



**HAL**  
open science

# Stabilité en composition et en température des phases $\eta$ et $\delta$ dans les superalliages base nickel

Laurane Finet

► **To cite this version:**

Laurane Finet. Stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les superalliages base nickel. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEM062 . tel-02520895

**HAL Id: tel-02520895**

**<https://pastel.hal.science/tel-02520895>**

Submitted on 27 Mar 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à MINES ParisTech

**Stabilité en composition et en température des phases  $\eta$   
et  $\delta$  dans les superalliages base nickel**

Soutenue par

**Laurane FINET**

Le 18 Décembre 2019

Ecole doctorale n° 621

**ISMME – Ingénierie des  
Systèmes, Matériaux,  
Mécanique, Énergétique**

Spécialité

**Science et Génie des  
Matériaux**

Composition du jury :

Joël DOUIN Directeur de recherche, CEMES-CNRS	<i>Président de jury Rapporteur</i>
Alain HAZOTTE Professeur, Université de Lorraine	<i>Rapporteur</i>
Martin DETROIS Research Scientist, NETL	<i>Examineur</i>
Frank MONTHEILLET Directeur de recherche émérite, Mines de Saint-Etienne	<i>Examineur</i>
Anne-Laure ROUFFIÉ Ingénieure de recherche, Safran Tech	<i>Examineur</i>
Didier LOCQ Ingénieur de recherche, Onera	<i>Invité</i>
Vladimir ESIN Chargé de recherche, Mines ParisTech	<i>Examineur</i>
Loïc NAZÉ Maître assistant, Mines ParisTech	<i>Examineur</i>
Vincent MAUREL Directeur de recherche, Mines ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>



« ¡ Y así empezó la leyenda del tacoqueto ! »  
*Tulum, Mexico, Mars 2019*



# Remerciements

Je vais commencer par un remerciement général à toutes les personnes, jury, collègues, amis ou parents, qui se sont déplacés malgré l'obstacle considérable qu'étaient ces grèves des transports. La soutenance s'est déroulée sans anicroche grâce à vous tous.

Passons ensuite à des remerciements plus personnalisés. Tout d'abord, je tiens à remercier la Chaire Cristal, créée par Safran et Mines ParisTech et gérée par Georges Cailletaud, pour avoir financé cette thèse.

Je tiens ensuite à exprimer ma reconnaissance envers tous les membres du jury, en commençant par Joël Douin, qui a accepté de présider mon jury de thèse en plus d'avoir accepté d'être rapporteur. Je remercie également le deuxième rapporteur en la personne d'Alain Hazotte. Tous deux ont minutieusement examiné mon manuscrit et ont amené des discussions très intéressantes le jour de la soutenance. Je remercie ensuite sincèrement Martin Detrois, qui, en tant qu'examinateur, est venu de très loin pour amener sa vision sur le sujet, et Frank Montheillet qui a pu finalement suivre la soutenance à distance dans de bonnes conditions et apporter ses connaissances métallurgiques pour la discussion. Je remercie enfin Anne-Laure Rouffié, examinatrice, et Didier Locq, invité, pour avoir accepté de faire partie du jury, mais également pour avoir suivi mon travail au cours de ces trois années et pour les discussions toujours très intéressantes.

Pour ce qui est du suivi de thèse, je tiens également à remercier Jean-Michel Franchet, Clara Desgranges et Edern Menou de Safran Tech, mais aussi Mikael Perrut de l'Onera, qui ont chacun amené leur pierre à l'édifice. Il est aussi important de remercier Cédric Lopes qui a élaboré les onze alliages au four à induction sous vide et Etienne Rimpot qui a réalisé les analyses chimiques par ICP, ainsi que le Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY, Hamburg, Germany) et l'équipe de la ligne P07 à PETRA III, notamment Andreas Stark, pour l'aide avec les expériences de DRX Haute Énergie. C'est maintenant le moment de remercier l'équipe qui m'a encadrée au Centre des Matériaux de Mines ParisTech, en commençant par Vladimir Esin, qui a amené ses qualités indéniables de chercheur en métallurgie, sa curiosité, son envie d'apprendre et de transmettre, mais aussi son côté humain indispensable à tout thésard dans les moments difficiles. Il n'est pas sans oublier les connaissances incroyables de Loïc Nazé, que je remercie vivement pour tout ce que j'ai pu apprendre avec lui, sur des sujets scientifiques mais également avec de nombreuses anecdotes toujours intéressantes et Vincent Maurel, qui a dirigé cette thèse dans la détente et la bonne humeur.

J'en viens maintenant à remercier les personnes indispensables au bon fonctionnement du Centre des Matériaux et qui ont, directement ou indirectement, participé à la réussite de ce travail : tout d'abord l'équipe  $\mu$ -max, avec Antoine, Kévin, Gérard, Fabrice, Lynh-Thy, Mohamed, Maria et Karine, l'équipe de l'administration, avec Jérôme, Véronique, Claudine, Sandrine, Saro, Zak, Cécile et notre bibliothécaire préférée Odile, mais aussi Alain Köster, indispensable à la survie du bon vieux Macintosh, Cécilie Duhamel, membre de mon comité de suivi de thèse et toujours de très bon conseil, Anne-Françoise pour ses connaissances, son enseignement et l'organisation de superbes visites industrielles, Sylvain, indispensable à la survie des fours de traitement thermique, Stéphanie pour les nombreux trajets en bus à ses côtés et ses négociations pour les places de ciné et enfin Catherine, pour sa bonne humeur tous les matins à l'arrivée de la navette.

Durant ces trois années passées au Centre des Matériaux, j'ai croisé de nombreux doctorants, à commencer par mes cobureaux, les anciennes Hélène et Manon, les petits nouveaux Zeineb et Nicolas et les chouchous à la crème Mariem, Vincent, Lenny et Robin, que je remercie du fond du cœur pour l'ambiance du bureau B102, les idées farfelues et les bonnes séances de rigolade pour remonter le moral des troupes !

Je remercie également mes camarades de thèse, Alexiane, Anass et William, la team ragot avec qui j'ai partagé des choses que je n'oublierai pas (hamdoulilah le Maroc on y retournera), mais aussi Nicolas, qui a partagé un petit bout de Mexique avec moi, et Eeva, Qi, Adrien, Marc, Laurent, Frank, Jennifer, Clément, Chloé et Rossen. Je remercie également mes supers partenaires de grimpe, à commencer par Bastien, qui a été d'un grand soutien pendant cette thèse, mais également Vlad et David. Et puis je vais finir cette longue liste de thésards en remerciant les anciens, notamment Hélène et Louise, mais également les petits jeunots, qui m'ont tiré de nombreuses fois au bar ou au sport le dimanche matin (les deux étant rarement compatibles), Luc, Benjamin, Glawdys, Romain, les Hugos, Constance, Adrien, Chiraz.

J'en profite ici pour remercier mes amis parisiens, « la dro team », Abdel et Valentin (qui ont quand même posé un jour de congé pour ma soutenance, il faut le souligner !), Chloé (qui a essayé de venir à ma soutenance, je salue l'effort !), Yanis, Cédric, Mapaté et Michel, toujours partants pour faire le plein d'activité, même jusqu'à me suivre au milieu de la jungle mexicaine. Je remercie aussi Manon, Nico et Sarah, tous dans le même bateau, on s'est bien serré les coudes pendant ces trois années et je leur souhaite le meilleur pour la suite.

Pour finir, je remercie bien évidemment ma famille : mes parents sans qui je ne serais jamais allée aussi loin, ma sœur Esther, mon frère Lucas, et Denise qui est venue m'écouter déblatérer sur les superalliages pendant trois heures malgré ses 89 ans. Je remercie également Jérémie et Jonathan, qui ont tous les deux vécu avec moi une partie de cette incroyable aventure.

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1 Les phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> dans les superalliages base nickel polycristallins ....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Les superalliages pour disques de turbine.....</b>	<b>14</b>
1.1.1. Les mécanismes de durcissement .....	14
1.1.2. Les phases rencontrées.....	15
1.1.3. Éléments d'alliage.....	27
1.1.4. Développement .....	37
<b>1.2. Les phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> dans la littérature.....</b>	<b>41</b>
1.2.1. Deux phases souvent confondues l'une avec l'autre .....	41
1.2.2. Le comportement mécanique des alliages contenant les phases $\eta$ et $\delta$ .....	44
1.2.3. La stabilité en composition des phases $\eta$ et $\delta$ .....	48
<b>1.3. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>56</b>
<b>Chapitre 2 Démarche de l'étude et définition des compositions expérimentales ..</b>	<b>57</b>
<b>2.1. Choix des compositions expérimentales.....</b>	<b>58</b>
2.1.1. Alloy E.....	59
2.1.2. LCdM.....	62
2.1.3. VCdM .....	65
2.1.4. Alliages modèles à base fixe : BFTa et BFNbTa .....	69
2.1.5. Compositions des phases prédites par Thermo-Calc.....	72
2.1.6. Hypothèses sur la nature des phases susceptibles de précipiter .....	75
<b>2.2. Élaboration.....</b>	<b>76</b>
<b>2.3. Méthodologie de caractérisation.....</b>	<b>78</b>
2.3.1. Étape de remise en solution / homogénéisation des alliages.....	78
2.3.2. Homogénéité chimique .....	83
2.3.3. Morphologie et distribution spatiale des précipités.....	85
2.3.4. Détermination de la nature et de la composition des phases .....	85
2.3.5. Température de solvus et fraction volumique des phases : DRX Haute Énergie.....	85
<b>2.4. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>92</b>
<b>Chapitre 3 Nature, composition et température de solvus des phases .....</b>	<b>93</b>
<b>3.1. Nature des phases insolubles dans les alliages VCdM, BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo .....</b>	<b>94</b>
3.1.1. Construction d'une projection stéréographique .....	94
3.1.2. Alliage VCdM.....	96
3.1.3. Alliage BFNbTa+MoCrCo .....	99
3.1.4. Alliage BFTa+MoCrFe .....	102
<b>3.2. Morphologie et distribution des précipités après revenu à haute température (&gt; 900 °C) .....</b>	<b>104</b>
3.2.1. Morphologie des précipités en trois dimensions .....	112
<b>3.3. Identification des phases dans les alliages étudiés .....</b>	<b>114</b>
3.3.1. Alliages LCdM et VCdM.....	114
3.3.2. Alloy E brevet .....	123
3.3.3. Alliage BFTa.....	124
3.3.4. Alliage BFNbTa.....	125
3.3.5. Alliages dérivées du BFTa et du BFNbTa .....	126
<b>3.4. Composition des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> dans les différents alliages de l'étude .....</b>	<b>129</b>
<b>3.5. Microstructure de précipitation après des revenus à basse température (&lt; 900 °C).....</b>	<b>133</b>
3.5.1. Les phases en lattess .....	133
3.5.2. La phase $\gamma''$ .....	139
<b>3.6. Récapitulatif : nature des phases précipitées dans les alliages de l'étude.....</b>	<b>143</b>
<b>3.7. Température de solvus à l'équilibre des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> .....</b>	<b>144</b>
3.7.1. Affinement par la méthode de Rietveld .....	144
3.7.2. Température de solvus à l'équilibre.....	145
3.7.3. Récapitulatif.....	150
<b>3.8. Cinétique de précipitation.....</b>	<b>152</b>
3.8.1. Phase $\eta$ dans l'alliage LCdM .....	153
3.8.2. Phase $\delta$ dans l'alliage VCdM.....	154
3.8.3. Paramètres pouvant jouer sur la cinétique de précipitation des phases $\eta$ et $\delta$ .....	155

<b>3.9. Fractions volumiques .....</b>	<b>156</b>
3.9.1. Phase $\eta$ dans l'alliage LCdM .....	156
3.9.2. Phase $\delta$ dans l'alliage VCdM.....	158
<b>3.10. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>160</b>
<b>Chapitre 4 Influence des éléments chimiques sur la stabilité en composition et en température des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math>.....</b>	<b>161</b>
4.1. Le chrome, élément favorisant la précipitation des phases $\eta$ et $\delta$ .....	162
4.2. Influence du molybdène et du cobalt sur la précipitation des phases $\eta$ et $\delta$ .....	165
4.3. Le fer, élément $\delta$ -gène .....	167
4.4. Effet du hafnium sur la formation de la phase $\eta$ .....	169
4.5. Le niobium, élément $\delta$ -gène .....	171
4.6. Le tantale, élément $\delta$ -gène ou $\eta$ -gène ? .....	172
4.6.1. Le tantale comme élément $\delta$ -gène.....	172
4.6.2. Le tantale comme élément $\eta$ -gène .....	173
4.6.3. Le tantale dans les calculs thermodynamiques .....	174
4.7. Influence d'autres éléments sur la nature et la composition des phases .....	175
4.8. Influence des éléments sur les températures de solvus des phases $\eta$ et $\delta$ .....	176
4.9. Influence des éléments sur la précipitation discontinue .....	176
4.10. Comparaison avec les calculs thermodynamiques.....	177
4.10.1. Sous-estimation de la teneur en cobalt, en chrome et en molybdène dans les phases $\eta$ et $\delta$ .....	177
4.10.2. Sous-estimation de la teneur en niobium dans la phase $\eta$ .....	177
4.11. Conclusion du chapitre .....	182
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>187</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>193</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>199</b>

# **Introduction**

Les turbomachines fonctionnent sur le principe de la transformation de l'énergie chimique en énergie cinétique [1]. La poussée générée par le moteur résulte à la fois du flux primaire (flux chaud), qui traverse tout le réacteur et du flux secondaire (flux froid), qui contourne toute la partie chaude du moteur. La combustion interne du mélange carburant/comburant comprimé transforme l'énergie du carburant en flux gazeux de haute énergie qui servira d'énergie propulsive. Une turbomachine est composée de trois éléments principaux (Figure 1-1) :

- Le compresseur, composé principalement des disques et des aubes qui vont compresser l'air entrant [1]. Un étage de compresseur comprend un disque mobile à aubes, appelé également rotor et un disque fixe aubagé, appelé également stator. Ce dernier permet de rétablir la direction axiale du flux d'air. Les disques mobiles, ou rotors, utilisent l'énergie mécanique fournie par la turbine via l'arbre de transmission pour accroître l'énergie cinétique et la pression du flux d'air. Le compresseur comprend une partie basse pression, après l'entrée d'air et une partie haute pression avant la chambre de combustion.
- La chambre de combustion, où a lieu le mélange entre l'air comprimé et le carburant [1]. L'énergie chimique de ce mélange est transformée en énergie thermique par la combustion. La température la plus haute relevée en sortie de chambre de combustion (et donc à l'entrée de la turbine) est de 1577 °C dans le moteur M88 de Snecma [1].
- La turbine, qui transforme l'énergie du flux de gaz chauds en énergie mécanique, énergie nécessaire au fonctionnement du moteur [2]. Un étage de turbine comprend un disque mobile à aubes dont la rotation est entraînée par la détente des gaz à la sortie de la chambre de combustion et un distributeur pour redresser le flux d'air. Comme pour le compresseur, la turbine est constituée d'une partie haute pression à la sortie de la chambre de combustion, la zone la plus critique du moteur, et d'une partie basse pression du côté de la sortie d'air. Le flux gazeux de haute énergie qui ressort par la tuyère produit une partie de la poussée. La rotation de la turbine haute pression entraîne la rotation du compresseur haute pression par l'intermédiaire de l'arbre externe et la rotation de la turbine basse pression entraîne la rotation du fan et du compresseur basse pression par l'intermédiaire de l'arbre interne [1].

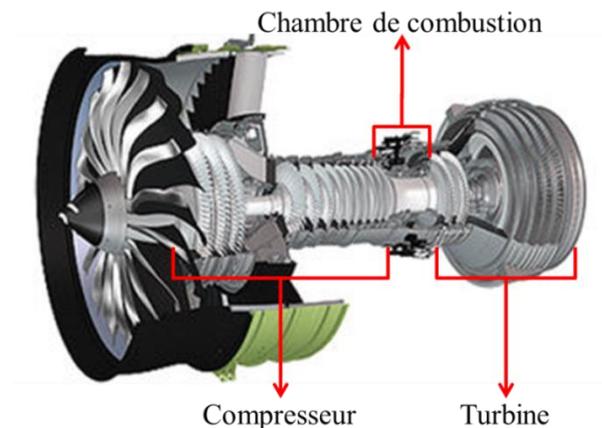


Figure 1-1 : Moteur LEAP [CFM International]

Les parties les plus froides d'une turbomachine se situent de l'entrée d'air jusqu'aux premiers étages du compresseur. Dans ces zones, les alliages à faible densité sont privilégiés comme les alliages de titane (Figure 1-2) [2].

Pour les applications hautes températures, ce sont les superalliages base nickel qui sont privilégiés, malgré leur densité, car ils possèdent une bonne stabilité métallurgique en raison de la faible vitesse de diffusion des éléments dans le Ni, une bonne tenue à l'oxydation, et de bonnes propriétés mécaniques à haute température [3]. Ils sont donc utilisés dans les parties les plus chaudes des turbomachines : la chambre de combustion (qui peut aussi être réalisée en superalliages base cobalt), la turbine haute pression et basse pression, mais également dans les derniers étages du compresseur (Figure 1-2).

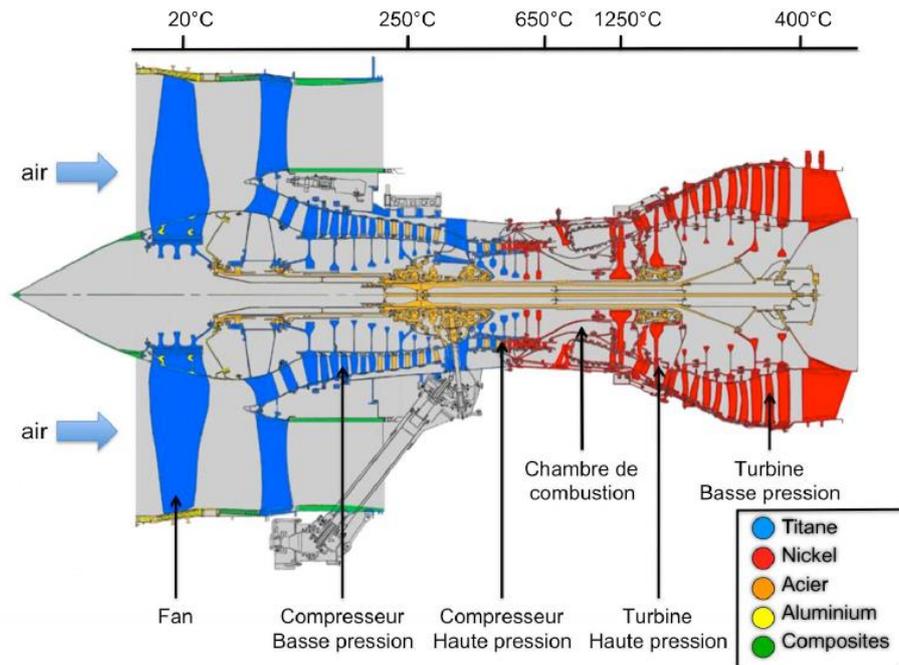


Figure 1-2 : Différents types de matériaux utilisés dans la fabrication des turboréacteurs [3]

Les aubes et les disques ne subissent pas les mêmes contraintes mécaniques et thermiques. Les aubes sont par exemple soumises à des températures bien supérieures que celles subies par les disques de turbine [1]. Ces différences imposent la nécessité de développer des superalliages base nickel différents pour ces deux applications. La présente étude s'intéresse aux matériaux utilisés pour les disques de turbine haute pression.

Les disques de turbine subissent des températures maximales allant jusqu'à 750 °C en périphérie, contre des températures supérieures à 1000 °C pour les aubes de turbine [1]. En revanche, alors que la rupture d'une aube est tolérée (c'est-à-dire que le dimensionnement de la turbomachine complète permet de garantir la sécurité globale de l'aéronef en cas de rupture d'aube), la rupture d'un disque est exclue car cela entraînerait la destruction du moteur. Les disques de turbine tournent à 10000 tr/min environ [2]. Ils subissent des sollicitations de type fatigue-fluage, où la combinaison des efforts centrifuges, des contacts aubes/disques et des sollicitations induites par les transitoires thermiques conduisent à des contraintes allant de 600 à 1000 MPa, y compris à haute température, en fonction du régime moteur (décollage, vol ou atterrissage) et du type d'avion (civil ou militaire) [1].

Dans l'idéal, la périphérie de ces pièces devrait être conçue pour avoir une bonne tenue au fluage et à la fissuration (microstructure à gros grains) tandis que la partie centrale devrait être conçue pour avoir une résistance en traction élevée et une bonne tenue en fatigue oligocyclique (microstructure à grains fins) (Figure 1-3), c'est ce que l'on appelle une microstructure duale [1].

Les superalliages utilisés actuellement pour répondre aux contraintes élevées subies à haute température sur les disques de turbine sont très proches de leur limite de tolérance en température et/ou en contrainte [2]. Or l'objectif principal des motoristes est d'augmenter les rendements des moteurs et donc d'augmenter la température des gaz circulant dans les turbomachines, notamment la température à l'entrée de la turbine (TET) résultant de la combustion, ce qui implique d'améliorer la tenue mécanique à haute température des superalliages utilisés en entrée de turbine (Figure 1-4) [1].

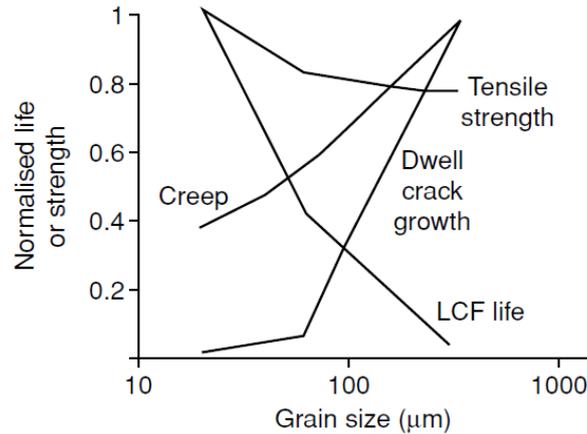


Figure 1-3 : Propriétés mécaniques importantes des superalliages pour disques en fonction de la taille de grains [2]

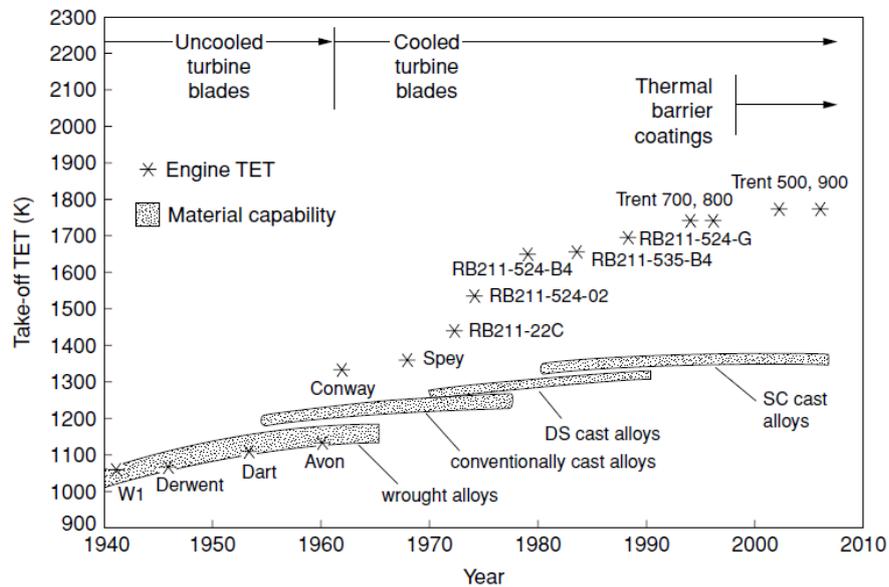


Figure 1-4 : Température d'entrée de la turbine des moteurs d'avion civil Rolls-Royce, de 1940 à 2010 [2]

Les développements récents autour des superalliages base nickel pour disques visent surtout la variété et l'augmentation des teneurs en éléments d'addition, l'évolution des procédés de fabrication (avec notamment l'avancée de la métallurgie des poudres), et l'optimisation par les traitements thermiques [1].

Quelques études commencent à se pencher sur une éventuelle utilisation des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les futurs superalliages base nickel. Ces phases peuvent en effet être stables à plus haute température que les phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$  actuellement utilisées pour le durcissement structural de l'alliage. Cependant, les connaissances limitées sur les domaines de stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  ne permettent pas, pour l'instant, de concevoir de nouveaux superalliages base nickel industrialisables qui comporteraient l'une de ces deux phases.

La présente étude s'inscrit dans le cadre de la chaire CRISTAL, créée par Safran et MINES ParisTech sous la direction de Georges Cailletaud, afin de mener des recherches amonts qui se concentrent sur les matériaux haute température, c'est-à-dire ceux utilisés dans les étages les plus chauds des turbomachines, comme les disques de turbine, et dans la chambre de combustion. Le but du présent travail est d'étudier la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans une série d'alliages modèles afin de préciser les compositions favorables à la formation de ces phases. Les résultats obtenus permettront ainsi de compléter les connaissances sur les phases  $\eta$  et  $\delta$  (en matière de

stabilité en composition et en température) et, éventuellement, de compléter les bases de données thermodynamiques, pour pouvoir introduire ces phases dans les futurs superalliages base nickel.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique consacrée aux superalliages base nickel polycristallins. Elle porte sur les différentes phases rencontrées dans les superalliages, sur l'influence des éléments chimiques sur les caractéristiques des superalliages base nickel polycristallins, puis sur le développement des compositions de superalliages au cours du temps et les récentes avancées. Elle se focalise ensuite sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ , en commençant par un historique, suivi des caractéristiques qui permettent de les différencier, de leur comportement mécanique et des informations déjà connues concernant leur stabilité en composition.

Le deuxième chapitre détaille le processus suivi pour le choix des compositions d'alliages de la présente étude, basé sur des compositions de superalliages base nickel existantes et/ou sur des calculs thermodynamiques. Ces calculs, combinés à des critères empiriques de composition, permettent de prévoir la nature des phases susceptibles de précipiter dans chaque alliage. Les différentes méthodes de caractérisations des alliages élaborés sont également énoncées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre présente les différents résultats obtenus au cours de cette étude. Il débute avec les observations de la microstructure des alliages après des traitements thermiques à haute température ou à basse température. Les observations sont ensuite suivies de l'explication de la différenciation des phases  $\eta$  et  $\delta$  en diffraction électronique et en diffraction des rayons X. Cette méthodologie permet ainsi de déterminer la nature des phases précipitées dans chaque alliage de la présente étude. Les compositions mesurées des phases  $\eta$  et  $\delta$  sont également rapportées dans ce chapitre. Les mesures des températures de solvus, le suivi de la cinétique de précipitation et les fractions volumiques à l'équilibre ont été obtenus grâce à des expériences de diffraction des rayons X avec chauffage *in situ* menées au synchrotron.

Les résultats présentés dans le chapitre trois permettent d'entamer la discussion du dernier chapitre sur l'influence des éléments chimiques sur la nature, la composition et les températures de solvus des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les différents alliages. Les résultats sont également comparés aux calculs thermodynamiques et discutés à la fin de ce chapitre. La discussion menée dans ce chapitre permet de conclure sur l'influence de la composition chimique des alliages sur la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$ .



# Chapitre 1

## Les phases $\eta$ et $\delta$ dans les superalliages base nickel polycristallins

<b>1.1. Les superalliages pour disques de turbine.....</b>	<b>14</b>
1.1.1. Les mécanismes de durcissement .....	14
1.1.2. Les phases rencontrées.....	15
1.1.2.1. Phase $\gamma$ .....	15
1.1.2.2. Phase $\gamma'$ .....	16
1.1.2.3. Phase $\gamma''$ .....	18
1.1.2.4. Phase $\delta$ .....	20
1.1.2.5. Phase $\eta$ .....	21
1.1.2.6. Phases topologiquement compactes (TCP).....	23
1.1.2.7. Carbures et borures.....	24
1.1.2.8. Lien entre les phases $\gamma'$ , $\gamma''$ , $\eta$ et $\delta$ .....	25
1.1.2.9. Récapitulatif .....	26
1.1.3. Éléments d'alliage.....	27
1.1.3.1. Éléments $\gamma$ -gènes : Co, Cr, Mo, W, Fe .....	28
1.1.3.2. Les éléments $\gamma'$ -gènes : Al, Ti, Ta et Nb .....	31
1.1.3.3. Les éléments mineurs : C, B, Zr, Hf, Mg, Si, Mn, S et P .....	34
1.1.4. Développement .....	37
1.1.4.1. Historique .....	37
1.1.4.2. Récents développements.....	39
<b>1.2. Les phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> dans la littérature.....</b>	<b>41</b>
1.2.1. Deux phases souvent confondues l'une avec l'autre.....	41
1.2.1.1. Les similitudes entre les phases $\eta$ et $\delta$ .....	41
1.2.1.2. Les critères pour différencier les phases $\eta$ et $\delta$ .....	42
1.2.2. Le comportement mécanique des alliages contenant les phases $\eta$ et $\delta$ .....	44
1.2.3. La stabilité en composition des phases $\eta$ et $\delta$ .....	48
<b>1.3. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>56</b>

Les propriétés des superalliages base nickel sont directement liées à leur microstructure qui résulte de leur composition chimique, du procédé d'élaboration et des traitements thermiques appliqués. Ces différents facteurs sont soigneusement choisis et optimisés pour garantir aux superalliages une durée de service maximale.

## 1.1. Les superalliages pour disques de turbine

Les superalliages base nickel peuvent contenir plus de dix éléments chimiques, chaque élément jouant un rôle différent, ce qui rend ces matériaux très complexes. Ils doivent leurs excellentes propriétés mécaniques à haute température à leur microstructure spécifique qui résulte en plusieurs mécanismes de durcissement.

### 1.1.1. Les mécanismes de durcissement

Le plus important est le durcissement par précipitation de la phase  $\gamma'$ . Il existe deux mécanismes pour que les dislocations franchissent les précipités et continuent leur mouvement : le contournement et cisaillement. La contrainte nécessaire pour contourner les précipités est inversement proportionnelle à la distance entre précipités (à fraction volumique donnée) et la contrainte nécessaire pour cisiller un précipité est proportionnelle à la racine carrée de sa taille. La limite d'élasticité est donc maximale pour une taille de précipités optimale [4].

La capacité d'une dislocation à cisiller un précipité dépend de l'énergie de paroi d'antiphase dans le précipité, de l'énergie interfaciale entre la matrice et le précipité et de la différence entre les modules d'élasticité du précipité et de la matrice [4]. Le durcissement produit par la distribution de précipités  $\gamma'$  dans la matrice  $\gamma$  d'un superalliage résulte donc à la fois de la difficulté qu'ont les dislocations à contourner les précipités proches les uns des autres et de la difficulté qu'elles ont à pénétrer dans les précipités, puis à les cisiller.

Les précipités de phase  $\gamma'$  peuvent avoir plusieurs origines (Figure 1-1). Tout d'abord les précipités de phase  $\gamma'$  primaires, résultants de l'élaboration et éventuellement non remis en solution, se retrouvent aux joints de grains. Ils ont une taille de quelques micromètres. Les précipités de phase  $\gamma'$  secondaires germent pendant la partie haute température du refroidissement suivant la remise en solution et peuvent atteindre une taille comprise entre plusieurs dizaines et plusieurs centaines de nanomètres après revenus, tandis que les tertiaires germent pendant la partie basse température du refroidissement suivant la remise en solution et ont une taille inférieure à 50 nm. La présence de précipités de phase  $\gamma'$  tertiaires dans les couloirs de matrice  $\gamma$  est essentielle pour de bonnes propriétés mécaniques [5].

Il existe également des superalliages base nickel durcis par la précipitation de la phase  $\gamma''$ , comme l'Inconel 718.

La matrice est également durcie par un effet de solution solide, grâce à l'ajout d'éléments qui viennent substituer le Ni dans la phase  $\gamma$ . L'interprétation la plus simple du durcissement par effet de solution solide est que le rayon atomique des éléments ajoutés étant différent de celui du Ni, ils engendrent une distorsion de la matrice qui va augmenter la résistance au mouvement des dislocations.

Un autre durcissement se produit par l'effet de taille de grainss. En effet, contrairement aux aubes de turbine, une petite taille de grainss est privilégiée dans les superalliages pour disques afin d'atteindre la limite d'élasticité la plus élevée et d'améliorer la résistance en fatigue, notamment au centre des disques [1].

Les superalliages base nickel ont une base commune de composition chimique, avec 10-20 % at. de Cr, 10-18 % de Co, jusqu'à environ 14 % de Al+Ti. Ils contiennent également une faible quantité de C, B et Zr. On peut ensuite ajouter des éléments supplémentaires comme le Mo, le W, le Ta, le Nb, le Fe ou le Hf [6]. Les éléments Ni, Co, Fe, Cr, Mo et W se retrouvent préférentiellement dans la matrice  $\gamma$ , tandis que les éléments Al, Ti, Nb et Ta seront responsables de la précipitation des phases

durcissantes. Les éléments mineurs vont principalement ségréger aux joints de grains pour les renforcer ou former d'autres phases (comme les carbures).

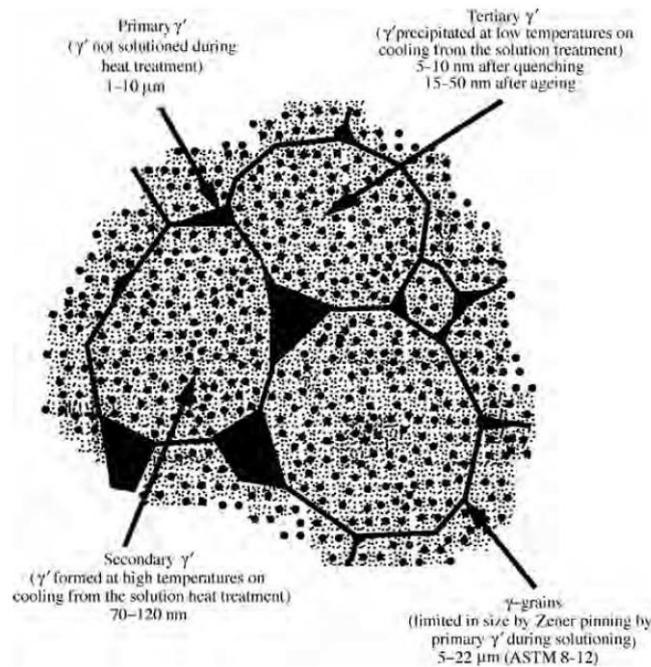


Figure 1-1 : Illustration schématique de la distribution des précipités de phase  $\gamma'$  dans les superalliages base nickel classiques pour disques [2]

## 1.1.2. Les phases rencontrées

Comme mentionné précédemment, les excellentes propriétés mécaniques des superalliages base nickel sont directement liées aux phases en présence et à leurs propriétés.

### 1.1.2.1. Phase $\gamma$

La matrice  $\gamma$  est une solution solide à base de nickel, de structure cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille  $a \approx 3,56 \text{ \AA}$  à température ambiante [3] (Figure 1-2).

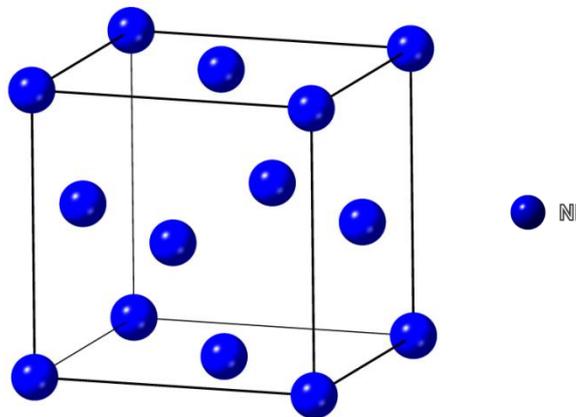


Figure 1-2 : Maille cubique à faces centrées de la matrice  $\gamma$  (atomes de Ni en bleu)

Des éléments tels que le Co, le Cr, le Mo ou le W viennent en substitution du Ni pour produire le durcissement par effet de solution solide par distorsion du réseau cristallin de la matrice.

Le durcissement de solution solide peut également être le résultat de la diminution de l'énergie de faute d'empilement par rapport à celle du Ni pur. Le glissement dévié des dislocations devient alors plus difficile et ne peut plus être utilisé par celles-ci pour contourner les précipités [1].

### 1.1.2.2. Phase $\gamma'$

La phase  $\gamma'$  précipite par mise en ordre des atomes de Ni et d'Al sur les sites atomiques de la matrice [7]. Cette phase a la structure  $L1_2$ , de réseau cubique primitif avec la répétition d'un motif à quatre atomes (Figure 1-3(a)). Elle a un paramètre de maille quasiment identique à celui de la phase  $\gamma$  :  $a_{\gamma'} \approx a_{\gamma} \approx 3,56 \text{ \AA}$  et a une composition chimique de base  $Ni_3Al$ . Cette phase est cohérente avec la phase  $\gamma$  et les relations d'orientation entre les deux phases sont les suivantes :  $\{100\}_{\gamma} // \{100\}_{\gamma'}$  et  $\langle 010 \rangle_{\gamma} // \langle 010 \rangle_{\gamma'}$  (relations dites « cube-cube ») [8].

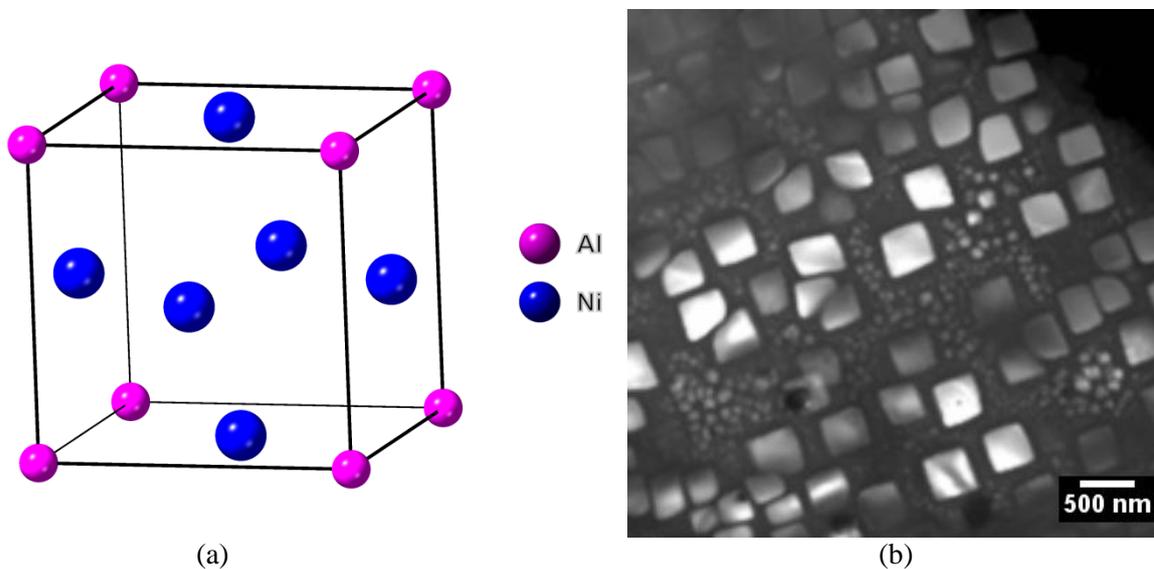


Figure 1-3 : (a) Maille cubique  $L1_2$  de la phase  $\gamma'$ - $Ni_3Al$  (atomes de Ni en bleu, atomes d'Al en rose) et (b) microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$  d'un superalliage base nickel

Les plans denses  $\{111\}$  sont empilés selon la séquence ...ABCABC... . Une rangée sur deux est constituée uniquement d'atomes de Ni, l'autre rangée est composée d'atomes de Ni et d'Al. Sur une direction de type  $\langle 110 \rangle$ , on rencontre alternativement les atomes de Al et les atomes de Ni [1].

La morphologie des précipités de phase  $\gamma'$  est très variable en fonction des traitements thermiques appliqués. On peut les trouver sous forme sphérique, cubique (Figure 1-3(b)), octocubique ou dendritique (Figure 1-4). La croissance des précipités mène à une perte de cohérence à l'interface  $\gamma/\gamma'$  et à une augmentation du désaccord paramétrique  $\gamma/\gamma'$  (le désaccord paramétrique est égal à  $(a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / (a_{\gamma'} + a_{\gamma})$  avec  $a$  le paramètre de maille), impliquant une détérioration des propriétés mécaniques de l'alliage [8].

Dans la phase  $\gamma'$ - $Ni_3Al$ , les atomes d'Al peuvent être substitués jusqu'à environ 60 % par du Ti ou du Nb [6], avec une solubilité plus élevée pour le Ti que pour le Nb [9]. D'après le diagramme présenté sur la Figure 1-5, dans la phase  $\gamma'$ , le Co va plutôt en substitution du Ni avec une solubilité dans  $\gamma'$  élevée, tandis que le Ta, le Hf, le Mo et le W, comme le Ti et le Nb, vont plutôt en substitution de Al. Le Cr et le Fe peuvent substituer à la fois le Ni et l'Al.

L'augmentation de la teneur totale en Al+Ti+Nb (% at.) entraîne une augmentation de la fraction volumique de précipités de phase  $\gamma'$  (Figure 1-6). C'est donc la composition en éléments  $\gamma'$ -gènes qui

détermine la fraction, la distribution et la stabilité des précipités de phase  $\gamma'$  et donc le durcissement par précipitation.

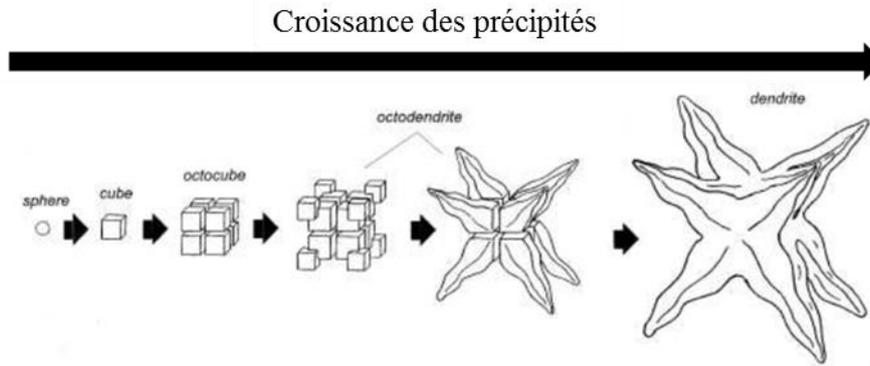


Figure 1-4 : Évolution de la morphologie des précipités pendant leur croissance [10]

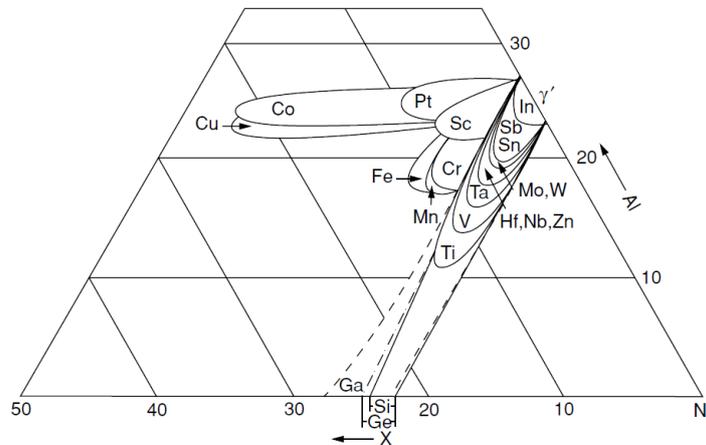


Figure 1-5 : Diagramme de phase ternaire expérimental du système Ni-Al-X (avec  $X = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Ti} \dots$ ) à 1060 °C pour le Pt, 950 °C pour le Fe, 900 °C pour le Cu, à 850 °C pour le Zn et à 1000 °C pour les autres éléments, illustrant l'effet de différents éléments d'addition sur le domaine de stabilité de la phase  $\gamma'$  [2]

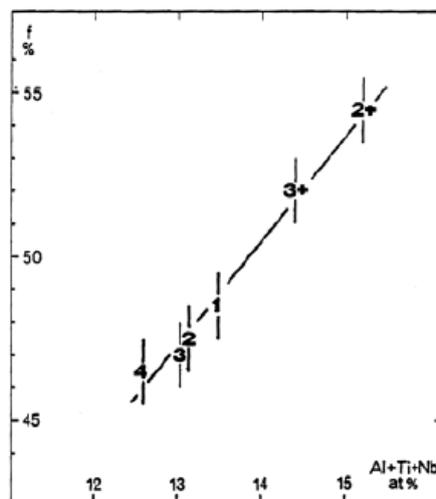


Figure 1-6 : Fraction volumique de phase  $\gamma'$  en fonction de la teneur totale en Al, Ti et Nb dans des alliages expérimentaux étudiés pour le développement du N18 [11]

### 1.1.2.3. Phase $\gamma''$

La phase  $\gamma''$  est une phase métastable de structure tétragonale  $D0_{22}$  ayant pour paramètres de maille à la température ambiante  $a_{\gamma''} = 3,62 \text{ \AA} \approx a_{\gamma}$  et  $c_{\gamma''} = 7,41 \text{ \AA} \approx 2 \times a_{\gamma}$  [3] (Figure 1-7), et pour composition chimique de base  $Ni_3Nb$ . Cette phase est quasiment cohérente avec la matrice  $\gamma$  avec les relations d'orientation suivantes :  $(001)_{\gamma''} // \{100\}_{\gamma}$  et  $\langle 100 \rangle_{\gamma''} // \langle 010 \rangle_{\gamma}$  [3].

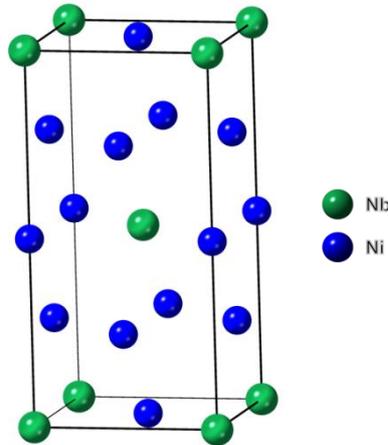


Figure 1-7 : Maille tétragonale  $D0_{22}$  de la phase  $\gamma''$ - $Ni_3Nb$  (atomes de Ni en bleu, atomes de Nb en vert)

On retrouve la phase  $\gamma''$  sous forme de petits disques de quelques dizaines de nm de diamètre et de quelques nm d'épaisseur (Figure 1-8(a)), distribués selon trois variants cristallographiques différents orientés selon les trois directions de type  $\langle 100 \rangle$  de la matrice (Figure 1-9). Cette morphologie est la conséquence d'une cohérence matrice/précipité quasi parfaite dans les directions  $[100]$  et  $[010]$  du précipité.

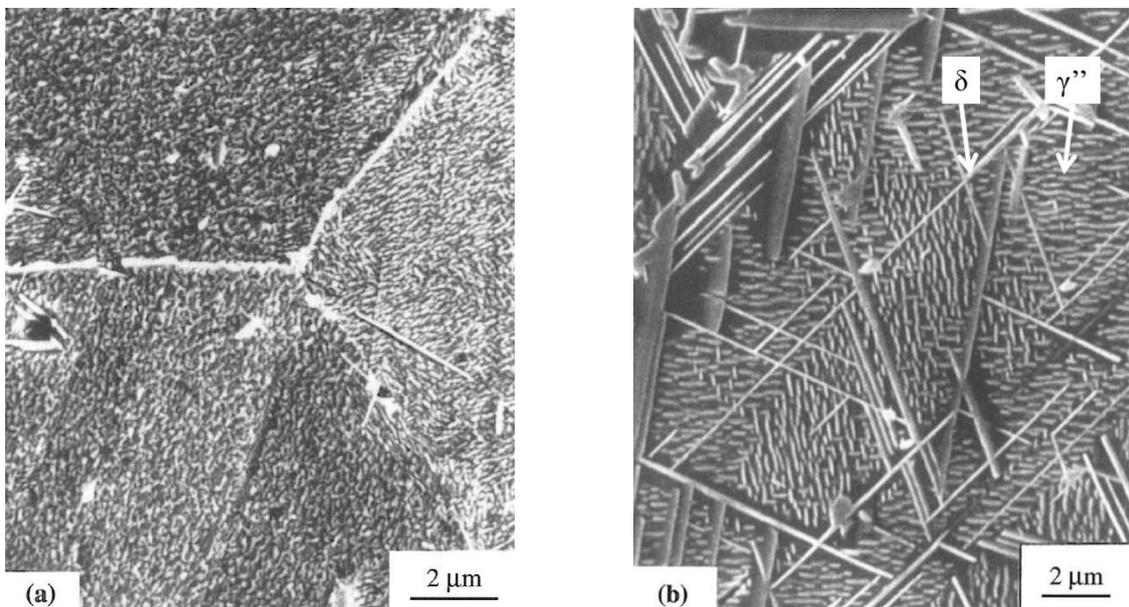


Figure 1-8 : Les phases  $\gamma''$  et  $\delta$  dans l'alliage Inconel 625 après 2048 h à (a) 700 °C et (b) 750 °C (MEB) [8]

Une concentration suffisante en Nb et en Fe, qui dépend de la composition de l'alliage, est nécessaire pour former les précipités métastables  $\gamma''$  [12] mais cette phase a également été observée dans des alliages Ni-Cr-Ta avec la composition  $Ni_3Ta$  plutôt que  $Ni_3Nb$  [13]. Dans un alliage riche en Nb, le V favorise la précipitation de la phase  $\gamma''$  [4].

Cette phase a déjà été observée dans un alliage Ni-26Cr-6W-2Ti, avec la composition  $\text{Ni}_{75}\text{Cr}_5\text{W}_{10}\text{Ti}_{10} \rightarrow \text{Ni}_3(\text{Cr}_{0,2}\text{W}_{0,4}\text{Ti}_{0,4})$  mesurée par sonde atomique [14], qui montre que les domaines de stabilité en composition de ce type de phases sont encore peu explorés.

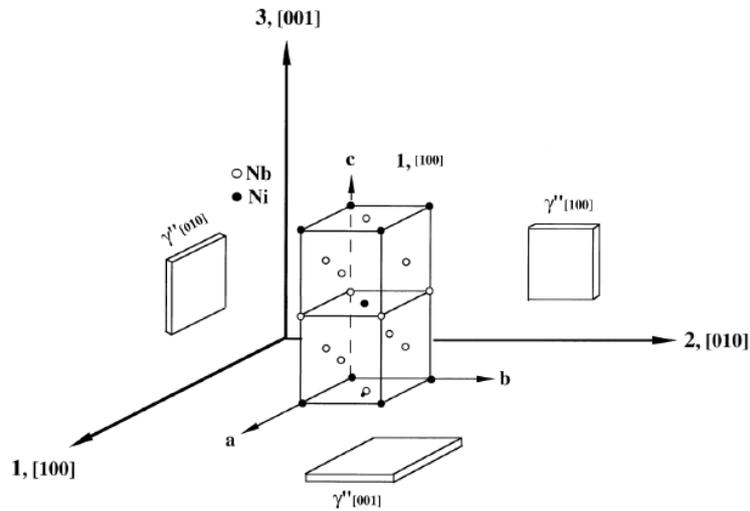


Figure 1-9 : Les trois variantes cristallographiques de la phase  $\gamma''$  [15]

Il existe plusieurs microstructures possibles en intragranulaire lorsque les phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$  précipitent toutes les deux dans un alliage. Elles peuvent adopter la morphologie compacte [16], c'est-à-dire avec les précipités de phases  $\gamma''$  qui précipitent contre les bords des précipités de phase  $\gamma'$  (Figure 1-10(a)). Cette morphologie ralentit le mûrissement des précipités de phase  $\gamma'$ .

Ces phases peuvent aussi adopter une organisation telle que les précipités de phase  $\gamma''$  croissent perpendiculairement aux faces des cubes des précipités de phases  $\gamma'$  (Figure 1-10(b)). Cette microstructure permet d'éviter le mûrissement des précipités de phase  $\gamma''$  et empêche la formation de la phase  $\delta$  [17]. La phase  $\gamma''$  peut également précipiter en sandwich autour des précipités de phase  $\gamma'$  ou contre un précipités de phase  $\gamma'$  hémisphérique [18].

Mis à part ces trois morphologies particulières, les deux phases peuvent aussi précipiter sans organisation particulière.

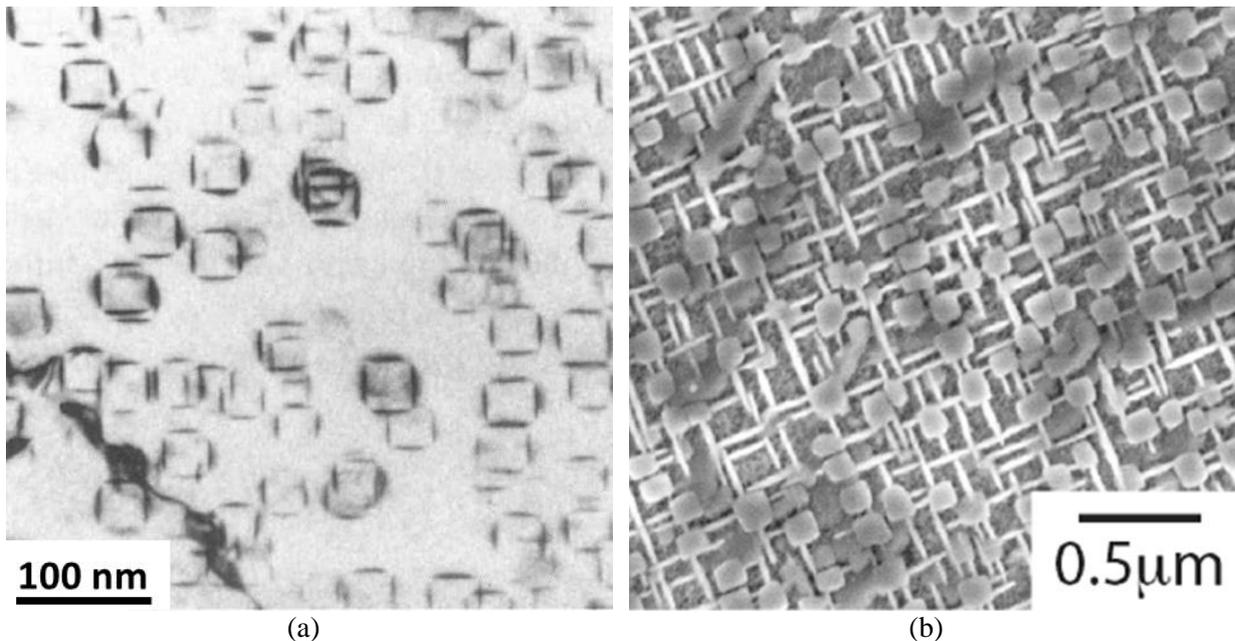


Figure 1-10 : Microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\gamma''$  des alliages : (a) Inconel 718 modifié ( $\text{Ni-19Cr-17Fe-7Mo-0,6Ti-0,63Al-3,4Nb}$  % wt.), après revenu à  $750^\circ\text{C} / 64$  h, (MET – champ clair) [8] et (b) Ni-16Cr-4Al-6Nb, après revenu  $700^\circ\text{C} / 1000$  h (MEB) [19]

Après de longs traitements de revenu à 700 °C, la phase  $\gamma''$  se transforme en phase  $\delta$  stable (Figure 1-8(b)). Une faute d'empilement dans la phase  $\gamma''$  peut être un site de nucléation pour la phase  $\delta$  [13].

#### 1.1.2.4. Phase $\delta$

La phase  $\delta$  a une structure orthorhombique  $DO_a$  ayant pour paramètres de maille à température ambiante  $a_\delta = 5,11 \text{ \AA}$ ,  $b_\delta = 4,24 \text{ \AA}$  et  $c_\delta = 4,54 \text{ \AA}$  (Figure 1-11). Cette phase correspond à la forme stable du composé stœchiométrique  $Ni_3Nb$ . La phase  $\delta$  est semi-cohérente avec la matrice  $\gamma$  avec les relations d'orientation suivantes :  $(010)\delta // \{111\}\gamma$  et  $[100]\delta // \langle 1\bar{1}0 \rangle \gamma$  [3]. Il existe donc douze variants possibles pour la phase  $\delta$ , qui sont séparés en quatre groupes distincts, chacun étant associés à un plan d'habitat  $\{111\}\gamma$ . Dans la direction normale au plan d'habitat du précipité de phase  $\delta$ , l'interface  $\gamma/\delta$  est incohérente, car leurs séquences d'empilement respectives dans cette direction sont différentes [12]. Cette incohérence est responsable de la morphologie en forme de latte des précipités de phase  $\delta$ , car les précipités vont croître dans les directions où la cohérence avec la matrice est la meilleure.

La phase  $\delta$ - $Ni_3Nb$  est connu pour avoir une faible solubilité pour l'Al (< 2 % at.) et une large solubilité pour Ti (jusqu'à 9 % at.) [9].

Les diagrammes ternaires présentés sur la Figure 1-12 montrent que la phase  $\delta$  se comporte différemment en fonction de sa composition. Par exemple, le Fe se substitue uniquement au Ni dans  $\delta$ - $Ni_3Ta$  mais se substitue à la fois au Ni et au Nb dans  $\delta$ - $Ni_3Nb$  ce qui est confirmé par des résultats expérimentaux. Il a également déjà été observé que l'Al et le Cr se substituent à la fois au Ni et au Ta dans  $\delta$ - $Ni_3Ta$  [20].

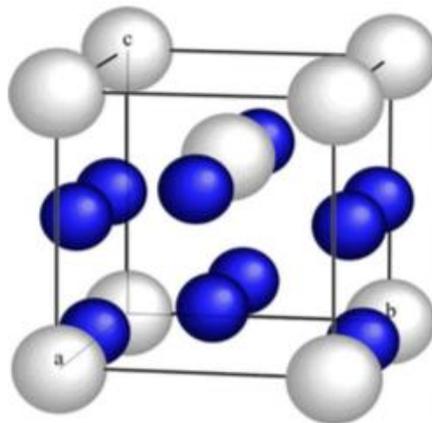


Figure 1-11 : Maille orthorhombique  $DO_a$  de la phase  $\delta$ - $Ni_3Nb$  (atomes de Ni en bleu, atomes de Nb en blanc) [3]

La phase  $\delta$  est connue pour son rôle dans l'ancrage des joints de grains au cours des traitements thermomécaniques de l'alliage Inconel 718. Elle permet également de limiter le glissement aux joints de grains pendant le fluage.

Pour des températures inférieures à 900 °C, la phase  $\gamma''$  métastable précipite avant la phase  $\delta$  stable dans l'Inconel 718 car la précipitation de cette dernière est très lente. Pour des températures supérieures à 900 °C ou de longs temps d'exposition à des températures inférieures à 900 °C, la phase  $\delta$  commence à croître aux dépens de la phase  $\gamma''$  : d'abord, de fines plaquettes isolées de phase  $\delta$  apparaissent aux joints de grains de la matrice  $\gamma$ , puis de petites colonies de plaquettes commencent à croître (Figure 1-13(a)). Les plaquettes s'étendent ensuite vers l'intérieur du grain et en intragranulaire avec une fraction volumique élevée (Figure 1-13(b)). Les plaquettes traversent parfois les précipités de phase  $\gamma''$ , ce qui suggère que la nucléation de la phase  $\delta$  peut parfois se produire sur des fautes d'empilement de la phase  $\gamma''$  [21].

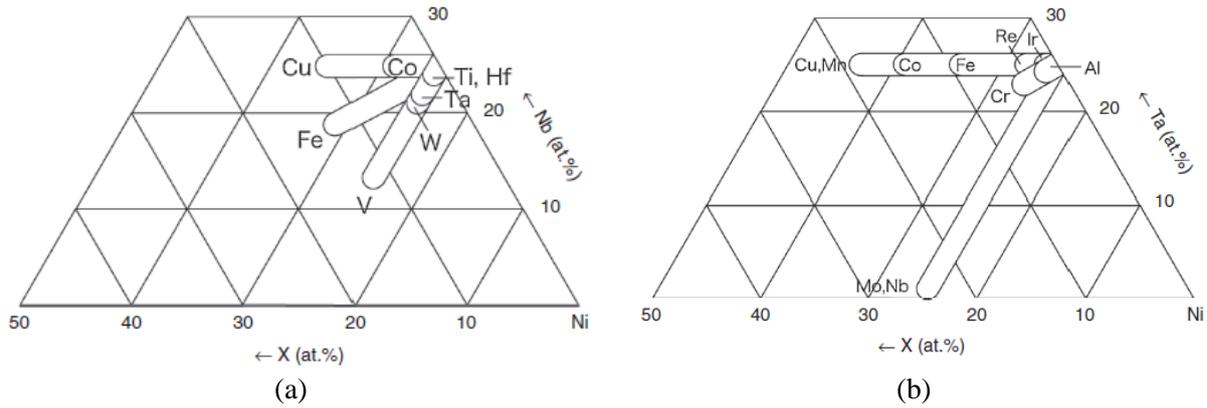


Figure 1-12 : Diagrammes de phases ternaires expérimentaux des systèmes (a) Ni-Nb-X, à 1000 °C pour Fe et W, 902 °C pour Cu, 1050 °C pour V et 1200 °C pour Co, Hf, Ta et Ti ; (b) Ni-Ta-X, à 900 °C pour Ir et Mo, à 952 °C pour Mn, à 1000 °C pour Co, Cr et Fe, à 1152 °C pour Re, à 1200 °C pour Nb, à 1250 °C pour Al et à 1300 °C pour Cu, illustrant l'effet de chaque élément d'addition sur le domaine de stabilité des phases (a)  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb et (b)  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta [20]

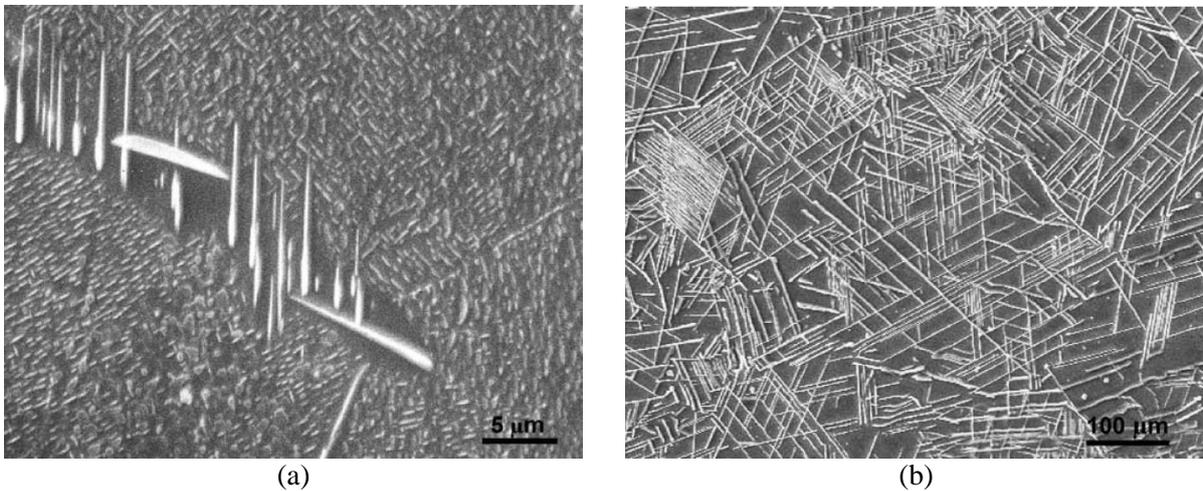


Figure 1-13 : Microstructure de l'alliage Inconel 718 après une remise en solution et des revenus (a) à 850 °C / 24 h et (b) à 950 °C / 50 h observée après attaque électrochimique (MEB) [21]

### 1.1.2.5. Phase $\eta$

La phase  $\eta$  a une structure hexagonale compacte D0<sub>24</sub> ayant pour paramètres de maille à température ambiante  $a_{\eta} = 5,101 \text{ \AA}$  et  $c_{\eta} = 8,307 \text{ \AA}$  (Figure 1-14), et a pour composition chimique connue dans les superalliages base nickel Ni<sub>3</sub>Ti ou Ni<sub>3</sub>Nb<sub>0,5</sub>(Al,Ti)<sub>0,5</sub>. Cette phase est semi-cohérente avec la matrice  $\gamma$  avec les relations d'orientation suivantes :  $(111)\gamma // (0001)\eta$  et  $[1\bar{1}0]\gamma // [2\bar{1}\bar{1}0]\eta$  [3].

En général, la phase  $\eta$  précipite sous forme de lattes en intragranulaire et aux joints de grains (Figure 1-15) mais on peut aussi la trouver sous forme de plaquettes au niveau des joints de grains. Le plan des lattes est parallèle aux plans  $\{111\}\gamma$ .

La phase  $\eta$  a tout d'abord été connue comme étant stœchiométrique, ce qui se traduit par une solubilité très limitée pour les éléments autres que le Ti [22]. Cependant, des études plus récentes ont montré que le domaine d'existence en composition de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti s'étend jusqu'à des concentrations où la majorité du Ti est remplacée par Al et Nb, avec un ratio Al/Nb toujours très proche de 1, jusqu'à un point qui relie Ni<sub>3</sub>Al et Ni<sub>3</sub>Nb (point rouge sur la Figure 1-16). Le Ti peut donc être substitué par Al ou Nb dans des proportions assez importantes (les sites du Ti peuvent être substitués jusqu'à environ 45 % at. par des atomes d'Al et 45 % at. par des atomes de Nb) [9].

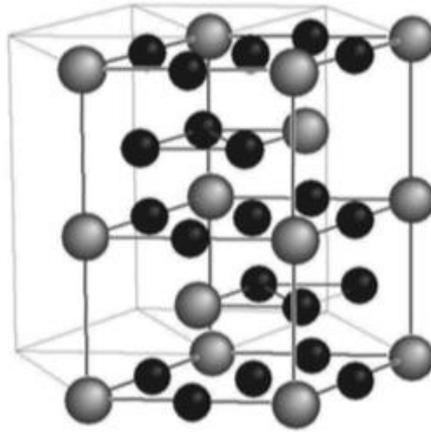


Figure 1-14 : Maille hexagonale  $D0_{24}$  de la phase  $\eta$ - $Ni_3Ti$  (atomes de Ni en noir, atomes de Ti en gris) [3]

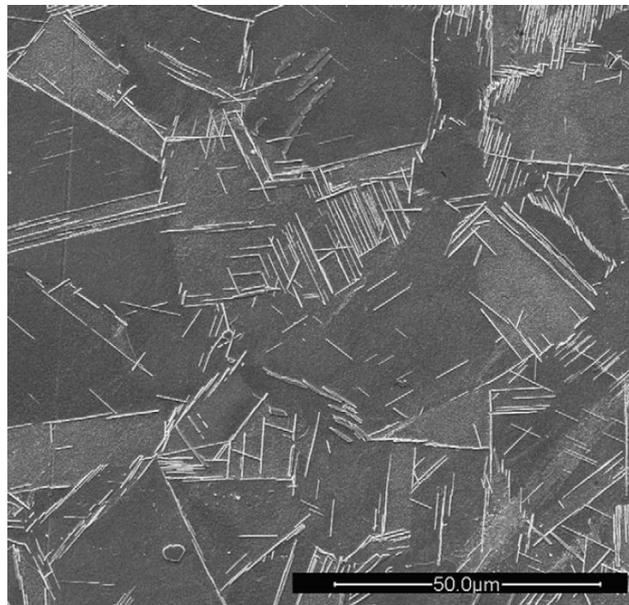


Figure 1-15 : Microstructure de l'alliage ATI Allvac 718Plus après la séquence de traitements thermiques suivants :  $954\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h} + 788\text{ }^\circ\text{C} / 8\text{ h} + 704\text{ }^\circ\text{C} / 8\text{ h}$  et attaque chimique, révélant les précipités de phase  $\eta$  en clair (MEB) [23]

Certains auteurs annoncent une détérioration des propriétés mécaniques avec la présence de phase  $\eta$  dans l'alliage [1], d'autres annoncent une amélioration des propriétés si la précipitation reste limitée aux joints de grains [23]. L'effet positif produit par la phase  $\eta$  réside dans la formation des joints de grains dentelés lors de sa précipitation, bénéfiques pour les propriétés mécaniques. Les lattes croissent en poussant le joint, en amont duquel les précipités de phase  $\gamma'$  se dissolvent au profit de la phase  $\eta$  [22].

La formation de la phase  $\eta$  est généralement observée à haute température ou au cours de traitements thermiques longs via la transformation  $\gamma' \rightarrow \eta$ .

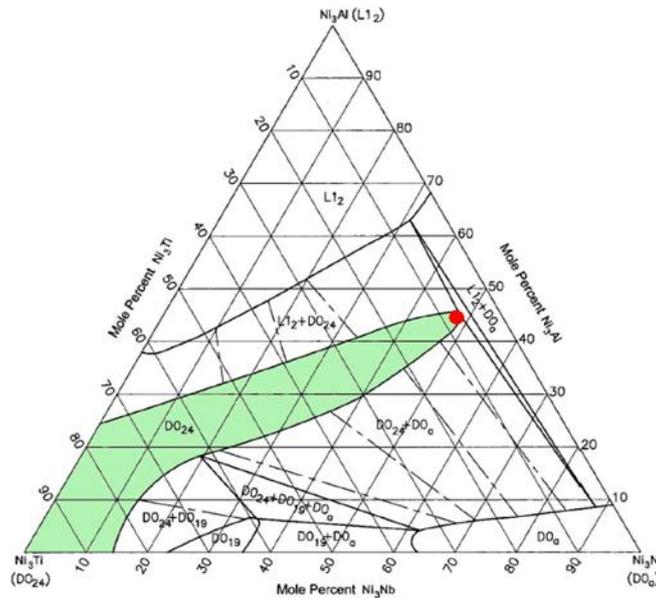


Figure 1-16 : Une coupe isotherme d'un diagramme ternaire  $Ni_3Al-Ni_3Ti-Ni_3Nb$  à 1000 °C [9]

### 1.1.2.6. Phases topologiquement compactes (TCP)

Les phases TCP sont des composés intermétalliques binaires, ternaires ou multiconstituants qui peuvent apparaître dans les superalliages base nickel lors d'une longue exposition à haute température ou pendant la solidification ou le soudage. Elles sont principalement composées de Ni, Cr, Co, Mo et W [24].

Le Tableau 1-1 regroupe la plupart des phases TCP connues dans les superalliages base nickel. Leur densité atomique est très élevée par rapport aux autres phases présentes dans les superalliages et leur structure est complexe. Ces phases présentent également des relations d'orientation avec la matrice  $\gamma$  [24].

Tableau 1-1 : Les phases TCP connues dans les superalliages base nickel [24]

Phase	Réseau cristallin	Paramètres de maille (Å)	Composition type et exemple
A15 [25]	Cubique primitif	a=4,56	Cr <sub>3</sub> Si,
C14 Laves [25]	Hexagonale	a=5,15 c=8,48	XY <sub>2</sub> , MgZn <sub>2</sub> ,
C15 Laves [25]	Cubique à faces centrées	a=7,08	XY <sub>2</sub> , MgCu <sub>2</sub> ,
C36 Laves [25]	Hexagonale	a=5,27 c=13,3	XY <sub>2</sub> , MgNi <sub>2</sub> ,
M [25]	Orthorhombique primitif	a=9,30 b=16,2 c=4,93	Nb <sub>10</sub> Ni <sub>9</sub> Al <sub>3</sub> , Nb <sub>48</sub> Ni <sub>38</sub> Al <sub>13</sub> ,
$\mu$ [26]	Rhomboédrique	a=4,76 c=25,6	X <sub>6</sub> Y <sub>7</sub> , Mo <sub>6</sub> Co <sub>7</sub> , Mo <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> ,
P [26]	Orthorhombique primitif	a=17,0 b=4,75 c=9,07	Mo <sub>42</sub> Cr <sub>18</sub> Ni <sub>40</sub> ,
R [26]	Rhomboédrique	a=10,9 c=19,3	Mo <sub>31</sub> Cr <sub>18</sub> Co <sub>51</sub> ,
$\sigma$ [27]	Tétraгонаle primitif	a=8,80 c=4,56	XY, Cr <sub>46</sub> F <sub>54</sub>

Les morphologies présentées par les diverses phases TCP sont variées. On retrouve par exemple la phase  $\sigma$  sous forme de plaquettes (Figure 1-17(a)), parfois avec une distribution de Widmanstätten (Figure 1-17(b)) et donc difficilement discernables des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Les phases TCP ont la réputation d'être délétères pour les propriétés mécaniques si elles sont en volume significatif car elles consomment les atomes en solution dans la matrice qui devaient assurer le durcissement de solution solide. De plus elles mènent à une diminution de la résistance maximale en traction et de la ductilité de l'alliage car, à cause de leur morphologie aiguillée et de leur dureté élevée,

les précipités de phase TCP sont des sites préférentiels d'amorçage de fissures. Elles entraînent alors une baisse de la limite à la rupture en fluage et de la durée de vie en fatigue [1].

Les phases de Laves sont connues pour être fragiles [28]. Ce type de phases a tendance à germer sur les impuretés comme  $Al_2O_3$  ou aux joints triples [29].

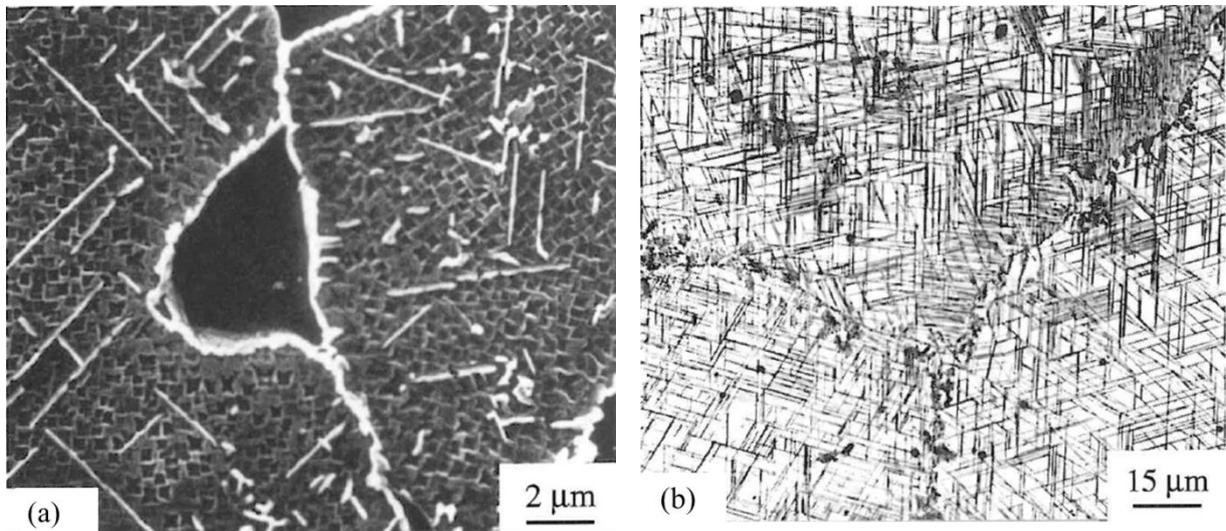


Figure 1-17 : Précipités de phase TCP dans les alliages (a) N18 vieilli 10000 h à 700 °C et (b) Ni-17,2Cr-16,4Co-2Mo-5Ti-10Al (% at.) traité 4 h à 1180 °C puis 64 h à 900 °C [8]

#### 1.1.2.7. Carbures et borures

La fraction et la nature des carbures et des borures dépendent de la concentration en C, B et Zr. Ils ont en général une morphologie polyédrique (Figure 1-18) ou globulaire en fonction du type de carbures et se situent en intragranulaire ou en intergranulaire.

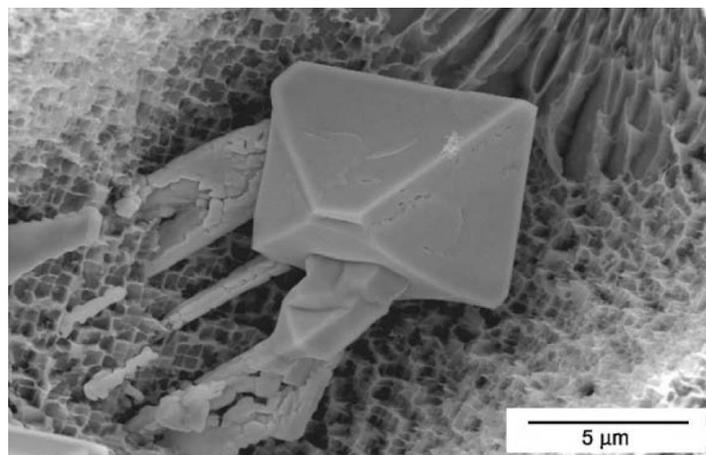


Figure 1-18 : Exemple d'un carbure MC avec une morphologie cubique formé dans un superalliage base nickel monocristallin expérimental [2]

Les carbures primaires de type MC (où M est un métal), riches en Ta, Nb, Ti, Hf (NbC ou TiC par exemple) se forment dans les espaces interdendritiques pendant la solidification du lingot. Ils ont une structure cubique à faces centrées de type NaCl et ont une température de solvus supérieure à la température de solidus de l'alliage. Ils ne peuvent donc pas être remis en solution, mais se décomposent en carbures secondaires lors de traitements thermiques entre 650 et 900 °C.

Les carbures secondaires  $M_6C$  et  $M_{23}C_6$ , riches en Mo, W, Cr ( $(CrNiCoMo)_{23}C_6$  par exemple) apparaissent aux joints de grains lors de maintien entre 650 et 900 °C et autour des carbures primaires. Ces carbures améliorent la tenue au fluage en limitant le glissement des joints de grains [3].

Lors de traitements thermiques, les carbures primaires se décomposent en carbures secondaires comme suit :  $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ . Pendant cette décomposition, le carbone diffuse de MC vers la matrice et le Ni, le Cr et le Co diffusent de la matrice vers les carbures MC, entraînant ainsi la formation de  $M_{23}C_6$  à plus basse teneur en C que MC, à l'interface MC/ $\gamma$  (Figure 1-19) [30]. La structure cubique des carbures de type  $M_{23}C_6$  est proche, en matière d'empilements atomiques, de celle, tétragonale, de la phase  $\sigma$ , ce qui explique que la phase  $\sigma$  peut se former à partir des carbures  $M_{23}C_6$  [8]. De même, la phase hexagonale à réseau rhomboédrique  $\mu$  peut se former à partir des carbures de type  $M_6C$  également de structure cubique [6].

Le bore s'associe plutôt avec le Cr ou le Mo pour former des borures, de type  $M_5B_3$  ou  $M_3B_2$  par exemple [8].

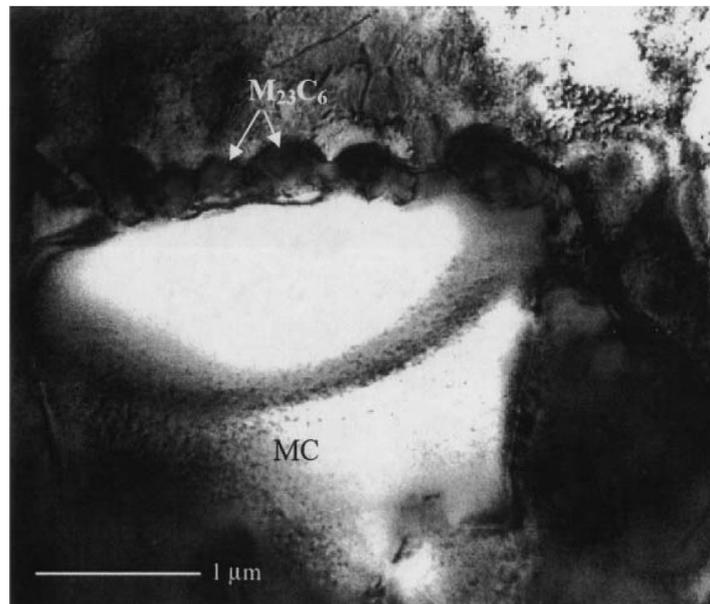


Figure 1-19 : Formation d'un carbure  $M_{23}C_6$  entre un carbure MC et la matrice  $\gamma$  au refroidissement dans un superalliage base nickel [30]

Une teneur élevée en Cr (>20 % wt. [31]) dans la composition de l'alliage favorise la formation de carbures de type  $M_{23}C_6$  ( $Cr_{23}C_6$ ) dont la précipitation discrète aux joints de grains limite le glissement des joints de grains et améliore la résistance en fluage. Une teneur  $Mo+W > 8$  % at. favorise la formation des carbures de type  $M_6C$  [4].

L'évolution morphologique des carbures, de blocs à lamelles, affecte leur résistance et leur grossissement entraîne une diminution de leur capacité de durcisseur [28]. Si les carbures aux joints de grains se transforment en un film continu (plutôt qu'une distribution discrète), la résistance de l'alliage se verra diminuer. De plus, même si les carbures et les borures renforcent les joints de grains, ils sont aussi un site préférentiel d'initiation de fissures et on peut parfois observer une décohésion entre le carbure/borure et le grain adjacent [1].

#### 1.1.2.8. Lien entre les phases $\gamma'$ , $\gamma''$ , $\eta$ et $\delta$

Les phases  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ ,  $\eta$  et  $\delta$ , toutes de type  $Ni_3M$ , ont des structures cristallines différentes, mais elles ont des caractéristiques communes qui rendent possible les transformations d'une phase à une autre. À l'échelle de la structure cristalline, ces phases sont composées de séquences d'empilement de plans atomiques « compacts » alternant entre des rangées de composition NiNi ou NiM, dérivés de

l'empilement cubique à faces centrées du nickel. Dans ces structures, les positions atomiques peuvent toutes être rapportées à une position d'atome dans du Ni pur, en introduisant un défaut d'empilement pour la structure de la phase  $\eta$  qui est hexagonale, et, en plus du défaut d'empilement, une déformation en cisaillement perpendiculaire à la direction d'empilement pour la structure de la phase  $\delta$  orthorhombique [8].

La réorganisation atomique de la phase  $\gamma'$  vers la phase  $\eta$  demande la modification de la séquence d'empilement des plans atomiques car on passe d'un empilement ...ABCABC... des plans  $\{111\}\gamma'$  vers l'empilement ...ABACABAC... des plans  $(0001)\eta$ . Une faute d'empilement extrinsèque dans la phase  $\gamma'$  avec l'insertion d'un plan A entre les plans B et C peut donc initier la transformation. Cette transformation est donc facilitée lors d'une déformation plastique car le passage d'une dislocation partielle modifie localement la séquence d'empilement. Le passage de deux dislocations partielles dans deux interplans successifs permet de créer la faute extrinsèque permettant de retrouver l'empilement caractéristique de la phase  $\eta$ . La zone fautée est alors un site de nucléation potentiel pour la phase  $\eta$  [5,27].

De même, le passage de la phase  $\gamma''$  à la phase  $\delta$  nécessite une faute d'empilement intrinsèque pour passer de la séquence d'empilement ...ABCABC... de la phase  $\gamma''$  à la séquence d'empilement ...ABABAB... de la phase  $\delta$ , avec la disparition des plans C. La nucléation intragranulaire de la phase  $\delta$  est donc facilitée lors de la déformation plastique des précipités de phase  $\gamma''$  [12].

Il faut également noter que la création de certaines fautes d'empilement dans la phase  $\delta$  peut donner naissance à l'empilement de la phase  $\eta$ . La phase  $\delta$ , ...ABABAB... peut adopter localement la structure de la phase  $\eta$ , ...ABACABA... [33]. L'inverse est également possible.

L'arrangement des atomes dans les plans  $\{111\}$  de la phase  $\gamma'$  est assimilable à l'arrangement des atomes dans le plan  $(0001)$  de la phase  $\eta$ , dans le plan  $(112)$  de la phase  $\gamma''$  et dans le plan  $(010)$  de la phase  $\delta$ . La similarité des arrangements atomiques fait que certaines interfaces entre la matrice et les différents précipités sont cohérentes ou semi-cohérentes, ce qui est appréciable pour un durcissement efficace [8].

### 1.1.2.9. Récapitulatif

Le Tableau 1-2 regroupe les phases principales susceptibles d'être rencontrées dans les superalliages base nickel polycristallins pour disques de turbine, ainsi que leur structure cristalline, leurs paramètres de maille et leurs compositions type.

Tableau 1-2 : Récapitulatif des phases principales (hors carbures, borures et phases TCP) susceptibles d'être rencontrées dans les superalliages base nickel polycristallins [3]

Phase	Réseau cristallin	Paramètres de maille (Å)	Compositions type
$\gamma$	Cubique à faces centrées	a=3,56	Ni
$\gamma'$	Cubique primitif	a=3,56	Ni <sub>3</sub> Al
$\gamma''$	Tétragonal	a=3,62 et c=7,41	Ni <sub>3</sub> Nb
$\eta$	Hexagonal	a=5,101 et c=8,307	Ni <sub>3</sub> Ti ; Ni <sub>3</sub> (Al,Nb)
$\delta$	Orthorhombique	a=5,11, b=4,24 et c=4,54	Ni <sub>3</sub> Nb

### 1.1.3. Éléments d'alliage

Les superalliages base nickel contiennent plus de dix éléments chimiques dans leur composition. Les différents éléments se répartissent entre les différentes phases et peuvent également ségréger aux joints de grains (Figure 1-20). Chacun a un effet spécifique sur la microstructure et sur les propriétés finales des superalliages base nickel.

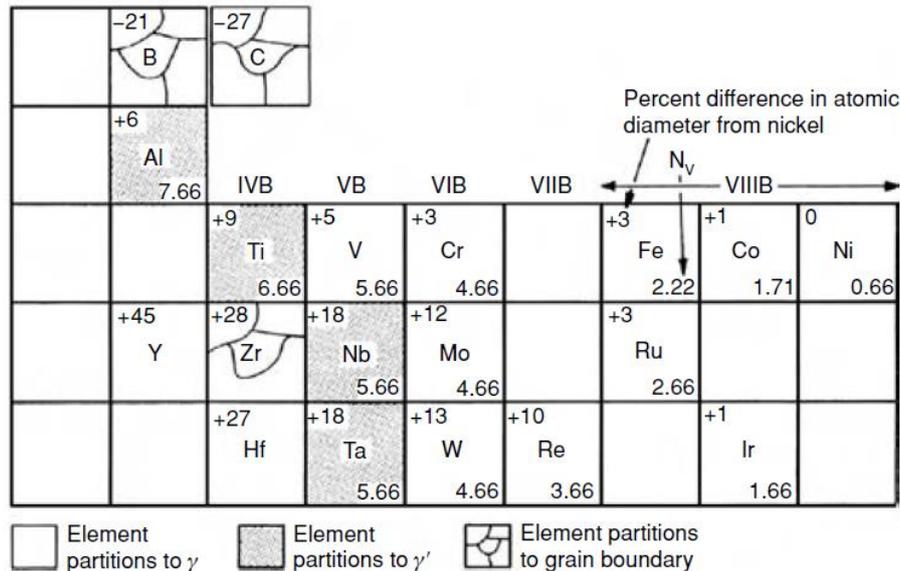


Figure 1-20 : Répartition des différents éléments dans la microstructure des superalliages base nickel [2]

Un exemple de l'influence de chaque élément sur les propriétés mécaniques d'une série d'alliages ME5XX développés par General Electric est présenté dans le Tableau 1-3. On constate, par exemple, qu'une augmentation de la teneur en Nb de 1,5 à 2 % wt. améliore les propriétés en traction, qu'une augmentation de la teneur en Cr de 12 à 13 % wt. a une influence positive sur la ductilité de l'alliage et qu'une augmentation de la teneur en Ti de 3 à 3,6 % wt. améliore les propriétés en traction mais détériore la résistance en fluage.

Tableau 1-3 : Vue d'ensemble de l'effet des éléments, dans une certaine fourchette de concentration, sur les propriétés mécaniques d'une série d'alliages ME5XX (% wt.) [34]

ME5XX	AL	Co	Cr	Mo	Nb	Ta	Ti	W
DOE	3.0	20.0	13.0	4.4	2.0	4.8	3.6	3.0
Range		18.0	12.0	2.9	1.5	4.0	3.0	1.5
Tensile					+	+	++	+
Ductility			+		-			
Creep			-				--	++

Chaque élément a une influence différente sur les propriétés mécaniques de l'alliage et, en général, l'effet de chaque élément varie en fonction des autres éléments présents dans la composition de l'alliage.

### 1.1.3.1. Éléments $\gamma$ -gènes : Co, Cr, Mo, W, Fe

Les éléments dits «  $\gamma$ -gènes » sont des éléments qui se trouvent préférentiellement en solution solide dans la matrice  $\gamma$ . Il s'agit principalement des éléments Co, Cr, Mo, W ou Fe dont le rayon atomique est comparable à celui de Ni (Figure 1-21).

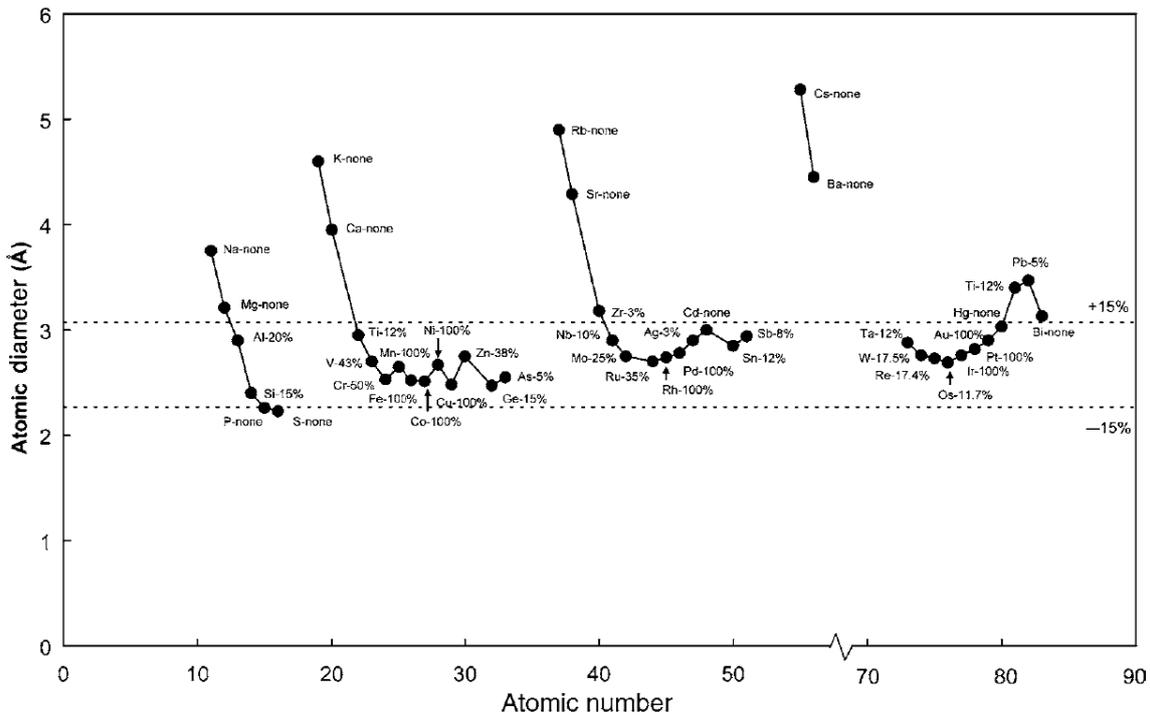


Figure 1-21 : Variation du diamètre atomique des éléments en fonction de leur numéro atomique. Les pourcentages représentent la solubilité maximale de chaque élément dans le Ni pur CFC. Les lignes horizontales en pointillé correspondent à une déviation de + ou - 15 % par rapport au diamètre atomique du Ni [2]

Les éléments qui vont se substituer au Ni dans la matrice  $\gamma$  vont renforcer la matrice en augmentant la résistance au mouvement des dislocations par distorsion de la maille cubique de la phase  $\gamma$ . Les solutés qui ont une solubilité élevée dans la solution solide de Ni et un haut coefficient de durcissement sont préférables (le coefficient de durcissement est élevé quand l'élément permet d'augmenter significativement le paramètre de maille de la matrice). La matrice, renforcée par ces éléments, voit sa limite d'élasticité augmenter [3] et ses propriétés en fluage s'améliorer [4].

Plus la température de fusion du soluté pur est haute, plus sa diffusivité dans le nickel est faible (Figure 1-22). Donc les éléments à haute température de fusion sont préférables. Le Tableau 1-4 regroupe à la fois les températures de fusion des éléments d'alliage, mais également l'influence de leur substitution au Ni dans la maille cubique de Ni pur sur le paramètre de cette maille. Plus cette valeur est élevée, plus le pouvoir durcissant de cet élément en solution dans la matrice est élevé. Le W, le Mo et le Ti ont de hauts points de fusion et de hauts coefficients de durcissement (Tableau 1-4) mais leur solubilité dans le Ni reste modeste (Figure 1-21). À l'inverse, le Cr a un faible coefficient de durcissement, mais une haute solubilité dans le Ni, impliquant que le durcissement par cet élément a son intérêt seulement si il est ajouté en grande quantité [4].

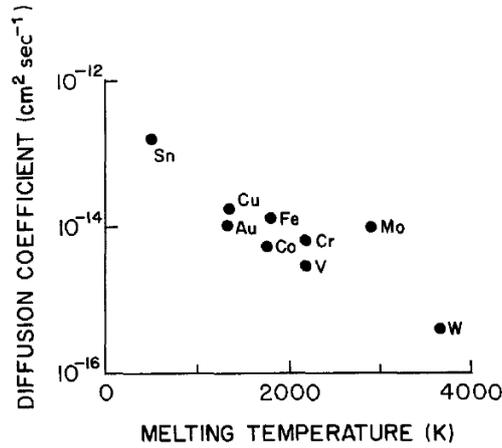


Figure 1-22 : Coefficient de diffusion des solutés dans le Ni à 1000 °C en fonction de leur température de fusion [4]

Tableau 1-4 : Température de fusion et paramètres de durcissement par effet de solution solide (influence sur le paramètre de maille du Ni pur et différence de diamètres atomiques avec le Ni) des éléments ayant une solubilité significative dans le Ni [4]

Element	Melting temperature (K)	% Change in the lattice parameter of nickel per atom % solute
W	3650	0,135
Ta	3269	-
Mo	2890	0,116
Nb	2740	0,169
Cr	2176	0,032
Ti	1940	0,095
Fe	1809	0,031
Co	1768	0,005
Ni	1725	-
Al	932	0,048

### **Le cobalt**

Le Co est connu pour diminuer l'énergie de faute d'empilement dans la phase  $\gamma$  et, en conséquence, augmenter la résistance en fluage (Figure 1-23(a)) des superalliages polycristallins. Il est en général ajouté également pour diminuer la température de solvus de la phase  $\gamma'$  et ainsi augmenter la largeur de la fenêtre de remise en solution (Figure 1-23(b)). L'augmentation de la teneur en Co, élément  $\gamma$ -gène, engendre une diminution de la teneur en Al et en Ti dans la matrice, ce qui résulte en une augmentation de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  [1].

Le désavantage du Co est son prix élevé. C'est la raison principale qui avait mené à le remplacer par du Fe au cours de l'étude qui a mené à la définition de l'alliage Inconel 718.

Le Co est également connu comme stabilisateur des phases  $\eta$  et  $\delta$  et a tendance à augmenter la température de solvus de la phase  $\delta$  [35].

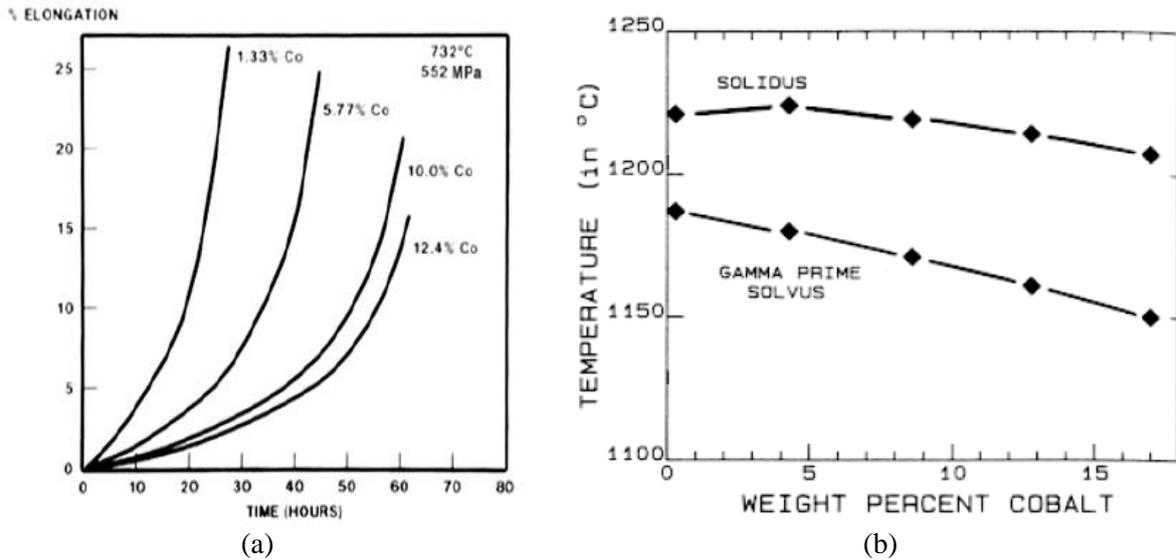


Figure 1-23 : Influence de la teneur en Co sur (a) la tenue en fluage à 732 °C / 552 MPa du Waspaloy et (b) la température de solidus et la température de solvus de la phase  $\gamma'$  de l'alliage Udimet 700 [1]

### Le chrome

Le rôle principal du chrome est de former une couche passivante de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  afin de créer une barrière protectrice contre l'oxydation et la corrosion à chaud jusqu'à 900 °C. Les superalliages base nickel classiques contiennent au minimum 10 % at. de Cr. Une augmentation de la teneur en Cr mène à une légère diminution de la densité de l'alliage et de la température de solvus de la phase  $\gamma'$  [1]. Comme mentionné précédemment, le Cr a une solubilité élevée dans le Ni et un diamètre atomique quasiment identique à celui du Ni, ce qui se traduit par une faible distorsion de la maille de la matrice  $\gamma$ . Mais ajouté en forte concentration il participe au durcissement de la matrice par effet de solution solide [1]. Le Cr forme également des carbures aux joints de grains, ce qui permet d'éviter le glissement des joints de grains en fluage [36].

Néanmoins, une teneur trop élevée en Cr engendre la formation d'un trop grand nombre de carbures aux joints de grains et favorise la formation de phases TCP lors d'exposition de longue durée à haute température [4],[6].

### Le molybdène et le tungstène

Le Mo et le W sont ajoutés principalement pour durcir la matrice  $\gamma$ . Leurs diamètres atomiques respectifs étant bien supérieurs à celui du Cr, leur effet durcissant est plus efficace pour une teneur identique. De plus, leurs coefficients de diffusion dans le Ni sont inférieurs à celui du Cr, ce qui fait que leur effet durcissant se maintient à plus haute température que celui du Cr [4]. Ils améliorent également le temps à rupture en fluage de l'alliage et la limite d'élasticité en traction [37] (Tableau 1-5) ainsi que la résistance à l'oxydation dans certains alliages [4].

Le Mo et le W ont tendance à augmenter la température de solvus de la phase  $\gamma'$  (Figure 1-24 avec le Mo comme exemple). Le Mo augmenterait également le paramètre de maille de la phase  $\gamma$  et, dans une moindre mesure, de la phase  $\gamma'$ , entraînant une augmentation de la valeur absolue du désaccord paramétrique, ce qui se traduit par un durcissement plus prononcé de l'alliage [38].

Le Mo est en général ajouté en concentration supérieure à celle du W car ce dernier est plus lourd que le Mo. En revanche, une légère substitution du Mo par le W améliore la stabilité de l'alliage car le W empêche la formation de carbures et de phases TCP riches en Mo [1].

Tableau 1-5 : Effet de la teneur en Mo et en W sur la durée de vie à rupture en traction (704 °C / 552MPa) d'un alliage basé sur la composition du 718Plus [37]

Mo (% at.)	W (% at.)	Durée de vie à rupture (heures)
0	0	29,3
0	4	0,4
0	6	141,2
2,9	0	113,1
2,9	1	154,7
2,9	2,3	138,3

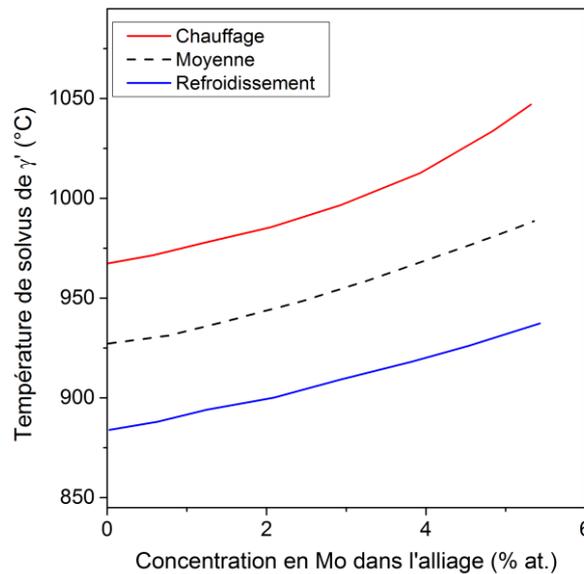


Figure 1-24 : Influence de la teneur en Mo sur la température de solvus de la phase  $\gamma'$  [39]

### **Le fer**

Le Fe a pour rôle principal de renforcer la matrice  $\gamma$  par effet de solution solide, en remplacement du Co pour diminuer les coûts. Des calculs thermodynamiques prédisent que le Co et le Fe ont le même effet sur un superalliage base nickel : ils augmentent légèrement la fraction volumique de précipités de phase  $\gamma'$ , entraînent la précipitation de phases TCP (phase  $\sigma$  pour le Co et phases de Laves pour le Fe). Les estimations des paramètres de maille indiquent que le Co, contrairement au Fe, augmente la valeur absolue du désaccord paramétrique  $\gamma/\gamma'$  [37].

Expérimentalement, il a été prouvé que le Fe peut avoir un effet néfaste sur les propriétés mécaniques car il est responsable de la formation des phases de Laves et autres phases TCP, mais il semble également favoriser la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  [1,30].

#### **1.1.3.2. Les éléments $\gamma'$ -gènes : Al, Ti, Ta et Nb**

Les éléments Al, Ti, Ta et Nb participent à la formation des phases ordonnées  $Ni_3M$  (avec  $M = Al, Ti, Ta$  ou  $Nb$ ) [2].

Le rôle des éléments Ti, Ta et Nb dans la phase  $\gamma'$ - $Ni_3Al$  est d'abaisser l'énergie de paroi d'antiphase et de renforcer la résistance au cisaillement des précipités. Lorsque leur solubilité maximale dans les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  est atteinte, de nouvelles phases se forment, comme la phase  $\eta$ - $Ni_3Ti$  dans le cas du Ti par exemple [40].

### L'aluminium

En plus d'être le principal acteur dans la formation des précipités de phase  $\gamma'$ , l'Al permet d'améliorer la résistance à l'oxydation en formant une couche de passivation de type  $Al_2O_3$  [1].

L'Al participe également légèrement au durcissement par effet de solution solide de la matrice et permet de diminuer la densité de l'alliage.

### Le titane

Le Ti, en plus d'être léger, permet d'augmenter le durcissement de la phase  $\gamma'$ - $Ni_3Al$  en substituant l'Al et d'améliorer les propriétés de l'alliage à haute température. Il augmente le paramètre de maille de la phase  $\gamma'$ , mais également la valeur absolue du désaccord paramétrique  $\gamma/\gamma'$  ce qui a pour conséquence l'augmentation de la dureté de l'alliage (Figure 1-25) [41]. Le Ti est un élément très efficace pour augmenter l'énergie de paroi d'antiphase de la phase  $\gamma'$ , sans pour autant avoir d'effet sur la densité [42]. Il a été prouvé que l'augmentation du ratio Ti/Al améliore la limite d'élasticité et diminue la vitesse minimale de fluage de l'alliage [1]. La répartition préférentielle du Ti dans la phase  $\gamma'$  résulte en une température de solvus plus élevée pour cette phase [43].

Une teneur élevée en Ti favorise la formation de la phase  $\eta$ - $Ni_3Ti$ , qui, en trop grande quantité, peut devenir néfaste pour les propriétés mécaniques et la ductilité à haute température [1].

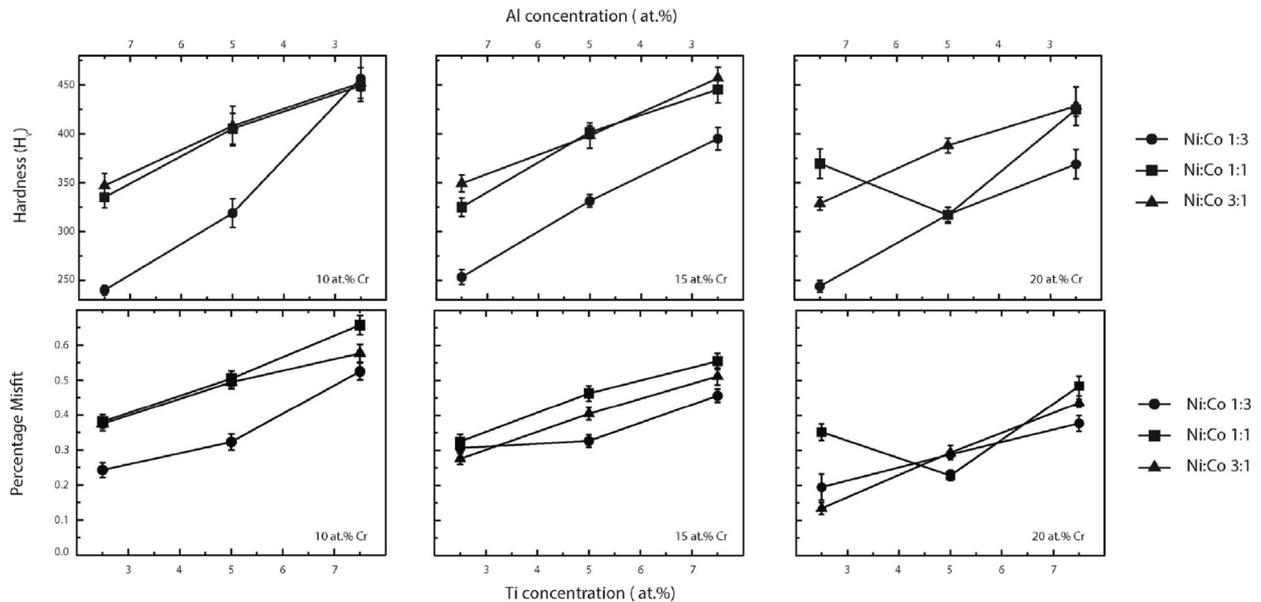


Figure 1-25 : Évolution de la dureté des alliages base nickel et du désaccord paramétrique  $\gamma/\gamma'$  avec la teneur en Ti (le Ti est ajouté en substitution de l'Al) pour différentes valeurs de Cr et différents ratios Ni/Co [41]

La cinétique de précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  et la vitesse de croissance des précipités de phase  $\gamma'$  sont plus rapides dans des alliages avec un faible ratio Al/Ti. Si les valeurs Al+Ti et Al/Ti sont élevés, la stabilité de la phase  $\gamma'$  sera améliorée (la taille des précipités évoluera peu et les phases  $\eta$  et  $\delta$  n'apparaîtront pas) [37].

### Le niobium

Le Nb se répartit entre les phases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  et les carbures [44]. Il est à la fois durcisseur dans la matrice  $\gamma$  (en substitution du Ni) et dans les précipités de phase  $\gamma'$  (en substitution de l'Al), mais il favorise également la formation de carbures. De tous les éléments stabilisateurs de la phase  $\gamma'$ , le Nb est celui qui a la plus haute solubilité dans la matrice  $\gamma$  [45]. Le durcissement par le Nb augmente l'énergie de paroi d'antiphase [44] et donc augmente la résistance mécanique de l'alliage et sa limite d'élasticité (Figure 1-26). La température de solvus de la phase  $\gamma'$  voit sa valeur augmenter avec l'ajout de Nb [1].

Un ratio Nb/Ti plus élevé entraîne une croissance plus rapide des précipités de phase  $\gamma'$  tertiaires lors d'un revenu (Figure 1-27) [46].

Dans certains alliages comme l'Inconel 718, le Nb est un élément de base pour le durcissement de précipitation car il est responsable de la formation de la phase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Une augmentation du ratio (Ti+Al)/Nb dans des alliages  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\gamma''$  favorisera  $\gamma'$  plutôt que  $\gamma''$  [16].

Le Nb favorise la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  si sa concentration est suffisante, mais peut conduire aussi à la formation de la phase  $\sigma$ , une phase TCP néfaste pour les propriétés mécaniques [47].

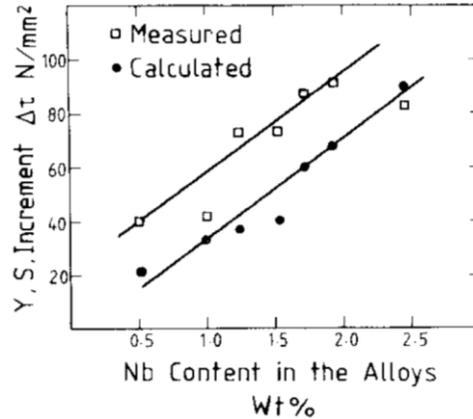


Figure 1-26 : Évolution de la limite d'élasticité (Y. S.) avec la teneur en Nb dans un superalliage base nickel [44]

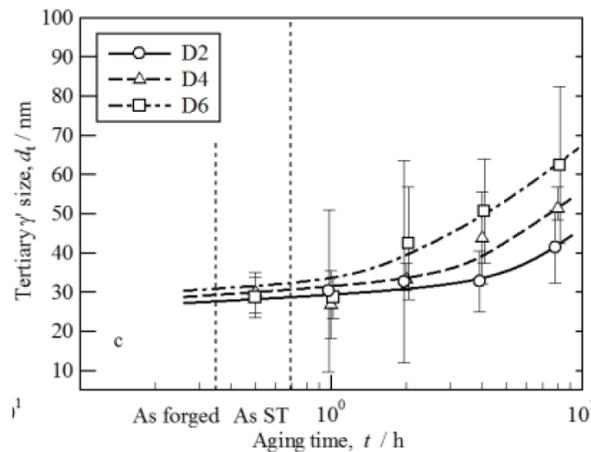


Figure 1-27 : Évolution de la taille des précipités de phase  $\gamma'$  tertiaires dans un alliage après forgeage, remise en solution (ST), refroidissement à 1 °C / min et différents temps de revenu à 850 °C [46]. Les alliages D2, D4 et D6 ont une teneur en Nb respectivement à 0 % at., 0,4 % at. et 1,2 % at.

### Le tantale

La Ta est rarement utilisé dans les superalliages base nickel polycristallins (utilisé à plus grande échelle dans les superalliages pour aubes monocristallines) à cause de sa forte masse atomique et de son prix élevé. Néanmoins, on le retrouve de plus en plus dans les compositions de superalliages, en faible teneur, car il démontre en général des effets positifs sur la stabilité de la microstructure et sur les propriétés mécaniques. Le rôle du Ta est assez proche de celui du Nb : il augmente la limite d'élasticité, le temps à la rupture en fluage de l'alliage (Figure 1-28(a)) et la microdureté (Figure 1-28(b)) [1]. L'ajout de Ta permet d'améliorer la stabilité thermique de la phase  $\gamma'$  en diminuant la valeur absolue du désaccord paramétrique  $\gamma/\gamma'$  [48] et en augmentant sa température de solvus [43]. Une teneur en Ta limitée à 0,6 % at. dans l'alliage RR1000 (grains fins) a conduit à la diminution de la vitesse de propagation de fissure [36], et cette teneur limite a pu être augmentée jusqu'à 1 % at. dans un alliage KM4 (gros grains) [49] (Figure 1-29).

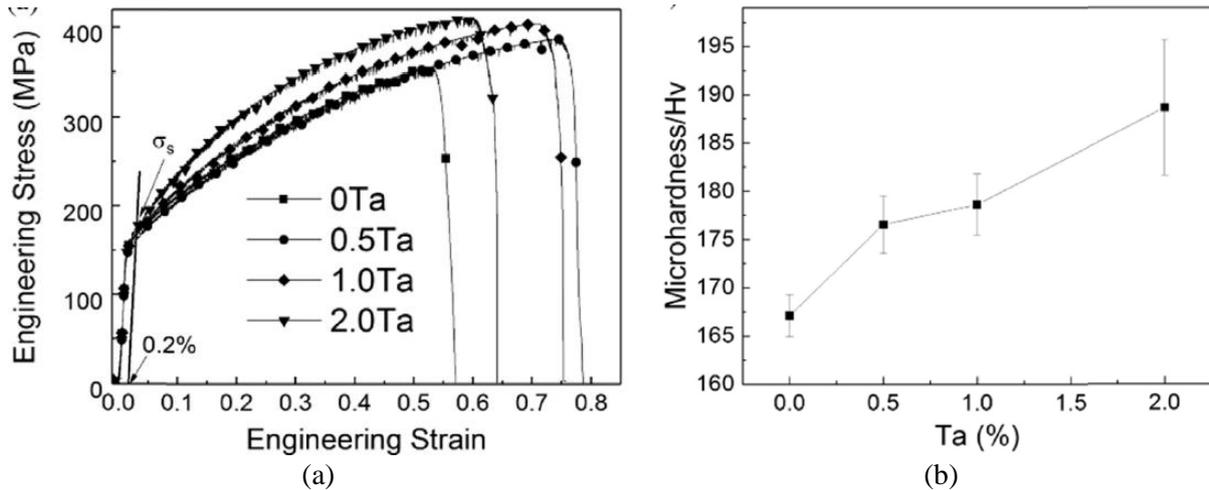


Figure 1-28 : Influence du Ta sur (a) les propriétés mécaniques en traction à 700 °C et (b) la microdureté à température ambiante dans des superalliages base Ni [50]

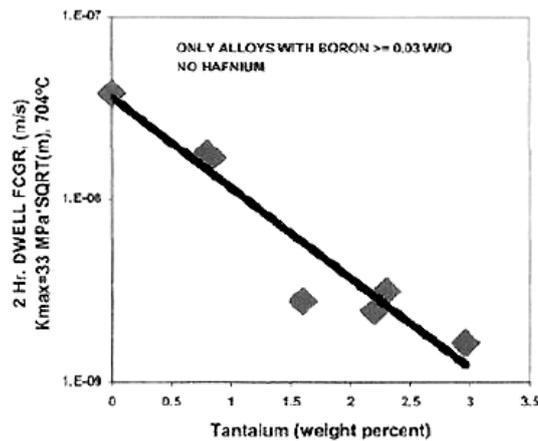


Figure 1-29 : Influence du Ta sur la vitesse de propagation de fissure à  $\Delta K=33 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  en fatigue avec temps de maintien de 2 h à 704 °C [49]

### 1.1.3.3. Les éléments mineurs : C, B, Zr, Hf, Mg, Si, Mn, S et P

Lorsque un élément a un diamètre atomique très différent de celui du Ni, il a alors une faible solubilité dans la phase  $\gamma$  et a tendance à ségréger aux joints de grains [51] (s'il ne participe pas à la formation des phases de types  $\text{Ni}_3\text{M}$ ). C'est notamment le cas de la plupart des éléments mineurs (éléments ajoutés ou résiduels) comme C, B, Zr, Hf, Mg, Si, Mn, S ou encore P.

Par exemple, le Zr et le Hf (diamètre atomique supérieur à celui du Ni) ou le C et le B (diamètre atomique inférieur à celui du Ni) ont une différence de plus de 20 % avec le diamètre atomique du Ni et sont connus pour ségréger aux joints de grains de la matrice  $\gamma$ . Certains des atomes de C et B vont alors y former des carbures et des borures [1]. Les teneurs en éléments mineurs doivent être très bien contrôlées car de petites variations peuvent avoir un effet important sur les propriétés mécaniques de l'alliage, comme on peut le voir sur la Figure 1-30.

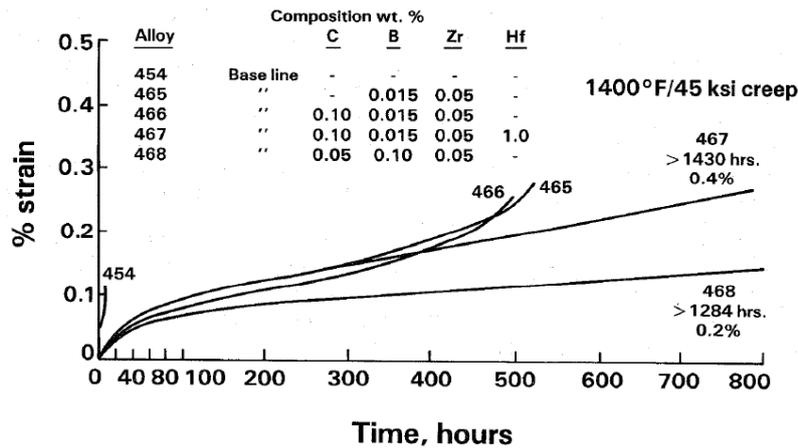


Figure 1-30 : Influence des éléments mineurs sur le temps à rupture en fluage à 760 °C sous 310 MPa dans différents superalliages base Ni [52]

### Le carbone, le bore et le zirconium

Le C va s'associer aux Cr, Mo, W, Nb, Ta ou Ti pour former des carbures, tandis que le bore va s'associer avec le Cr et le Mo pour former des borures [2]. Le Zr s'associe au C et au S pour former des carbures et des carbosulfures [4].

Le C, en formant des carbures de type MC qui consomment des éléments tels que le Nb, le Ta ou encore le Ti, va limiter la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  [1]. L'ajout de B et de Zr dans un alliage permet d'améliorer sa tenue au fluage, de diminuer la vitesse de propagation de fissure à haute température et de retarder l'apparition de microfissures aux joints de grains [6] mais également d'améliorer la ductilité à chaud [4]. Ils ont aussi pour rôle de réduire la vitesse de croissance et de coalescence des carbures aux joints de grains [4]. Le B, en ségrégeant au niveau des joints de grains, va améliorer leur cohésion [53]. Le Zr a un effet positif très marqué sur la tenue en fatigue oligocyclique [54]. Il sert également à piéger le soufre (un élément à l'état de trace, résultant de l'élaboration) en formant  $Zr_2S$ .

Le B en trop grande quantité va former trop de borures qui vont consommer les éléments durcissants de la matrice, notamment le Cr et le Mo. De plus l'interaction des borures avec l'Ar ou l'O peut créer des brûlures locales et des porosités qui vont détériorer les propriétés mécaniques. C'est pourquoi la teneur en B doit être contrôlée [1]. Il en va de même pour le C et le Zr.

### Le hafnium

Le rôle du Hf n'a jamais été clairement défini dans les superalliages base nickel. Il semble agir au niveau des joints de grains et avoir un effet bénéfique sur les propriétés s'il est ajouté en faible quantité (< 1 % at.).

Le Hf améliore la résistance en traction en durcissant la phase  $\gamma'$  [36] ou encore favorise une structure  $\gamma/\gamma'$  tortueuse aux joints de grains et limite donc la propagation de fissures [6] (Figure 1-31).

Le Hf peut aussi réagir avec le C pour former des carbures de type HfC très stables, avec une distribution fine et dispersée. Cela évite une formation excessive de carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  [6]. Le Hf, comme le Zr, piège le soufre et limite ainsi la fragilisation des joints de grains. Il semble apporter une meilleure résistance en fluage à l'alliage [54].

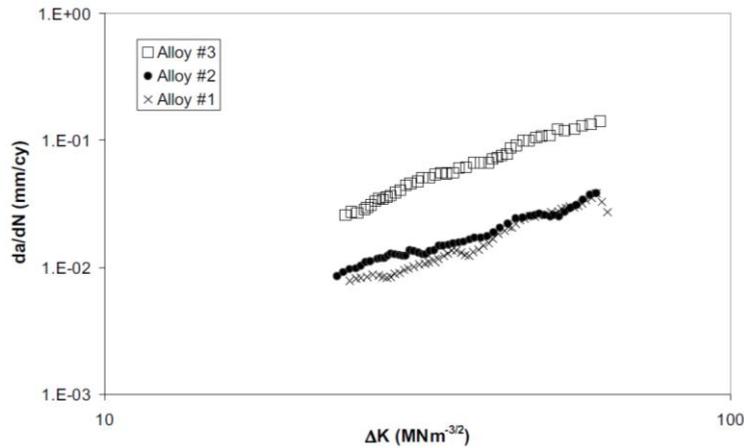


Figure 1-31 : Vitesse de propagation de fissure à 725 °C dans trois alliages base nickel différents : Alloy #3 sans Hf, Alloy # 2 avec 0,5 % wt. Hf et Alloy #1 avec 0,75 % wt. Hf [36]

### Les autres éléments mineurs

La ségrégation de Mn et Si aux joints de grains de la matrice  $\gamma$  semble améliorer la soudabilité et la résistance à l'oxydation [4]. Le Si pourrait réduire l'occurrence de la phase  $\eta$  [6].

La présence de traces de P peut fragiliser les joints de grains car il favorise la ségrégation de certains éléments comme le Nb et le Mo entraînant la formation indésirable de phases de Laves dans les alliages contenant du Fe. Le P peut aussi augmenter le temps à rupture (Figure 1-32) et avoir un effet positif sur les propriétés en fluage sans influencer les propriétés en traction, la taille de grains ou la ductilité de l'alliage [29].

Le Mg a un effet sur la morphologie de la phase  $\delta$  dans l'alliage Inconel 718. L'ajout de Mg augmente la fraction volumique de cette phase et change sa morphologie de lamellaire à globulaire (Figure 1-33). Le Mg semble également améliorer les propriétés en fluage [55].

Le S est une impureté néfaste dans les superalliages base nickel car il entraîne une perte importante de la ductilité, et donc sa teneur doit être minimisée [4],[49].

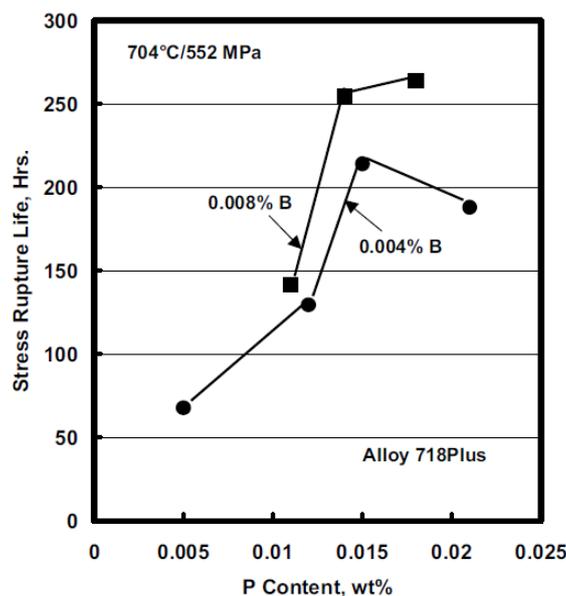


Figure 1-32 : Temps à rupture de l'alliage 718Plus en fonction de la teneur en P et en B en fluage à 704 °C sous 552 MPa [37]

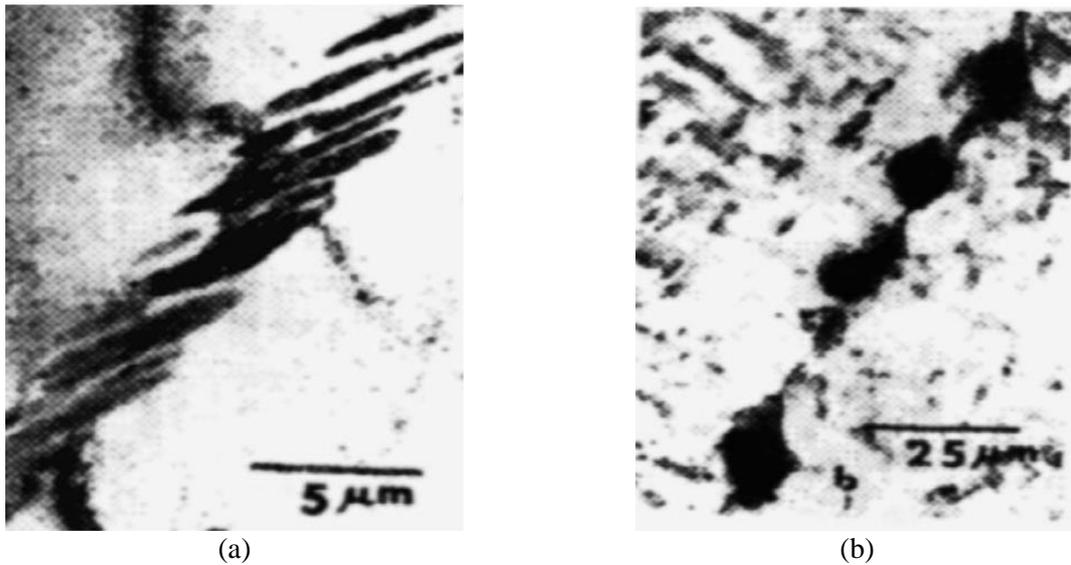


Figure 1-33 : Microstructure de l'alliage (a) Inconel 718 et (b) Inconel 718 avec ajout de Mg [56]

Les compositions des superalliages base nickel pour disques de turbine contiennent au moins une dizaine d'éléments parmi ceux présentés ci-dessus, chaque élément jouant un rôle particulier dans les propriétés de l'alliage. C'est en faisant varier les teneurs en ces différents éléments que les superalliages base nickel ont pu être développés depuis maintenant plus de 75 ans pour arriver aux compositions utilisées aujourd'hui pour les disques de turbine des moteurs d'avion.

## 1.1.4. Développement

### 1.1.4.1. Historique

Les superalliages base nickel sont dérivés des aciers austénitiques et ont été développés dans les années 1920 lors de la découverte de la précipitation de la phase  $\gamma'$  suite à un ajout d'Al, de Ti et de Nb dans du Ni. Un des premiers superalliages commercialisés a été le A286 en 1935, limité à une utilisation jusqu'à 650 °C car la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti, néfaste pour les propriétés, se formait pour des températures supérieures. C'est d'ailleurs à cette époque que la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti a été observée pour la première fois, mais cette phase était à éviter dans les alliages [6].

Lors du développement de l'alliage Inconel 718 par Eiselstein en 1959, une nouvelle phase durcissante a été découverte : la phase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb.

Le durcissement de précipitation apporté par les précipités de phase  $\gamma'$  relève de mécanismes relativement complexes du fait que ceux-ci sont cisailables sous certaines contraintes, qui sont fonction de la température à laquelle l'alliage est sollicité, de la fraction volumique de cette phase, de la taille des précipités et de la distance entre ces précipités. C'est pourquoi, depuis des années, le développement pour améliorer les propriétés à haute température des superalliages base nickel a principalement porté sur l'optimisation de la microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$  sous tous ses aspects : fraction volumique de phase  $\gamma'$ , distribution des précipités de phase  $\gamma'$  (c'est-à-dire tailles et distances entre les précipités  $\gamma'$  de différentes générations), durcissement de solution solide de la phase  $\gamma'$  (indépendamment du durcissement de solution solide de la matrice  $\gamma$ ) en particulier en ce qui concerne l'énergie de paroi d'antiphase, désaccord paramétrique entre les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  (Figure 1-34 et Figure 1-35).

Les superalliages base nickel coulés-forgés les plus utilisés pour les disques de turbine sont actuellement l'Inconel 718 et le Waspaloy. L'Inconel 718 est un alliage dont le durcissement par précipitation est dû principalement à la phase  $\gamma''$  avec la phase  $\delta$  aux joint de grains. Cet alliage a de

bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 600 °C, une bonne forgeabilité et une bonne soudabilité. Le Waspaloy est un superalliage base nickel classique, durci par la phase  $\gamma'$ . Il est plus cher que l'Inconel 718 mais possède de meilleures propriétés mécaniques à une température maximale d'utilisation qui est plus élevée que celle de l'Inconel 718 [3].

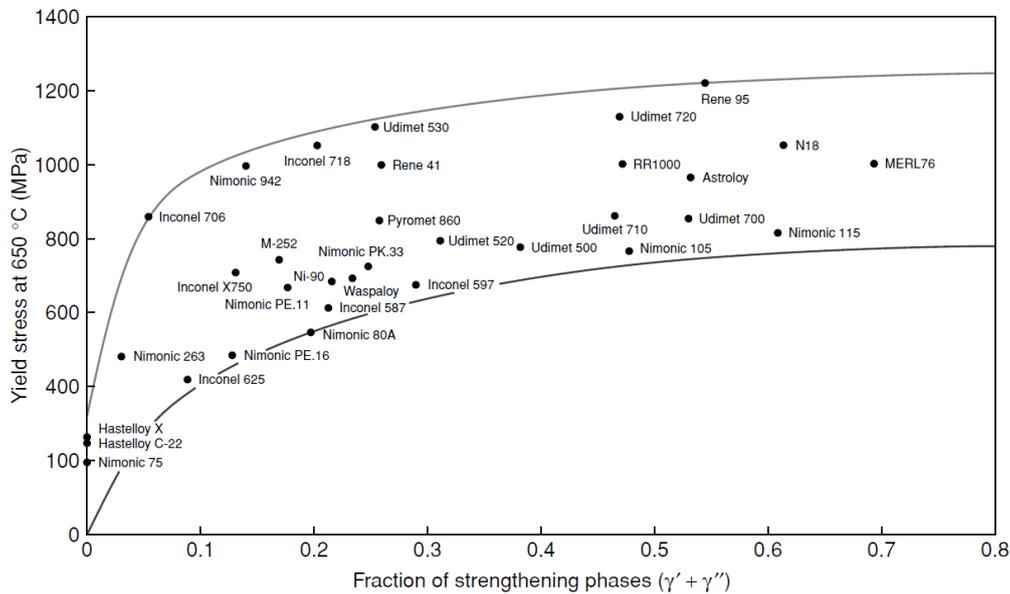


Figure 1-34 : Limite d'élasticité à 650 °C en fonction de la fraction totale des phases durcissantes  $\gamma'$  et  $\gamma''$ , pour un certain nombre de superalliages base nickel commerciaux [2]

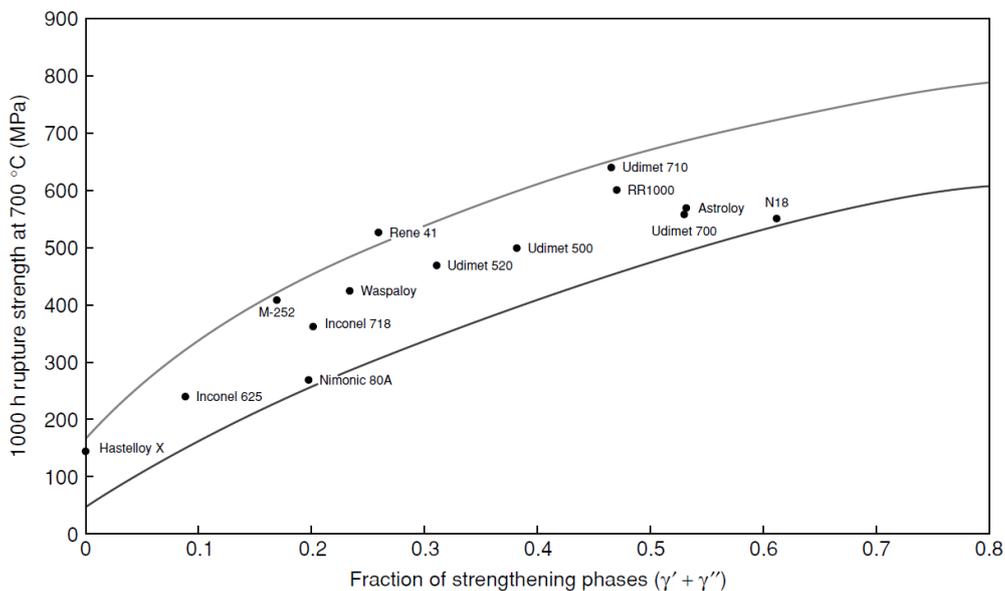


Figure 1-35 : Contrainte à rupture en fluage pour 1000 h à 700 °C en fonction de la fraction totale des phases durcissantes  $\gamma'$  et  $\gamma''$ , pour un certain nombre de superalliages base nickel commerciaux [2]

Le développement des superalliages par l'augmentation de la fraction volumique de phase  $\gamma'$  est cependant limité par les techniques d'élaboration et d'usinage disponibles. C'est pourquoi beaucoup d'études se portent actuellement sur l'amélioration des traitements thermiques ou sur de nouveaux modes de durcissement qui amèneraient de bonnes propriétés à plus haute température.

### 1.1.4.2. Récents développements

Il y a eu plusieurs approches pour remplacer les alliages Inconel 718 et Waspaloy. Un des axes de développement a été de faciliter la mise en forme d'un alliage  $\gamma$ - $\gamma'$ , de lui conférer de meilleures propriétés que celles de l'Inconel 718 et d'abaisser son coût [37]. Des optimisations de composition dans l'alliage Inconel 718 ont également été proposées (maîtrise des teneurs en éléments mineurs, augmentation des teneurs en Al ou en Ti pour obtenir une morphologie compacte  $\gamma'/\gamma''$ , réduction de la teneur en Fe, augmentation des teneurs en Ta ou en Co comme dans le René 220 ou dans l'alliage 991 de General Electric) [37]. D'autres modifications de la composition de l'Inconel 718 visaient à améliorer la stabilité thermique des précipités de phase  $\gamma''$  [37]. Malheureusement ces différentes approches n'ont pas mené à des alliages qui pourraient remplacer l'Inconel 718 ou le Waspaloy.

ATI Allvac a donc lancé une grande campagne de recherche pour évaluer les effets des éléments sur la microstructure, les propriétés mécaniques et l'élaboration de l'alliage 718. L'alliage 718Plus en a résulté, répondant à tous les critères et fonctionnant à 50 °C de plus que l'alliage 718 [37]. Il allie les avantages de l'Inconel 718 et du Waspaloy. Il est durci par la précipitation de la phase  $\gamma'$ , comme le Waspaloy, et possède de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 700 °C (gain de 50 °C par rapport à l'Inconel 718). Cependant, sa teneur de 10 % wt. en Fe fait que son prix est beaucoup moins élevé que celui du Waspaloy et la cinétique de précipitation plus lente de la phase  $\gamma'$  le rend plus aisément forgeable et soudable que ce dernier [3]. Les compositions du 718 et du 718plus sont proches (Tableau 1-6), mais le 718Plus contient 9 % wt. de Co et une teneur en Fe plus faible que le 718. D'autres modifications sont aussi à noter concernant les teneurs en Al, en Ti ou en W, avec un ratio Al+Ti et Al/Ti plus élevés dans le 718Plus par exemple. En plus du fait que l'alliage 718 est durci par la précipitation de la phase  $\gamma''$  alors que l'alliage 718Plus est durci par  $\gamma'$  (d'où la stabilité microstructurale à température plus élevée), la phase qui précipite aux joints de grains est également différente. Il s'agit de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb dans le 718 et de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Nb<sub>0,5</sub>(Al,Ti)<sub>0,5</sub> dans le 718Plus [57].

Tableau 1-6 : Composition (% wt.) des alliages 718, 718Plus et Waspaloy

Alliage	C	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Nb	Ti	Al	P	B
<b>718</b>	0,025	Bal.	18,1	2,8	0	0	18,0	5,4	1,0	0,45	0,007	0,004
<b>718Plus</b>	0,020	Bal.	18,0	2,75	1,0	9,0	10,0	5,45	0,7	1,45	0,0014	0,004
<b>Waspaloy</b>	0,035	Bal.	19,4	4,25	0	13,25	0	0	3	1,3	0,006	0,006

Mis à part l'alliage 718Plus, d'autres recherches, menées par Rolls-Royce principalement, se penchent sur des superalliages base nickel eutectiques  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$  à haute teneur en Nb, avec la phase  $\gamma'$  fournissant le durcissement par précipitation et la phase  $\delta$  fournissant un "durcissement composite" (des particules dures pour renforcer une matrice, sans grande cohérence à l'interface entre les particules et la matrice) [43].

Des alliages ternaires Ni-Al-Nb présentant une microstructure eutectique  $\gamma/\gamma'$ - $\delta$ , élaborés par solidification dirigée avaient été développés dans les années 1970-1980 pour les aubes de turbines des moteurs d'avion. Ils avaient de très bonnes propriétés mécaniques à haute température. Néanmoins, le désavantage majeur était la mauvaise cohésion de l'interface  $\delta/\gamma$ , impliquant une faible résistance en fatigue et une sensibilité accrue à la fissuration. La différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux phases rendait difficile son usage à haute température. Les recherches sur ces alliages avaient donc été abandonnées.

En revanche, les études ont récemment repris en élaborant ces alliages sous forme polycristalline pour les disques de turbine, sans solidification dirigée, ce qui pourrait pallier à certains problèmes qui étaient rencontrés en solidification dirigée. Ces alliages sont légers, ont une bonne stabilité microstructurale à des températures élevées et ne forment pas de phases TCP. Ils coûtent peu cher comparés à d'autres superalliages base nickel et ont une résistance spécifique plus élevée [40].

La séquence de solidification est la suivante : c'est d'abord une structure biphasée  $\gamma$ - $\delta$  qui se solidifie. La germination de la phase  $\gamma'$  dans la matrice  $\gamma$  se produit à l'état solide pendant le refroidissement. Étant donné que la phase  $\delta$  se forme pendant la solidification (phase primaire), sa dissolution est peu probable, ce qui résulte en une excellente stabilité de la microstructure  $\gamma$ - $\delta$ . Les phases TCP ont donc

peu de chance de se former (c'est en effet la dissolution de la phase  $\delta$  qui pourrait entraîner la formation des phases TCP). Ces résultats ont été prédits par les calculs thermodynamiques (TCN15) et prouvés expérimentalement [58].

D'autres études sur le développement de nouveaux superalliages base nickel se sont également penchées sur la morphologie compacte  $\gamma'$ - $\gamma''$  (avec des précipités de phases  $\gamma''$  qui se forment contre les faces des précipités de phase  $\gamma'$ ). Une telle morphologie ralentit la cinétique de mûrissement des précipités  $\gamma'$  et  $\gamma''$  et s'avère être la plus stable au cours de long temps d'exposition à haute température [18],[59].

Les recherches actuelles sur de nouvelles compositions de superalliages base nickel pour disques de turbine ont tendance à se focaliser sur l'utilisation des phases  $\eta$  et  $\delta$ , stables à plus haute température que les phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$ , comme phases durcissantes. La section suivante donne une vision globale des caractéristiques de ces deux phases qui sont reportées dans la littérature.

## 1.2. Les phases $\eta$ et $\delta$ dans la littérature

### 1.2.1. Deux phases souvent confondues l'une avec l'autre

Les phases  $\eta$  et  $\delta$  sont très souvent confondues l'une avec l'autre dans les superalliages base nickel. L'exemple le plus marquant est celui de l'alliage 718Plus où la phase  $\eta$  a longtemps été identifiée comme étant la phase  $\delta$  [60].

#### 1.2.1.1. Les similitudes entre les phases $\eta$ et $\delta$

Les phases  $\eta$  et  $\delta$  ont une séquence d'empilement et des paramètres de maille très proches (Tableau 1-7). Par exemple, le paramètre  $a$  des deux phases est similaire et le paramètre  $c$  de la phase  $\eta$  est égal au double du paramètre  $b$  de la phase  $\delta$ . De plus on les retrouve dans les superalliages base nickel avec la même morphologie (lattes ou plaquettes). Les relations d'orientation entre les phases  $\eta$  et  $\delta$  sont :  $(0001)\eta // (010)\delta$  et  $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta // [001]\delta$ . La similitude de réseau cristallin entre les deux phases est représentée sur la Figure 1-36.

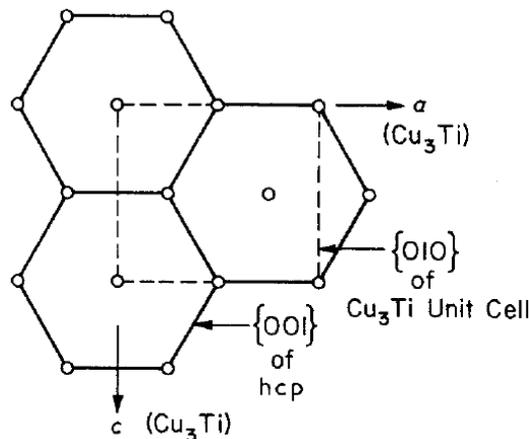


Figure 1-36 : Maille orthorhombique de la structure de  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ , qui est la structure type de la phase  $\delta$  (traits interrompus), décrite comme une maille ortho-hexagonale dans un réseau hexagonal (traits pleins). L'axe  $b$  de la maille orthorhombique est parallèle à l'axe  $c$  du réseau hexagonal qui est perpendiculaire au plan de la figure. [4]

Royer *et al.* [13] avaient mis en avant la difficulté pour différencier la phase  $\delta$  de la phase  $\eta$  car la maille orthorhombique de la phase  $\delta$ , avec pour vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ , peut être décrite comme un empilement pseudo-hexagonal de vecteurs  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{C}$  de la maille de la phase  $\eta$  avec les changements d'axes suivants :

$$\begin{aligned}\vec{a} &= 2\vec{A} \\ \vec{b} &= \vec{C} \\ \vec{c} &= \vec{A} + 2\vec{B}\end{aligned}$$

Tableau 1-7 : Paramètres de maille des phases  $\eta$  et  $\delta$  (à température ambiante) [3]

$\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$	$\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$
$a = 5,101 \text{ \AA}$	$a = 5,114 \text{ \AA}$
$c = 8,307 \text{ \AA}$	$b = 4,244 \text{ \AA}$
	$c = 4,538 \text{ \AA}$

Dans l'alliage ATI Allvac 718Plus, la nature des précipités aux joints de grains (Figure 1-15) a d'abord été identifiée comme phase  $\delta$  [60], puis une autre étude a reporté avoir trouvé la trace d'une phase hexagonale de composition  $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Nb})$  [61]. La difficulté de distinguer les phases  $\eta$  et  $\delta$  a été mentionnée nécessitant des analyses complémentaires pour les différencier [62]. Pickering *et al.* [63] ont réussi à mettre en évidence que la phase aux joints de grains était principalement la phase  $\eta$  avec quelques bandes de phase  $\delta$  dans les zones riches en Nb de la phase  $\eta$ , en quantité insuffisante pour qu'elle soit détectée au MET ou en DRX. Cette configuration permet d'accommoder les variations de composition locales dans la phase  $\eta$  (Figure 1-37). Le ratio entre les deux phases peut dépendre de l'histoire thermomécanique de l'alliage [64]. La présence de ces deux phases dans l'alliage 718Plus a également été confirmée par des analyses par DRX [65].

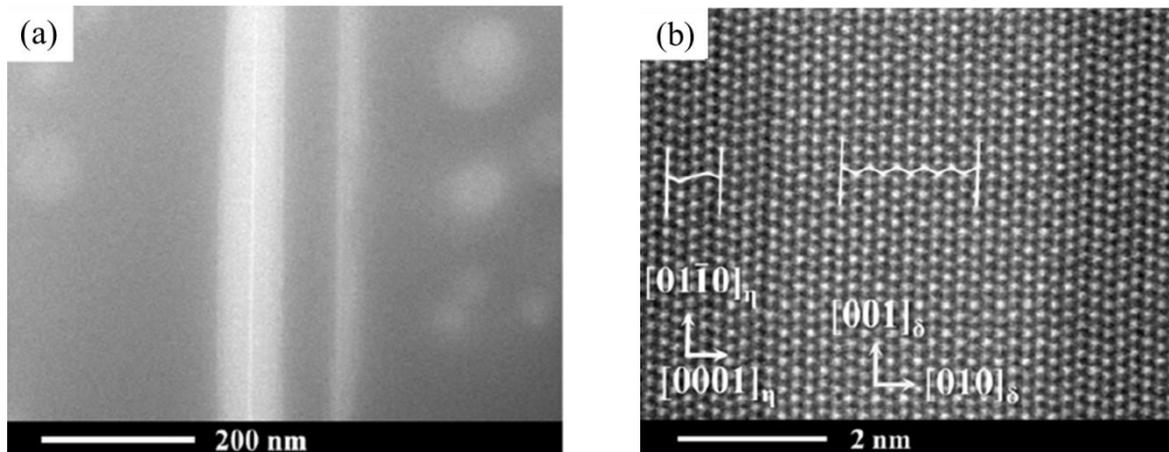


Figure 1-37 : Alliage 718Plus après revenu : (a) latte de phase  $\eta$ - $\text{Ni}_3\text{AlNb}$ ; la très fine bande au contraste le plus clair correspond à la phase  $\delta$ - $\text{Ni}_3\text{Nb}$  (MET-HAADF); et (b) empilement ABAB correspondant à la phase  $\delta$ , placée "en sandwich" entre deux régions de phase  $\eta$  (MET-HAADF haute résolution) [63]

La formation de  $\delta$  dans  $\eta$  est déclenchée par une modulation dans la composition chimique de la phase  $\eta$ . L'énergie d'interface entre les deux phases  $\eta$  et  $\delta$  est suffisamment faible pour qu'elles puissent croître en parallèle sous forme de lamelles tout en conservant leurs caractéristiques chimiques propres [65].

### 1.2.1.2. Les critères pour différencier les phases $\eta$ et $\delta$

Même si les phases  $\eta$  et  $\delta$  sont difficiles à distinguer l'une de l'autre, elles sont parfois différenciables par leur composition chimique. La phase  $\delta$  est en effet plus chargée en éléments lourds. Il a été montré, par exemple, qu'elle peut contenir moins de 2 % at. d'Al et environ 16 % at. de Nb (complétée avec du Ti et du Cr pour atteindre 25 %), tandis que la phase  $\eta$  contient jusqu'à 8 % at. d'Al et 8 % at. de Nb (également complétée avec du Ti et du Cr) [40]. Néanmoins, la différenciation des phases  $\eta$  et  $\delta$  en comparant leur composition chimique est uniquement possible sans ambiguïté quand elles sont toutes les deux présentes dans l'alliage et quand l'alliage ne contient pas de phases supplémentaires (comme des carbures ou des phases TCP).

Cette différence en composition a aussi été utilisée pour distinguer les bandes de phases  $\delta$  dans les lattes de phase  $\eta$  dans l'alliage 718Plus (Figure 1-38). On voit clairement que le Nb se concentre dans les bandes de phase  $\delta$  tandis que l'Al et le Ti se trouvent dans la phase  $\eta$  [65].

Les phases  $\eta$  et  $\delta$  peuvent adopter toutes les deux la même morphologie en forme de latte mais la phase  $\delta$  peut également avoir une morphologie plus globulaire qui n'est jamais rencontrée pour la phase  $\eta$ . Une différence de morphologie entre les précipités de ces deux phases a été mise en évidence par une attaque chimique conduisant à la dissolution profonde de la matrice (Figure 1-39). La phase  $\eta$  apparaît sous forme de plaquettes très fines, tandis que la phase  $\delta$  apparaît sous forme de réseau

interconnecté de plaquettes à grand rapport longueur/largeur. Les plaquettes de la phase  $\eta$  sont plus fines et moins nettes que celles de la phase  $\delta$  et elles semblent se regrouper pour former des colonies. La phase  $\eta$  se forme d'abord sous forme d'aiguilles qui coalescent pour former des feuilletts, ce qui rend ses extrémités effilées ou en dents de scie [40].

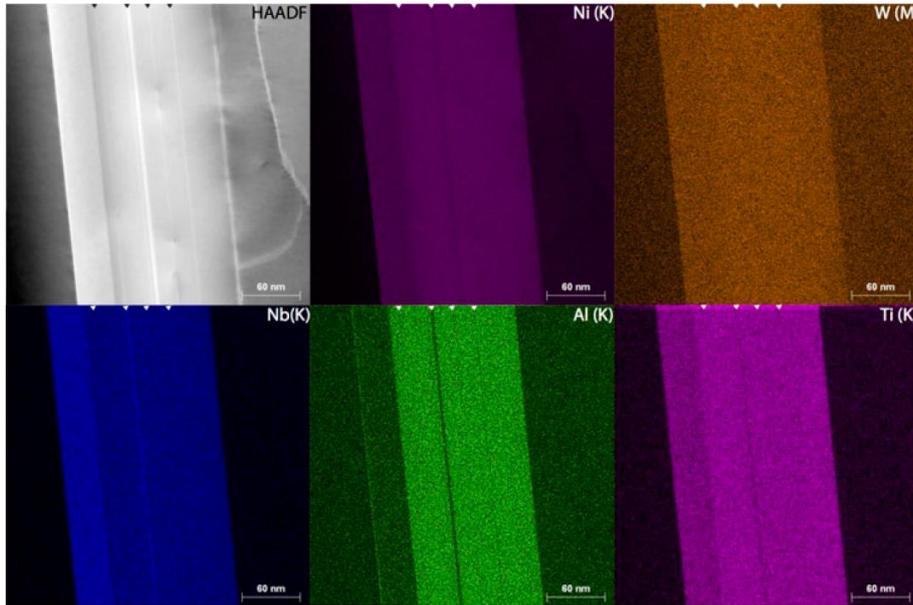


Figure 1-38 : Image HAADF (MET) et cartographies élémentaires (EDS-MET) d'une latte de phase  $\eta$  contenant de fines bandes de phase  $\delta$  dans l'alliage 718Plus [65]

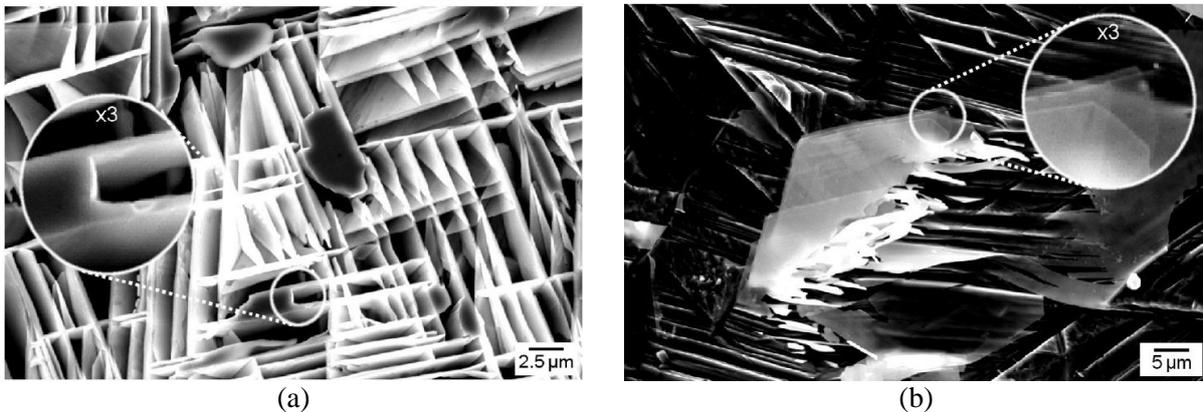


Figure 1-39 : Morphologie de précipités révélés par une attaque chimique profonde :  
 (a) la phase  $\delta$  dans un alliage Ni-10Cr-6Al-6Nb-3Ta-1Mo-0,5W  
 (b) la phase  $\eta$  dans un alliage Ni-10Cr-6Al-6Nb-3Ti-1Mo-0,5W [40]

Notons tout de même que la différenciation des phases  $\eta$  et  $\delta$  en utilisant uniquement leur morphologie reste propice à confusion.

La différenciation des phases  $\eta$  et  $\delta$  de manière certaine consiste en une identification exacte de la structure cristalline des phases par des méthodes, par exemple, de diffraction électronique en microscopie électronique en transmission ou de diffraction des rayons X, qui réclament quand même une bonne connaissance de la cristallographie de ce type de phases.

## 1.2.2. Le comportement mécanique des alliages contenant les phases $\eta$ et $\delta$

Dans l'alliage Inconel 718, la phase  $\delta$  empêche la migration des joints de grains et permet ainsi d'atteindre de bonnes propriétés mécaniques d'une part en empêchant le grossissement des grains au cours des traitements thermiques, ce qui assure une limite d'élasticité élevée, d'autre part en limitant le glissement aux joints de grains en fluage à haute température. Les précipités de phase  $\delta$  sont difficiles à déformer et l'interface  $\gamma/\delta$  est parfaitement cohérente. Aucune fissure n'est observée à travers les précipités [28].

Dans des alliages Ni-Al-Nb-Cr-Ta, la déformation plastique de la phase  $\delta$ , dans la continuité de la déformation de la matrice  $\gamma$ , a été mise en évidence à la suite d'un essai de fluage à 760 °C sous 560 MPa (Figure 1-40) [43].

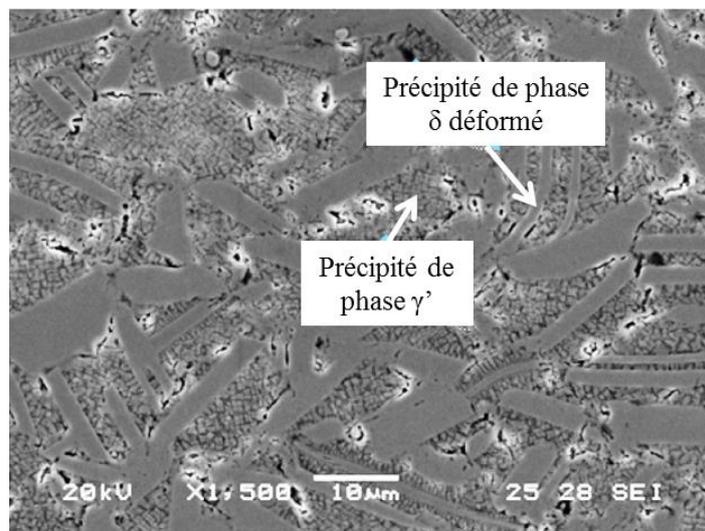


Figure 1-40 : Microstructure d'un alliage Ni-Al-Nb-Cr-Ta après un essai de fluage à 760 °C sous 560 MPa révélant la déformation plastique de l'alliage : une déformation des précipités de phase  $\delta$  (gros précipités lamellaires au contraste gris) est observée (MEB). La matrice apparaît en contraste noir et les précipités de phase  $\gamma'$  apparaissent en contraste gris entre les gros précipités lamellaires de phase  $\delta$ . [43]

Cependant, une autre étude a montré, lors d'essais de compression sur des alliages contenant la phase  $\delta$ , que deux formes distinctes de dommage sont observées : de la cavitation et de la décohésion à l'interface  $\delta/\gamma$  [58]. La coalescence des microcavités entraîne ensuite la rupture finale de l'échantillon [66].

Des recherches sur l'alliage Inconel 718 ont également montré que les précipités de phase  $\delta$  se déforment pendant un essai de compression (Figure 1-41(a)). Mais la plupart des précipités perdent leur relation d'orientation avec la matrice, deviennent instables et se dissolvent. Une globularisation de la phase  $\delta$  a lieu pendant la déformation à cause de la rupture des lattes et de la dissolution des précipités (Figure 1-41(b)) [67].

Dans l'alliage 718Plus, la présence de la phase  $\eta$ -Ni<sub>6</sub>AlNb n'a pas de conséquences néfastes sur les propriétés en rupture. Contrairement à ce que la morphologie lamellaire laisserait penser, les fissures ne s'amorcent pas au niveau de cette phase. Elle a même tendance à se déformer avec la matrice (Figure 1-42) [61]. De plus, la présence de la phase  $\eta$ -Ni<sub>6</sub>AlNb est bénéfique pour stopper la propagation de fissures [23] ; elle est également connue pour améliorer la résistance en fluage de l'alliage [22].

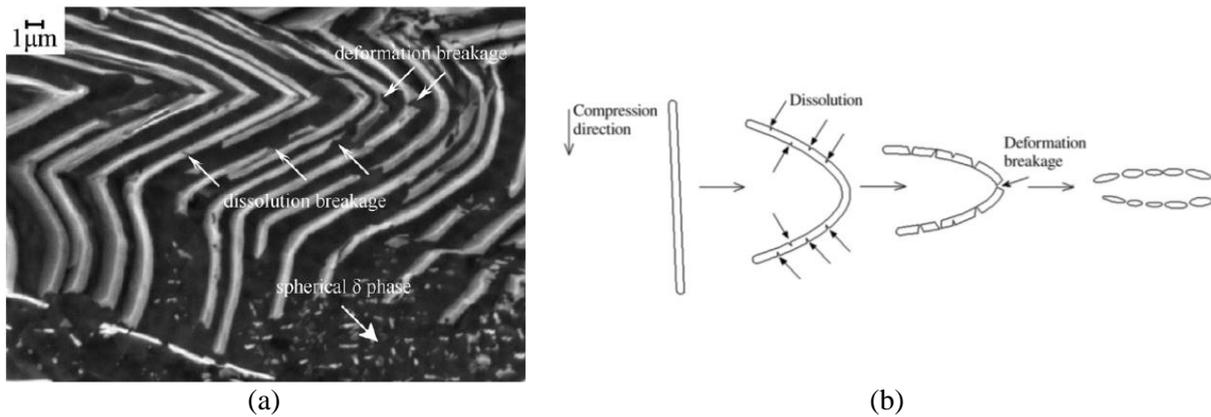


Figure 1-41 : (a) Morphologie de la phase  $\delta$  après un essai de compression à 950 °C et une vitesse de déformation de 0,005  $\text{s}^{-1}$  dans l'alliage Inconel 718 traité thermiquement à 900 °C pendant 32 h (MEB) et (b) schéma explicatif de la globularisation des précipités en forme de latte de la phase  $\delta$  [67]

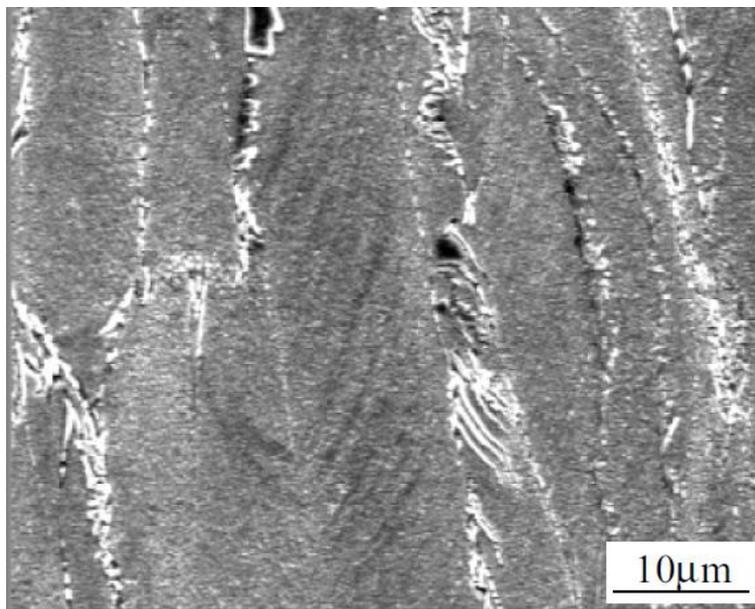


Figure 1-42 : Précipités lamellaires de la phase  $\eta$  (contraste clair) qui se déforme avec la matrice dans l'alliage 718Plus [61]

De même, la formation de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti dans l'alliage Inconel 740 à 750 °C (environ 3% en fraction volumique) n'est pas nécessairement néfaste pour la ductilité et la résistance au fluage de l'alliage sur le long terme. La résistance à la propagation de fissures augmente quand les précipités de phase  $\eta$  croissent avec un fort angle par rapport au plan du joint de grains. Ils deviennent alors un obstacle au glissement des joints de grains et empêchent la croissance des cavités (Figure 1-43). En revanche, les propriétés se dégradent quand les précipités de phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti forment un film continu le long des joints de grains [68], et quand les lattes croissent en intragranulaire aux dépens de la phase  $\gamma'$  [69]. Dans l'alliage AEREX350, la précipitation de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti aux joints de grains s'est également révélée bénéfique pour la résistance mécanique de l'alliage à haute température [70]. Mais, comme pour l'Inconel 740, les propriétés mécaniques de cet alliage se détériorent dès que la précipitation de la phase  $\eta$  commence à s'étendre en intragranulaire [71].

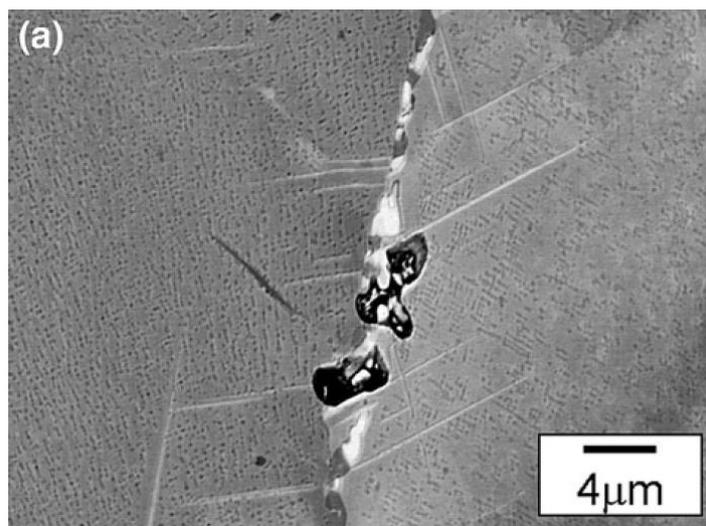


Figure 1-43 : Exemple de cavités arrêtées par des précipités de phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti perpendiculaires aux joints de grains dans l'alliage Inconel 740 après un essai de fluage à 750 °C (MEB-BSE) [68]

La précipitation de la phase  $\eta$  aux joints de grains entraîne des joints de grains dentelés dont chaque dent résulte de la croissance d'un précipité depuis le grain voisin. Ce type de microstructure est bénéfique pour les propriétés mécaniques. Deux types de joints de grains dentelés existent. Lorsque la densité de précipités de phase  $\eta$  aux joints de grains est élevée, ils entraînent une dentelure avec des marches (Figure 1-44(a)), des paquets de lattes forment les dents du joint de grain. Lorsque la densité de précipités de phase  $\eta$  aux joints de grains est faible, on observe une dentelure "ponctuelle" (Figure 1-44(b)), c'est-à-dire qu'une seule latte entraîne une dent du joint de grains [57].

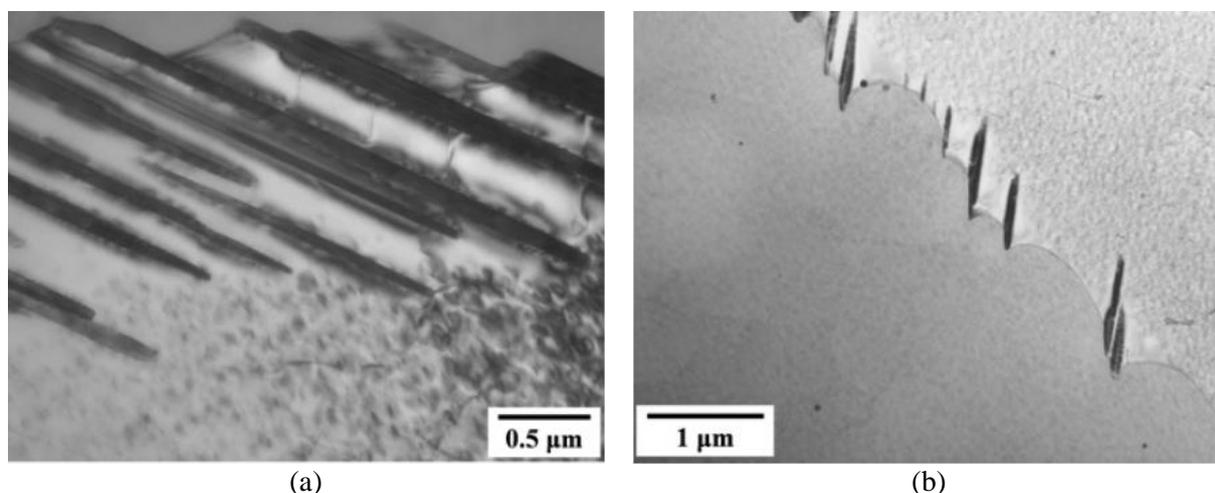


Figure 1-44 : Joints de grains dentelés dans l'alliage ATI Allvac 718Plus suite à la précipitation de la phase  $\eta$  après revenu pendant 4 h à 840 °C : (a) Dentelure par marche et (b) dentelure par point (MET – champ clair) [63]

La phase  $\eta$  peut donc avoir un effet positif sur certaines propriétés de l'alliage, mais la germination et la croissance de la phase  $\eta$  aux joints de grains associées à sa précipitation en intragranulaire entraîne une diminution de la ténacité [72]. De plus, les concentrations de contraintes qui se créent à la pointe des précipités au cours de sollicitations mécaniques peuvent provoquer l'amorçage d'une fissure [3]. Dans l'alliage expérimental MP3 développé par Safran, l'Onera et le Centre des Matériaux de Mines ParisTech, la précipitation de la phase  $\eta$  au-dessus de 700 °C entraîne une chute drastique de la résistance en traction à haute température (Figure 1-45) [1].

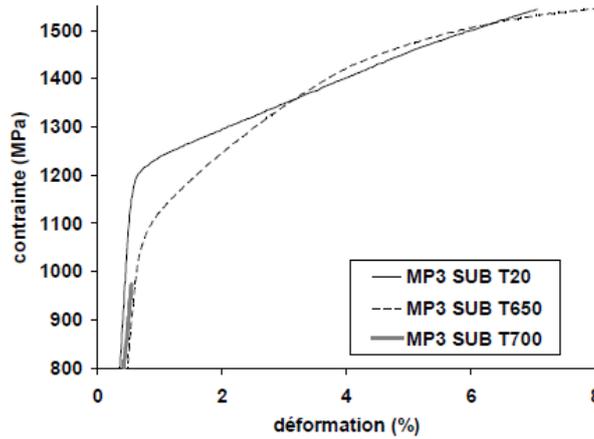


Figure 1-45 : Courbes de traction de l'alliage MP3 après traitement subsolvus, à 20 °C, 650 °C et 700 °C [1]

L'effet de la phase  $\eta$  sur les propriétés mécaniques dépend donc de sa fraction volumique, de sa morphologie et de sa localisation : une petite quantité aux joints de grains avec une morphologie lamellaire et distribuée de façon homogène est bénéfique pour les propriétés mécaniques [64].

Des essais de compression réalisés sur des alliages ternaires Ni-Al-Nb ou quaternaires Ni-Al-Nb-Cr, contenant soit un mélange de phase  $\eta$  et  $\delta$ , soit seulement de la phase  $\eta$  ont montré que les précipités de phase  $\delta$  se fracturent pendant la déformation, alors que la phase  $\eta$  se déforme plastiquement sans fissuration (Figure 1-46).

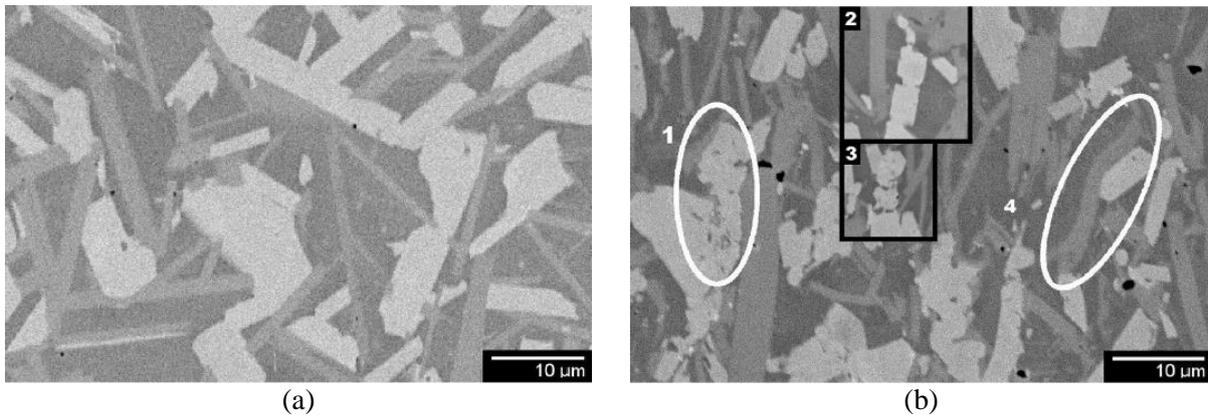


Figure 1-46 : Microstructure de l'alliage RCH49 (a) après le compactage isostatique à chaud (CIC) (phase  $\delta$  = plaquettes au contraste gris clair, phase  $\eta$  = lattes au contraste gris foncé) et (b) après déformation en compression à 1080 °C et  $0,01 \text{ s}^{-1}$ . Les zones 1, 2 et 3 montrent les précipités de phase  $\delta$  craquelés et la zone 4 montre une latte de phase  $\eta$  déformée [73].

L'alliage présentant la résistance mécanique la plus élevée en compression à haute température (1160 °C) est le seul alliage sans phase  $\delta$  (seule la phase  $\eta$  a précipité dans la matrice). Malgré le phénomène de cavitation et de décohesion, aucune des lattes de phase  $\eta$  n'est fissurée et elles se sont déformées avec la matrice (Figure 1-47).

Dans tous les alliages où les deux phases sont présentes, la croissance des lattes de phase  $\eta$  est bloquée par la présence des précipités de phase  $\delta$ . Dans l'alliage sans phase  $\delta$ , les lattes de phase  $\eta$  sont libres de croître pendant la déformation à chaud et s'étendent donc dans plusieurs grains en créant un réseau interconnecté, ce qui limite le glissement et la rotation des joints de grains [73].

La phase  $\delta$  se comporte donc comme un précipité rigide et fragile, contrairement à la phase  $\eta$ , qui ne présente pas de fissures. La phase  $\delta$  assure alors plutôt un durcissement par renforcement composite

(équivalent à celui apporté par des renforts dans une matrice), différent du durcissement de précipitation assuré par la phase  $\eta$  [73].

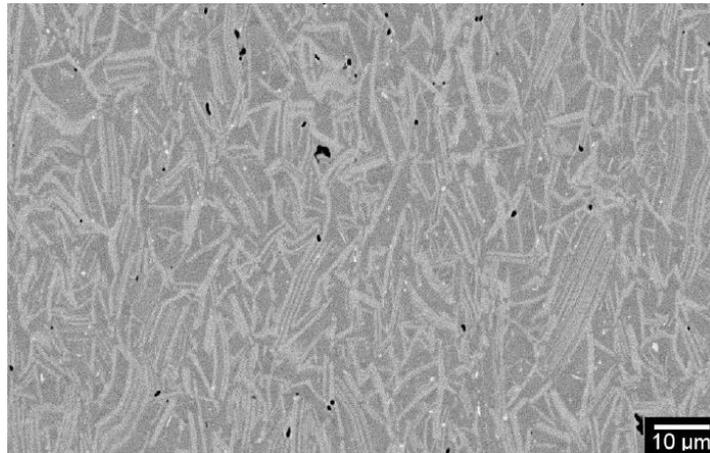


Figure 1-47 : Microstructure de l'alliage LN8 après une déformation en compression à 1080 °C et  $0,01 \text{ s}^{-1}$  montrant les cavitations et la décohésion à l'interface des précipités de phase  $\eta$  [73]

### 1.2.3. La stabilité en composition des phases $\eta$ et $\delta$

Dans le système binaire Ni-Ta, dont le diagramme d'équilibre est présenté sur la Figure 1-48, la phase de composition  $\text{Ni}_3\text{Ta}$  a une structure orthorhombique de type  $\text{D0a}$  correspondant à la phase  $\delta$  [74]. Le Ta est donc un élément stabilisateur de la phase  $\delta$ .

Dans le système binaire Ni-Nb (Figure 1-49), la phase de composition  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  a également une structure orthorhombique, ce qui signifie que le Nb, comme le Ta, est un stabilisateur de la phase  $\delta$ .

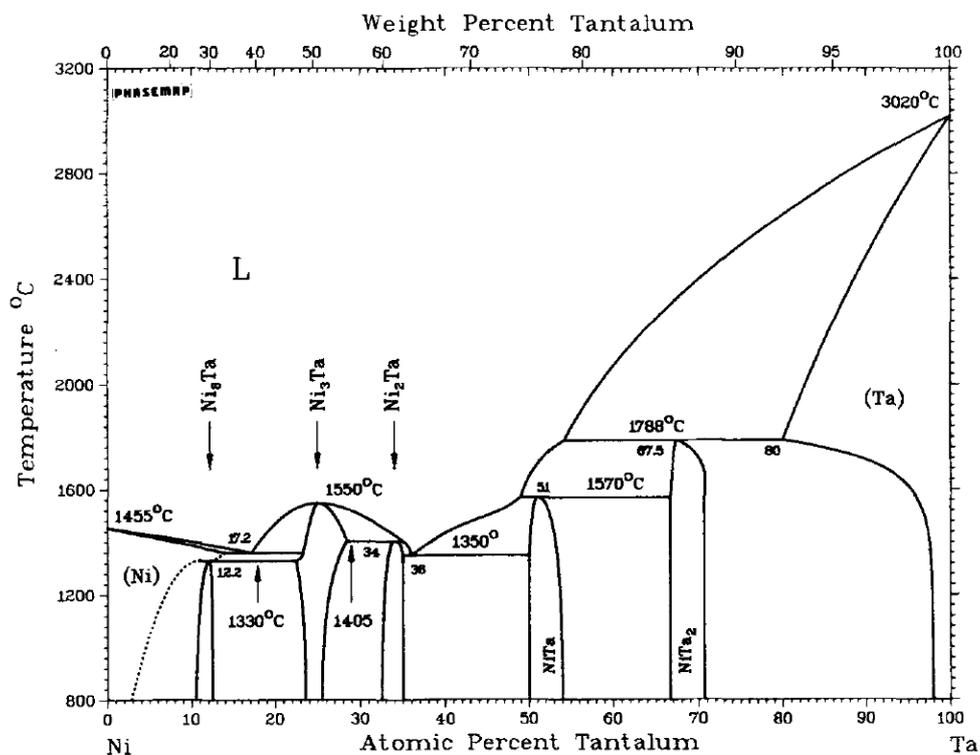


Figure 1-48 : Diagramme de phases du système binaire Ni-Ta [74]

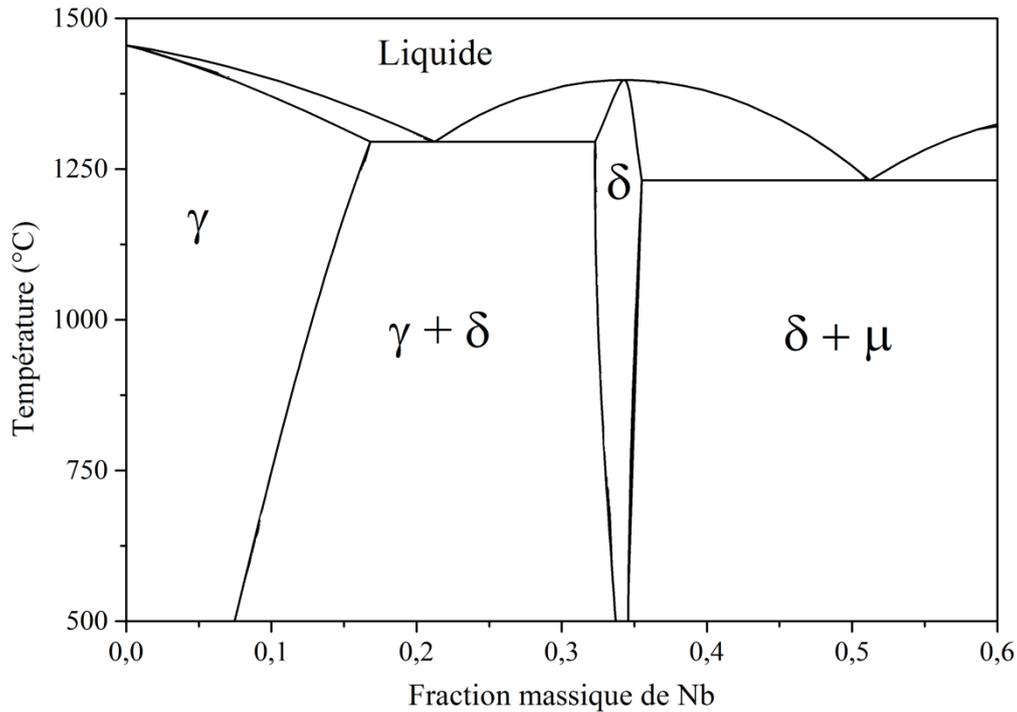


Figure 1-49: Diagramme de phases du système binaire Ni-Nb (calculé avec Thermo-Calc)

Dans un système  $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{Ta}$  la région monophasée  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  s'étend jusqu'à 35 % mol. de  $\text{Ni}_3\text{Ta}$ . Au-delà, suite à la saturation de la phase  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  en Ta, une phase de composition  $\text{Ni}_6\text{TaAl}$  précipite en plus de la phase  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  [75]. La phase  $\text{Ni}_6\text{TaAl}$  a une structure hexagonale correspondant à la structure de la phase  $\eta$ - $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . L'alliage à 50 % mol.  $\text{Ni}_3\text{Al}$  – 50 % mol.  $\text{Ni}_3\text{Ta}$  est monophasé  $\eta$ - $\text{Ni}_6\text{TaAl}$ . Si on augmente encore la teneur en  $\text{Ni}_3\text{Ta}$ , on repasse dans une région biphasée. Le Ta est un élément qui peut donc aussi favoriser la phase  $\eta$  en présence d'Al. La phase  $\eta$ - $\text{Ni}_6\text{TaAl}$  est extrêmement fragile et sa température de fusion est d'environ 1530 °C (déterminée par thermographie sans contact) [75]. Une autre étude sur ce système  $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{Ta}$  précise que le composé intermédiaire est  $\eta$ - $\text{Ni}_3(\text{Al}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})$  avec les atomes d'Al et de Ta situés aléatoirement sur les sites du Ti de la phase  $\eta$ - $\text{Ni}_3\text{Ti}$  [76].

Dans un système  $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{Nb}$ , la formation d'un eutectique  $\gamma'$ - $\delta$  a été observée mais aucun composé stoechiométrique du même type que  $\eta$ - $\text{Ni}_6\text{TaAl}$  n'a été rapporté [75]. Cependant, une phase de structure hexagonale s'est formée lors de refroidissements rapides, donc hors équilibre. Cette phase a une composition type  $\text{Ni}_3(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$  avec les atomes Al et Nb distribués aléatoirement sur les sites du Ti. En DRX, les raies de surstructures qui seraient la preuve de l'existence d'un ordre atomique partiel dans la phase  $\eta$ - $\text{Ni}_3\text{Ti}$  ne sont pas observées. Mais l'analogie avec la phase  $\eta$ - $\text{Ni}_3(\text{Al}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})$  observée dans le système  $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{Ta}$  suggère qu'il s'agit bien d'une phase de type  $\eta$ - $\text{Ni}_3\text{Ti}$  [76].

Des sections isothermes à 1250 °C des diagrammes de phases des systèmes Ni-Al-Ti (Figure 1-50(a)) et Ni-Al-Ta (Figure 1-50(b)) indiquent des domaines de stabilité en composition très limités pour les phases  $\eta$ - $\text{Ni}_3\text{Ti}$  et  $\delta$ - $\text{Ni}_3\text{Ta}$ . Il est important de noter que la phase  $\pi$  du diagramme Ni-Al-Ta, correspond à la phase  $\eta$ - $\text{Ni}_3(\text{Al}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})$ . En suivant la droite isoplèthe à 75 % at. de Ni sur le diagramme ternaire Ni-Al-Ti de la Figure 1-50(a), on observe qu'on passe du domaine de la phase  $\gamma'$  à celui de la phase  $\eta$  en augmentant le Ti et en diminuant l'Al. Si l'on procède de même sur le diagramme ternaire Ni-Al-Ta de la Figure 1-50(b), on passe du domaine de la phase  $\gamma'$  à celui de la phase  $\delta$  en augmentant le Ta et en diminuant l'Al, avec un passage par le domaine de la phase  $\pi$  (donc  $\eta$ - $\text{Ni}_3(\text{Al}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})$ ). Cette phase  $\pi$  (ou  $\eta$ ) n'a pas son équivalent dans le système ternaire Ni-Al-Nb à l'équilibre, bien qu'il soit proche du système Ni-Al-Ta. La même étude montre que les phases  $\eta$  et  $\delta$  peuvent contenir d'autres éléments que Nb, Ta et Ti, comme le Co, le W ou le Cr [8].

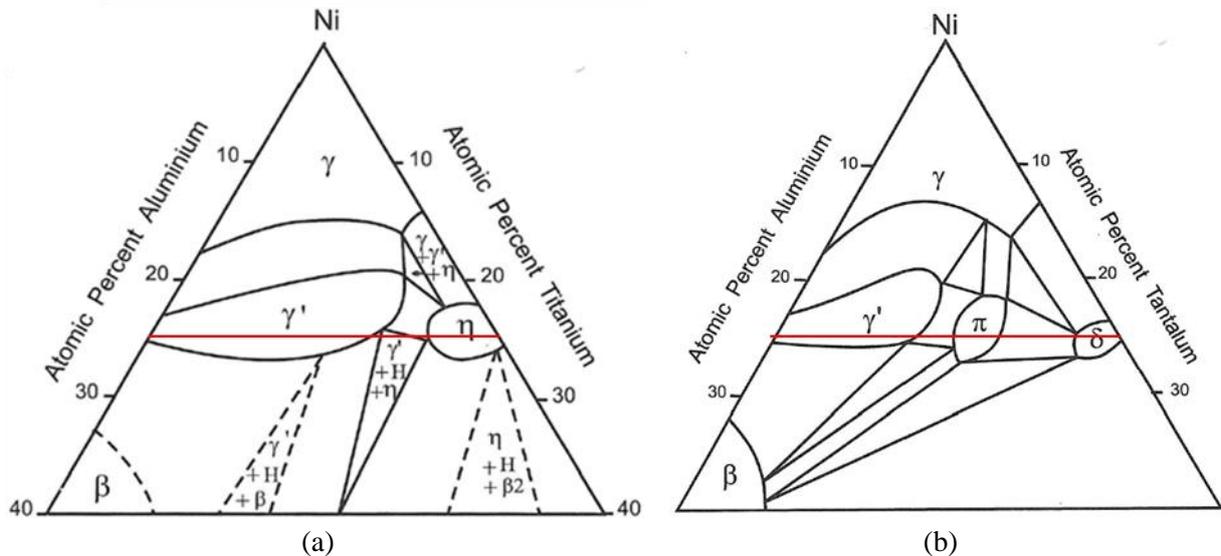


Figure 1-50 : Sections isothermes à 1250 °C du diagramme de phases (a) Ni-Al-Ti et (b) Ni-Al-Ta [8]. L'isoplèthe à 75 % de Ni apparaît en rouge.

Environ 2/3 des atomes d'Al dans la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al peuvent être substitués par du Ti sans engendrer de transformation de phase. Dans la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti, c'est environ 1/3 des atomes de Ti qui peuvent être substitués par du Nb ou du Ta sans que cela modifie la structure hexagonale de la phase [77]. Lorsque la teneur en Nb ou en Ta devient trop élevée, comme dans Ni<sub>3</sub>(Ti<sub>0,25</sub>Nb<sub>0,75</sub>) ou Ni<sub>3</sub>(Ti<sub>0,35</sub>Nb<sub>0,65</sub>), la structure devient orthorhombique [77].

La solubilité du Co dans  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti est plus élevée que celle du Fe. On peut aller jusqu'à une composition (Ni<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>)<sub>3</sub>Ti avec du Co mais seulement jusqu'à (Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>)<sub>3</sub>Ti avec du Fe avant d'observer des changements de structures cristallographiques des phases précipitées [77].

Le remplacement total du Nb par du Ta dans l'alliage Inconel 718 coulé engendre la formation d'une phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta aciculaire dans les zones interdendritiques avec une distribution fine de précipités de phase  $\gamma''$  [78],[79]. Ainsi, en présence de Ta, la présence de Fe et l'absence d'Al semble favoriser la phase  $\delta$  (et la phase  $\gamma''$  à basse température) plutôt que la phase  $\eta$ .

Dans des alliages ternaires Ni-Ta-Cr, c'est également la phase orthorhombique  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta qui se forme à haute température (avec une température de solvus entre 1250 et 1270 °C) et la phase tétragonale  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Ta, entre 650 et 800 °C (qui se transforme en phase  $\delta$  stable). Il est difficile de former les phases  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb et  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta dans les systèmes binaires Ni-Nb et Ni-Ta car la barrière de germination pour leur formation est très haute. Or, alors que l'ajout de 2 % wt. de Cr au système binaire Ni-Ta n'affecte pas beaucoup la microstructure, l'ajout de 10 % wt. de Cr provoque une forte précipitation de la phase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Ta à basse température. L'ajout de Cr semble donc favoriser la phase  $\gamma''$  (ou en tout cas accélérer sa cinétique de précipitation) et donc la phase  $\delta$  [80].

Un des premiers critères énoncés dans les années 1990 pour la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  indique que si la somme Ti+Nb+Ta est supérieure à la teneur en Al (% wt.), la formation de la phase  $\eta$  est favorisée par rapport à celle de la phase  $\gamma'$  [32]. Il faut une teneur minimale Ti+Nb+Ta d'environ 2 % wt. pour former la phase  $\eta$ . Les éléments tels que Hf, Ti, Nb et Ta se retrouvent préférentiellement dans la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti, au contraire des éléments Co, Mo, Cr et W :

- Hf : 10-15X (X signifie que la teneur en Hf dans la phase  $\eta$  est 10 à 15 fois supérieure à la teneur présente dans l'alliage)
- Ti : 1,9-3,7X
- Nb : 1,8-3,1X
- Ta 1,3-2,1X
- Al et Ni : neutres
- Co : 0,5-0,85X

- Mo : 0,2-0,4X
- Cr : 0,1-0,4X
- W : 0,1X (presque totalement rejeté de la phase  $\eta$ )

Une augmentation de la teneur en C peut éventuellement minimiser la formation de la phase  $\eta$ , tandis que les éléments Zr, Si et P peuvent la favoriser [32].

Des critères pour la formation de la phase  $\delta$  en utilisant la composition nominale de l'alliage ont été également proposés. Par exemple, l'augmentation des ratios (Al+Ti)/Nb et Al/Ti a pour effet une augmentation de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  et une diminution de celle de la phase  $\delta$  (même si la teneur en Nb dans l'alliage augmente également) [81]. En effet, la solubilité de l'Al dans la phase  $\delta$  est très faible [58], alors que le Nb favorise la phase  $\delta$  [73]. Les deux éléments Ta et Nb stabilisent la phase  $\delta$ , mais l'augmentation du ratio Ta/Nb cause une augmentation de la fraction volumique de phase  $\gamma$  primaire dans l'eutectique  $\gamma$ - $\delta$ . D'autres effets sont attendus pour une augmentation du ratio Ta/Nb encore plus importante [82].

La phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti peut contenir les éléments Co, Al et Cr et peut se trouver sous la forme  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Nb<sub>0,5</sub>(Al,Ti)<sub>0,5</sub> dans l'alliage ATI Allvac 718Plus [40].

Même si des recherches antérieures avait conclu que la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Al<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub> ne présentait pas d'ordre particulier sur les sites du Ti, une étude plus récente sur la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Nb<sub>0,5</sub>(Al,Ti)<sub>0,5</sub> dans l'alliage ATI Allvac 718Plus suggère que les atomes de Nb se situent sur les sites 2a du Ti et les atomes d'Al se situent sur les sites 2c du Ti (Figure 1-51).

Les clichés de diffraction de la phase  $\eta$  dans cet alliage sont comparés aux simulations des clichés de diffraction correspondant respectivement à la phase  $\delta$ , à la phase  $\eta$  désordonnée et à la phase  $\eta$  ordonnée obtenus à l'aide des logiciels CrystalMaker et SingleCrystal combinés (Figure 1-52). Cette comparaison montre que la phase  $\eta$  ordonnée est présente dans l'alliage ATI Allvac 718Plus. De plus, des images réalisées en HAADF en haute résolution en MET ont également montré que la phase  $\eta$  était ordonnée sur les sites du Ti (Figure 1-53).

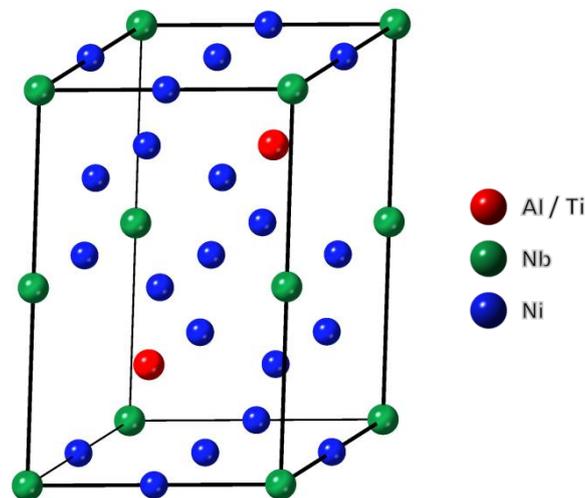


Figure 1-51 : Maille hexagonale de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Nb<sub>0,5</sub>(Al,Ti)<sub>0,5</sub> ordonnée sur les sites du Ti

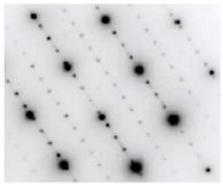
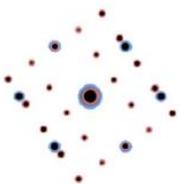
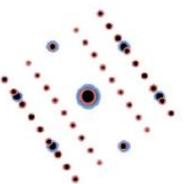
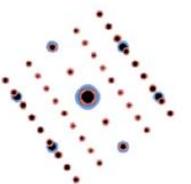
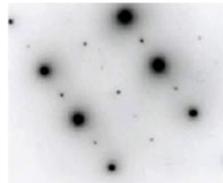
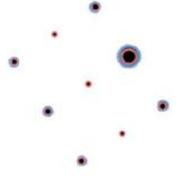
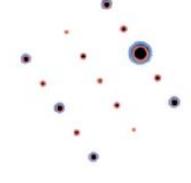
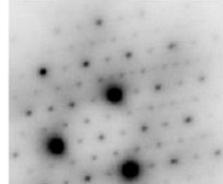
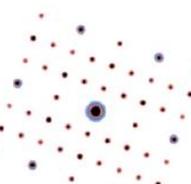
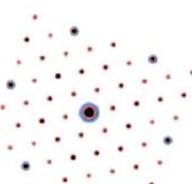
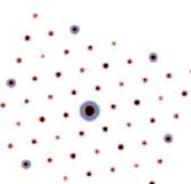
Experimental SADPs	$D0_a \delta$	Simulated SADPs $D0_{24} \eta$ unordered	$D0_{24} \eta$ ordered
			
$[1\bar{1}0]_{\gamma} + \text{precipitate}$	$[1\bar{1}0]_{\gamma} + [100]_{\delta}$	$[1\bar{1}0]_{\gamma} + [2\bar{1}10]_{\eta}$	$[1\bar{1}0]_{\gamma} + [2\bar{1}10]_{\eta}$
			
$[1\bar{2}1]_{\gamma} + \text{precipitate}$	$[1\bar{2}1]_{\gamma} + [30\bar{2}]_{\delta}^*$	$[1\bar{2}1]_{\gamma} + [10\bar{1}0]_{\eta}$	$[1\bar{2}1]_{\gamma} + [10\bar{1}0]_{\eta}$
			
$[1\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} + \text{precipitate}$	$[1\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} + [010]_{\delta}$	$[1\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} + [0001]_{\eta}$	$[1\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} + [0001]_{\eta}$

Figure 1-52 : Clichés de diffraction expérimentaux de la phase  $\eta$  (dans des zones avec  $\gamma$  et  $\gamma'$ ) comparés aux clichés de diffraction simulés de la phase  $\delta$ , de la phase  $\eta$  désordonnée et de la phase  $\eta$  ordonnée (simulations avec CrystalMaker et SingleCrystal) [63]

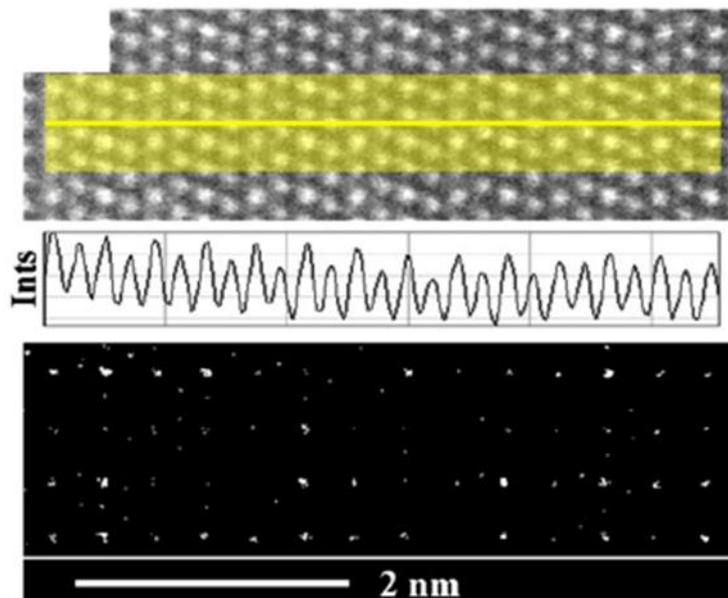


Figure 1-53 : Analyse en HAADF en haute résolution au MET de la phase  $\eta$ - $\text{Ni}_3\text{Nb}_{0.5}(\text{Al,Ti})_{0.5}$  démontrant un motif variant de façon ordonnée entre signal élevé et signal faible le long de l'axe  $[0001]_{\eta}$ . L'intensité du signal est proportionnelle au numéro atomique. L'image du bas montre la preuve d'un sous-réseau d'éléments lourds dans cette phase. [63]

La stabilité en composition des phases  $\eta$  et  $\delta$  a été analysée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans un système  $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}-\text{Ni}_3\text{Ti}$  [83]. Sur la Figure 1-54, on voit que la forme la plus stable pour le composé  $\text{Ni}_6\text{NbAl}_{1-x}\text{Ti}_x$  est la phase  $\eta$  avec une mise en ordre des atomes de Nb et Al/Ti sur les sites du Ti.

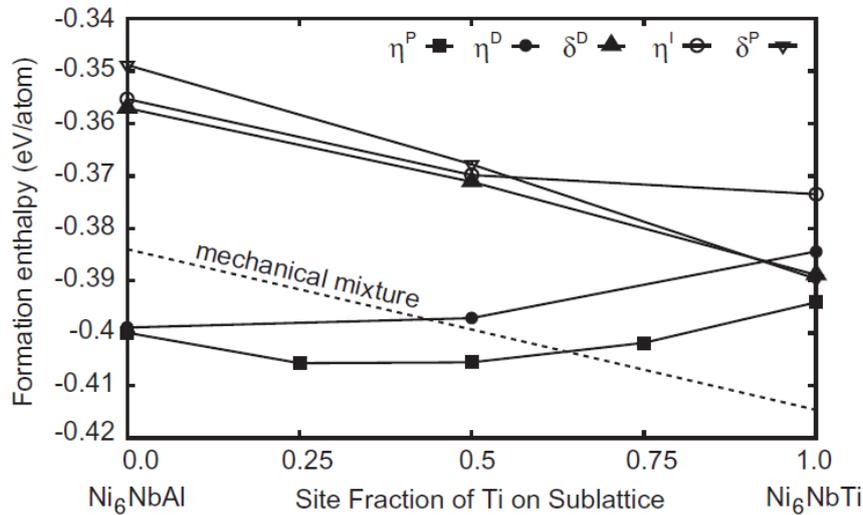


Figure 1-54 : Enthalpies de formation du composé  $\text{Ni}_6\text{NbAl}_{1-x}\text{Ti}_x$  en fonction de la teneur en Ti pour différentes structures cristallines.  $\eta^P$  = partiellement ordonnée (Nb sur les sites 2a et Al/Ti sur les sites 2c) ;  $\eta^D$  = désordonnée ;  $\delta^D$  = désordonnée ;  $\delta^P$  = partiellement ordonnée ;  $\eta^I$  = mise en ordre inversée (Nb sur les sites 2c et Al/Ti sur les sites 2a) ; Mechanical mixture =  $\text{Ni}_3\text{Nb} + \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Ni}_3\text{Ti}$ . [83]

Cependant, à haute teneur en Ti (quand il n'y a pas d'Al), cette phase a une stabilité similaire à celle de la phase  $\delta$  (ordonnée ou pas) et c'est plutôt le mélange de  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb} + \eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$  (mechanical mixture) qui est le plus stable. À l'inverse, sans Ti, les deux phases  $\eta$  ordonnée et désordonnée sont aussi stables l'une que l'autre, ce qui implique donc que le Ti est nécessaire pour stabiliser la phase  $\eta$  ordonnée et expliquerait les conclusions divergentes ultérieures sur l'hypothétique mise en ordre dans les phases  $\eta\text{-Ni}_3\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$  et  $\eta\text{-Ni}_3\text{Nb}_{0,5}(\text{Al},\text{Ti})_{0,5}$ . Les calculs montrent également que la mise en ordre inversée dans la phase  $\eta$  est impossible et que, contrairement à la phase  $\eta$ , la phase  $\delta$  désordonnée est plus stable que la phase  $\delta$  ordonnée [83].

Plus récemment, de nouveaux critères en composition pour la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$  ont été proposés [40].

Le premier critère permet de déterminer si l'alliage aura une microstructure  $\gamma\text{-}\gamma'$ -( $\delta$  et/ou  $\eta$ ) ou  $\gamma\text{-}\gamma'$  (Figure 1-55) :

- $\text{Al}/(\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti}) < 0,85$  (% at.)  $\rightarrow$  l'alliage aura une microstructure  $\gamma\text{-}\gamma'$ -( $\delta$  et/ou  $\eta$ )
- $\text{Al}/(\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti}) > 0,85$  (% at.)  $\rightarrow$  l'alliage aura une microstructure  $\gamma\text{-}\gamma'$

Le deuxième critère permet de déterminer laquelle des deux phases  $\delta$  ou  $\eta$  se formera préférentiellement dans l'alliage, dans le cas où le premier critère prédit une microstructure  $\gamma\text{-}\gamma'$ -( $\delta$  et/ou  $\eta$ ) (Figure 1-56) :

- $(\text{Nb} + \text{Ta})/(\text{Al} + \text{Ti}) > 1$  (% at.)  $\rightarrow$  précipitation de  $\delta$
- $(\text{Nb} + \text{Ta})/(\text{Al} + \text{Ti}) < 1$  (% at.)  $\rightarrow$  précipitation de  $\eta$
- $(\text{Nb} + \text{Ta})/(\text{Al} + \text{Ti}) \approx 1$  (% at.)  $\rightarrow$  la microstructure pourra présenter à la fois  $\eta$  et  $\delta$ .

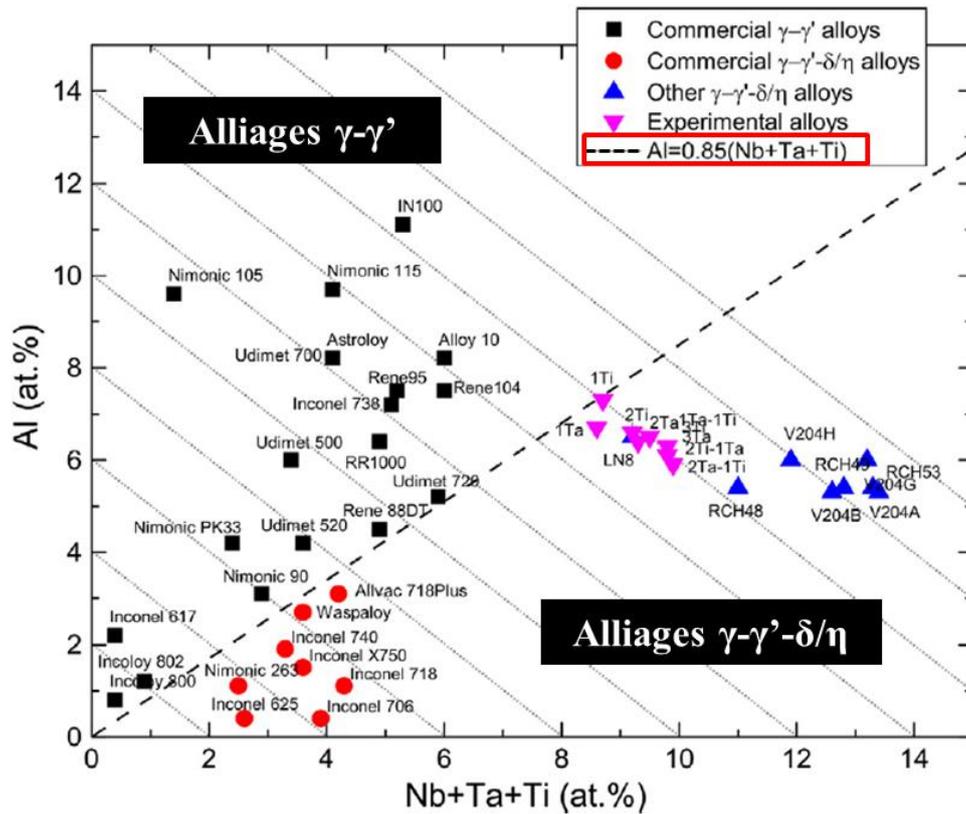


Figure 1-55 : Phases attendues dans les superalliages base nickel, en fonction du ratio  $Al/(Nb+Ta+Ti)=0,85$  (en trait pointillé) qui détermine la limite entre le domaine  $\gamma-\gamma'$  et le domaine  $\gamma-\gamma'-\eta/\delta$  [40]

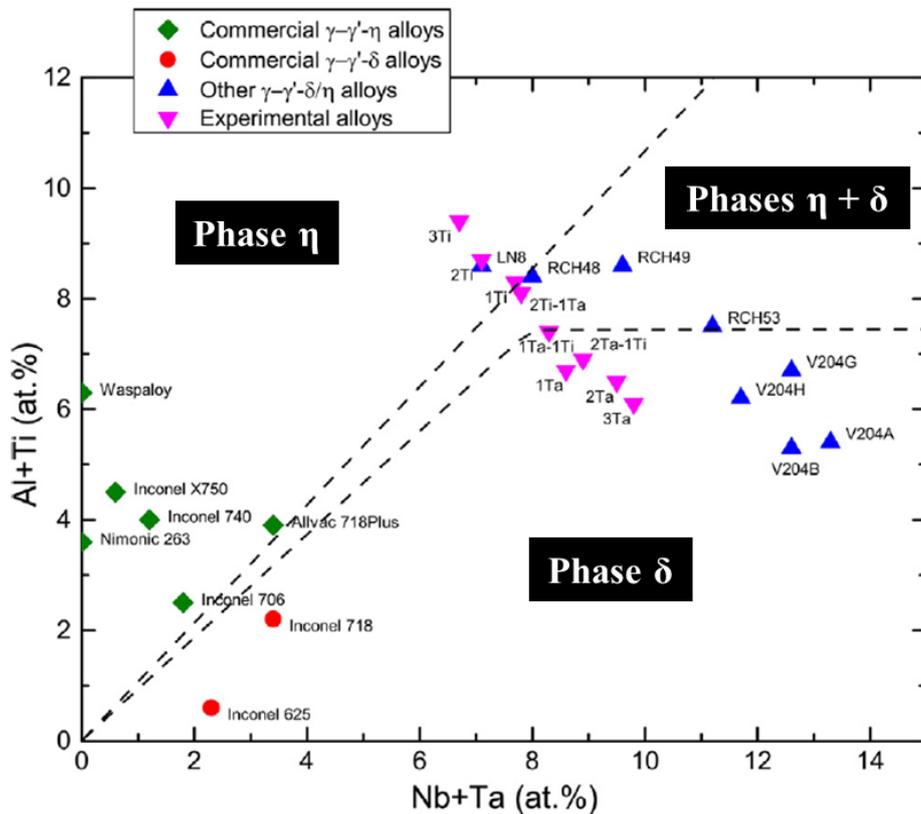


Figure 1-56 : Phase(s) attendue(s) dans les superalliages base nickel, en fonction du ratio  $(Nb+Ta)/(Al+Ti)$  (en trait pointillé) qui détermine la limite entre les domaines  $\eta$ ,  $\delta$  et  $\eta + \delta$  [40]

D'autres éléments chimiques peuvent avoir un effet sur la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Par exemple, il semblerait que les éléments Cr, Mo et W augmentent la fraction volumique de la phase  $\delta$  primaire dans des alliages eutectiques  $\gamma/\gamma'$ - $\delta$  [84].

De plus, d'autres paramètres que la composition chimique peuvent influencer la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Par exemple, la taille de grains peut influencer la cinétique de précipitation de la phase  $\delta$  [85]. Notons également que la fraction volumique de phase  $\delta$  est plus importante dans les alliages coulés et forgés que dans les alliages élaborés par métallurgie des poudres, ce qui révèle que le choix de l'élaboration joue également un rôle [59]. Ces paramètres supplémentaires ne seront pas pris en considération dans cette étude sur la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

### 1.3. Conclusion du chapitre

Le Tableau 1-8 récapitule l'effet principal que chaque élément d'alliage a sur la microstructure et les propriétés des superalliages base nickel. Il résume également l'effet que ces éléments peuvent avoir sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Tableau 1-8 : Récapitulatif sur l'effet principal de chaque élément sur les superalliages base nickel polycristallins et leur effet potentiel sur les phases  $\eta$  et  $\delta$

Élément	Effet principal dans l'alliage	Effet potentiel sur les phases $\eta$ et $\delta$
<b>Co</b>	Diminution de l'énergie de faute d'empilement dans la phase $\gamma$ (amélioration des propriétés en fluage)	Favorise la précipitation des phases $\eta$ et $\delta$ , augmentation de la température de solvus de la phase $\delta$
<b>Cr</b>	Formation d'une barrière protectrice contre l'oxydation et la corrosion à chaud	Augmentation de la fraction volumique de la phase $\delta$
<b>Mo et W</b>	Renforcement de la matrice $\gamma$ par effet de solution solide	Augmentation de la fraction volumique de la phase $\delta$
<b>Fe</b>	Renforcement de la matrice $\gamma$ par effet de solution solide, remplacement du Co pour diminuer les coûts	Favorise la précipitation des phases $\eta$ et $\delta$
<b>Al</b>	Formation des précipités de phase $\gamma'$	Peut participer à la formation de la phase $\eta$ -Ni <sub>3</sub> (Nb,Al)
<b>Ti</b>	Durcissement de la phase $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al	Stabilisateur principal de la phase $\eta$ -Ni <sub>3</sub> Ti
<b>Nb</b>	Renforcement de la matrice $\gamma$ et des précipités de phase $\gamma'$ , formation de la phase $\gamma''$ -Ni <sub>3</sub> Nb	Stabilisateur principal des phases $\eta$ et $\delta$
<b>Ta</b>	Peu utilisé dans les superalliages base nickel polycristallins, améliore certaines propriétés mécaniques comme le temps à rupture en fluage	Stabilisateur principal des phases $\eta$ et $\delta$
<b>C, B et Zr</b>	Amélioration de la cohésion des joints de grains, formation des carbures / borures pour empêcher le glissement des joints de grains	Limitation de la formation des phases $\eta$ et $\delta$
<b>Hf</b>	Effet bénéfique en agissant aux joints de grains	Favorise la précipitation des phases $\eta$

La littérature récente montre que certains développements de nouveaux superalliages base nickel se dirigent vers l'utilisation des phases  $\eta$  et  $\delta$ , stables à plus haute température que les phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$ . De nombreuses données sur les phases  $\eta$  et  $\delta$  sont déjà disponibles dans la littérature. Cependant, les domaines de stabilité en composition et en température de ces deux phases sont encore mal définis et leurs structures cristallographiques sont souvent confondues. Les alliages à haute teneur en Ta, par exemple, sont peu explorés, ce qui se traduit par un manque d'information sur les phases de type  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta ou  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al). Des logiciels de calculs thermodynamiques et des critères en composition existent déjà pour prédire la formation de ces phases, mais ils sont souvent en désaccord sur la nature des phases prédites du fait du manque de données thermodynamiques sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Or il est nécessaire de maîtriser la stabilité de ces deux phases afin de pouvoir les utiliser dans d'éventuels futurs superalliages base nickel. Cette étude a donc pour but d'affiner les connaissances sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ , en matière de cristallographie et de stabilité en composition et en température.

# Chapitre 2

## Démarche de l'étude et définition des compositions expérimentales

<b>2.1.</b>	<b>Choix des compositions expérimentales.....</b>	<b>58</b>
2.1.1.	Alloy E.....	59
2.1.2.	LCdM.....	62
2.1.3.	VCdM.....	65
2.1.4.	Alliages modèles à base fixe : BFTa et BFNbTa.....	69
2.1.4.1.	Compositions dérivées de l'alliage BFTa.....	70
2.1.4.2.	Composition dérivée de l'alliage BFNbTa.....	72
2.1.5.	Compositions des phases prédites par Thermo-Calc.....	72
2.1.6.	Hypothèses sur la nature des phases susceptibles de précipiter.....	75
<b>2.2.</b>	<b>Élaboration.....</b>	<b>76</b>
<b>2.3.</b>	<b>Méthodologie de caractérisation.....</b>	<b>78</b>
2.3.1.	Étape de remise en solution / homogénéisation des alliages.....	78
2.3.2.	Homogénéité chimique.....	83
2.3.3.	Morphologie et distribution spatiale des précipités.....	85
2.3.4.	Détermination de la nature et de la composition des phases.....	85
2.3.5.	Température de solvus et fraction volumique des phases : DRX Haute Énergie.....	85
2.3.5.1.	Dispositif expérimental.....	86
2.3.5.2.	Cycles thermiques appliqués.....	88
2.3.5.3.	Croissance de grains pendant les expériences avec chauffage <i>in situ</i> .....	88
<b>2.4.</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>92</b>

Les données recueillies dans les différentes publications et brevets ont permis de mettre en place une démarche, présentée dans ce chapitre, pour le choix des compositions chimiques des alliages expérimentaux destinés à l'étude des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Cette démarche se fonde sur l'analyse de la bibliographie et sur la modélisation par calcul thermodynamique à l'aide du logiciel Thermo-Calc de la nature des phases en présence en fonction de la composition de l'alliage et de la température.

Sont ensuite présentées les méthodes choisies pour l'étude de ces alliages, depuis l'élaboration, les traitements thermiques de remise en solution et de revenu, jusqu'aux différentes observations et analyses réalisées pour chaque alliage.

## 2.1. Choix des compositions expérimentales

Les compositions d'alliages expérimentaux pour la présente étude ont été choisies en fonction des données déjà disponibles dans la bibliographie et des calculs thermodynamiques. Il a été volontairement décidé de travailler sur des compositions d'alliages simplifiées en éliminant les éléments chimiques qui mènent à la formation de précipités de phases autres que les phases  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ ,  $\eta$  et  $\delta$  qui rendent les analyses plus compliquées (notamment les phases TCP et les carbures / borures). L'idéal est de travailler sur des microstructures  $\gamma$ - $\gamma'$ -( $\eta/\delta$ ). Ces alliages étant des alliages modèles, aucun essai mécanique n'a été réalisé au cours de cette étude. La connaissance des domaines de stabilité et de la cristallographie de ces phases est une étape nécessaire avant une étude plus axée sur les propriétés mécaniques.

Les éléments mineurs comme le C, le B et le Zr, responsables de la formation des carbures et des borures, ont été écartés ainsi que des éléments comme le Mo ou le W, souvent présents à hauteur de 1 ou 2 % at., produisant le durcissement de la phase  $\gamma$  par effet de solution solide mais responsables également de la formation des précipités de phases TCP. Les superalliages base nickel conventionnels contiennent en général une teneur élevée (> 10 % at.) en Co et en Cr, ainsi que de l'Al, élément indispensable pour la précipitation de la phase  $\gamma'$ . Ces trois éléments ont donc été conservés dans les compositions des alliages expérimentaux.

Des simulations de l'évolution des fractions volumiques à l'équilibre avec la température en fonction de la composition chimique de l'alliage ont été réalisées avec le logiciel Thermo-Calc, un logiciel de calculs thermodynamiques qui permet de prédire les phases stables et métastables en présence, leurs fractions volumiques, leurs températures de solvus et leurs compositions. Tous les calculs thermodynamiques présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec la base de données TCNI7, associée à Thermo-Calc [86]. Elle contient toutes les phases connues des superalliages avec un panel de 28 éléments chimiques. Des calculs thermodynamiques ainsi réalisés permettent d'estimer l'effet de la composition chimique sur l'équilibre des phases.

En premier lieu, la méthode générale de simplification des alliages est testée avec l'Alloy E, un alliage breveté par General Electric [87]. L'Alloy E du brevet a donc été élaboré ainsi qu'un Alloy E simplifié, appelé Alloy E modèle, où certains éléments, jugés non nécessaires à l'étude, sont retirés de la composition. La comparaison entre ces deux alliages permet d'observer les différences microstructurales entre une composition industrielle et une composition simplifiée et de tester la fiabilité des calculs thermodynamiques.

À la suite de cela, deux alliages dérivés de compositions existantes, le LN8 et le V204H de Rolls-Royce, ont été élaborés, en suivant la même méthode de simplification des alliages que pour l'Alloy E. La composition dérivée du LN8 est supposée former la phase  $\eta$ , tandis que celle dérivée du V204H est supposée former la phase  $\delta$ . Ces alliages permettent une première étude de la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$  tout en affinant les méthodes de différenciation de ces deux phases.

Pour finir, une série d'alliages a été conçue dans le but d'étudier la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans des alliages à haute teneur en Ta, un domaine peu exploré dans les superalliages base nickel polycristallins. Dans la littérature, la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta a déjà été observée dans des systèmes binaires Ni-Ta, des systèmes ternaires Ni-Ta-Cr et dans des superalliages riches en Fe et pauvre en Al (Chapitre 1). La phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al) n'a, quant à elle, jamais été observée dans des superalliages base

nickel mais plutôt dans des systèmes ternaires Ni-Ta-Al. Les alliages BFTa et BFNbTa, riche en Ta (et Nb pour le BFNbTa) et en Al, explorent justement la limite entre les phases  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta (ou Ni<sub>3</sub>Nb) et  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al).

Pour tous les critères en composition pour la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  définis dans la littérature, les ratios se basent uniquement sur les éléments Nb, Ta, Ti et Al. De ce fait, les dernières compositions, dérivés des alliages BFTa et BFNbTa, se basent sur des valeurs constantes en Nb, Ta et Al et c'est l'influence d'autres éléments (Mo, Cr, Co, Fe) sur la stabilité en composition des phases  $\eta$  et  $\delta$  qui est étudiée.

### 2.1.1. Alloy E

La première étape de cette étude est de tester la méthode de simplification des alliages sur l'Alloy E (Tableau 2-1), un alliage breveté par General Electric pour atteindre des propriétés meilleures que celles du René 104 et du René 88DT [87]. Cet alliage, d'après le brevet US20100303665 [87], est un alliage  $\gamma$ - $\gamma'$ , mais il n'y a pas d'information au sujet de la formation des phases  $\eta$  ou  $\delta$ . Or, les calculs thermodynamiques prédisent la formation de la phase  $\eta$ . Cet alliage permet donc également de tester la fiabilité des calculs thermodynamiques.

Tableau 2-1 : Composition chimique de l'Alloy E brevet [87]

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Hf	Zr
% wt.	50,9	12,1	18,0	2,9	2,8	3,2	3,1	5,1	1,4	0,052	0,026	0,39	0,054
% at.	51,2	13,8	18,0	2,1	1,0	6,8	4,0	1,8	0,82	0,17	0,14	0,15	0,04

D'après les calculs thermodynamiques, les phases qui peuvent se former dans cet alliage sont (Figure 2-1) :

- la phase liquide (à haute température) ;
- les phases « FCC\_L12 » qui, en fonction de la composition chimique, décrivent soit la phase  $\gamma$ , soit la phase  $\gamma'$ , soit des carbures ; pour savoir à laquelle de ces trois phases FCC\_L12 correspond, il suffit de vérifier la composition prédite par les calculs.
- la phase « MB2\_C32 » qui correspond aux borures de type MB<sub>2</sub> ;
- la phase « TAU » qui correspond à un type de borures différent du précédent ;
- la phase « MU\_PHASE » pour une phase TCP  $\mu$  ;
- la phase « Ni3Ti\_D024 » qui correspond à la phase d'intérêt  $\eta$ .

L'Alloy E brevet contient des éléments mineurs comme le Zr, le C, le B et le Hf. En général, ces éléments ségrègent aux joints de grains et forment des carbures ou des borures par exemple [2]. D'après les calculs thermodynamiques, supprimer ces éléments de l'alliage (en les remplaçant par du Ni) n'a que très peu d'effet sur l'évolution de la fraction volumique des phases (Figure 2-2(a)). Les carbures et les borures disparaissent, comme on pouvait s'y attendre.

Comme cela a été mentionné précédemment, il est également possible d'enlever les éléments tels que le W et le Mo ce qui permet d'éviter la formation de phases TCP (Figure 2-2(b)), indésirables pour la présente étude. De plus, le calcul d'équilibre des phases (Figure 2-2(b)) montre qu'en remplaçant le W et le Mo par du Ni on ne modifie pas significativement les fractions des phases  $\eta$  et  $\gamma'$  et seule la fraction de la matrice  $\gamma$  augmente.

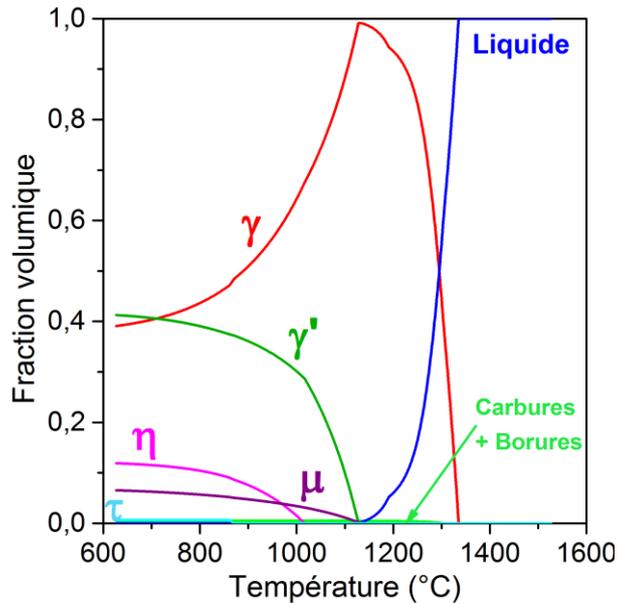


Figure 2-1 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'Alloy E brevet

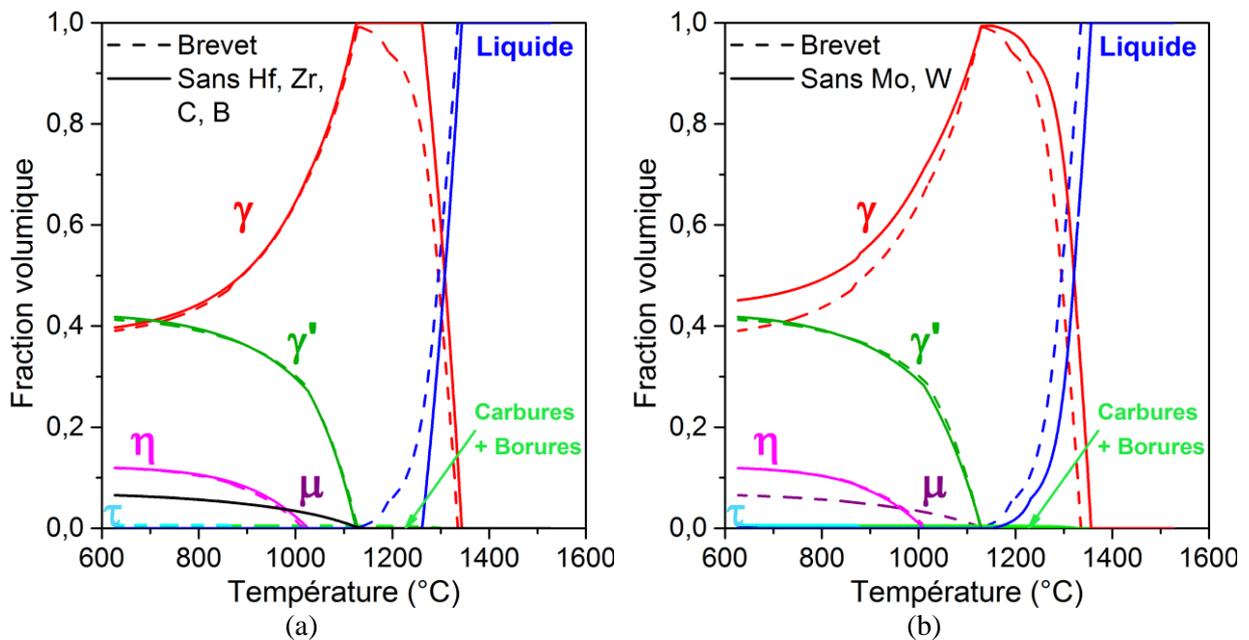


Figure 2-2 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'Alloy E brevet comparé à : (a) Alloy E sans Hf, C B et Zr et (b) Alloy E sans Mo et W

Ensuite, on constate que la suppression des éléments Co et Cr diminue fortement la fraction volumique de la phase  $\eta$ , voire la fait disparaître (Figure 2-3). Leurs teneurs ont donc été conservées identiques aux valeurs du brevet.

La composition chimique de l'alliage simplifié, appelé « Alloy E modèle », retenue pour l'étude expérimentale, est donnée dans le Tableau 2-2. Les éléments Mo, W, Zr, Hf, C et B ont été supprimés de l'Alloy E brevet et remplacés par du Ni. La comparaison des fractions des phases en fonction de la température issues des calculs thermodynamiques pour les deux alliages est présentée sur la Figure 2-4. On constate bien que l'Alloy E modèle est proche de l'Alloy E brevet en matière de fractions des

phases majeures  $\gamma$ ,  $\gamma'$  et  $\eta$  mais ne contient pas les phases mineures, telles que les carbures, les borures et les phases TCP.

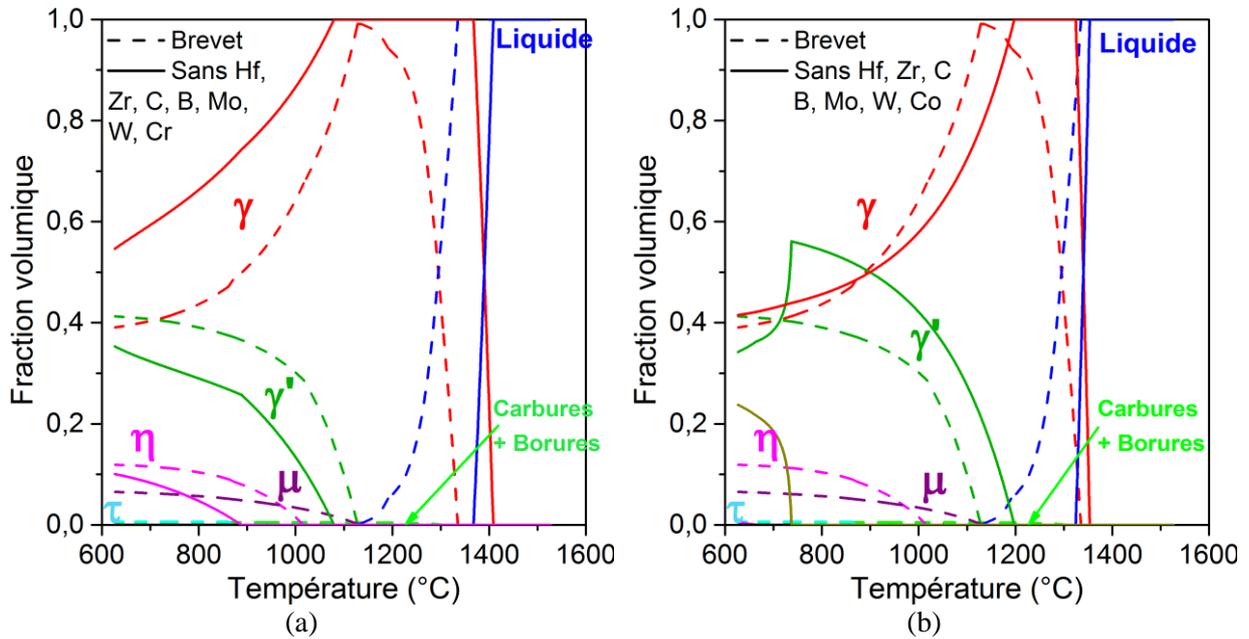


Figure 2-3 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'Alloy E brevet comparé à : (a) Alloy E sans Zr, Hf, C, B, Mo, W et Cr et (b) Alloy E sans Zr, Hf, C, B, Mo, W et Co

Tableau 2-2 : Composition chimique (% at.) de l'Alloy E brevet et de l'Alloy E modèle

Alliage	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Hf	Zr
Alloy E brevet	51,2	13,8	18,0	2,1	1,0	6,8	4,0	1,8	0,82	0,17	0,14	0,15	0,04
Alloy E modèle	54,8	13,8	18,0	-	-	6,8	4,0	1,8	0,8	-	-	-	-

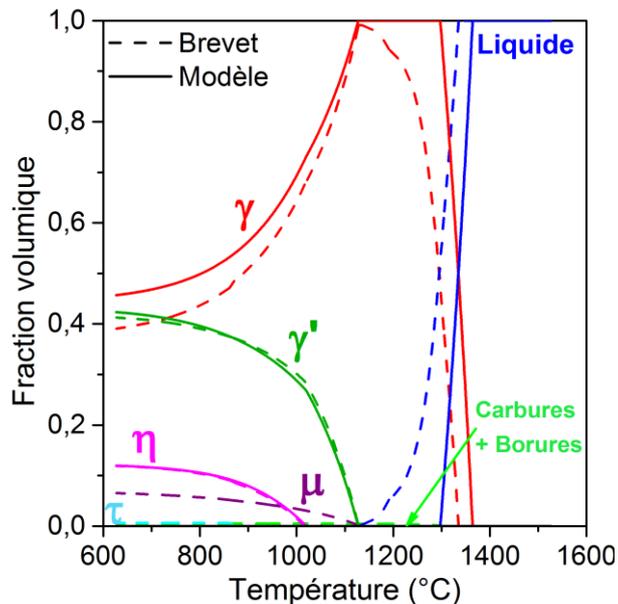


Figure 2-4 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'Alloy E brevet comparé à l'Alloy E modèle

Il est attendu que ces deux alliages présentent une microstructure similaire, aux phases TCP et carbures près. Les observations permettront de confirmer ou d'infirmer le fait que les éléments Mo, W, Zr, C, B et Hf n'ont pas d'influence sur la stabilité de la phase  $\eta$ , censée se former dans les deux alliages. Ils permettront de tirer les premières conclusions de l'étude, mais aussi de tester la fiabilité des calculs thermodynamiques et des critères empiriques de la bibliographie.

La seconde étape de l'étude est d'élaborer deux alliages dans lesquels se produira la précipitation, pour l'un, de la phase  $\eta$ , et pour l'autre, de la phase  $\delta$  afin de mieux appréhender les différences entre ces deux phases en matière de cristallographie, de composition et de morphologie. Une étude bibliographique a été réalisée pour déterminer les compositions les plus adaptées et elles ont ensuite été simplifiées à l'aide des calculs thermodynamiques. Ces deux alliages permettront également d'étoffer les données thermodynamiques au sujet de ces deux phases.

### 2.1.2. LCdM

L'alliage LN8 est un superalliage base nickel, breveté par Rolls-Royce (Tableau 2-3) [88] et étudié par Detrois *et al.* [73] dont un des objectifs est d'analyser la stabilité microstructurale de superalliages base nickel  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$ , impliquant l'étude de la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Cet alliage est susceptible de favoriser la précipitation de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Nb) (Figure 2-5).

Tableau 2-3 : Composition chimique de l'alliage LN8

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Zr
% wt.	70,5	8,7	-	1,5	1,5	2,9	1,7	4,5	8,6	0,03	0,02	0,05
% at.	73,0	10	-	0,95	0,5	6,3	2	1,5	5,5	0,15	0,08	0,03

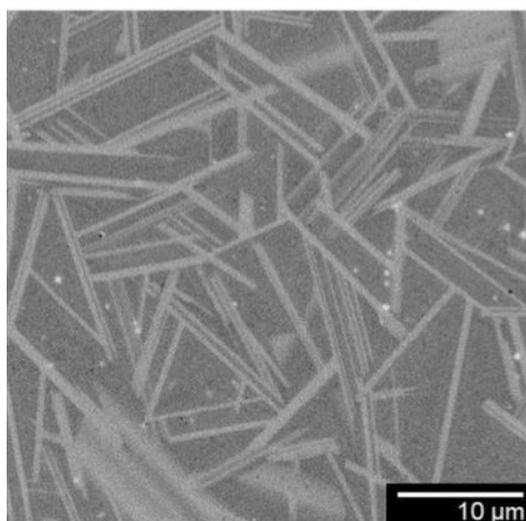


Figure 2-5 : Précipités de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Nb) observés dans la microstructure de l'alliage LN8 après compactage isostatique à chaud (CIC) [73]

Les calculs thermodynamiques réalisés avec la composition de l'alliage LN8 montrent que les phases susceptibles de se former dans cet alliage sont (Figure 2-6(a)) :

- la phase liquide (à haute température) ;
- les phases « FCC\_L12 » (soit la phase  $\gamma$ , soit la phase  $\gamma'$ , soit des carbures) ;
- les phases « MB2\_C32 » et « M2B\_TETR » qui correspondent aux borures de types MB<sub>2</sub> et M<sub>2</sub>B ;
- la phase « TAU » qui correspond également à un type de borures, différents des précédents ;
- la phase « M23C6 » qui correspond à des carbures ;

- la phase « P\_PHASE » pour la phase TCP P ;
- la phase « NI3TA\_D0A » qui correspond à la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta (ou  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb). Ce n'est donc pas la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Nb) (« NI3TI\_D024 » dans la base de données TCNI7) qui est prédite, alors que c'est elle qui est identifiée dans cet alliage par Detrois *et al.* [73].

Il y a donc une première incohérence entre les données bibliographiques [73],[88] et les simulations, qui reflète le besoin de compléter les bases de données sur la stabilité de ces phases en fonction de la composition.

Notons que les calculs thermodynamiques font apparaître deux phases  $\gamma'$  distinctes (Figure 2-6(a)) qui ne diffèrent que par des compositions légèrement différentes. La distinction faite, dans les calculs réalisés avec Thermo-Calc, entre deux phases correspondant métallurgiquement à une unique phase, a été conservée dans la présentation des résultats de ces calculs. Néanmoins, on remarque que la somme des fractions volumiques des deux phases  $\gamma'$  donnent une fraction volumique unique continue (Figure 2-6(b)).

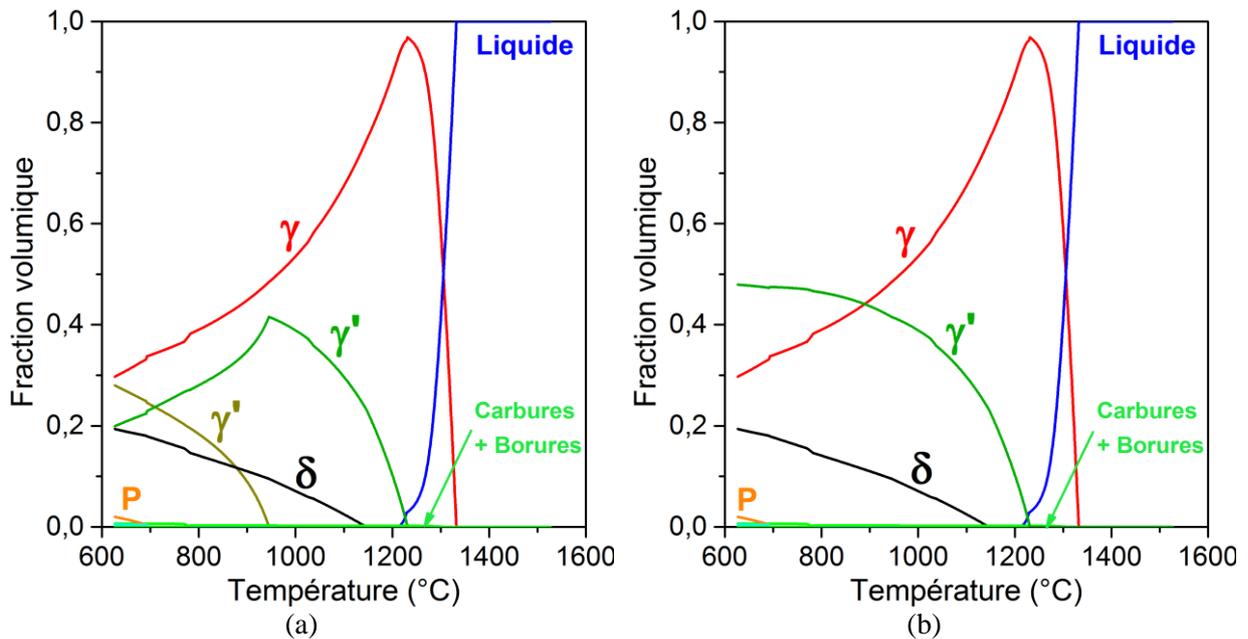


Figure 2-6 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température : (a) LN8 (brevet), données brutes ; (b) LN8 (brevet), sommes des fractions volumiques des deux phases  $\gamma'$

Dans l'alliage LN8, les éléments mineurs sont le Zr, le C et le B. D'après les calculs thermodynamiques, le remplacement de ces éléments par du Ni n'a pas d'effet notable sur les fractions volumiques des phases majeures (Figure 2-7) : seuls les carbures, les borures et la phase  $\tau$  disparaissent des résultats du calcul comme on pouvait s'y attendre.

Pour l'alliage LN8 comme pour l'Alloy E, il est possible de retirer de la composition les éléments lourds tels que le W et le Mo (Figure 2-8(a)). Supprimer le W et le Mo (en les remplaçant par du Ni) n'a pas d'effet notable sur les phases  $\delta$  et  $\gamma'$  (une légère diminution de la fraction volumique de la phase  $\delta$  est observée). Cependant, la phase P (phase TCP) disparaît au profit de la matrice  $\gamma$  ainsi que de certains borures.

L'alliage LN8 ne contient pas de Co. Cet élément étant habituellement inclus dans les compositions de superalliages polycristallins à des teneurs supérieures à 10 % at. pour leur assurer, entre autres, de bonnes propriétés en fluage [2], il a été décidé d'en ajouter 12 % at. à la place du Ni dans l'alliage LN8. La présence de Co fait apparaître la phase  $\eta$  (Figure 2-8(b)), et augmente la fraction volumique de la phase  $\delta$  pour des températures supérieures à 800 °C. Elle provoque également la diminution de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  au profit de la matrice  $\gamma$ . En revanche, l'éventuelle formation d'une

phase TCP de type  $\mu$  pourrait venir compliquer les différentes analyses, sa morphologie étant très proche de celle des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

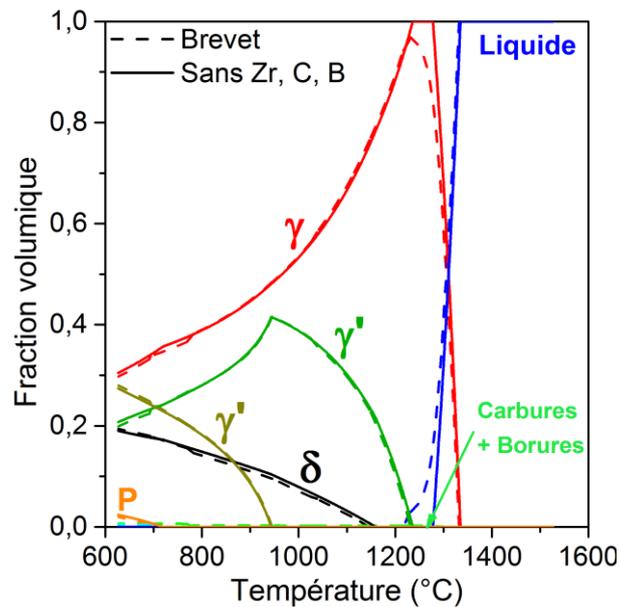


Figure 2-7 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage LN8 (brevet) comparé au LN8 sans Zr, C et B

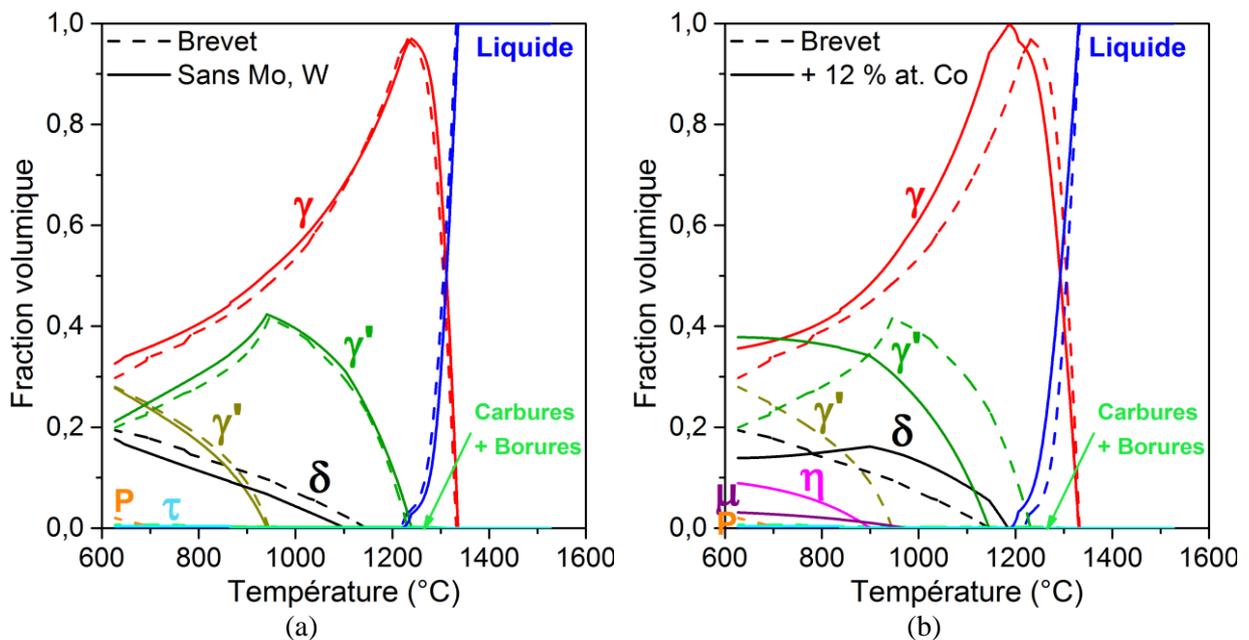


Figure 2-8 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage LN8 comparé à : (a) l'alliage LN8 sans Mo et W et (b) l'alliage LN8 avec le remplacement de 12 at.% de Ni par du Co

D'autres calculs d'équilibre des phases montrent que la suppression d'éléments, tels que le Cr, a trop d'effet sur l'évolution des fractions des phases  $\delta/\eta$  et a été jugée injustifiée pour la définition de la composition modèle.

La composition chimique de l'alliage LN8 simplifié, appelé LCdM, retenue pour l'étude expérimentale, est donnée dans le Tableau 2-4. Les éléments Mo, W, Zr, C et B ont été supprimés de l'alliage LN8 et remplacés par du Ni. L'élément Co a été substitué à du Ni à hauteur de 12 % at.

La comparaison de l'évolution de la fraction volumique des phases entre le LN8 et le LCdM est présentée sur la Figure 2-9. Le calcul thermodynamique prévoit la formation des deux phases d'intérêt  $\delta$  et  $\eta$  dans l'alliage LCdM.

Tableau 2-4 : Composition chimique (% at.) de l'alliage LN8 et de l'alliage LCdM

Alliage	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Zr
LN8	73,0	10,0	-	0,95	0,5	6,3	2,0	1,5	5,5	0,15	0,08	0,03
LCdM	62,7	10,0	12,0	-	-	6,3	2,0	1,5	5,5	-	-	-

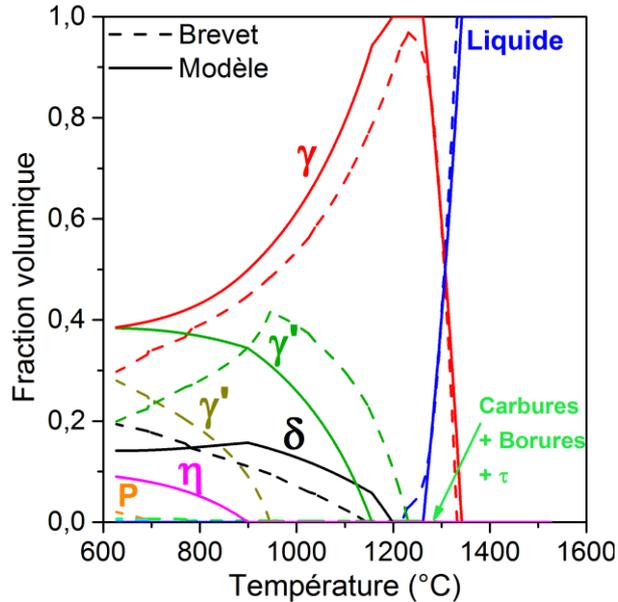


Figure 2-9 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage LN8 (brevet) comparé à l'alliage LCdM (modèle)

### 2.1.3. VCdM

L'alliage V204H est un superalliage base nickel (Tableau 2-5) de Rolls-Royce étudié par Detrois *et al.* [58], en particulier en ce qui concerne les caractéristiques de sa déformation à haute température. La composition de l'alliage V204H est susceptible de favoriser la précipitation de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb aux joints de grains et en intragranulaire (Figure 2-10).

Tableau 2-5 : Composition chimique de l'alliage V204H

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Si	Zr
% wt.	67,1	5,2	2	1,5	2	2,6	0,2	2	16,5	0,04	0,01	0,5	0,06
% at.	70,7	6,2	2,1	1,0	0,7	5,9	0,3	0,7	11	0,2	0,06	1,1	0,04

Un calcul thermodynamique à l'équilibre indique que les phases susceptibles de se former dans cet alliage sont (Figure 2-11) :

- la phase liquide (à haute température) ;
- les phases « FCC\_L12 » (soit la phase  $\gamma$ , soit la phase  $\gamma'$ , soit des carburés) ;
- la phase « M2B\_TETR » qui correspond aux borures de type M<sub>2</sub>B ;
- la phase « TAU » qui correspond à un type de borures différent du précédent ;

- la phase « MU\_PHASE » pour la phase TCP  $\mu$  ;
- la phase « Ni3TA\_D0A » qui correspond à la phase d'intérêt  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb.

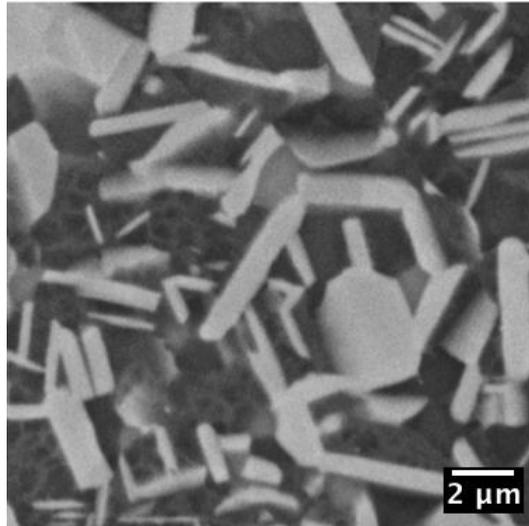


Figure 2-10 : Précipités de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb observés dans la microstructure de l'alliage V204H après CIC [58]

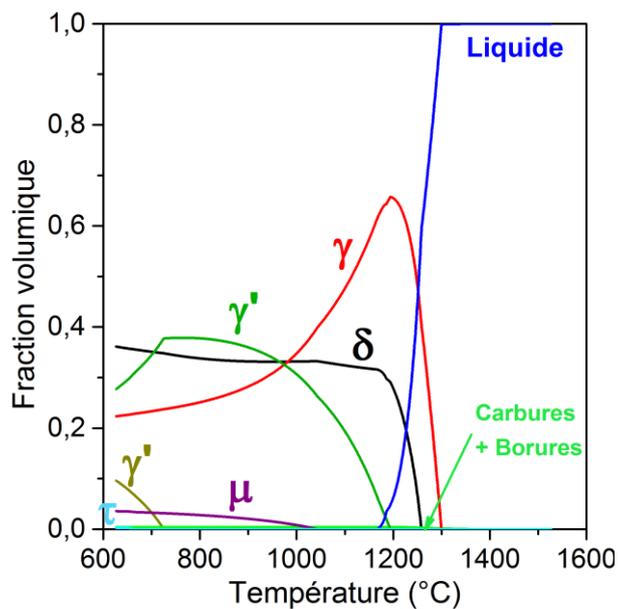


Figure 2-11 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage V204H (brevet)

Les éléments mineurs de l'alliage V204H sont le Zr, le C et le B (Tableau 2-5), dont la suppression dans la composition et leur remplacement par du Ni n'a, selon les calculs thermodynamiques, pas d'effet notable sur l'évolution de la fraction volumique des phases majeures, (Figure 2-12(a)).

Il est également possible d'enlever le W et le Mo dans la composition de l'alliage en les remplaçant par du Ni, ceci n'ayant pas d'effet notable sur la stabilité des phases  $\delta$  et  $\gamma'$  mais conduisant effectivement à la disparition de la phase  $\mu$  au profit de la matrice  $\gamma$ . On observe cependant une très légère diminution de la fraction volumique de la phase  $\delta$  (Figure 2-12(b)).

Le rôle du Si dans la composition chimique des superalliages base nickel n'est pas clairement défini [4], encore moins son influence sur les phases  $\eta$  et  $\delta$  (une étude avait mentionné que cet élément pouvait éventuellement réduire l'occurrence de la phase  $\eta$  [6]). Le nombre de compositions à élaborer

dans le cadre de cette étude étant limité, l'influence de cet élément n'a pas été étudiée. Cependant il serait intéressant de se pencher sur son cas dans une future étude.

Le Si est connu pour se substituer à l'Al dans la phase  $\gamma'$ , sa suppression et son remplacement par du Ni dans la composition globale de l'alliage entraîne donc une diminution de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  (Figure 2-13(a)). La phase  $\delta$  n'est que légèrement affectée : on note essentiellement une augmentation de sa température de solvus.

Le remplacement du Si par de l'Al entraînant une diminution plus importante de la fraction volumique de la phase  $\delta$  et une forte augmentation de celle de  $\gamma'$ , il a été décidé de remplacer le Si par du Ni.

Pour éviter l'apparition de  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti dans l'alliage V204H, qui est susceptible de former la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, le Ti a été supprimé. La fraction volumique de la phase  $\gamma'$  diminue légèrement si le Ti est remplacé par du Ni. En revanche, cela n'a pas d'effet notable sur les fractions des différentes phases s'il est remplacé par de l'Al (Figure 2-13(b)).

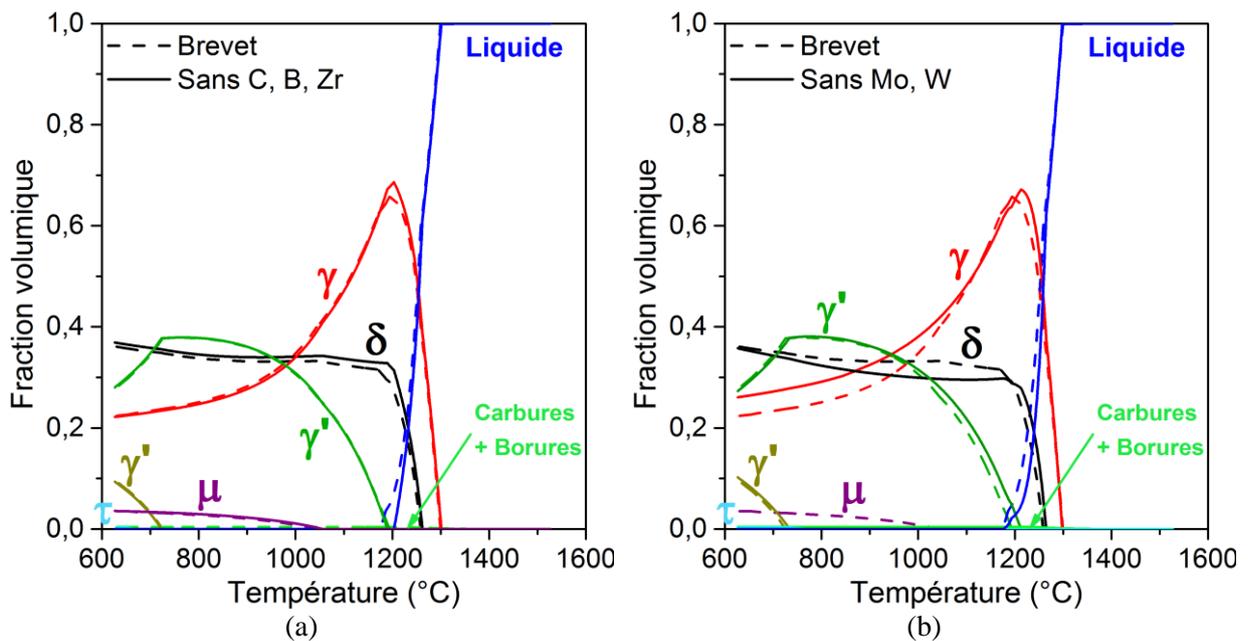


Figure 2-12 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage V204H comparé à : (a) l'alliage V204H sans C, B et Zr et (b) l'alliage V204H sans Mo et W

La suppression d'autres éléments, tels que le Co ou le Cr, modifie beaucoup la fraction de la phase  $\delta$ . La composition chimique de l'alliage simplifié, appelé VCdM, retenue pour l'étude expérimentale est donnée dans le Tableau 2-6. Les éléments Mo, W, Si, Ti, Zr, C et B ont été supprimés de la composition chimique de l'alliage V204H et remplacés par du Ni (ou de l'Al dans le cas du Ti).

La comparaison de l'évolution de la fraction volumique des phases entre l'alliage V204H et l'alliage VCdM est présentée sur la Figure 2-14. Il est important de noter que, d'après les calculs thermodynamiques, il n'existe pas de fenêtre de remise en solution pour la phase  $\delta$  car sa température de solvus est supérieure à la température de solidus de l'alliage.

Tableau 2-6 : Composition chimique (% at.) de l'alliage V204H et de l'alliage VCdM

Alliage	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Si	Zr
V204H	70,7	6,2	2,1	1,0	0,7	5,9	0,3	0,7	11	0,2	0,06	1,1	0,04
VCdM	73,8	6,2	2,1	-	-	6,2	-	0,7	11	-	-	-	-

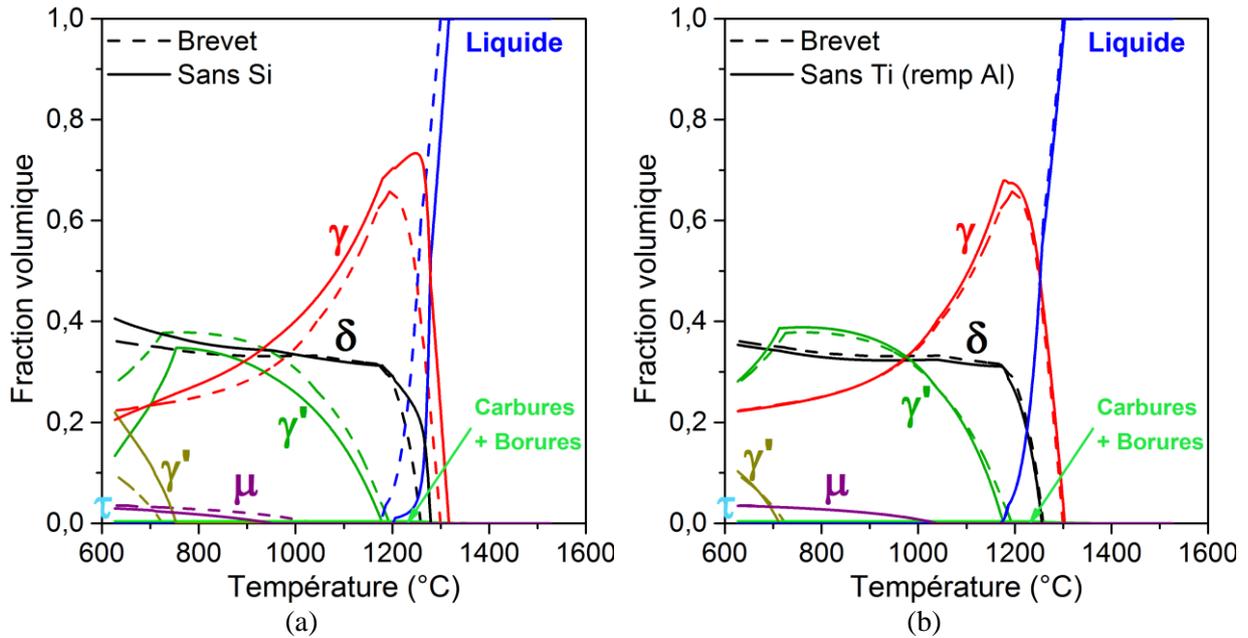


Figure 2-13 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage V204H comparé à : (a) l'alliage V204H sans Si et (b) l'alliage V204H sans Ti (remplacé par Al)

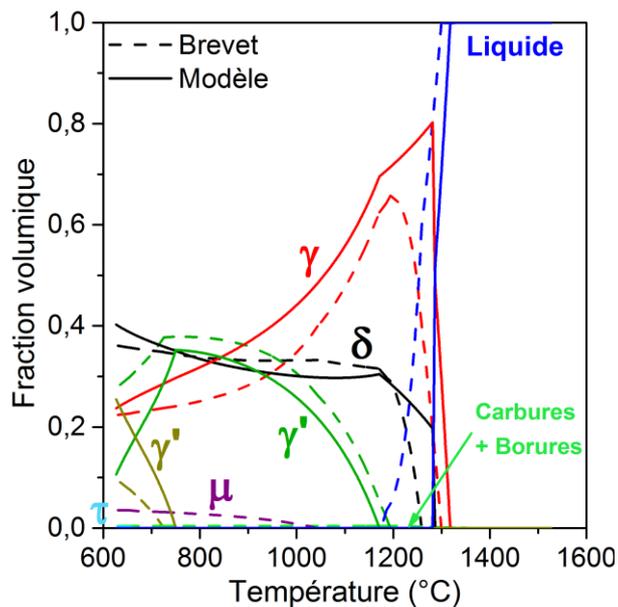


Figure 2-14 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage V204H (brevet) comparé à l'alliage VCdM (modèle)

Les alliages LCdM et VCdM permettent une première approche des phases  $\eta$  et  $\delta$ , de leur domaine de stabilité et de leur caractéristique cristallographique.

Quelques études ont déjà été menées sur la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans des superalliages base nickel à haute teneur en Nb [40],[43]. C'est pourquoi les compositions présentées ci-dessous visent plutôt les superalliages à haute teneur en Ta, un élément qui, jusqu'ici, était plutôt connu comme stabilisateur de la phase orthorhombique  $\delta$  dans les superalliages base nickel [13] ou comme stabilisateur de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al) dans des alliages ternaires Ni-Ta-Al [75],[76]. Cependant, la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans ce type d'alliages reste encore peu documentée. Les deux alliages BFTa et BFNbTa serviront pour déterminer la limite des domaines de stabilité en composition des phases  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta et  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al).

### 2.1.4. Alliages modèles à base fixe : BFTa et BFNbTa

Une base fixe est d'abord définie, qui contient les éléments majoritaires Ni, Cr et Co (le Co et le Cr sont habituellement ajoutés à des teneurs > 10 % at.) et de l'Al pour générer les précipités  $\gamma'$  (Tableau 2-7). Ces quatre éléments font systématiquement partie de la composition des superalliages base nickel, contrairement à tous les autres éléments ajoutés pour diverses raisons, c'est pourquoi ils sont choisis comme base pour ces alliages expérimentaux.

Tableau 2-7 : Composition chimique (% at.) de la base fixe (BF) des alliages BFTa et BFNbTa (X représente d'autre(s) élément(s))

Ni	Co	Cr	Al	X
71,5	10,0	6,0	4,0	8,5

Les teneurs en Co (10 % at.) et en Cr (6 % at.) correspondent à des valeurs basses par rapport à celles des superalliages base nickel conventionnels industrialisés. La teneur en Al (4 % at.) est dans les valeurs moyennes rencontrées dans les superalliages base nickel.

L'élément X (colonne grisée dans le Tableau 2-7) correspond à du Ta dans l'alliage BFTa ou à du Ta et du Nb dans l'alliage BFNbTa. Cela donne les deux compositions d'alliages présentées dans le Tableau 2-8. Il est important de noter que les teneurs en Ta sont très élevées par rapport aux valeurs classiquement utilisées (< 2 % at.) pour les superalliages base nickel conventionnels.

Tableau 2-8 : Composition chimique (% at.) des alliages BFNbTa et BFTa

Alliage	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Nb
BFTa	71,5	10,0	6,0	4,0	8,5	-
BFNbTa	71,5	10,0	6,0	4,0	4,25	4,25

Les calculs thermodynamiques pour ces deux alliages sont présentés sur la Figure 2-15. Seule la phase  $\eta$  est prédite dans l'alliage BFTa tandis que les phases  $\eta$  et  $\delta$  sont prédites dans l'alliage BFNbTa. On observe également que la phase  $\gamma'$  n'apparaît pas dans le calcul thermodynamique de l'alliage BFNbTa.

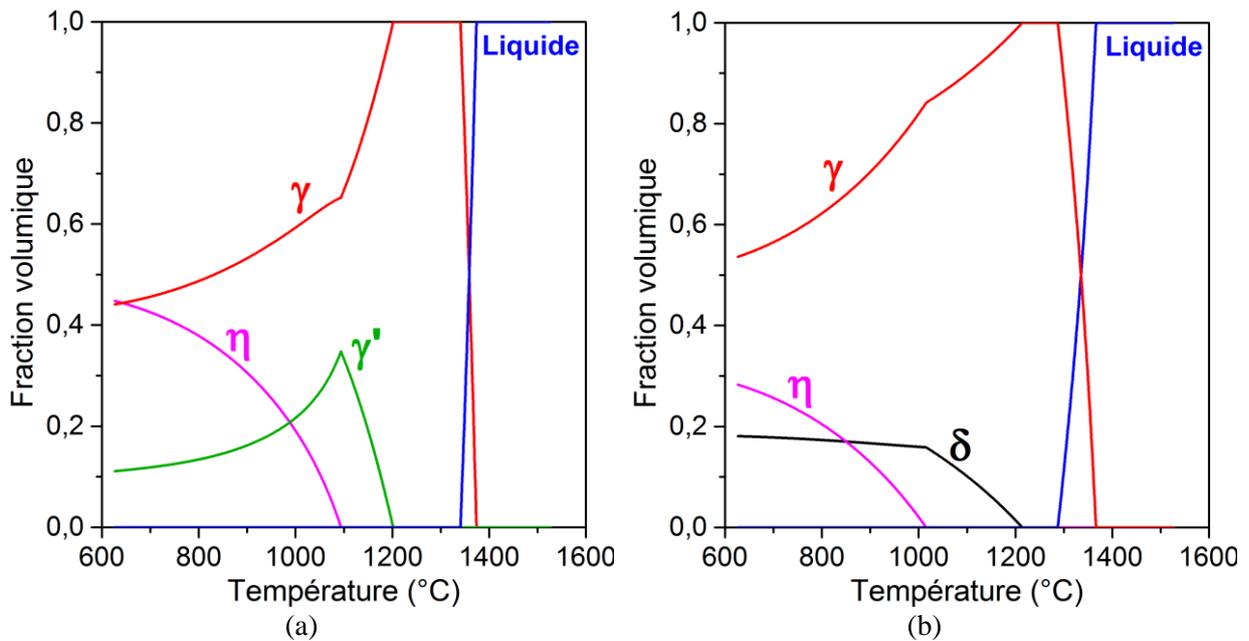


Figure 2-15 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour (a) l'alliage BFTa et (b) l'alliage BFNbTa

Les calculs thermodynamiques pour les alliages BFTa et BFNbTa fournissent déjà des informations intéressantes sur la possible existence de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al) dans des alliages autres que des alliages ternaires Ni-Ta-Al.

Les compositions suivantes sont conçues afin d'étudier l'influence des éléments Mo, Cr, Co et Fe sur la nature, la composition et la température de solvus des phases  $\eta$  et / ou  $\delta$ . Pour ce faire, les teneurs en Ta, Al et Nb des alliages BFTa et BFNbTa sont fixées et ce sont les teneurs en Mo, Cr, Co et Fe qui sont modifiées. Les résultats obtenus sur ces alliages permettront de dire si les critères empiriques de la littérature concernant les domaines de stabilité en composition des phases  $\eta$  et  $\delta$ , qui ne prennent en compte que les éléments Nb, Ta, Ti et Al, sont suffisants.

#### 2.1.4.1. Compositions dérivées de l'alliage BFTa

Les éléments Mo, Cr et Co sont ajoutés l'un après l'autre en substitution du Ni dans la composition de l'alliage BFTa pour étudier leurs effets sur l'équilibre des phases tout en se rapprochant des compositions des superalliages industrialisés. Dans une des compositions, le Fe est substitué totalement au Co pour voir si cet élément peut favoriser l'apparition de phases telles que  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Ta ou  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta.

Dans les superalliages polycristallins, les éléments Mo et W sont en général présents à hauteur de, globalement, 2,6 à 2,8 % at. pour produire le durcissement de solution solide. Le nombre total de compositions qu'il était possible d'élaborer dans le cadre de cette étude étant limité, c'est le Mo qui est substitué au Ni à hauteur de 2,5 % at. (Tableau 2-9), car il a généralement une teneur supérieure à celle du W dans les superalliages base nickel. La comparaison des résultats des calculs thermodynamiques pour les alliages BFTa et BFTa+Mo est présentée sur la Figure 2-16(a). L'ajout de 2,5 % at. de Mo en substitution du Ni a pour effet une augmentation de la fraction volumique et de la température de solvus de la phase  $\eta$  au détriment de la phase  $\gamma'$ . Cela entraîne aussi l'apparition de la phase TCP  $\sigma$  à basse température et de la phase  $\delta$  à haute température.

Ensuite, la teneur en Cr de l'alliage BFTa+Mo a été augmentée de 7 % at. pour donner l'alliage BFTa+MoCr : elle passe de 6 à 13 % at. (Tableau 2-9).

D'après les calculs thermodynamiques, l'augmentation de la teneur en Cr a pour effet de faire disparaître la phase  $\gamma'$  entraînant une augmentation de la fraction volumique de la phase  $\eta$  en-dessous de 1000 °C et l'apparition des phases TCP  $\mu$  et  $\sigma$  en-dessous de 900 °C (Figure 2-16(b)). Cet élément a également pour effet d'augmenter la fraction volumique de la phase  $\delta$  au détriment de la matrice  $\gamma$  à haute température. L'augmentation de la température de solvus de la phase  $\delta$  ainsi que la diminution de la température de solidus entraîne la disparition de la fenêtre de remise en solution de la phase  $\delta$ .

La teneur en Co est également augmentée de 5 % at. par rapport à sa valeur dans le BFTa+MoCr pour donner l'alliage BFTa+MoCrCo : elle passe de 10 à 15 % at. de Co (Tableau 2-9).

D'après les calculs thermodynamiques, l'augmentation de la concentration en Co ne semble pas avoir un effet aussi fort sur l'équilibre des phases que celle de la concentration en Cr ou en Mo (Figure 2-17(a)).

Tableau 2-9 : Composition chimique (% at.) des alliages BFTa et BFTa+Mo

Alliage	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Mo
BFTa	71,5	10,0	6,0	4,0	8,5	-
BFTa+Mo	69,0	10,0	6,0	4,0	8,5	2,5
BFTa+MoCr	62,0	10,0	13,0	4,0	8,5	2,5
BFTa+MoCrCo	57,0	15,0	13,0	4,0	8,5	2,5

Pour finir avec la dernière composition dérivée du BFTa, le Co est entièrement substitué par du Fe (Tableau 2-10). D'après des calculs thermodynamiques, la substitution du Co par du Fe semble avoir un effet limité sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ . Une légère augmentation de leurs fractions volumiques au détriment de la matrice  $\gamma$  et de leurs températures de solvus est observée (Figure 2-17(b)). La phase TCP  $\mu$  est remplacée par la phase TCP  $\sigma$ .

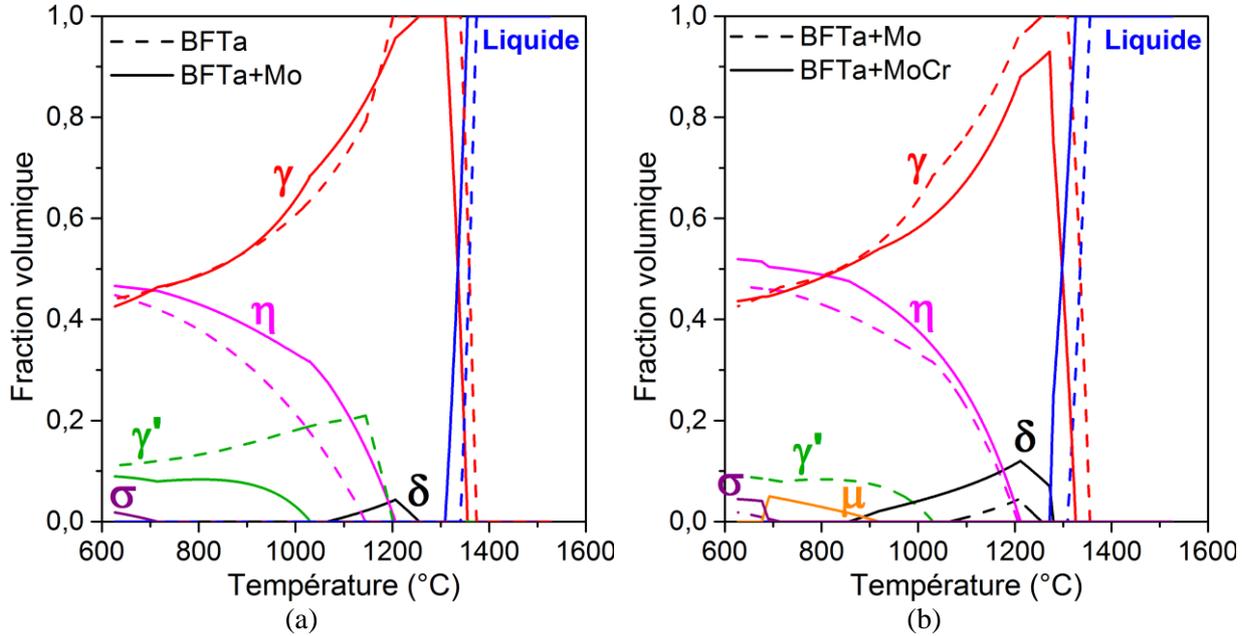


Figure 2-16 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour (a) l'alliage BFTa comparé à l'alliage BFTa+Mo et (b) l'alliage BFTa+Mo comparé à l'alliage BFTa+MoCr

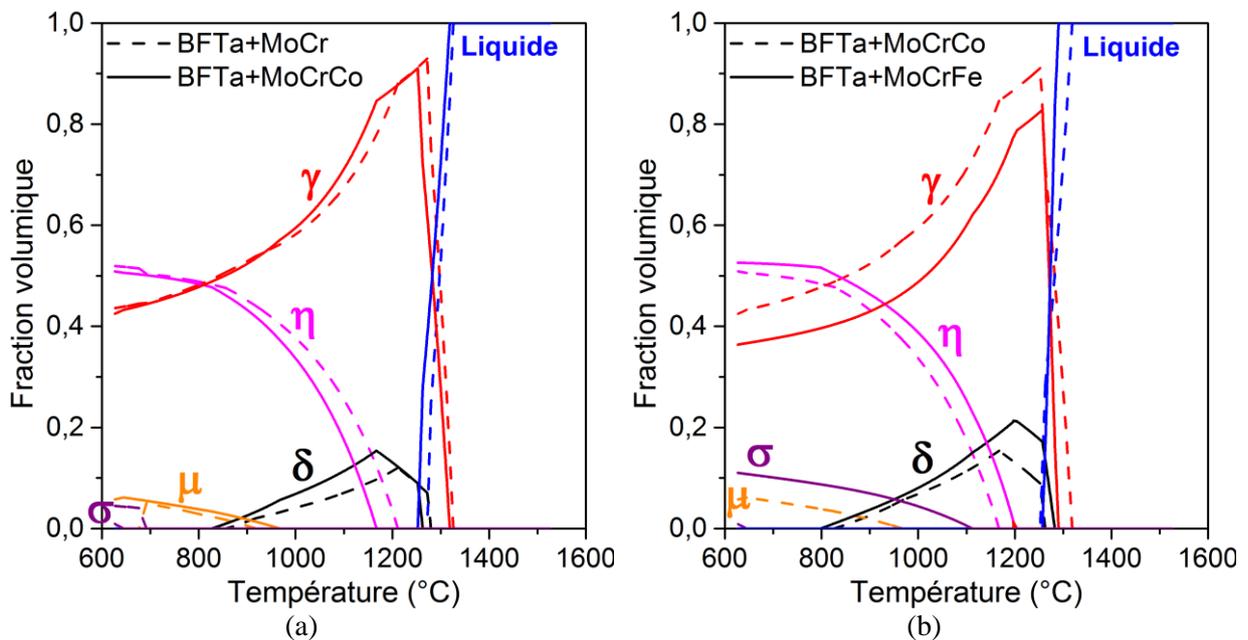


Figure 2-17 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour (a) l'alliage BFTa+MoCr comparé à l'alliage BFTa+MoCrCo et (b) l'alliage BFTa+MoCrCo comparé à l'alliage BFTa+MoCrFe

Tableau 2-10 : Composition chimique (% at.) de l'alliage BFTa+MoCrCo et de l'alliage BFTa+MoCrFe

(% at.)	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Mo	Fe
BFTa+MoCrCo	57,0	15,0	13,0	4,0	8,5	2,5	-
BFTa+MoCrFe	57,0	-	13,0	4,0	8,5	2,5	15,0

### 2.1.4.2. Composition dérivée de l'alliage BFNbTa

Pour pouvoir faire une comparaison de l'effet des éléments Mo, Cr et Co sur l'alliage BFNbTa et pour limiter le nombre d'alliages à élaborer, la composition de l'alliage BFNbTa+MoCrCo est conçue en intégrant directement les trois éléments Mo, Cr et Co (Tableau 2-11) à celle de l'alliage BFNbTa. Ainsi les résultats obtenus pour l'alliage BFNbTa+MoCrCo pourront être comparés à ceux obtenus pour l'alliage BFTa+MoCrCo.

Tableau 2-11 : Composition chimique (% at.) de l'alliage BFNbTa et de l'alliage BFNbTa+MoCrCo

Alliage	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Nb	Mo
BFNbTa	71,5	10,0	6,0	4,0	4,25	4,25	0
BFNbTa+MoCrCo	57,0	15,0	13,0	4,0	4,25	4,25	2,5

L'ajout de Mo, de Cr et de Co en substitution du Ni entraîne une augmentation des fractions volumiques et des températures de solvus des phases  $\eta$  et  $\delta$ , au détriment de la matrice  $\gamma$  (Figure 2-18). On note également l'apparition de la phase  $\gamma'$  et des phases TCP  $\sigma$  et  $\mu$  à basse température.

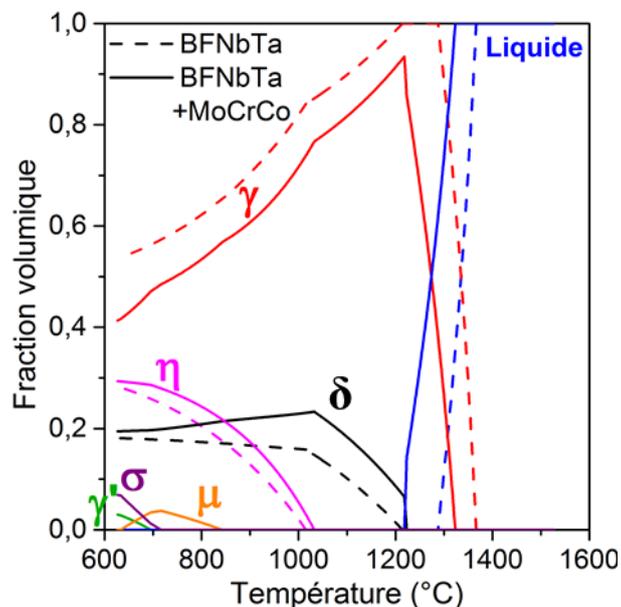


Figure 2-18 : Simulation de l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage BFNbTa et l'alliage BFNbTa+MoCrCo

### 2.1.5. Compositions des phases prédites par Thermo-Calc

Les compositions atomiques des phases  $\eta$  et  $\delta$  prédites par Thermo-Calc dans chaque alliage sont rassemblées dans le Tableau 2-12. Lorsque le Nb entre dans la composition de l'alliage, la phase  $\delta$  est systématiquement prédite par les calculs thermodynamiques suggérant que le Nb ne semble pas pouvoir entrer dans la composition de la phase  $\eta$ . Ceci est en contradiction avec les récentes recherches au sujet de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Al<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub> [7,12] qui montrent que le Nb peut substituer le Ti dans

la phase  $\eta$ . On peut donc déjà s'attendre à des contradictions entre les calculs et les résultats expérimentaux pour des alliages contenant du Nb.

La présence du Ta dans les alliages BFTa, BFNbTa et leurs dérivés semble favoriser la phase  $\eta$  plutôt que la phase  $\delta$  dans les simulations réalisées par Thermo-Calc.

Tableau 2-12 : Compositions chimiques calculées des phases  $\eta$  et  $\delta$  à l'aide du logiciel Thermo-Calc (base TCNI7) dans tous les alliages de l'étude

Alliage	Phases prédites (Thermo-Calc)	Composition chimique calculée des phases prédites (% at.)											
		T (°C)	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Nb	Ta	Fe	Ti	Hf
Alloy E brevet	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al,Ti</b> )	1000	73,3	1,1	0,8	0	0	8,7	0	11	-	5,1	0
Alloy E modèle	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al,Nb</b> )	1000	73,4	1,1	0,7	-	-	8,7	0	10,9	-	5,2	-
LCdM	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al,Ti</b> )	800	74,6	0,2	0,2	-	-	10,7	0	13,5	-	0,8	-
	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Nb,Ta,Al</b> )	1000	69,5	5	0,7	-	-	0,4	17,9	4,4	-	2,1	-
VCdM	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Nb,Ta</b> )	1000	73,8	1,1	0,5	-	-	0,9	22,4	1,3	-	-	-
BFTa	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	75,1	0,3	0,1	-	-	9,5	-	15	-	-	-
BFNbTa	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	75,1	0,2	0,1	-	-	10,5	0,1	14	-	-	-
	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Nb,Ta,Al</b> )	1100	71,8	3,6	0,2	-	-	0,6	14,3	9,5	-	-	-
BFTa+Mo	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	74,8	0,3	0,4	0	-	9,1	-	15,4	-	-	-
	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1200	71,3	3,4	0,6	1,4	-	0,7	-	22,6	-	-	-
BFTa+MoCr	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	73,5	0,3	1,4	0	-	9	-	15,8	-	-	-
	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	70,6	3,4	1,1	0,9	-	0,1	-	23,9	-	-	-
BFTa+MoCrCo	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	73,1	0,5	1,5	0	-	9,2	-	15,7	-	-	-
	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	68,6	5,4	1,2	0,7	-	0,1	-	24	-	-	-
BFTa+MoCrFe	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	72,1	0	2,1	0	-	8,9	-	16	0,9	-	-
	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al</b> )	1000	70,8	0	1,8	0,5	-	0,1	-	24	2,8	-	-
BFNbTa+MoCrCo	$\eta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Ta,Al,Nb</b> )	1000	73,4	0,5	1,2	0	-	10	1,1	13,8	-	-	-
	$\delta$ -Ni <sub>3</sub> ( <b>Nb,Ta</b> )	1000	67,8	6,2	1,1	0,9	-	0,7	13,4	9,9	-	-	-

### 2.1.6. Hypothèses sur la nature des phases susceptibles de précipiter

Les résultats des calculs thermodynamiques donnent déjà des informations sur les phases susceptibles de précipiter dans les alliages expérimentaux de cette étude. Ces résultats sont comparés aux critères en composition de la littérature les plus récents, calculés, par Antonov *et al.* [8], à l'aide de ratios basés sur des alliages commerciaux et des alliages expérimentaux (Chapitre 1). Ils permettent d'établir la présence ou l'absence des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Pour rappel, le premier critère permet de déterminer si l'alliage aura une microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$ -( $\delta$  et/ou  $\eta$ ) ou  $\gamma$ - $\gamma'$  :

- $Al/(Nb+Ta+Ti) < 0,85$  (% at.)  $\rightarrow$  l'alliage aura une microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$ -( $\delta$  et/ou  $\eta$ )
- $Al/(Nb+Ta+Ti) > 0,85$  (% at.)  $\rightarrow$  l'alliage aura une microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$

Dans le cas où le premier critère prédit un alliage  $\gamma$ - $\gamma'$ -( $\delta$  et/ou  $\eta$ ), le deuxième critère permet de déterminer laquelle des deux phases  $\delta$  ou  $\eta$  se formera préférentiellement dans l'alliage :

- $(Nb+Ta)/(Al+Ti) > 1$  (% at.)  $\rightarrow$  précipitation de  $\delta$
- $(Nb+Ta)/(Al+Ti) < 1$  (% at.)  $\rightarrow$  précipitation de  $\eta$
- $(Nb+Ta)/(Al+Ti) \approx 1$  (% at.)  $\rightarrow$  la microstructure pourra présenter à la fois  $\eta$  et  $\delta$ .

Il est nécessaire de préciser que ces critères ont été déterminés sur la base d'alliages à haute concentration en Nb ( $> 5$  % at.) et à concentration modérée en Ta ( $< 1,5$  % at.), alors que certains alliages de la présente étude ont une très haute concentration en Ta ( $> 4$  % at.). Les différents rapports de concentrations atomiques qui apparaissent dans ces critères ont été calculés pour chaque alliage de l'étude et sont rassemblés dans le Tableau 2-13. Les conclusions déduites des critères énoncés ne sont pas toujours en accord avec les prédictions obtenues à l'aide du logiciel Thermo-Calc, également présentées dans le Tableau 2-13.

Tableau 2-13 : Valeurs des rapports de concentrations (formulées en % at.) sur lesquels sont basés les critères en composition pour la prédiction de la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  [8] et conclusions déduites de ces critères pour tous les alliages de l'étude. Les prédictions, d'après le calcul thermodynamique à l'aide du logiciel Thermo-Calc (base TCNI7) sont données pour comparaison.

Alliages	Critères en composition [40]				Thermo-Calc (TCNI7)
	$Al/(Nb+Ti+Ta)$	$(Nb+Ta)/(Al+Ti)$	Présence de phase $\eta$ ou $\delta$	$\delta$ ou $\eta$	$\delta$ ou $\eta$
Alloy E brevet	1,09	0,24	Non	$\eta^*$	$\eta$
Alloy E modèle	1,09	0,24	Non	$\eta^*$	$\eta$
LCdM	0,7	0,84	Oui	$\eta$	$\eta + \delta$
VCdM	0,53	1,89	Oui	$\delta$	$\delta$
BFTa	0,47	2,12	Oui	$\delta$	$\eta$
BFNbTa	0,47	2,12	Oui	$\delta$	$\eta + \delta$
BFTa+Mo	0,47	2,12	Oui	$\delta$	$\eta + \delta$
BFTa+MoCr	0,47	2,12	Oui	$\delta$	$\eta + \delta$
BFTa+MoCrCo	0,47	2,12	Oui	$\delta$	$\eta + \delta$
BFTa+MoCrFe	0,47	2,12	Oui	$\delta$	$\eta + \delta$
BFNbTa+MoCrCo	0,47	2,12	Oui	$\delta$	$\eta + \delta$

\* Dans le cas où le premier critère n'est pas valide

Pour l'Alloy E brevet et l'Alloy E modèle, le premier critère empirique indique que ces deux alliages ne sont pas supposés former les phases  $\eta$  et  $\delta$ . Le deuxième critère a quand même été appliqué au cas où le premier critère n'est pas valide pour ces deux alliages et qu'ils forment finalement une de ces deux phases. Ces deux alliages (dans le cas où ils formeraient la phase  $\eta$ ), ainsi que l'alliage VCdM, sont les seuls cas où les calculs thermodynamiques sont en accord avec les critères empiriques sur la

nature des phases attendues. Dans les autres cas, les critères en composition ne prédisent qu'une des deux phases  $\eta$  ou  $\delta$  alors que les calculs thermodynamiques prédisent la formation des deux phases simultanément. L'alliage BFTa est le seul alliage où la phase  $\delta$  est prédite par les critères, tandis que la phase  $\eta$  est prédite par les calculs, le désaccord entre critères et calculs est donc total.

Il sera ainsi possible de confronter les critères empiriques et les calculs thermodynamiques avec les résultats expérimentaux de la présente étude et éventuellement d'ajuster les critères en composition relatifs à la présence des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans chaque alliage.

Une analyse bibliographique combinée aux calculs thermodynamiques avec le logiciel Thermo-Calc (base de données TCNI7) a permis de concevoir onze alliages expérimentaux susceptibles de former les phases  $\eta$  et/ou  $\delta$ . Ces compositions permettent d'étudier la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$  et d'améliorer les connaissances sur ces deux phases, ainsi que d'affiner les critères en compositions déjà existant dans la littérature.

## 2.2. Élaboration

Le procédé d'élaboration optimal pour les compositions chimiques des alliages sélectionnées serait la métallurgie des poudres. En effet, une élaboration selon une séquence d'opérations de métallurgie des poudres (atomisation, densification, et éventuellement forgeage) permettrait d'obtenir des lopins d'alliage dont l'homogénéité chimique peut facilement être atteinte. Cependant la métallurgie des poudres est un procédé long et coûteux et le nombre d'alliages expérimentaux qu'il aurait été possible d'élaborer pour cette étude, aurait été significativement réduit par rapport à des méthodes d'élaboration plus traditionnelles. Le procédé d'élaboration des alliages expérimentaux dont les compositions ont été sélectionnées dans la section 2.1, a ainsi été limité à une fusion par VIM (Vacuum Induction Melting) des éléments purs et d'une coulée dans des moules permettant l'obtention de barreaux de diamètre 8 mm et de longueur de l'ordre de 100 mm. Ces coulées ont été réalisées à l'Onera. Le faible diamètre des lingots et les faibles épaisseurs des moules permettent un refroidissement rapide ce qui limite les hétérogénéités de composition dans les lingots. L'homogénéité des lingots a été vérifiée dans le volume et aucune hétérogénéité importante n'a été détectée.

Les compositions réelles des alliages obtenus ont été mesurées par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) à l'Onera et sont proches des compositions visées (Tableau 2-14). Les différences entre les compositions visées et mesurées impliquent très peu de modification dans les calculs thermodynamiques.

Les masses volumiques des alliages ont été mesurées par pycnométrie, couplée à une pesée, à l'ONERA (Tableau 2-15). Comme on pouvait s'y attendre, les alliages à haute teneur en Ta ont les masses volumiques les plus élevées. L'alliage le plus dense est le BFTa+Mo, le Mo ayant une masse atomique plus élevée que le Ni. Sa masse volumique est  $9,73 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Tableau 2-14 : Compositions chimiques (% at.) visées (blanc) et réelles (gris) des alliages de l'étude. Les compositions réelles ont été mesurées par ICP-OES (données Onera)

Alliage	Composition atomique visée (blanc) et mesurée par ICP-OES (gris) (% at.)													
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	C	B	Zr	Fe
Alloy E brevet	51,2	13,8	18,0	2,1	1,0	6,8	4,0	0,8	1,8	0,15	0,17	0,14	0,04	-
	51,0	13,8	18,1	2,1	1,0	6,9	4,0	0,8	1,8	0,15	0,20	0,17	0,04	-
Alloy E modèle	54,8	13,8	18,0	-	-	6,8	4,0	0,8	1,8	-	-	-	-	-
	56,6	13,8	16,6	-	-	6,9	3,7	0,7	1,7	-	-	-	-	-
LCdM	62,7	10,0	12,0	-	-	6,3	2,0	5,5	1,5	-	-	-	-	-
	62,7	10,1	12,5	-	-	5,6	2,2	5,5	1,4	-	-	-	-	-
VCdM	73,8	6,2	2,1	-	-	6,2	-	11,0	0,7	-	-	-	-	-
	74,6	6,0	2,1	-	-	5,7	-	11,0	0,7	-	-	-	-	-
BFTa	71,5	6,0	10,0	-	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-
	71,5	5,7	10,2	-	-	4,0	-	-	8,6	-	-	-	-	-
BFNbTa	71,5	6,0	10,0	-	-	4,0	-	4,25	4,25	-	-	-	-	-
	71,9	5,8	10,1	-	-	3,9	-	4,1	4,2	-	-	-	-	-
BFTa +Mo	69,0	6,0	10,0	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-
	69,1	6,0	9,9	2,5	-	3,9	-	-	8,6	-	-	-	-	-
BFTa +MoCr	62,0	13,0	10,0	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-
	62,3	12,7	10,0	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-
BFTa +MoCrCo	57,0	13,0	15,0	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-
	57,1	13,1	15,0	2,6	-	3,9	-	-	8,3	-	-	-	-	-
BFTa +MoCrFe	57,0	13,0	-	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	15,0
	57,6	12,5	-	2,5	-	3,8	-	-	8,6	-	-	-	-	15,0
BFNbTa +MoCrCo	57,0	13,0	15,0	2,5	-	4,0	-	4,25	4,25	-	-	-	-	-
	57,4	12,6	15,0	2,5	-	3,9	-	4,3	4,3	-	-	-	-	-

Tableau 2-15 : Masse volumique moyenne des alliages de l'étude mesurée à l'aide d'un pycnomètre (données Onera)

Alliage	Masse volumique moyenne (g.cm <sup>-3</sup> )	Écart type
Alloy E modèle	8,18	0,003
Alloy E brevet	8,38	0,005
LCdM	8,43	0,010
VCdM	8,53	0,006
BFTa	9,60	0,009
BFNbTa	9,07	0,009
BFTa+Mo	9,73	0,007
BFTa+MoCr	9,53	0,006
BFTa+MoCrCo	9,46	0,007
BFTa+MoCrFe	9,40	0,011
BFNbTa+MoCrCo	9,01	0,010

## 2.3. Méthodologie de caractérisation

La caractérisation des alliages élaborés consiste en des observations microstructurales au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique en transmission (MET) après différents traitements thermiques, des mesures de composition à la microsonde de Castaing pour vérifier l'homogénéité des échantillons, des analyses thermique différentielles (ATD) et de la diffraction des rayons X Haute Énergie avec chauffage *in situ* pour déterminer les températures de solvus des différentes phases en présence, des analyses en diffraction électronique (au MET également) et en diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la nature des phases et enfin de la DRX Haute Énergie avec chauffage *in situ* pour suivre l'évolution de la fraction volumique des phases pendant différents cycles thermiques.

### 2.3.1. Étape de remise en solution / homogénéisation des alliages

Après l'élaboration, dans l'état brut de fonderie, les alliages présentent généralement une structure dendritique avec une ségrégation primaire typique des alliages coulés, visible en mode rétrodiffusé au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 2-20 à Figure 2-23). Les images MEB ont été obtenues avec un microscope FEI Nova NanoSEM 450 ou un microscope ZEISS Gemini Sigma 300. Une étape de remise en solution / homogénéisation est nécessaire pour remettre en solution les éventuels précipités apparus lors de l'élaboration, mais également pour homogénéiser la composition et éliminer les ségrégations obtenues lors de l'élaboration.

Dans un premier temps, des analyses thermiques différentielles (ATD) avec une machine TGA 92-16.18 de SETARAM ont été réalisées pendant des cycles thermiques de chauffage et de refroidissement à 10 °C / min jusqu'à une température supérieure à la température de fusion.

L'analyse thermique différentielle est une technique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon témoin inerte. Cette méthode permet de détecter les transformations de phase au cours d'un cycle thermique par la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations (phénomènes endothermiques ou exothermiques).

Les courbes issues de l'ATD pour les alliages LCdM et VCdM sont présentées en Figure 2-19. Lors du chauffage, les pics endothermiques correspondent à la dissolution d'une phase tandis qu'au refroidissement, les pics exothermiques correspondent à la précipitation d'une phase. Pour essayer d'identifier les transformations de phase associées à chaque pic, les températures de solvus, le liquidus et le solidus calculés par Thermo-Calc sont également reportés sur ces courbes. Il faut tenir compte du fait qu'avec l'ATD, on obtient des températures qui ne sont pas à l'équilibre alors que les calculs thermodynamiques sont réalisés à l'équilibre. Lors d'un chauffage à une vitesse donnée par exemple, les températures de dissolution obtenues hors équilibre seront toujours supérieures aux températures de solvus réelles à l'équilibre et inversement lors d'un refroidissement.

On constate des désaccords entre les mesures et les calculs thermodynamiques. Par exemple il n'existe pas de pic sur la courbe ATD de l'alliage LCdM qui correspondrait à la dissolution ou à la formation de la phase  $\eta$ . Pour l'alliage VCdM, il est difficile de savoir quel pic correspond au pic de fusion. Cependant, on peut déjà constater que la fenêtre de remise en solution pour les phases précipitées pendant l'élaboration est très limitée, voire inexistante à ces températures de chauffage et de refroidissement dans le cas du VCdM.

Ces premières courbes issues de l'ATD montrent déjà qu'il est difficile de tirer des conclusions sur les températures de solvus des phases  $\eta$  ou  $\delta$  avec de simple mesures ATD et sans information supplémentaire, les différentes transformations étant difficilement identifiables sans ambiguïté.

Pour le choix des paramètres de remise en solution, il s'agit de choisir une zone de température avant le pic de fusion et après les pics de dissolution / précipitation des autres phases présentes dans l'alliage brut de coulée et ensuite d'ajuster la température et le temps de traitement thermique en fonction des observations au MEB des échantillons après chaque essai de remise en solution.

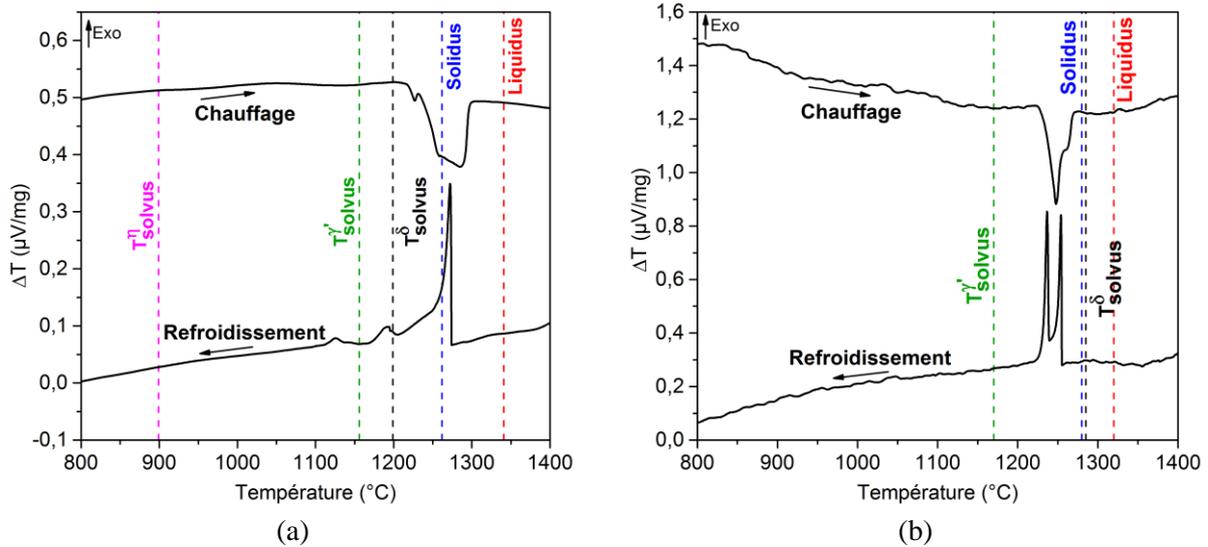


Figure 2-19 : Courbes issues des analyses ATD au chauffage et au refroidissement à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  des alliages (a) LCdM et (b) VCdM bruts de coulée. Les températures de solvus, le liquidus et le solidus calculés par Thermo-Calc (TCNI7) sont représentés en trait pointillé de couleur.

Tous les alliages ont subi un traitement de remise en solution / homogénéisation dans un four tubulaire Pyrox sous flux d'argon, suivi d'une trempe à l'eau glacée. Les traitements de remise en solution pour chaque alliage ainsi que les images MEB associées sont répertoriés dans les Figure 2-20 à Figure 2-23. Dans l'alliage VCdM les précipités qui apparaissent lors de l'élaboration n'ont pas pu être remis en solution. Les précipités globulaires au contraste blanc en MEB-BSE n'ont pas été dissouts après 16 h à  $1245^{\circ}\text{C}$  (image correspondante dans la Figure 2-21) et le solidus de l'alliage est atteint à partir de  $1250^{\circ}\text{C}$ . Il a quand même été soumis à un traitement d'homogénéisation de 16 h à  $1245^{\circ}\text{C}$  pour éliminer les ségrégations avant les essais de traitements de revenu.

Cette situation a également été rencontrée avec les alliages BFNbTa+MoCrCo et BFTa+MoCrFe (Figure 2-23).

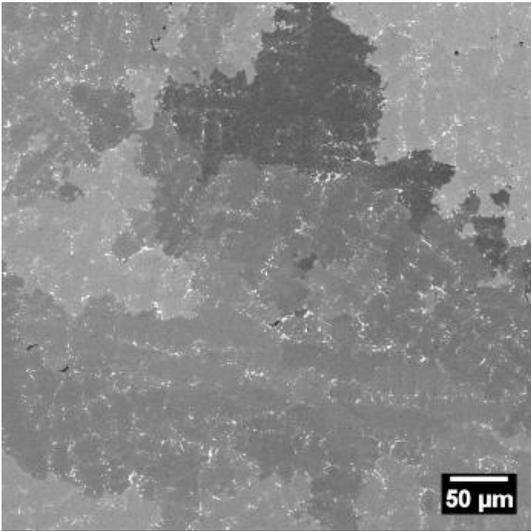
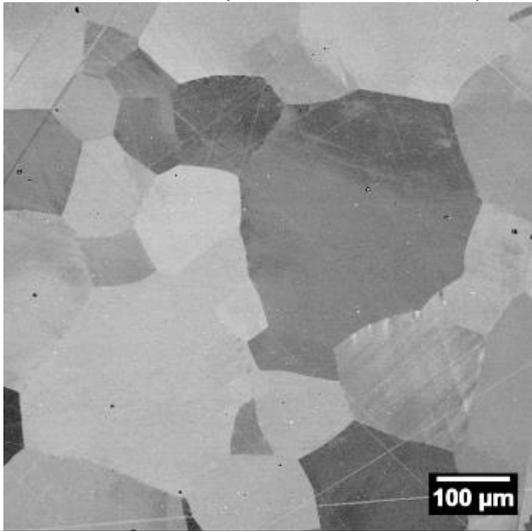
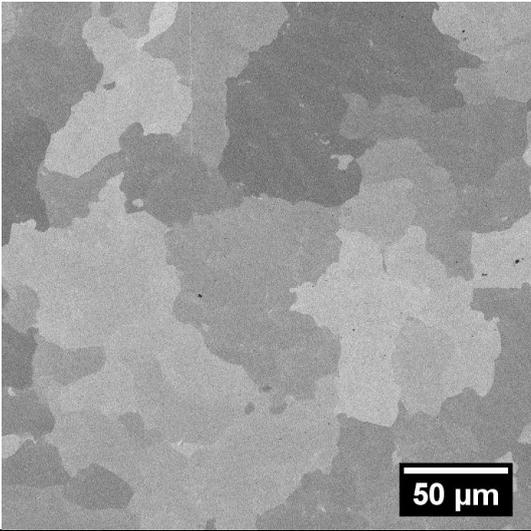
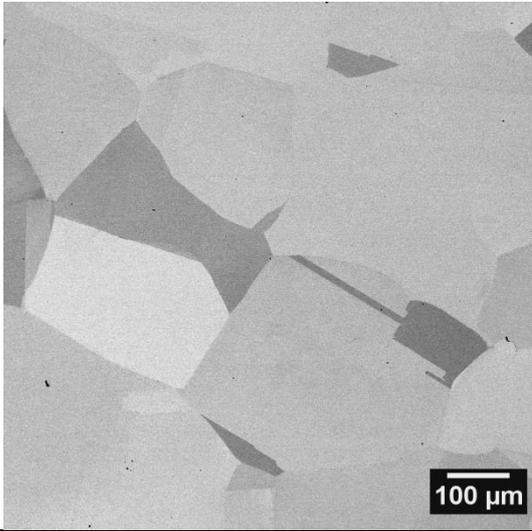
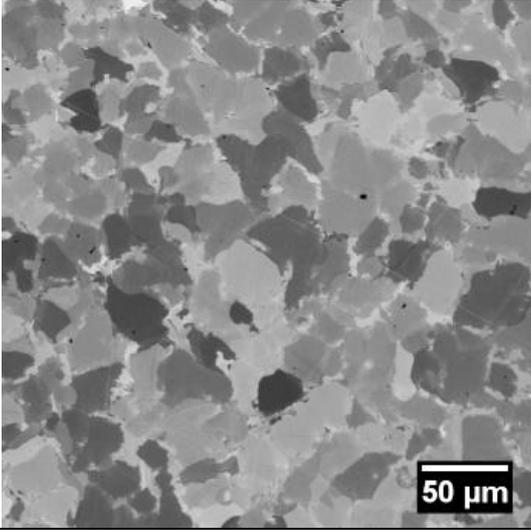
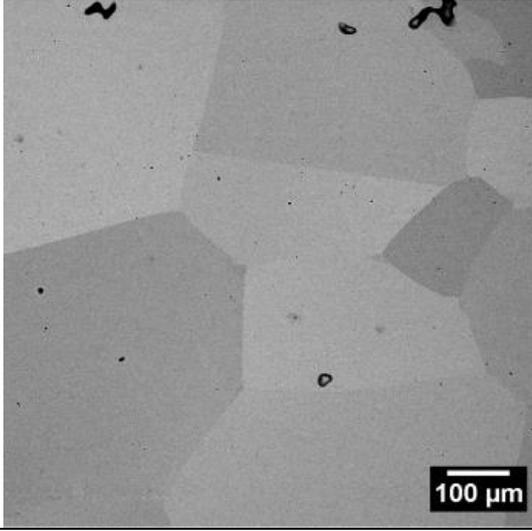
Alliage	Microstructure	
	Brut de fonderie	Après remise en solution
Alloy E brevet		1200 °C / 6 h (carbures non dissous) 
Alloy E modèle		1200 °C / 6 h 
LCdM		1230 °C / 6 h 

Figure 2-20 : Paramètres de remise en solution / homogénéisation déterminées pour tous les alliages de l'étude et microstructure associée (images MEB en mode BSE) – partie 1

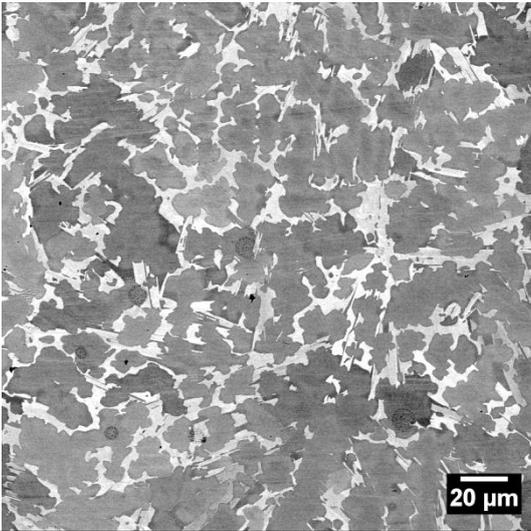
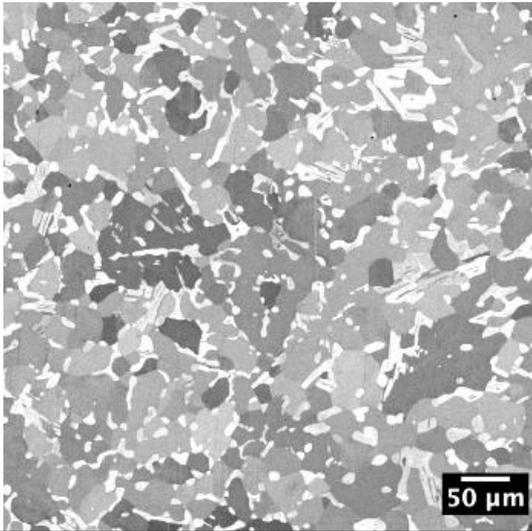
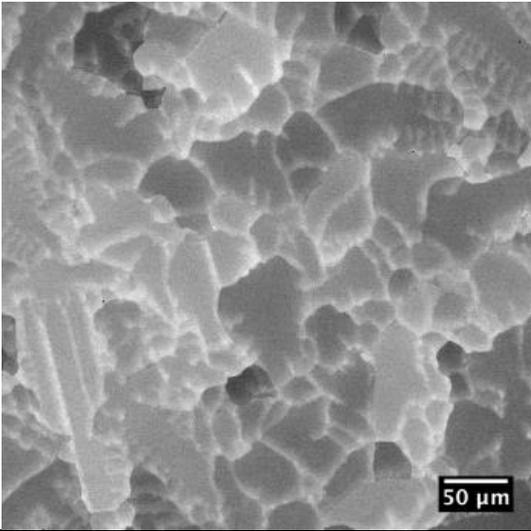
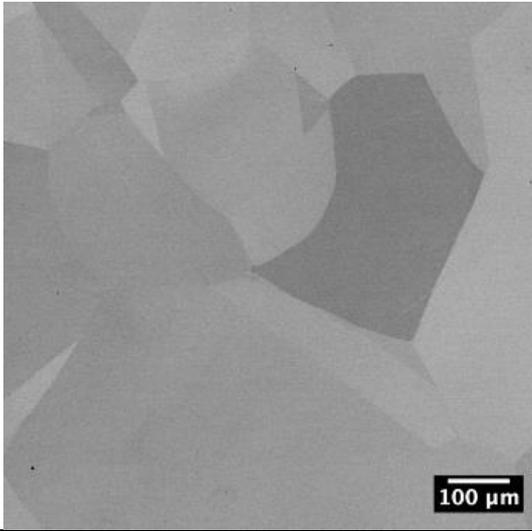
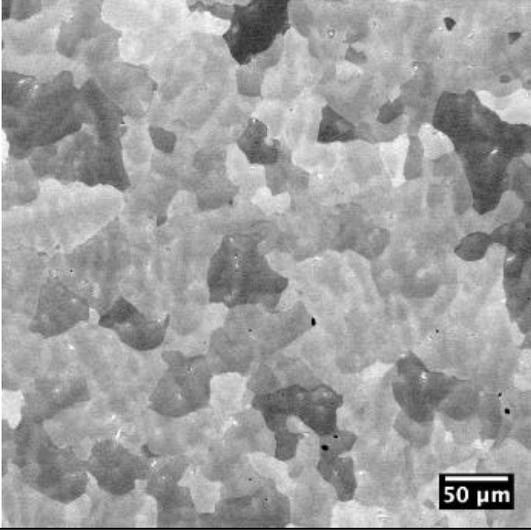
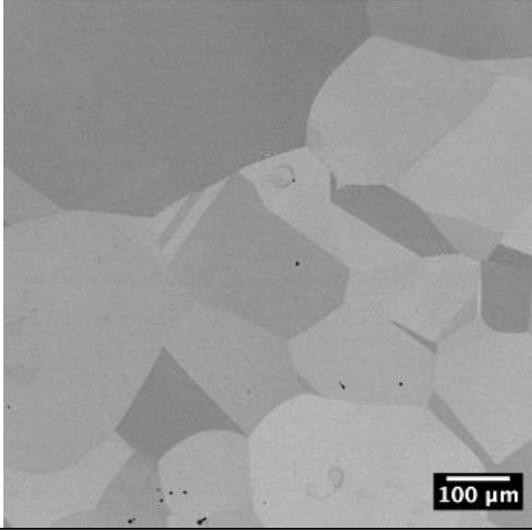
Alliage	Microstructure	
	Brut de fonderie	Après remise en solution
VCdM		1245 °C / 16 h 
BFTa		1250 °C / 6 h 
BFNbTa		1200 °C / 6 h 

Figure 2-21 : Paramètres de remise en solution / homogénéisation déterminées pour tous les alliages de l'étude et microstructure associée (images MEB en mode BSE) – partie 2

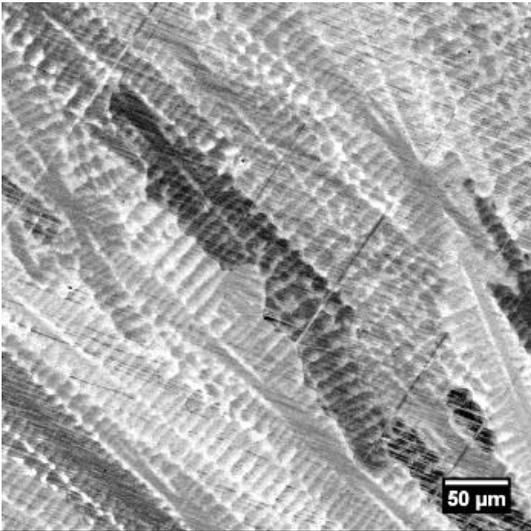
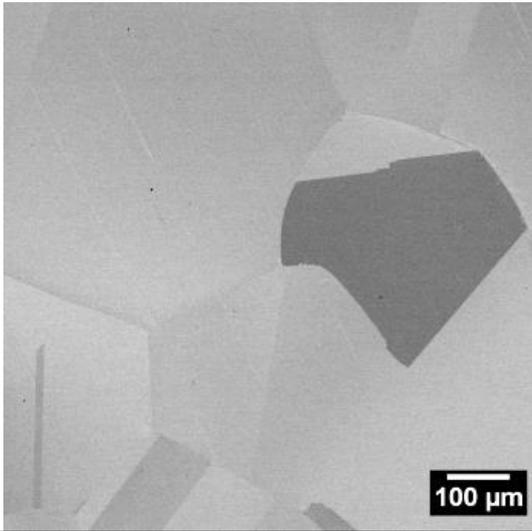
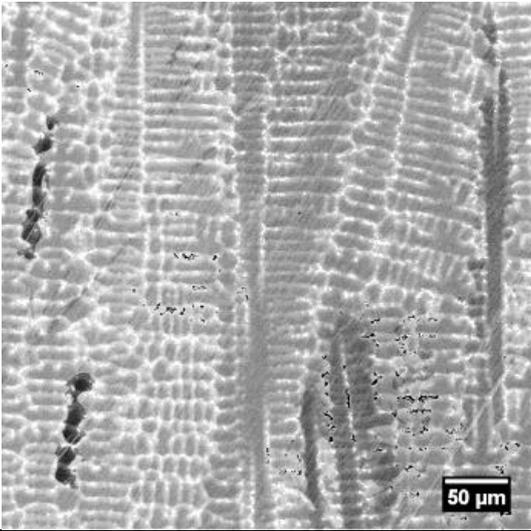
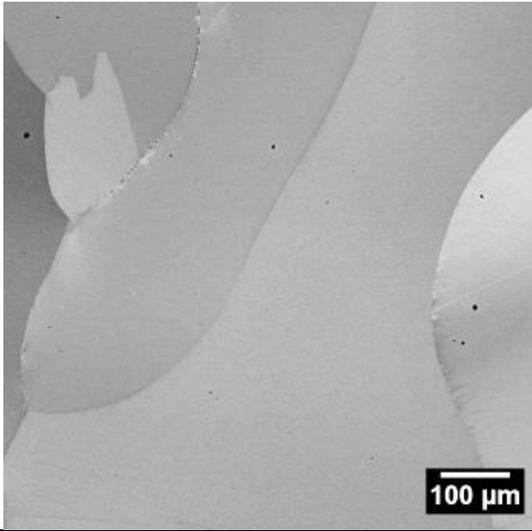
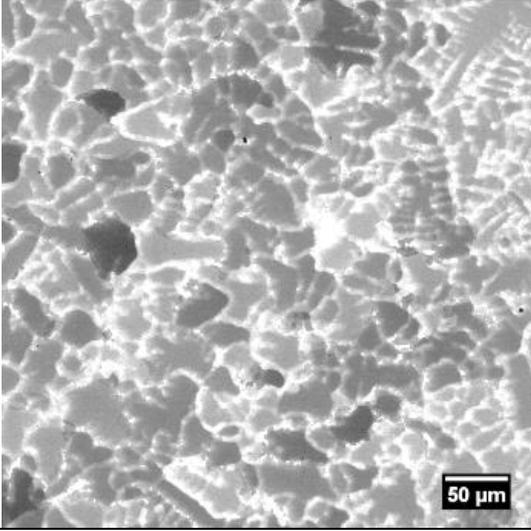
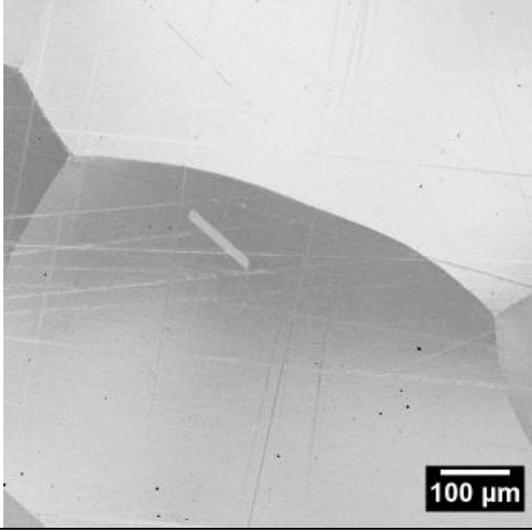
Alliage	Microstructure	
	Brut de fonderie	Après remise en solution
BFTa +Mo		1250 °C / 6 h 
BFTa +MoCr		1270 °C / 6 h 
BFTa +MoCr Co		1270 °C / 6 h 

Figure 2-22 : Paramètres de remise en solution / homogénéisation déterminées pour tous les alliages de l'étude et microstructure associée (images MEB en mode BSE) – partie 3

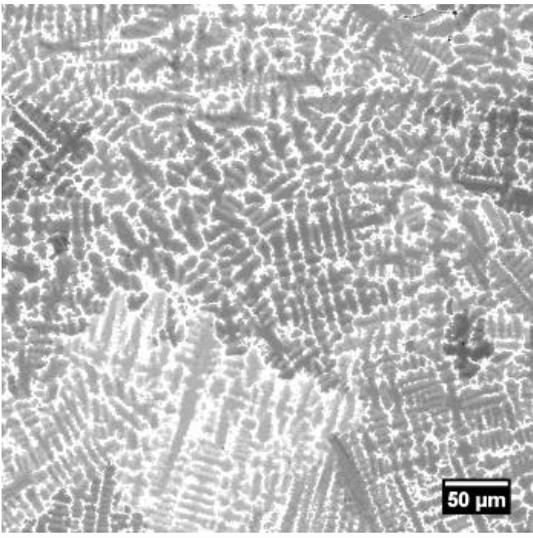
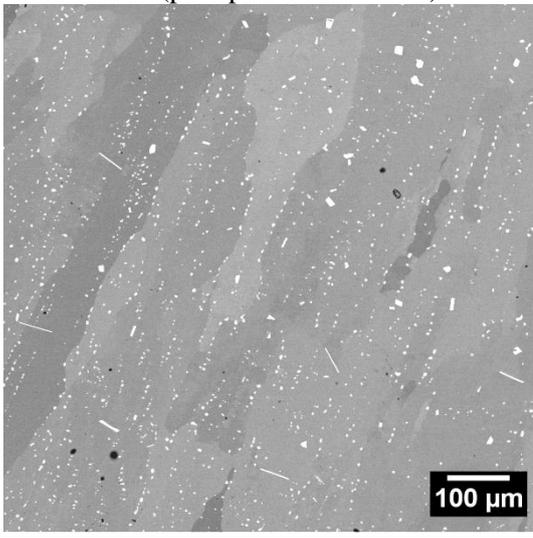
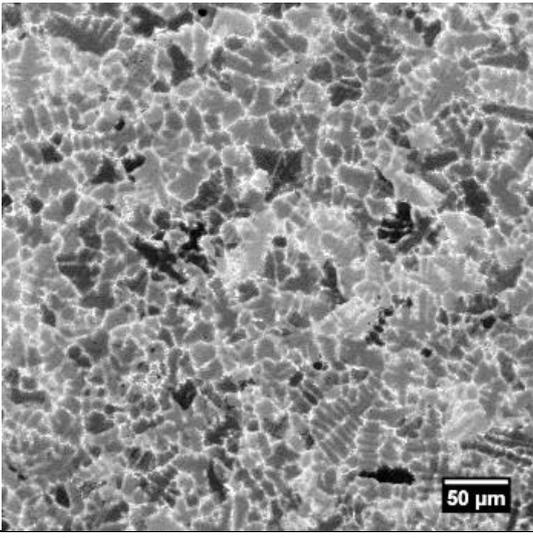
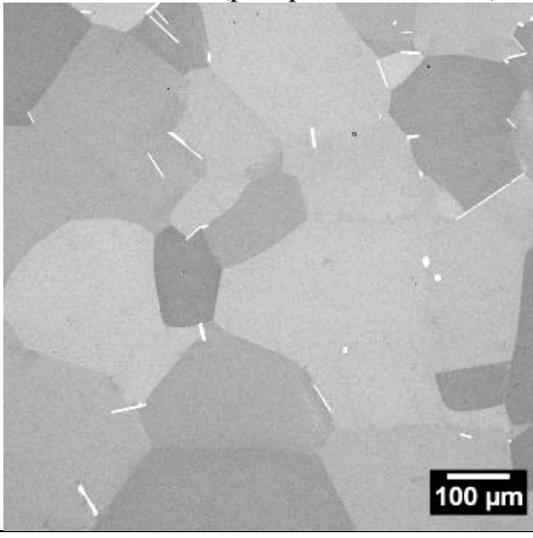
Alliage	Microstructure	
	Brut de fonderie	Après remise en solution
BFTa+ MoCrFe		1230 °C / 10 min + 1240 °C / 6 h + 1242 °C / 16 h (précipités non dissous) 
BFNbTa +MoCr Co		1230 °C / 48 h (précipités non dissous) 

Figure 2-23 : Paramètres de remise en solution / homogénéisation déterminées pour tous les alliages de l'étude et microstructure associée (images MEB en mode BSE) – partie 4

Pour la suite de l'étude, ce traitement sera appelé traitement d'homogénéisation.

### 2.3.2. Homogénéité chimique

Travailler avec des échantillons homogènes est crucial pour une interprétation fiable de l'étude expérimentale de l'équilibre des phases. Une coulée VIM est un procédé conventionnel de fonderie résultant souvent en une structure de solidification dendritique avec une répartition hétérogène des éléments d'alliage depuis le cœur des dendrites jusqu'à leur périphérie et à l'espace interdendritique. Si ces hétérogénéités de composition ne sont pas effacées au cours du traitement d'homogénéisation, elles conduisent à des hétérogénéités de distribution lors de la précipitation des différentes phases pendant les traitements de revenu ultérieurs, rendant alors difficile l'analyse de la stabilité des phases en fonction de la température.

L'homogénéité de la composition des lingots élaborés par coulée VIM a été analysée avant et après le traitement de remise en solution en réalisant des analyses WDS par microsonde de Castaing

(CAMECA SXA100) le long d'un diamètre d'une section de chaque lingot. L'acquisition des spectres a été réalisée avec un courant de sonde de 40 nA et une tension d'accélération de 15 kV. Un pointé a été réalisé tous les 20  $\mu\text{m}$  le long du diamètre. Un exemple des profils de composition ainsi obtenu sur les lingots des alliages BFTa et BFNbTa est présenté sur les Figure 2-24 et Figure 2-25. Même si la composition était hétérogène juste après la coulée VIM, le traitement d'homogénéisation a permis d'éliminer les hétérogénéités de composition des lingots.

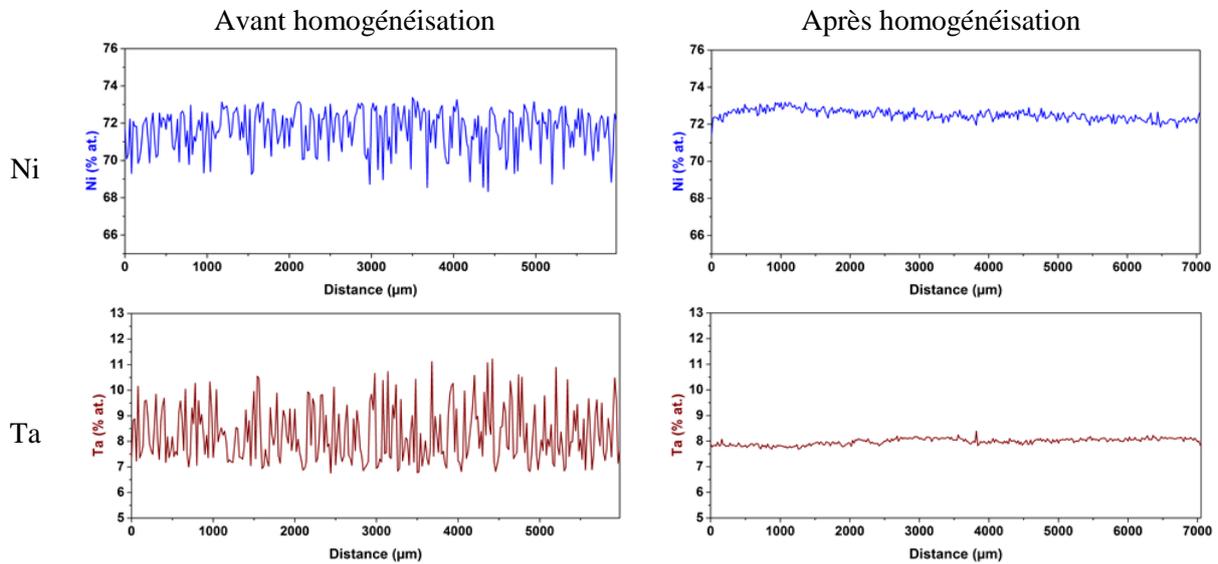


Figure 2-24 : Profils de composition réalisés par microsonde de Castaing sur une section du lingot avant et après l'étape de remise en solution de l'alliage BFTa (Ni et Ta)

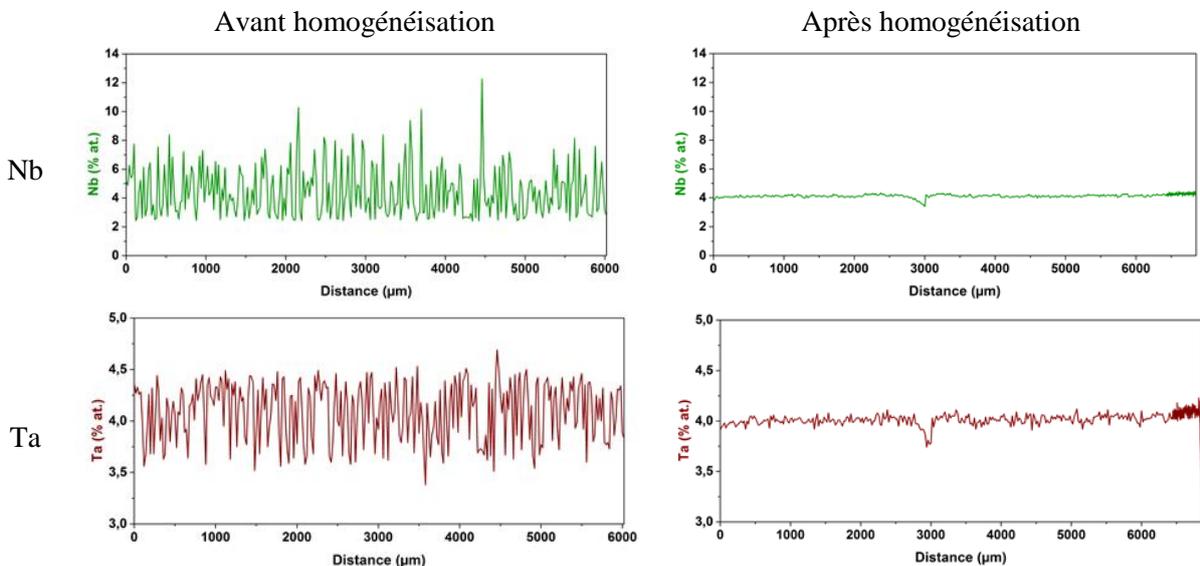


Figure 2-25 : Profils de composition réalisés par microsonde de Castaing sur une section du lingot avant et après l'étape de remise en solution de l'alliage BFNbTa (Nb et Ta)

L'étape d'homogénéisation s'est avérée efficace pour homogénéiser la composition des alliages après l'élaboration.

Pour étudier la stabilité en température et en composition des phases d'intérêt  $\eta$  et  $\delta$ , différents traitements thermiques de revenus ont été réalisés.

### 2.3.3. Morphologie et distribution spatiale des précipités

Les traitements qui suivent l'homogénéisation seront tous appelés traitements de revenus, même si la définition d'un revenu ne s'applique pas à tous les traitements thermiques qui seront effectués sur les différents alliages de l'étude. Différents traitements de revenu sous air ont été réalisés après l'homogénéisation, à des températures comprises entre 500 et 1300 °C, pendant des temps variables, allant de 30 min à 100 h, dans un four Carbolite 1700.

Pour les observations métallographiques, les échantillons ont subi une gamme de polissage standard : papier SiC de grade 600 à 2500, puis polissage à la pâte diamantée 1 µm et finition à la silice colloïdale (0,04 µm).

Ensuite, les échantillons ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) avec l'un des deux microscopes (un FEI Nova NanoSEM 450 et un ZEISS Gemini Sigma 300) à une tension d'accélération de 15 kV (ou 5 kV en haute résolution) et un spot size de 4 pour le Nova (ou 3 en haute résolution). Ces observations permettent de vérifier la présence ou l'absence de précipités, puis d'analyser qualitativement leur morphologie et leur distribution.

### 2.3.4. Détermination de la nature et de la composition des phases

La nature et la composition des phases formées pendant les différents traitements thermiques ont été déterminées respectivement par diffraction électronique et par spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) réalisées en microscopie électronique en transmission (MET). La préparation des lames minces débute par la découpe d'une carotte de 3 mm de diamètre dans un lingot d'alliage puis par la découpe de disques d'environ 250 µm d'épaisseur. Un pré-polissage au papier SiC de grade 1200 permet de diminuer l'épaisseur jusqu'à environ 130 µm. L'amincissement électrolytique des lames minces par double jet est réalisé dans une solution de 45 % de 2-butoxyethanol, 45 % d'acide acétique et 10 % d'acide perchlorique à environ 0 °C.

La nature des phases a été vérifiée par diffraction électronique sur un MET FEI Tecnai F30 (300 kV) en utilisant la construction des projections stéréographiques à l'aide des clichés de diffraction obtenus. Dans le Chapitre 1, on a mis en évidence les similarités cristallographiques entre toutes les phases de structure Ni<sub>3</sub>M. Les distances interréticulaires que l'on peut déterminer à partir des clichés de diffraction électronique ne permettent alors pas nécessairement de distinguer entre, en particulier, les phases η et δ. Il est donc nécessaire de reconstruire en trois dimensions le réseau réciproque de la phase à identifier en reportant en projection stéréographique les différentes coupes du réseau réciproque obtenues en diffraction sur un précipité. Les différentes positions angulaires du précipité par rapport au faisceau d'électrons incident ont été repérées, pour chaque cliché, sur la platine goniométrique du microscope. Les angles entre plans, que l'on peut lire sur cette projection stéréographique, permettent alors d'identifier, sans confusion possible, la nature de la phase étudiée (la procédure d'analyse sera développée sur un exemple dans le Chapitre 3).

Les compositions chimiques des phases η et δ ont été analysées semi-quantitativement par EDS sur un MET FEI Tecnai F20 (200 kV) en mode STEM (Scanning TEM).

### 2.3.5. Température de solvus et fraction volumique des phases : DRX Haute Énergie

L'objectif principal des expériences réalisées en DRX Haute Énergie était d'essayer d'obtenir l'évolution de la fraction volumique des phases η et δ dans les alliages suivants : Alloy E brevet, Alloy E modèle, LCdM, VCdM, BFTa et BFNbTa (les autres alliages n'étaient pas encore élaborés), pendant des cycles thermiques de chauffage et de refroidissement, afin de déterminer la température de solvus de ces phases. La technique d'ATD expliquée dans la section 2.3.1 n'est pas optimale pour trouver les températures de solvus, car il a été vu que les différentes transformations de phases étaient difficilement identifiables. L'avantage de la DRX avec chauffage *in situ* est que l'on peut obtenir

l'évolution du diffractogramme de l'alliage pendant le chauffage, et suivre, sans ambiguïté la dissolution / précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  par suivi de l'évolution de l'intensité des raies relatives à ces phases sur les spectres obtenus. Ainsi il est facile d'obtenir la température de dissolution pendant le chauffage et la température de précipitation pendant le refroidissement, qui vont encadrer la température de solvus à l'équilibre. Il suffit ensuite de faire un traitement thermique isotherme dans un four classique, au Centre des Matériaux, en partant de la température de dissolution et en réitérant le traitement thermique en abaissant la température de 10 °C à chaque fois jusqu'à ce que la phase  $\eta$  ou  $\delta$  soit visible pendant les observations métallographiques qui suivent chaque traitement thermique. La température de solvus à l'équilibre sera donc trouvée à  $\pm 5$  °C.

De plus, le temps pour produire un diffractogramme avec la DRX traditionnelle est mille fois plus long qu'avec une radiation synchrotron et la résolution est moins bonne. La radiation synchrotron produit des pics plus intenses ( $10^5$  fois plus intenses).

Ces expérimentations au synchrotron permettent également de confirmer les résultats obtenus en MET sur la nature des phases présentes et de quantifier l'évolution des fractions volumiques des phases lors de chauffages, refroidissements ou maintiens en température afin d'étudier la cinétique de précipitation des phases  $\eta$  /  $\delta$  dans certains alliages.

### 2.3.5.1. Dispositif expérimental

La diffraction des rayons X haute énergie à chauffage *in situ* a été conduite sur la ligne P07 de l'anneau PETRA III du Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) à Hambourg, Allemagne (Figure 2-26(a)).

Le rayon incident a une énergie de 100 keV ( $\lambda=0,124$  Å) et pour dimension  $1 \times 1$  mm<sup>2</sup>. Un four à induction avec flux d'argon permet l'acquisition de clichés de diffraction pendant différents cycles de traitements thermiques sur des échantillons cylindriques de 5 mm de diamètre et de 10 mm de longueur (Figure 2-26(b)). Une platine rotative peut être utilisée pour des acquisitions *post mortem* à température ambiante sur des échantillons préalablement traités thermiquement (Figure 2-26(c)). La ligne est équipée d'un détecteur 2D Perkin Elmer XRD 1621 Flat Panel situé à environ 1,6 m de l'échantillon (Figure 2-26(d)). La distance échantillon-détecteur a été calibrée en faisant diffracter une poudre de LaB<sub>6</sub> dans une configuration géométrique de l'appareillage analogue à celle utilisée pour les alliages de la présente étude.

Les diffractogrammes 2D obtenus sont intégrés avec le logiciel FIT2D pour obtenir des spectres de diffraction (Figure 2-27). L'analyse de ces spectres est ensuite réalisée par affinement de Rietveld en utilisant le logiciel FullProf et permet d'obtenir les paramètres de maille des phases en présence et leurs fractions volumiques.

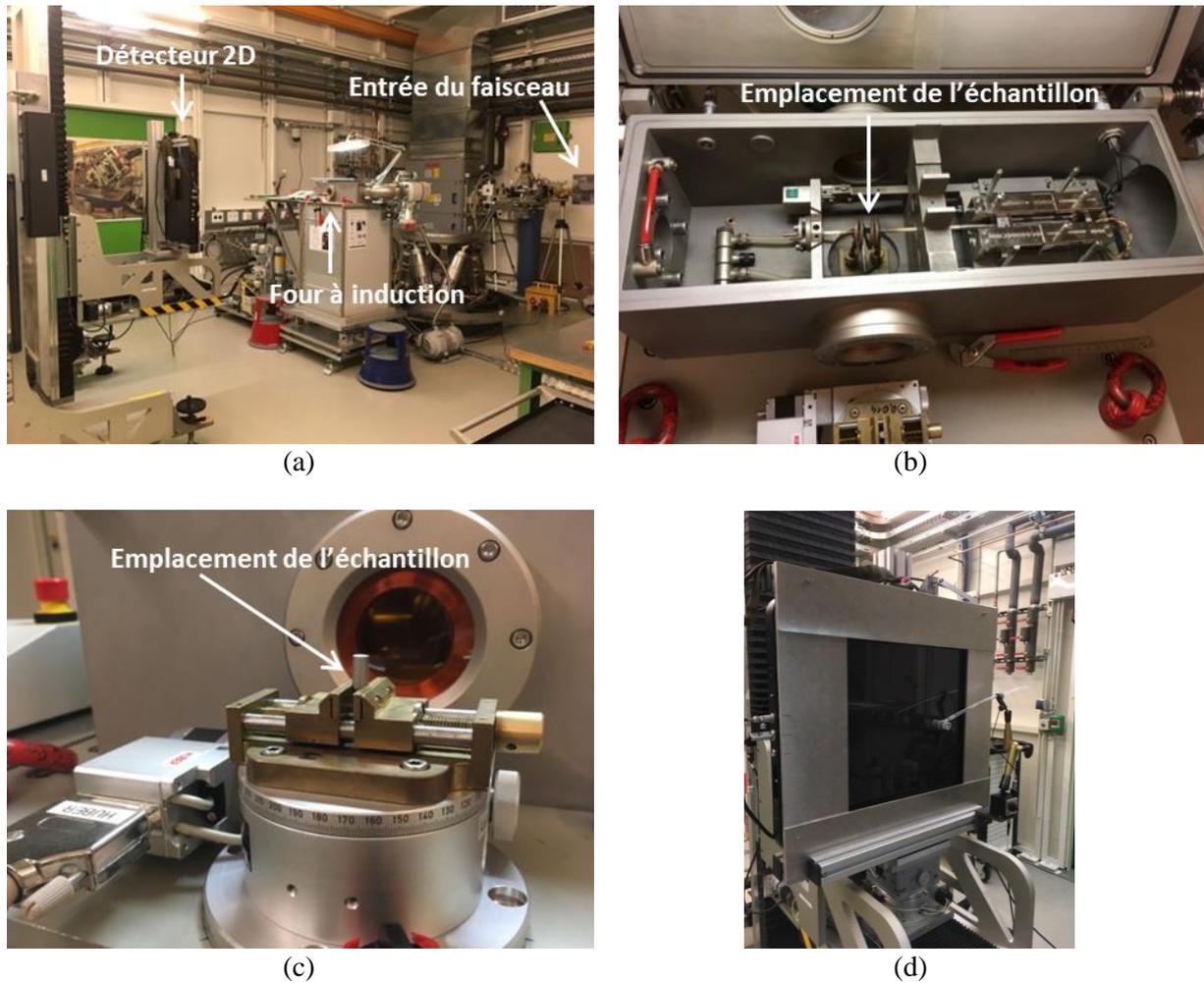


Figure 2-26 : Dispositif expérimental utilisé pendant les mesures de DRX-HE : (a) ligne P07 à PETRAIII, (b) échantillon installé dans le four à induction, (c) plateforme rotative et (d) détecteur 2D

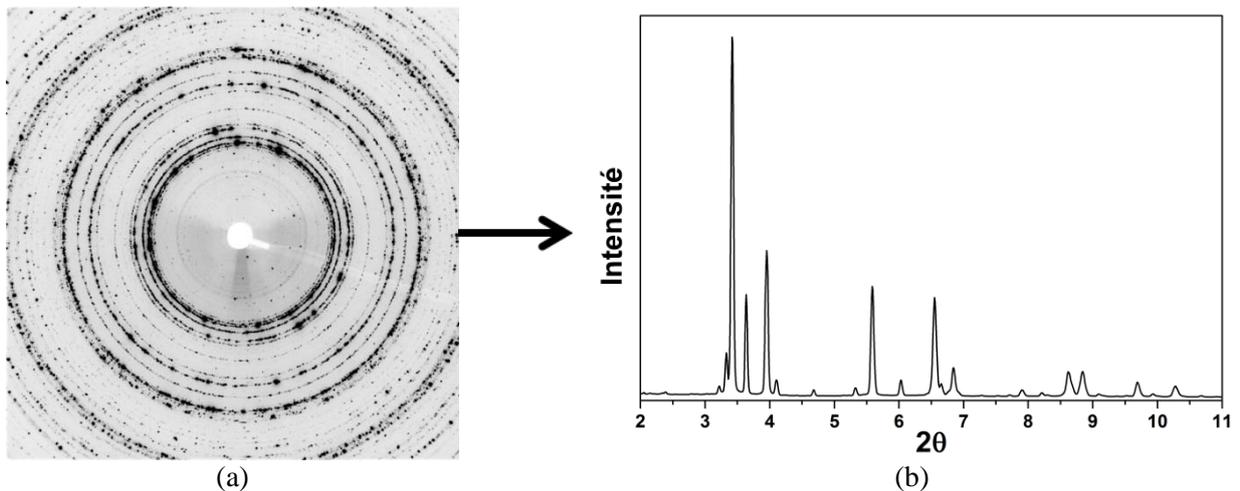


Figure 2-27 : Un exemple de diffractogramme obtenu en utilisant la DRX-HE : (a) diffractogramme 2D obtenu par rotation de  $3^\circ$  à la température ambiante d'un échantillon de l'alliage LCdM après une remise en solution et un revenu à  $1170^\circ\text{C}$  pendant 8h ; (b) spectre correspondant, obtenu après intégration à l'aide du logiciel FIT2D

### 2.3.5.2. Cycles thermiques appliqués

Pour chacun des cinq alliages, la séquence d'expériences nécessaires à l'acquisition des données relatives aux transformations de phases consiste en trois étapes. Les paramètres des traitements thermiques de chaque nouvelle étape sont ajustés en fonction des résultats de l'étape précédente.

1. La première étape consiste en un refroidissement de l'échantillon à 10 °C / min depuis la température à laquelle l'alliage est homogénéisé. Il s'agit de déterminer la température de précipitation des phases d'intérêt (Figure 2-28(a)).
2. La deuxième étape consiste en un chauffage à 10 °C / min d'un échantillon de l'alliage revenu dans l'état multiphasé  $\gamma + \gamma' + \eta$  ou  $\delta$ , depuis la température ambiante jusqu'à la température d'homogénéisation. Il s'agit de déterminer la température de dissolution des phases d'intérêt (Figure 2-28(b)). La température de précipitation lors du refroidissement et la température de dissolution lors du chauffage encadrent la température de solvus à l'équilibre thermodynamique. Ces deux premières étapes permettent également d'avoir un aperçu sur la cinétique de précipitation des phases dans les différents alliages et sur l'évolution de leur fraction volumique lors du chauffage et du refroidissement.
3. L'étape suivante consiste à réaliser des maintiens isothermes sur des échantillons de l'alliage homogénéisé. Il s'agit d'étudier la cinétique de précipitation des phases d'intérêt à température constante et donc l'évolution de la fraction volumique de ces phases.

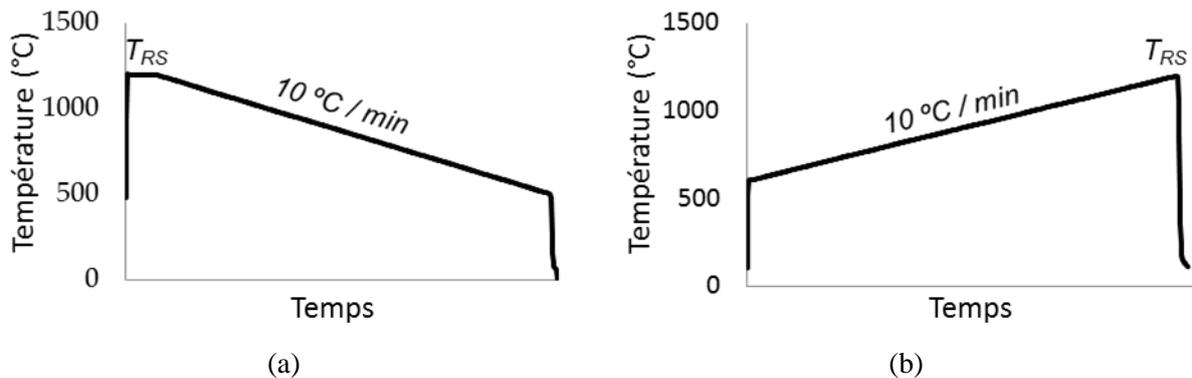


Figure 2-28 : Schémas des cycles thermiques subis par les échantillons pendant les expériences DRX-HE : (a) lors du refroidissement et (b) lors du chauffage ( $T_{RS}$  = Température de remise en solution).

### 2.3.5.3. Croissance de grains pendant les expériences avec chauffage *in situ*

Dans les alliages de cette étude, certains grains peuvent atteindre une taille de 200-300  $\mu\text{m}$  (voire 500  $\mu\text{m}$  dans les cas extrêmes) après les traitements thermiques d'homogénéisation et de revenu et/ou après la forte croissance des grains au cours des cycles thermiques *in situ*. En DRX, une taille de grains élevée entraîne un défaut d'échantillonnage des différentes orientations cristallines. Dans ces cas-là, les conditions d'un « bon » échantillonnage ne sont plus respectées et les mesures de fraction des phases précipitées ne sont donc plus fiables (Figure 2-29).

La fraction molaire (et donc la fraction massique et la fraction volumique) d'une phase précipitée peut être déterminée à partir d'un diffractogramme réalisé sur un échantillon permettant un « bon » échantillonnage des orientations cristallines. On admet qu'un bon échantillonnage est obtenu pour un échantillon pulvérisé (« poudre ») dont un grand nombre de grains est irradié par le faisceau incident. Dans ce cas on peut montrer que la fraction molaire de phase précipitée est proportionnelle au rapport de l'intensité d'une raie de la phase précipitée sur l'intensité d'une raie de la matrice.

On peut déterminer la fraction de phase précipitée dans un échantillon après un traitement thermique préalable en réalisant les mesures de DRX avec une platine rotative à température ambiante. Un diffractogramme est acquis tous les 2 ou 3° de rotation entre 0 et 180° puis les diffractogrammes 2D étaient sommés en utilisant le logiciel FIT2D. Cette méthode permet d'accéder à une distribution plus

riche des orientations cristallines des grains par rapport au faisceau de RX incident et d'améliorer ainsi l'échantillonnage relatif aux phases en présence, malgré la taille de grains importante. Le logiciel FullProf, sur la base de l'affinement de Rietveld du spectre obtenu, est alors en mesure de calculer une fraction de phase précipitée relativement fiable.

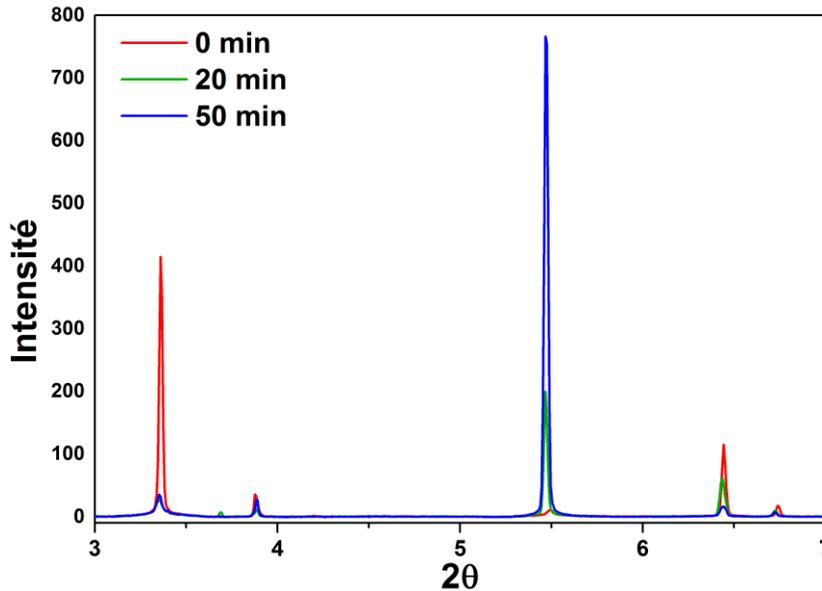


Figure 2-29 : Diffractogrammes réalisés sur un échantillon de l'alliage BFTa au cours d'un maintien à 1150 °C à 0 min (rouge), 20 min (vert) et 50 min (bleu) : évolution de l'intensité diffractée des différentes raies de diffraction de la phase  $\gamma$

La croissance des grains pendant le cycle thermique *in situ* a été observée pour l'alliage BFTa et l'alliage BFNbTa, et dans une moindre mesure pour l'alliage LCdM. Cela est sûrement dû au fait que la précipitation dans l'alliage LCdM était plus rapide et permettait donc de bloquer la croissance des grains plus rapidement que dans le BFTa et le BFNbTa. Malheureusement, la platine rotative ne pouvait pas être utilisée pendant les cycles thermiques, empêchant donc un bon échantillonnage pendant les chauffages, les refroidissements et les maintiens en température, principalement pour les alliages BFTa et BFNbTa.

Une méthodologie a donc été mise en place pour pouvoir utiliser les résultats obtenus pendant les cycles thermiques *in situ* appliqué sur le LCdM principalement. Les explications sont accompagnées de la Figure 2-30, qui prend pour exemple la quantification de la fraction de phase  $\eta$  au cours d'un maintien en température.

Lorsque, à la suite des traitements thermiques d'homogénéisation (et/ou de revenu), la taille de grains est élevée, l'échantillonnage des orientations cristallines est insuffisant pour que les intensités des pics de diffraction de la matrice  $\gamma$  dans le diffractogramme expérimental respectent les rapports théoriques calculés sur la base de sa structure cubique à face centrée. Par exemple le ratio  $I_{111\gamma}/I_{200\gamma}$  ( $I$  = intensité) mesuré sur un des diffractogrammes expérimentaux obtenus pendant un cycle thermique (sans platine tournante) ne correspond pas à la valeur théorique. Si la taille de grains reste constante au cours du cycle thermique *in situ*, l'échantillonnage, même si il est insuffisant, n'est que très peu modifié et les rapports des intensités des pics de diffraction de la matrice n'évoluent pas significativement.

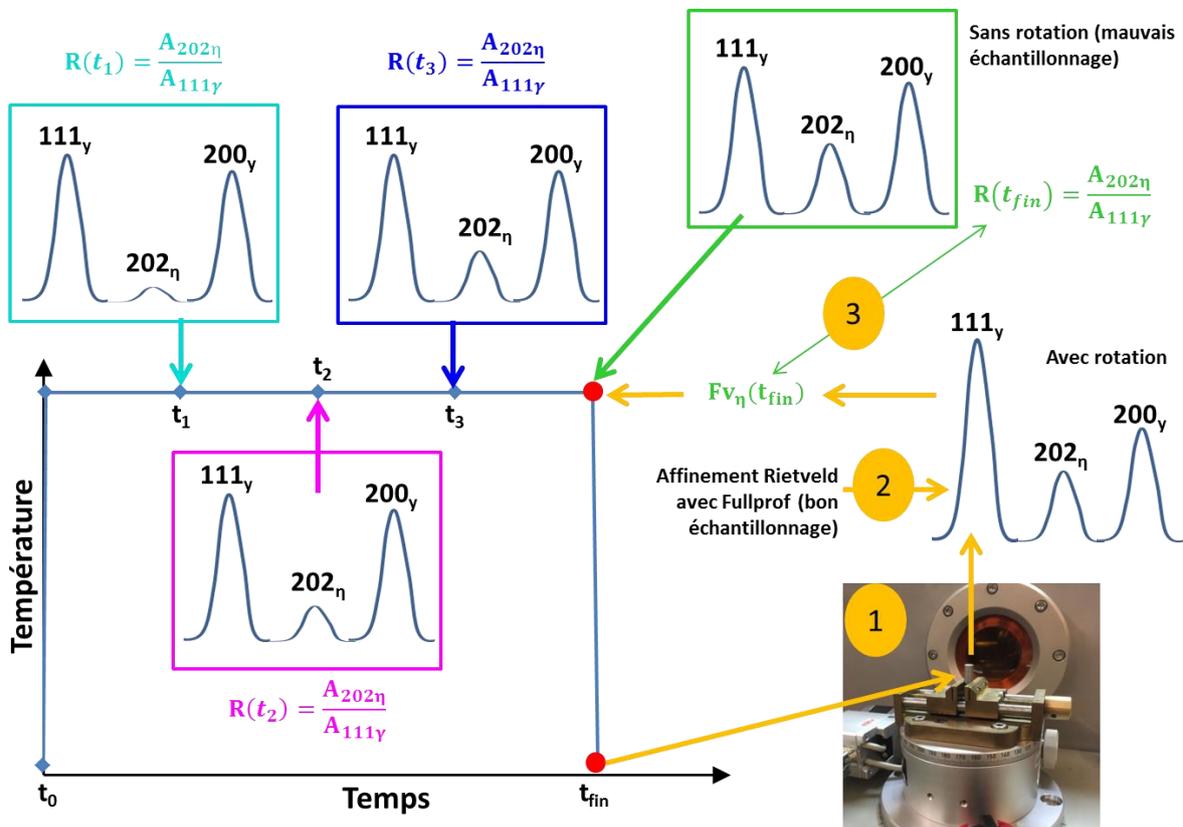
Pour déterminer l'évolution de la fraction de phase précipitée au cours d'un cycle thermique il est nécessaire de corriger les intensités relevées dans les spectres acquis au cours du cycle thermique *in situ*. En effet, l'utilisation du four *in situ* n'est pas compatible avec l'utilisation de la platine rotative.

La première étape consiste à obtenir le spectre de diffraction de l'échantillon à la fin du cycle thermique *in situ* (après trempe de l'échantillon) à l'aide de la platine rotative (Figure 2-30 – étape 1). Ce spectre, réalisé avec un échantillonnage convenable grâce à la platine rotative, peut être exploité

par affinement de Rietveld afin de déterminer correctement la fraction de phase précipitée dans l'échantillon en fin de cycle thermique, appelée  $Fv^\eta(t_{fin})$  (Figure 2-30 – étape 2).

Le rapport des aires des pics  $A_{202\eta}/A_{111\gamma}$  mesuré sur le spectre de diffraction obtenu en fin de cycle thermique sur l'échantillon avant la trempe, donc au cours du cycle thermique, (appelé  $R(t_{fin})$ ) est différent du rapport  $A_{202\eta}/A_{111\gamma}$  mesuré sur le spectre réalisé sur l'échantillon trempé (obtenu avec le platine rotative) bien que ces deux spectres correspondent à la même fraction volumique de phase précipitée. Cette différence résulte de l'insuffisance de l'échantillonnage qu'entraîne la taille de grains importante lorsque l'échantillon ne peut être mis en rotation du fait du chauffage *in situ*. On considère que la fraction de phase précipitée après la trempe de l'échantillon (sur platine rotative) est la même qu'à la fin du maintien en température (avant la trempe).

Le rapport  $R(t_{fin})$  mesuré sur le spectre de diffraction obtenu à la fin du maintien *in situ* est utilisé pour « normaliser » la fraction  $Fv^\eta(t_{fin})$  de phase précipitée déterminée sur l'échantillon trempé (Figure 2-30 – étape 3). L'évolution de la taille de grains au cours du cycle thermique étant considéré comme négligeable, l'échantillonnage, même si il est insuffisant, est alors constant tout au long du cycle thermique, ce qui implique que le ratio  $I_{111\gamma}/I_{200\gamma}$  est constant. On évalue donc la fraction de phase précipitée à un temps  $t$  donné du cycle thermique,  $Fv^\eta(t)$ , en multipliant la fraction normalisée  $Fv^\eta(t_{fin})/R(t_{fin})$  par le rapport  $R(t)$  correspondant au ratio  $A_{202\eta}/A_{111\gamma}$  mesuré sur le spectre correspondant au temps  $t$  (Figure 2-30 – étape 4).



4 
$$Fv_\eta(t_1) = \frac{R(t_1) \times Fv(t_{fin})}{R(t_{fin})} ; Fv_\eta(t_2) = \frac{R(t_2) \times Fv(t_{fin})}{R(t_{fin})} ; Fv_\eta(t_3) = \frac{R(t_3) \times Fv(t_{fin})}{R(t_{fin})}$$

Figure 2-30 : Méthode de mesure de l'évolution de la fraction volumique de phase  $\eta$  au cours d'un cycle thermique dans le cas d'un alliage à gros grains (sans croissance des grains pendant le cycle) ; exemple avec l'évolution de la fraction volumique de la phase  $\eta$  au cours d'un maintien isotherme.

Les valeurs de fraction de phase précipitée calculée pour différents temps du cycle thermique permettent d'accéder à la cinétique de précipitation de cette phase.

### **Bruit de fond pour les alliages à haute teneur en Ta**

Le bruit de fond très important observé sur les diffractogrammes des alliages BFTa et BFNbTa a rendu les données des expériences réalisées avec ou sans chauffage *in situ* difficilement exploitables par affinement de Rietveld (Figure 2-31). En revanche, les diffractogrammes réalisés sur les échantillons préalablement traités thermiquement et placés sur la plateforme tournante ont été exploités pour identifier la nature cristallographique des phases.

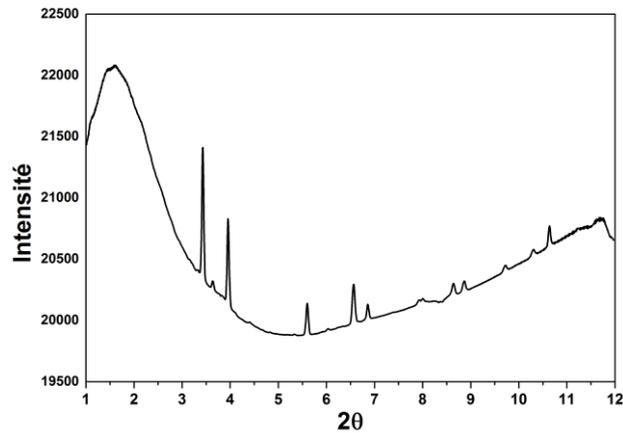


Figure 2-31 : Diffractogramme de l'échantillon de l'alliage BFTa après l'homogénéisation et un revenu à 1000 °C pendant 8 h

## 2.4. Conclusion du chapitre

Sur la base de l'analyse des brevets, des publications disponibles dans la littérature ainsi que des calculs thermodynamiques réalisés grâce au logiciel Thermo-Calc et la base de données TCNI7, les compositions des alliages expérimentaux favorables à la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  ont été proposées (Tableau 2-16). Chaque alliage a été élaboré dans un but précis. L'Alloy E brevet et l'Alloy E modèle ont pour but de tester la méthode de simplification des alliages. Les alliages LCdM et VCdM vont permettre d'établir une méthode de différenciation entre les phases  $\eta$  et  $\delta$ , mais aussi de valider les critères empiriques et les calculs thermodynamiques. Les alliages BFTa et BFNbTa ont été élaborés pour explorer des domaines de compositions à haute teneur en Ta et étudier l'occurrence des phases  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta ou  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al). Enfin, les alliages dérivés du BFTa et du BFNbTa vont permettre de tirer des conclusions sur l'influence des éléments Mo, Cr, Co et Fe sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Tableau 2-16 : Compositions atomiques visées des alliages de l'étude (% at.) et phases attendues (calculs thermodynamiques)

Alliage	Composition chimique visée (% at.)														$\delta$ ou $\eta$ ?
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	C	B	Zr	Fe	
<b>Alloy E brevet</b>	51,2	13,8	18,0	2,1	1,0	6,8	4,0	0,8	1,8	0,15	0,17	0,14	0,04	-	$\eta$
<b>Alloy E modèle</b>	54,8	13,8	18,0	-	-	6,8	4,0	0,8	1,8	-	-	-	-	-	$\eta$
<b>LCdM</b>	62,7	10,0	12,0	-	-	6,3	2,0	5,5	1,5	-	-	-	-	-	$\eta+\delta$
<b>VCdM</b>	73,8	6,2	2,1	-	-	6,2	-	11,0	0,7	-	-	-	-	-	$\delta$
<b>BFTa</b>	71,5	6,0	10,0	-	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-	$\eta$
<b>BFNbTa</b>	71,5	6,0	10,0	-	-	4,0	-	4,25	4,25	-	-	-	-	-	$\eta+\delta$
<b>BFTa +Mo</b>	69,0	6,0	10,0	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-	$\eta+\delta$
<b>BFTa +MoCr</b>	62,0	13,0	10,0	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-	$\eta+\delta$
<b>BFTa +MoCrCo</b>	57,0	13,0	15,0	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	-	$\eta+\delta$
<b>BFTa +MoCrFe</b>	57,0	13,0	-	2,5	-	4,0	-	-	8,5	-	-	-	-	15,0	$\eta+\delta$
<b>BFNbTa +MoCrCo</b>	57,0	13,0	15,0	2,5	-	4,0	-	4,25	4,25	-	-	-	-	-	$\eta+\delta$

Les alliages ont été élaborés par coulée VIM (ONERA) et les conditions de traitement de remise en solution ont été déterminées sur la base de thermogrammes d'ATD et d'analyses métallographiques. Il s'avère que quelques alliages (le VCdM, le BFTa+MoCrFe et le BFNbTa+MoCrCo) ne possèdent pas de fenêtre de remise en solution.

Des traitements thermiques de revenu ont été appliqués pour faire précipiter les phases d'intérêt. Différents outils de caractérisation ont été utilisés pour étudier la nature de ces phases (diffraction électronique en MET, DRX Haute Énergie), leur composition (EDS en MET), leur stabilité en température (ATD, MEB, MET, DRX Haute Énergie), leur morphologie (MEB, MET) et leur cinétique de précipitation (DRX Haute Énergie avec chauffage *in situ*).

Pour chacun des alliages de l'étude, les résultats de ces analyses sont présentés dans les chapitres qui suivent.

# Chapitre 3

## Nature, composition et température de solvus des phases

<b>3.1.</b>	<b>Nature des phases insolubles dans les alliages VCdM, BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo ...</b>	<b>94</b>
3.1.1.	Construction d'une projection stéréographique .....	94
3.1.2.	Alliage VCdM .....	96
3.1.3.	Alliage BFNbTa+MoCrCo .....	99
3.1.4.	Alliage BFTa+MoCrFe .....	102
<b>3.2.</b>	<b>Morphologie et distribution des précipités après revenu à haute température (&gt; 900 °C) .....</b>	<b>104</b>
3.2.1.	Morphologie des précipités en trois dimensions .....	112
<b>3.3.</b>	<b>Identification des phases dans les alliages étudiés .....</b>	<b>114</b>
3.3.1.	Alliages LCdM et VCdM .....	114
3.3.1.1.	Nature de la phase en lattes dans l'alliage LCdM .....	114
3.3.1.2.	Nature de la phase en lattes dans l'alliage VCdM .....	117
3.3.1.3.	Comparaison entre les phases précipités dans le LCdM et le VCdM .....	120
3.3.1.4.	En DRX .....	121
3.3.2.	Alloy E brevet .....	123
3.3.3.	Alliage BFTa .....	124
3.3.4.	Alliage BFNbTa .....	125
3.3.5.	Alliages dérivées du BFTa et du BFNbTa .....	126
<b>3.4.</b>	<b>Composition des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> dans les différents alliages de l'étude .....</b>	<b>129</b>
<b>3.5.</b>	<b>Microstructure de précipitation après des revenus à basse température (&lt; 900 °C) .....</b>	<b>133</b>
3.5.1.	Les phases en lattes .....	133
3.5.1.1.	Précipitation aux joints de grains .....	133
3.5.1.2.	L'Alloy E brevet .....	134
3.5.1.3.	L'alliage LCdM .....	135
3.5.1.4.	L'alliage VCdM .....	135
3.5.1.5.	La précipitation discontinue dans les alliages BFTa et BFNbTa .....	136
3.5.2.	La phase $\gamma''$ .....	139
<b>3.6.</b>	<b>Récapitulatif : nature des phases précipitées dans les alliages de l'étude .....</b>	<b>143</b>
<b>3.7.</b>	<b>Température de solvus à l'équilibre des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> .....</b>	<b>144</b>
3.7.1.	Affinement par la méthode de Rietveld .....	144
3.7.2.	Température de solvus à l'équilibre .....	145
3.7.2.1.	Phase $\eta$ de l'alliage LCdM .....	145
3.7.2.2.	Phase $\eta$ dans les alliages BFTa et BFNbTa .....	146
3.7.2.3.	Phase $\eta$ dans l'Alloy E brevet .....	149
3.7.3.	Récapitulatif .....	150
<b>3.8.</b>	<b>Cinétique de précipitation .....</b>	<b>152</b>
3.8.1.	Phase $\eta$ dans l'alliage LCdM .....	153
3.8.2.	Phase $\delta$ dans l'alliage VCdM .....	154
3.8.3.	Paramètres pouvant jouer sur la cinétique de précipitation des phases $\eta$ et $\delta$ .....	155
<b>3.9.</b>	<b>Fractions volumiques .....</b>	<b>156</b>
3.9.1.	Phase $\eta$ dans l'alliage LCdM .....	156
3.9.2.	Phase $\delta$ dans l'alliage VCdM .....	158
<b>3.10.</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>160</b>

Chaque alliage étudié a subi un traitement d'homogénéisation. Le chapitre précédent a montré que certains alliages présentent des phases insolubles. Ce chapitre débute donc par l'analyse en diffraction électronique et en EDS de ces phases dans les alliages VCdM, BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo, avant que les alliages ne soient soumis à des traitements de revenu. La partie suivante est consacrée à l'étude de la microstructure des alliages après revenu, qui comprend les observations microstructurales en MEB, les résultats de la diffraction électronique et les analyses de compositions chimiques en MET pour trouver la nature des phases précipitées après revenu dans chaque alliage de cette étude. Les résultats présentés apporteront également des éclaircissements sur la différenciation des phases  $\eta$  et  $\delta$  en diffraction électronique et en DRX. L'étude de la stabilité en température des phases identifiées est ensuite présentée, ainsi que les mesures des températures de solvus à l'équilibre, l'analyse des cinétiques de précipitation et les mesures des fractions volumiques à l'équilibre. Ces résultats permettent de discuter l'influence des éléments chimiques sur la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$ , qui sera présentée dans le chapitre suivant.

### 3.1. Nature des phases insolubles dans les alliages VCdM, BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo

Pour identifier la nature des phases insolubles dans les alliages VCdM, BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo, des analyses en diffraction électronique au MET ont été réalisées sur les lames minces préparées à partir d'échantillons de ces alliages après le traitement d'homogénéisation (ou brut de coulée dans le cas du VCdM) décrit dans le Chapitre 2. L'analyse des clichés de diffraction fait appel à la construction des projections stéréographiques.

#### 3.1.1. Construction d'une projection stéréographique

Un cliché de diffraction est une section du réseau réciproque du cristal étudié par un plan passant par l'origine 0 de cet espace et parallèle à la plaque sensible. Le résultat est un ensemble de taches de diffraction qui peuvent être considérées comme les projections centrales à partir du centre C de la sphère d'Ewald des nœuds de l'espace réciproque situés au voisinage immédiat de cette sphère.

La tache la plus intense est la tache centrale, l'origine (000), qui correspond à l'intersection du faisceau transmis et de la plaque photographique. Les autres taches correspondent à l'intersection des faisceaux diffractés et de la plaque photographique. Chaque tache correspond à un nœud du réseau réciproque. Toutes les taches d'une même rangée correspondent à une même famille de plans (hkl) avec un ordre différent pour chaque tache. La tache la plus proche de la tache centrale est la diffraction qui a l'ordre le plus bas sur les plans (hkl) permise par le mode du réseau.

Pour dépouiller les clichés de diffraction, il faut mesurer les distances  $D_{hkl}$  (mm) entre les différentes taches de diffraction et la tache centrale. La constante K ( $K = \lambda \cdot L$  (mm.Å) avec  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons et L la longueur équivalente de la chambre) du microscope a été mesurée et vaut 25,5 mm.Å. On peut associer les distances réticulaires  $d_{hkl}$  (Å) correspondantes aux distances  $D_{hkl}$  grâce à l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{K}{D_{hkl}} \quad (3.1)$$

Pour un réseau hexagonal,  $d_{hkl}$  s'exprime en fonction des paramètres de maille  $a$  et  $c$  et des indices de Miller des plans  $h, k, l$  selon l'expression suivante [89] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2 \quad (3.2)$$

Pour un réseau orthorhombique de paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ ,  $d_{hkl}$  s'écrit [89] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

Chaque distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est caractéristique d'un type de familles de plans réticulaires équivalentes.

En trois dimensions, trois indices sont nécessaires et suffisants pour indexer les directions et les plans des réseaux cristallins. Dans le cas du réseau hexagonal, on utilise couramment un système d'indexation des directions et des plans réticulaires à quatre indices. Ceci permet de mettre en évidence les équivalences entre directions ou entre familles de plans grâce à la permutabilité des trois premiers indices. Les correspondances entre les indexations à trois indices et celles à quatre indices pour le réseau hexagonal sont regroupées dans le Tableau 3-1. Pour les plans, on passe d'une notation trois indices (hkl) à une notation quatre indices (hklt) où  $t = -(h+k)$ . Par exemple, les images du plan (100) par rotation d'axe 6 sont les suivantes : (10 $\bar{1}$ 0) (0 $\bar{1}$ 10) ( $\bar{1}$ 100) ( $\bar{1}$ 010) (01 $\bar{1}$ 0) (1 $\bar{1}$ 00) et elles s'obtiennent bien par permutation des trois premiers indices. Pour les rangées, la conversion est plus compliquée. On passe d'une notation trois indices [pqr] à une notation quatre indices [PQSR] avec :

- P = 2p-q
- Q = 2q-p
- S = -(p+q)
- R = 3r

Tableau 3-1 : Correspondances entre les indexations à trois indices et celles à quatre indices pour les plans réticulaires dans le réseau hexagonal de la phase  $\eta$  [3]

$d_{hkl}$	Série de plans équivalents	Famille de plans équivalents (hkl)	Famille de plans équivalents (hklt)
$d_{001} = 8,31 \text{ \AA}$	{001}	(001)	(0001)
$d_{100} = 4,40 \text{ \AA}$	{100}	(100) (010) (1 $\bar{1}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 0) (01 $\bar{1}$ 0) (1 $\bar{1}$ 00)
$d_{110} = 2,57 \text{ \AA}$	{110}	(110) (1 $\bar{2}$ 0) ( $\bar{2}$ 10)	(11 $\bar{2}$ 0) (1 $\bar{2}$ 10) ( $\bar{2}$ 110)

L'indexation des clichés de diffraction en quatre indices permet d'avoir une correspondance entre le réseau réciproque et le réseau direct. La normale au plan (hkil) a pour coordonnées [hkil] dans la base ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $-(a_1+a_2)$ ,  $c$ ).

L'identification d'une phase se fait généralement par comparaison entre les distances interréticulaires déduites des clichés de diffraction et les distances calculées à partir des données relatives aux phases susceptibles de correspondre à la phase analysée. Les phases à prendre en compte dans cette identification peuvent cependant présenter des séquences de distances interréticulaires proches et l'identification d'une phase sur la seule base de la mesure de distances interréticulaires peut s'avérer hasardeuse. C'est le cas pour les phases  $\eta$  et  $\delta$  qui dérivent toutes les deux d'empilements compacts issus de la structure CFC du nickel. Bien que la phase  $\eta$  soit de structure hexagonale et la phase  $\delta$  de structure orthorhombique, ces deux phases présentent des distances interréticulaires proches pour des familles de plans réticulaires de bas indices.

Il est alors nécessaire de travailler avec plusieurs clichés de diffraction obtenus pour différentes inclinaisons du cristal par rapport au faisceau électronique incident. Grâce aux données de la platine goniométrique, les plans des clichés et les directions des rangées de taches sont reportés dans une projection stéréographique sur le plan de la lame mince. Ceci permet de comparer les angles entre directions du réseau réciproque (c'est-à-dire entre directions de plans du réseau direct) aux valeurs d'angle calculées pour les structures des différentes phases pour lesquelles l'identification sur la base

des distances interréticulaires est incertaine. L'identification est alors réalisée en prenant en compte des distances interréticulaires et des angles entre plans réticulaires, c'est-à-dire un ensemble de paramètres beaucoup plus explicite de la structure de la phase considérée que les seules distances interréticulaires.

Pour construire la projection stéréographique du réseau réciproque d'un précipité sur le plan de la lame mince, il est préférable de travailler avec les clichés les plus denses en ce qui concerne le nombre de taches de diffraction. Les rangées de taches les plus rapprochées correspondent aux familles de plans réticulaires dont les distances interréticulaires sont les plus denses, c'est-à-dire celles dont les indices de Miller sont parmi les plus bas. Il est également préférable de travailler avec trois clichés de diffraction denses ce qui n'est pas toujours possible à cause des limitations de tilt de la platine goniométrique du MET.

Les plans des clichés de diffraction, puis les directions des rangées les plus denses des clichés sont reportés sur la projection stéréographique.

Il faut ensuite vérifier que les intersections des plans reportées sur la projection stéréographique correspondent effectivement à des rangées identiques sur les clichés de diffraction et que les directions et angles entre directions correspondent bien à la structure cristalline de la phase supposée. Si ce n'est pas le cas, l'hypothèse doit être modifiée et l'analyse répétée.

Les projections stéréographiques superposées de la matrice et des précipités permettent d'obtenir les relations d'orientation entre les deux phases.

### 3.1.2. Alliage VCdM

Pour l'alliage VCdM, l'analyse cristallographique des phases insolubles (Figure 3-1) a été réalisée sur des échantillons bruts de coulée.

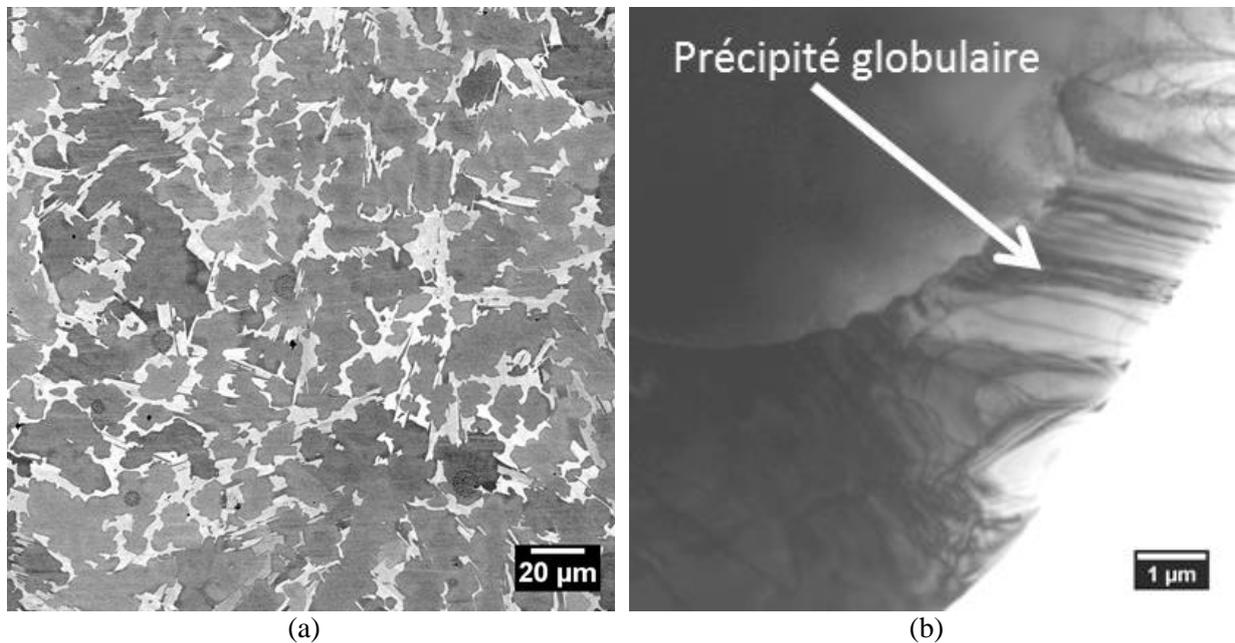


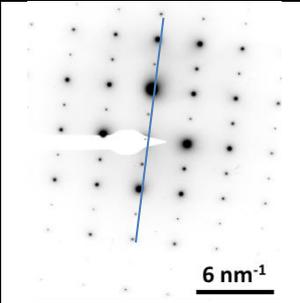
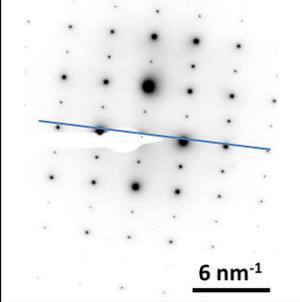
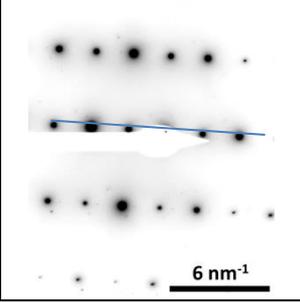
Figure 3-1 : Microstructure de l'alliage VCdM brut de coulée montrant (a) les précipités globulaires en MEB (électrons rétrodiffusés) et (b) le précipité globulaire, observé en MET (champ clair) en bord de lame mince, sur lequel a été réalisée la diffraction électronique.

On verra par la suite que la nature cristallographique des précipités globulaires présents juste après l'élaboration (échantillon brut de coulée) est la même que celle des précipités globulaires présents après les revenus. On a supposé que la nature cristallographique de la phase présente sous forme de

précipités globulaires après l'homogénéisation est la même que celle de la phase présente sous forme globulaire avant l'homogénéisation (échantillon brut de coulée) et après les revenus. Il semble en effet logique de penser que la nature cristallographique de ces précipités n'a pas changé pendant l'homogénéisation.

Pour construire une projection stéréographique du précipité globulaire insoluble de la Figure 3-1, apparaissant lors de l'élaboration, trois clichés de diffraction ont été réalisés, correspondants à trois sections du réseau réciproque de la phase étudiée. Les distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction sont comparées aux distances interréticulaires théoriques correspondants aux différentes familles de plans pour les phases  $\delta$  et  $\eta$  dans le Tableau 3-2. Pour rappel, les paramètres de maille sont indiqués dans le Tableau 1-7. Cette première étape permet de faire l'hypothèse que les précipités globulaires post-élaboration sont des précipités de phase orthorhombique  $\delta$ .

Tableau 3-2 : Distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction de l'alliage VCdM brut de coulée, obtenus au MET, et comparées aux distances interréticulaires calculées par le logiciel CaRIne pour les phases  $\eta$  et  $\delta$

Angles de tilt	Rangée	$d_{hkl}$ mesurée (MET)	$d_{hkl}$ théorique	
			Phase $\delta$	Phase $\eta$
$\alpha = 0,71^\circ$ $\beta = 1,21^\circ$		5,14 Å	$d_{100} = 5,11 \text{ \AA}$	$2 \times d_{11-20} = 5,10 \text{ \AA}$
$\alpha = 0,71^\circ$ $\beta = 1,21^\circ$		3,11 Å	$d_{011} = 3,10 \text{ \AA}$	$d_{10-12} = 3,03 \text{ \AA}$
$\alpha = -48,52^\circ$ $\beta = 28,65^\circ$		4,56 Å	$d_{001} = 4,54 \text{ \AA}$	$d_{10-10} = 4,42 \text{ \AA}$

En utilisant l'hypothèse que la phase analysée correspond à la phase orthorhombique  $\delta$ , les clichés de diffraction sont ensuite indexés (Figure 3-2) et les directions des rangées les plus denses des clichés sont reportées sur la projection stéréographique (Figure 3-3). La projection stéréographique nous a ainsi permis de vérifier que les angles entre les rangées correspondent à ceux calculés dans la phase orthorhombique  $\delta$  et de valider l'hypothèse initiale.



25 % et que la somme Ni+Co+Cr est légèrement inférieure à 75 % est une conséquence des incertitudes dans la mesure en EDS.

Tableau 3-3 : Composition atomique de la phase  $\delta$  post-élaboration dans l'alliage VCdM, mesurée par MET-EDS

(% at.)	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Ta
Phase $\delta$	68,2	1,7	2,9	1,4	23,6	2,2

### 3.1.3. Alliage BFNbTa+MoCrCo

Deux types de précipités ont été observés dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo après le traitement d'homogénéisation. En premier lieu, des précipités au contraste clair et à la morphologie « anguleuse » ou « chinese script » ont été observés en MEB (Figure 3-4), mais ils n'ont pas été retrouvés au cours des observations en MET. Leur composition, mesurée en EDS au MEB, est donnée dans le Tableau 3-4. Même si la morphologie de ces précipités ressemble à celle des carbures, la composition se rapproche plutôt de la composition d'une phase de Laves ou d'une phase TCP (les teneurs en Co, Mo et Ni sont trop élevées pour un carbure).

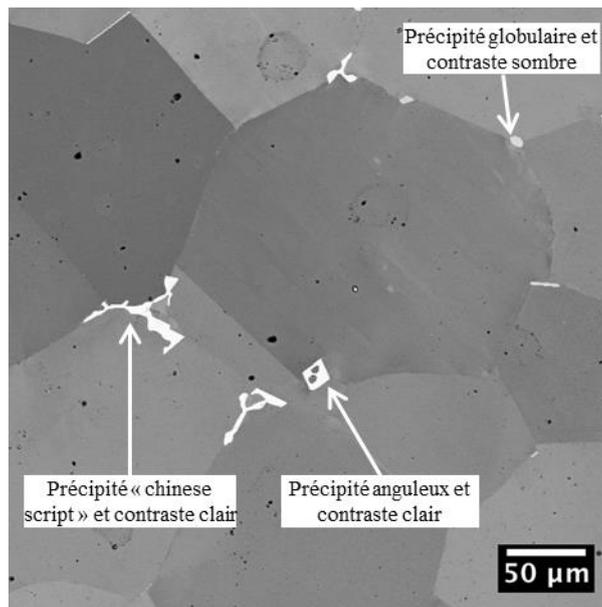


Figure 3-4 : Microstructure de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après une homogénéisation de 6 h à 1230 °C (MEB-BSE)

Tableau 3-4 : Composition atomique (%at.) de l'un des précipités angulaires après le traitement d'homogénéisation de 6 h à 1230 °C dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo, mesurée par MEB-EDS

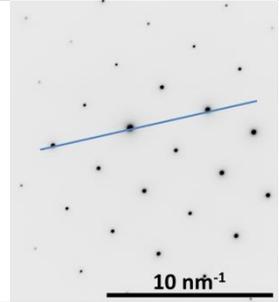
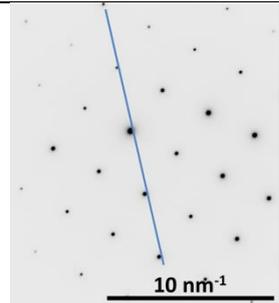
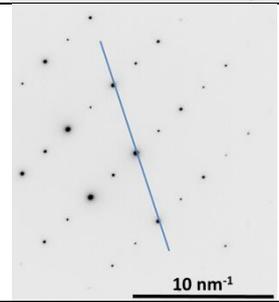
Ni	Co	Cr	Mo	Al	Nb	Ta
29,6	13,3	12,3	5,7	1,8	25,4	11,9

Le deuxième type de précipité observé dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo après le traitement d'homogénéisation présente un contraste plus sombre que la phase précédente (Figure 3-4), et une morphologie globulaire. Ce type de précipité a également été retrouvé au cours des observations en

MET. Le même processus d'identification de phase que celui utilisé pour l'alliage VCdM a été utilisé pour déterminer la nature de cette phase.

Pour construire la projection stéréographique du précipité globulaire de la Figure 3-5, trois clichés de diffraction ont été réalisés, correspondant à trois sections du réseau réciproque de la phase étudiée. Les distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction sont comparées aux distances interréticulaires calculées pour les phases  $\delta$  et  $\eta$  dans le Tableau 3-5. Cette première étape permet de faire l'hypothèse que les précipités globulaires sont des précipités de phase orthorhombique  $\delta$  (hypothèse qui sera vérifiée par la suite).

Tableau 3-5 : Distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction de l'alliage  $BFNbTa+MoCrCo$  après homogénéisation de 48 h à 1230 °C, obtenus au MET, et comparées aux distances interréticulaires calculées par le logiciel *CaRIne* pour les phases  $\delta$  et  $\eta$

Angles de tilt	Rangée	$d_{hkl}$ mesurée (MET)	$d_{hkl}$ calculé	
			Phase $\delta$	Phase $\eta$
$\alpha = 44,56^\circ$ $\beta = 1,70^\circ$		2,09 Å	$d_{020} = 2,12 \text{ \AA}$	$d_{0004} = 2,08 \text{ \AA}$
$\alpha = 44,56^\circ$ $\beta = 1,70^\circ$		2,55 Å	$d_{200} = 2,56 \text{ \AA}$	$d_{11-20} = 2,55 \text{ \AA}$
$\alpha = -44,83^\circ$ $\beta = 14,02^\circ$		1,96 Å	$d_{211} = 1,97 \text{ \AA}$	$d_{20-22} = 1,95 \text{ \AA}$

Les clichés de diffraction sont ensuite indexés (Figure 3-6) et les directions des rangées les plus denses des clichés sont reportées sur la projection stéréographique (Figure 3-7). La projection stéréographique nous a ainsi permis de vérifier que les angles entre les rangées de taches correspondent à ceux calculés pour la phase orthorhombique  $\delta$  et de valider l'hypothèse initiale.

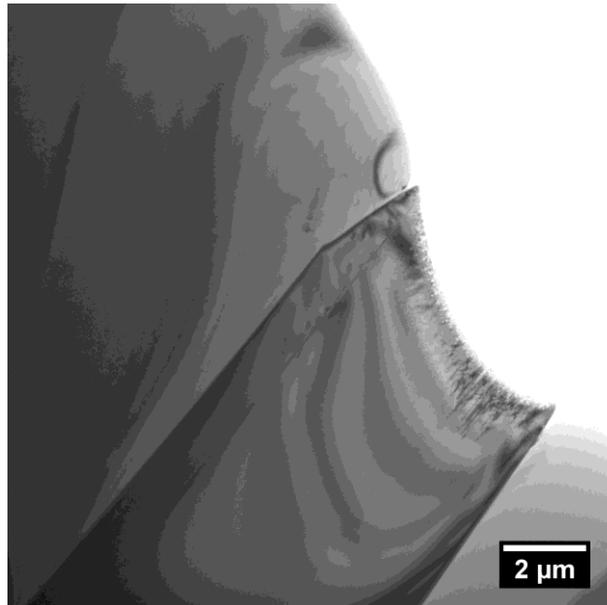


Figure 3-5 : Microstructure de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après une homogénéisation de 48 h à 1230 °C. Précipité globulaire au bord du trou de la lame mince (MET – champ clair)

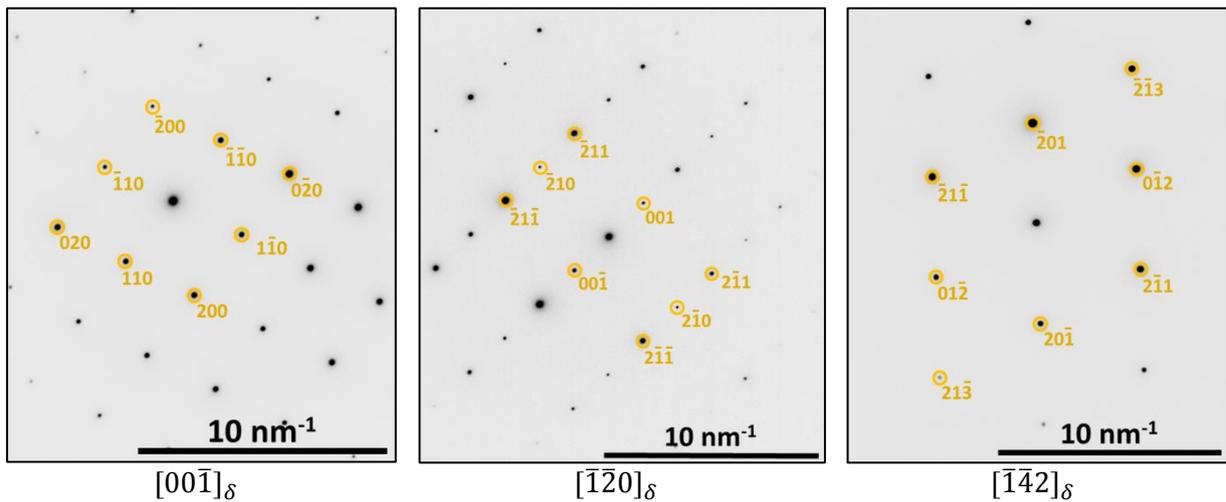


Figure 3-6 : Clichés de diffraction électronique (indexés) d'un précipité de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après homogénéisation de 48 h à 1230 °C

Une des phases qui précipite pendant l'élaboration dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo et qui n'est pas remise en solution pendant le traitement d'homogénéisation correspond à la phase orthorhombique  $\delta$ . Le processus de vérification a été répété sur plusieurs précipités et cette hypothèse a été validée à chaque fois. Comme pour le VCdM, les précipités de phase  $\delta$  ne présentent pas de relation d'orientation particulière avec la matrice  $\gamma$ .

La composition de cette phase  $\delta$ , déterminée par EDS en MET, est donnée dans le Tableau 3-6. Il s'agit de la phase de type  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Nb).

Tableau 3-6 : Composition atomique (% at.) de la phase  $\delta$  après homogénéisation de 48 h à 1230 °C dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo, mesurée par MET-EDS

Ni	Co	Cr	Mo	Al	Nb	Ta
61,2	12,4	3,3	1,7	0,5	9	11,9

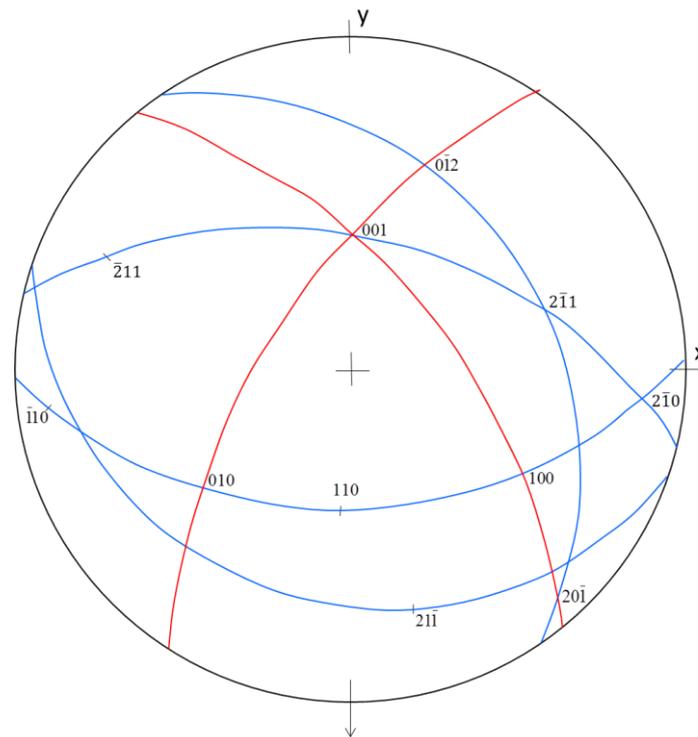


Figure 3-7 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) d'un précipité de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après homogénéisation de 48 h à 1230 °C. Les plans des clichés de diffraction de la Figure 3-6 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en rouge.

### 3.1.4. Alliage BFTa+MoCrFe

Il y a deux types de précipités non remis en solution au cours de l'homogénéisation de l'alliage BFTa+MoCrFe observés en MEB en électrons rétrodiffusés : des précipités globulaires au contraste gris clair et des précipités de morphologie polyédrique au contraste blanc (Figure 3-8). La nature de ces phases n'a pas pu être déterminée par diffraction électronique, mais des analyses EDS en MET ont permis de déterminer leur composition chimique et d'écarter la possibilité qu'il s'agisse des phases  $\delta$  ou  $\eta$  (Tableau 3-7).

La composition des précipités globulaires est riche en Ni, Ta, Fe et Cr, ce qui pourrait correspondre à une phase TCP. Il se trouve que cette phase disparaît lors des traitements de revenu, pour faire place à d'autres phases.

La morphologie et la composition des précipités polyédriques au contraste clair sont proches de celles de carbures riches en Ta. Le C ne fait pas partie de la composition initiale de l'alliage, mais il est possible de trouver du C résiduel dans les alliages élaborés par VIM, qui vont former des carbures. Ces carbures sont toujours présents après les traitements de revenu. Il est important de noter que les teneurs en C mesurées par EDS sont très approximatives, ce qui implique que la composition des précipités angulaires est peu fiable.

Tableau 3-7 : Composition atomique des précipités insolubles présents dans l'alliage BFTa+MoCrFe après le traitement d'homogénéisation, mesurée par MET-EDS

(% at.)	Ni	Cr	Mo	Al	Ta	Fe	C
Précipité globulaire	39,8	13,8	7,3	0,3	22,8	16	-
Précipité polyédrique	20,2	10,8	5,5	2,3	27,5	8,3	25,4

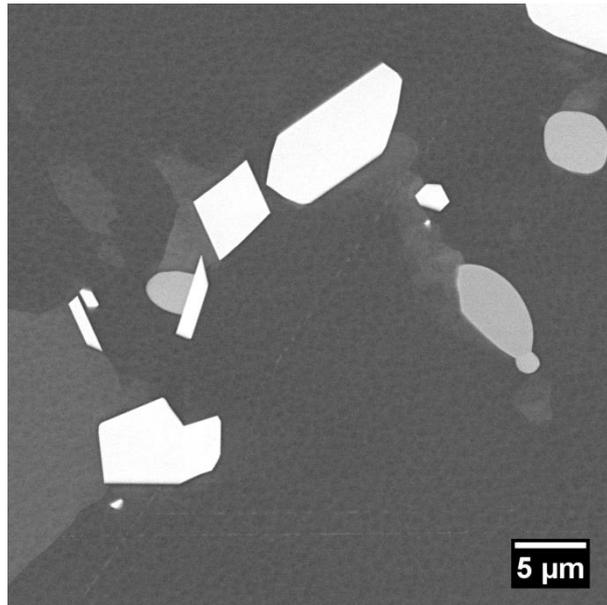


Figure 3-8 : Microstructure de l'alliage BFTa+MoCrFe après le traitement d'homogénéisation.  
Précipités insolubles (MEB-BSE)

### 3.2. Morphologie et distribution des précipités après revenu à haute température (> 900 °C)

Les conditions optimales de remise en solution / homogénéisation ont été estimées et les phases insolubles ont été identifiées pour chaque alliage. L'étape suivante a consisté à examiner la morphologie et la distribution des précipités après des traitements de revenu de différentes durées à différentes températures. Des revenus à haute température (> 900 °C), qui sont présentés dans cette section, et des revenus à basse température (< 900 °C), qui sont présentés dans la section 3.5, ont été réalisés. Les microstructures des différents alliages de l'étude, traités selon différents revenus, sont comparées dans cette partie.

Tous les alliages ont subi un revenu à 1100 °C pendant 8 h ou 16 h. Les observations en MEB en électrons rétrodiffusés sont regroupées dans les Figure 3-9, Figure 3-10 et Figure 3-14. Dans tous les alliages, une phase en forme de latte s'est formée, sauf dans l'Alloy E modèle (Figure 3-9(b)). Pour cet alliage, malgré les nombreux traitements de revenu testés (de 850 à 1150 °C pendant 16 h, 24 h ou 120 h), aucun précipité autre que les précipités de phase  $\gamma'$  n'est apparu. On considère donc que la composition de cet alliage ne favorise pas la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$ , même s'il est possible que l'une des deux phases apparaisse après de longs temps de vieillissements (donc que l'équilibre thermodynamique ne soit pas encore atteint pendant les traitements thermiques réalisés au Centre des Matériaux).

La morphologie en forme de lattes ne permet pas de dire si les alliages favorisent la phase  $\eta$  ou la phase  $\delta$ , étant donné que ces deux phases peuvent présenter des morphologies très similaires.

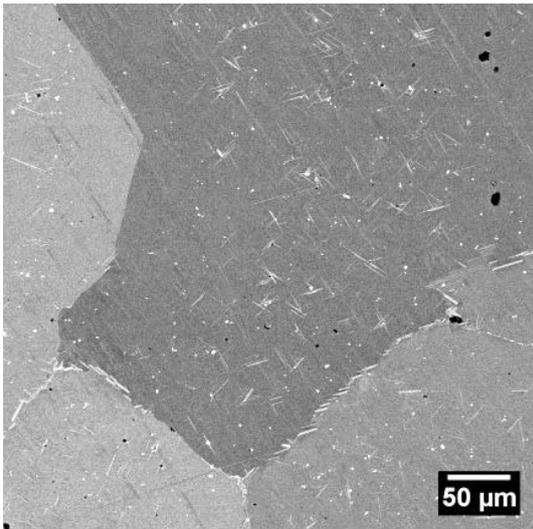
À la température de revenu de 1100 °C, la phase  $\gamma'$  a été observée dans l'Alloy E brevet, dans le LCdM et dans le VCdM. Dans les alliages BFTa, BFNbTa et leurs dérivés, aucun précipité de phase  $\gamma'$  n'était visible ni en MEB ni en MET.

Qualitativement, on constate qu'après un revenu à 1100 °C après 8 h de maintien (température relativement haute et proche de la température de remise en solution des phases précipitées), la fraction surfacique de précipités semble plutôt élevée pour toutes les compositions, sauf pour l'Alloy E brevet et le BFNbTa (Figure 3-9(a) et (f)). Cela signifie que pour ces deux alliages, soit la température de 1100 °C est effectivement proche de la température de solvus des précipités de phase en lattes, soit la fraction volumique de précipités à l'équilibre à cette température est basse par rapport à celle des autres alliages, soit l'équilibre n'est pas encore atteint parce que la cinétique de précipitation est très lente.

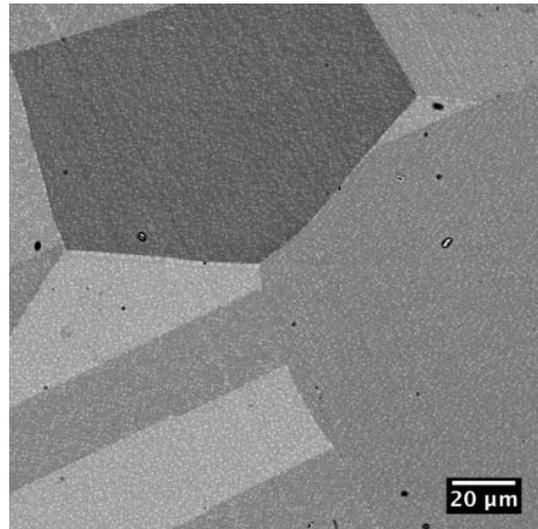
Dans l'alliage VCdM (Figure 3-9(d)), au cours d'un revenu de 8 h à 1100 °C, des précipités en forme de lattes apparaissent en intragranulaire, en plus des précipités globulaires insolubles de phase  $\delta$  déjà présents avant le revenu.

Dans le cas de ces alliages, on observe quatre variants différents pour les précipités en forme de lattes après les différents revenus, ce qui suggère qu'il existe au moins quatre variants pour les précipités de phase  $\eta$  et  $\delta$ .

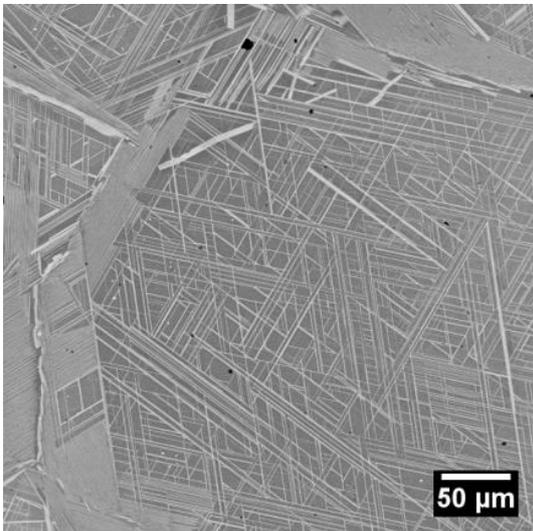
On observe une différence notable entre la microstructure de l'alliage BFTa et celle de l'alliage BFNbTa après un revenu de 8 h à 1100 °C (Figure 3-9(e) et (f)). Des précipités en forme de lattes longues et fines sont apparus dans l'alliage BFTa avec une fraction volumique beaucoup plus élevée que celle dans l'alliage BFNbTa. La distribution des précipités est relativement hétérogène avec une fraction volumique plus importante autour des joints de grains qu'en intragranulaire. Dans l'alliage BFNbTa, les précipités ne sont apparus qu'aux joints de grains en quantité très faible.



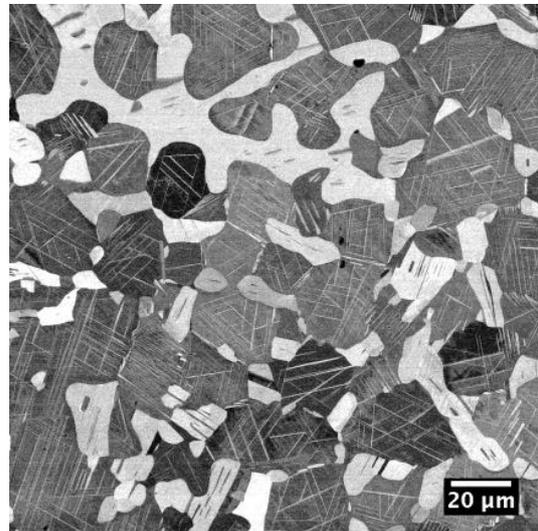
(a) Alloy E brevet – 16 h



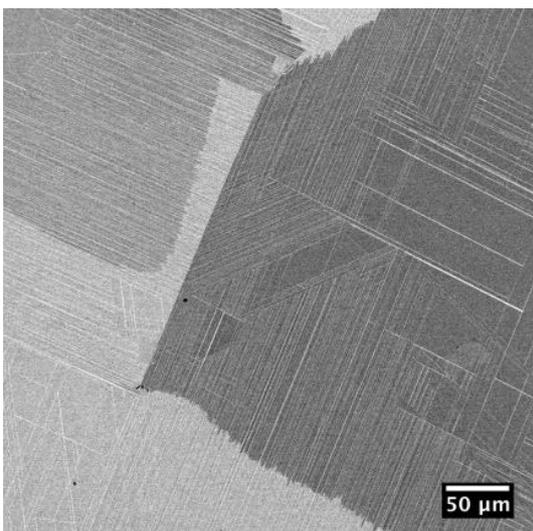
(b) Alloy E modèle – 16 h



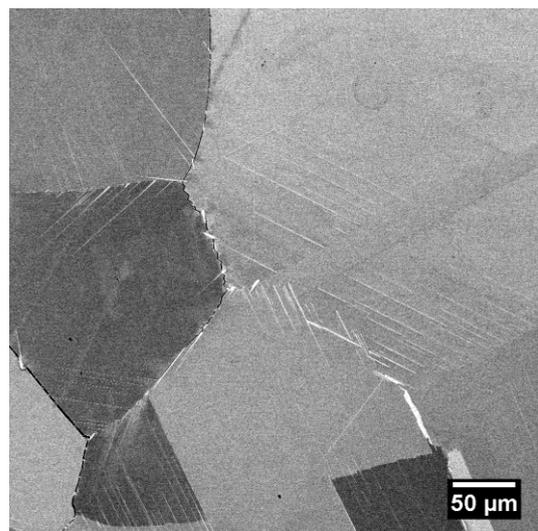
(c) LCdM – 8 h



(d) VCdM – 8 h



(e) BFTa – 8 h



(f) BFNbTa – 8 h

Figure 3-9 : Microstructures des différents alliages après un revenu à 1100 °C (MEB-BSE). Les temps de traitement sont précisés pour chaque alliage.

La microstructure de la série d'alliages dérivés du BFTa après revenu à 1100 °C pendant 8 h est montrée sur la Figure 3-10. Nous pouvons constater que les éléments ajoutés dans ces alliages ont un effet sur la morphologie et la distribution des précipités en forme de latte.

L'ajout de Mo en substitution du Ni dans la composition du BFTa semble avoir peu d'effet sur la morphologie des précipités (Figure 3-10(a)). Qualitativement, leur fraction volumique semble plus élevée dans l'alliage contenant du Mo et il semble n'y avoir qu'un seul type de précipité. La distribution des précipités est identique dans les alliages BFTa et BFTa+Mo. Une phase qui présente un contraste identique à celui de la phase en lattes semble s'être formée le long de certains joints de grains (Figure 3-11(a)). La nature de cette phase n'a pas pu être vérifiée par diffraction électronique car elle n'a pas été retrouvée dans les zones observables des lames minces. Cependant, une analyse EDS au MEB a confirmé que sa composition chimique est identique à celle des précipités en forme de lattes, ce qui laisse à supposer qu'il s'agit de la même phase.

L'ajout de Cr en substitution du Ni dans la composition du BFTa a un effet plus visible que celui du Mo sur la morphologie comme sur la distribution des précipités (Figure 3-10(b)). Tout d'abord, les précipités en forme de lattes semblent plus courts et plus épais dans l'alliage avec l'ajout de Cr en substitution du Ni et la différence de distribution des précipités au cœur des grains et à proximité des joints de grains est moins marquée que dans les alliages BFTa et BFTa+Mo. La fraction volumique de phase précipitée semble également avoir fortement augmenté par rapport aux alliages précédents. De plus, un second type de précipité a été trouvé. Ces précipités sont clairement discernables sur la Figure 3-11(b), où ils sont repérés par des flèches rouges. Leur morphologie est différente de celle des précipités en forme de lattes déjà observés. Autour de ces précipités, il existe une zone dénuée de précipités en forme de lattes, ce qui pourrait suggérer que ces deux types de précipités correspondent à deux phases différentes.

L'ajout de Co en substitution du Ni dans l'alliage BFTa+MoCr n'a pas d'effet sur la morphologie, la distribution et la fraction volumique des précipités en forme de lattes (Figure 3-10(c)). Cependant, on observe à nouveau la phase qui précipite le long des joints de grains (Figure 3-12(a)), qui a la même composition que celle des précipités en forme de lattes. Il s'agit donc, potentiellement, de la même phase, même si la nature cristallographique de la phase continue aux joints de grains n'a pas pu être vérifiée par diffraction électronique.

On a vu dans le Chapitre 1 que la remise en solution totale de l'alliage BFTa+MoCrFe était impossible, deux types de précipités sont encore présents après le traitement d'homogénéisation : les carbures et les précipités globulaires (phase TCP). Après un revenu de 8 h à 1100 °C (Figure 3-10(d)), les deux phases sont toujours présentes. Dans les zones de l'échantillon où les précipités globulaires sont en grande quantité, les précipités en forme de lattes semblent se former sur ces précipités (Figure 3-13(a)). Comme dans le BFTa+MoCrCo, il semble qu'il y ait une phase quasiment continue aux joints de grains. Une analyse de sa composition a montré qu'il s'agissait probablement de la même phase que celle des précipités en forme de lattes. On observe que la distribution des précipités en forme de lattes est de nouveau hétérogène. La fraction surfacique aux joints de grains est supérieure à celle au cœur des grains et les lattes sont plus fines et ont toutes la même direction (donc probablement le même variant) aux joints de grains. Deux types de lattes sont observés : des lattes rectilignes et des lattes courbées (Figure 3-12(b)). Au cœur des grains, entre les précipités en forme de lattes, se trouvent des précipités plus petits (entre 1 et 4  $\mu\text{m}$  en longueur) (Figure 3-13(b)) en forme de petites lattes courbées, dont la morphologie se rapproche de celle des précipités de phase  $\gamma''$  après de longs temps de traitements thermiques [8].

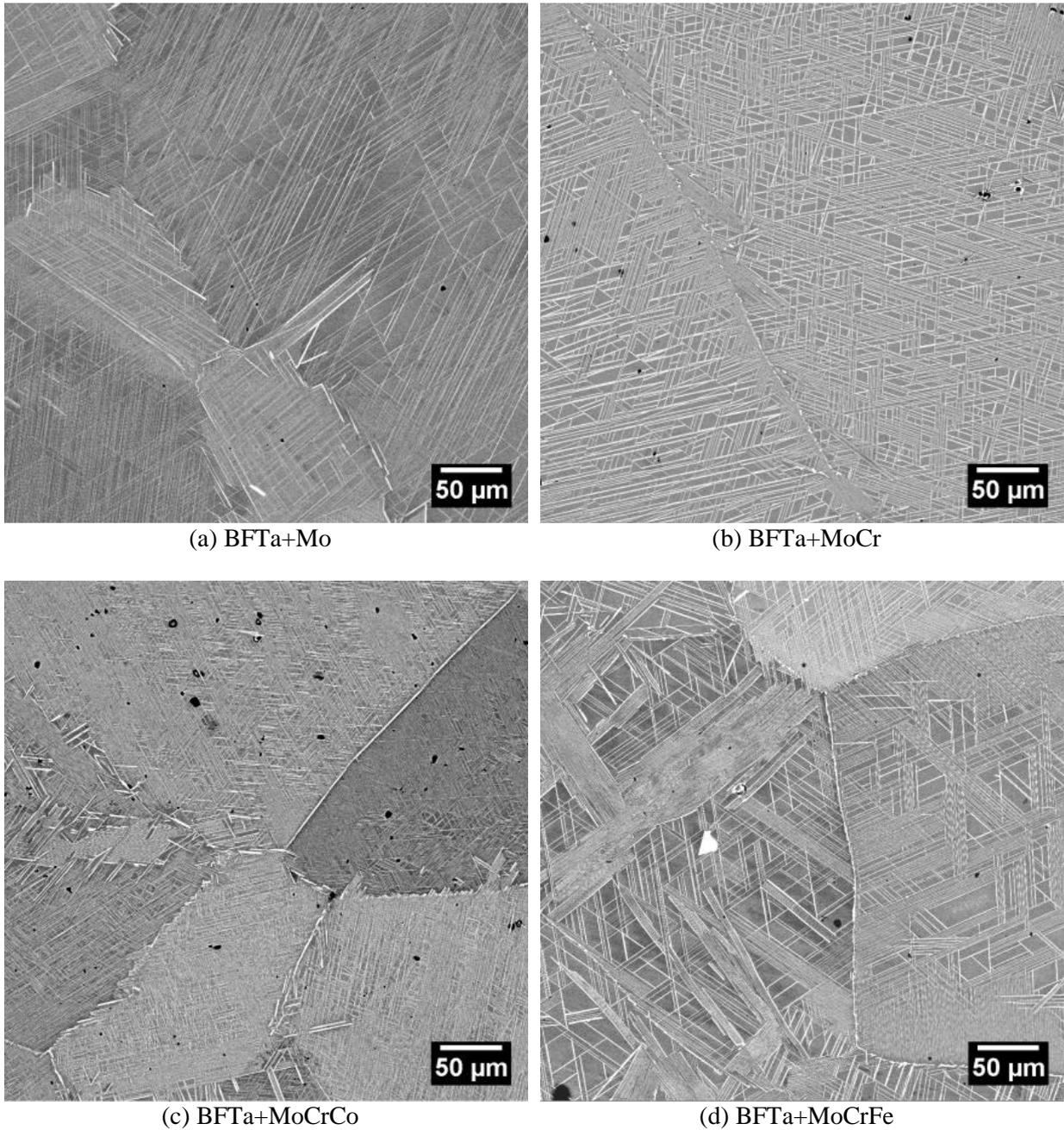


Figure 3-10 : Microstructures des différents alliages dérivés du BFTa après un revenu à 1100 °C pendant 8 h (MEB-BSE)

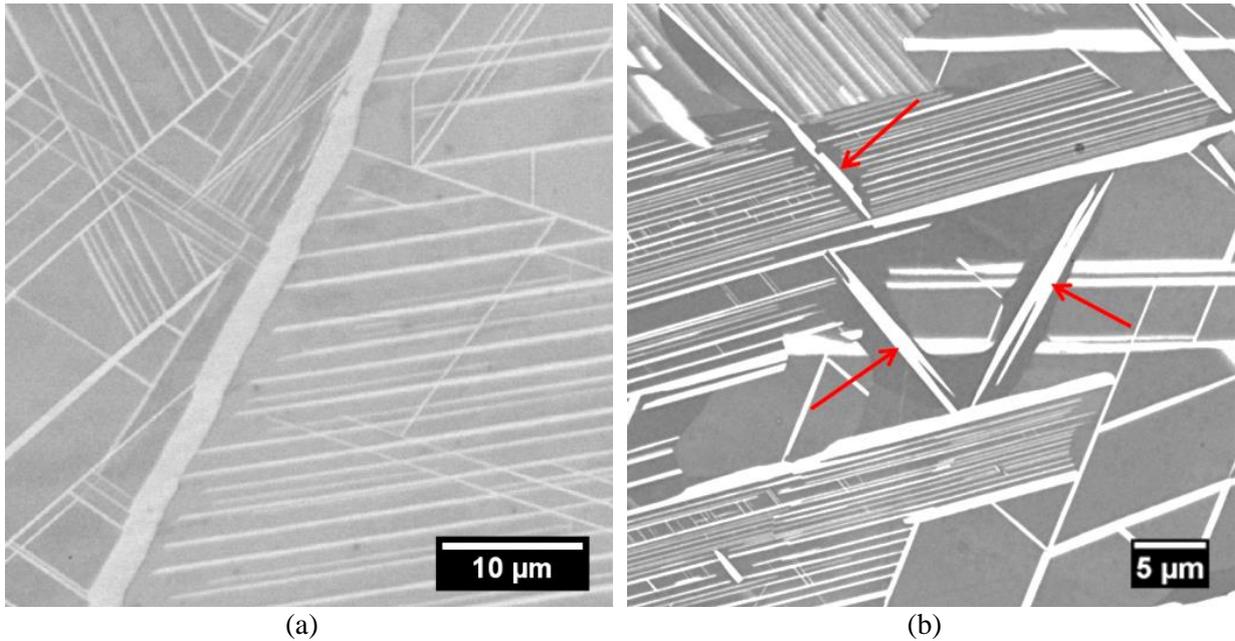


Figure 3-11 : Microstructure après 1100 °C pendant 8 h des alliages (a) BFTa+Mo et (b) BFTa+MoCr (MEB-BSE)

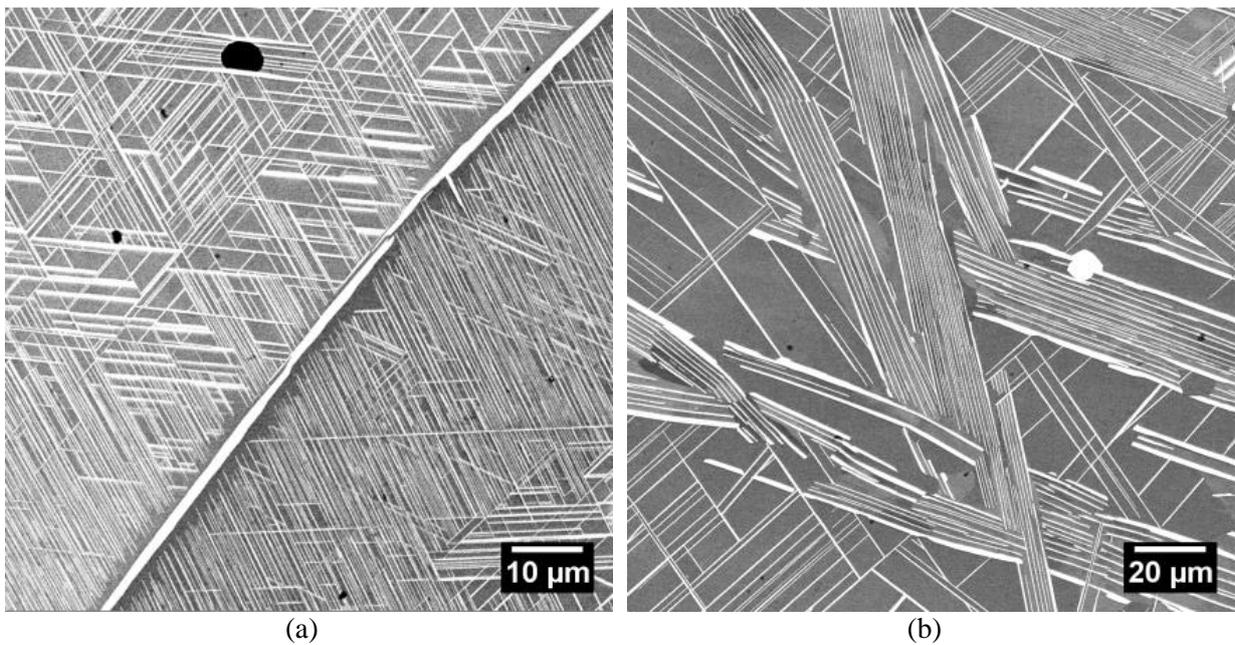


Figure 3-12 : Microstructure après un revenu à 1100 °C pendant 8 h des alliages (a) BFTa+MoCrCo et (b) BFTa+MoCrFe (MEB-BSE)

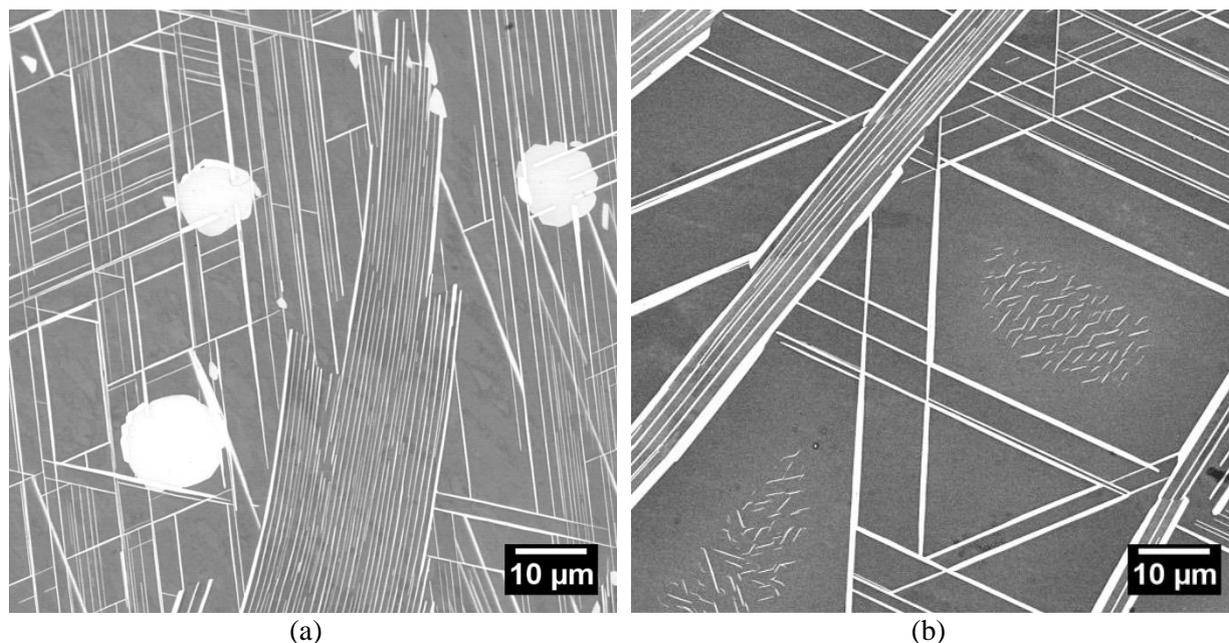


Figure 3-13 : Microstructure de l'alliage BFTa+MoCrFe après un revenu à 1100 °C pendant 8 h (MEB-BSE)

Pour le BFNbTa, l'ajout de Mo, Cr et Co en substitution du Ni a un effet considérable sur la microstructure (Figure 3-14 comparée à la Figure 3-9(f)). Alors qu'un seul type de précipité, en forme de latte, se forme dans le BFNbTa après 8 h à 1100 °C, avec une fraction volumique peu élevée et uniquement aux joints de grains, on retrouve trois types de précipités dans le BFNbTa+MoCrCo. En plus des précipités en forme de lattes (en fraction volumique beaucoup plus importante que dans le BFNbTa pour le même traitement de revenu), on retrouve les précipités au contraste clair et à la morphologie polyédrique et les plaquettes au contraste plus sombre qui étaient présents après le traitement d'homogénéisation. La composition de ces précipités n'a pas évolué pendant le traitement de revenu.

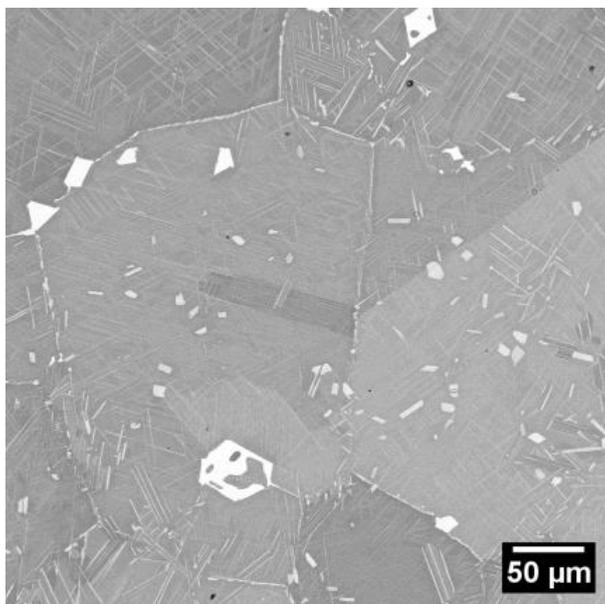


Figure 3-14 : Microstructure de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après un revenu à 1100 °C pendant 8 h (MEB-BSE)

La Figure 3-15 montre l'évolution avec le temps de la microstructure de l'Alloy E brevet à 1100 °C : après 6, 16 et 120 h de maintien. Après 6 h, la microstructure est vierge de tout précipité de phase en

lattes. Ils sont présents après 16 h aux joints de grains et au cœur des grains. Nous observons également qu'il y a très peu d'évolution de la microstructure entre 16 et 120 h de traitement à 1100 °C (y compris pour les précipités de phase  $\gamma'$ ), impliquant que l'équilibre est atteint en ce qui concerne les fractions de phases. La fraction volumique de précipités en forme de lattes est faible à 1100 °C et d'autres traitements thermiques n'ont montré aucune évolution notable à plus haute ou plus basse température malgré des temps de revenus plus longs (Annexe A).

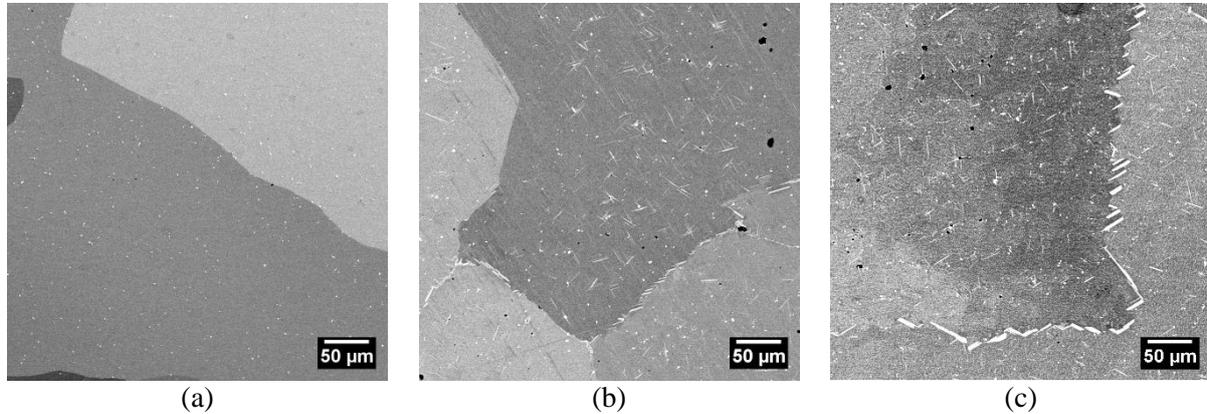


Figure 3-15 : Microstructure de l'Alloy E brevet à 1100 °C après (a) 6 h (b) 16 h (c) 120 h (MEB-BSE)

À 1100 °C, la fraction volumique de précipités de phase en lattes dans l'alliage BFNbTa est faible (Figure 3-16(a)), mais elle augmente si la température de revenu est plus faible, à 1000 °C par exemple (Figure 3-16(b)).

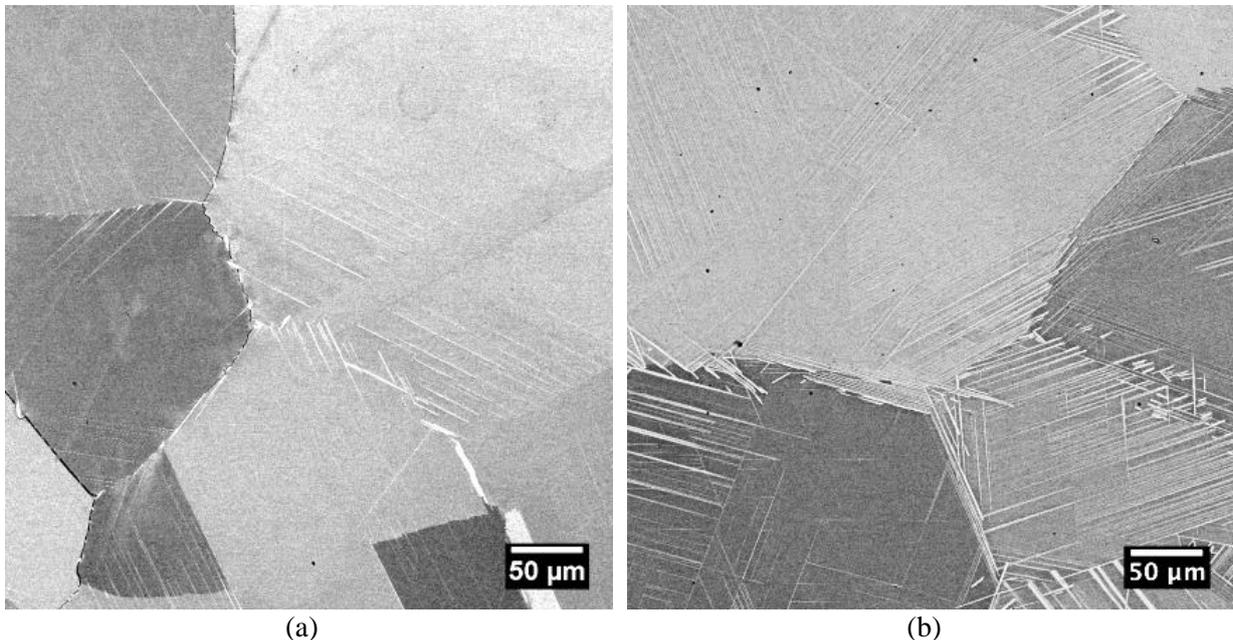


Figure 3-16 : Microstructure de l'alliage BFNbTa après 8 h à (a) 1100 °C (b) 1000 °C (MEB-BSE)

La distribution des précipités dans la microstructure de l'alliage LCdM à 1100 °C (Figure 3-9(c)) est plus homogène qu'à 1000 °C (Figure 3-17(a)). Tout d'abord on observe qu'il semble y avoir plusieurs types de précipités en plus des lattes, notamment des précipités avec des lattes plus épaisses et courbées (Figure 3-17(b)). La microstructure est localement hétérogène, notamment pour les lattes, qui sont en plus grande quantité au niveau des joints de grains qu'au cœur des grains, mais aussi plus épaisses.

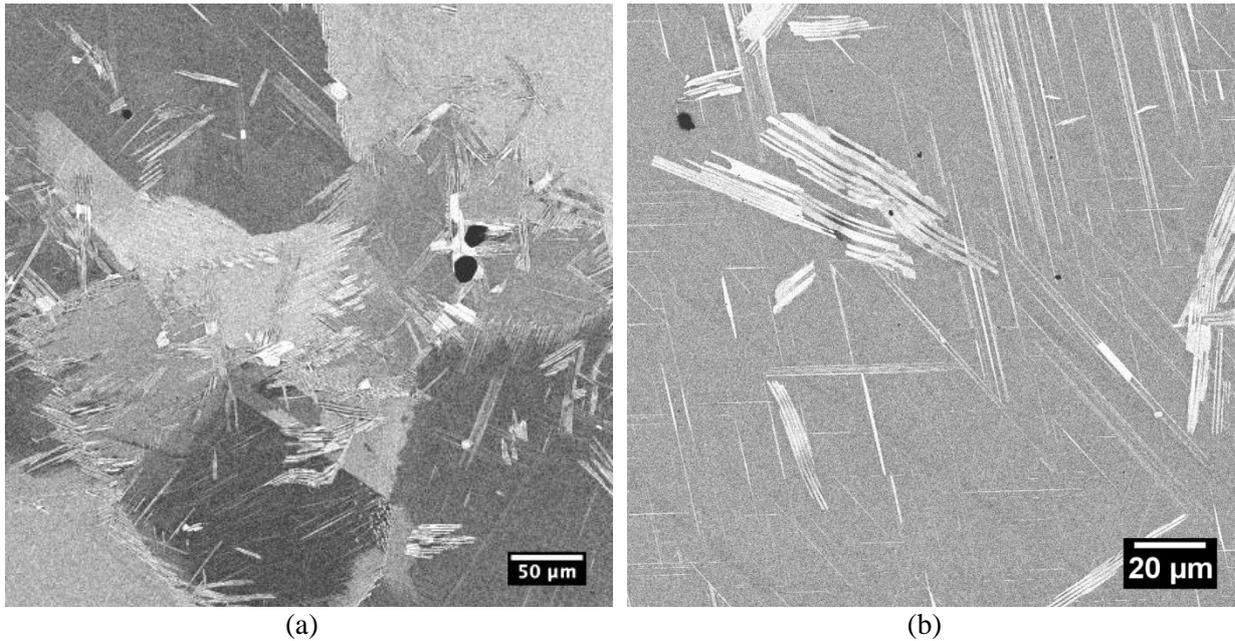


Figure 3-17 : Microstructure de l'alliage LCdM après un revenu à 1000 °C pendant 8 h (MEB-BSE)

L'alliage LCdM a permis de mettre en évidence la compétition entre la précipitation de phase en lattes et les précipités de phase  $\gamma'$ . On constate qu'après un revenu de 8 h à 1000 °C (Figure 3-18(a)), les précipités de phase en lattes commencent seulement à se former et que la fraction volumique de précipités  $\gamma'$  est élevée. Pour une même durée, mais à température plus élevée (1070 °C) (Figure 3-18(b)), on observe que les précipités de phase  $\gamma'$  s'assemblent et coalescent pour former les précipités en forme de lattes. Sur la Figure 3-18(c), qui correspond à un revenu de 8 h à 1170 °C, la zone dénuée en  $\gamma'$  autour des lattes est bien visible.

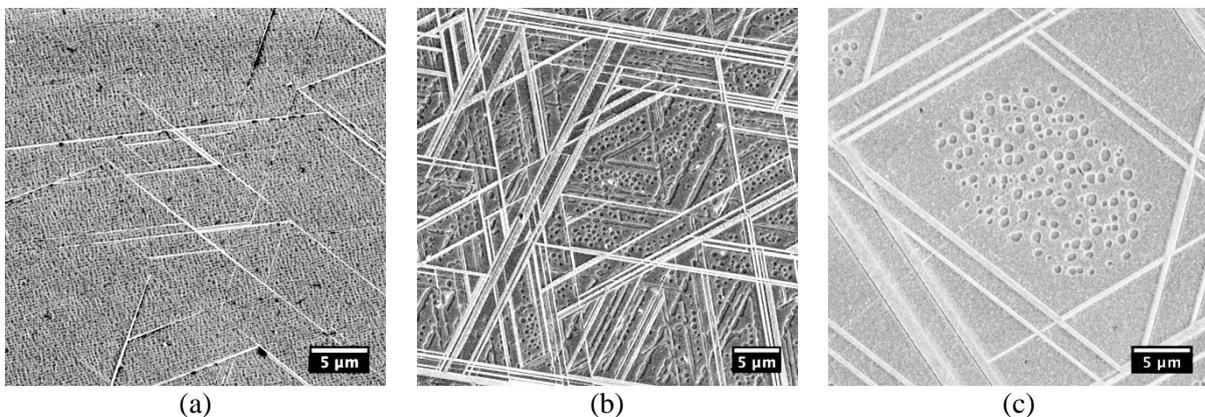


Figure 3-18 : Précipités de phase  $\gamma'$  et de phase en lattes dans la microstructure du LCdM après 8 h à (a) 1000 °C (b) 1070 °C (c) 1170 °C (attaque à l'eau Régale – MEB-SE)

Zhao *et al.* [90] ont déjà observé un alignement des précipités de phase  $\gamma'$  lors de la transformation de la phase  $\gamma'$  en phase  $\eta$  (Figure 3-19). Cette phase se forme à l'interface  $\gamma/\gamma'$ , le plus souvent sur deux côtés opposés des précipités de phase  $\gamma'$ . Les embryons de phase  $\eta$  coalescent pendant leur croissance et forment de fines plaquettes qui s'assemblent pour former des plaquettes plus larges (précipités A, B et C de la Figure 3-19).

Löhnert *et al.* [60] ont pu observer la transformation  $\gamma' \rightarrow \eta$  dans l'alliage ATI Allvac 718Plus (Figure 3-20). Dans cette image en champ sombre réalisée de manière à ne mettre en contraste que les précipités de phase  $\gamma'$ , le contour des lattes apparaissait également en blanc, ce qui suggère la présence de la phase  $\gamma'$  le long des lattes de phase  $\eta$ . Des protubérances sur le contour des lattes, indiquées par

des flèches) apparaissent comme les reliquats de précipités de phase  $\gamma'$  partiellement dissouts. La phase  $\eta$  profite de la configuration alignée des précipités de phase  $\gamma'$  pour se former. Dans l'alliage LCdM, la transformation de précipités de phase  $\gamma'$  en précipités en forme de latte est également observée.

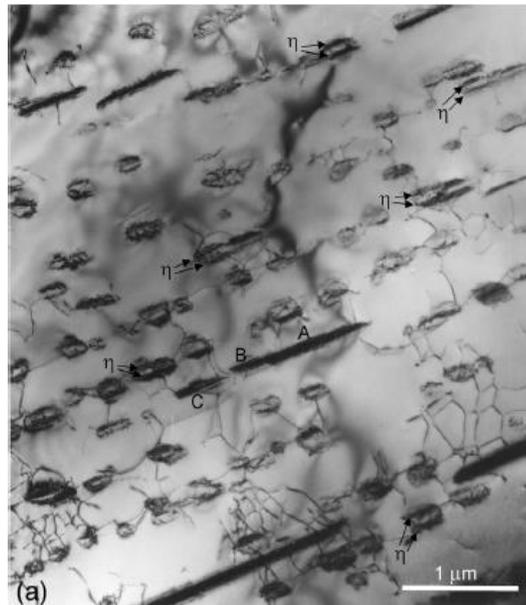


Figure 3-19 : Microstructure de l'alliage Nimonic 263 après un vieillissement de 1250 h à 900 °C, observée en champ clair au MET. Alignement des précipités de phase  $\gamma'$  pour former les lattes de phase  $\eta$ . [90]

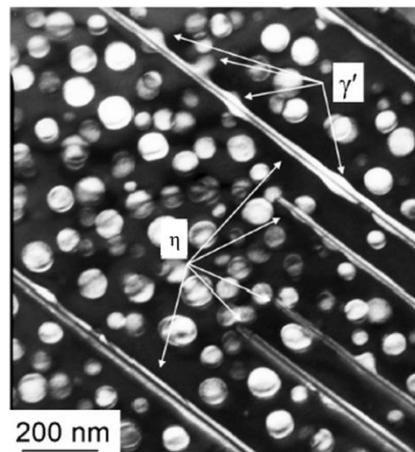


Figure 3-20 : Microstructure de l'alliage 718Plus après remise en solution et revenu à 840 °C pendant 16 h, observée en champ sombre au MET en utilisant la réflexion  $(001)\gamma'$ . La phase  $\gamma'$  apparaît en clair.

### 3.2.1. Morphologie des précipités en trois dimensions

Une attaque de la matrice et des précipités de phase  $\gamma'$  a permis d'extraire des précipités de phase en lattes dans un des alliages de l'étude (alliage LCdM). L'extraction de phase consistait en une attaque électrolytique dans une solution composée à 4 % d'HCl complétée avec de l'eau distillée, avec une tension d'environ 4 V appliquée pendant plusieurs heures. La solution était ensuite filtrée et les résidus ont été mis à sécher à l'étuve (50 °C) pendant 24 h [91]. L'observation de ces précipités au MEB en mode électrons secondaires après attaque permet de mieux se rendre compte de la morphologie en

trois dimensions des précipités en forme de lattes rencontrés au cours de cette étude (Figure 3-21). On observe un réseau interconnecté de lattes plus ou moins larges avec un grand rapport longueur/épaisseur. La Figure 3-21(a) montre le croisement entre quatre variants de lattes (entourée en rouge).

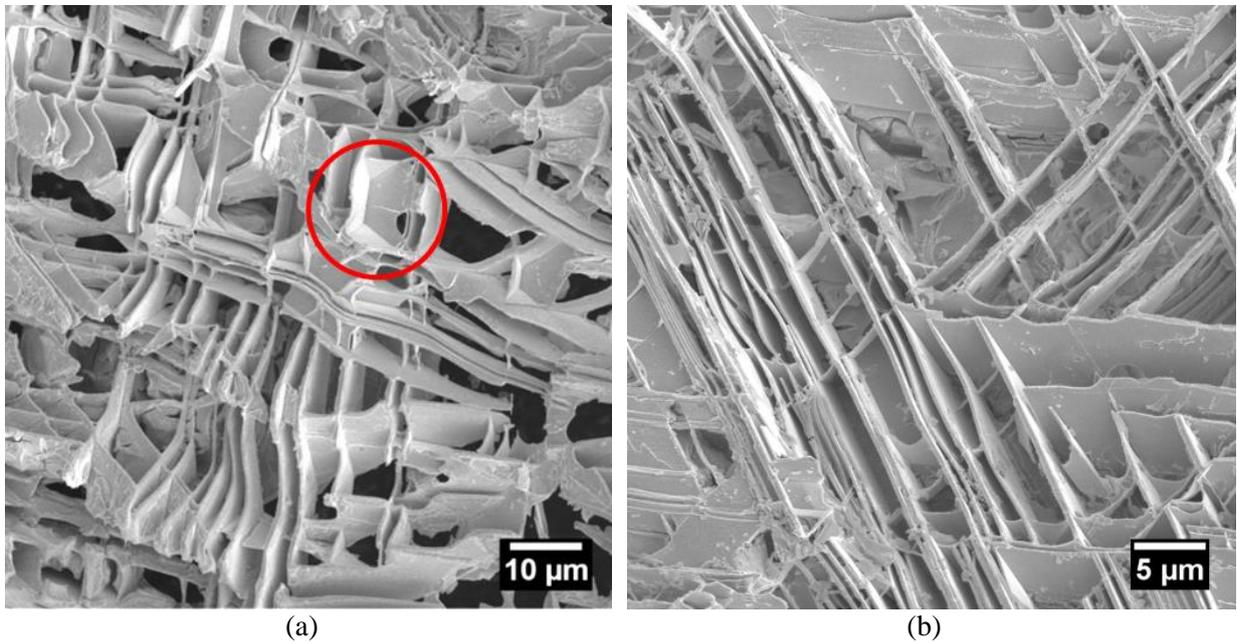


Figure 3-21 : Précipités de phase en lattes obtenus par une attaque chimique profonde sur l'alliage LCdM après 1230 °C / 6 h + 1150 °C / 2 h

### 3.3. Identification des phases dans les alliages étudiés

Nous avons déjà déterminé que les précipités globulaires insolubles dans l'alliage VCdM correspondaient à la phase  $\delta$ . L'analyse de la microstructure de cet alliage après un traitement de revenu à 1100 °C a montré la formation de précipités en forme de lattes en intragranulaire. Les précipités en lattes ont été également observés dans les autres alliages. L'identification des différentes phases formées lors des revenus dans les alliages étudiés commence par l'analyse des alliages LCdM et VCdM, supposés former respectivement la phase  $\eta$  et la phase  $\delta$ , afin de définir les caractéristiques qui permettent de différencier ces deux phases en diffraction électronique et en DRX. L'identification des phases dans les autres alliages de l'étude est présentée dans un second temps.

#### 3.3.1. Alliages LCdM et VCdM

##### 3.3.1.1. Nature de la phase en lattes dans l'alliage LCdM

Pour construire la projection stéréographique du précipité en latte (contraste blanc) de la Figure 3-22, deux clichés de diffraction ont été réalisés, correspondant à deux sections denses du réseau réciproque de la phase étudiée. Les distances interréticulaires mesurées ont été comparées aux distances interréticulaires calculées pour les phases  $\delta$  et  $\eta$  dans le Tableau 3-8. Cette première étape permet de faire l'hypothèse que la phase présente dans l'alliage est la phase hexagonale  $\eta$ .

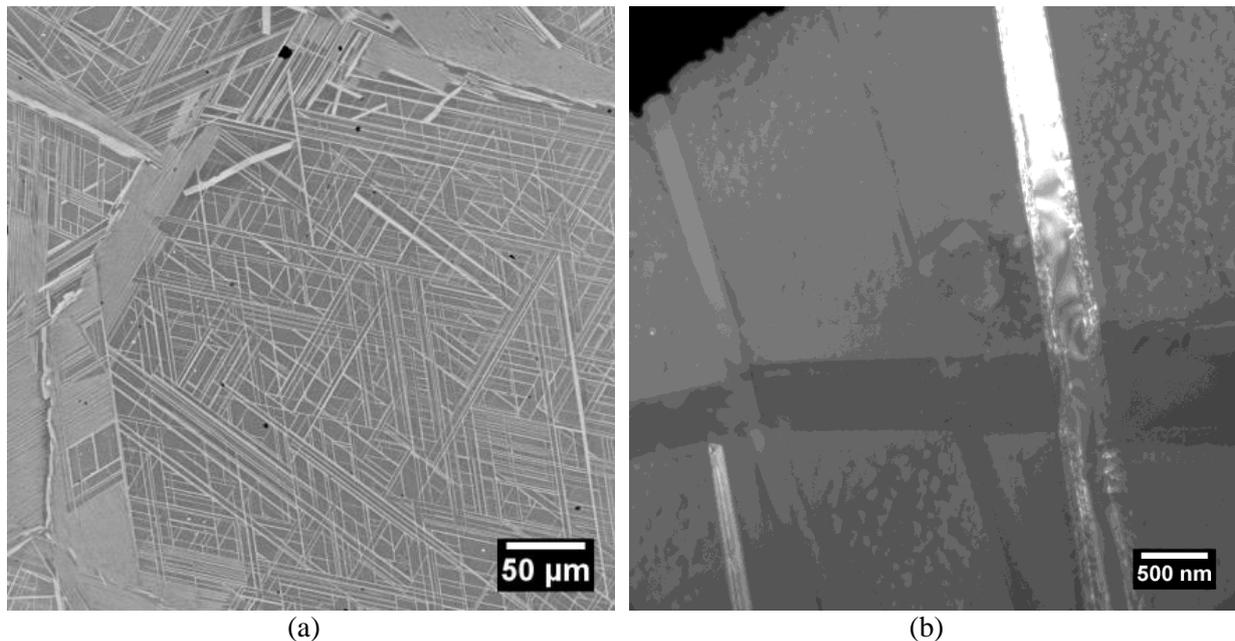
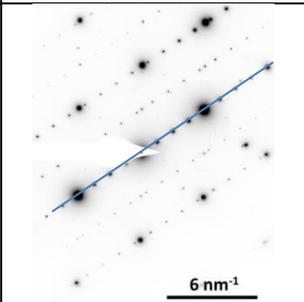
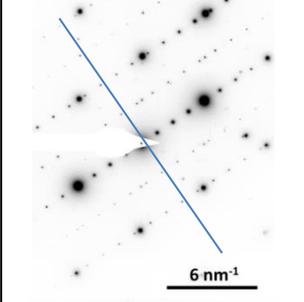
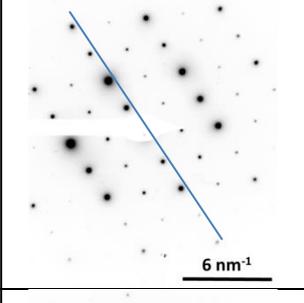
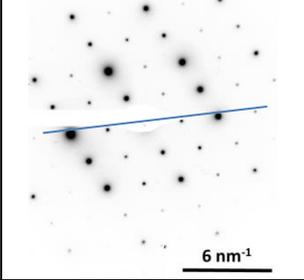


Figure 3-22 : Microstructure de l'alliage LCdM après un revenu de 8 h à 1170 °C montrant (a) les précipités en forme de lattes en MEB (électrons rétrodiffusés) et (b) les précipités en forme de latte, observés en MET (champ sombre)

Les clichés de diffraction sont ensuite indexés (Figure 3-23) et les directions des rangées les plus denses des clichés sont reportées sur la projection stéréographique (Figure 3-24). La projection stéréographique nous a ainsi permis de confirmer que les angles entre les rangées des différents clichés correspondent à ceux d'une phase hexagonale.

Le cliché de diffraction d'axe de zone  $[110]_{\gamma}$  et la construction de la projection stéréographique permettent de révéler les relations d'orientation connues entre la matrice  $\gamma$  et la phase  $\eta$  :  $(0001)_{\eta} // \{111\}_{\gamma}$  et  $[2-1-10]_{\eta} // [1-10]_{\gamma}$ . La phase qui précipite sous forme de lattes dans l'alliage LCdM correspond à la phase hexagonale  $\eta$ . Le processus de vérification a été répété sur plusieurs précipités et cette hypothèse a été validée à chaque fois.

Tableau 3-8 : Distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction de l'alliage LCdM revenu à 1170 °C pendant 8 h, obtenus au MET et distances interréticulaires calculées par le logiciel CaRIne pour les phases  $\delta$  et  $\eta$

Angles de tilt	Rangée	$d_{hkl}$ mesurée (MET)	$d_{hkl}$ calculée	
			Phase $\delta$	Phase $\eta$ :
$\alpha = -23,10^{\circ}$ $\beta = 29,26^{\circ}$		8,23 Å	$2 \times d_{010} = 8,48 \text{ \AA}$	$d_{0001} = 8,31 \text{ \AA}$
$\alpha = -23,10^{\circ}$ $\beta = 29,26^{\circ}$		4,37 Å	$d_{001} = 4,54 \text{ \AA}$	$d_{10-10} = 4,42 \text{ \AA}$
$\alpha = 32,79^{\circ}$ $\beta = 8,36^{\circ}$		4,45 Å		
$\alpha = 32,79^{\circ}$ $\beta = 8,36^{\circ}$		3,95 Å	$2 \times d_{211} = 3,94 \text{ \AA}$	$d_{01-11} = 3,90 \text{ \AA}$

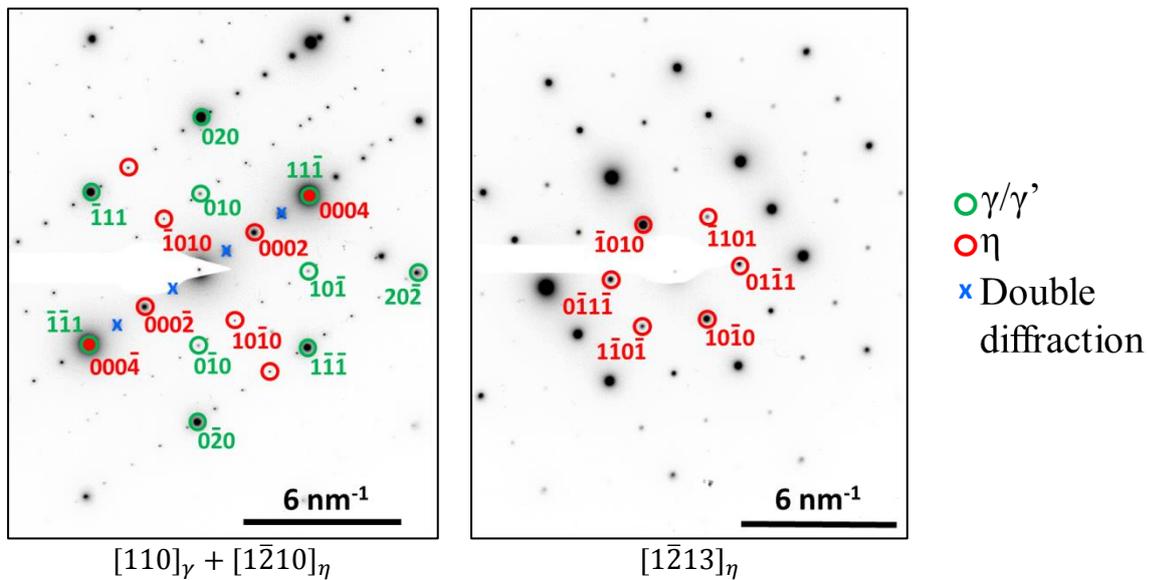


Figure 3-23 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage LCdM revenu à 1170 °C pendant 8 h

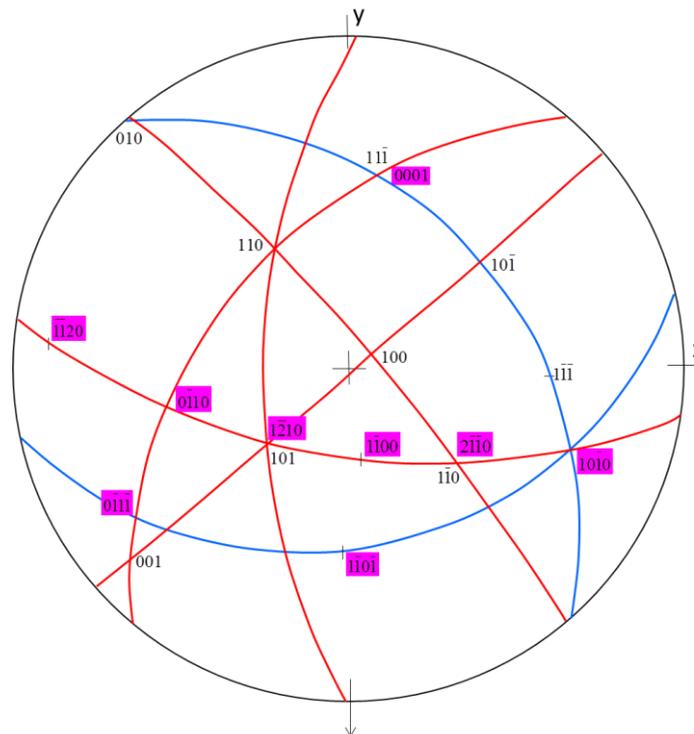


Figure 3-24 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage LCdM revenu à 1170 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure 3-23 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en rouge.

La construction de la projection stéréographique permet de superposer plusieurs variants de la phase  $\eta$ , comme sur la Figure 3-25, où ont été repérées en violet les rangées correspondant à un premier variant et en vert les rangées correspondant à un deuxième variant. Cette construction permet de mieux interpréter les orientations des lattes les unes par rapport aux autres.



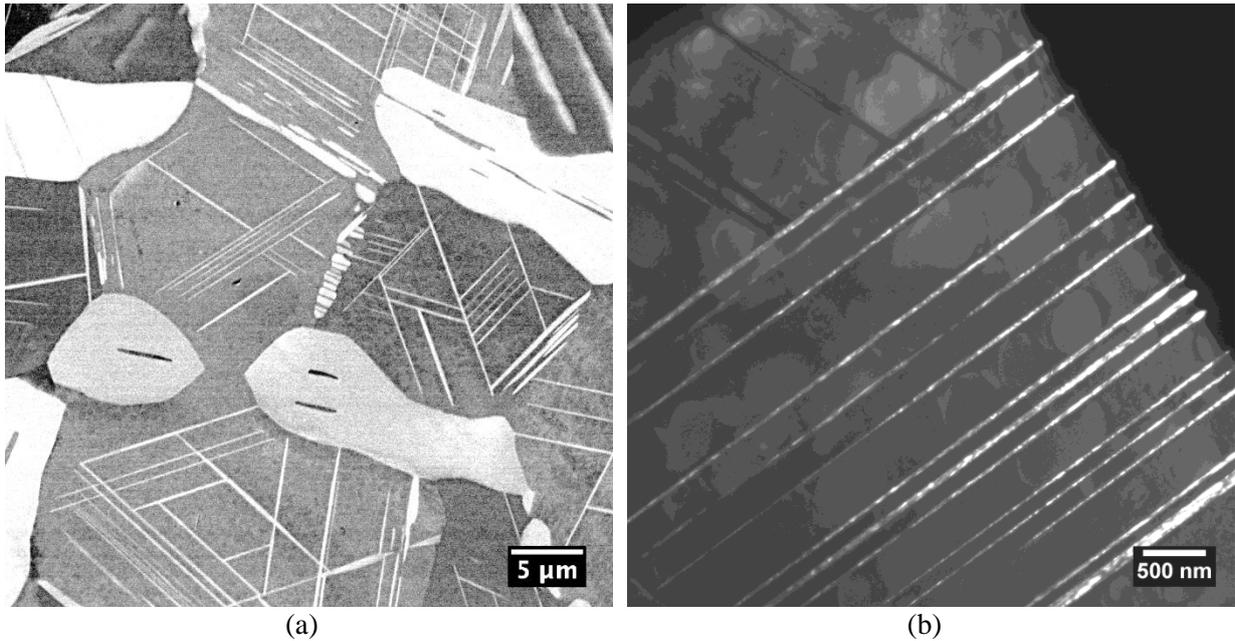


Figure 3-26 : Microstructure de l'alliage VCdM après un revenu de 8 h à 1100 °C montrant les précipités en forme de lattes (a) en MEB (électrons rétrodiffusés) en intragranulaire et (b) en MET (champ sombre)

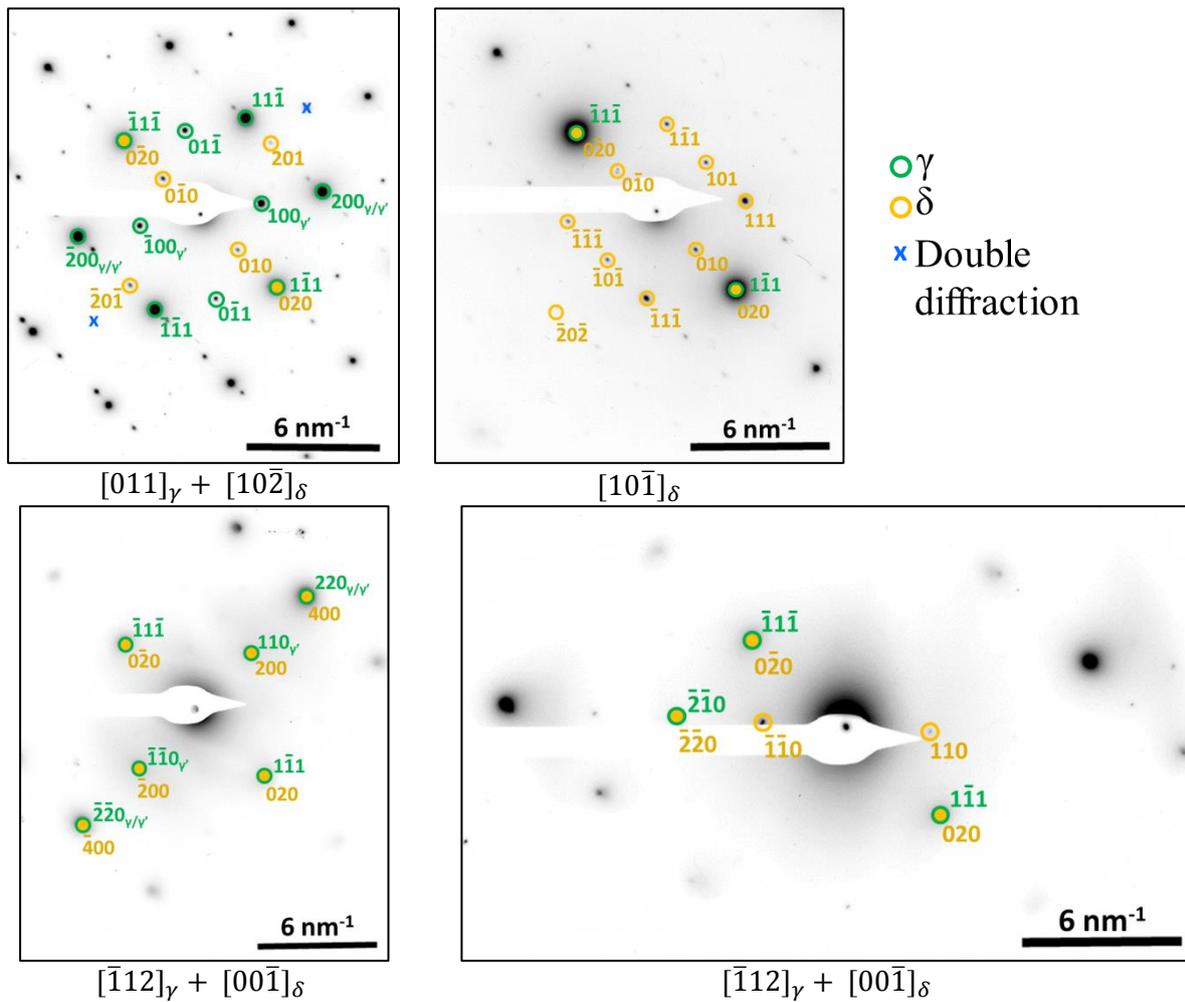
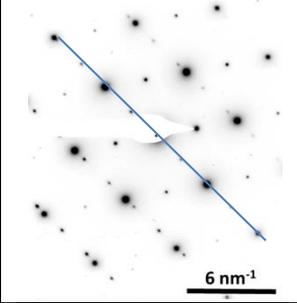
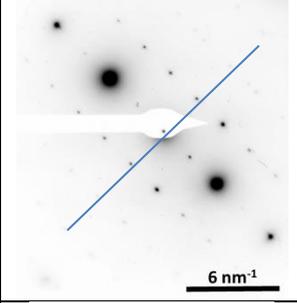
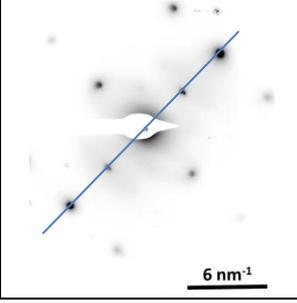


Figure 3-27 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage VCdM revenu à 1100 °C pendant 8 h

Tableau 3-9 : Distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction de l'alliage VCdM revenu, obtenus au MET et distances interréticulaires calculées par le logiciel CaRIne pour les phases  $\eta$  et  $\delta$

Angles de tilt	Rangée	$d_{hkl}$ mesurée (MET)	Phase $\delta$ : $d_{hkl}$ calculée	Phase $\eta$ : $d_{hkl}$ calculée
$\alpha = 15,11^\circ$ $\beta = 25,90^\circ$		4,26 Å	$d_{010} = 4,24 \text{ \AA}$	$d_{0001} / 2 = 4,16 \text{ \AA}$
$\alpha = 33,04^\circ$ $\beta = 21,45^\circ$		3,38 Å	$d_{101} = 3,39 \text{ \AA}$	$d_{10-12} = 3,03 \text{ \AA}$
$\alpha = -14,83^\circ$ $\beta = 29,04^\circ$		2,52 Å	$d_{100} / 2 = 2,56 \text{ \AA}$	$d_{11-20} = 2,55 \text{ \AA}$

La phase qui précipite sous forme de lattes dans l'alliage VCdM correspond à la phase orthorhombique  $\delta$ . Le processus de vérification a été répété sur plusieurs précipités et cette hypothèse a été validée à chaque fois.

Dans l'alliage VCdM, les précipités de phase  $\delta$  apparaissent donc sous deux morphologies différentes :

- une morphologie globulaire, héritée de la croissance de cette phase dans l'alliage liquide au cours de l'élaboration de l'alliage, sans aucune relation d'orientation avec la matrice  $\gamma$  ;
- une morphologie en forme de lattes fines, apparaissant, après certains revenus, en intragranulaire dans la matrice  $\gamma$  solide. Ces précipités de phase  $\delta$  se développent avec des relations d'orientation avec la matrice  $\gamma$  :  $(010)\delta // \{111\}\gamma$  et  $[100]\delta // \langle 1\bar{1}0 \rangle \gamma$ .

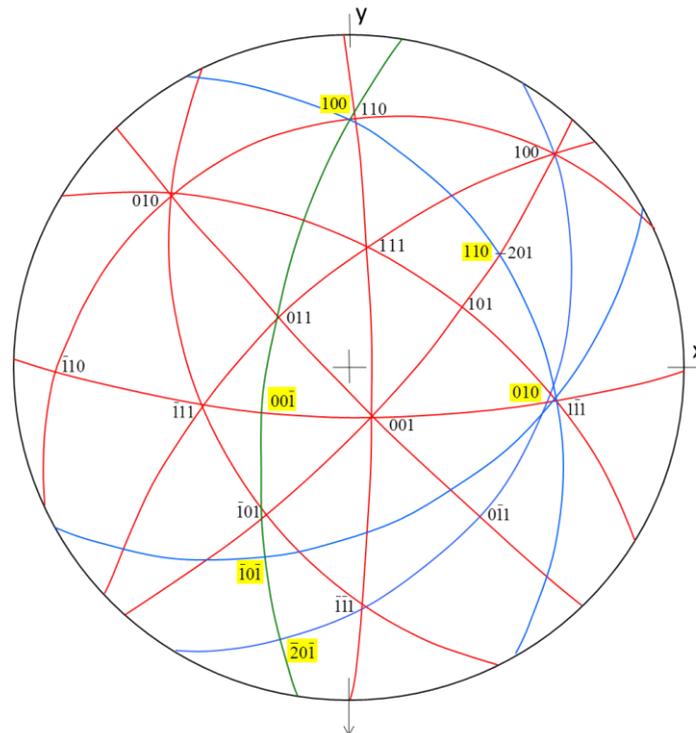


Figure 3-28 : Projection stéréographique d'un précipité en forme de latte de l'alliage VCdM revenu à 1100 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure 3-27 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en rouge pour la matrice  $\gamma$  et en vert pour la phase  $\delta$ .

### 3.3.1.3. Comparaison entre les phases précipités dans le LCdM et le VCdM

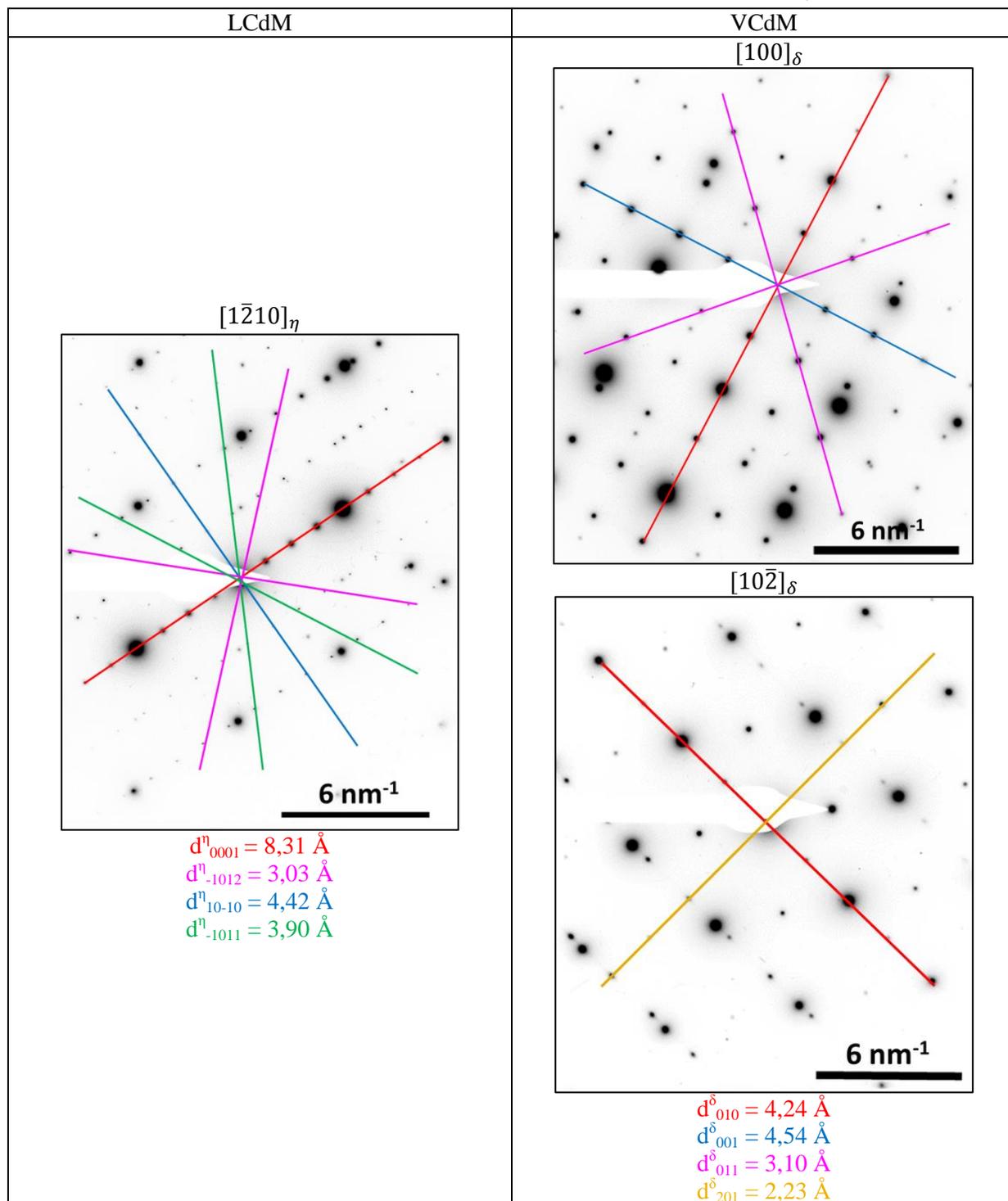
Les observations au MEB ont montré que la phase  $\eta$  du LCdM et la phase  $\delta$  intragranulaire du VCdM peuvent avoir la même morphologie, c'est-à-dire qu'elles peuvent précipiter sous forme de lattes avec plusieurs directions différentes (plusieurs variants). Une simple observation de la morphologie ne suffit donc pas à déterminer la nature de la phase. Le dépouillement des clichés de diffraction du LCdM et du VCdM ont montré que la mesure des distances interréticulaires ne suffit pas non plus pour déterminer si la phase en question est  $\delta$  ou  $\eta$ . En effet, les valeurs des distances interréticulaires, en particulier pour les plans de bas indices, sont difficiles à différencier d'une phase à l'autre (Tableau 3-10). On observe les similarités suivantes :

$$\begin{aligned} d_{0001}^{\eta} &\sim 2 \times d_{010}^{\delta} \\ d_{-1012}^{\eta} &\sim d_{011}^{\delta} \\ d_{10-10}^{\eta} &\sim d_{001}^{\delta} \sim 2 \times d_{201}^{\delta} \end{aligned}$$

Seules deux rangées supplémentaires apparaissent pour la phase  $\eta$  par rapport à la phase  $\delta$ , les rangées de type  $\langle -1011 \rangle_{\eta}$ , repérée en vert dans le Tableau 3-10. Il faut donc passer par une projection stéréographique, qui permet de vérifier les angles entre les différentes rangées pour s'assurer de la nature cristallographique de la phase.

Des analyses en DRX ont été réalisées sur ces alliages pour confirmer la nature des phases identifiées.

Tableau 3-10 : Comparaison des clichés de diffraction et des distances interréticulaires des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages LCdM et VCdM sur l'axe de zone  $[110]_\gamma$



### 3.3.1.4. En DRX

Des diffractogrammes ont été réalisés au synchrotron sur les alliages LCdM et VCdM après homogénéisation et revenu préalablement réalisés au Centre des Matériaux (1170 °C / 8 h pour le LCdM et 1100 °C / 8 h pour le VCdM). Les analyses en DRX de haute énergie à température ambiante ont été réalisées sur des échantillons placés sur une platine permettant leur rotation devant le faisceau

incident. Il s'agit, comme cela a été présenté dans le Chapitre 2, de diversifier l'échantillonnage en matière d'orientations cristallines des grains par rapport à la direction du faisceau incident. Les deux diffractogrammes finaux obtenus (après sommation des diffractogrammes 2d et intégration de l'énergie de chaque anneau) sont comparés dans la gamme d'angles de diffraction compris entre  $2\theta = 3^\circ$  et  $2\theta = 5^\circ$  (Figure 3-29). Les pics (111) et (200) de la phase  $\gamma$  sont présents et, pour les deux alliages, le ratio des intensités des pics  $I_{(111)\gamma}/I_{(200)\gamma}$  correspond à la valeur théorique. Cela confirme que l'échantillonnage produit par la rotation de l'échantillon polycristallin respecte les conditions dans lesquelles des mesures de fraction volumique basées sur des rapports d'intensités diffractées pourront être envisagées.

La première observation est que ces deux diffractogrammes confirment les résultats obtenus au MET concernant la nature des phases présentes. Le diffractogramme du LCdM présente les pics de la phase  $\eta$ , tandis que celui du VCdM présente les pics de la phase  $\delta$ .

La confrontation de ces deux diffractogrammes montre les différences dans le positionnement des pics entre les phases  $\eta$  et  $\delta$ . La phase  $\delta$  présente parfois deux pics là où la phase  $\eta$  n'en présente qu'un. Par exemple les pics (002) et (201) de  $\delta$  apparaissent pour des angles de diffraction proches de celui du pic (200) de  $\eta$ , les pics (012) et (211) de  $\delta$  apparaissent pour des angles de diffraction proches de celui du pic (202) de  $\eta$ . La phase  $\eta$  présente le pic (203) à un angle auquel la phase  $\delta$  ne diffracte pas.

La confrontation des diffractogrammes du LCdM et du VCdM montre cependant que les positions des pics pour les phases  $\eta$  et  $\delta$  sont très proches. Il faut noter que, dans ces deux alliages, la fraction volumique de phase  $\eta$  dans le LCdM ou  $\delta$  dans le VCdM est suffisamment importante pour distinguer tous les pics, même ceux dont les intensités sont faibles. Dans le cas où la fraction volumique de phase précipitée est plus faible, il est sans aucun doute beaucoup plus difficile de distinguer les deux phases. En effet, les raies de la phase  $\delta$ , dont les intensités sont les plus faibles pourraient ne plus apparaître et cette phase pourrait donc être confondue avec la phase  $\eta$ .

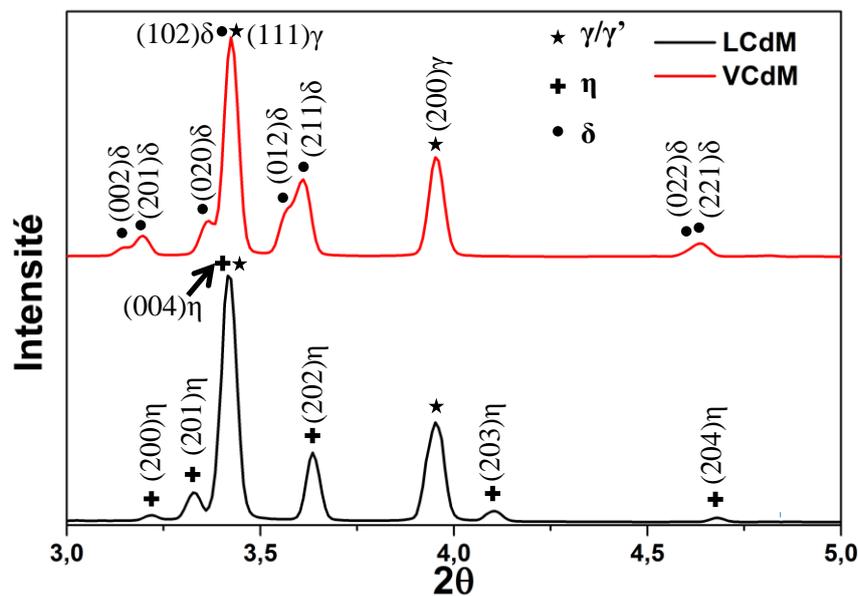


Figure 3-29 : Diffractogrammes obtenus au synchrotron sur les échantillons de l'alliage VCdM après un revenu à 1100 °C pendant 8 h en rouge, et de l'alliage LCdM après un revenu à 1170 °C pendant 8 h en noir

Les alliages LCdM et VCdM ont permis de confronter les phases  $\eta$  et  $\delta$  afin de mettre en avant les moyens pour les distinguer en diffraction électronique et en DRX. Cette méthodologie a été réitérée pour les autres alliages de la présente étude.

### 3.3.2. Alloy E brevet

En suivant la même procédure que pour les alliages LCdM et VCdM, la nature cristallographique des précipités en forme de latte, visibles sur la Figure 3-30(a), a pu être déterminée dans l'Alloy E brevet. Il s'agit de la phase hexagonale  $\eta$ , dont un cliché de diffraction est présenté sur la Figure 3-30(b). D'autres clichés de diffraction, ainsi que la projection stéréographique associée sont présentés en Annexe B.

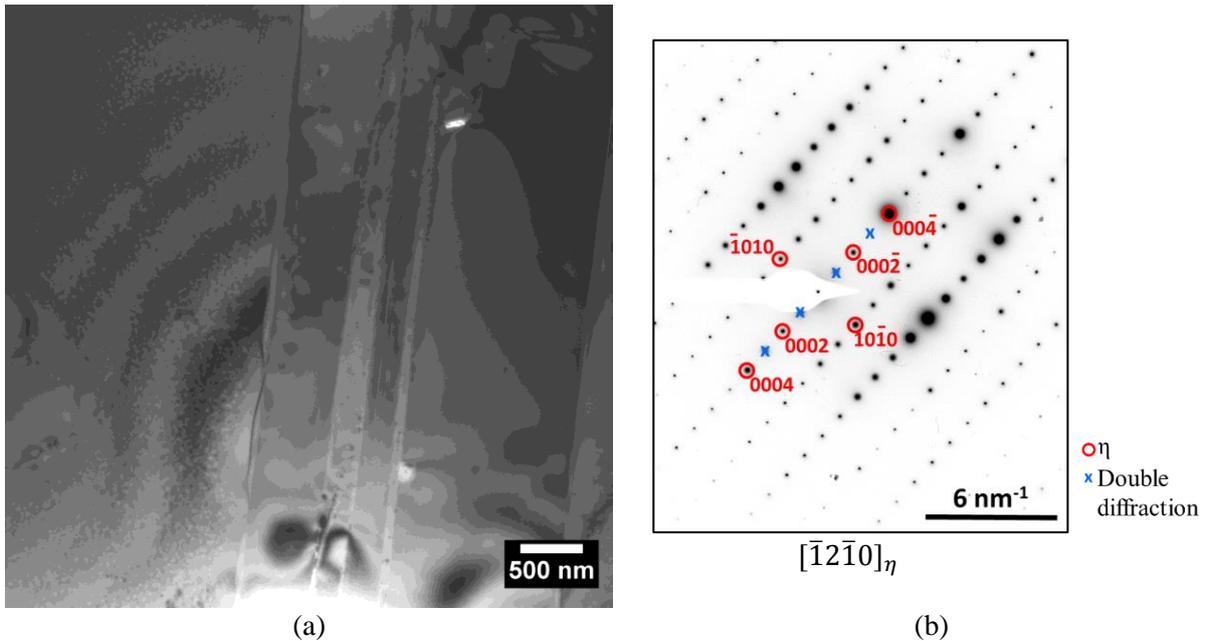


Figure 3-30 : Alloy E brevet après un revenu de 16 h à 1100 °C : (a) Microstructure avec des précipités en forme de lattes (MET – champ clair) et (b) cliché de diffraction indexé d'un précipité en forme de lattes

Le diffractogramme obtenu par DRX haute énergie n'a pas pu être affiné avec la méthode de Rietveld à cause d'un mauvais échantillonnage des orientations cristallines des grains (Figure 3-31(a)). La faible intensité des pics des phases précipitées dans la matrice  $\gamma$ , associée à la présence de pics appartenant aux carbures, rend le dépouillement très complexe. En revanche, les positions des pics n'appartenant ni à la phase  $\gamma$  ni aux carbures semblent corroborer les analyses réalisées en MET sur la présence de la phase  $\eta$  (Figure 3-31(b)).

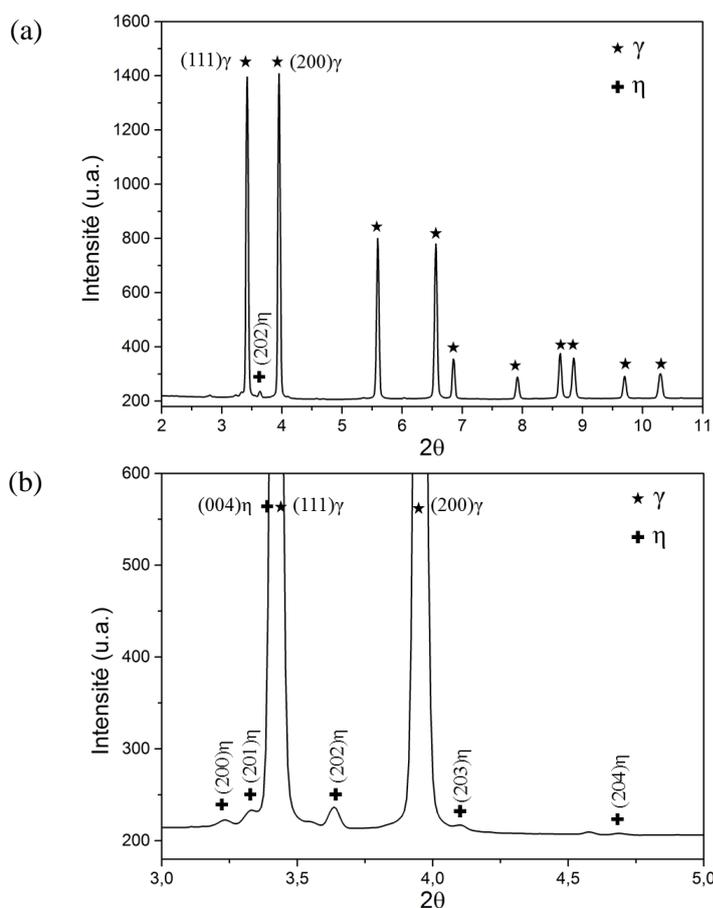


Figure 3-31 : Diffractogramme de l'Alloy E brevet, après un revenu à 1100 °C pendant 16 h (a) avec  $2\theta$  compris entre 2 et 11° et (b) avec  $2\theta$  compris entre 3 et 5°

### 3.3.3. Alliage BFTa

En suivant la même procédure que pour les alliages LCdM, VCdM, la nature cristallographique des précipités en forme de latte, visibles sur la Figure 3-32(a), a pu être déterminée dans l'alliage BFNbTa. Il s'agit de la phase hexagonale  $\eta$ , dont un cliché de diffraction est présenté sur la Figure 3-32(b). D'autres clichés de diffraction, ainsi que la projection stéréographique associée sont présentés en Annexe C.

Des analyses en DRX haute énergie sur l'alliage BFTa confirment qu'il s'agit d'un alliage  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\eta$  (Figure 3-33).

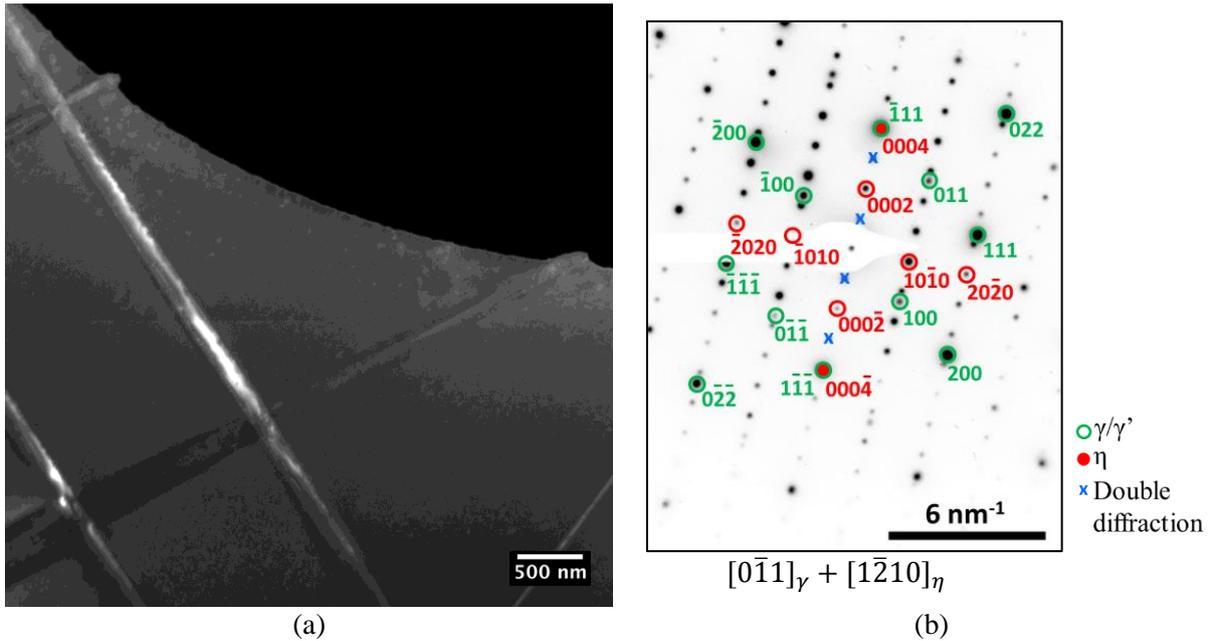


Figure 3-32 : Alliage BFTa après 8 h à 1100 °C : (a) Microstructure avec des précipités en forme de lattes (MET – champ sombre) et (b) cliché de diffraction indexé de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de lattes

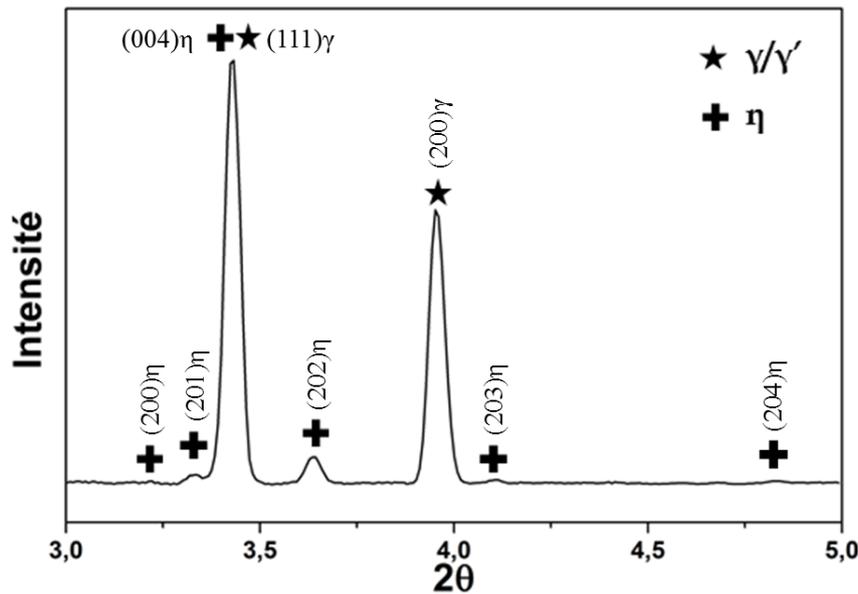


Figure 3-33 : Diffractogramme de l'alliage BFTa revenu à 1000 °C pendant 8 h

### 3.3.4. Alliage BFNbTa

En suivant la même procédure que pour les alliages LCdM, VCdM, la nature cristallographique des précipités en forme de latte, visibles sur la Figure 3-34(a), a pu être déterminée dans l'alliage BFNbTa. Il s'agit de la phase hexagonale  $\eta$ , dont un cliché de diffraction est présenté sur la Figure 3-34(b). D'autres clichés de diffraction, ainsi que la projection stéréographique associée sont présentés en Annexe D.

Des analyses en DRX haute énergie sur l'alliage BFNbTa après un revenu confirment également qu'il s'agit d'un alliage  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\eta$  (Figure 3-35).

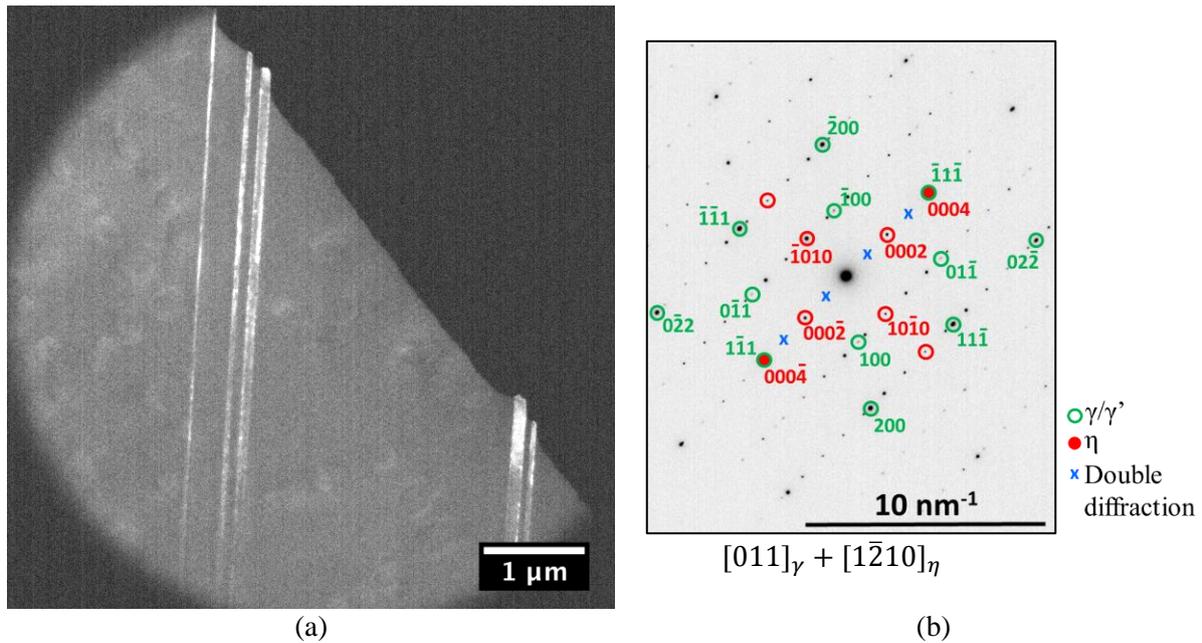


Figure 3-34 : Alliage BFNbTa après 8 h à 1000 °C : (a) Microstructure avec des précipités en forme de lattes (MET – champ sombre) et (b) cliché de diffraction indexé de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte

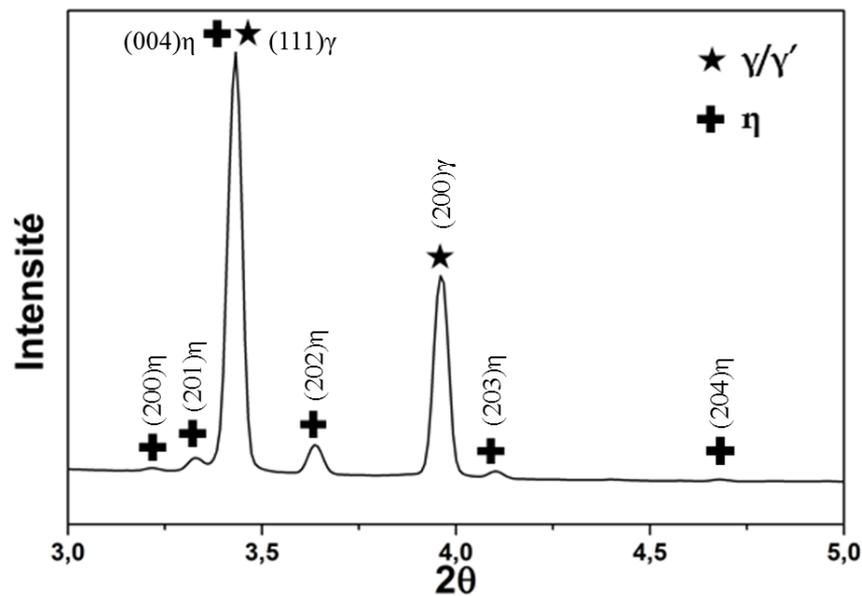


Figure 3-35 : Diffractogramme de l'alliage BFNbTa revenu à 1000 °C pendant 8 h

### 3.3.5. Alliages dérivées du BFTa et du BFNbTa

La nature des phases précipitées dans les alliages dérivés du BFTa et du BFNbTa a été déterminée par diffraction électronique et les phases identifiées sont regroupées sur les Figure 3-36 et Figure 3-37, accompagnées d'une micrographie obtenue en champ clair en MET et d'un cliché de diffraction de la phase d'intérêt, indexé en utilisant la même méthode que celle employée pour les alliages présentés dans les paragraphes précédents. Des clichés de diffraction supplémentaires avec reconstruction des projections stéréographiques pour chaque alliage sont présentés en Annexes E, F, G, H et I.

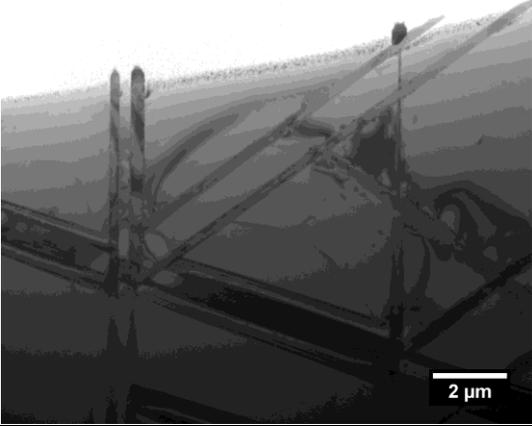
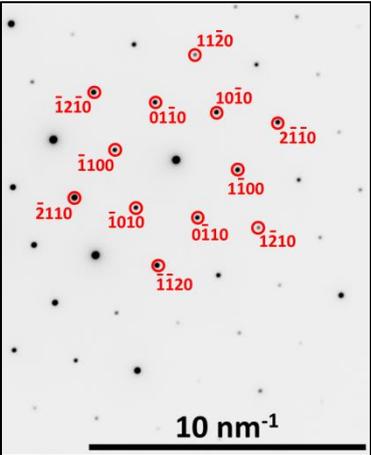
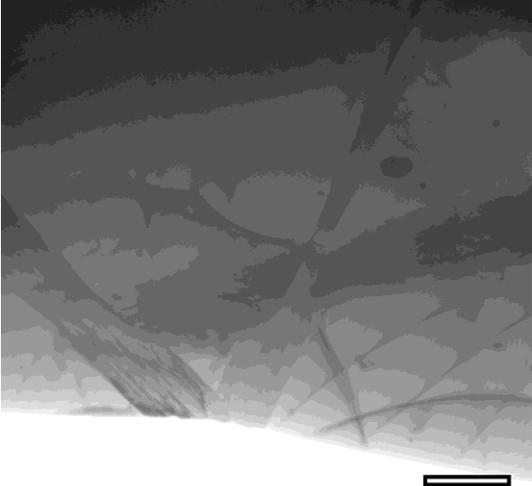
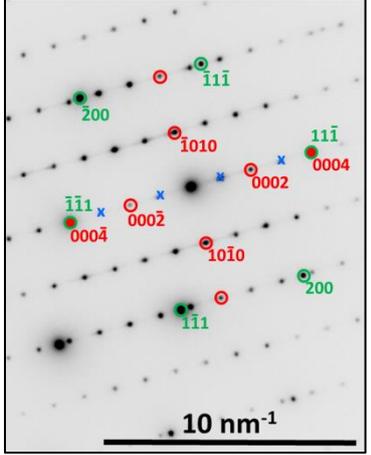
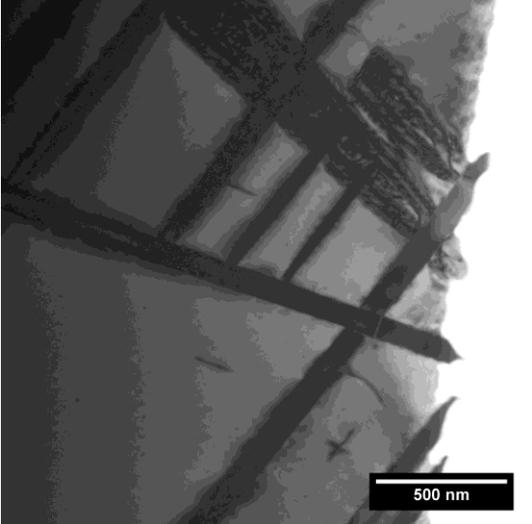
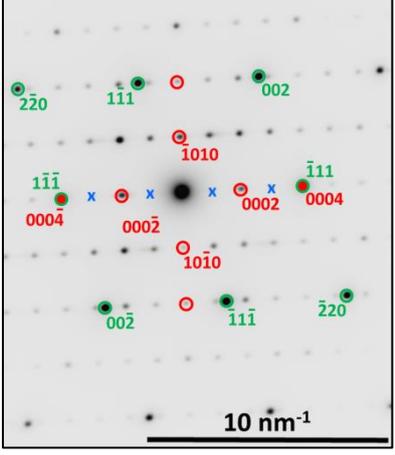
Alliage	Microstructure	Cliché de diffraction
BFTa+Mo		<p><math>[0001]_{\eta}</math></p>  <p>Phase <math>\eta</math></p>
BFTa+MoCr		<p><math>[011]_{\gamma} + [1\bar{2}10]_{\eta}</math></p>  <p>Phase <math>\eta</math></p>
BFTa+MoCrCo		<p><math>[\bar{1}10]_{\gamma} + [1210]_{\eta}</math></p>  <p>Phase <math>\eta</math></p>

Figure 3-36 : Microstructures avec les précipités en forme de lattes, clichés de diffraction électronique et nature des phases en lattes dans les alliages dérivés du BFTa et du BFNbTa (vert =  $\gamma/\gamma'$ , rouge =  $\eta$ , jaune =  $\delta$ ) – partie 1.

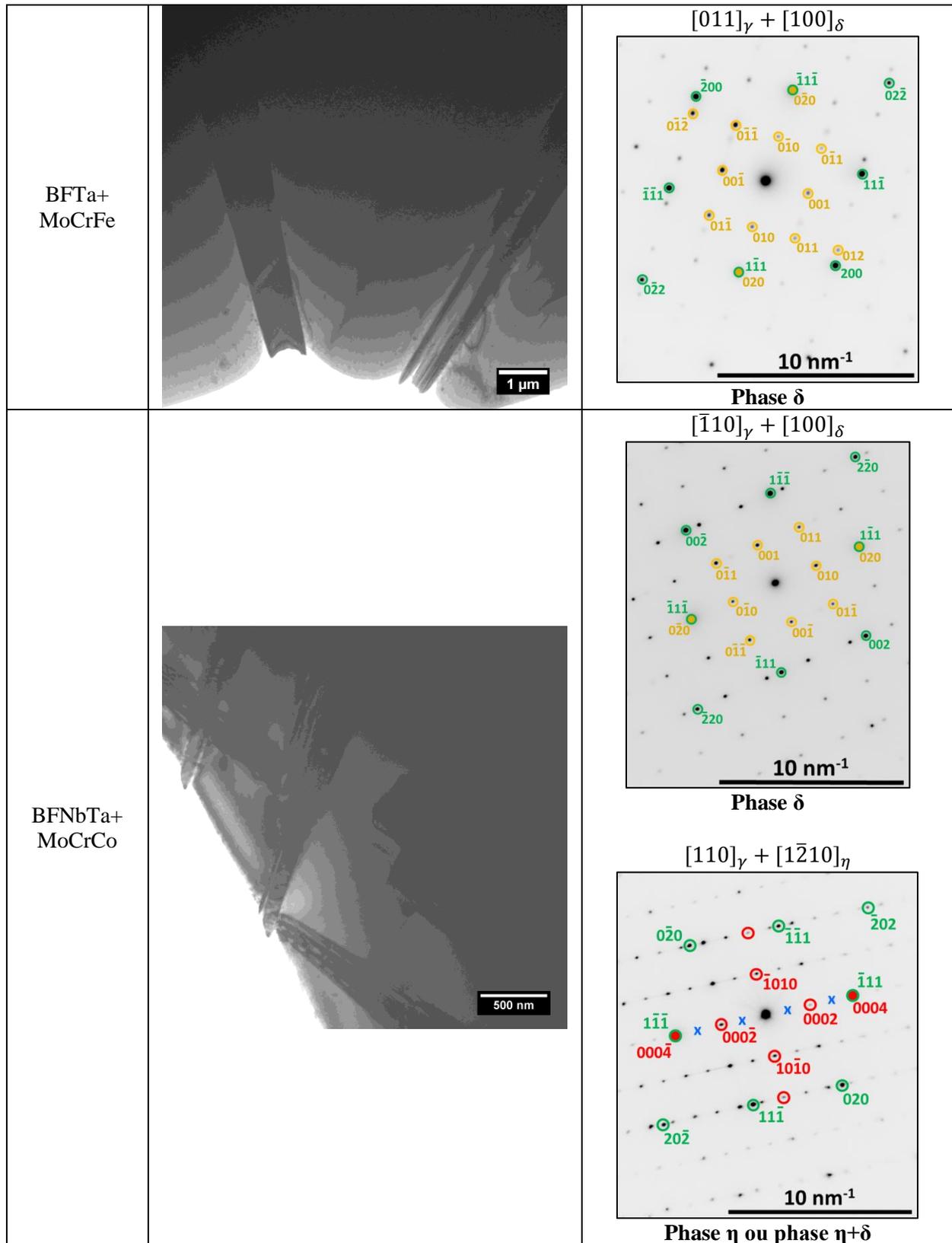


Figure 3-37 : Microstructures avec les précipités en forme de lattes, clichés de diffraction électronique et nature des phases en lattes dans les alliages dérivés du BFTa et du BFNbTa (vert =  $\gamma/\gamma'$ , rouge =  $\eta$ , jaune =  $\delta$ ) – partie 2.

En diffraction électronique, dans chaque alliage il n'a toujours été observé qu'une seule phase,  $\eta$  ou  $\delta$ , sauf pour l'alliage BFNbTa+MoCrCo où les deux phases sont présentes simultanément dans l'alliage.

Dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo, les phases  $\eta$  et  $\delta$  ont été identifiées séparément l'une de l'autre. Cependant, certains clichés de diffraction correspondent à la combinaison cohérente d'un cliché spécifique à la phase  $\delta$  et d'un cliché spécifique à la phase  $\eta$  (Figure 3-38). Sur cette figure, on peut voir un premier cliché de diffraction d'un précipité de phase  $\delta$  seule dans la matrice  $\gamma$ , (des taches relatives à la phase  $\gamma'$  apparaissent également sur ce cliché, avec une faible intensité). Les autres clichés font également apparaître les taches de la phase  $\eta$  avec des intensités plus ou moins faibles, ce qui révèle une proportion plus ou moins importante de phase  $\eta$  par rapport à la phase  $\delta$ . L'hypothèse serait que ces précipités sont formés de la combinaison cohérente des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Les précipités de phase  $\delta$  comporteraient des zones de phase  $\eta$ , qui correspondent alors à une composition locale des précipités plus riche en Al. L'inverse a déjà été observé par Messé *et al.* [65] et Pickering *et al.* [63], qui montrent que la phase  $\delta$  se forme dans les zones riches en Nb des précipités de phase  $\eta$ .

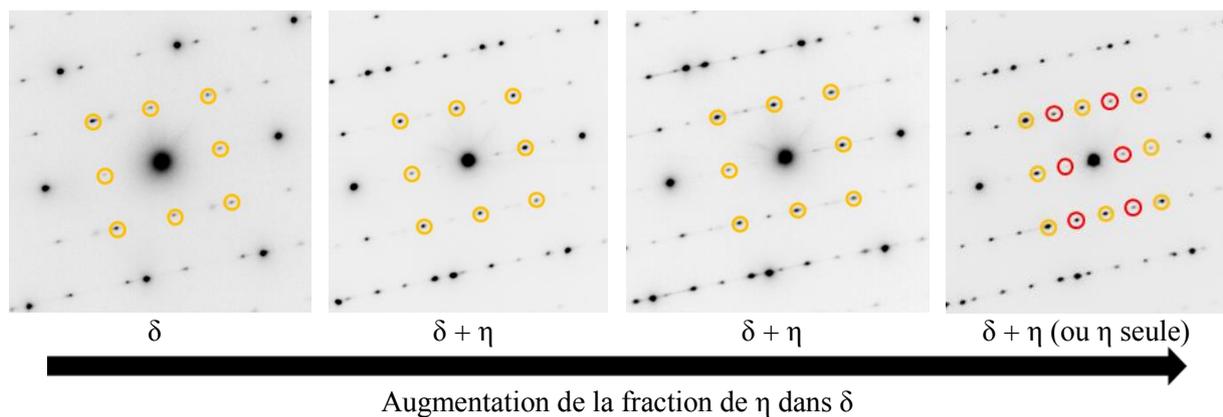


Figure 3-38 : Clichés de diffraction de quatre précipités différents (+ matrice  $\gamma$ ) dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo revenu 8 h à 1100 °C. Les cercles jaunes démarquent les taches de diffraction correspondantes à la phase  $\delta$  et les cercles rouges à la phase  $\eta$ .

Les taches de diffraction de la phase  $\gamma'$  apparaissent dans certains alliages en diffraction électronique alors que les précipités de phase  $\gamma'$  ne peuvent être mis en contraste. Il est donc possible que des germes de  $\gamma'$  soient présents en faible quantité dans la matrice. Cette phase était parfois détectée aux abords de la phase  $\eta$  sans pour autant pouvoir être imagée. Cela confirmerait la transformation de la phase  $\gamma'$  en phase  $\eta$  qui a déjà été observée dans l'alliage LCdM.

Les premiers résultats ont mis en évidence que la composition de l'alliage a une influence sur la nature cristallographique des phases précipitées, qui sera discutée dans le chapitre suivant.

### 3.4. Composition des phases $\eta$ et $\delta$ dans les différents alliages de l'étude

Après avoir précisé la structure cristallographique des phases qui précipitent dans les différents alliages de l'étude, l'étape suivante a consisté à réaliser des analyses semi-quantitatives de la composition chimique de ces phases en EDS au MET. Les compositions chimiques mesurées sont comparées aux compositions chimiques calculées avec le logiciel Thermo-Calc, couplé à la base de données TCNI7, dans le Tableau 3-11. La composition calculée d'une phase peut parfois être fournie pour une température inférieure à celle du revenu effectué pour l'analyse chimique car la température de solvus calculée de cette phase est inférieure à la température utilisée pour le revenu.

Les compositions mesurées pour la phase  $\delta$  dans les alliages VCdM et BFTa+MoCrFe, alliages dans lesquels seule la phase  $\delta$  précipite (après 8 h à 1100 °C), sont très proches des compositions prédites de la phase  $\delta$  par les calculs thermodynamiques. Ce n'est pas le cas dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo où la phase  $\delta$  précipite simultanément avec la phase  $\eta$ . Les prédictions pour l'alliage BFTa sont

également proches des mesures en ce qui concerne la composition de la phase  $\eta$ , phase de type  $Ni_3(Ta,Al)$ , très riche en Ta.

Tableau 3-11 : Compositions atomiques (% at.) calculées (cases blanches) et mesurées (MET-EDS) (cases grises) des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les différents alliages de l'étude

Alliage	Phases	Éléments											
		T (°C)	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Nb	Ta	Ti	Fe	Hf
Alloy E brevet	$\eta$	1000	72,4	1,2	1,5	0	0,1	8,3	0,5	10,6	7,9	0	0
	$\eta$	1100	61,5	14,5	3,2	0,7	0,7	4,1	1,7	5,2	7,8	0	0,6
Alloy E modèle	$\eta$	1000	72,7	1,2	1,2	0	0	8,3	0,7	10,4	5,5	0	0
	Pas de phase $\eta$ observée	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LCdM	$\delta$	1000	70,4	4,1	0,7	0	0	0,8	17,5	2,9	3,6	0	0
	$\eta$	800	74,4	0,2	0,5	0	0	10,5	0,7	13,0	0,7	0	0
	$\eta$	1170	65,1	9,6	3,1	0	0	8,1	7,6	3,1	3,4	0	0
VCdM	$\delta$	1100	73,9	1,0	0,4	0	0	2,6	21,0	1,1	0	0	0
	$\delta$ secondaire	1100	67,3	2	2,7	0	0	1,3	24,4	2,3	0	0	0
	$\delta$ primaire	1100	68,2	1,7	2,9	0	0	1,4	23,6	2,2	0	0	0
BFTa	$\eta$	1100	74,5	0,4	0,6	0	0	9,6	0	14,9	0	0	0
	$\eta$	1100	68,4	7,5	1,8	0	0	6,2	0	16,1	0	0	0
BFNbTa	$\delta$	1100	71,8	3,5	0,3	0	0	1,0	14,1	9,3	0	0	0
	$\eta$	1000	74,9	0,3	0,3	0	0	9,7	1,6	13,2	0	0	0
	$\eta$	1000	69,3	7	1,8	0	0	7	5,7	8,8	0	0	0
BFTa+Mo	$\delta$	1200	71,3	3,4	0,6	1,4	0	0,7	0	22,6	0	0	0
	$\eta$	1000	74,8	0,3	0,4	0	0	9,1	0	15,4	0	0	0
	$\eta$	1100	67,2	7,7	1,7	0,8	0	6,5	0	16,1	0	0	0
BFTa+MoCr	$\delta$	1000	70,6	3,4	1,1	0,9	0	0,1	0	23,9	0	0	0
	$\eta$	1000	73,5	0,3	1,4	0	0	9,0	0	15,8	0	0	0
	$\delta$ (pas identifiée en diffraction électronique)	1100	67,9	8,1	3,6	1,9	0	1,2	0	17,3	0	0	0
	$\eta$	1100	64,9	9,2	5,5	0,8	0	7,5	0	12,1	0	0	0

<b>BFTa+ MoCrCo</b>	δ	1000	68,6	5,4	1,2	0,7	0	0,1	0	24,0	0	0	0
	η	1000	73,1	0,5	1,5	0	0	9,2	0	15,7	0	0	0
	η	1100	61,7	12,6	3,0	0,8	0	4,9	0	17,0	0	0	0
<b>BFTa+ MoCrFe</b>	δ	1000	70,8	0	1,8	0,5	0	0,1	0	24,0	0	2,8	0
	η	1000	72,1	0	2,1	0	0	8,9	0	16,0	0	0,9	0
	δ	1100	68,7	0	1,9	1	0	0,2	0	24,2	0	4,0	0
<b>BFNbTa+ MoCrCo</b>	δ	1000	67,8	6,2	1,1	0,9	0	0,7	13,4	9,9	0	0	0
	η	1000	73,4	0,5	1,2	0	0	10,0	1,1	13,8	0	0	0
	δ	1230 (RS)	61,2	12,4	3,3	1,7	0	0,5	9	11,9	0	0	0
	η (latte)	1100	62,1	13,1	4,6	1,1	0	4,9	5,3	8,9	0	0	0
	δ (plaquette)	1100	62,8	12,1	2,9	1,7	0	0,1	8,7	11,7	0	0	0
	δ + η (latte)	1100	59,9	15,1	3,9	1,3	0,0	1,7	7,6	10,5	0	0	0

Dans l'alliage BFTa+MoCr revenu 8 h à 1100 °C, certaines lattes ont une composition mesurée différente de celle de la phase η identifiée. Elle est beaucoup plus riche en Ta et moins riche en Al que celle de la phase η identifiée. Elle semble également être plus riche en Mo et moins riche en Cr. Cette composition pourrait correspondre à la composition de la phase δ, qui est connue pour avoir une concentration faible en Al (< 2 %) [40],[58] et en Cr (Figure 3-39).

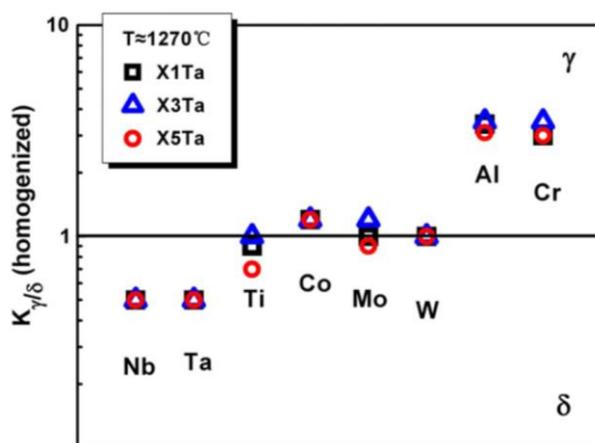


Figure 3-39 : Coefficient de partage de différents éléments entre les phases  $\gamma$  et  $\delta$ ,  $K_{\gamma/\delta}$ , dans des alliages contenant du Ta [82]

Après un traitement thermique de revenu à 1200 °C pendant 8 h, ce même alliage BFTa+MoCr présente encore une microstructure avec des précipités en forme de lattes (Figure 3-40(a)). Les précipités présents à 1200 °C, assez larges pour faire un pointé pour une analyse EDS, ont une composition similaire à celle de la supposée phase δ présente à 1100 °C, renforçant ainsi l'hypothèse de la présence de la phase δ dans l'alliage BFTa+MoCr en quantité suffisamment élevée pour être détectée en EDS. Il est important de noter que les alliages BFTa, BFTa+Mo et BFTa+MoCrCo ne

forment aucun précipité en forme de lattes à 1200 °C, ce qui renforce l'hypothèse de la présence d'une phase supplémentaire en parallèle de la phase  $\eta$  dans l'alliage BFTa+MoCr. On observe sur la Figure 3-40(b) que deux contrastes sont visibles pour le même variant, ce qui montre que la phase  $\eta$  serait encore présente à 1200 °C, sous forme de très fines lattes (la phase  $\delta$  correspondrait au contraste le plus clair, et donc visiblement aux lattes les plus épaisses).

La composition de la supposée phase  $\delta$  dans l'alliage BFTa+MoCr est très proche de celle de la combinaison  $\delta+\eta$  dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo (avec une substitution d'une partie du Ni par le Co et d'une partie du Ta par du Nb) (Tableau 3-11). Il est donc probable que la phase  $\delta$  présente dans l'alliage BFTa+MoCr soit aussi une combinaison cohérente des phases  $\eta$  et  $\delta$ , mais avec une fraction de phase  $\delta$  inférieure à celle de la phase  $\delta$  dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo. Ceci expliquerait que la phase n'est pas été identifiée par diffraction électronique.

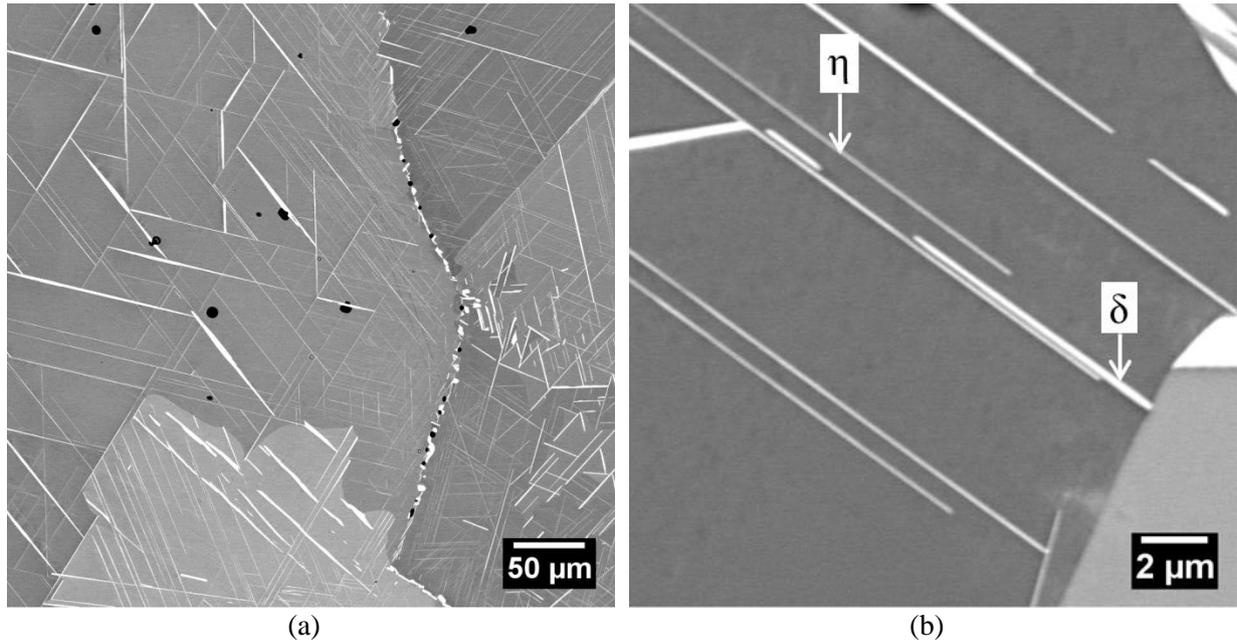


Figure 3-40 : Microstructure de l'alliage BFTa+MoCr après un revenu à 1200 °C pendant 8 h, observés à deux grossissements différents, montrant les précipités en forme de latte (MEB-BSE)

Ces résultats concordent également avec les calculs thermodynamiques et avec les compositions de phases  $\delta$  mesurées dans d'autres alliages. Les précipités de phase  $\delta$  pourraient correspondre aux précipités de la Figure 3-11(b) indiqués par les flèches rouges.

Dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo, trois compositions différentes ont été mesurées pour les précipités en forme de lattes. Une composition plus riche en Al et en Cr, typique de la phase  $\eta$ , une composition plus riche en Nb et Ta et plus pauvre en Cr et Al, typique de la phase  $\delta$ , et une composition riche en Nb et en Ta mais qui contient plus d'Al et de Cr que la phase  $\delta$ . Cette dernière composition correspond à la phase  $\delta$  contenant des zones de phase  $\eta$ . Ces trois compositions sont en accord avec la nature des phases identifiées en diffraction électronique.

### 3.5. Microstructure de précipitation après des revenus à basse température (< 900 °C)

Les traitements de revenu à basse température avaient pour but d'observer la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  pour des températures inférieures à 900 °C. Ils ont également permis d'observer les précipités de phase  $\gamma''$  dans certains cas, cette phase étant connue pour être stable à plus basse température que les phases  $\gamma'$ ,  $\eta$  et  $\delta$ . L'éventail des températures de revenu testées s'étale de 600 à 950 °C et les temps de traitements pouvaient durer jusqu'à 120 heures voire 168 heures pour un des traitements de revenu de l'Alloy E brevet.

#### 3.5.1. Les phases en lattes

À basse température, on a souvent pu observer le début de la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$ , ce qui permet de mieux apprécier leur formation dans les différents alliages.

##### 3.5.1.1. Précipitation aux joints de grains

À basse température, généralement pour des températures inférieures à 900 °C, les phases  $\eta$  et  $\delta$  précipitent principalement aux joints de grains (Figure 3-41). Cela s'explique par le fait que, pour des températures inférieures à 900 °C, la diffusion dans la matrice est très lente comparée à la diffusion aux joints de grains et la force motrice de précipitation est élevée [92].

L'autre raison qui mène à un ralentissement de la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  à basse température peut être la compétition entre les phases  $\gamma'$  et  $\eta$  ou entre les phases  $\gamma''$  et  $\delta$  pour les éléments tels que Al, Ti, Ta et Nb. L'absence des phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$  à haute température permet aux phases  $\eta$  et  $\delta$  de croître et de s'étendre en intragranulaire plus rapidement [73].

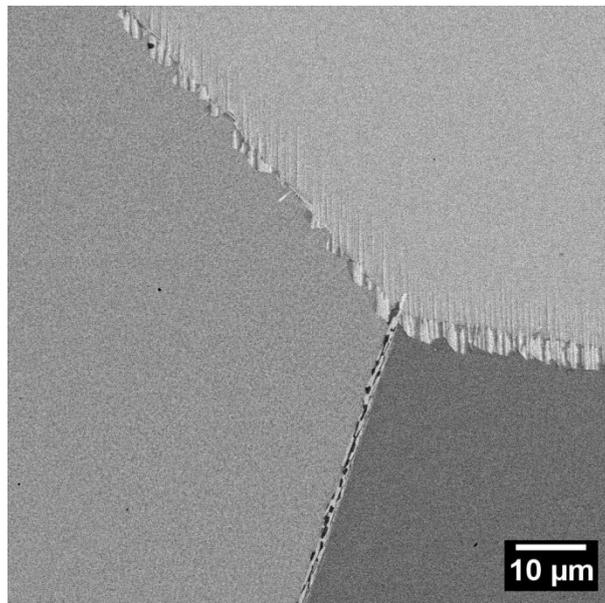


Figure 3-41 : Microstructure de précipitation de l'alliage LCdM après un revenu à 900 °C pendant 8 h (MEB-BSE)

### 3.5.1.2. L'Alloy E brevet

Après 168 heures à 850 °C, des précipités en forme de latte apparaissent (Figure 3-42). La nature cristallographique de cette phase n'a pas été vérifiée en diffraction électronique, mais sa composition a été mesurée en EDS en MEB et elle est similaire à celle de la phase  $\eta$  qui se forme à haute température. On a vu, à l'occasion des analyses réalisées après les traitements à haute température, que la phase  $\eta$  ne commençait à apparaître aux joints de grains qu'après au moins 16 heures à 1050 °C ou 6 heures à 1100 °C (Figure 3-43), ce qui révèle une cinétique de précipitation lente de cette phase dans cet alliage.

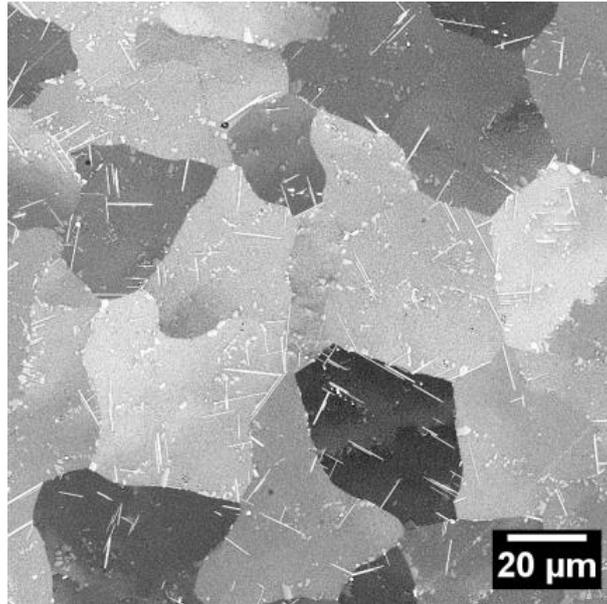


Figure 3-42 : Microstructure de précipitation de l'Alloy E brevet après un revenu à 850 °C pendant 168 h (MEB-BSE)

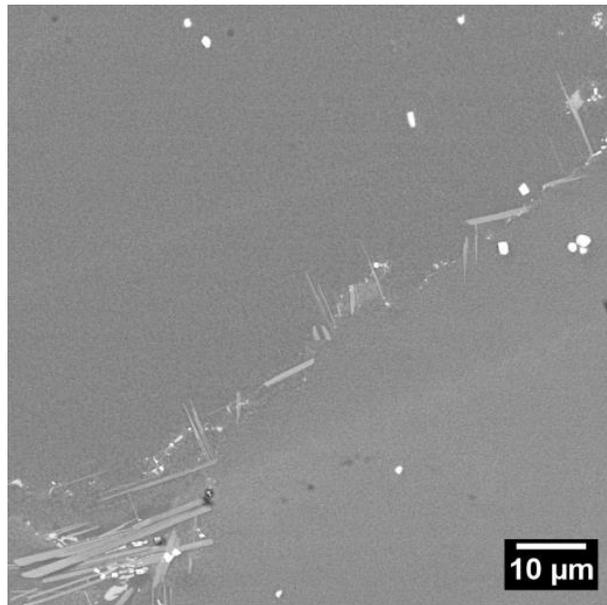


Figure 3-43 : Microstructure de précipitation de l'Alloy E brevet après un revenu à 1050 °C pendant 16 h (MEB-BSE), montrant les précipités intergranulaires

### 3.5.1.3. L'alliage LCdM

Dans l'alliage LCdM en revanche, la cinétique de précipitation de la phase  $\eta$  semble beaucoup plus rapide. En effet, la précipitation intergranulaire a déjà commencé après 48 heures à 750 °C, 16 heures à 800 °C ou 8 heures à 900 °C (Figure 3-44(a)). Un début de précipitation intragranulaire est observable après 8 heures à 950 °C (Figure 3-44(b)).

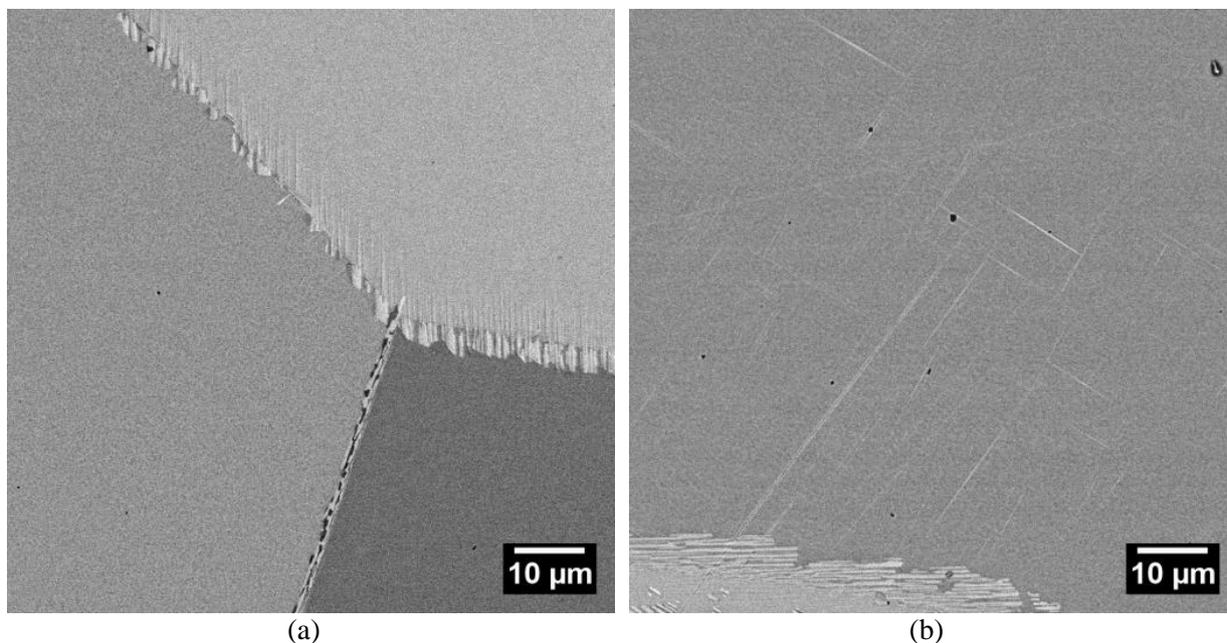


Figure 3-44 : Microstructure de précipitation de l'alliage LCdM après des revenus à (a) 900 °C pendant 8 h et (b) 950 °C pendant 8 h (MEB-BSE)

### 3.5.1.4. L'alliage VCdM

Des précipités de phase  $\delta$  en lattes se forment dans l'alliage VCdM en intragranulaire après un revenu à 1100 °C pendant 8 h, comme il a été vu précédemment (Figure 3-9(d)). En réalisant des traitements à plus basse température, c'est-à-dire à 1000 °C (Figure 3-45(b)) et à 900 °C (Figure 3-45(a)), on observe que les lattes semblent se former à partir des précipités globulaires insolubles de phase  $\delta$  présents dès l'élaboration de l'alliage.

Des lamelles de phase  $\delta$  qui se forment à partir de précipités globulaires de phase  $\delta$  ont déjà été observées par Antonov *et al.* [40]. Les précipités globulaires apparaissent lors de la solidification et ils n'ont pas de relations d'orientation particulière avec la matrice  $\gamma$ , alors que les précipités en forme de latte qui apparaissent pendant les revenus sont semi-cohérents avec la matrice  $\gamma$ .

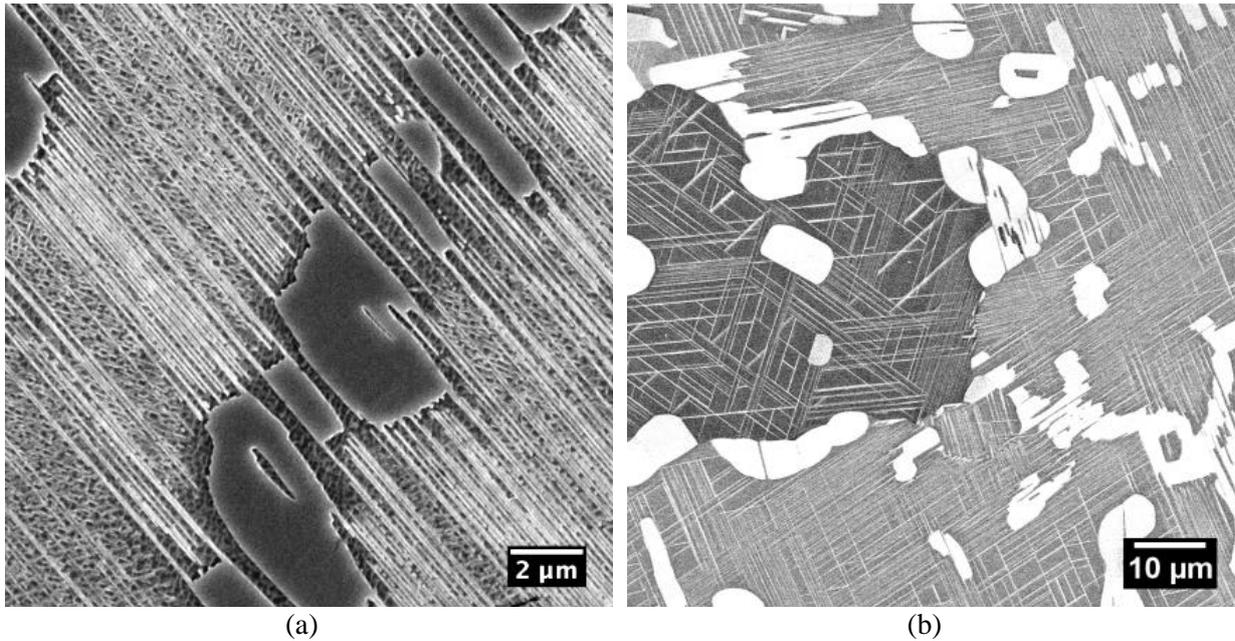


Figure 3-45 : Microstructure de précipitation de l'alliage VCdM après des revenus de 8 h (a) à 900 °C (attaque à l'eau Régale) et (b) à 1000 °C (MEB-BSE)

### 3.5.1.5. La précipitation discontinue dans les alliages BFTa et BFNbTa

Après un traitement de 48 h à 800 °C, une microstructure particulière se développe dans les alliages BFTa et BFNbTa (et les alliages dérivés de ces deux alliages), qui est très différente des microstructures observées après des revenus à haute température (Figure 3-46). Les précipités de phase en forme de lattes fines et régulières n'apparaissent pas, mais on constate une zone de précipitation grossière localisée aux joints de grains et constitué de lattes épaisses et irrégulières.

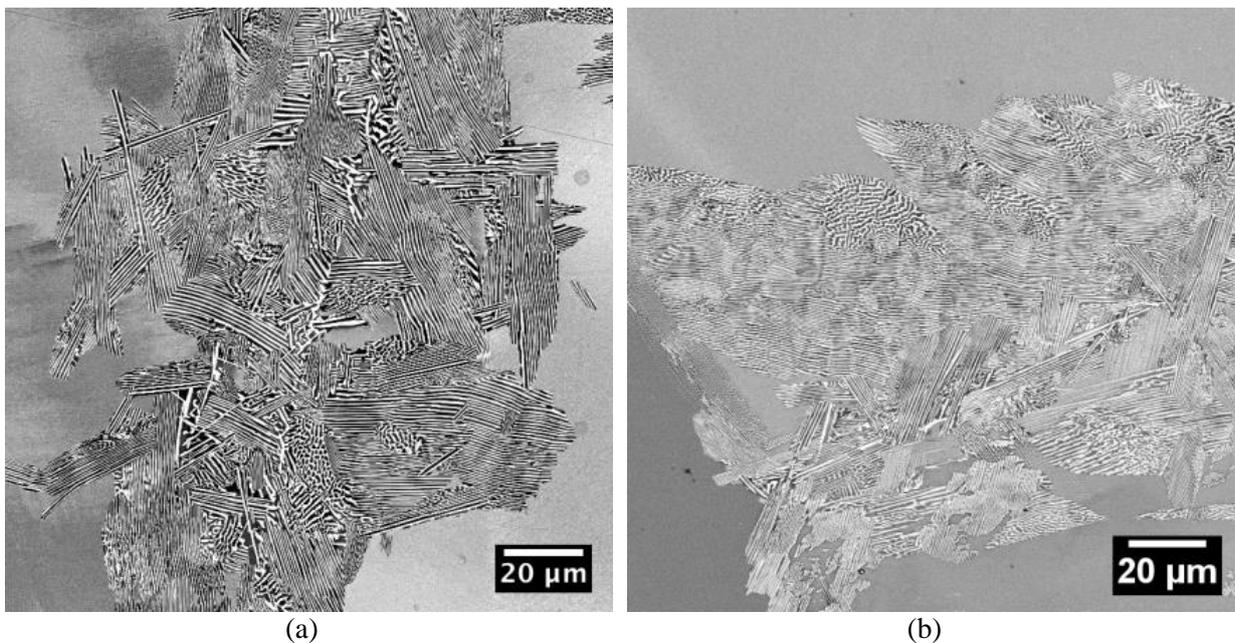


Figure 3-46 : Microstructure de précipitation après un revenu à 800 °C pendant 48 h dans des alliages (a) BFTa et (b) BFNbTa (MEB-BSE)

Ce type de précipitation a été observé par Aballe *et al.* [80] dans le cas d'un alliage ternaire Ni-Ta-Cr (Figure 3-47(a)). D'après ces auteurs, il s'agit de la précipitation discontinue de lattes de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta. Royer *et al.* [13] ont également observé la précipitation discontinue de lattes de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb dans un alliage ternaire Ni-Cr-Nb (Figure 3-47(b)), ce qui nous amène à suggérer que la microstructure présentée Figure 3-46 pourrait correspondre à la précipitation discontinue de phase  $\eta$  ou  $\delta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa.

Au cours de traitements thermiques plus longs (Figure 3-48), la précipitation discontinue s'étend en intragranulaire dans l'ensemble de l'alliage.

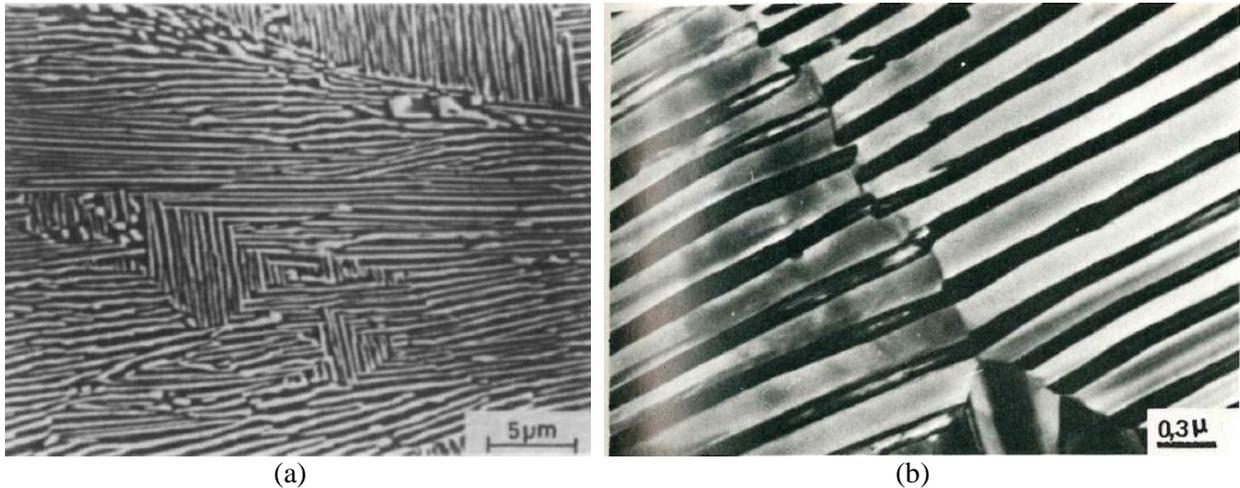


Figure 3-47 : Microstructure de précipitation de l'alliage ternaire (a) Ni-Cr-Ta après un traitement de 30 h à 900 °C [80] et (b) Ni-Cr-Nb après un traitement de 350 h à 700 °C [13]

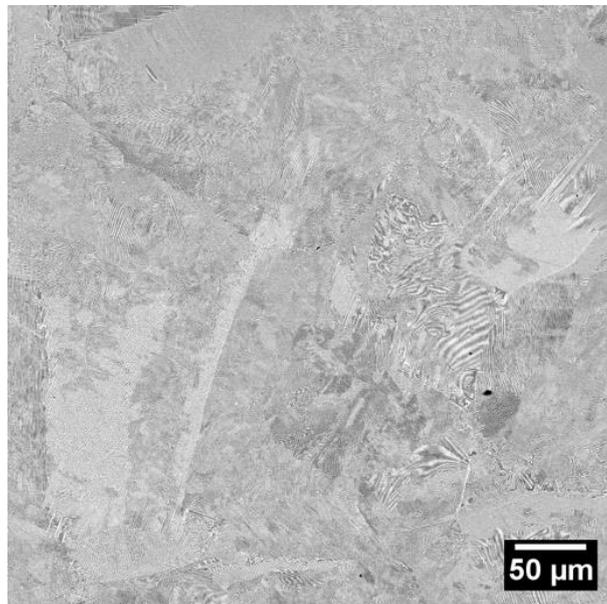


Figure 3-48 : Microstructure de précipitation de l'alliage BFNbTa après 120 h à 800 °C (MEB-BSE)

La nature des lattes grossières qui précipitent dans l'alliage BFNbTa à 800 °C a été identifiée en diffraction électronique et il s'agit de la phase  $\eta$ , dont un cliché de diffraction est présenté sur la Figure 3-49. Il s'agit donc d'une phase dont la structure cristalline est similaire à celle de la phase précipitée à haute température mais dont le mode de précipitation et la morphologie sont différents. La phase sombre entre les lattes claires correspond à la phase  $\gamma$ . On note qu'il n'y a pas de précipités de phase  $\gamma'$  dans la phase  $\gamma$ . La précipitation discontinue étant une transformation à l'état solide qui mène à la formation d'une structure lamellaire à deux phases, il s'agirait donc bien de la précipitation discontinue de la phase  $\eta$  à cette température, qui est comparable à la précipitation discontinue de la

phase  $\delta$  rapportée dans la littérature [13],[80]. Les compositions de la phase  $\eta$  après un traitement à 800 °C et après un traitement à 1000 °C sont très proches (Tableau 3-12).

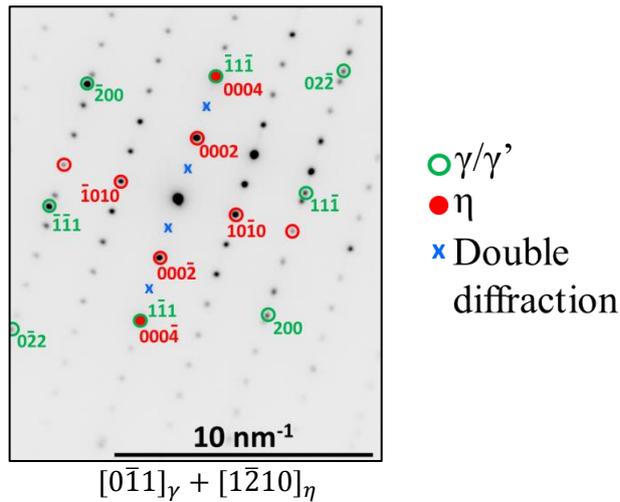


Figure 3-49 : Cliché de diffraction électronique (indexé) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité  $\eta$  en forme de latte de l'alliage BFNbTa traité 48 h à 800 °C

Tableau 3-12 : Composition atomique (%at.) de la phase  $\eta$  dans l'alliage BFNbTa après traitements à 800 °C et à 1000 °C, mesurée par EDS en MET

T (°C)	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Ta
1000	69,3	7	1,8	7	5,7	8,8
800	71,1	6,9	2,0	5,7	6,1	8,2

Dans les alliages BFTa et BFNbTa, le début de la précipitation intergranulaire peut être observé après 24 heures à 750 °C. Ces deux alliages se comportent de la même manière à basse température (< 800 °C), mais différemment à plus haute température, comme on a pu le constater précédemment. La précipitation discontinue est favorisée à basse température car la diffusion dans le volume est beaucoup plus lente et la force motrice est importante. Or le mécanisme dominant pour la précipitation continue est la diffusion dans le volume [93]. C'est en effet ce qui a été observé dans les alliages BFTa, BFNbTa et leurs dérivés. À basse température, c'est la précipitation discontinue qui est favorisée et la précipitation intragranulaire n'est pas observée (Figure 3-50). À haute température, la précipitation discontinue est observée uniquement sur les joints de grains mais la précipitation intragranulaire prend vite le relais, du fait de la diffusion rapide des éléments dans le volume.

Il est possible que la précipitation discontinue se produise également dans l'alliage LCdM, étant donné les morphologies que certains précipités présentent après, par exemple, des revenus à 1000 °C (Figure 3-51). Ces morphologies évoquent celles des précipités observés dans les alliages BFTa et BFNbTa après des traitements à 800 °C.

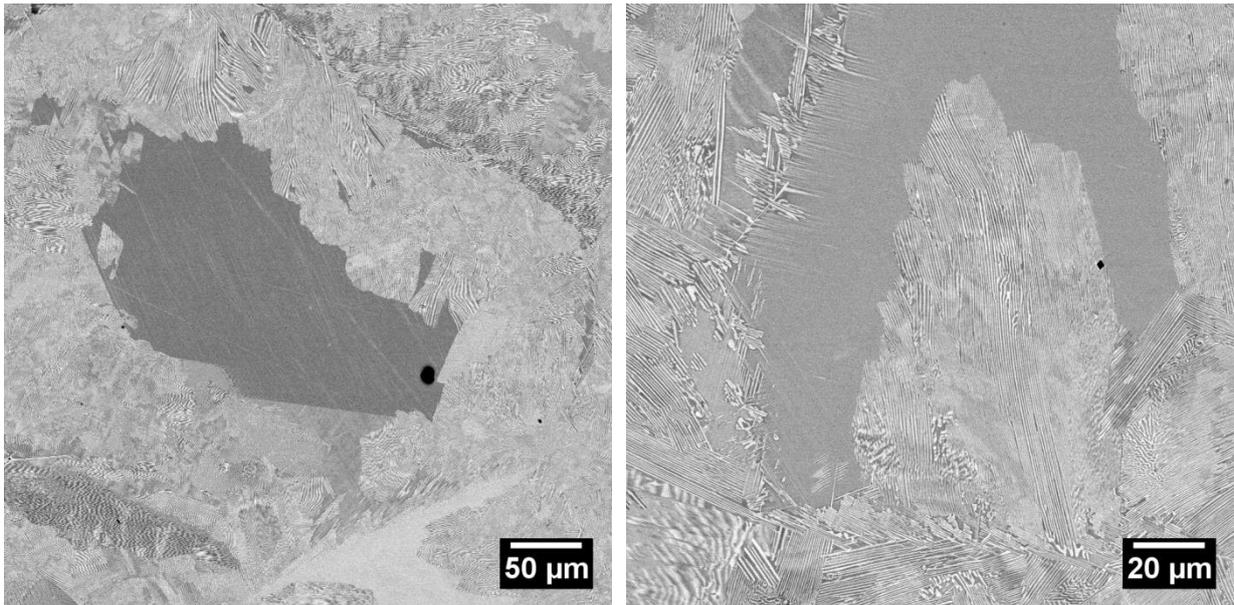


Figure 3-50 : Microstructure de précipitation de l'alliage BFNbTa après un revenu à 800 °C pendant 120 h (MEB-BSE)

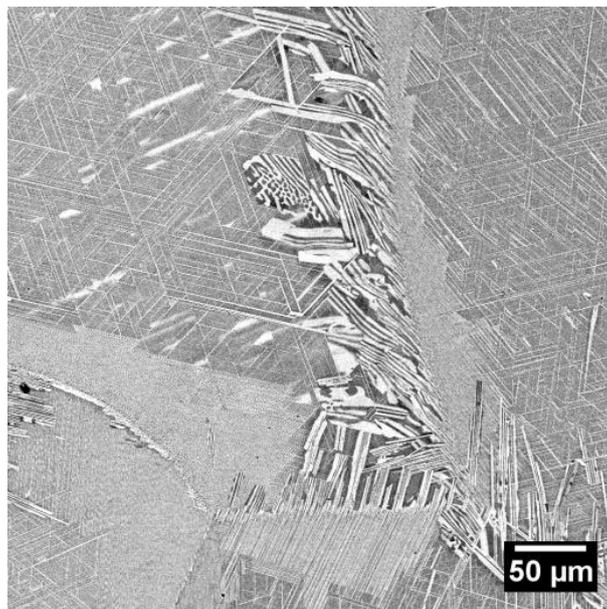


Figure 3-51 : Microstructure de l'alliage LCdM après un revenu à 1000 °C pendant 50 h (MEB-BSE)

### 3.5.2. La phase $\gamma''$

La présence de la phase  $\gamma''$  n'a été observée que dans les alliages BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo et il est possible qu'elle précipite également dans l'alliage VCdM. Ce sont les trois alliages qui favorisent la précipitation de la phase  $\delta$  en fraction volumique importante à haute température. Ces résultats confirment que la présence de la phase  $\delta$  stable à haute température (parfois jusqu'à des températures pouvant dépasser le solidus de l'alliage) entraînera généralement la présence de la phase  $\gamma''$  métastable à basse température.

La phase  $\gamma''$  (et peut-être également la phase  $\gamma'$ ) est présente dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo après des revenus réalisés à basse température (Figure 3-52). Certains de ces précipités ont la morphologie

typique de la phase  $\gamma''$ , c'est-à-dire en forme de disques vus selon leur tranche, mais la structure cristalline de ces précipités doit être vérifiée par diffraction électronique. Cependant il semble qu'il s'agit bien de la phase  $\gamma''$  qui peut être identifiée grâce au cliché de diffraction d'axe de zone  $[100]_{\gamma}$ , caractéristique de la présence des trois variants de la phase  $\gamma''$  et qui a été réalisé sur un échantillon d'alliage BFNbTa+MoCrCo après un traitement d'homogénéisation à 1230 °C pendant 48 h, suivi d'une trempe (Figure 3-53 et Figure 3-54). La très faible intensité des taches suggère que cette phase  $\gamma''$  n'est alors présente que sous forme de germes qui seraient apparus lors de la trempe, car les précipités n'étaient visibles ni en MEB, ni en MET.

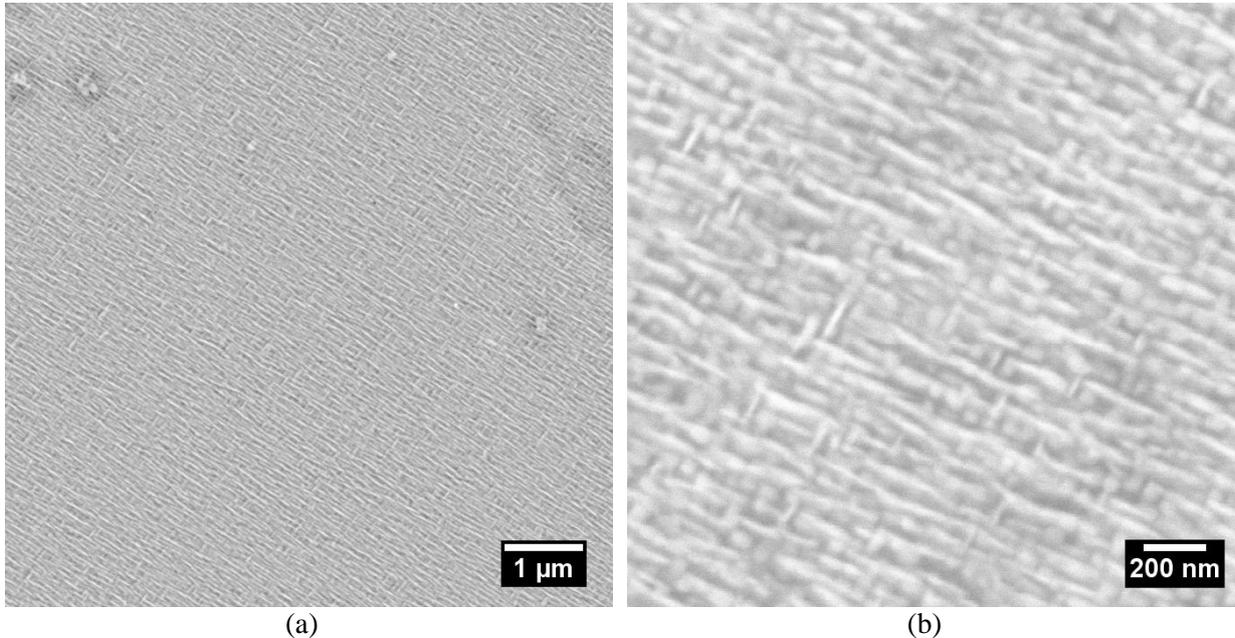


Figure 3-52 : Microstructure de précipitation de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après un traitement à basse température (MEB-BSE)

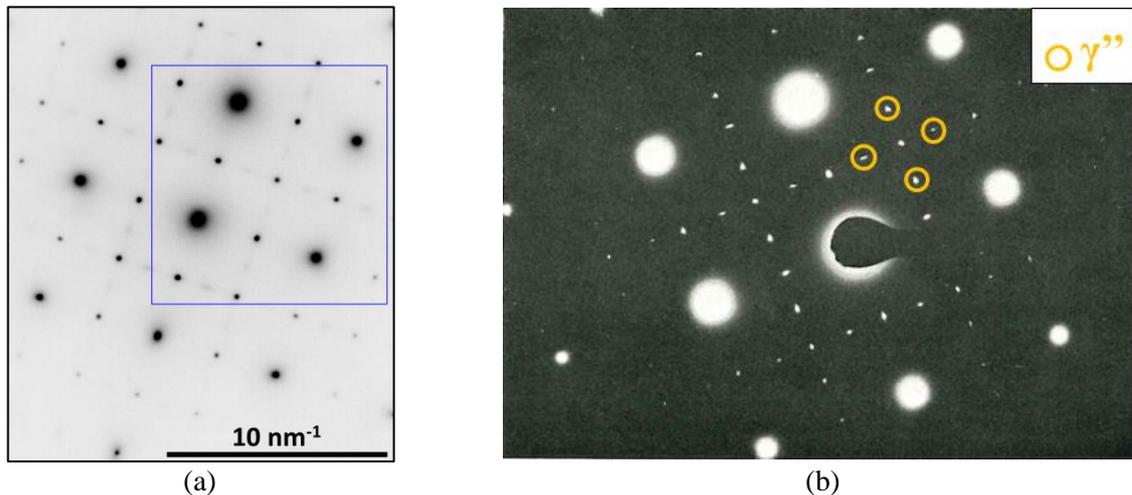


Figure 3-53 : (a) Cliché de diffraction électronique d'axe de zone  $[001]_{\gamma}$  de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après un traitement d'homogénéisation à 1230 °C pendant 48 h, suivi d'une trempe, et (b) cliché de diffraction électronique d'axe de zone  $[001]_{\gamma}$  d'un alliage Ni-Cr-Nb après un revenu à 700 °C pendant 50 h, présentant les phases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  et  $\gamma''$  [13]

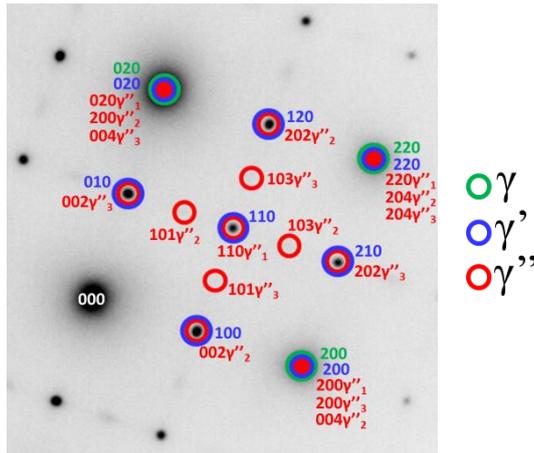


Figure 3-54 : Cliché de diffraction électronique (indexé) de la Figure 3-53(a) (zoomée dans le cadre bleu) de l'alliage BFNbTa+MoCrCo après un traitement d'homogénéisation à 1230 °C pendant 48 h, suivi d'une trempe

Dans l'alliage BFTa+MoCrFe, des précipités dont la morphologie est similaire à ceux de la phase  $\gamma''$  sont visibles au MEB après un revenu à basse température (Figure 3-55). La nature cristallographique de ces précipités doit être confirmée par diffraction électronique. Les précipités en forme de disques ont un diamètre compris entre 40 et 150 nm et une épaisseur comprise entre 5 et 30 nm. Parmi les précipités qui ne sont pas des précipités discoïdaux de phase  $\gamma''$  vus selon leur tranche, il peut y avoir, en plus des précipités de phase  $\gamma''$  vus dans leur plan, des précipités de phase  $\gamma'$ .

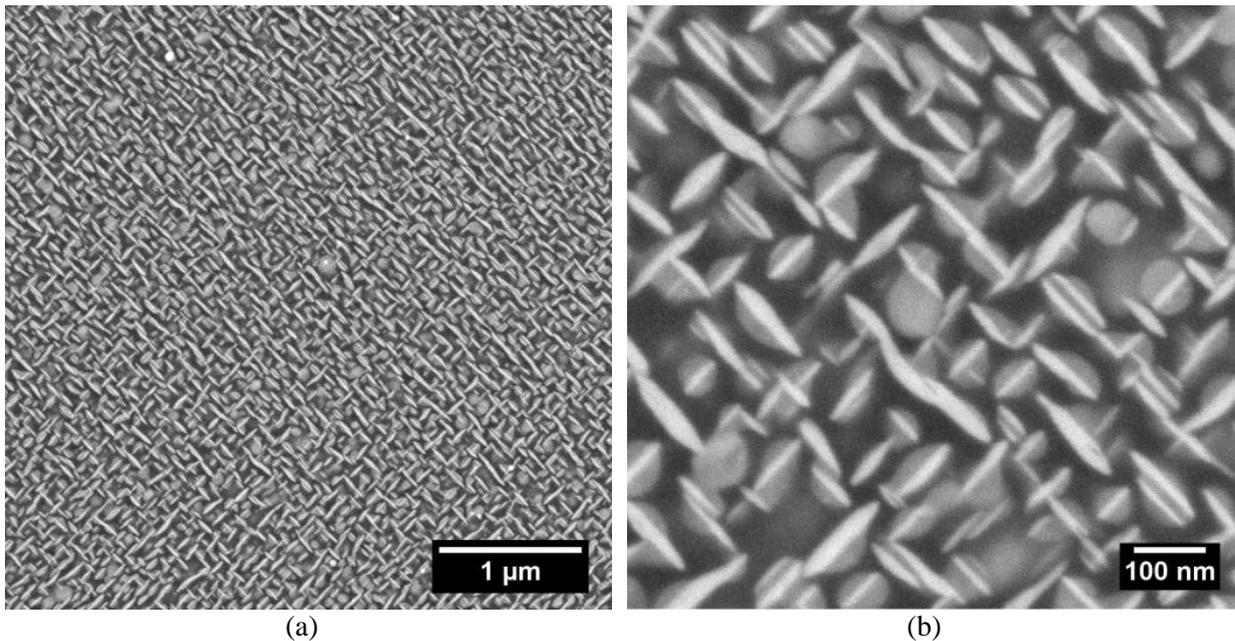
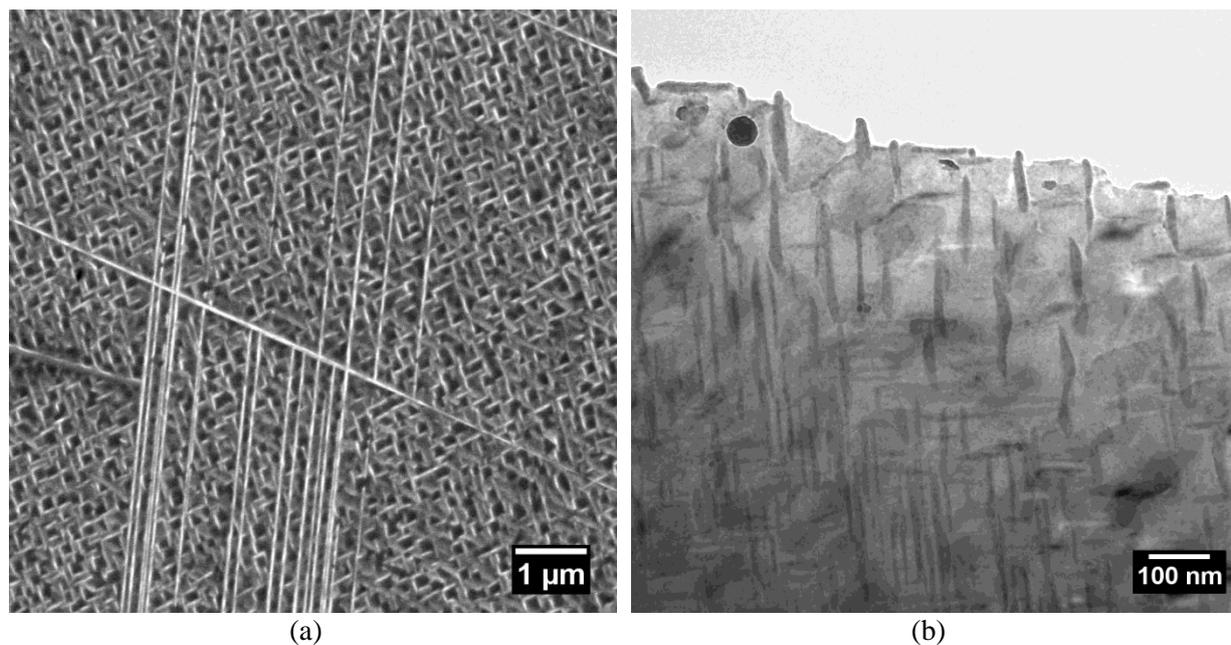


Figure 3-55 : Microstructure de précipitation de l'alliage BFTa+MoCrFe après un traitement à basse température (MEB-BSE)

Dans l'alliage VCdM, il semblerait que la phase  $\gamma''$  soit également présente après un revenu à basse température. On observe, en plus des lattes et des précipités globulaires de phase  $\delta$ , une microstructure pouvant évoquer la structure  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\gamma''$ , avec les précipités  $\gamma''$ , en contraste clair, qui se forment contre les faces des précipités de phase  $\gamma'$ , en contraste sombre (Figure 3-56(a)). Des précipités ressemblant morphologiquement à ceux de la phase  $\gamma''$  ont été observés en MET, dans l'alliage brut de coulée (Figure 3-56(b)).



(a) (b)  
*Figure 3-56 : Microstructure de précipitation de l'alliage VCdM observée (a) en MEB (mode SE), après un traitement à basse température et une attaque à l'eau régale et (b) en MET (champ clair), dans l'alliage brut de coulée*

### 3.6. Récapitulatif : nature des phases précipitées dans les alliages de l'étude

Le Tableau 3-13 regroupe les phases prédites (calculs thermodynamiques et critères en composition [40]) et identifiées par diffraction électronique (et confirmées par DRX pour certains alliages) dans les onze alliages de l'étude. La phase  $\delta$  n'a été identifiée que dans les alliages VCdM, BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo alors qu'elle était attendue dans la plupart des alliages selon la base de données thermodynamiques TCNI7 et les critères en composition. L'alliage BFNbTa+MoCrCo est le seul alliage où les phases  $\eta$  et  $\delta$  ont été toutes deux identifiées par diffraction électronique.

Tableau 3-13 : Phases prédites et phases identifiées (par diffraction électronique et DRX) dans les différents alliages de l'étude à haute et basse température

Alliages	Phases prédites		Phases identifiées à haute température	Présence de $\gamma''$ ?	Précipitation discontinue ?
	Thermo-Calc (TCNI7)	Bibliographie [40]			
<b>Alloy E brevet</b>	$\eta$	$\eta$	$\eta$ (1100 °C)	Non	Non
<b>Alloy E modèle</b>	$\eta$	$\eta$	pas de phase d'intérêt précipitée	Non	Non
<b>LCdM</b>	$\eta + \delta$	$\eta$	$\eta$ (1170 °C)	Non	Oui (peu)
<b>VCdM</b>	$\delta$	$\delta$	$\delta$ (1100 °C)	Oui	Non
<b>BFTa</b>	$\eta$	$\delta$	$\eta$ (1100 °C)	Non	Oui
<b>BFNbTa</b>	$\eta + \delta$	$\delta$	$\eta$ (1000 °C)	Non	Oui
<b>BFTa+Mo</b>	$\eta + \delta$	$\delta$	$\eta$ (1100 °C)	-	-
<b>BFTa+MoCr</b>	$\eta + \delta$	$\delta$	$\eta + \delta$ (1100 °C)	-	-
<b>BFTa+MoCrCo</b>	$\eta + \delta$	$\delta$	$\eta$ (1100 °C)	-	-
<b>BFTa+MoCrFe</b>	$\eta + \delta$	$\delta$	$\delta$ (1100 °C)	Oui	-
<b>BFNbTa+MoCrCo</b>	$\eta + \delta$	$\delta$	$\delta + \eta + (\delta + \eta)$ (1100 °C)	Oui	Oui

Les phases étant identifiées dans chaque alliage de la présente étude, l'étape suivante consiste à étudier la stabilité en température des phases  $\eta$  et  $\delta$ , en commençant par la mesure de la température de solvus de ces phases.

### 3.7. Température de solvus à l'équilibre des phases $\eta$ et $\delta$

La mesure de la température de solvus des phases  $\eta$  et  $\delta$  a été possible grâce, en premier lieu, à la DRX haute énergie réalisée au synchrotron qui a permis de déterminer les températures de précipitation et de dissolution pendant un refroidissement et un chauffage à 10 °C / min.

#### 3.7.1. Affinement par la méthode de Rietveld

L'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes obtenus par DRX, réalisé avec le logiciel FullProf [94], est utilisé pour déterminer la fraction volumique des différentes phases ainsi que leurs paramètres de maille. Cette méthode nécessite quelques connaissances préalables sur les phases en question, notamment leur groupe d'espace, leurs paramètres de maille approximatifs, leurs positions atomiques et leur composition. Les positions des différents atomes dans les phases  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti et  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb sont reportées dans le Tableau 3-14.

Tableau 3-14 : Positions atomiques de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb [95] et  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti [96]

Phases	Atome	Notation de Wyckoff	X	Y	Z	Taux d'occupation
$\delta$ -Ni <sub>3</sub> Nb	Ni1	2a	1/4	1/4	0,3182	0,25
	Ni2	4f	0,4994	3/4	0,1586	0,25
	Nb	2b	1/4	3/4	0,6513	0,50
$\eta$ -Ni <sub>3</sub> Ti	Ni1	6g	1/2	0	0	0,25
	Ni2	6h	5/6	2/3	1/4	0,25
	Ti1	2a	0	0	0	0,08333
	Ti2	2c	1/3	2/3	1/4	0,08333

Les compositions de chaque phase, mesurées par EDS au MET et présentées dans le Tableau 3-11 ont été utilisées pour améliorer la pertinence des valeurs des facteurs de structure calculés dans le cadre de l'affinement de Rietveld afin de limiter les incertitudes lors de la mesure des fractions massiques (et donc des fractions volumiques). D'autres études [7] avaient réalisé l'affinement Rietveld de spectres d'alliages  $\gamma$ - $\gamma'$  en prenant en compte les compositions prédites par Thermo-Calc. Cependant, on a montré que les compositions prédites étaient parfois éloignées des compositions réelles, la prise en compte des compositions prédites par Thermo-Calc se traduirait alors par des calculs erronés des facteurs de structure et donc des valeurs peu fiables des fractions massiques (et volumiques) calculées au final. Dans le Chapitre 1, on a vu que la phase  $\eta$ , composée d'Al et de Nb, pouvait être ordonnée sur les sites du Ti. Cette mise en ordre a un effet sur le facteur de structure et donc influence légèrement la fraction volumique mesurée. Cependant, la différence n'était que d'1 ou 2 %. Sans preuve formelle de l'existence d'un ordre sur les sites du Ti dans les différentes phases  $\eta$  de la présente étude, il a été décidé d'affiner les diffractogrammes en considérant une phase  $\eta$  désordonnée sur les sites du Ti.

L'absence de phases mineures (carbures, borures, phases TCP) dans les alliages modèles étudiés facilite l'affinement de Rietveld.

Il est aussi important de mentionner que les raies appartenant à la phase  $\gamma'$  sont, pour la plupart, confondues avec celles de la phase  $\gamma$ . Les fractions volumiques de  $\gamma$  et  $\gamma'$  sont considérées comme une seule et même fraction. Lors de l'affinement par la méthode de Rietveld, on considère donc un système:  $\gamma+\gamma'$  et  $\eta/\delta$ .

### 3.7.2. Température de solvus à l'équilibre

Les températures de solvus à l'équilibre ont pu être déterminées en se basant sur les résultats obtenus par DRX au synchrotron grâce à la technique décrite dans le Chapitre 2.

La première étape consiste en un refroidissement de l'échantillon à 10 °C / min depuis la température de remise en solution totale (donc sans présence initiale des phases  $\eta$  ou  $\delta$ ). Il s'agit de déterminer la température de précipitation des phases d'intérêt dans ces conditions de refroidissement. La deuxième étape consiste en un chauffage à 10 °C / min d'un échantillon de l'alliage revenu dans l'état multiphasé  $\gamma + \eta$  ou  $\delta$ , depuis la température ambiante jusqu'à la température de remise en solution totale. Il s'agit de déterminer la température de dissolution des phases d'intérêt. Les expériences au refroidissement et au chauffage permettent ainsi de borner l'intervalle de température dans lequel se situe la température de solvus à l'équilibre. Différents maintiens réalisés ultérieurement dans cet intervalle de température couplés aux analyses microstructurales permettent alors de déterminer la température de solvus des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les différents alliages étudiés.

Les températures de solvus à l'équilibre n'ont pu être mesurées que pour les alliages LCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet.

Pour les alliages BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet, seuls les diffractogrammes obtenus avec chauffage *in situ* (donc les températures de dissolution) ont pu être exploités, car la cinétique de précipitation de la phase  $\eta$  dans ces trois alliages est trop lente pour que la fraction volumique précipitée soit suffisante pour être détectée par diffraction pendant un refroidissement à 10 °C / min.

En ce qui concerne l'alliage VCdM, la phase  $\delta$  ne pouvant pas être remise en solution avant d'atteindre le solidus de l'alliage, il n'était pas pertinent de chercher à déterminer une température de transformation de cette phase.

Les alliages dérivés du BFTa et du BFNbTa ont été élaborés ultérieurement aux expériences au synchrotron, la mesure des températures de solvus des phases précipitées n'a pas pu être réalisée.

#### 3.7.2.1. Phase $\eta$ de l'alliage LCdM

La Figure 3-57(a) montre comment a pu être repérée la température de précipitation de la phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM au cours du refroidissement à 10 °C / min. À partir de 1186 °C, le pic le plus intense de la phase  $\eta$  (en l'occurrence le pic (202)) commence à apparaître. Ensuite, en réalisant l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes obtenus, on obtient la fraction volumique de la phase  $\eta$  en fonction de la température pendant le refroidissement (Figure 3-57(b) – courbe bleue). On observe que de 1186 °C jusqu'à environ 1000 °C, la fraction volumique de phase  $\eta$  augmente rapidement jusqu'à environ 15 %. En-dessous de 1000 °C, elle stagne autour de 15 %, ce qui suggère que cette phase ne semble plus pouvoir croître rapidement à basse température.

Les fractions volumiques de phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM lors du refroidissement et du chauffage sont comparées sur la Figure 3-57(b). On observe, au cours du chauffage, que la fraction volumique initiale de phase  $\eta$ , qui est d'environ 16 %, n'évolue pas jusqu'à environ 900 °C. À partir de cette température, elle augmente rapidement jusqu'à 26,5 % et décroît subitement à partir d'environ 1130 °C jusqu'à sa température de dissolution qui se situe entre 1230 et 1240 °C. La température de solvus à l'équilibre de la phase  $\eta$  dans cet alliage se trouve alors entre sa température de précipitation et sa température de dissolution (hors équilibre). Sur la base de traitements thermiques isothermes réalisés au Centre des Matériaux, suivis d'observations métallographiques, la température de solvus à l'équilibre de cette phase a été déterminée à 1215 °C  $\pm$  5 °C (Figure 3-58).

La température de solvus déterminée par Detrois *et al.* [73] pour la phase  $\eta$  dans l'alliage LN8, dont est inspiré l'alliage LCdM, était de 1215 °C, ce qui montre que la simplification de l'alliage n'a pas eu d'influence notable sur la température de solvus de cette phase.

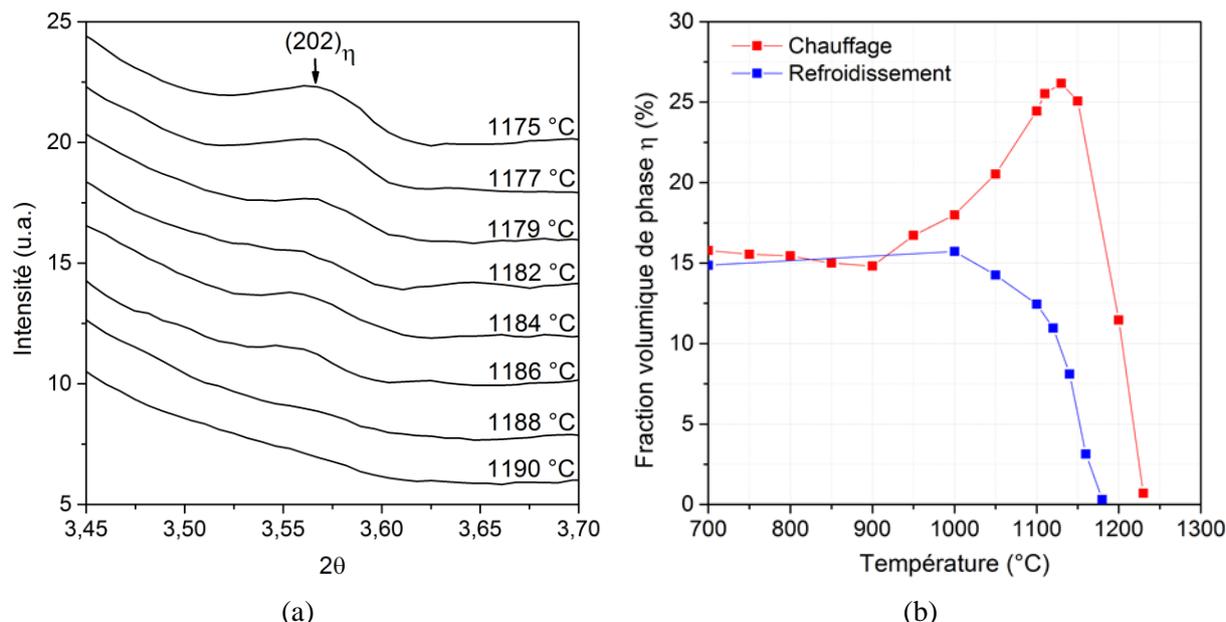


Figure 3-57 : Analyse de la formation de la phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM : (a) Diffractogrammes successifs acquis pendant le refroidissement à 10 °C / min avec apparition progressive du pic  $(202)_\eta$  et (b) évolution de la fraction volumique de phase  $\eta$  au cours du refroidissement (bleu) et du chauffage (rouge) à 10 °C / min (sur l'alliage respectivement remis en solution à 1230 °C pendant 6 h avant le refroidissement et revenu à 1100 °C pendant 8 h avant le chauffage).

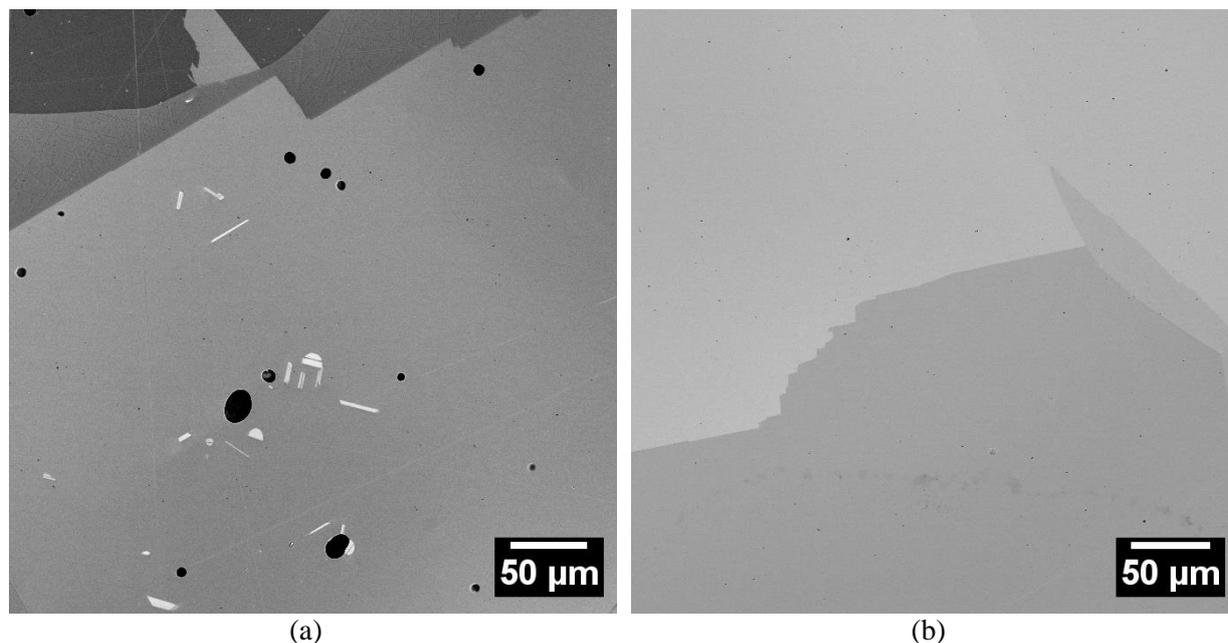


Figure 3-58 : Microstructure de l'alliage LCdM après remise en solution à 1230 °C pendant 6 h et revenu (a) à 1210 °C pendant 48 h (présence des précipités de phase  $\eta$ ) et (b) à 1220 °C pendant 48 h (la phase  $\eta$  a été totalement remise en solution)

### 3.7.2.2. Phase $\eta$ dans les alliages BFTa et BFNbTa

Les températures de dissolution de la phase  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa ont été déterminées respectivement à 1246 °C (Figure 3-59(a)) et à 1158 °C (Figure 3-59(b)) au cours du chauffage à 10 °C / min.

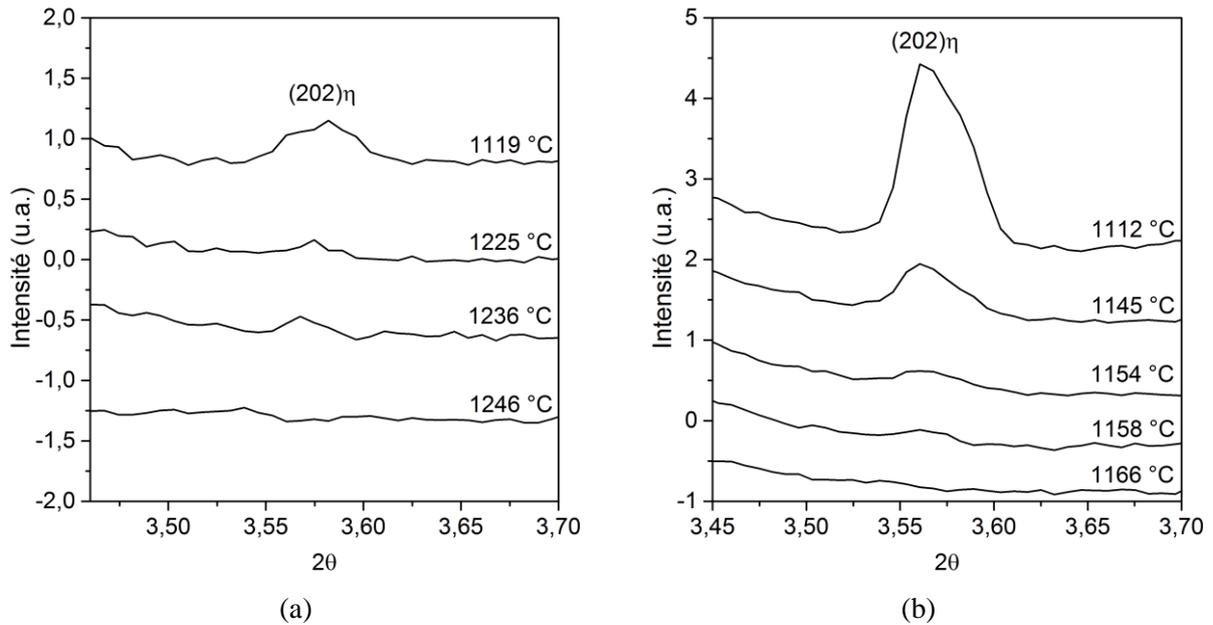


Figure 3-59 : Analyse de la dissolution de la phase  $\eta$  : diffractogrammes au cours du chauffage à  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  (a) de l'alliage BFTa avec disparition progressive du pic  $(202)\eta$  et (b) de l'alliage BFNbTa avec disparition progressive du pic  $(202)\eta$

La croissance des grains pendant le chauffage, notamment à haute température, rend les mesures d'intensités relatives des pics de diffraction de ces diffractogrammes peu fiables et fausse les valeurs de fraction volumique de phase  $\eta$  obtenues. Pour ces raisons, la courbe qui a été établie de l'évolution de la fraction volumique au cours du chauffage pour l'alliage BFTa n'a pas été présentée ici.

La température de solvus à l'équilibre de la phase  $\eta$  dans cet alliage est inférieure à sa température de dissolution (mesurée hors équilibre). Sur la base de traitements thermiques isothermes réalisés au Centre des Matériaux, suivis d'observations métallographiques, la température de solvus à l'équilibre de la phase  $\eta$  dans l'alliage BFTa a été déterminée à  $1155\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 3-60).

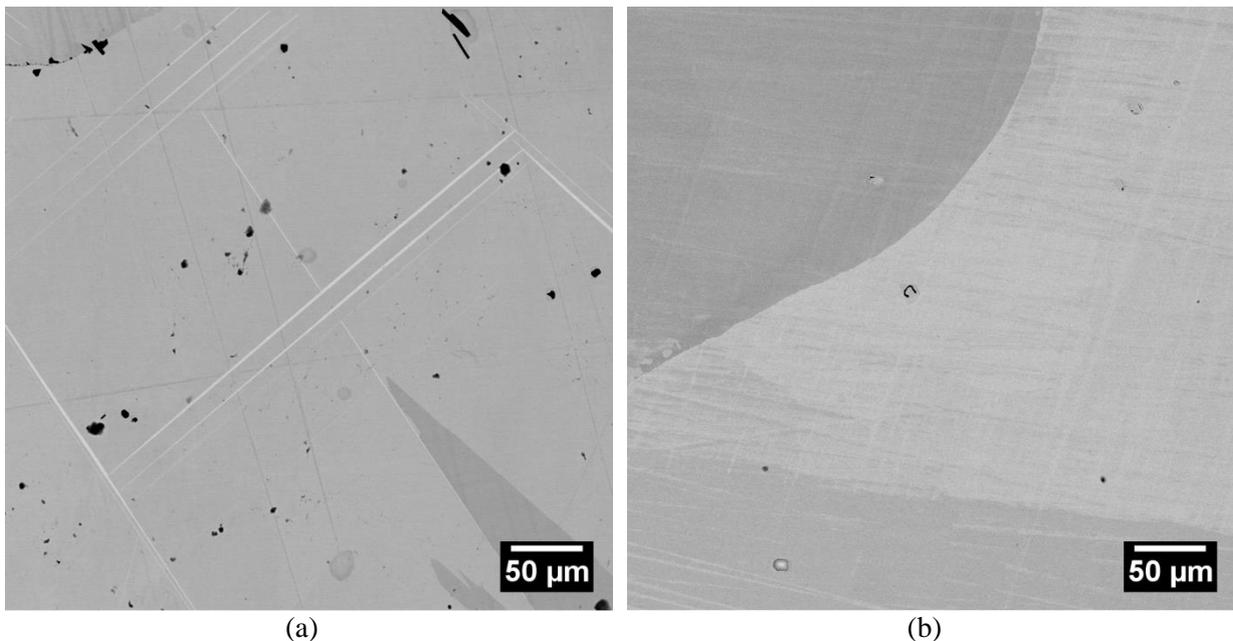


Figure 3-60 : Microstructure de l'alliage BFTa après remise en solution à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 h et revenu (a) à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 48 h (présence des précipités de phase  $\eta$ ) et (b) à  $1160\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 48 h (la phase  $\eta$  a été totalement remise en solution)

Dans l'alliage BFNbTa, le bruit de fond (variation de l'intensité diffusée non élastiquement, qui est maximale dans la gamme des faibles angles de diffusion) étant moins important que pour l'alliage BFTa, l'affinement de Rietveld est fiable. De plus, la taille des grains n'a que très peu augmenté pendant le chauffage, et celle-ci est restée convenable pour que l'échantillonnage en matière d'orientations cristallines puisse être considéré comme satisfaisant tout au long de l'expérience. L'évolution de la fraction volumique de la phase  $\eta$  pendant le chauffage à 10 °C / min de l'alliage BFNbTa est présentée sur la Figure 3-61. On observe que la fraction volumique augmente très légèrement jusqu'à presque 10 % autour de 1047 °C et diminue ensuite jusqu'à la température de dissolution de la phase  $\eta$ . Sur la base de traitements thermiques isothermes réalisés au Centre des Matériaux, suivis d'observations métallographiques, la température de solvus à l'équilibre de la phase  $\eta$  dans l'alliage BFNbTa a été déterminée à 1115 °C  $\pm$  5 °C (Figure 3-62).

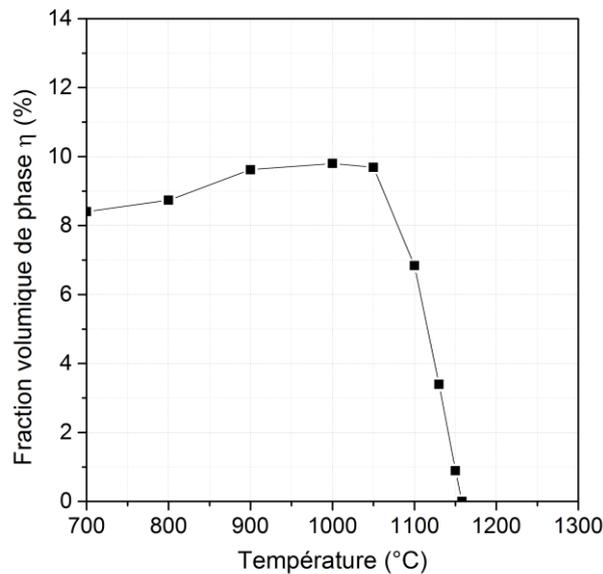


Figure 3-61 : Fraction volumique de la phase  $\eta$  en fonction de la température au cours du chauffage à 10 °C / min dans l'alliage BFNbTa revenu à 1000 °C pendant 8 h

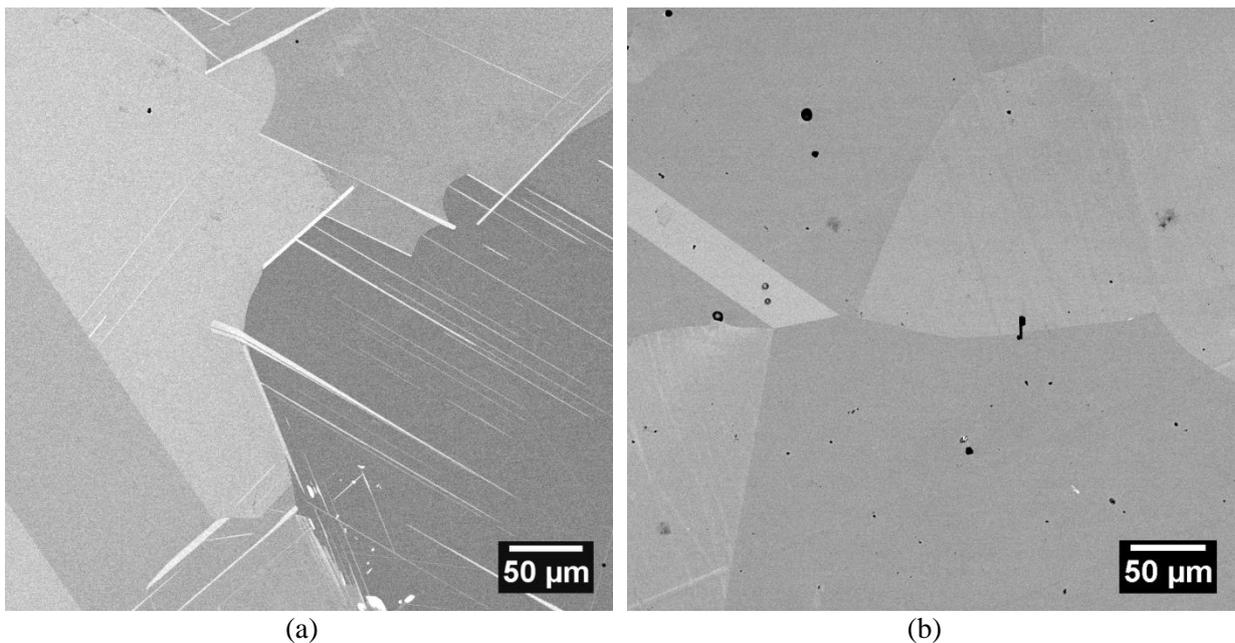


Figure 3-62 : Microstructure de l'alliage BFNbTa après remise en solution à 1200 °C pendant 6 h et revenu (a) à 1110 °C pendant 48 h (présence des précipités de phase  $\eta$ ) et (b) à 1120 °C pendant 48 h (la phase  $\eta$  a été totalement remise en solution)

### 3.7.2.3. Phase $\eta$ dans l'Alloy E brevet

La température de dissolution de la phase  $\eta$  au cours du chauffage à 10 °C / min dans l'Alloy E brevet revenu à 1100 °C pendant 16 h a été déterminée à 1170 °C (Figure 3-63(a)). Pour cet alliage, le diffractogramme de l'échantillon revenu à 1100 °C pendant 16 h (au Centre des Matériaux) n'est pas exploitable à cause d'une taille de grains trop grande pour que l'échantillonnage (en matière d'orientations cristallographiques) auquel l'échantillon donne accès permette de produire les intensités diffractées relatives théoriques de la phase  $\gamma$  (Figure 3-64).

L'affinement par la méthode de Rietveld de ce diffractogramme aurait permis d'obtenir la fraction volumique de phase  $\eta$  initiale pour l'analyse par diffraction menée au cours du chauffage à 10 °C / min. Cette donnée étant manquante, seule l'évolution du ratio des aires sous les pics les plus intenses des phases  $\eta$  et  $\gamma$ ,  $A_{(202)\eta}/A_{(111)\gamma}$  a été tracée (Figure 3-63(b)). Une telle approche permet d'avoir la tendance de l'évolution de la fraction volumique de la phase  $\eta$  dans l'Alloy E brevet sans avoir les valeurs de fractions volumiques. On observe que la fraction volumique augmente légèrement jusqu'à environ 1050 °C, puis diminue abruptement jusqu'à la température de dissolution de la phase  $\eta$ .

Sur la base de traitements thermiques isothermes réalisés au Centre des Matériaux, suivis d'observations métallographiques, la température de solvus à l'équilibre de la phase  $\eta$  dans l'Alloy E brevet a été trouvée à 1155 °C  $\pm$  5 °C (Figure 3-65).

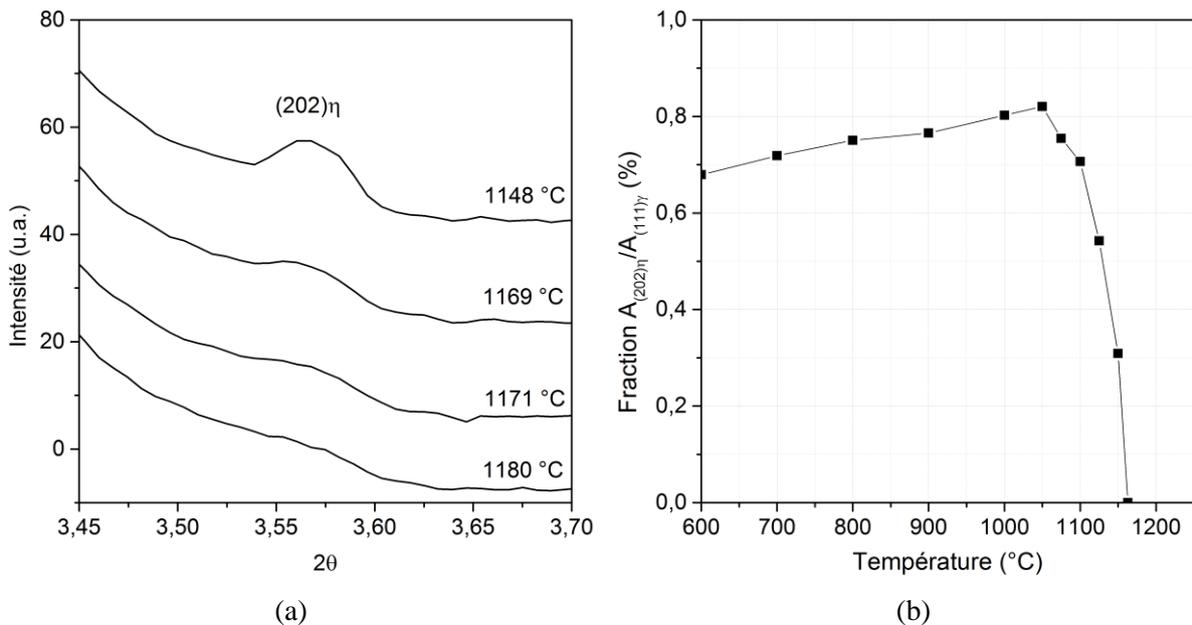


Figure 3-63 : Analyse de la dissolution de la phase  $\eta$  dans l'Alloy E brevet : (a) Diffractogrammes successifs acquis pendant le chauffage à 10 °C / min avec disparition progressive du pic  $(202)\eta$  et (b) évolution du ratio des aires sous les pics les plus intenses des phases  $\eta$  et  $\gamma$   $A_{(202)\eta}/A_{(111)\gamma}$  au cours du chauffage à 10 °C / min (sur l'alliage revenu à 1100 °C pendant 16 h avant le chauffage).

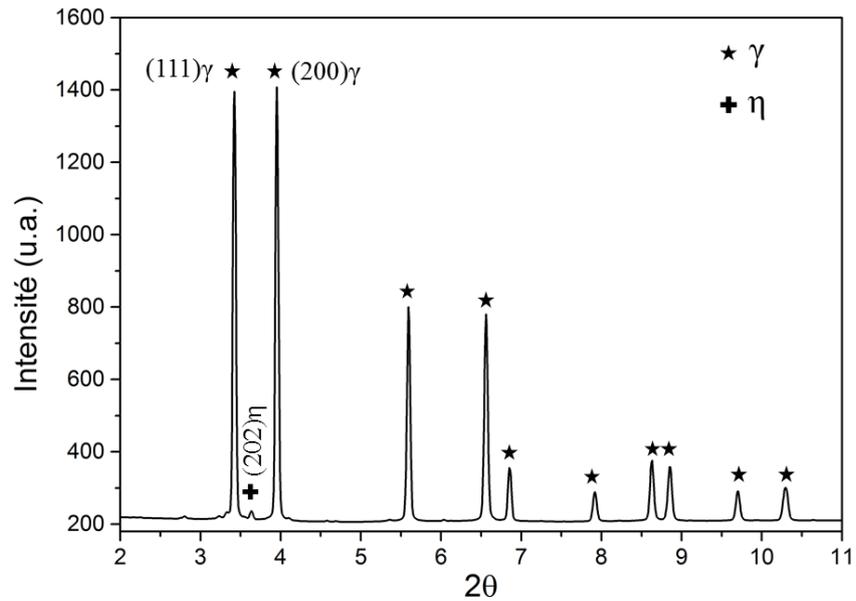


Figure 3-64 : Diffractogramme de l'Alloy E brevet, après un revenu à 1100 °C pendant 16 h

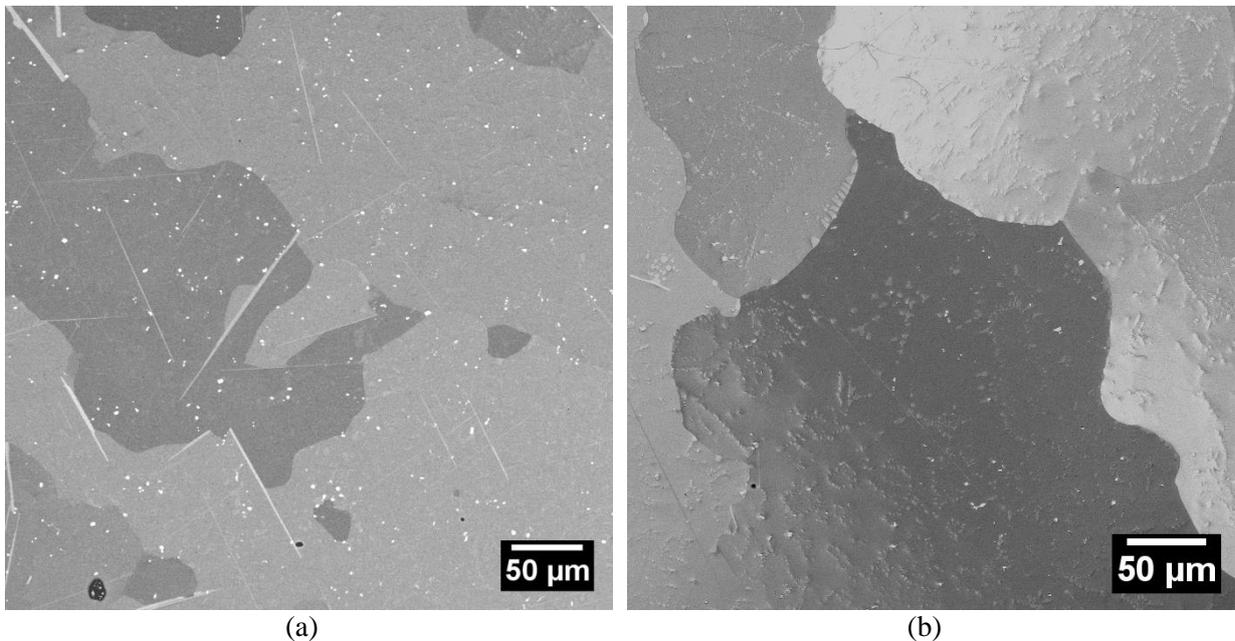


Figure 3-65 : Microstructure de l'Alloy E brevet après remise en solution à 1200 °C pendant 16 h et revenu (a) à 1150 °C pendant 48 h (présence des précipités de phase η) et (b) à 1160 °C pendant 48 h (la phase η a été totalement remise en solution)

### 3.7.3. Récapitulatif

Le Tableau 3-15 regroupe les températures de solvus mesurées de la phase η observées dans les alliages LCdM, VCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet.

En ce qui concerne la phase δ dans l'alliage VCdM, les calculs thermodynamiques avaient prédit une température de « solvus » de cette phase à 1290 °C, supérieure au solidus de l'alliage, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus. Généralement, dans la littérature, la phase δ primaire qui commence à se former pendant la solidification ne peut pas être remise en solution, comme dans l'étude menée par Detrois *et al.* [73].

Mis à part la phase  $\delta$ , c'est la phase  $\eta$  riche en Nb et en Al de l'alliage LCdM qui a la température de solvus la plus élevée, mais on constate que la température de solvus de la phase  $\eta$  est très variable en fonction de l'alliage et donc de sa composition.

Tableau 3-15: Température de solvus calculée (Thermo-Calc – TCNI7) et mesurée de la phase  $\eta$  dans les alliages LCdM, VCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet

Alliage	Phase identifiée	Température de solvus à l'équilibre (°C)
LCdM	$\eta$	1215 $\pm$ 5
BFTa	$\eta$	1155 $\pm$ 5
BFNbTa	$\eta$	1115 $\pm$ 5
Alloy E brevet	$\eta$	1155 $\pm$ 5

Les mesures des températures de solvus des alliages dérivés du BFTa et du BFNbTa n'ont pas pu être réalisées. Cependant, on a pu observer que l'alliage BFTa+MoCr est le seul de ces alliages dans lequel les phases en lattes ont précipité à une température de 1200 °C. Il s'agit en grande partie de la phase  $\delta$ , mais certaines lattes sont plus fines et ont un contraste plus sombre (Figure 3-66), ce qui laisse à penser que la phase  $\eta$  est également présente à cette température (cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée).

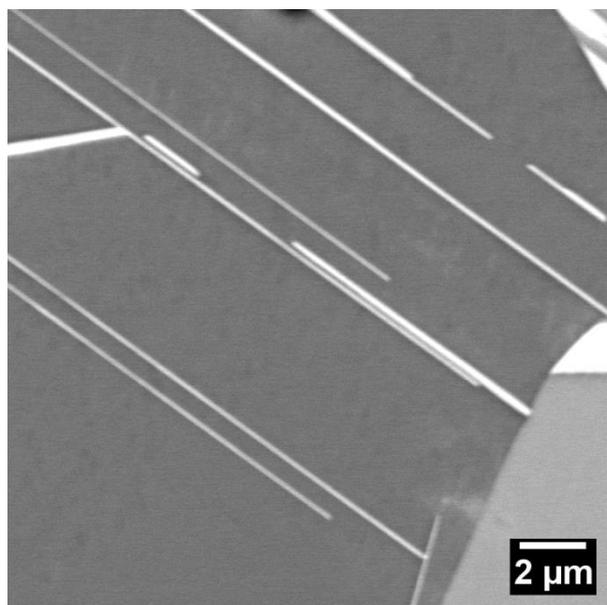


Figure 3-66 : Microstructure de l'alliage BFTa+MoCr après un revenu à 1200 °C / 8 h (MEB-EDS)

En plus de la mesure des températures de précipitation et de dissolution, les expériences menées au synchrotron ont également apporté des informations sur la cinétique de précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans certains alliages de la présente étude.

### 3.8. Cinétique de précipitation

Les cycles thermiques réalisés *in situ* au synchrotron ont permis d'avoir un premier aperçu sur les cinétiques de précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages LCdM, VCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet.

La phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM est celle dont la cinétique de précipitation est la plus rapide. En effet, l'alliage LCdM est le seul alliage dans lequel la phase  $\eta$  a précipité au cours d'un refroidissement à  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cette vitesse de refroidissement était trop rapide pour les cinétiques de précipitation des phases  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa. La précipitation de la phase  $\delta$  dans l'alliage VCdM était également assez rapide pour qu'il soit possible de suivre son évolution pendant un refroidissement à  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Au cours du maintien en température à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , alors que la précipitation de la phase  $\eta$  dans le LCdM (Figure 3-67(a)) et celle de la phase  $\delta$  dans le VCdM commencent dès les premières secondes du maintien, la précipitation de la phase  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa semble nécessiter un temps d'incubation plus important. Elle commence après environ 5 min de maintien dans l'alliage BFTa (Figure 3-67(b)) et environ 40 min de maintien dans l'alliage BFNbTa (Figure 3-67(c)). Après 1h30 de maintien, la fraction volumique de phase  $\eta$  dans l'alliage BFTa est de 8,4 %, tandis que dans l'alliage BFNbTa, elle reste inférieure à 5 % après plus de 2 h de maintien. Pour rappel, à cette température, la fraction volumique de phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM atteint 29 % après seulement 1h30 de maintien.

La forte teneur en Ta dans la phase  $\eta$  des alliages BFTa et BFNbTa pourrait expliquer une cinétique de précipitation plus lente, car le coefficient de diffusion de cet élément dans le Ni est relativement faible par rapport à ceux du Ti ou de l'Al par exemple [2]. Cette différence peut également être due à une force motrice de précipitation plus faible dans les alliages BFTa et BFNbTa si la fraction volumique finale de phase  $\eta$  à l'équilibre est moins élevée que dans l'alliage LCdM. On a par exemple pu observer que la cinétique de précipitation de la phase  $\eta$  dans l'Alloy E brevet est également très lente. Les observations au MEB ont montré que la phase  $\eta$  dans l'Alloy E brevet n'avait pas encore commencé à précipiter après 6 h de maintien à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui représente en fait la cinétique la plus lente à cette température. L'Alloy E brevet semble avoir la fraction volumique de phase  $\eta$  à l'équilibre la plus faible parmi tous les alliages étudiés. Il semblerait donc que la cinétique de précipitation de cette phase soit limitée par la faible force motrice de précipitation dans cet alliage, malgré le fait qu'elle contient moins de Ta et de Nb que la phase  $\eta$  présente dans les autres alliages de l'étude. Nous n'avons pas suffisamment d'éléments pour expliquer plus en détail les différences de cinétiques de précipitation.

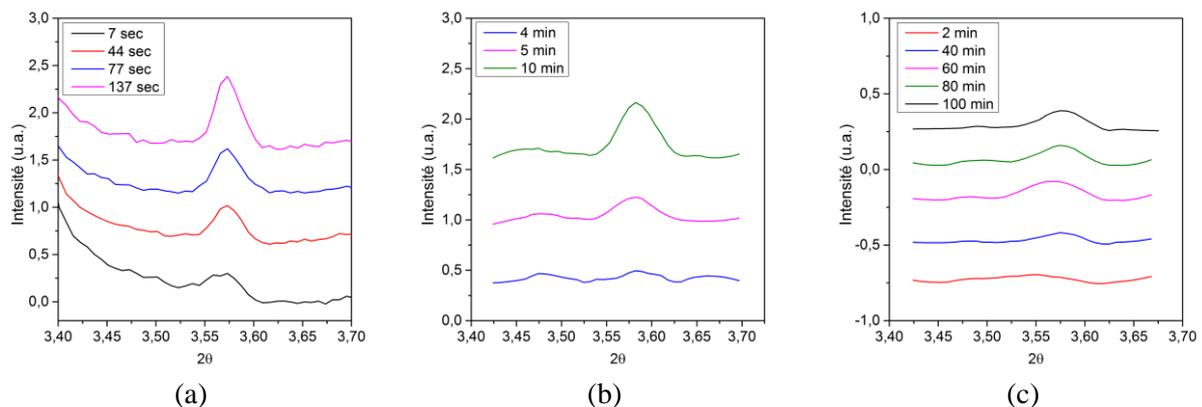


Figure 3-67 : Diffractogrammes montrant l'évolution du pic  $(202)\eta$  lors d'un maintien en température à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  pour les alliages (a) LCdM, (b) BFTa et (c) BFNbTa

### 3.8.1. Phase $\eta$ dans l'alliage LCdM

Pour l'étude de la cinétique de précipitation de la phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM, l'expérience consistait à suivre l'évolution du pic  $(202)\eta$  au cours du maintien en température jusqu'à ce que son intensité devienne constante, donc jusqu'à ce que la fraction volumique se stabilise. La Figure 3-68(a) montre un exemple de l'évolution de ce pic au cours du maintien à 1100 °C, qui a permis de préciser l'évolution de la fraction volumique pendant le maintien en température selon l'analyse des diffractogrammes décrite dans le Chapitre 2 (Figure 3-68(b) – courbe noire). On observe une augmentation de la fraction volumique de phase  $\eta$  rapide au début du maintien, puis un ralentissement jusqu'à atteindre une valeur légèrement supérieure à 25 % après 90 min de maintien. On estime que l'équilibre est atteint car les diffractogrammes n'évoluent plus au-delà de cette valeur. Elle correspond donc à la fraction volumique à l'équilibre à cette température. Le type de courbe obtenue est en accord avec un mécanisme de précipitation contrôlé par la diffusion [97],[98].

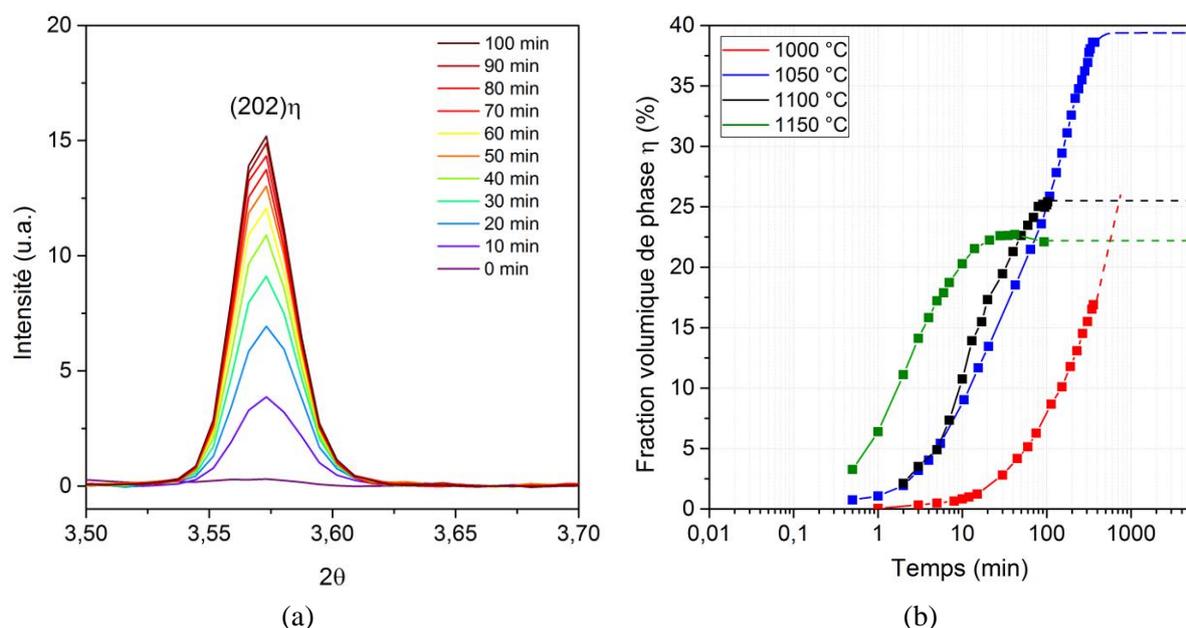


Figure 3-68 : Formation de la phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM : (a) évolution du pic  $(202)\eta$  en fonction du temps pendant le maintien à 1100 °C et (b) évolution de la fraction volumique de phase  $\eta$  pendant des maintiens en température à 1000, 1050, 1100 et 1150 °C

L'évolution de la fraction volumique de la phase  $\eta$  pour les trois autres températures de maintien est également présentée sur la Figure 3-68(b). La stabilisation de la fraction volumique semble atteinte après des durées de maintien longues aux températures les plus élevées, 1100 et 1150 °C ; elle n'est pas tout à fait atteinte pour 1050 °C et pas du tout atteinte pour 1000 °C. Les temps de traitements thermiques (environ 6h30 pour ces deux dernières températures) ne pouvaient pas être rallongés du fait du temps de faisceau limité au synchrotron. Ces résultats montrent un ralentissement de la cinétique de précipitation avec la diminution de la température, caractéristique d'un phénomène contrôlé par la diffusion.

Les résultats obtenus au synchrotron ont permis, pour l'alliage LCdM, de tracer un diagramme TTP de la phase  $\eta$  dans cet alliage (Figure 3-69). L'absence de données au-delà de 1150 °C ne permet pas de définir s'il existe un nez de précipitation. La cinétique de précipitation est très rapide pour des températures supérieures à 1050 °C. On observe par exemple qu'une fraction volumique d'environ 15 % de phase  $\eta$  est atteinte après seulement 10 min à 1100 °C. En revanche, au vu de l'évolution de la courbe, la cinétique de précipitation semble très lente pour des températures inférieures à 1000 °C.

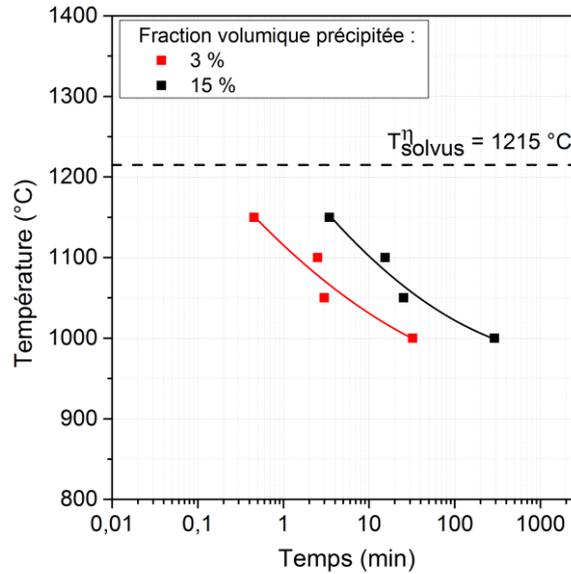


Figure 3-69 : Diagramme TTP de l'alliage LCdM – précipitation de la phase  $\eta$

### 3.8.2. Phase $\delta$ dans l'alliage VCdM

En ce qui concerne l'alliage VCdM, la remise en solution totale de la phase  $\delta$  était impossible. L'étude de la cinétique de précipitation globale est donc impossible car la fraction volumique initiale de la phase  $\delta$  n'est pas nulle. Il a tout de même été possible de suivre l'évolution de la fraction volumique au cours de différents maintiens en température avec une fraction volumique initiale non nulle (Figure 3-70(a)). La Figure 3-70(a) permet de constater que les fractions volumiques ont atteint un équilibre pour les trois températures de maintien. On observe que la fraction volumique de phase  $\delta$  à l'équilibre a tendance à augmenter avec l'augmentation de la température et le temps avant d'arriver à l'équilibre augmente également avec l'augmentation de la température. La Figure 3-70(b) montre que la cinétique de précipitation augmente avec la température.

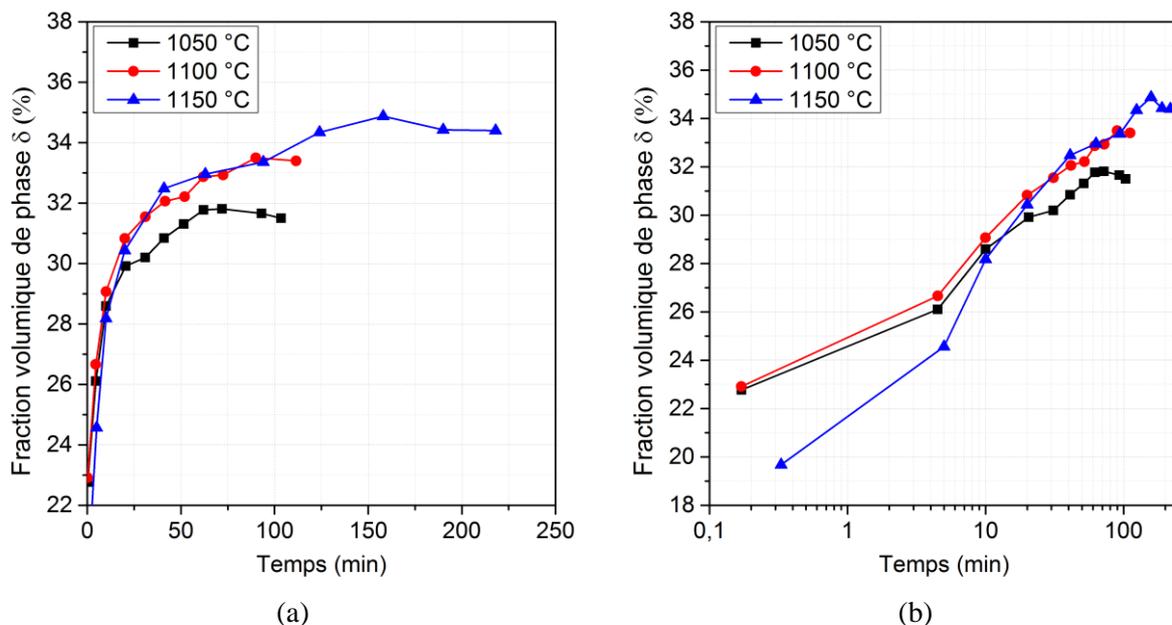


Figure 3-70 : Fraction volumique de phase  $\delta$  dans l'alliage VCdM au cours de cycles isothermes à 1050, 1100 et 1150 °C avec en abscisse (a) le temps ou (b) log(temps)

### 3.8.3. Paramètres pouvant jouer sur la cinétique de précipitation des phases $\eta$ et $\delta$

La précipitation est sensible aux sites de nucléation. Dans l'alliage ATI Allvac 718Plus par exemple, la précipitation de la phase  $\eta$  débute aux joints de grains, puis se poursuit au niveau des macles, pour enfin se développer dans le volume [99],[62]. Il est donc probable que la taille de grains ait aussi une influence sur la cinétique de précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Casanova *et al.* [100] ont d'ailleurs montré que la précipitation de la phase  $\eta$  était différente à cœur et au bord d'un lingot d'alliage ATI Allvac 718Plus (Figure 3-71). Cette différence de microstructure est due à la présence de contraintes résiduelles plus importantes au bord du lingot et à la différence de taille de grains initiale (Figure 3-72) : les grains sont bien plus gros à cœur de lingot qu'en bord de lingot.

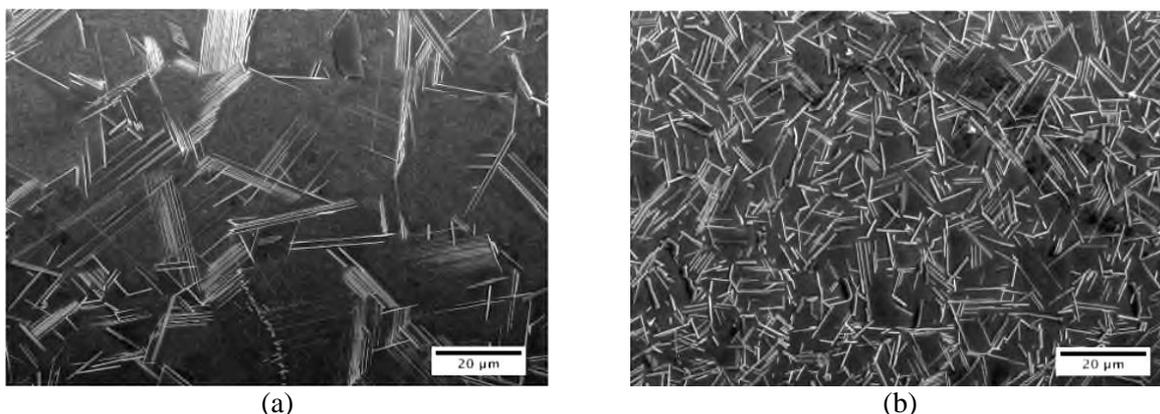


Figure 3-71 : Précipitation de la phase  $\eta$  après un revenu à 950 °C / 10 h dans (a) le cœur et (b) le bord d'un lingot de l'alliage 718Plus [100]

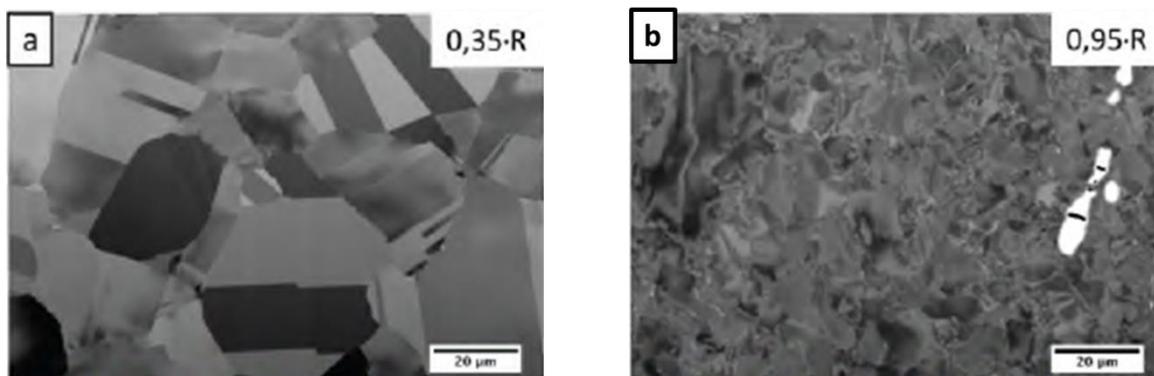


Figure 3-72 : Microstructure d'un lingot d'alliage 718Plus brut de coulée, qui montre la différence de taille de grains entre (a) le cœur et (b) le bord du lingot (MEB-BSE) [100]

Les contraintes résiduelles influencent la fraction volumique, la morphologie et la localisation des précipités de phase  $\eta$  dans l'alliage ATI Allvac 718Plus [100]. En effet, les dislocations favorisent la diffusion dans le volume et sont en plus des sites de nucléation en intragranulaire pour la précipitation de la phase  $\eta$ . Casanova *et al.* [100] ont observé que la grande taille de grains dans le cœur du lingot, combinée à une faible densité de dislocations, ont pour conséquence une faible vitesse de diffusion ainsi qu'un nombre de sites de nucléation limité. À l'inverse, la petite taille de grains en bord de lingot, combinée à la forte densité de dislocation, impliquent un nombre important de sites de nucléation ainsi qu'une vitesse de diffusion élevée. La cinétique de précipitation de la phase  $\eta$  est donc plus élevée en bord de lingot qu'en cœur de lingot (Figure 3-73).

Zhang *et al.* [101] ont également constaté que le temps d'incubation de la phase  $\delta$  est inférieur à 20 min entre 800 et 870 °C dans l'alliage Inconel 625 élaboré par fusion sélective par laser (SLM). L'énergie d'activation pour la précipitation de cette phase est basse due à la forte densité de

dislocations, un phénomène typique des alliages fabriqués par SLM. La cinétique de précipitation qui s'ensuit est également très rapide.

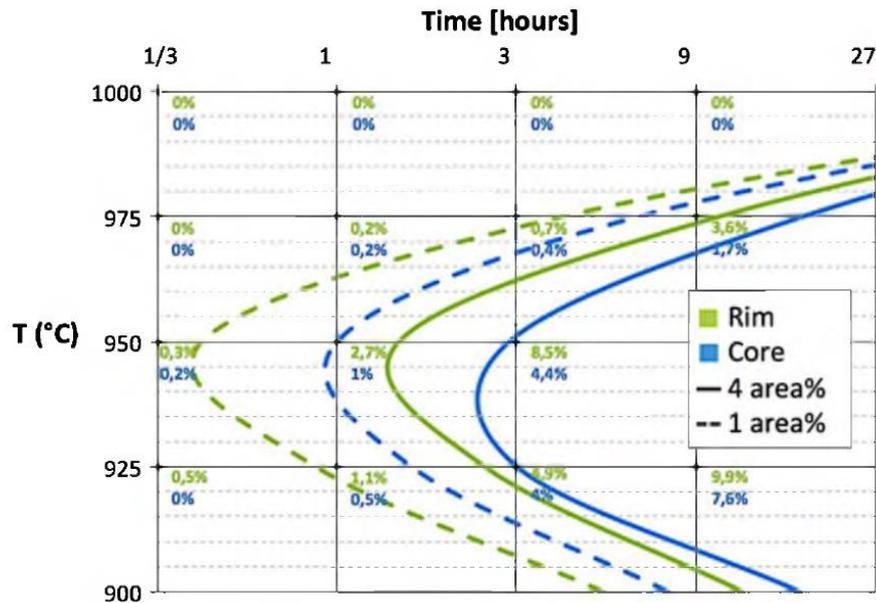


Figure 3-73 : Diagramme TTP pour la phase  $\eta$  dans le cœur (bleu), zone à gros grains et peu de contraintes résiduelles, et le bord (vert), zone à petits grains et forte concentration de contraintes résiduelles, d'un lingot de l'alliage 718Plus [100]

Les différences de composition entre les différents alliages ne sont donc pas les seuls facteurs qui peuvent expliquer les différences de cinétique de précipitation de la phase  $\eta$ .

Le suivi de l'évolution des fractions volumiques pendant des maintiens en température pour les alliages LCdM et VCdM ont permis d'évaluer les fractions volumiques à l'équilibre à certaines températures. L'objectif final était de pouvoir comparer ces valeurs de fractions volumiques aux valeurs calculées par Thermo-Calc.

### 3.9. Fractions volumiques

La mesure des fractions volumiques des phases  $\eta$  ou  $\delta$  a été réalisée à partir des diffractogrammes réalisés au cours des maintiens isothermes des échantillons d'alliages initialement homogénéisés (donc, dans la mesure du possible, sans précipitation initiale de phase  $\eta$  ou  $\delta$ ). Il s'agit de déterminer l'évolution de la fraction volumique de ces phases avec le temps à une température donnée afin d'étudier la cinétique de précipitation des phases d'intérêt. Ces expériences n'ont pu être réalisées qu'avec les alliages LCdM et VCdM, seuls alliages où la cinétique de précipitation de la phase d'intérêt était assez rapide pour permettre ce genre d'étude au synchrotron dans un temps limité.

#### 3.9.1. Phase $\eta$ dans l'alliage LCdM

Les diffractogrammes de l'alliage LCdM obtenus à la fin de chaque maintien en température, correspondant donc aux diffractogrammes à l'équilibre, sont présentés sur la Figure 3-74. Chaque diffractogramme expérimental est accompagné du diffractogramme obtenu par affinement de Rietveld. Pour les quatre températures, on observe que le diffractogramme obtenu par affinement de Rietveld (en trait plein gris) est très proche du diffractogramme expérimental (en trait interrompu rouge), ce qui permet d'assurer que les fractions volumiques déterminées grâce à l'affinement par la méthode de

Rietveld sont effectives. Les diffractogrammes sont présentés ici pour  $2\theta$  compris entre 3 et 5°. Les diffractogrammes complets (avec  $2\theta$  compris entre 2,5 et 10°) sont présentés en Annexe J.

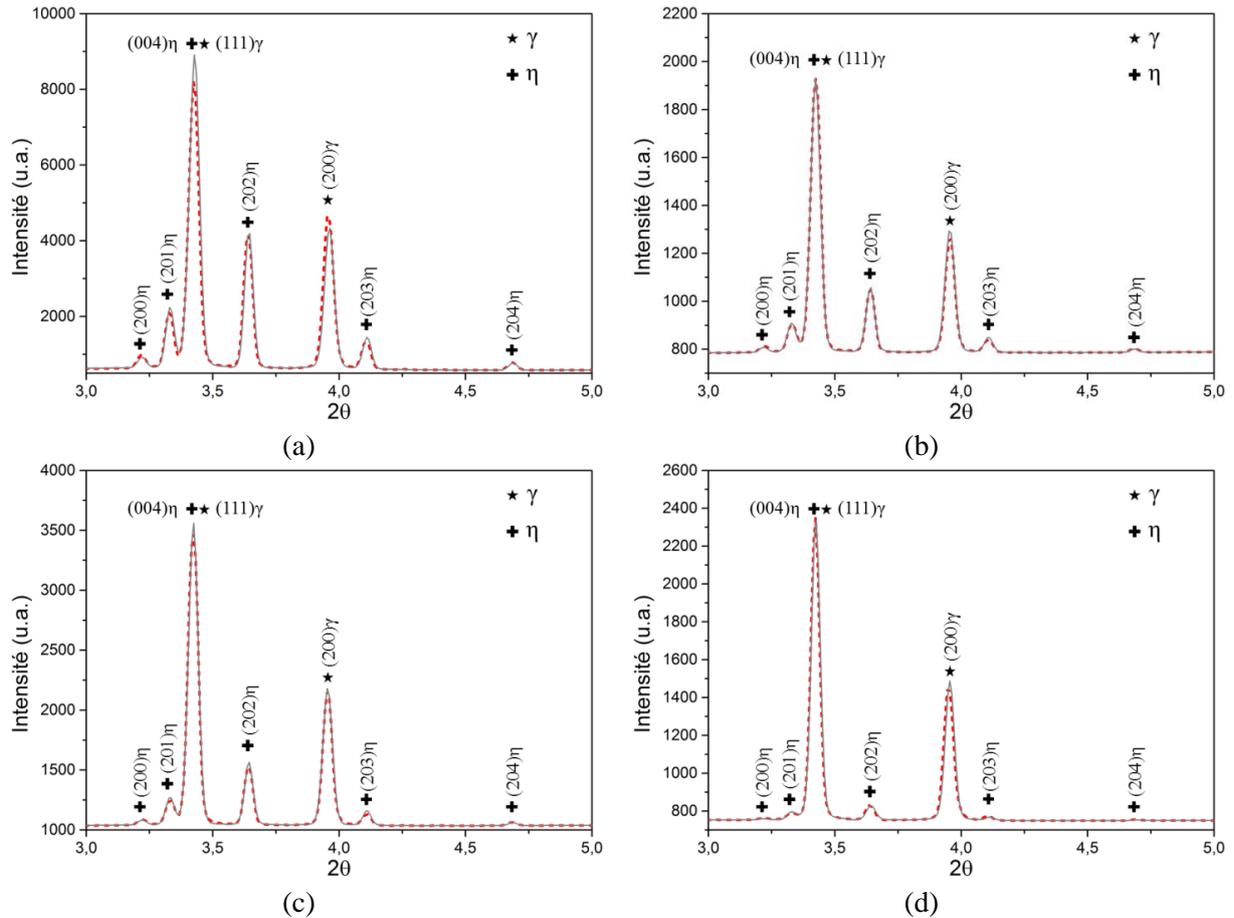


Figure 3-74 : Diffractogrammes expérimentaux (traits interrompus rouges) et obtenus après affinement de Rietveld (traits pleins gris) de l'alliage LCdM à l'équilibre à (a) 1050 °C, (b) 1100 °C, (c) 1150 °C et (d) 1200 °C

Les fractions volumiques à l'équilibre sont reportées dans le Tableau 3-16 pour les trois températures, où l'équilibre semble atteint, ainsi que les temps de traitement thermique nécessaires pour atteindre l'équilibre. Des traitements isothermes avaient été réalisés dans le four du Centre des Matériaux et la fraction volumique a été mesurée par DRX au synchrotron sur la platine rotative sur un échantillon revenu à 1200 °C pendant 8 h. En supposant que cette durée de traitement thermique est suffisante pour atteindre l'équilibre à cette température, la valeur de la fraction volumique ainsi obtenue pour ce traitement thermique est également reportée dans le Tableau 3-16. On observe que la fraction volumique de phase  $\eta$  à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est cohérent avec le fait qu'on se rapproche de sa température de solvus. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diminue également avec l'augmentation de la température.

Detroit *et al.* [73] ont mesuré une fraction volumique de phase  $\eta$  de 34,2 % dans l'alliage LN8 brut de CIC. Pour rappel, l'alliage LCdM est dérivé de l'alliage LN8, après ajout de 12 % at. de Co (en remplacement du Ni) et suppression des éléments Mo, W, C, B et Zr (remplacés par du Ni). Les conditions du CIC utilisées pour l'élaboration de l'alliage LN8 [73] ne sont pas précisées, mais cette fraction ne semble pas très éloignée des fractions mesurées en DRX dans l'alliage LCdM.

Tableau 3-16 : Fraction volumique de phase  $\eta$  à l'équilibre pour quatre températures dans l'alliage LCdM (mesurée par l'affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus après les maintiens en température au synchrotron ou après un revenu à 1200 °C pendant 8 h au Centre des Matériaux) et temps pour atteindre l'équilibre (ou temps de revenu)

Température (°C)		Fraction volumique à l'équilibre (%)	Temps de traitement nécessaire à l'équilibre (min)
Four synchrotron	1050	39,0	400
	1100	25,5	100
	1150	22,3	30
Four CDM	1200	6,1	480 (temps de revenu)

### 3.9.2. Phase $\delta$ dans l'alliage VCdM

Les diffractogrammes de l'alliage VCdM obtenus à la fin de chacun des maintiens en température réalisé au cours des analyses en DRX au synchrotron, correspondant donc aux diffractogrammes à l'équilibre, sont présentés sur la Figure 3-75. Chaque diffractogramme expérimental est accompagné du diffractogramme obtenu après affinement de Rietveld. Pour les quatre températures, on observe que le diffractogramme obtenu par affinement de Rietveld (en trait plein gris) est très proche du diffractogramme expérimental (en trait interrompu rouge), ce qui permet de dire que les fractions volumiques mesurées grâce à l'affinement de Rietveld sont effectives. Les diffractogrammes sont présentés ici pour  $2\theta$  compris entre 3 et 5°. Les diffractogrammes complets (avec  $2\theta$  compris entre 2,5 et 10°) sont présentés dans Annexe K.

Les fractions volumiques atteintes à l'équilibre ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau 3-17 pour les trois températures où l'équilibre est atteint, ainsi que les temps de traitement thermique nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des traitements isothermes avaient été réalisés au Centre des Matériaux et les fractions volumiques ont également été mesurées par DRX au synchrotron sur la platine tournante à température ambiante. En supposant que les durées de ces traitements thermiques sont suffisantes pour atteindre l'équilibre aux températures respectives, les valeurs des fractions volumiques ainsi obtenues pour ces traitements thermiques sont également reportées dans le Tableau 3-17.

Tableau 3-17 : Fraction volumique de phase  $\delta$  à l'équilibre pour cinq températures dans l'alliage VCdM (mesurée par l'affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus après les maintiens en température au synchrotron ou après un revenu à 1000 °C pendant 8 h ou à 1245 °C pendant 16 h au Centre des Matériaux) et temps pour atteindre l'équilibre (ou temps de revenu)

Température (°C)		Fraction volumique à l'équilibre (%)	Temps avant équilibre (min)
Four synchrotron	1050	34,4	150
	1100	33,4	80
	1150	31,5	60
Four CDM	1000	35,4	480 (temps de revenu)
	1245	23,8	960 (temps de revenu)

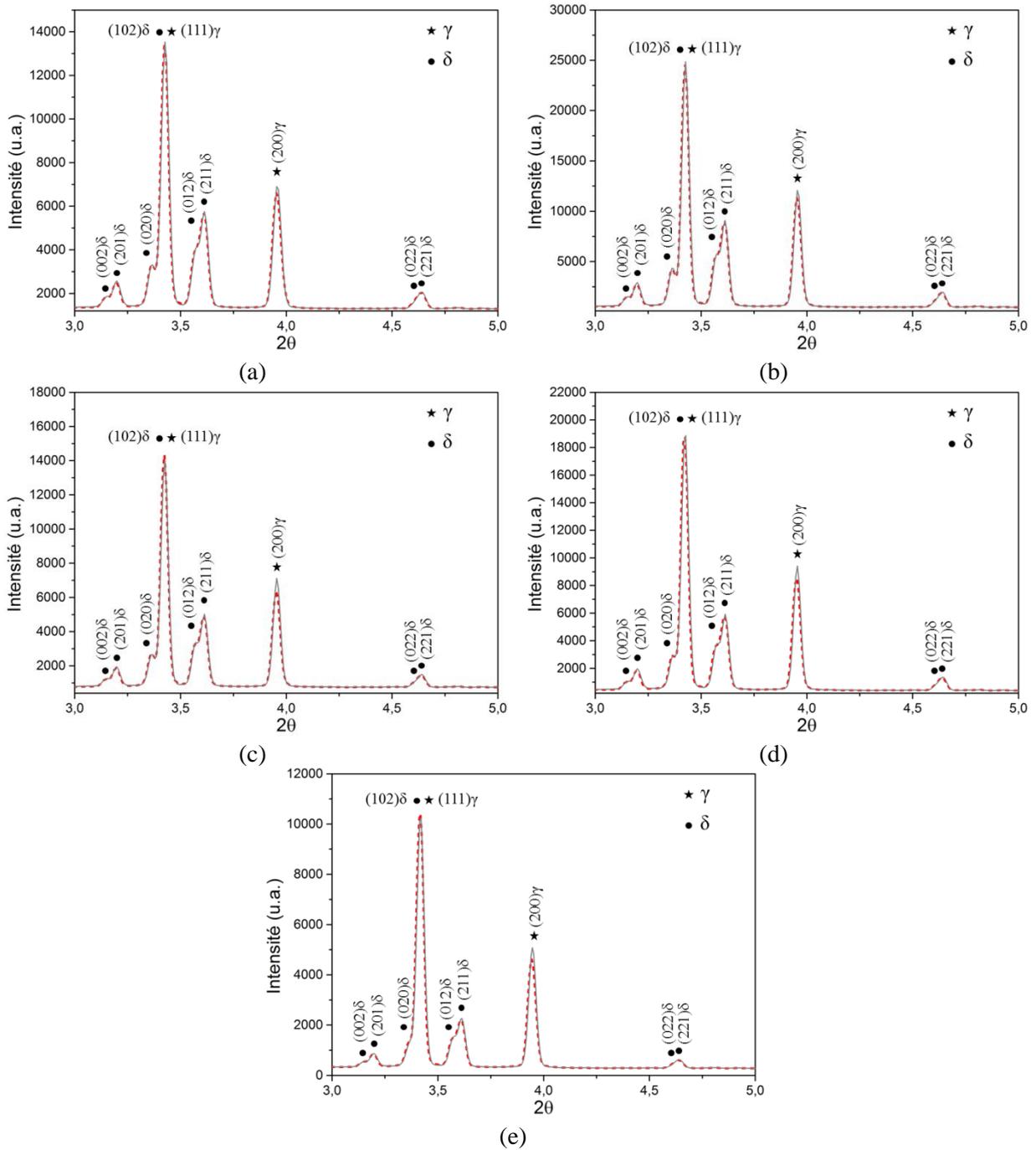


Figure 3-75 : Diffractogrammes expérimentaux (traits interrompus rouges) et obtenus après affinement de Rietveld (trait noir) de l'alliage VCdM à l'équilibre à (a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, (d) 1150 °C et (e) 1245 °C

### 3.10. Conclusion du chapitre

Ce chapitre débutait avec l'analyse de la nature des phases insolubles après le traitement d'homogénéisation. La phase  $\delta$  apparaît au cours de la solidification dans les alliages VCdM et BFNbTa+MoCrCo et ne peut pas être remise en solution.

La première étape de l'étude des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages de l'étude a consisté à observer en MEB la morphologie et la distribution des phases précipitées dans les alliages expérimentaux dont les compositions étaient favorables à la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$ , après différents revenus, mettant en évidence l'effet des différents éléments. On a pu constater que des précipités en forme de lattes apparaissaient à haute température dans tous les alliages sauf dans l'Alloy E modèle. En plus des éléments Al, Ti, Ta et Nb, les éléments Mo, Cr, Co et Fe ont une influence sur la morphologie et la distribution des précipités de phase  $\eta$  et  $\delta$ .

La détermination de la structure cristallographique de ces phases par diffraction électronique en MET était la deuxième étape de l'étude. Cette étape a également permis d'établir une différenciation claire entre les phases  $\eta$  et  $\delta$ , en diffraction électronique et en DRX. L'analyse de composition chimique par EDS a complété les informations sur la nature des phases précipitées dans chaque alliage, qui n'est pas toujours en accord avec les calculs thermodynamiques ou les critères en composition de la bibliographie.

La phase  $\delta$  n'a été identifiée que dans les alliages VCdM, BFTa+MoCr, BFTa+MoCrFe et BFNbTa+MoCrCo. À part dans le cas de l'alliage BFTa+MoCr, la présence de la phase  $\delta$  à haute température est toujours associée à la présence de la phase  $\gamma''$  à basse température.

À basse température, les alliages BFTa, BFNbTa et leurs dérivés sont sujets à une précipitation discontinue qui débute aux joints de grains puis s'étend dans les grains jusqu'à envahir le volume total de l'échantillon.

Les expériences de chauffage et de refroidissement *in situ* en DRX au synchrotron ont permis de mesurer les températures de dissolution et de précipitation dans les alliages LCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet. Grâce à ces données, complétées grâce à des traitements thermiques isothermes réalisés au Centre des Matériaux, on a pu mesurer les températures de solvus à l'équilibre de la phase  $\eta$  dans ces quatre alliages. La température de solvus de la phase  $\eta$  est systématiquement sous-estimée par les calculs thermodynamiques.

Les expériences de chauffage *in situ* en DRX ont permis de suivre l'évolution de la fraction volumique des phases  $\eta$  ou  $\delta$  dans les alliages LCdM et VCdM pendant des maintiens isothermes à différentes températures. Les courbes de fraction volumique en fonction du temps obtenues sont caractéristiques d'une précipitation contrôlée par la diffusion. Les résultats montrent également un ralentissement de la cinétique de précipitation avec la diminution de la température.

La comparaison des cinétiques de précipitation de la phase  $\eta$  dans les alliages LCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet a montré que la cinétique de précipitation de la phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM est de loin la plus rapide.

L'analyse des données obtenues au synchrotron a permis de s'assurer que les fractions volumiques des phases  $\eta$  et  $\delta$  avaient atteint un équilibre afin de les comparer aux fractions volumiques calculées par Thermo-Calc. La taille importante des grains dans certains alliages a été un obstacle pour la mesure des fractions volumiques. La platine de rotation est une des solutions testées qui a permis d'obtenir des diffractogrammes de bonne qualité pour mesurer des fractions volumiques à l'équilibre pertinentes à température ambiante.

Toutes ces données vont servir dans le chapitre suivant à discuter de la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

# Chapitre 4

## Influence des éléments chimiques sur la stabilité en composition et en température des phases $\eta$ et $\delta$

<b>4.1.</b>	<b>Le chrome, élément favorisant la précipitation des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math> .....</b>	<b>162</b>
<b>4.2.</b>	<b>Influence du molybdène et du cobalt sur la précipitation des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math>.....</b>	<b>165</b>
<b>4.3.</b>	<b>Le fer, élément <math>\delta</math>-gène .....</b>	<b>167</b>
<b>4.4.</b>	<b>Effet du hafnium sur la formation de la phase <math>\eta</math> .....</b>	<b>169</b>
<b>4.5.</b>	<b>Le niobium, élément <math>\delta</math>-gène .....</b>	<b>171</b>
<b>4.6.</b>	<b>Le tantale, élément <math>\delta</math>-gène ou <math>\eta</math>-gène ? .....</b>	<b>172</b>
4.6.1.	Le tantale comme élément $\delta$ -gène.....	172
4.6.2.	Le tantale comme élément $\eta$ -gène .....	173
4.6.3.	Le tantale dans les calculs thermodynamiques .....	174
<b>4.7.</b>	<b>Influence d'autres éléments sur la nature et la composition des phases .....</b>	<b>175</b>
<b>4.8.</b>	<b>Influence des éléments sur les températures de solvus des phases <math>\eta</math> et <math>\delta</math>.....</b>	<b>176</b>
<b>4.9.</b>	<b>Influence des éléments sur la précipitation discontinue .....</b>	<b>176</b>
<b>4.10.</b>	<b>Comparaison avec les calculs thermodynamiques.....</b>	<b>177</b>
4.10.1.	Sous-estimation de la teneur en cobalt, en chrome et en molybdène dans les phases $\eta$ et $\delta$ .....	177
4.10.2.	Sous-estimation de la teneur en niobium dans la phase $\eta$ .....	177
4.10.2.1.	Effet sur la température de solvus .....	179
4.10.2.2.	Effet sur la fraction volumique.....	179
<b>4.11.</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>182</b>

La nature et la composition des phases précipitées dans chaque alliage ont été présentées dans le chapitre précédent, ainsi que la température de solvus des phases dans les alliages LCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet. L'influence que chaque élément chimique peut avoir sur la stabilité des phases  $\eta$  et  $\delta$  est discutée dans ce chapitre, permettant ainsi d'obtenir plus d'information sur l'influence de la composition des superalliages base nickel sur la nature, la composition et la température de solvus de ces phases. Les critères existant dans la bibliographie pour la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  sont discutés dans ce chapitre et des précisions supplémentaires sont apportées pour les alliages à haute teneur en Ta. Les résultats de ce chapitre sont également comparés aux résultats des calculs thermodynamiques.

## 4.1. Le chrome, élément favorisant la précipitation des phases $\eta$ et $\delta$

D'après les images de la microstructure des alliages BFTa+Mo et BFTa+MoCr, obtenues au MEB (Figure 3-10(a) et (b)), il apparaît que l'ajout de Cr, en substitution du Ni, conduit à une augmentation de la fraction volumique des phases en forme de lattes. Le Cr semble également avoir favorisé la formation de la phase  $\delta$  en plus de celle de la phase  $\eta$ . Notons qu'un tel effet du Cr sur la fraction de la phase  $\delta$  a été observé par Powell *et al.* [34] et Xie *et al.* [102] (Figure 4-1). Cela peut être la conséquence de l'effet négatif du Cr sur la fraction volumique de la phase  $\gamma'$ , qui augmente donc la concentration d'Al et de Ta disponible pour la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

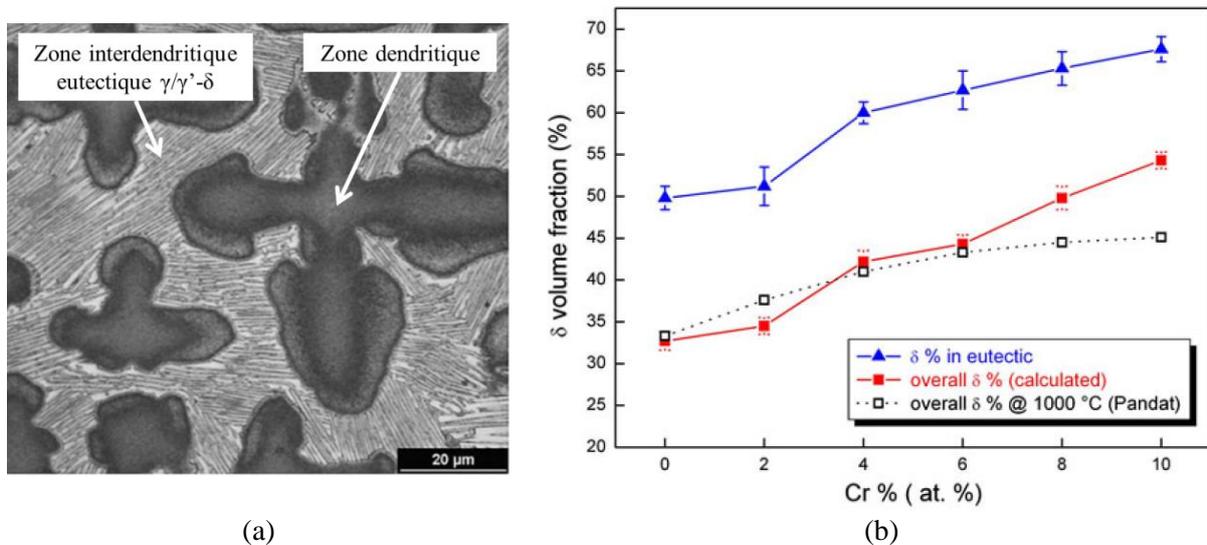


Figure 4-1 : (a) Microstructure de l'alliage ternaire Ni-5,5Al-13,5Nb (% at.), montrant les zones dendritiques et les zones interdendritiques eutectiques  $\gamma/\gamma'$ - $\delta$  et (b) évolution de la fraction volumique de phase  $\delta$  dans les zones interdendritiques eutectiques (bleu) et dans le volume total (rouge) des alliages bruts de coulée, dérivés de l'alliage ternaire Ni-Al-Nb avec l'ajout progressif de Cr [102]

L'apparition de la phase  $\delta$  riche en Ta dans l'alliage BFTa+MoCr entraîne une diminution de 4 % at. de la teneur en Ta dans la phase  $\eta$ , contrebalancée par une augmentation de la teneur en Al et en Cr (Tableau 4-1). Le Cr est connu pour se substituer principalement au Ni dans la matrice  $\gamma$  ou dans les phases types  $\text{Ni}_3\text{M}$ , en plus de créer la couche de passivation qui protégera l'alliage de l'oxydation. Mais il est possible, que cet élément se substitue également au Ti, au Ta, au Nb ou à l'Al dans les phases  $\text{Ni}_3\text{M}$  (Figure 1-12(b)) [4],[20]. Avec l'ajout de Cr en substitution de Ni, on note une augmentation de la teneur en Co d'environ 1,5 % at. dans la composition de la phase  $\eta$ , qui vient en substitution du Ni, mais aussi une augmentation de la teneur en Cr de 3,8 % at., qui en conséquence, vient en substitution du Ta. La teneur en Al augmente également pour contrebalancer la diminution de

la teneur en Ta. Nous noterons pour la suite que la valeur Al+Ta+Nb+Cr dans les différentes phases  $\eta$  rencontrées dans la présente étude est toujours proche de 25 %, ce qui confirme l'hypothèse que le Cr est situé principalement sur les sites du Ta. Le Cr peut cependant se trouver également en petite quantité sur les sites du Ni. Ces informations devraient cependant être vérifiées par EDS en MET haute résolution. On remarque également que la teneur en Cr est plus élevée dans la phase  $\eta$  que dans la phase  $\delta$  après 8 h à 1100 °C.

D'après les calculs thermodynamiques (Tableau 4-1), la teneur en Cr devait augmenter d'un peu moins de 1 % at. dans les phases  $\eta$  et  $\delta$  avec l'ajout de 7 % at. de Cr en substitution du Ni dans la composition de l'alliage BFTa+Mo, ce qui est assez éloigné des mesures. Dans la phase  $\eta$  par exemple, pour une augmentation en Cr de 7 % at. dans l'alliage, les prédictions indiquaient une augmentation de 1 % at. de Cr dans la phase  $\eta$ , alors que les mesures EDS montrent une augmentation de 3,8 % at. en Cr dans cette phase. Ce résultat est sûrement dû au fait que le Cr est recensé dans la base de données TCNI7 comme élément se substituant aux atomes de Ni dans la phase  $\eta$ , principalement, alors que, dans certains des alliages expérimentaux, il semble se substituer à Ta et Al.

Tableau 4-1 : Composition atomique (% at.) calculée (Thermo-Calc – TCNI7) et mesurée (par EDS en MET après un revenu à 1100 °C pendant 8 h) des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages BFTa+Mo et BFTa+MoCr

Alliage	Phase	Température (°C)	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Nb	Ta
BFTa+Mo	$\delta$ (calculée)	1200	71,3	3,4	0,6	1,4	0,7	0	22,6
	$\eta$ (calculée)	1000	74,8	0,3	0,4	0	9,1	0	15,4
	$\eta$ (mesurée)	1100	67,2	7,7	1,7	0,8	6,5	0	16,1
BFTa+MoCr	$\delta$ (calculée)	1000	70,6	3,4	1,1	0,9	0,1	0	23,9
	$\eta$ (calculée)	1000	73,5	0,3	1,4	0	9,0	0	15,8
	$\delta$ (mesurée)	1100	67,9	8,1	3,6	1,9	1,2	0	17,3
	$\eta$ (mesurée)	1100	64,9	9,2	5,5	0,8	7,5	0	12,1

En revanche, les calculs thermodynamiques prédisaient une forte augmentation de la fraction volumique de phase  $\delta$  dans l'alliage BFTa+Mo suite à un ajout de Cr en substitution du Ni (Figure 2-16(b)), ce qui semble cohérent avec la tendance observée expérimentalement. La simulation d'un diagramme pseudo-binaire Ni-Cr, basé sur la composition 75Ni-10Co-0Cr-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.), a été réalisée grâce au logiciel Thermo-Calc (TCNI7) (Figure 4-2). Sur ce diagramme, l'augmentation de la concentration en Cr dans l'alliage est contrebalancée par la diminution de la concentration en Ni. Les valeurs des concentrations en Cr correspondant aux alliages BFTa+Mo et BFTa+MoCr sont indiquées en traits pointillés bleus. Ce diagramme montre que l'augmentation de la teneur en Cr dans l'alliage, en remplacement du Ni, permet en effet de stabiliser les phases  $\eta$  (domaine indiqué en rose) et  $\delta$  (domaine indiqué en noir) au détriment de la phase  $\gamma'$  (domaine indiqué en vert), ce qui justifie l'augmentation de la fraction volumique des précipités en forme de lattes dans l'alliage. Le domaine d'existence de la phase  $\delta$  s'ouvre à partir d'environ 5 % at. de Cr dans l'alliage, mais cette phase n'a pas été observée dans l'alliage BFTa+Mo qui contient pourtant 6 % at. de Cr. La tendance générale prédite par les calculs thermodynamiques va donc bien dans le sens des observations et des mesures expérimentales, mais les bases de données manquent encore de précision.

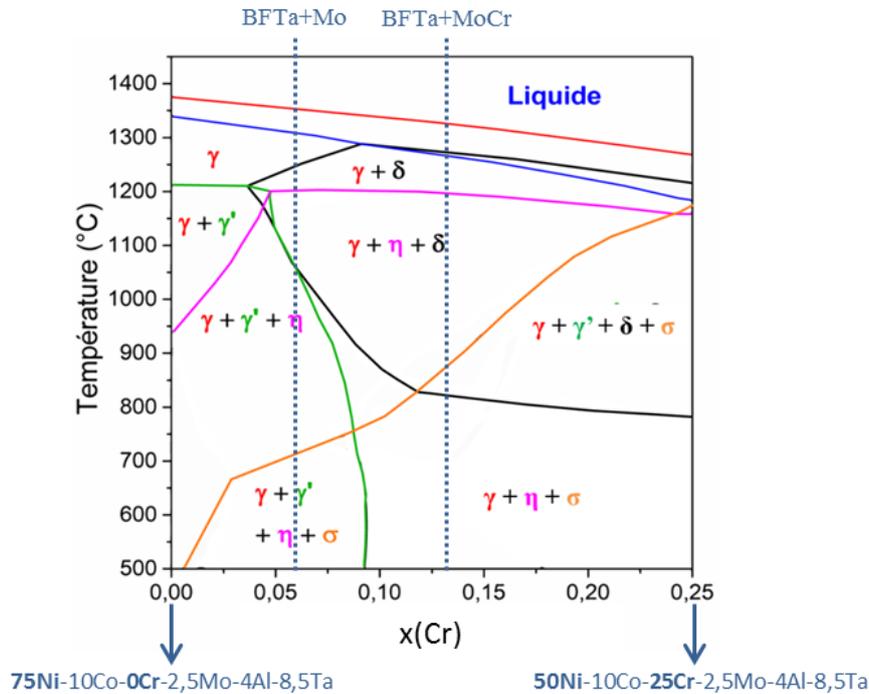


Figure 4-2 : Diagramme pseudo-binaire Ni-Cr basé sur la composition 75Ni-10Co-0Cr-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.), calculé avec Thermo-Calc (TCNI7). Les compositions des alliages BFTa+Mo et BFTa+MoCr sont indiquées en traits pointillés bleus.

Dans une étude sur les alliages binaires Ni-Ta et ternaires Ni-Ta-Cr, dans lesquels précipitent les phases  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Ta à moins de 800 °C et  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta au-dessus de 800 °C, Aballe *et al.* [80] ont observé qu'un ajout de 2 % wt. de Cr n'affectait pas la microstructure à basse température, tandis qu'un ajout de 10 % wt. de Cr entraîne une forte hausse de la fraction volumique de phase  $\gamma''$ . Cet effet serait dû à la substitution du Ni dans la matrice  $\gamma$  et / ou du Ta dans la phase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Ta par le Cr entraînant une augmentation des paramètres de maille de la matrice et / ou une diminution de ceux de  $\gamma''$ . Cela a pour conséquence la réduction du désaccord paramétrique entre la matrice  $\gamma$  et les précipités de phase  $\gamma''$ , ce qui se traduirait par une diminution de l'énergie nécessaire à la nucléation de la phase  $\gamma''$  [80]. Il a été prouvé que le Cr pouvait se substituer au Nb dans la phase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb ou  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb dans des alliages ternaires Ni-Nb-Cr [80], il est donc possible qu'il se substitue également au Ta ou à l'Al dans les phases  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al) ou  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al,Nb) de la présente étude. On a observé, dans les alliages expérimentaux BFTa+Mo et BFTa+MoCr, qu'il semblerait en effet que le Cr se substitue au Ta et à l'Al, ce qui pourrait expliquer la forte augmentation de la fraction volumique des phases en lattes avec l'ajout de Cr en remplacement du Ni dans la composition de l'alliage.

Les observations au MEB de l'alliage BFTa+MoCr ont montré que les lattes semblaient plus épaisses, ce qui suggère que le Cr a un effet sur la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Xie *et al.* [102], au cours de leur étude sur l'influence du Cr sur la solidification d'alliages eutectiques  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$ , avaient remarqué que le Cr, en plus d'augmenter la fraction volumique de la phase  $\delta$ , avait tendance à transformer les fines lamelles en plaquettes plus épaisses (Figure 4-3). Le Cr semble avoir le même effet sur la phase  $\eta$  dans l'alliage BFTa+MoCr, mais cela peut également être lié à l'apparition de la phase  $\delta$ , qui semble précipiter sous forme de lattes plus épaisses que celles de la phase  $\eta$ .

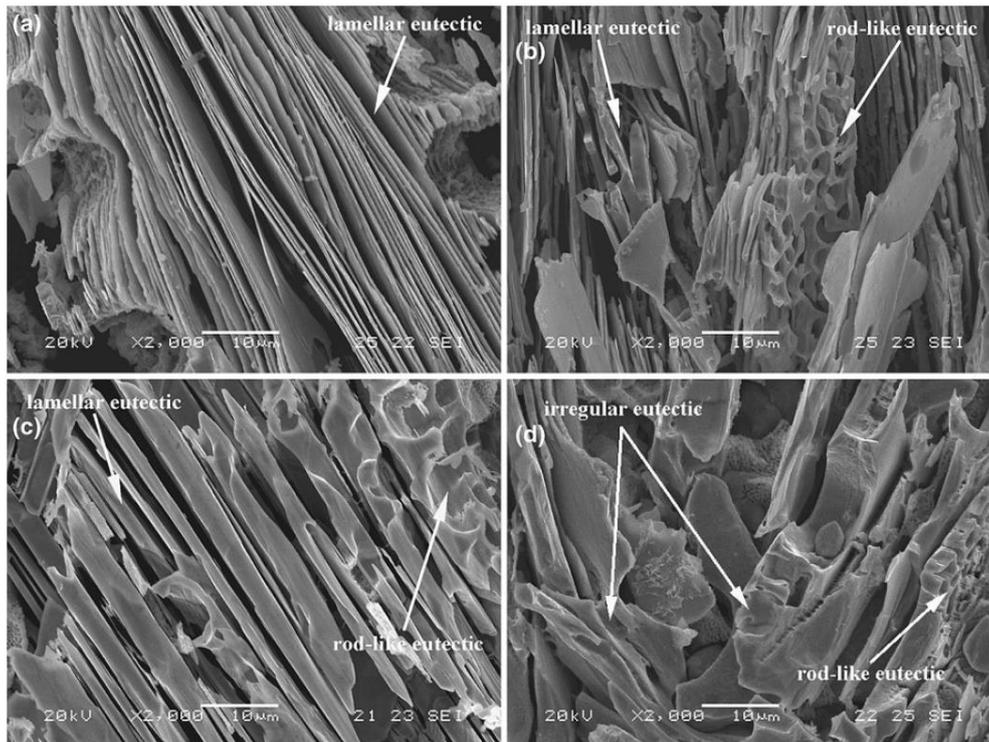


Figure 4-3 : Changement dans la morphologie des lattes de phase  $\delta$ , observés après attaque des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  dans des alliages contenant (a) 0 % at. Cr (b) 4 % at. Cr (c) 8 % at. Cr (d) 10 % at. Cr [102]

## 4.2. Influence du molybdène et du cobalt sur la précipitation des phases $\eta$ et $\delta$

L'ajout de 2,5 % at. de Mo en substitution du Ni dans l'alliage BFTa a peu d'influence sur la microstructure (Figure 3-9(e) et Figure 3-10(a)) et sur la composition de la phase  $\eta$  (Tableau 4-2). La teneur en Mo dans la phase  $\eta$  est faible (0,8 % at. dans la phase  $\eta$  du BFTa+Mo) et il semble se substituer aux atomes de Ni, puisque la teneur en Ni diminue lorsque celle du Mo augmente.

Les calculs thermodynamiques avaient prédit une teneur quasi-nulle, voire nulle, du Mo dans la phase  $\eta$  (Tableau 4-2), ce qui est proche de la réalité. La teneur en Mo est quand même systématiquement sous-estimée dans les phases  $\eta$  et  $\delta$  pour tous les alliages contenant du Mo.

Tableau 4-2 : Composition atomique (% at.) de la phase  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFTa+Mo après un revenu à 1100 °C pendant 8 h, mesurée par EDS en MET

Alliage	Phase	Température (°C)	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Nb	Ta
BFTa	$\eta$ (mesurée)	1100	68,4	7,5	1,8	0	6,2	0	16,1
BFTa+Mo	$\eta$ (calculée)	1000	74,8	0,3	0,4	0	9,1	0	15,4
	$\eta$ (mesurée)	1100	67,2	7,7	1,7	0,8	6,5	0	16,1

Jena *et al.* [4] avaient annoncé que le Mo favorisait la formation de la phase  $\gamma'$  et empêchait celle de la phase  $\eta$ , alors que Xie *et al.* [84] ont observé que le Mo et le W avaient plutôt tendance à augmenter la

fraction volumique de la phase  $\delta$ . La simulation d'un diagramme pseudo-binaire Ni-Mo, basé sur la composition de l'alliage BFTa, a été réalisée grâce au logiciel Thermo-Calc (TCNI7) (Figure 4-4). Sur ce diagramme, l'augmentation de la concentration en Mo dans l'alliage est contrebalancée par la diminution de la concentration en Ni. Les valeurs des concentrations en Mo correspondantes aux alliages BFTa et BFTa+Mo sont indiquées en traits pointillés bleus. Les calculs thermodynamiques montrent que l'augmentation de la concentration en Mo dans l'alliage, en remplacement du Ni, favorise les phases  $\eta$  (domaine indiqué en rose) et  $\delta$  (domaine indiqué en noir) au détriment de la phase  $\gamma'$  (domaine indiqué en vert) : dans la présente étude, une légère augmentation de la fraction volumique de la phase  $\eta$  semble en effet se produire avec l'ajout de Mo en substitution du Ni, ce qui serait cohérent avec les observations de Xie *et al.* et avec les calculs thermodynamiques. Il est possible que des modifications plus notables apparaissent avec un ajout plus élevé de Mo.

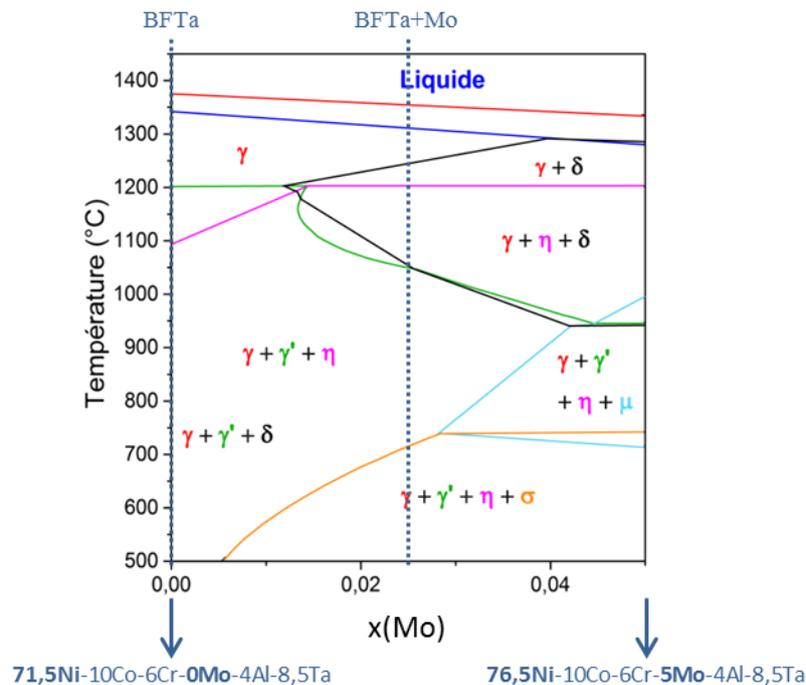


Figure 4-4 : Diagramme pseudo-binaire Ni-Mo basé sur la composition 75Ni-10Co-6Cr-0Mo-4Al-8,5Ta (% at.) (alliage BFTa), calculé avec Thermo-Calc (TCNI7). Les compositions des alliages BFTa et BFTa+Mo sont indiquées en traits pointillés bleus.

Comme le Mo, l'ajout de Co en substitution du Ni semble avoir peu d'effet sur la microstructure (Figure 3-10(b) et (c)). En revanche, alors que le Cr semble favoriser l'apparition de la phase  $\delta$  dans le BFTa+MoCr, le Co semble favoriser sa disparition (donc favoriser la phase  $\eta$ ) dans le BFTa+MoCrCo puisque la phase  $\delta$  n'a pas été détectée en diffraction électronique et en EDS. Cui *et al.* [103] avait également constaté que le Co favorisait la formation de la phase  $\eta$ . Du fait de la disparition de la phase  $\delta$ , le Ta est de nouveau disponible en grande quantité, la phase  $\eta$  a donc une teneur plus élevée en Ta dans le BFTa+MoCrCo que dans le BFTa+MoCr (Tableau 4-3), ce qui se traduit par une teneur moins élevée en Al et en Cr dans cette phase. (On a vu précédemment que le Cr se plaçait préférentiellement sur les sites du Ta et de l'Al). Comme le Mo, le Co semble se substituer aux atomes de Ni. En effet, on observe une diminution de 3,2 % at. de Ni contre une augmentation de 3,4 % at. de Co.

Un tel effet produit par l'ajout de Co en substitution du Ni n'était pas prédit par les calculs thermodynamiques. Tout d'abord, le Co devait favoriser légèrement la phase  $\delta$  au détriment de la phase  $\eta$ , ce qui semble être l'inverse en réalité. De plus, il était attendu que le Co n'ait qu'une très faible influence sur les compositions des phases  $\eta$  et  $\delta$  (Tableau 4-3). La seule différence notable était l'augmentation de la teneur en Co de la phase  $\delta$  au détriment du Ni, ce qui n'est pas cohérent avec les résultats expérimentaux.

Le Co et le Mo semblent donc se substituer tous les deux au Ni dans la phase  $\eta$  sans grande influence sur la morphologie et la distribution des précipités. Cependant, contrairement à l'ajout de Mo, l'ajout de Co a un léger effet sur la nature et la composition des phases précipitées. Il est tout de même important de noter que l'on a ajouté seulement 2,5 % at. de Mo en substitution du Ni contre 5 % at. de Co en substitution du Ni, ce qui peut expliquer que l'ajout de Co engendre plus de modifications que l'ajout de Mo.

Tableau 4-3 : Composition atomique (% at.) des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages BFTa+MoCr et BFTa+MoCrCo après un revenu à 1100 °C pendant 8 h, mesurée par EDS en MET

Alliage	Phase	Température (°C)	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Nb	Ta
BFTa+MoCr	$\delta$ (calculée)	1000	70,6	3,4	1,1	0,9	0,1	0	23,9
	$\eta$ (calculée)	1000	73,5	0,3	1,4	0	9,0	0	15,8
	$\delta$ (mesurée)	1100	67,9	8,1	3,6	1,9	1,2	0	17,3
	$\eta$ (mesurée)	1100	64,9	9,2	5,5	0,8	7,5	0	12,1
BFTa+MoCrCo	$\delta$ (calculée)	1000	68,6	5,4	1,2	0,7	0,1	0	24,0
	$\eta$ (calculée)	1000	73,1	0,5	1,5	0	9,2	0	15,7
	$\eta$ (mesurée)	1100	61,7	12,6	3,0	0,8	4,9	0	17,0

Les alliages BFNbTa et BFNbTa+MoCrCo permettent de valider plusieurs des hypothèses formulées précédemment sur l'influence des éléments Mo, Cr et Co sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Les observations montrent une forte augmentation de la fraction volumique des phases en lattes ( $\eta$  et  $\delta$ ) à la température de 1100 °C avec l'ajout de Mo, Cr et Co en substitution du Ni (Figure 3-9(f) et Figure 3-14). Le Mo ne semblant pas avoir un effet majeur sur ces phases, d'après les résultats obtenus sur les alliages BFTa et BFTa+Mo, c'est le Cr et le Co qui sont responsables de ce changement. L'apparition de la phase  $\delta$  dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo, par rapport à l'alliage BFNbTa, s'explique sûrement par l'ajout de Cr en substitution du Ni, qui s'est avéré être un stabilisateur de la phase  $\delta$  dans l'alliage BFTa+MoCr. L'augmentation de la fraction volumique totale des phases  $\eta$  et  $\delta$  doit être due à la fois à l'ajout de Cr et à l'ajout de Co en substitution du Ni. Par ailleurs, l'alliage BFNbTa+MoCrCo présente à la fois la phase  $\eta$  et la phase  $\delta$  alors que l'alliage BFTa+MoCrCo ne présente que la phase  $\eta$ . Ce résultat permet de conclure que le Nb est un meilleur stabilisateur de la phase  $\delta$  que le Ta.

### 4.3. Le fer, élément $\delta$ -gène

Lors du remplacement du Co par le Fe dans l'alliage BFTa+MoCrCo, la modification la plus importante est le changement de la nature de la phase précipitée. Alors que la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al) précipitait dans l'alliage BFTa+MoCrCo, c'est la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta qui précipite dans l'alliage BFTa+MoCrFe. Le Fe stabilise donc préférentiellement la phase  $\delta$  (et le Co stabilise préférentiellement la phase  $\eta$ ) dans des alliages à haute teneur en Ta ou en Nb. Ce résultat était attendu étant donné que les alliages commerciaux contenant une forte concentration en Fe ont presque toujours présenté la précipitation de la phase  $\delta$ . L'alliage ATI Allvac 718Plus favorise la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Nb<sub>0,5</sub>(Al,Ti)<sub>0,5</sub> alors qu'il contient 10,4 % at. de Fe et 8,9 % at. de Co. La simple présence de Fe dans cet alliage ne permet pas la précipitation de la phase  $\delta$ , il existe donc peut-être, pour une composition d'alliage fixée, une valeur limite du ratio Co/Fe entre la zone de stabilité de la phase  $\eta$  et celle de la phase  $\delta$ .

La teneur en Co est plus élevée dans la phase  $\eta$  de l'alliage BFTa+MoCrCo (12,6 % at.) que celle du Fe dans la phase  $\delta$  de l'alliage BFTa+MoCrFe (4 % at.) (Tableau 4-4).

Tableau 4-4 : Composition atomique (% at.) des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages BFTa+MoCrCo et BFTa+MoCrFe calculée par Thermo-Calc (TCNI7) et mesurée après 8 h à 1100 °C par EDS

Alliage	Phase	Température (°C)	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Nb	Ta	Fe
BFTa+MoCrCo	$\eta$ (calculée)	1000	73,1	0,5	1,5	0	9,2	0	15,7	0
	$\eta$ (mesurée)	1100	61,7	12,6	3,0	0,8	4,9	0	17,0	0
BFTa+MoCrFe	$\delta$ (calculée)	1000	70,8	0	1,8	0,5	0,1	0	24,0	2,8
	$\delta$ (mesurée)	1100	68,7	0	1,9	1	0,2	0	24,2	4,0

Les calculs thermodynamiques ne prédisaient que très peu de changement avec le remplacement du Co par le Fe dans l'alliage BFTa+MoCrCo. Pour les alliages BFTa+MoCrCo et BFTa+MoCrFe, les phases  $\eta$  et  $\delta$  étaient attendues avec la phase  $\eta$  majoritaire pour des températures inférieures à 1100 °C et la phase  $\delta$  majoritaire pour des températures supérieures à 1100 °C (Figure 2-17(b)). Il y a donc une grande incohérence entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux.

La simulation d'un diagramme pseudo-binaire Co-Fe, basée sur la composition 57Ni-20Co-13Cr-0Fe-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.), a été réalisée grâce au logiciel Thermo-Calc (TCNI7) (Figure 4-5). Sur ce diagramme, l'augmentation de la concentration en Fe dans l'alliage est contrebalancée par la diminution de la concentration en Co. Ce diagramme montre que la substitution du Fe par le Co dans l'alliage n'a presque aucun effet sur les domaines de stabilité des phases  $\eta$  (indiqué en rose) et  $\delta$  (indiqué en noir).

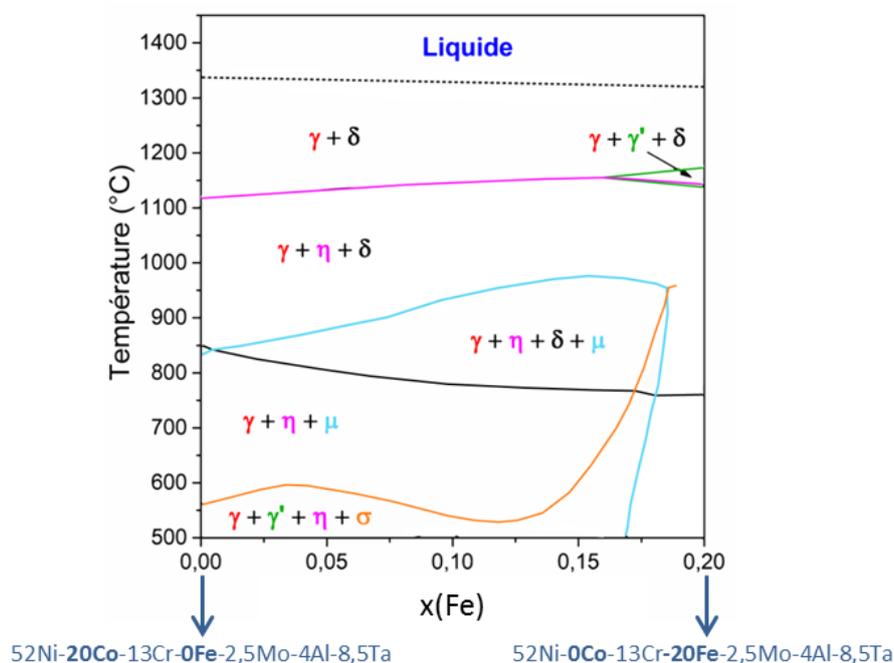


Figure 4-5 : Diagramme pseudo-binaire Co-Fe basé sur la composition 57Ni-20Co-13Cr-0Fe-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.), calculé avec Thermo-Calc (TCNI7)

La simulation du diagramme pseudo-binaire Ni-Fe, basé sur la composition 72Ni-0Fe-13Cr-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.), et celle du diagramme pseudo-binaire Ni-Co, basé sur la composition 72Ni-0Co-13Cr-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.) ont été réalisées grâce au logiciel Thermo-Calc (TCNI7) (Figure 4-6).

Sur le diagramme Ni-Fe, l'augmentation de la concentration en Fe dans l'alliage est contrebalancée par la diminution de la concentration en Ni. De même, sur le diagramme Ni-Co, l'augmentation de la concentration en Co dans l'alliage est contrebalancée par la diminution de la concentration en Ni. Les valeurs des concentrations en Fe ou en Co correspondantes respectivement aux alliages BFTa+MoCrFe et BFTa+MoCrCo sont indiquées en traits pointillés bleus. On observe que ces deux diagrammes pseudo-binaires présentent des domaines de stabilité des phases  $\eta$  (indiqué en rose) et  $\delta$  (indiqué en noir) assez similaires, ce qui est en totale contradiction avec les résultats obtenus dans cette étude.

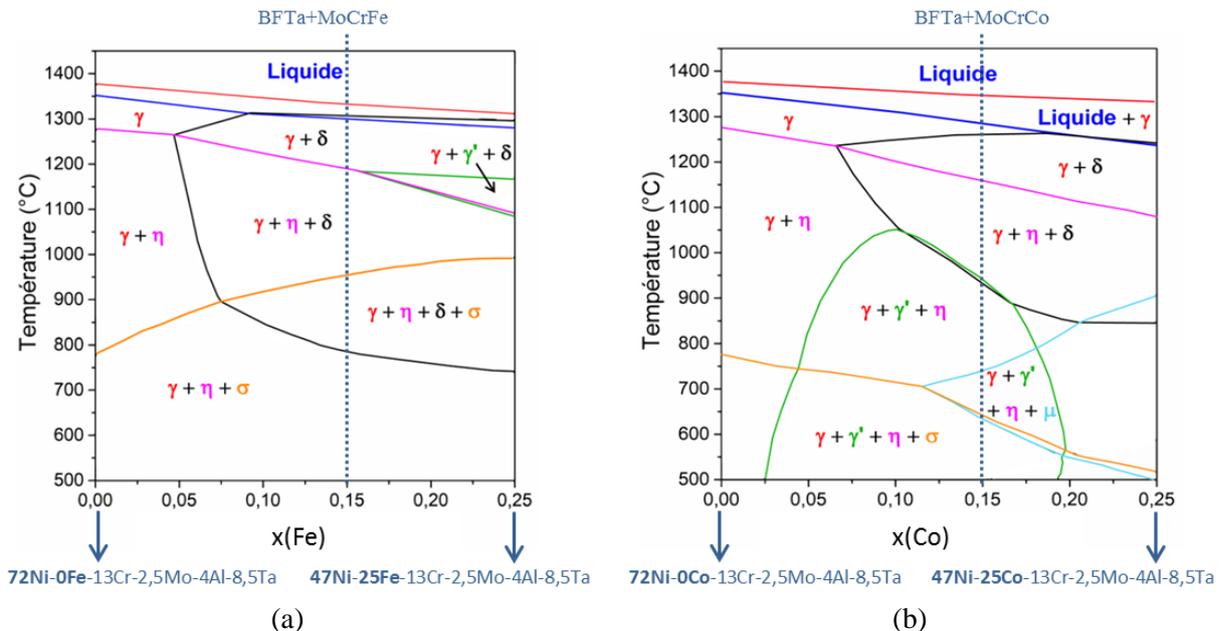


Figure 4-6 : Diagrammes pseudo-binaires calculés avec Thermo-Calc (TCNI7) (a) Ni-Fe, basé sur la composition 72Ni-0Fe-13Cr-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.) et (b) Ni-Co, basé sur la composition 72Ni-0Co-13Cr-2,5Mo-4Al-8,5Ta (% at.). Les compositions des alliages BFTa+MoCrFe et BFTa+MoCrCo sont indiquées en traits pointillés bleus.

Alors que la composition calculée de la phase  $\eta$  dans le BFTa+MoCrCo est très éloignée de la composition mesurée par EDS (Tableau 4-4), la composition calculée de la phase  $\delta$  dans le BFTa+MoCrFe est très proche de la composition mesurée. Seul la teneur en Fe est légèrement sous-estimée, indiquant que la solubilité du Fe dans la phase  $\delta$  est sous-estimée dans les bases de données thermodynamiques.

Sugimura *et al.* [20] avait reporté que le Fe pouvait se substituer aussi bien au Ni qu'au Nb dans les composés  $Ni_3Nb$ , mais qu'il se substituait principalement au Ni dans les composés  $Ni_3Ta$  (Figure 1-12). Ce résultat est cohérent avec nos observations dans l'alliage BFTa+MoCrFe où le Fe se retrouve principalement en substitution du Ni dans la phase  $\delta$ - $Ni_3Ta$ , étant donné que la teneur en Ta atteint déjà presque 25 % at.

#### 4.4. Effet du hafnium sur la formation de la phase $\eta$

La phase  $\eta$  a été observée dans l'Alloy E brevet mais pas dans l'Alloy E modèle malgré de nombreux traitements thermiques réalisés à différentes températures et pour différentes durées. Chacun des éléments supprimés de l'Alloy E brevet (Mo, W, Zr, C, B et Hf) peut alors avoir un effet sur la formation de la phase  $\eta$ .

Le W serait plutôt un élément déstabilisant la phase  $\eta$  tandis que le Mo aurait peu d'effet sur sa formation [104]. D'après Bouse [32], augmenter la teneur en C dans l'alliage diminuerait l'occurrence

de la phase  $\eta$ , mais c'est l'effet inverse qui est observé dans la présente étude. Aucune étude n'a observé que le C, le B ou le Zr pouvaient avoir un effet stabilisateur de la phase  $\eta$ .

En revanche, le Hf avait été classé comme stabilisateur de la phase  $\eta$  par Smith *et al.* [105]. Bouse [32] avait également souligné l'effet stabilisateur potentiel que le Hf peut avoir sur la phase  $\eta$ . Il avait observé que cet élément se retrouvait principalement dans la composition de la phase  $\eta$ , en composition 10 à 15 fois supérieure à la composition en Hf dans l'alliage. Long *et al.* [106], dans des alliages avec 0,5 % wt. de Hf, a observé le même phénomène que Bouse, avec 4 % wt. de Hf dans la phase  $\eta$  contre 2 % wt. dans la phase  $\gamma'$ . Dans l'Alloy E brevet, la répartition préférentielle du Hf dans la phase  $\eta$  a également été observée mais de manière moins marquée. Le Hf se retrouve à hauteur de 0,6 % at. dans la composition de la phase  $\eta$ , pour 0,15 % at. dans la composition de l'alliage (0,4 % at. dans les précipités  $\gamma'$  et 0,1 % at. dans la matrice  $\gamma$ ). Il faut tout de même prendre en compte que les analyses en composition ont été faites en EDS en MET et que les mesures de la concentration en Hf ne sont sans doute pas suffisamment fiables pour arriver aux mêmes conclusions que Bouse [32] ou Long *et al.* [106].

Rappelons que le Mo peut également avoir une influence sur la quantité de phase  $\eta$ . La présence de cette phase peut donc être un effet couplé entre le Hf et le Mo. Il est également possible que les traitements de revenu subis par l'Alloy E modèle n'aient pas été assez longs pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les revenus les plus longs ont été réalisés à 850 et 950 °C pendant 120 heures et 1100 °C pendant 144 heures. Cependant, l'équilibre semble atteint pour l'Alloy E brevet après 16 heures à 1100 °C. En effet, il n'y a pas de différence notable entre la microstructure de l'Alloy E brevet après 16 heures (Figure 4-7) et après 5 jours à 1100 °C (Figure 4-8). Seule la taille des précipités de phase  $\gamma'$  semble avoir légèrement augmenté alors que la fraction volumique de phase  $\eta$  semble ne pas avoir évolué. On peut donc supposer que l'équilibre a également été atteint dans l'Alloy E modèle.

Les critères en composition pour la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  proposés par Antonov *et al.* [40] prédisaient que l'Alloy E brevet et l'Alloy E modèle devaient être des alliages à microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$ , sans phase  $\eta$  ni  $\delta$ . L'Alloy E modèle respecte donc ce critère contrairement à l'Alloy E brevet. D'après les calculs thermodynamiques, il était attendu que la phase  $\eta$  précipite dans les deux alliages. Cette fois, c'est donc l'Alloy E brevet qui est en accord avec les calculs contrairement à l'Alloy E modèle.

Dans les critères en composition ainsi que dans les calculs thermodynamiques, le possible rôle du Hf a visiblement été sous-estimé dans la formation de la phase  $\eta$ . En effet, la teneur en Hf n'est pas prise en compte dans les critères proposés par Antonov [8].

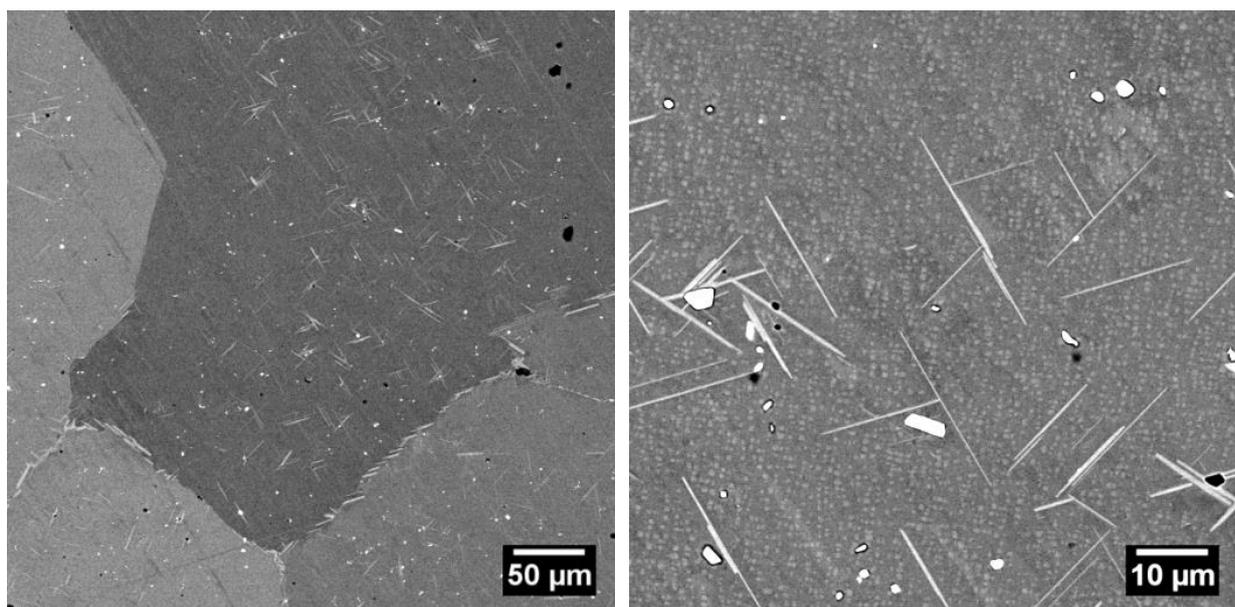


Figure 4-7 : Précipitation de phase  $\eta$  dans l'Alloy E brevet après 16 h à 1100 °C (MEB-BSE)

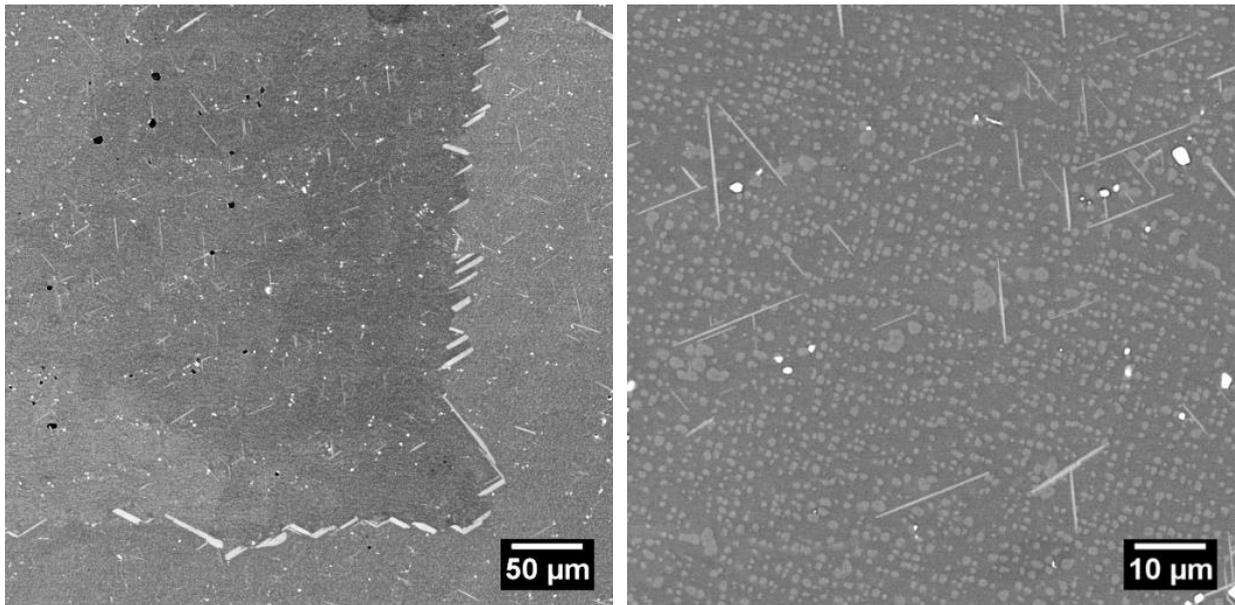


Figure 4-8 : Précipitation de phase  $\eta$  dans l'Alloy E brevet après 120 h à 1100 °C (MEB-BSE)

#### 4.5. Le niobium, élément $\delta$ -gène

Les résultats obtenus sur l'alliage VCdM permettent de confirmer que le Nb est un élément  $\delta$ -gène. En revanche, l'absence de phase  $\delta$  dans les alliages LCdM et BFNbTa, qui contiennent tous les deux du Nb, montre que cet élément doit être en concentration importante pour être sûr de favoriser la phase  $\delta$ . Il faut aussi tenir compte du fait que l'alliage VCdM ne contient que 2,1 % at. de Co contre 12 % at. dans l'alliage LCdM et 10 % at. dans l'alliage BFNbTa. Il a été vu précédemment que le Co favorisait préférentiellement la phase  $\eta$ . La concentration élevée en Nb et la faible concentration en Co sont certainement les deux paramètres qui influencent le plus la précipitation de la phase  $\delta$  dans l'alliage VCdM.

La moitié de la teneur en Ta dans l'alliage BFTa a été remplacée par du Nb pour définir l'alliage BFNbTa. En comparant les compositions de la phase  $\eta$  dans ces deux alliages (Tableau 4-5), on constate que le Nb se retrouve en substitution du Ta dans cette phase. La teneur en Al ne semble pas être affectée. Antonov *et al.* [40] avaient observé que la teneur en Nb dans la phase  $\delta$  diminue quand celle du Ta augmente, ce qui suggère la substitution du Nb par le Ta, et ainsi corrobore la remarque précédente sur les compositions de la phase  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa. La substitution du Ta par du Nb dans la phase  $\eta$  de l'alliage BFNbTa ne suffit pas pour faire précipiter la phase  $\delta$ , ce qui montre que d'autres éléments semblent également avoir une influence sur sa formation. On a en effet vu avec les alliages BFTa+MoCrFe, BFTa+MoCr et BFNbTa+MoCrCo que le Cr et le Fe pouvait aider à la précipitation de la phase  $\delta$ .

Tableau 4-5 : Composition atomique (% at.) de la phase  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa après un revenu de 8 h (la température est indiquée dans le tableau), mesurée par EDS au MET

Alliages	T (°C)	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Ta
BFTa	1100	68,4	7,5	1,8	6,2	0	16,1
BFNbTa	1000	69,3	7	1,8	7	5,7	8,8

## 4.6. Le tantale, élément $\delta$ -gène ou $\eta$ -gène ?

### 4.6.1. Le tantale comme élément $\delta$ -gène

Dans la bibliographie, le Ta est connu comme élément  $\delta$ -gène. Dans les années 70, plusieurs travaux se sont portés sur les alliages ternaires Ni-Cr-Ta [13],[80],[22]. Il a été observé qu'une phase orthorhombique se formait à haute température, correspondant à  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta, et qu'une phase tétragonale se formait à basse température (entre 650 et 800 °C), correspondant à la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Ta. Plus tard, Baeslack *et al.* [79] et West *et al.* [78] ont également identifié les phases  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Ta en remplaçant tout le Nb par du Ta dans l'alliage Inconel 718. De même, Bouse [32] fait référence à un alliage riche en Ta où précipite la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta.

Le Ta a aussi été catégorisé plus récemment parmi les éléments  $\delta$ -gènes, avec le Nb, par Xie *et al.* [82] dans des alliages  $\gamma/\gamma'$ - $\delta$  avec une valeur Ta+Nb constante mais un ratio Ta/Nb croissant. Pour les alliages ayant une teneur en Nb supérieure à 10 % at. et une teneur en Ta et en Al inférieure à 5 % at., la précipitation de la phase  $\delta$  a été observée. De plus, le Nb et le Ta se retrouvent préférentiellement dans la phase  $\delta$  et favorisent la réaction eutectique  $L \rightarrow \gamma + \delta$ , ils sont donc  $\delta$ -gènes. La section isotherme du diagramme ternaire Ni-Nb-Ta à 1200 °C (Figure 4-9) montre que le domaine de stabilité en composition de la phase  $\delta$  s'étend de Ni-Nb à Ni-Ta. Cependant, Xie *et al.* précisent que la microstructure des alliages pourrait être différente si le ratio Ta/Nb augmente en s'éloignant des valeurs de Ta/Nb dans les alliages de leur étude, en particulier en présence d'autres éléments d'addition. La présente étude vise justement un domaine de composition pour lequel le ratio Ta/Nb est élevé par rapport à celui des superalliages base nickel conventionnels et on a pu observer que le Ta pouvait être  $\eta$ -gène dans certaines conditions, contrairement à ce qui avait été annoncé pour les domaines de compositions connus.

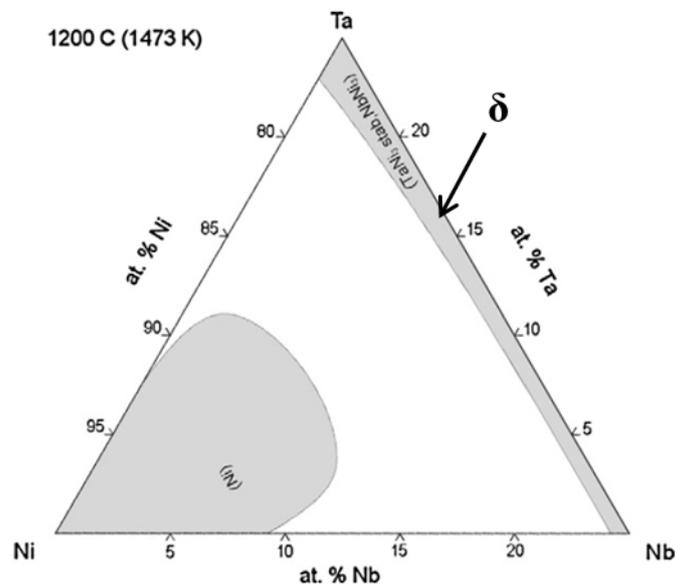


Figure 4-9 : Section isotherme du système ternaire Ni-Nb-Ta à 1200 °C [82]

En 2015, une veille bibliographique a été réalisée par Antonov *et al.* [40] de manière à répertorier la plupart des alliages commerciaux, en complétant les données avec des alliages expérimentaux, et à en tirer des critères en composition pour la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$ , présentés dans le Chapitre 1. Cette étude les a amenés à considérer le Ta, en plus du Nb, comme un élément  $\delta$ -gène et les éléments Al et Ti comme des éléments  $\eta$ -gènes. Les critères en composition qu'ils en ont déduits sont valides pour les alliages commerciaux et des alliages expérimentaux à haute teneur en Nb (~ 6,5 % at.) et en Al (~ 6,5 % at.) avec une teneur en Ta et en Ti variable entre 0 et 3 % at.

Dans cette étude, les alliages dénommés « 1Ta-1Ti » et « 1Ta » ont une valeur Nb-Ta respectivement égale à 8,3 et 8,6 % at., donc la même valeur que pour les alliages BFTa et BFNbTa et leurs dérivés. Ces alliages ont, en outre, une concentration en Al environ 2,5 % at. plus élevée que celle des alliages BFTa et BFNbTa. La teneur en Al des alliages 1Ta-1Ti et 1Ta est d'environ 6,5 % at., contre 4 % at. pour les alliages BFTa et BFNbTa et leurs dérivés. Rappelons que l'Al est un élément considéré comme  $\eta$ -gène. Pourtant les compositions des alliages 1Ta-1Ti et 1Ta sont favorables à la précipitation de la phase  $\delta$  à l'opposé de celles des alliages BFTa et BFNbTa, favorables à la précipitation de la phase  $\eta$ .

L'absence de Co dans les alliages étudiés par Antonov *et al.* [40] peut avoir un effet sur la précipitation de la phase  $\delta$ , ainsi que la teneur plus élevée en Cr ou la présence de Mo et de W (deux éléments absents dans les alliages BFTa et BFNbTa). Il a été montré dans les sections précédentes que le Mo n'avait que peu d'effet sur la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$ . En revanche, le Co pourrait éventuellement être un élément qui favorise la précipitation de la phase  $\eta$  et le Cr celle de la phase  $\delta$ . Mais le principal facteur pouvant expliquer ces différences est le fait que les alliages expérimentaux d'Antonov *et al.* contiennent plus de Nb que de Ta (6,5 % at. de Nb contre 3 % at. de Ta au maximum), au contraire du BFTa et du BFNbTa. Il est donc possible que le Ta soit  $\eta$ -gène ou  $\delta$ -gène en fonction des autres éléments présents. Par exemple, en présence d'une teneur élevée en Nb, il favoriserait préférentiellement la phase  $\delta$ , mais si la teneur en Nb est plus faible et que la teneur en Al est suffisante, il favoriserait préférentiellement la phase  $\eta$ . Il est aussi possible que le Ta soit plutôt  $\delta$ -gène en présence de Fe et plutôt  $\eta$ -gène en présence de Co. L'Al (ou le Ti) et le Co semblent donc indispensables pour stabiliser la phase  $\eta$  dans le cas d'alliages à haute teneur en Ta, tandis que l'ajout de Fe, de Cr ou de Nb peuvent participer à la stabilisation de la phase  $\delta$ .

#### 4.6.2. Le tantale comme élément $\eta$ -gène

Une phase  $\eta$  riche en Ta a été observée dès 1965 [107],[76],[75]. C'est l'étude de l'équilibre pseudo-binaire  $Ni_3Al-Ni_3Ta$  qui a mené à l'observation de la phase  $\eta-Ni_3(Ta_{0,5}Al_{0,5})$  [76]. En général, les systèmes d'alliages ternaires contenant du Nb (Ni-Al-Nb ou Ni-Cr-Nb) et ceux contenant du Ta (Ni-Al-Ta ou Ni-Cr-Ta) étaient connus pour être similaires sur la nature cristallographique des phases formées. Or, contrairement au système  $Ni_3Al-Ni_3Ta$ , aucune phase hexagonale n'a été observée à l'équilibre dans le système pseudo-binaire  $Ni_3Al-Ni_3Nb$ . La différence cristallographique entre ces deux systèmes était donc surprenante à l'époque. Dans les années 1990, Durand-Charre [8] a montré que, dans la phase  $\eta-Ni_3Ti$ , le Ti peut être substitué à hauteur de 1/3 par du Ta ou du Nb sans changer la structure cristallographique hexagonale de la phase. Quand le Ta ou le Nb deviennent majoritaires, par exemple dans  $Ni_3(Ti_{0,25}Nb_{0,75})$ , la phase devient orthorhombique, une information confirmée par Van Vucht [77]. Ce dernier s'est concentré principalement sur le système pseudo-binaire  $Ni_3Ti-Ni_3Ta$  et a observé la phase orthorhombique de composition  $Ni_3(Ti_{0,35}Ta_{0,65})$ . Or, nos observations ont montré que l'alliage BFTa présente une phase hexagonale de composition approximative  $Ni_3(Al_{0,30}Ta_{0,70})$ , similaire en composition à  $Ni_3(Ti_{0,35}Ta_{0,65})$  si tout le Ti est substitué par de l'Al. Le Ti et l'Al étant tous les deux  $\eta$ -gènes, cela ne devrait pas changer la structure cristalline. Cette différence peut s'expliquer si l'Al est un meilleur stabilisateur de la phase  $\eta$  riche en Ta que le Ti ou si le Co et le Cr présents dans l'alliage BFTa aident à stabiliser la phase  $\eta$ .

La phase  $\eta$  de composition  $Ni_3(Ta,Al)$  a été assez peu rencontrée en dehors des systèmes pseudo-binaires et par conséquent elle n'a jamais été étudiée dans un superalliage base nickel. C'est par ailleurs pour cette raison qu'il a été décidé, après l'identification de cette phase dans les alliages BFTa et BFNbTa, de développer ces alliages en faisant varier les teneurs en certains éléments pour se rapprocher de compositions industrielles et étudier les effets sur la stabilité et la composition de cette phase  $\eta$  riche en Ta.

### 4.6.3. Le tantale dans les calculs thermodynamiques

Lorsque le Nb n'est pas présent dans la composition de l'alliage, comme, par exemple, dans l'alliage BFTa, les calculs thermodynamiques sont généralement en accord avec les résultats expérimentaux. La simulation du diagramme pseudo-binaire Ta-Al, basé sur la composition 71,5Ni-10Co-6Cr-12,5Al-0Ta (% at.) sans Nb, et celle du diagramme pseudo-binaire Ta-Al, basé sur la composition 71,5Ni-10Co-6Cr-4,25Nb-8,25Al-0Ta (% at.) avec Nb, ont été réalisées grâce au logiciel Thermo-Calc (TCNI7) (Figure 4-10). Sur les deux diagrammes Ta-Al, l'augmentation de la concentration en Ta dans l'alliage est contrebalancée par la diminution de la concentration en Al. Les valeurs des concentrations en Ta correspondant aux alliages BFTa et BFNbTa sont indiquées en traits pointillés bleus. Le diagramme pseudo-binaire Ta-Al sans Nb (Figure 4-10(a)) montre que, pour des valeurs inférieures à 3,6 % at. de Ta, c'est la phase  $\gamma'$  (domaine indiqué en vert) qui est favorisée plutôt que la phase  $\eta$  (domaine indiqué en rose). La phase  $\eta$  est stable à partir d'une teneur en Ta de 3,6 % at. et jusqu'à ce que le Ta ait remplacé tout l'Al. À partir de 3,6 % at. de Ta, la diminution de la teneur en Al, substitué par du Ta, permet de stabiliser la phase  $\eta$  à des températures plus élevées. La phase  $\delta$  (domaine indiqué en noir) commence à apparaître au détriment de la phase  $\eta$  à partir d'une teneur en Ta de 9 % at. Donc le Ta en forte concentration, associé à une faible concentration en Al, favorisera la phase  $\delta$ , mais il existe tout de même un domaine où la phase  $\eta$  apparaîtra seule dans l'alliage. Cette tendance est cohérente avec les expérimentations. Dans l'alliage BFTa, la présence de la phase  $\eta$  seule, de la phase  $\delta$  seule ou des phases  $\eta$  et  $\delta$  simultanément pourrait être prédite par le ratio Al/Ta. En revanche, lorsque le Nb entre dans la composition de l'alliage en concentration relativement élevée (~4-5 % at.), donc dans l'alliage BFNbTa par exemple, les calculs thermodynamiques prédisent la précipitation de la phase  $\delta$  pour n'importe quelle valeur du ratio Al/Ta (Figure 4-10(b)). Ce résultat, incohérent avec les observations expérimentales, est dû à la faible solubilité du Nb dans la phase  $\eta$  prédite, impliquant la prédiction de la phase  $\delta$  riche en Nb. On observe cependant, comme pour l'alliage BFTa, un domaine de stabilité en composition limité pour la phase  $\eta$ , entre 2,4 et 8,2 % at. de Ta.

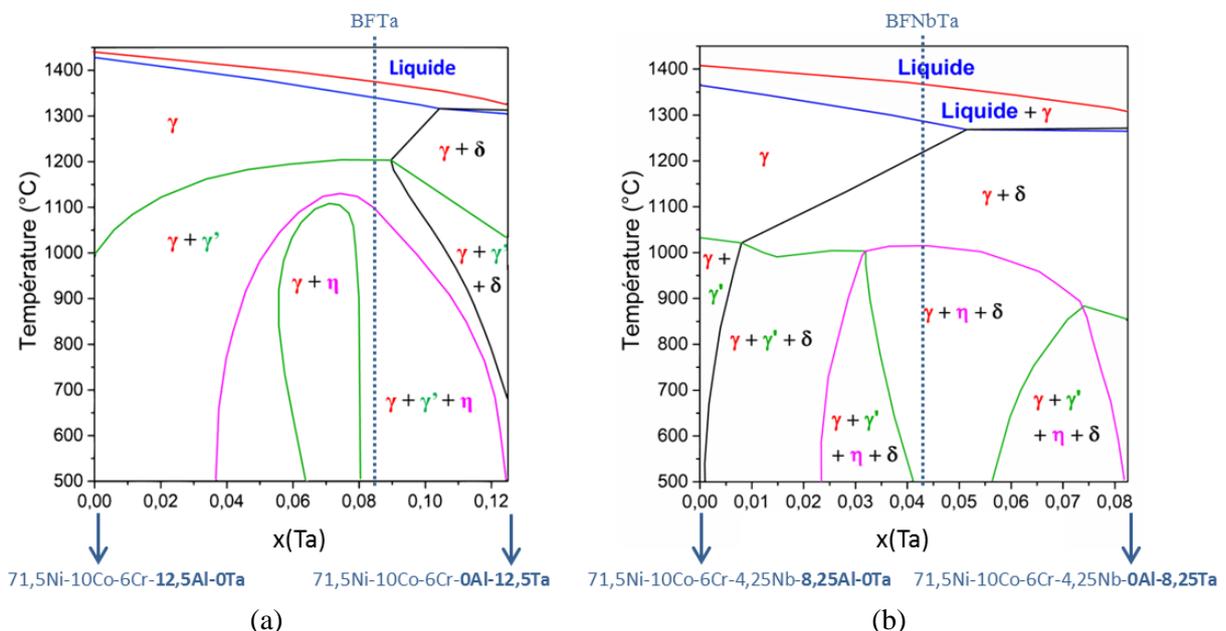


Figure 4-10 : Diagrammes pseudo-binaires calculés avec Thermo-Calc (TCNI7) (a) Ta-Al, basé sur la composition 71,5Ni-10Co-6Cr-12,5Al-0Ta (% at.) et (b) Ta-Al, basé sur la composition 71,5Ni-10Co-6Cr-4,25Nb-8,25Al-0Ta (% at.). Les compositions des alliages BFTa et BFNbTa sont indiquées en traits pointillés bleus.

La présence de la phase  $\delta$  dans l'alliage BFNbTa+MoCrCo (qui contient les mêmes teneurs en Nb, Ta et Al que l'alliage BFNbTa) montre cependant que, en fonction des teneurs en Cr et en Co, les teneurs en Nb, Ta et Al de l'alliage BFNbTa peuvent être propices à l'apparition de cette phase.

La précipitation de la phase  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa dépend donc du ratio Al/Ta, mais elle semble également dépendre du ratio Nb/Ta. La simulation d'un diagramme pseudo-binaire Ta-Nb, basé sur la composition 71,5Ni-10Co-6Cr-4Al-0Ta-8,5Nb (% at.), a été réalisée grâce au logiciel Thermo-Calc (TCNI7) (Figure 4-11). Sur ce diagramme, l'augmentation de la concentration en Ta dans l'alliage est contrebalancée par la diminution de la concentration en Nb. Les valeurs des concentrations en Ta correspondantes aux alliages BFTa et BFNbTa sont indiquées en traits pointillés bleus. Ce diagramme montre une stabilisation de la phase  $\eta$  (domaine indiqué en rose) avec l'augmentation de la teneur en Ta dans l'alliage, en remplacement du Nb. La phase  $\eta$  apparaît à partir de 1,5 % at. de Ta et voit son domaine de stabilité s'élargir avec le remplacement progressif du Nb par le Ta, jusqu'à ce que la limite du domaine de la phase  $\delta$  (indiqué en noir) soit atteint à partir de 7,6 % at. de Ta (et 0,9 % at. de Nb).

Donc d'après les calculs thermodynamiques, avec une teneur en Al de 4 % at., la diminution du ratio Nb/Ta dans l'alliage BFNbTa permet de stabiliser la phase  $\eta$  au détriment de la phase  $\delta$ . Cette tendance est cohérente avec les observations expérimentales. Même si la phase  $\delta$  n'apparaît pas dans l'alliage BFNbTa, il est probable que cette phase précipite pour un ratio Nb/Ta plus élevé.

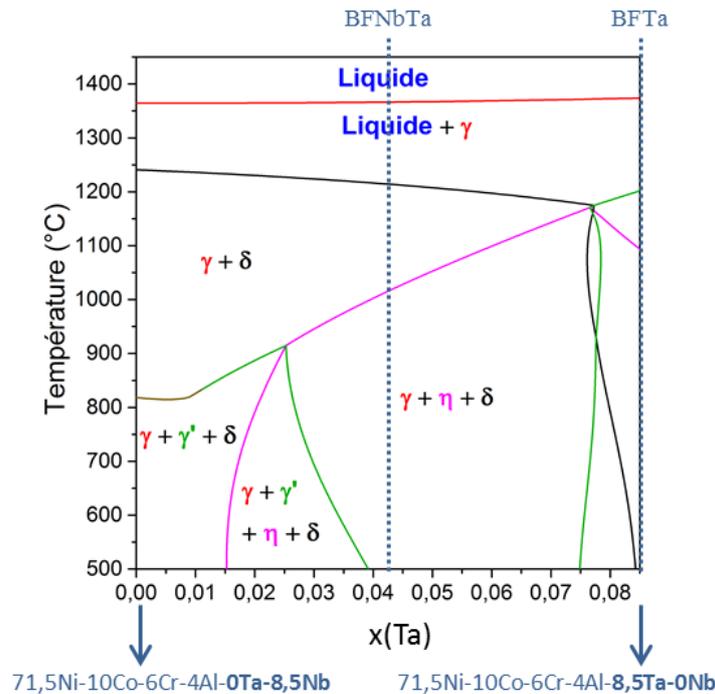


Figure 4-11 : Diagramme pseudo-binaire Ta-Nb basé sur la composition 71,5Ni-10Co-6Cr-4Al-0Ta-8,5Nb (% at.), calculé avec Thermo-Calc (TCNI7). Les compositions des alliages BFTa et BFNbTa sont indiquées en traits pointillés bleus.

#### 4.7. Influence d'autres éléments sur la nature et la composition des phases

D'autres éléments que ceux rencontrés dans cette étude peuvent également influencer la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  et les effets de certains de ces éléments ont déjà été étudiés dans la littérature.

Decker *et al.* [104] et Bouse [32], par exemple, avaient observé que le W ralentit la transformation  $\gamma' \rightarrow \eta$ . Tin *et al.* [43] avaient reporté que le Mo, le W et le Ti devaient avoir une influence sur la phase  $\delta$ , ce qui a été confirmé par Xie *et al.* [84], qui ont montré que le Mo et le W avaient tendance à légèrement augmenter la fraction volumique de phase  $\delta$  dans des alliages eutectiques  $\gamma/\gamma'-\delta$ .

D'après Bouse [32], augmenter la teneur en C dans l'alliage diminuerait l'occurrence de la phase  $\eta$ , en partie car le C capture les éléments  $\eta$ -gènes. Il a également observé que, même si les lattes ne contiennent pas une teneur remarquable en Si, Zr ou P, elles se forment tout de même dans des zones de l'alliage où les teneurs en ces trois éléments sont élevées. Donc la diminution de la concentration en ces trois éléments pourrait entraîner une diminution de la fraction volumique de phase  $\eta$  dans l'alliage.

## 4.8. Influence des éléments sur les températures de solvus des phases $\eta$ et $\delta$

En comparant les alliages BFTa et BFNbTa, on constate que la substitution de la moitié du Ta par du Nb dans la phase  $\eta$  de l'alliage BFTa diminue la température de solvus de cette phase de 40 °C (Tableau 3-15). On peut donc supposer qu'une teneur plus importante en Ta dans l'alliage aura tendance à augmenter la température de solvus de la phase  $\eta$ . Pourtant, c'est la phase  $\eta$  riche en Nb et en Al de l'alliage LCdM qui a la température de solvus la plus élevée, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que ce soit la phase  $\eta$  riche en Ta de l'alliage BFTa.

Pour les alliages dérivés du BFTa, même si les températures de solvus n'ont pas pu être mesurées, on note que le Cr a probablement pour effet d'augmenter la température de solvus de la phase  $\eta$ . En effet, l'alliage BFTa+MoCr est le seul de ces alliages où les précipités en forme de lattes, dont certains correspondent peut-être à la phase  $\eta$ , sont présents après un traitement à 1200 °C.

La température de solvus de la phase  $\eta$  est très dépendante de la composition de l'alliage. Il est difficile de déterminer la raison de la différence de température de solvus des phases  $\eta$  entre les différents alliages à l'échelle de la présente étude car trop de paramètres entrent en jeu. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour tenter de comprendre l'effet de chaque élément sur la température de solvus des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

## 4.9. Influence des éléments sur la précipitation discontinue

Le phénomène de précipitation discontinue a été observé principalement dans les alliages BFTa, BFNbTa et leurs dérivés. Il a été noté qu'elle peut s'étendre dans tout l'alliage. Ce phénomène est beaucoup moins évident dans l'alliage LCdM, même à basse température. Une précipitation discontinue aux joints de grains limitée a été observée après des traitements inférieurs à 900 °C, même pour des temps de traitements allant jusqu'à 48 h. Après un revenu à 950 °C pendant 8 h, la précipitation discontinue aux joints de grains reste peu développée par rapport aux alliages BFTa et BFNbTa mais la vitesse de diffusion dans le volume est déjà assez élevée pour activer la précipitation intragranulaire (Figure 4-12). Les caractéristiques de la précipitation de la phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM sont donc bien différentes de celles de la précipitation de la phase  $\eta$  dans les alliages BFTa et BFNbTa.

La précipitation discontinue se manifeste principalement dans des alliages formant des solutions solides étendues, susceptibles de se retrouver avec une sursaturation importante lors d'une baisse de température [108]. C'est peut-être en partie ce qui explique que la précipitation discontinue est presque absente dans l'alliage LCdM alors qu'elle tient une place importante à basse température dans les alliages BFTa et BFNbTa.

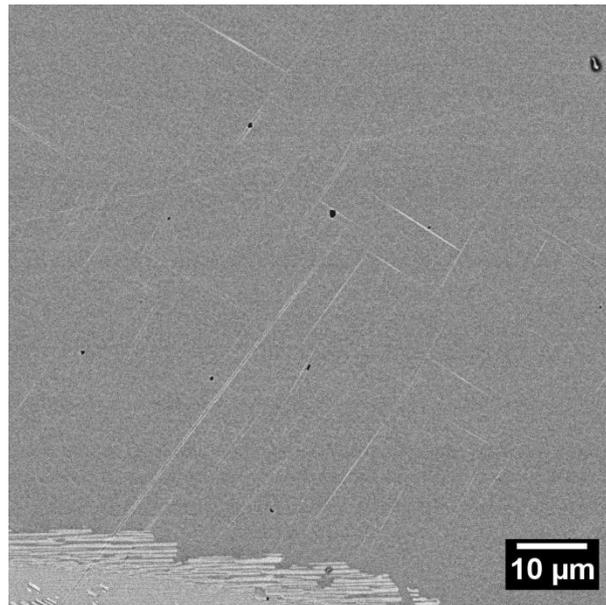


Figure 4-12 : Microstructure de l'alliage LCdM près un revenu à 950 °C / 8 h (MEB-BSE). Précipitation discontinue aux joints de grains en bas de l'image et début de précipitation de lattes en intragranulaire.

La composition de l'alliage a donc une influence majeure sur le mode de précipitation de la phase  $\eta$ . Il semblerait par exemple que les alliages riches en Ta favorisent une précipitation discontinue à basse température.

## 4.10. Comparaison avec les calculs thermodynamiques

### 4.10.1. Sous-estimation de la teneur en cobalt, en chrome et en molybdène dans les phases $\eta$ et $\delta$

Les comparaisons entre les compositions calculées et mesurées ont montré que les teneurs en Co et en Cr sont systématiquement sous-estimées par les calculs thermodynamiques dans la composition des phases  $\eta$  et  $\delta$ , la différence étant plus importante pour la phase  $\eta$ . La teneur en Mo est également sous-estimée mais dans une moindre mesure que celles en Co et en Cr.

D'après les analyses en EDS, le Co, connu pour se substituer au Ni, a une teneur plus élevée dans la phase  $\eta$  que dans la phase  $\delta$ . En ce qui concerne la teneur en Cr, elle est sous-estimée autant dans la phase  $\eta$  que dans la phase  $\delta$ . Le fait que cet élément se substitue au Ta, à l'Al, au Nb et au Ti peut expliquer qu'on le trouve en quantité plus importante dans la composition des phases  $\eta$  et  $\delta$  que ce qui était attendu. Antonov *et al.* [40] ont également observé que la teneur en Cr dans la phase  $\delta$  des alliages expérimentaux est toujours plus élevée que la teneur calculée par Thermo-Calc (base de données TCNI5).

### 4.10.2. Sous-estimation de la teneur en niobium dans la phase $\eta$

Pour les alliages LCdM et BFNbTa, les phases de type  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al) et  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb ont été prédites par les calculs thermodynamiques, avec des compositions différentes en fonction de l'alliage (Tableau 4-6). Néanmoins, les éléments majoritaires présents dans les phases  $\eta$  et  $\delta$  restent les mêmes, c'est-à-dire le

Ta et l'Al dans la phase  $\eta$  et le Nb dans la phase  $\delta$ . Le calcul prédit toujours une teneur très faible en Nb dans la phase  $\eta$ . Cette teneur est quasi nulle dans l'alliage LCdM, et elle ne s'élève qu'à 1,6 % at. dans la phase  $\eta$  de l'alliage BFNbTa.

Pour les alliages LCdM et BFNbTa, la phase  $\delta$  n'a pas été observée expérimentalement et la phase  $\eta$  observée a une composition riche en Nb, très différente de la composition prédite (Tableau 4-6). Dans le LCdM la phase  $\eta$  contient 7,6 % at. de Nb tandis que dans le BFNbTa elle en contient 5,7 % at., ce qui est largement supérieur aux teneurs prédites par les calculs thermodynamiques (0,7 et 1,6 % at. respectivement).

Antonov *et al.* [40] ont été confrontés à la même incohérence dans des alliages expérimentaux riches en Nb, dans lesquels seule une phase  $\delta$  riche en Nb est prédite, mais qui présentent, en plus, une phase  $\eta$  riche en Nb. La prédiction, à tort, de la phase  $\delta$  dans des alliages Ni-Cr-Al-Nb (avec une teneur entre 5 et 7 % at. en Al et entre 3 et 5 % at. en Nb) par Thermo-Calc (TTNI8) a également été relevée par Mignanelli *et al.* [109].

Tableau 4-6 : Composition atomique (% at.) mesurée (MET-EDS) et calculée (TCNI7) des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages LCdM et BFNbTa

Alliage	Phase	T (°C)	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Ta	Ti
LCdM	$\delta$ (calculée)	1000	70,4	4,1	0,7	0,8	17,5	2,9	3,6
	$\eta$ (calculée)	800	74,4	0,2	0,5	10,5	0,7	13,0	0,7
	$\eta$ (mesurée)	1170	65,1	9,6	3,1	8,1	7,6	3,1	3,4
BFNbTa	$\delta$ (calculée)	1100	71,8	3,5	0,3	1,0	14,1	9,3	0
	$\eta$ (calculée)	1000	74,9	0,3	0,3	9,7	1,6	13,2	0
	$\eta$ (mesurée)	1000	69,3	7	1,8	7	5,7	8,8	0

La bibliographie récente, couplée aux résultats expérimentaux obtenus sur les alliages LCdM et BFNbTa montrent que le Nb peut se retrouver dans la composition de la phase  $\eta$  en grande quantité, contrairement à ce qu'indique la base de données TCNI7 et à ce que l'on pouvait trouver dans la bibliographie il y a encore quelques années. C'est, par ailleurs, une des raisons qui sont à l'origine de l'erreur initiale sur la nature de la phase intergranulaire dans l'alliage ATI Allvac 718Plus : des précipités en forme de lattes riches en Nb étaient identifiés comme de la phase  $\delta$  [62], la phase  $\eta$  n'étant à l'époque bien connue dans les superalliages base nickel que pour la composition Ni<sub>3</sub>Ti [1]. Le fait que la phase  $\eta$  dans les superalliages puisse avoir une teneur importante en Nb n'est apparu que récemment [3], [9],[62].

Van Vucht [77] en 1966 puis Durand-Charre [8] en 1998 avaient pourtant observé que le Nb a une solubilité non négligeable dans la phase  $\eta$ , ce qui n'est pas pris en compte dans la base de données TCNI7 utilisée pour les calculs thermodynamiques. Cependant, si la teneur en Nb est plus élevée, la phase précipitée sera orthorhombique. Van Vucht a par exemple trouvé une phase de composition Ni<sub>3</sub>(Ti<sub>0,25</sub>Nb<sub>0,75</sub>) et de structure cristalline orthorhombique. En 2005, avec la découverte de la phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Nb) dans l'alliage 718Plus, Xie *et al.* [61] ont indiqué que la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb dans l'alliage Inconel 718 se forme grâce à la haute teneur en Nb (5,4-5,5 % wt.) et le faible ratio (Al+Ti)/Nb (= 0,7 dans l'Inconel 718). Quand la valeur de Al+Ti+Nb est haute (= 7-7,5 % wt.) et que le ratio (Al+Ti)/Nb augmente (jusqu'à environ 1,1-1,3), d'autres phases de type Ni<sub>3</sub>M peuvent se former, comme la phase  $\eta$  dans l'alliage ATI Allvac 718Plus.

Cette solubilité trop faible du Nb dans la phase  $\eta$  est responsable de l'incohérence entre expérimentations et calculs thermodynamiques sur la nature de la phase précipitée et sa composition dans un certain nombre d'alliages. Cela entraîne d'autres désaccords, notamment une sous-estimation de la température de solvus et de la fraction volumique à l'équilibre de la phase  $\eta$  riche en Nb.

#### 4.10.2.1. Effet sur la température de solvus

En ce qui concerne la phase  $\eta$ , sa température de solvus est systématiquement sous-estimée par les calculs thermodynamiques (Tableau 3-15). La sous-estimation la moins importante concerne le seul alliage sans Nb, l'alliage BFTa, où la température de solvus est sous-estimée de 55 °C. En revanche, pour les trois autres alliages, dans lesquels la teneur en Nb est largement sous-estimée dans la composition de la phase  $\eta$  (Tableau 3-11), les températures de solvus sont sous-estimées d'au moins 100 °C, voir 315 °C pour l'alliage LCdM. Ce phénomène est la conséquence directe de la sous-estimation de la teneur en Nb dans la phase  $\eta$ .

Tableau 4-7: Température de solvus calculée (Thermo-Calc – TCNI7) et mesurée des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les alliages LCdM, VCdM, BFTa, BFNbTa et Alloy E brevet

Alliage	Phase identifiée	Température de solvus (°C)	
		Calculée	Mesurée
LCdM	$\eta$	900 ( $\eta$ ) 1200 ( $\delta$ )	1215 $\pm$ 5
BFTa	$\eta$	1100 ( $\eta$ )	1155 $\pm$ 5
BFNbTa	$\eta$	1010 ( $\eta$ ) 1210 ( $\delta$ )	1115 $\pm$ 5
Alloy E brevet	$\eta$	1008 ( $\eta$ )	1155 $\pm$ 5

#### 4.10.2.2. Effet sur la fraction volumique

Pour comparer les résultats expérimentaux aux calculs thermodynamiques, l'évolution de la fraction volumique dans l'alliage LCdM a été recalculée avec Thermo-Calc en rejetant la phase  $\delta$  (Figure 4-13), car elle n'apparaît pas dans l'alliage expérimental. La suppression de la phase  $\delta$  entraîne une augmentation de la fraction volumique et des températures de solvus des phases  $\gamma'$  et  $\eta$  et l'apparition, à basse température, de la phase  $\gamma''$ . L'augmentation de la fraction volumique de la phase  $\eta$  n'est cependant pas très importante contrairement à ce qui était attendu, conséquence toujours de la faible solubilité du Nb dans la phase  $\eta$  dans la base de données thermodynamiques. La suppression de la phase  $\delta$  libère du Nb qui ne peut donc pas se retrouver dans la phase  $\eta$  d'après la base de données TCNI7.

La fraction volumique de phase  $\eta$  à l'équilibre mesurée dans l'alliage LCdM est comparée à celle obtenue par calculs thermodynamiques réalisés en imposant la suppression de la phase  $\delta$  (Figure 4-14). La fraction volumique calculée atteint au plus 10 % pour des températures inférieures à 700 °C. Pourtant, les mesures par DRX ont montré que la fraction volumique pouvait atteindre des valeurs avoisinant les 40 % pour des températures inférieures à 1050 °C. La fraction volumique de phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM, ainsi que sa température de solvus, sont donc largement sous-estimées par les calculs thermodynamiques. Même si, dans le calcul thermodynamique de l'alliage LCdM (sans rejet de la phase  $\delta$ ), on additionne les fractions volumiques des phases  $\eta$  et  $\delta$ , la fraction serait d'environ 25 % au maximum, ce qui reste bien inférieure à la fraction volumique mesurée.

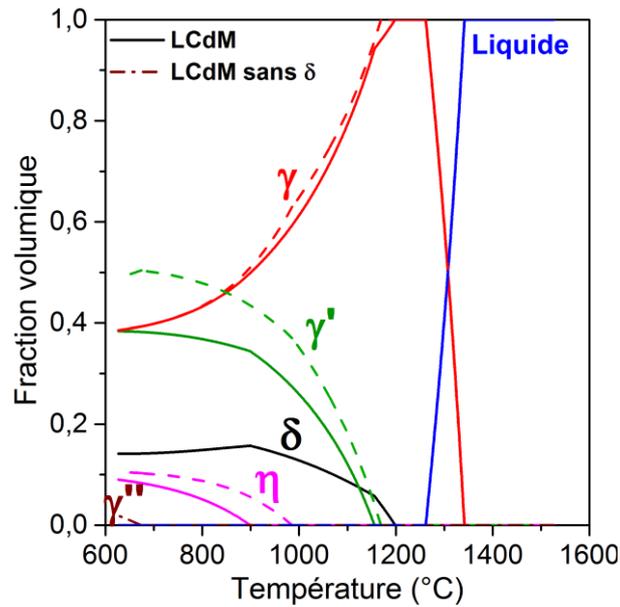


Figure 4-13 : Fraction volumique des phases à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage LCdM (traits pleins). Le calcul réalisé en rejetant la phase  $\delta$  est tracé en traits interrompus. (ThermoCalc – TCNI7)

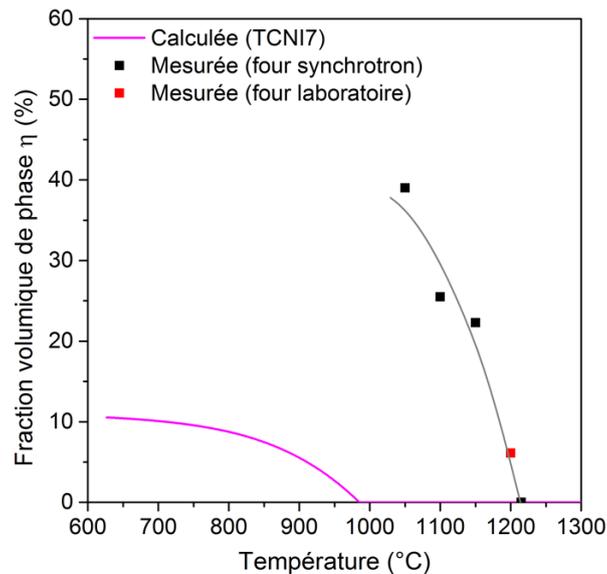


Figure 4-14 : Comparaison entre la fraction volumique de phase  $\eta$  à l'équilibre calculée (ThermoCalc – TCNI7, rejet de la phase  $\delta$ ) et mesurée dans l'alliage LCdM

Dans le cas d'un alliage pour lequel les calculs thermodynamiques sont assez proches des résultats expérimentaux en ce qui concerne la nature, la composition et la température de solvus des phases précipitées, la fraction volumique de phase  $\delta$  à l'équilibre mesurée dans l'alliage VCdM est comparée à celle obtenue par calculs thermodynamiques (Figure 4-15). On constate qu'à 1245 °C, les calculs thermodynamiques sont parfaitement en accord avec les mesures expérimentales, mais à partir de la rupture de pente de la courbe, en-dessous de 1160 °C environ, les prédictions sous-estiment la fraction volumique, au moins jusqu'à 1000 °C. Il est possible que les fractions volumiques calculées et mesurées se rejoignent à nouveau en-dessous de 700 °C environ. Il semblerait qu'en dessous de 1160 °C, si la courbe conservait l'allure qu'elle présente à plus haute température, l'évolution de la fraction volumique calculée suivrait parfaitement les mesures expérimentales des fractions volumiques.

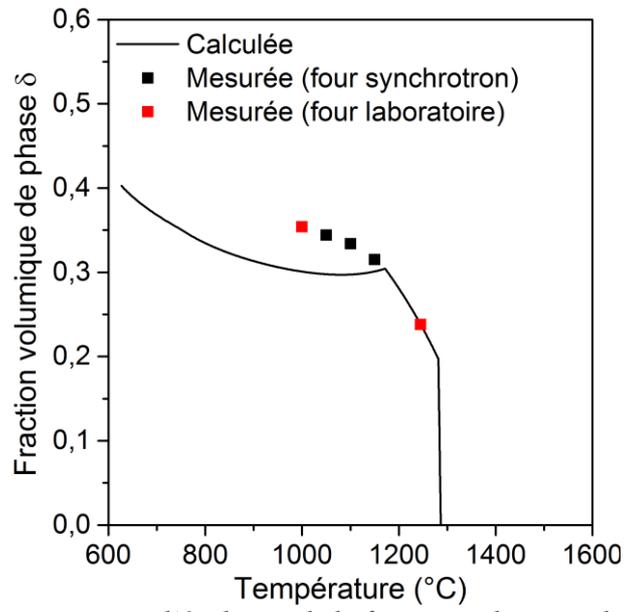


Figure 4-15 : Comparaison entre l'évolution de la fraction volumique de phase  $\delta$  à l'équilibre calculée (Thermo-Calc – TCNI7) et mesurée dans l'alliage VCdM

## 4.11. Conclusion du chapitre

Les résultats obtenus dans le chapitre 3 ont permis de discuter l'influence de la composition chimique des superalliages base nickel sur la nature, la composition et la température de solvus des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Les critères en composition qui avaient été proposés par Antonov *et al.* [40] pour la stabilité en composition des phases  $\eta$  et  $\delta$  ont pu être vérifiés avec les alliages de cette étude. Le premier critère, qui annonce la présence ou l'absence des phases  $\eta/\delta$  en fonction du ratio  $Al/(Nb+Ta+Ti)=0,85$  (Figure 4-16), est valide pour tous les alliages étudiés, sauf pour l'Alloy E brevet qui se place dans la zone  $\gamma-\gamma'$  et qui présente quand même la précipitation de la phase  $\eta$ . Notons néanmoins que la composition de l'Alloy E brevet est assez proche de la limite entre les domaines  $\gamma-\gamma'$  et  $\gamma-\gamma'-\eta/\delta$  et la fraction volumique de phase  $\eta$  observée dans l'Alloy E brevet reste assez faible. Ce critère en composition est donc un bon indicateur de la présence de  $\eta$  ou  $\delta$ , mais il faut rester prudent avec les alliages se situant à la limite entre les deux domaines.

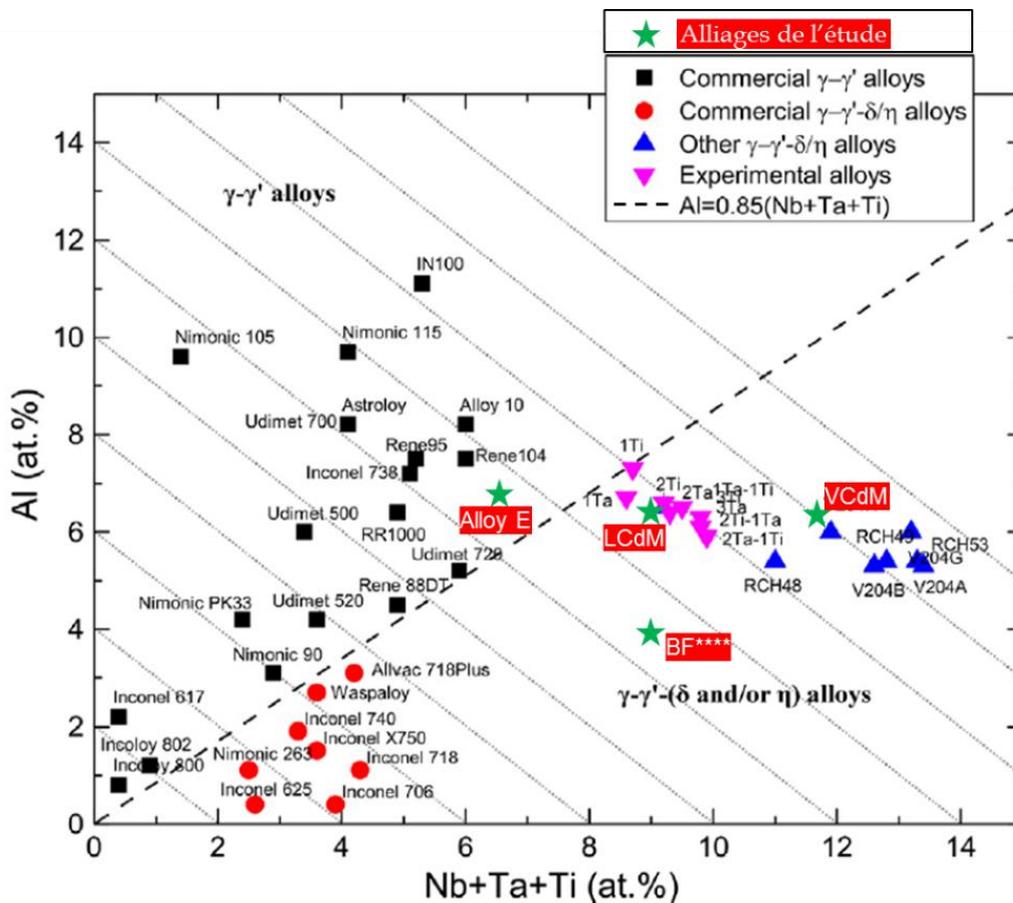


Figure 4-16 : Phases attendues dans les superalliages base nickel, en fonction du ratio  $Al/(Nb+Ta+Ti)=0,85$  (en trait pointillé) qui détermine la limite entre le domaine  $\gamma-\gamma'$  et le domaine  $\gamma-\gamma'-\eta/\delta$  [40]

Le deuxième critère, qui annonce la nature ( $\eta$  ou  $\delta$ ) de la phase précipitée grâce au ratio  $(Nb+Ta)/(Al+Ti)=1$  (Figure 4-17), semble fiable pour tous les alliages qui ont une teneur relativement faible en Ta ( $< 1,5$  % at.), donc pour l'Alloy E brevet, le LCdM et le VCdM, mais ne prédit pas correctement la phase précipitée pour les alliages à haute teneur en Ta que sont le BFTa et le BFNbTa et tous leurs alliages dérivés où  $Ta > 4,25$  % at. En effet, le rapport  $(Nb+Ta)/(Al+Ti)$  est le même pour toute cette série d'alliages, mais la structure cristallographique des phases oscille entre  $\eta$  et  $\delta$ , ce qui implique que le seul ratio  $(Nb+Ta)/(Al+Ti)$  n'est pas suffisant pour prédire la nature des phases dans

ces alliages à haute teneur en Ta. Tout d'abord, ce second critère n'est peut-être pas adapté pour ce genre d'alliages et les ratios Al/Ta et Nb/Ta doivent être pris en compte. Ensuite, il faut également prendre en compte les autres éléments, qui ont aussi une influence sur la nature des phases précipitées, comme, en particulier, le Fe, dont le rôle de stabilisateur de la phase  $\delta$  est évident au vu des résultats de cette étude.

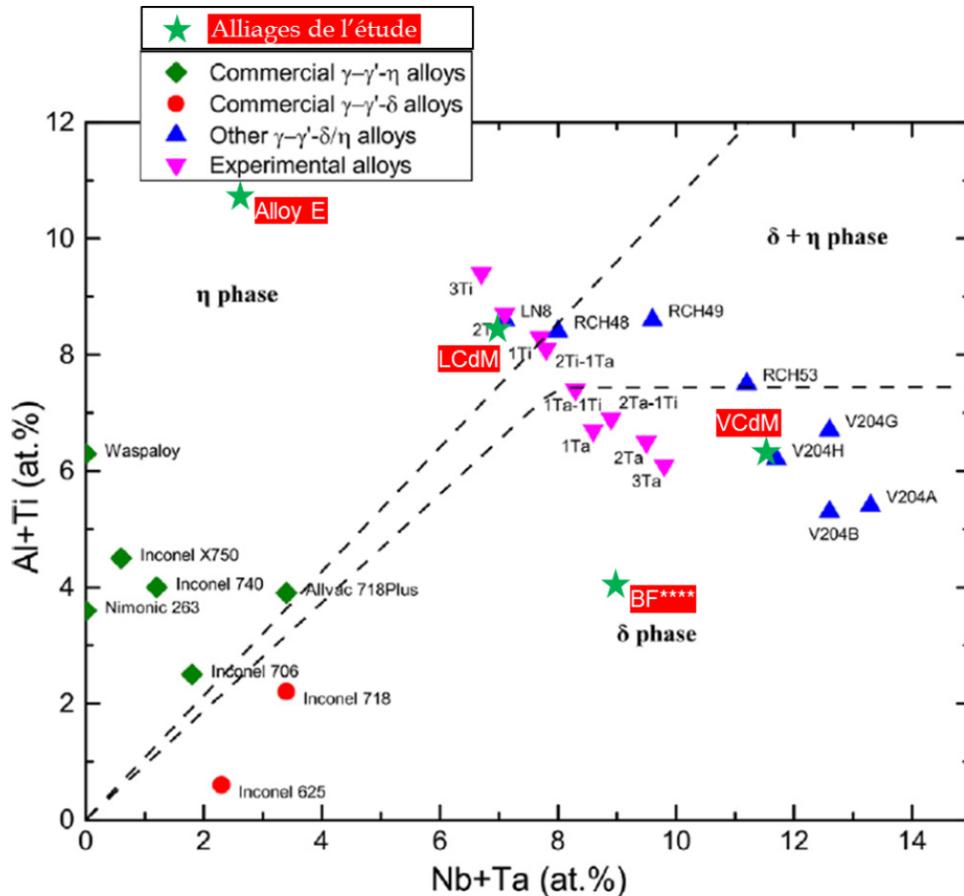


Figure 4-17 : Phase(s) attendue(s) dans les superalliages base nickel, en fonction du ratio  $(Nb+Ta)/(Al+Ti)$  (en trait pointillé) qui détermine la limite entre les domaines  $\eta$ ,  $\delta$  et  $\eta + \delta$  [40]

Le Tableau 4-8 récapitule, pour chaque élément, les informations, relatives à leur effet sur les phases  $\eta$  et  $\delta$ . Le symbole « - » signifie qu'aucun résultat concret n'a pu être établi sur la base des alliages de l'étude et des moyens expérimentaux utilisés.

Même si les températures de solvus n'ont pas pu être mesurées pour tous les alliages, quelques conclusions ont déjà pu être établies. L'augmentation de la teneur en Ta dans la phase  $\eta$  de l'alliage BFNbTa augmente la température de solvus de cette phase.

La phase  $\eta$  qui a la température de solvus la plus élevée est celle de l'alliage LCdM (mis à part les alliages dérivés du BFTa et du BFNbTa, pour lesquels les mesures de température de solvus n'ont pas pu être faites), elle s'élève à  $1215 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il est certain que d'autres éléments que Nb, Ta, Ti ou Al ont une influence sur la température de solvus de la phase  $\eta$  au vu des différentes températures relevées dans les alliages de la présente étude. Il est cependant difficile, dans la présente étude, de déterminer la raison de la différence de température de solvus de la phase  $\eta$  entre les différents alliages car trop de paramètres entrent en jeu.

Le mode de précipitation de la phase  $\eta$  dans l'alliage LCdM est très différent de celui des alliages BFTa et BFNbTa et leurs dérivés. Le mécanisme de précipitation discontinue est en effet favorisé dans les alliages à haute teneur en Ta.

Tableau 4-8 : Récapitulatif de l'effet de différents éléments sur les phases  $\eta$  et  $\delta$

Élément	Quelle phase est favorisée ?	Effet sur la fraction volumique des phases $\eta$ / $\delta$ ?	Dans $\eta$ -Ni <sub>3</sub> Ti / $\delta$ -Ni <sub>3</sub> Nb	
			En substitution de Ni ou de Ti/Nb?	Concentration ?
Ta	Dépend des autres éléments	↑↑	Ti/Nb	$\delta$ : élevée $\eta$ : élevée
Nb	$\delta$	↑↑	Ti/Nb	$\delta$ : élevée $\eta$ : moyenne
Al	$\eta$	-	Ti/Nb	$\delta$ : faible/nulle $\eta$ : moyenne
Hf	$\eta$	↑	-	$\eta$ : limitée par la faible teneur en Hf dans l'alliage
Mo	-	↑*	Ni (ou Nb dans $\delta$ )	$\delta$ : faible ( $> \eta$ ) $\eta$ : faible
Co	$\eta$	-	Ni	$\delta$ : élevée ( $< \eta$ ) $\eta$ : élevée
Cr	$\delta$	↑↑ (+ épaissement des lattes)	Ni et Ti/Nb	$\delta$ : moyenne ( $< \eta$ ) $\eta$ : moyenne
Fe	$\delta$ (et $\gamma''$ )	-	Ni	$\delta$ : moyenne

\* Des recherches complémentaires sont nécessaires pour confirmer ces résultats.

La comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs thermodynamiques a montré qu'il existait de nombreuses insuffisances dans les bases de données thermodynamiques (TCNI7 dans le cas de la présente étude) en ce qui concerne la nature et la composition des phases précipitées, mais également les températures de solvus et de fraction volumique.

Les incohérences les plus importantes entre les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux sont les suivantes :

- Sous-estimation de la teneur en Cr et en Co dans les phases  $\eta$  et  $\delta$ . Les bases de données prédisent une teneur assez faible de ces deux éléments, mais les résultats expérimentaux indiquent le contraire.
- Sous-estimation de la teneur en Nb de la phase  $\eta$ . La solubilité du Nb dans la phase  $\eta$  dans la base de données est très faible par rapport à la réalité, entraînant une mauvaise prédiction des phases en présence dans les alliages à teneur modérée en Nb comme les alliages LCdM et BFNbTa par exemple. Dans un alliage à teneur élevée en Nb, le problème ne se pose pas car la phase  $\delta$  sera en effet favorisée, mais dans des alliages à teneur modérée en Nb, la phase  $\delta$  sera encore prédite alors que c'est la phase  $\eta$ , riche en Nb, qui précipitera. Cette incohérence entre calculs thermodynamiques et expérimentations entraîne également une sous-estimation de la température de solvus et de la fraction volumique à l'équilibre de la phase  $\eta$  riche en Nb.
- Les calculs thermodynamiques considèrent les éléments Co et Fe comme ayant une influence assez similaire sur les phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les superalliages base nickel, ce qui est très éloigné de la réalité. En effet, le Co semble plutôt favoriser la précipitation de la phase  $\eta$  alors que le Fe favorise clairement la phase  $\delta$ .

Il existe cependant des points sur lesquels les calculs thermodynamiques donnent une tendance en accord avec les observations expérimentales :

- Le Cr favorise les phases  $\eta$  et  $\delta$ , avec une préférence pour la phase  $\delta$ .
- Dans les alliages à haute teneur en Nb ou à haute teneur en Ta dans lesquels ne précipite que la phase  $\delta$  (par exemple les alliages VCdM et BFTa+MoCrFe) les calculs thermodynamiques sont cohérents avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne la précipitation de la phase  $\delta$  et sa composition. La température de solvus et la fraction volumique à l'équilibre de cette phase dans ce type d'alliages sont également bien modélisées.

- La stabilisation de la phase  $\eta$  avec la diminution du ratio Nb/Ta (% at.) dans un alliage contenant une teneur moyenne en Al (autour de 4 % at.).
- La stabilisation de la phase  $\eta$  avec la diminution du ratio Al/Ta (% at.) dans un alliage ne contenant pas de Nb, puis la stabilisation de la phase  $\delta$  lorsque ce ratio devient inférieur à 0,5.



# **Conclusions et perspectives**

Afin d'envisager l'utilisation des phases  $\eta$  et  $\delta$  pour des superalliages polycristallins hautes températures, l'objectif principal de cette étude est de compléter les connaissances sur la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  ainsi que de développer une méthodologie pour les identifier et donc les différencier par diffraction électronique en MET ou en DRX. Pour cela onze compositions d'alliages expérimentaux ont été proposées et élaborées par VIM. Les concentrations en Ta et en Nb dans ces alliages ont été augmentées par rapport aux alliages à base nickel conventionnels pour favoriser la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Le choix des compositions des alliages expérimentaux s'est basé à la fois sur les données disponibles dans la littérature et sur les calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel Thermo-Calc, combiné à la base de données TCNI7. Ainsi, les résultats expérimentaux ont permis d'apprécier la qualité de la base TCNI7 quant à la description des phases  $\eta$  et  $\delta$  et de proposer des voies d'amélioration. Les critères en composition de la bibliographie pour la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$  ont également été discutés.

Tout d'abord, les alliages LCdM et VCdM ont permis de comparer les phases  $\eta$  et  $\delta$  en diffraction électronique et en DRX afin de pouvoir plus facilement différencier ces deux phases dans les autres alliages de l'étude. Il est en effet impossible de les différencier par une simple observation de la morphologie en MEB. De même, par diffraction électronique, il est nécessaire de construire une projection stéréographique car les deux phases ne sont pas différenciables par une simple mesure des distances interréticulaires sur les clichés de diffraction. Il existe cependant certains clichés qui peuvent aider à différencier les phases car la phase  $\eta$  présente des rangées supplémentaires par rapport à la phase  $\delta$ . Il s'agit par exemple des clichés d'axes de zone  $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma$  et donc d'axes de zone  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\eta$  ou  $[100]_\delta$ . En DRX, les positions des raies des phases  $\eta$  et  $\delta$  sont proches. Il existe cependant des différences dans les spectres qui permettent de distinguer ces deux phases si elles sont en fraction volumique suffisamment importante pour distinguer tous les pics du spectre. Par exemple, la phase  $\delta$  présente deux raies distinctes dans certains domaines angulaires (entre  $2\theta = 3,20$  et  $3,25^\circ$  par exemple) où la phase  $\eta$  n'en présente qu'une.

Les analyses en diffraction électronique et en DRX, corrélées aux mesures de composition en MET-EDS ont permis de définir la nature et la composition des phases précipitées dans tous les alliages de l'étude. Ces résultats expérimentaux ont mené à plusieurs conclusions sur l'influence de la composition chimique de l'alliage sur la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$ . Les deux critères en composition les plus avancés qui ont été publiés [40], ont été discutés. Le premier critère permet d'assurer que les phases  $\eta$  et/ou  $\delta$  précipiteront dans l'alliage si le ratio  $Al/(Nb+Ta+Ti)$  (% at.) est inférieur à 0,85. Ce critère s'est avéré valide pour tous les alliages de la présente étude, sauf l'Alloy E brevet dont le ratio est supérieur mais très proche du seuil 0,85, qui donc ne prévoit pas la formation des phases  $\eta$  et/ou  $\delta$  tandis que la phase  $\eta$  a été observée expérimentalement. Le deuxième critère assure la précipitation de la phase  $\eta$  si le ratio  $(Nb+Ta)/(Al+Ti)$  est inférieur à 1, la précipitation de la phase  $\delta$  s'il est supérieur à 1 et la présence des deux phases simultanément si il est proche de 1. Ce critère, contrairement au premier, n'a pas été validé par les résultats expérimentaux de la présente étude (Tableau 4-9). En effet, alors que ce critère prédit l'apparition de la phase  $\delta$  dans les alliages BFTa, BFNbTa et leurs dérivés, les résultats ont montré que la phase précipitée peut être soit  $\eta$ , soit  $\delta$  suivant la nature (et sans doute la concentration) des éléments d'addition Mo, Cr, Co et Fe présents dans l'alliage. Les concentrations en éléments Nb, Ta, Al et Ti, seules, ne sont donc pas suffisantes pour déterminer laquelle des phases  $\eta$  ou  $\delta$  précipitera dans des alliages à haute teneur en Ta : il est nécessaire de prendre en compte les concentrations d'autres éléments comme, par exemple, le Cr ou le Fe, et il faut également tenir compte des ratios  $Al/Ta$  et  $Nb/Ta$ . En revanche, ce critère semble adapté à des alliages à haute teneur en Nb.

Cette étude a montré que le Ta, en forte concentration, est un élément qui peut stabiliser les phases  $\eta$  ou  $\delta$  en fonction des autres éléments présents dans la composition de l'alliage, notamment en présence d'une teneur relativement élevée en Al par exemple. Le Nb, en forte concentration, stabilise préférentiellement la phase  $\delta$ . D'autres éléments ont également une influence importante sur la nature des phases précipitées comme le Hf et le Co, qui semblent plutôt stabiliser la phase  $\eta$ , ou encore le Cr et le Fe, qui stabilisent la phase  $\delta$ .

Tableau 4-9 : Récapitulatif sur la comparaison des résultats du deuxième critère en composition [40] avec ceux issus de l'expérience (nature des phases précipitées)

Alliage	Accord entre le deuxième critère et les résultats expérimentaux
Alloy E brevet	Oui
LCdM	Oui
VCdM	Oui
BFTa	Non
BFNbTa	Non
BFTa+Mo	Non
BFTa+MoCr	~ Oui
BFTa+MoCrCo	Non
BFTa+MoCrFe	Oui
BFNbTa+MoCrCo	~ Oui

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X haute énergie au synchrotron, combinés à des traitements isothermes réalisés par la suite au Centre des Matériaux, ont permis de définir les températures de solvus des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans certains alliages de l'étude. Les températures de solvus sont très variables en fonction de la composition de l'alliage. Il est donc difficile, à l'échelle de cette étude, de déterminer l'influence de chaque élément. En revanche, il a été observé que le Nb en substitution du Ta dans la phase  $\eta$  de l'alliage BFTa diminue la température de solvus de cette phase. Il est possible que l'augmentation de la concentration en Cr élève également la température de solvus de la phase  $\eta$ .

Le suivi de l'évolution de la fraction volumique des phases  $\eta$  ou  $\delta$  dans les alliages LCdM et VCdM pendant des maintiens isothermes à différentes températures a donné des courbes typiques d'un mécanisme de précipitation contrôlé par la diffusion. Ces expériences permettent de vérifier si les fractions volumiques à l'équilibre sont effectivement atteintes, afin de les comparer aux fractions volumiques à l'équilibre calculées avec le logiciel Thermo-Calc (TCNI7).

La comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs thermodynamiques (Thermo-Calc – TCNI7) a montré qu'il existait des imprécisions dans cette base de données thermodynamiques en ce qui concerne la nature des phases précipitées, de composition, de température de solvus et de fraction volumique de ces phases. Le Tableau 4-10 regroupe les conclusions des comparaisons entre résultats expérimentaux et calculs pour tous les alliages de la présente étude. Il est important de noter que les teneurs en Cr et en Co dans la composition des phases  $\eta$  et  $\delta$  sont systématiquement sous-estimées par les calculs. Les imprécisions concernant ces deux éléments ne sont donc pas prises en compte dans la colonne de ce tableau concernant la composition des phases. Seules les teneurs en Al, Ti, Ta et Nb ont été prises en compte dans ce récapitulatif.

Le fait que la base de données TCNI7 prédit une solubilité faible du Nb dans la phase  $\eta$  entraîne de nombreux désaccords avec les résultats expérimentaux, en commençant par une mauvaise prédiction des phases précipitées (nature et composition) dans les alliages à teneur modérée en Nb comme le LCdM ou le BFNbTa par exemple (prédictions des phases  $\eta$  et  $\delta$  au lieu de la phase  $\eta$  seule), mais aussi une sous-estimation de la température de solvus et de la fraction volumique à l'équilibre de la phase  $\eta$ . Les calculs thermodynamiques considèrent que les éléments Co et Fe ont une influence assez similaire sur les phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les superalliages base nickel, ce qui n'est pas en accord avec les résultats de la présente étude, qui montrent que le Co stabilise la phase  $\eta$  et le Fe stabilise la phase  $\delta$ . Cette incohérence entraîne une mauvaise prédiction de la nature des phases dans les alliages BFTa+MoCrCo et BFTa+MoCrFe. La température de solvus de la phase  $\eta$  est systématiquement sous-estimée par les calculs thermodynamiques, tandis que celle de la phase  $\delta$  est plutôt bien prédite, comme on a pu le vérifier dans les alliages VCdM et BFTa+MoCr.

Il existe cependant des points sur lesquels les calculs thermodynamiques donnent une tendance en accord avec les observations expérimentales, notamment en ce qui concerne la précipitation de la

phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb dans des alliages à haute teneur en Nb par exemple, comme dans le VCdM. La phase  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Ta,Al) dans des alliages sans Nb est également bien définie dans les bases de données en matière de cristallographie et de composition chimique. L'effet de certains éléments sur la précipitation des phases  $\eta$  et  $\delta$  est également bien décrit, comme celui du Cr qui favorise la phase  $\delta$  à haute température par exemple. La diminution du ratio Nb/Ta (% at.) qui stabilise la phase  $\eta$  dans un alliage à teneur moyenne en Al (~ 4 % at.) est bien prédite, ainsi que la diminution du ratio Al/Ta (% at.) dans un alliage ne contenant pas de Nb qui stabilise la phase  $\eta$ , puis stabilise la phase  $\delta$  lorsque ce ratio devient inférieur à une valeur seuil (valeur qui n'a pas pu être définie dans la présente étude car trop dépendante de la composition globale de l'alliage). Il est également important de noter que l'évolution de la fraction volumique de la phase  $\delta$  dans l'alliage VCdM est bien prédite par les calculs thermodynamiques.

Tableau 4-10 : Récapitulatif sur la comparaison des résultats des calculs thermodynamiques (Thermo-Calc – TCNI7) avec ceux issus de l'expérience (nature, composition, température de solvus et fraction volumique à l'équilibre des phases précipitées)

Alliage	Accord entre calculs thermodynamiques et résultats expérimentaux			
	Nature des phases précipitées	Composition des phases précipitées	Température de solvus	Fraction volumique à l'équilibre
Alloy E brevet	Oui	Non	Non (sous-estimation)	-
Alloy E modèle	Non	-	-	-
LCdM	Non	Non	Non (sous-estimation)	Non (sous-estimation)
VCdM	Oui	Oui	Oui	Oui
BFTa	Oui	Oui	Non (sous-estimation)	-
BFNbTa	Non	Non	Non (sous-estimation)	-
BFTa+Mo	Non	Oui	-	-
BFTa+MoCr	Oui	~ Oui	~ Oui	-
BFTa+MoCrCo	Non	Oui (pour $\eta$ )	-	-
BFTa+MoCrFe	Non	Oui (pour $\delta$ )	-	-
BFNbTa+MoCrCo	Oui	Non	-	-

Ces travaux ont donc permis d'accroître les connaissances sur la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans les superalliages base nickel afin d'améliorer les critères existant dans la littérature. Les résultats obtenus dans cette étude pourront également servir à améliorer les bases de données thermodynamiques afin de rendre plus fiables les calculs thermodynamiques réalisés sur les alliages susceptibles de contenir des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Cependant, la stabilité de ces phases est complexe et des études complémentaires doivent être entreprises pour améliorer leur compréhension et affiner les bases de données afin que ce type de phases puissent être éventuellement utilisé dans de futurs superalliages base nickel.

Il s'agirait tout d'abord de compléter les informations sur la stabilité en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  de la présente étude en précisant les températures de solvus de ces phases dans tous les alliages étudiés, mais également en faisant une étude plus approfondie des fractions volumiques à l'équilibre. Pour cela, de nouvelles expériences en DRX pourraient être envisagées, maintenant que la méthodologie est mise en place et que les différents obstacles susceptibles d'être rencontrés sont connus.

Toutes les phases rencontrées dans la présente étude pourraient avoir un intérêt majeur pour les futurs superalliages base nickel. Le choix de la phase durcissante dépendra en partie de sa stabilité au cours de temps d'exposition longs, aux températures de service des disques de turbine. Par exemple, à des températures entre 700 et 800 °C, une précipitation discontinue de lattes épaisses se produit dans les alliages BFTa et BFNbTa, qui s'étend vers le cœur du grain au cours du traitement thermique, tandis que ce type de précipitation reste cantonné autour des joints de grains dans l'alliage LCdM.

Ensuite, il serait essentiel de comprendre le rôle de chaque élément sur la stabilité en température des phases  $\eta$  et  $\delta$  (pour comprendre par exemple pourquoi la phase  $\eta$  de l'alliage LCdM est celle qui a la cinétique de précipitation la plus rapide et la température de solvus la plus élevée). Connaître les éléments clés de la stabilité de ce type de phase permettrait de mieux maîtriser leur précipitation dans les superalliages base nickel. Pour cela, de nouvelles compositions pourrait être élaborées afin d'étudier l'effet d'autres éléments, comme le W ou le C, mais également d'affiner les connaissances sur l'influence des éléments pris en compte dans la présente étude, comme le Mo, le Hf, le Cr... Ces éléments pourraient avoir une importance considérable pour le design de nouveaux alliages à microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\eta/\delta$ .

Une étude approfondie sur le comportement de ces phases, ou plus précisément de la distribution de précipités de ces phases dans un alliage, face, en particulier au cisaillement au cours de la déformation plastique à haute température de l'alliage, permettrait d'anticiper le potentiel de ces phases dans le durcissement des futurs superalliages. Il s'agirait alors d'étudier par MET les mécanismes de cisaillement d'alliages présentant une distribution de précipités de phase  $\eta$  ou  $\delta$  de manière à déterminer les modes de durcissement qu'offrent les structures de ces phases en fonction des contraintes et des températures représentatives des conditions de services envisagées pour les futurs superalliages



# Bibliographie

- [1] I. Augustins-Lecallier, « Conception de nouveaux superalliages MdP base nickel pour disques de turbines », Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
- [2] R. C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2008.
- [3] M. Revaud, « Optimisation métallurgique du superalliage à base de Nickel 718Plus », Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [4] A. K. Jena et M. C. Chaturvedi, « The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys », *Journal of Materials Science*, vol. 19, n° 10, p. 3121-3139, oct. 1984.
- [5] D. Locq, M. Marty, et P. Caron, « Optimisation of the mechanical properties of a new PM superalloy for disk applications », in *Superalloys 2000*, 2000, p. 395-403.
- [6] C. T. Sims, N. S. Stoloff, et W. C. Hagel, *Superalloys II*. Wiley, 1987.
- [7] D. M. Collins, D. J. Crudden, E. Alabort, T. Connolley, et R. C. Reed, « Time-resolved synchrotron diffractometry of phase transformations in high strength nickel-based superalloys », *Acta Materialia*, vol. 94, p. 244-256, août 2015.
- [8] M. Durand-Charre, *The Microstructure of Superalloys*. CRC Press, 1998.
- [9] K. Tomihisa, Y. Kaneno, et T. Takasugi, « Phase relation and microstructure in Ni<sub>3</sub>Al–Ni<sub>3</sub>Ti–Ni<sub>3</sub>Nb pseudo-ternary alloy system », *Intermetallics*, vol. 10, n° 3, p. 247-254, mars 2002.
- [10] T. Grosdidier, A. Hazotte, et A. Simon, « Precipitation and dissolution processes in  $\gamma/\gamma'$  single crystal nickel-based superalloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 256, n° 1–2, p. 183-196, nov. 1998.
- [11] B. Paintendre, « Influence de la composition sur la constitution et les propriétés mécaniques de superalliages base nickel produits par la métallurgie des poudres », Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1986.
- [12] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, et S. Banerjee, « Precipitation of the  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb phase in two nickel base superalloys », *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, n° 3, p. 453-465, mars 1988.
- [13] A. Royer et M. Gantois, « Mécanismes de précipitation et de déformation plastique d'alliages nickel-chrome durcis par précipitation par le niobium et le tantale », *Les mémoires scientifiques de la revue de métallurgie*, 1971.
- [14] X. Gao, R. Hu, et G. Luo, « The effect of Ti on precipitation of fully coherent DO<sub>22</sub> superlattice in an Ni-Cr-W-based superalloy », *Scripta Materialia*, vol. 134, p. 15-19, juin 2017.
- [15] M. Gao, D. G. Harlow, R. P. Wei, et S. Chen, « Preferential coarsening of  $\gamma''$  precipitates in INCONEL 718 during creep », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, n° 11, p. 3391-3398, nov. 1996.
- [16] R. Cozar et A. Pineau, « Morphology of  $\gamma'$  and  $\gamma''$  precipitates and thermal stability of inconel 718 type alloys », *Metallurgical Transactions*, vol. 4, n° 1, p. 47-59, janv. 1973.
- [17] P. M. Mignanelli *et al.*, « Gamma-gamma prime-gamma double prime dual-superlattice superalloys », *Scripta Materialia*, vol. 136, p. 136-140, juill. 2017.
- [18] X. Xie *et al.*, « The Effect of Nb, Ti, Al on Precipitation and Strengthening Behavior of 718 Type Superalloys », in *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 2005*, 2005, p. 287-298.
- [19] P. M. Mignanelli, N. G. Jones, M. C. Hardy, et H. J. Stone, « On the time-temperature-transformation behavior of a new dual-superlattice nickel-based superalloy », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 49, n° 3, p. 1-9, mars 2018.
- [20] H. Sugimura, Y. Kaneno, et T. Takasugi, « Alloying behavior of Ni<sub>3</sub>M-type compounds with DO<sub>a</sub> structure », *Materials Transactions*, vol. 52, p. 663-671, avr. 2011.
- [21] S. Azadian, L.-Y. Wei, et R. Warren, « Delta phase precipitation in Inconel 718 », *Materials Characterization*, vol. 53, n° 1, p. 7-16, sept. 2004.

- [22] V. Ramaswamy, P. R. Swann, et D. R. F. West, « Precipitation hardening in some alloys based on the Ni-Cr-Ta system », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 53, n° 2, p. 223-233, juin 1977.
- [23] L. Viskari, Y. Cao, M. Norell, G. Sjöberg, et K. Stiller, « Grain boundary microstructure and fatigue crack growth in Allvac 718Plus superalloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 6, p. 2570-2580, mars 2011.
- [24] R. Krakow *et al.*, « On the crystallography and composition of topologically close-packed phases in ATI 718Plus® », *Acta Materialia*, vol. 130, n° Supplement C, p. 271-280, mai 2017.
- [25] K. H. Kuo, H. Q. Ye, et D. X. Li, « Tetrahedrally close-packed phases in superalloys: new phases and domain structures observed by high-resolution electron microscopy », *Journal of Materials Science*, vol. 21, n° 8, p. 2597-2622, août 1986.
- [26] C. Rae et R. C. Reed, « The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys », *Acta Materialia*, vol. 49, p. 4113-4125, nov. 2001.
- [27] C. Rae, M. Karunaratne, C. J Small, R. W Broomfield, C. N Jones, et R. C Reed, « Topologically close packed phases in an experimental rhenium-containing single crystal superalloy », in *Superalloys 2000*, 2000, p. 767-776.
- [28] Y. Liu, M. Kang, Y. Wu, M. Wang, H. Gao, et J. Wang, « Effects of microporosity and precipitates on the cracking behavior in polycrystalline superalloy Inconel 718 », *Materials Characterization*, vol. 132, p. 175-186, oct. 2017.
- [29] S. Antonov *et al.*, « The effect of phosphorus on the formation of grain boundary laves phase in high-refractory content Ni-based superalloys », *Scripta Materialia*, vol. 161, p. 44-48, mars 2019.
- [30] G. Lvov, V. I. Levit, et M. J. Kaufman, « Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, n° 6, p. 1669-1679, juin 2004.
- [31] P. Berthod et Z. Himeur, « Experimental and thermodynamic study of the influence of the base elements on the carbides natures in {Ni,Co}-based {25Cr, 0.4C, 6Ta}-containing alloys », *Calphad*, vol. 60, p. 156-162, mars 2018.
- [32] G. K. Bouse, « Eta and platelet phases in investment cast superalloys », in *Superalloys 1996*, 1996, p. 163-172.
- [33] A. Niang, « Contribution à l'étude de la précipitation des phases intermétalliques dans l'alliage 718 », Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2010.
- [34] A. Powell, K. Bain, A. Wessman, D. Wei, T. Hanlon, et D. Mourer, « Advanced supersolvus nickel powder disk alloy DOE: Chemistry, properties, phase formations and thermal stability », in *Superalloys 2016*, 2016, p. 189-197.
- [35] T. Fedorova, J. Rösler, J. Klöwer, et B. Gehrman, « Development of a new 718-type Ni-Co superalloy family for high temperature applications at 750°C », *MATEC Web of Conferences*, vol. 14, 2014.
- [36] M. Hardy, B. Zirbel, G. Shen, et R. Shankar, « Developing damage tolerance and creep resistance in a high strength nickel alloy for disc applications », in *Superalloys 2004*, 2004.
- [37] W.-D. Cao et R. Kennedy, « Role of chemistry in 718-Type alloys: Allvac 718plus alloy development », in *Superalloys 2004*, 2004, p. 91-99.
- [38] A. J. Goodfellow *et al.*, « The effect of phase chemistry on the extent of strengthening mechanisms in model Ni-Cr-Al-Ti-Mo based superalloys », *Acta Materialia*, vol. 153, p. 290-302, juill. 2018.
- [39] W. T. Loomis, J. W. Freeman, et D. L. Sponseller, « The influence of molybdenum on the  $\gamma'$  phase in experimental nickel-base superalloys », *Metallurgical Transactions*, vol. 3, p. 989-1000, avr. 1972.
- [40] S. Antonov, M. Detrois, R. C. Helmink, et S. Tin, « Precipitate phase stability and compositional dependence on alloying additions in  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$ - $\eta$  Ni-base superalloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 626, p. 76-86, mars 2015.

- [41] K. A. Christofidou, N. G. Jones, E. J. Pickering, R. Flacau, M. C. Hardy, et H. J. Stone, « The microstructure and hardness of Ni-Co-Al-Ti-Cr quinary alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, p. 542-552, déc. 2016.
- [42] N. G. Jones, K. A. Christofidou, P. M. Mignanelli, J. P. Minshull, M. C. Hardy, et H. J. Stone, « Influence of elevated Co and Ti levels on polycrystalline powder processed Ni-base superalloy », *Materials Science and Technology*, vol. 30, n° 15, p. 1853-1861, déc. 2014.
- [43] S. Tin, A. Rodriguez, A. DiScuillo-Jones, R. Helmink, et M. Hardy, « Polycrystalline  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$  ternary eutectic Ni-base superalloys », in *Superalloys 2012*, 2012, p. 833-841.
- [44] E. C. Guo et F. J. Ma, « The strengthening effect of niobium on Ni-Cr-Ti type wrought superalloy », in *Superalloys 1980*, 1980, p. 431-438.
- [45] S. Antonov *et al.*, «  $\sigma$  and  $\eta$  Phase formation in advanced polycrystalline Ni-base superalloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 687, p. 232-240, févr. 2017.
- [46] H. Hisazawa *et al.*, « The effect of Nb/Ti ratio on hardness in high-strength Ni-based superalloys », *Metals*, vol. 7, n° 3, p. 71, févr. 2017.
- [47] K. A. Christofidou *et al.*, « On the effect of Nb on the microstructure and properties of next generation polycrystalline powder metallurgy Ni-based superalloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 49, n° 9, p. 3896-3907, sept. 2018.
- [48] S. Gao, J. Hou, F. Yang, Y. Guo, et L. Zhou, « Effect of Ta on microstructural evolution and mechanical properties of a solid-solution strengthening cast Ni-based alloy during long-term thermal exposure at 700 °C », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 729, p. 903-913, déc. 2017.
- [49] E. Huron, K. Bain, D. Mourer, J. Schirra, P. Reynolds, et E. Montero, « The influence of grain boundary elements on properties and microstructures of P/M nickel base superalloys », in *Superalloys 2004*, 2004, p. 73-81.
- [50] S. Gao, J. Hou, F. Yang, Y. Guo, C. Wang, et L. Zhou, « Effects of tantalum on microstructure and mechanical properties of cast IN617 alloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 706, p. 153-160, oct. 2017.
- [51] M. P. Seah et E. D. Hondros, « Grain boundary segregation », *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 335, p. 191-212, 1973.
- [52] D. M. Shah et D. N. Duhl, « Effect of minor elements on the deformation behavior of nickel-base superalloys », in *Superalloys 1988*, 1988, p. 693-702.
- [53] Y. Zhang, X. Hu, C. Li, W. Xu, et Y. Zhao, « Composition design, phase transitions of a new polycrystalline Ni-Cr-Co-W base superalloy and its isothermal oxidation dynamics behaviors at 1300°C », *Materials & Design*, vol. 129, p. 26-33, sept. 2017.
- [54] S. K. Jain, B. A. Ewing, et C. A. Yin, « The development of improved performance PM Udimet 720 turbine disks », in *Superalloys 2000*, 2000, p. 785-794.
- [55] K. Banerjee, « The role of magnesium in superalloys - A review », *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, p. 1243-1255, 2011.
- [56] G. Chen *et al.*, « The role of small amounts of magnesium in nickel-base and iron-nickel-base superalloys after high temperature long time exposures », in *Superalloys 1984*, 1984, p. 611-620.
- [57] B. Alabbad et S. Tin, « Effect of grain boundary misorientation on  $\eta$  phase precipitation in Ni-base superalloy 718Plus », *Materials Characterization*, vol. 151, p. 53-63, mai 2019.
- [58] M. Detrois, R. C. Helmink, et S. Tin, « Hot deformation characteristics of a polycrystalline  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$  ternary eutectic Ni-base superalloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 586, p. 236-244, déc. 2013.
- [59] E. Andrieu, N. Wang, R. Molins, et A. Pineau, « Influence of compositional modifications on thermal stability of Alloy 718 », in *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994*, 1994, p. 695-710.

- [60] K. Löhnert et F. Pyczak, « Microstructure Evolution in the Nickel Base Superalloy Allvac 718Plus® », in *Superalloys 718 and Derivatives 2010*, 2010, p. 877-891.
- [61] X. Xie, G. Wang, J. Dong, C. Xu, W.-D. Cao, et R. Kennedy, « Structure stability study on a newly developed nickel-base superalloy - Allvac 718Plus », in *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 2005*, 2005, p. 179-191.
- [62] W.-D. Cao, « Solidification and solid state phase transformation of Allvac 718Plus alloy », in *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 2005*, 2005, p. 165-177.
- [63] E. J. Pickering *et al.*, « Grain-boundary precipitation in Allvac 718Plus », *Acta Materialia*, vol. 60, n° 6-7, p. 2757-2769, avr. 2012.
- [64] A. Casanova, N. Martín-Piris, M. Hardy, et C. Rae, « Evolution of secondary phases in alloy ATI 718Plus during processing », *MATEC Web of Conferences*, vol. 14, 2014.
- [65] O. M. Messé, J. S. Barnard, E. J. Pickering, P. A. Midgley, et C. M. F. Rae, « On the precipitation of delta phase in ALLVAC 718Plus », *Philosophical Magazine*, vol. 94, n° 10, p. 1132-1152, avr. 2014.
- [66] Y. C. Lin, J. Deng, Y.-Q. Jiang, D.-X. Wen, et G. Liu, « Effects of initial  $\delta$  phase on hot tensile deformation behaviors and fracture characteristics of a typical Ni-based superalloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 598, p. 251-262, mars 2014.
- [67] H. Y. Zhang, S. H. Zhang, M. Cheng, et Z. X. Li, « Deformation characteristics of  $\delta$  phase in the delta-processed Inconel 718 alloy », *Materials Characterization*, vol. 61, n° 1, p. 49-53, janv. 2010.
- [68] J. P. Shingledecker et G. M. Pharr, « The role of eta phase formation on the creep strength and ductility of INCONEL alloy 740 at 1023 K (750 °C) », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, n° 6, p. 1902-1910, juin 2012.
- [69] N. D. Evans, P. J. Maziasz, R. W. Swindeman, et G. D. Smith, « Microstructure and phase stability in INCONEL alloy 740 during creep », *Scripta Materialia*, vol. 51, n° 6, p. 503-507, sept. 2004.
- [70] C. M. Tomasello, F. S. Pettit, N. Birks, J. L. Maloney, et J. F. Radavich, « Precipitation behavior in AEREX350 », in *Superalloys 1996*, 1996, p. 145-151.
- [71] W. Wan, G. Han, et B. Deng, « Influence of Aging Treatment on Precipitation Behavior of  $\eta$  Phase in Ni-Co-Cr Alloy », *Journal of Iron and Steel Research, International*, vol. 17, n° 1, p. 64-78, janv. 2010.
- [72] S. Zhao, X. Xie, G. D. Smith, et S. J. Patel, « Microstructural stability and mechanical properties of a new nickel-based superalloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 355, n° 1-2, p. 96-105, août 2003.
- [73] M. Detrois, R. C. Helmink, et S. Tin, « Microstructural stability and hot deformation of  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$  Ni-base superalloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, n° 12, p. 5332-5343, nov. 2014.
- [74] A. Nash et P. Nash, « The Ni-Ta (Nickel-Tantalum) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, n° 3, p. 259-265, juin 1984.
- [75] R. S. Mints, N. P. D'yakonova, Y. S. Umanskii, Y. A. Bondarenko, et T. A. Bondarenko, « Interactions of the phases Ni<sub>3</sub>Al et Ni<sub>3</sub>Ta », *Soviet Physics - Doklady*, vol. 17, n° 9, p. 3, 1973.
- [76] B. C. Giessen et R. Ray, « The metastable phase (Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)Ni<sub>3</sub> », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 23, n° 1, p. 95-97, janv. 1971.
- [77] J. H. N. van Vucht, « Influence of radius ratio on the structure of intermetallic compounds of the AB<sub>3</sub> type », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 11, n° 5, p. 308-322, nov. 1966.
- [78] S. L. West, W. A. Baeslack, et T. J. Kelly, « Morphology of weld heat-affected zone liquation cracking in Ta-modified cast Alloy 718 », *Metallography*, vol. 23, n° 3, p. 219-229, nov. 1989.
- [79] W. A. Baeslack, S. L. West, et T. J. Kelly, « Weld cracking in Ta-modified cast Inconel 718 », *Scripta Metallurgica*, vol. 22, n° 5, p. 729-734, janv. 1988.

- [80] M. Aballe, V. Ramaswamy, et D. R. F. West, « Intermetallic compound precipitation from solid solution in some Ni-Ta and Ni-Ta-Cr alloys », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 39, n° 2, p. 287-292, févr. 1975.
- [81] J. P. Collier, S. H. Wong, J. K. Tien, et J. C. Phillips, « The effect of varying Al, Ti and Nb content on the phase stability of INCONEL 718 », *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, n° 7, p. 1657-1666, juill. 1988.
- [82] M. Xie, R. Helmink, et S. Tin, « The influence of Ta on the solidification microstructure and segregation behavior of  $\gamma(\text{Ni})/\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})-\delta(\text{Ni}_3\text{Nb})$  eutectic Ni-base superalloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 562, p. 11-18, juin 2013.
- [83] N. C. Eurich et P. D. Bristowe, « Thermodynamic stability and electronic structure of  $\eta$ -Ni<sub>6</sub>Nb(Al,Ti) from first principles », *Scripta Materialia*, vol. 77, p. 37-40, avr. 2014.
- [84] M. Xie, R. C. Helmink, et S. Tin, « Polycrystalline  $\gamma(\text{Ni})/\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})-\delta(\text{Ni}_3\text{Nb})$  eutectic Ni-base superalloys: chemistry, solidification and microstructure », in *Superalloys 2012*, 2012, p. 633-642.
- [85] V. Beaubois, J. Huez, S. Coste, O. Brucelle, et J. Lacaze, « Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel 718 alloy », *Materials Science and Technology*, vol. 20, n° 8, p. 1019-1026, août 2004.
- [86] « TCNI7-TCS Ni-based superalloys database, Version 7.1 ». Thermo-Calc software.
- [87] K. R. Bain, D. P. Mourer, R. Didomizio, T. Hanlon, L. Creteigny, et A. E. Wessman, « Nickel-Base Superalloys and Components Formed Thereof », US2010303665 (A1), 02-déc-2010.
- [88] R. C. Helmink, « Composite Nb-containing Superalloys », EP2837703 (A1), 18-févr-2015.
- [89] K. W. Andrews, D. J. Dyson, et S. R. Keown, *Interpretation of electron diffraction patterns*. Plenum Press, 1971.
- [90] J.-C. Zhao, V. Ravikumar, et A. M. Beltran, « Phase precipitation and phase stability in nimonic 263 », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n° 6, p. 1271-1282, juin 2001.
- [91] D. Srinivasan, L. Lawless, et E. Ott, « Experimental Determination of TTT Diagram for Alloy 718Plus® », in *Superalloys 2012*, 2012, p. 759-758.
- [92] S. Asgari, « Age-hardening behavior and phase identification in solution-treated AEREX 350 superalloy », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37, n° 7, p. 2051-2057, juill. 2006.
- [93] R. G. Baker, D. G. Brandon, et J. Nutting, « The growth of precipitates », *Philosophical Magazine*, vol. 4, n° 48, p. 1339-1345, déc. 1959.
- [94] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, *FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction*. 1998.
- [95] T. Fang, S. J. Kennedy, L. Quan, et T. J. Hicks, « The structure and paramagnetism of Ni<sub>3</sub>Nb », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 4, n° 10, p. 2405-2414, mars 1992.
- [96] P. Villars, *Pearson's handbook: crystallographic data for intermetallic phases*. Materials Park, OH: ASM International, 1997.
- [97] M. J. Starink, « On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions », *Journal of Materials Science*, vol. 36, p. 4433-4441, 2001.
- [98] J. M. Criado et A. Ortega, « Non-isothermal crystallization kinetics of metal glasses: simultaneous determination of both the activation energy and the exponent n of the JMA kinetic law », *Acta Metallurgica*, vol. 35, n° 7, p. 1715-1721, juill. 1987.
- [99] C. Stotter et al., « Characterization of  $\delta$ -phase in superalloy Allvac 718Plus™ », *International Journal of Materials Research*, vol. 99, n° 4, p. 376-380, avr. 2008.
- [100] A. Casanova, M. Hardy, et C. M. F. Rae, « Morphology and kinetics of grain boundary precipitation in alloy ATI 718Plus », in *Superalloy 718 and derivatives 2014*, 2014, p. 573-586.
- [101] F. Zhang et al., « Effect of heat treatment on the microstructural evolution of a nickel-based superalloy additive-manufactured by laser powder bed fusion », *Acta Materialia*, vol. 152, p. 200-214, juin 2018.

- [102] M. Xie, R. Helmink, et S. Tin, « The Influence of Cr on the Solidification Behavior of Polycrystalline  $\gamma(\text{Ni})/\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})-\delta(\text{Ni}_3\text{Nb})$  Eutectic Ni-Base Superalloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, n° 4, p. 1259-1267, avr. 2012.
- [103] C. Cui, D. Ping, Y. Gu, et H. Harada, « A New Co-Base Superalloy Strengthened by  $\gamma'$  Phase », *Materials Transactions*, vol. 47, n° 8, p. 2099-2102, 2006.
- [104] R. F. Decker, *Strengthening Mechanisms in Nickel-base Superalloys*. International Nickel, 1970.
- [105] T. M. Smith *et al.*, « Phase transformation strengthening of high-temperature superalloys », *Nature Communications*, vol. 7, nov. 2016.
- [106] F. Long *et al.*, « Formation of  $\eta$  and  $\sigma$  phase in three polycrystalline superalloys and their impact on tensile properties », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, n° 1-2, p. 361-369, déc. 2009.
- [107] B. C. Giessen et N. J. Grant, « New intermediate phases in transition metal systems, III », *Acta Crystallographica*, vol. 18, n° 6, p. 1080-1081, juin 1965.
- [108] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, et P. Combrade, *Métallurgie. Du minerai au matériau 2e édition*. Masson, 1998.
- [109] P. M. Mignanelli, N. G. Jones, M. C. Hardy, et H. J. Stone, « The influence of Al:Nb ratio on the microstructure and mechanical response of quaternary Ni–Cr–Al–Nb alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 612, p. 179-186, août 2014.

# **Annexes**

## Annexe A : Microstructure de l'Alloy E brevet après différents revenus

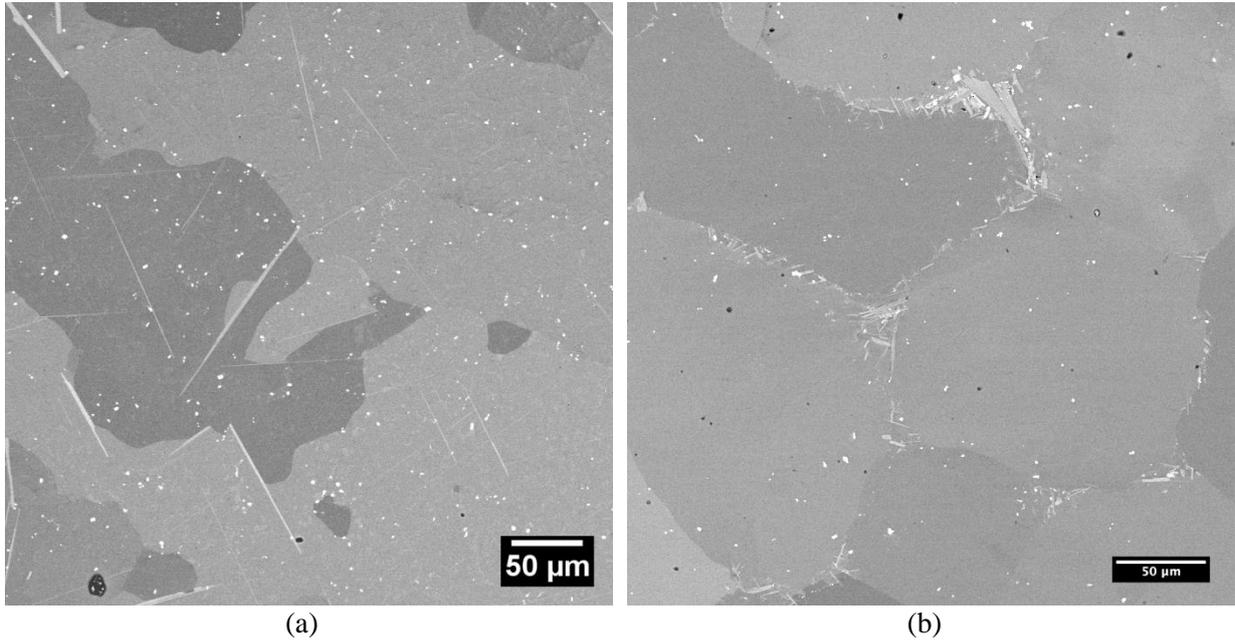


Figure A-1 : Microstructure de précipitation de l'Alloy E brevet après des revenus à (a) 1150 °C pendant 16 h et (b) 1050 °C pendant 16 h

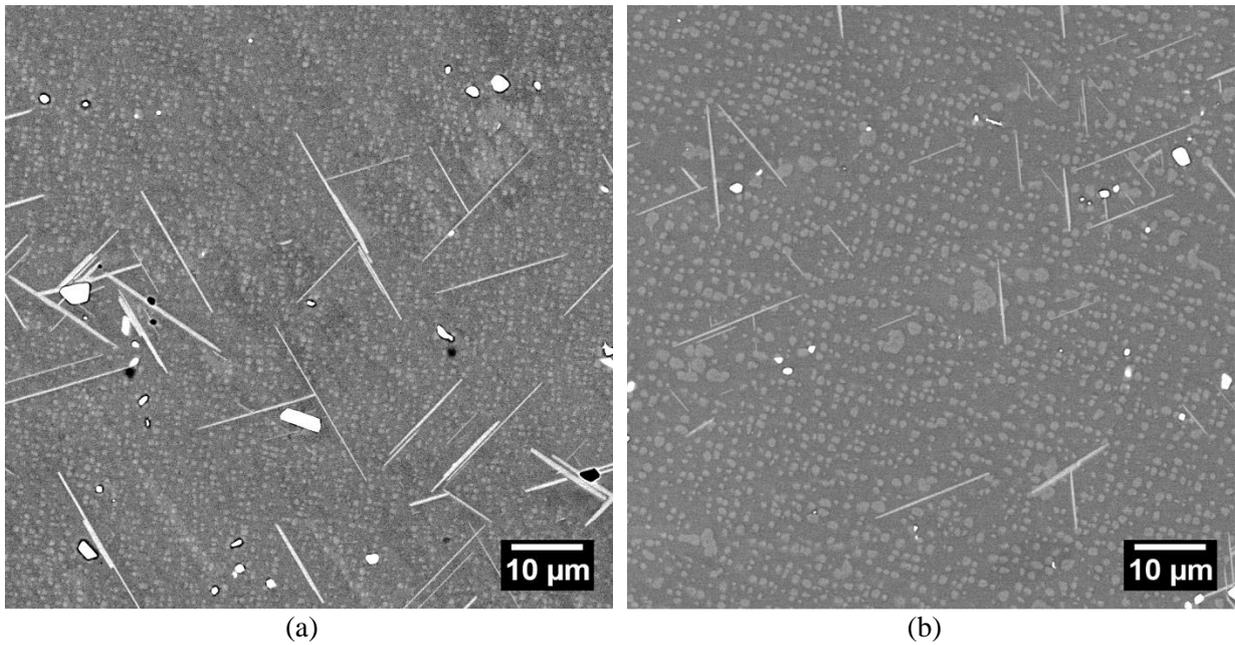
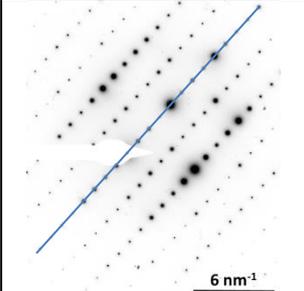
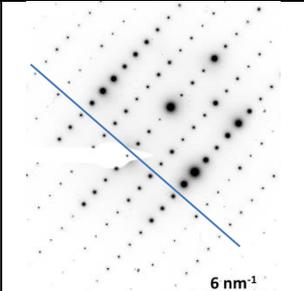
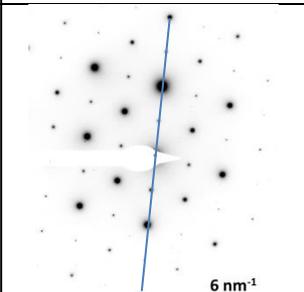


Figure A-1 : Microstructure de précipitation de l'Alloy E brevet après des revenus à (a) 1100 °C pendant 16 h et (b) 1100 °C pendant 120 h

## Annexe B : Diffraction électronique – Alloy E brevet revenu à 1100 °C pendant 16 h

*Tableau B-1 : Distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction de l'Alloy E brevet revenu, obtenus au MET et distances interréticulaires calculées par le logiciel CaRIne pour les phases  $\delta$  et  $\eta$*

Angles de tilt	Rangée	$d_{hkl}$ mesurée (MET)	$d_{hkl}$ calculée	
			Phase $\delta$	Phase $\eta$
$\alpha = 28,29^\circ$ $\beta = 23,76^\circ$		8,39 Å	$2 \times d_{010} = 8,48 \text{ \AA}$	$d_{0001} = 8,31 \text{ \AA}$
$\alpha = 28,29^\circ$ $\beta = 23,76^\circ$		4,47 Å	$d_{001} = 4,54 \text{ \AA}$	$d_{10-10} = 4,42 \text{ \AA}$
$\alpha = -19,29^\circ$ $\beta = 3,96^\circ$		3,91 Å	$2 \times d_{211} = 3,94 \text{ \AA}$	$d_{110-1} = 3,90 \text{ \AA}$

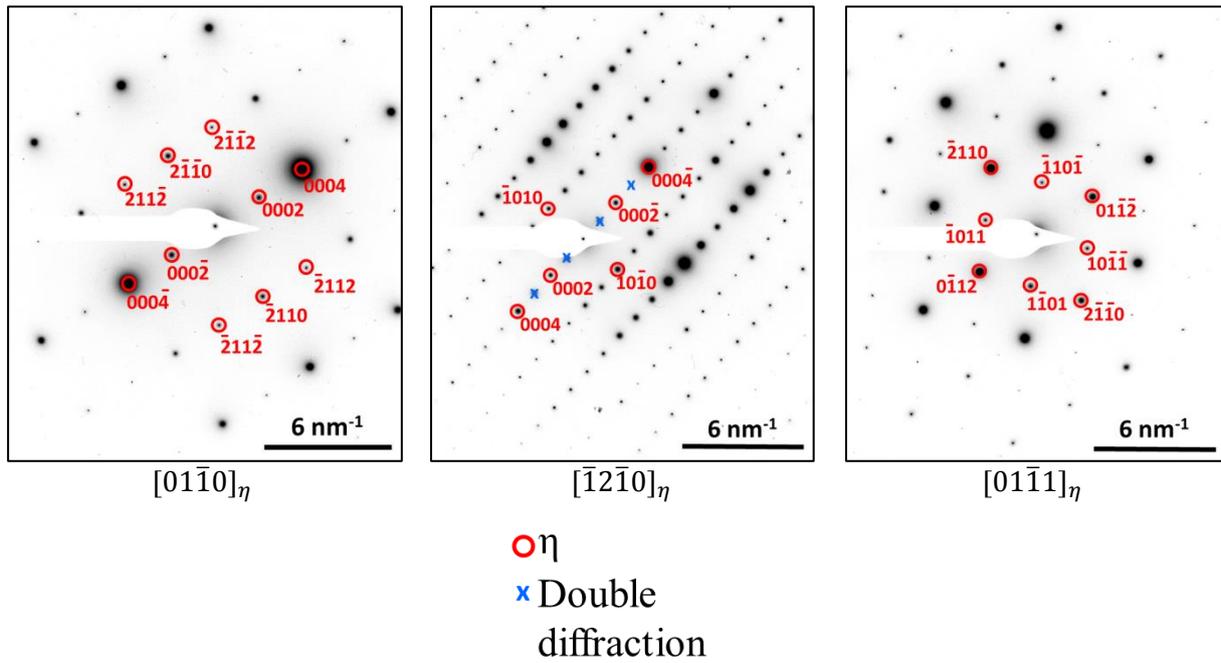


Figure B-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) d'un précipité en forme de latte de l'Alloy E brevet revenu à 1100 °C pendant 16 h

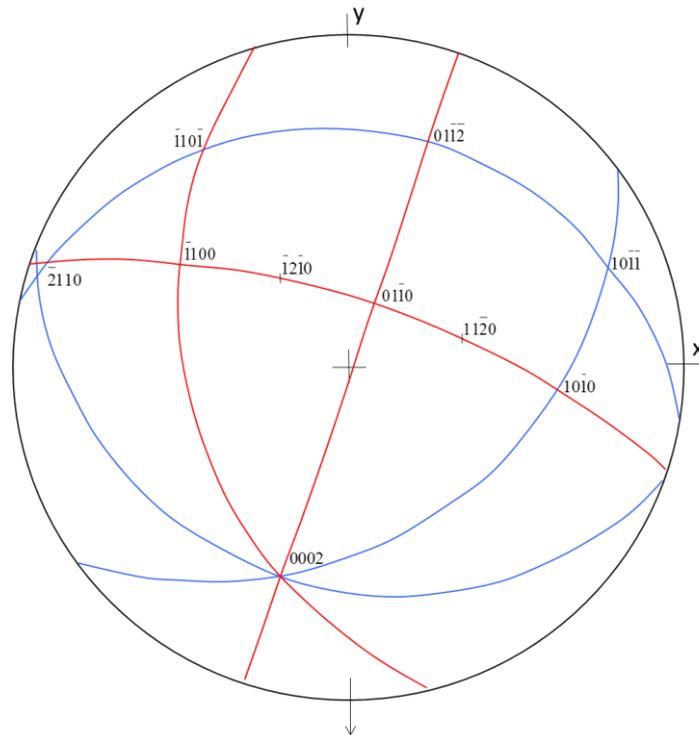
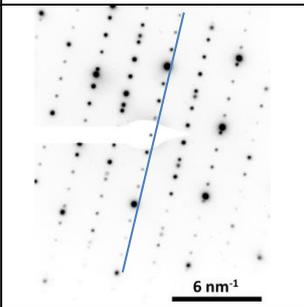
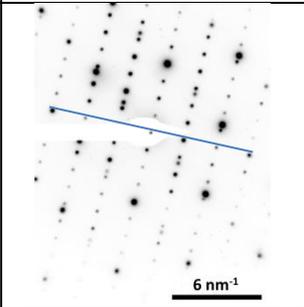
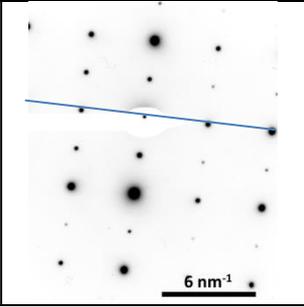


Figure B-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) d'un précipité en forme de latte de l'Alloy E brevet revenu à 1100 °C pendant 16 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure B-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en rouge.

## Annexe C : Diffraction électronique – Alliage BFTa revenu à 1100 °C pendant 8 h

*Tableau C-1 : Distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction de l'alliage BFTa revenu à 1100 °C pendant 8 h, obtenus au MET et distances interréticulaires calculées par le logiciel CaRIne pour les phases  $\delta$  et  $\eta$*

Angles de tilt	Rangée	$d_{hkl}$ mesurée (MET)	$d_{hkl}$ calculée	
			Phase $\delta$	Phase $\eta$
$\alpha = -24,09^\circ$ $\beta = 12,70^\circ$		8,50 Å	$2 \times d_{010} = 8,48 \text{ \AA}$	$d_{0001} = 8,31 \text{ \AA}$
$\alpha = -24,09^\circ$ $\beta = 12,70^\circ$		4,51 Å	$d_{001} = 4,54 \text{ \AA}$	$d_{10-10} = 4,42 \text{ \AA}$
$\alpha = -10,66^\circ$ $\beta = -13,42^\circ$		2,50 Å	$2 \times d_{200} = 2,56 \text{ \AA}$	$d_{11-20} = 2,55 \text{ \AA}$

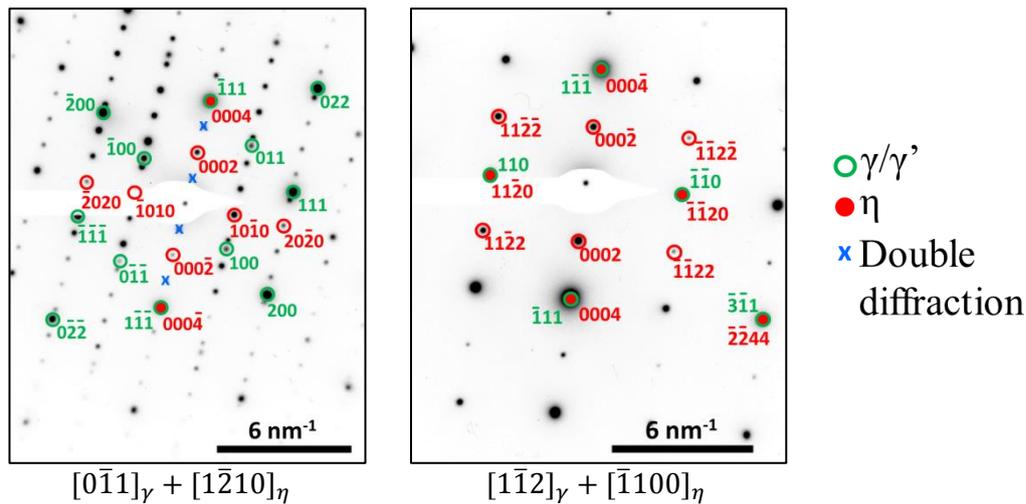


Figure C-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage BFTa revenu 8 h à 1100 °C

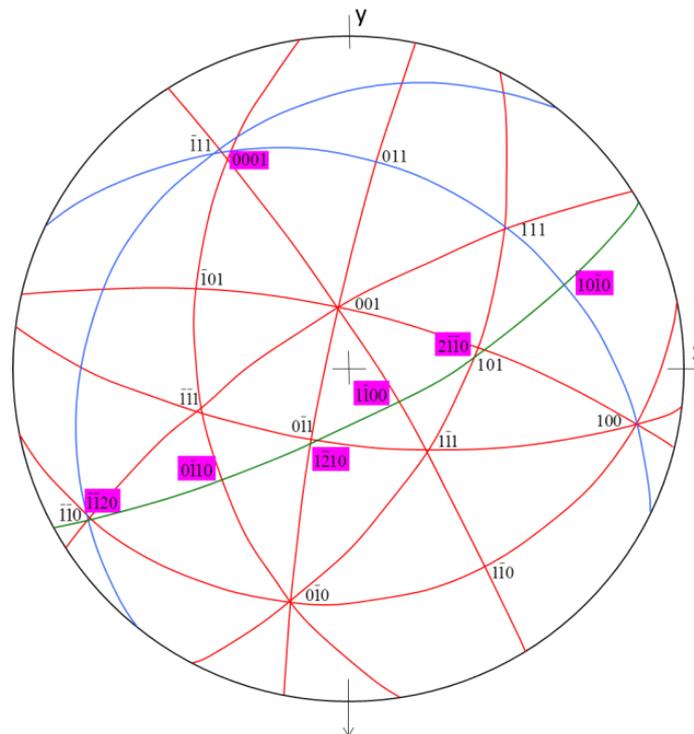


Figure C-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage BFTa revenu 8 h à 1100 °C. Les plans des clichés de diffraction de la Figure C-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en vert (phase  $\eta$ ) et rouge (phase  $\gamma$ ).

## Annexe D : Diffraction électronique – Alliage BFNbTa revenu à 1000 °C pendant 8 h

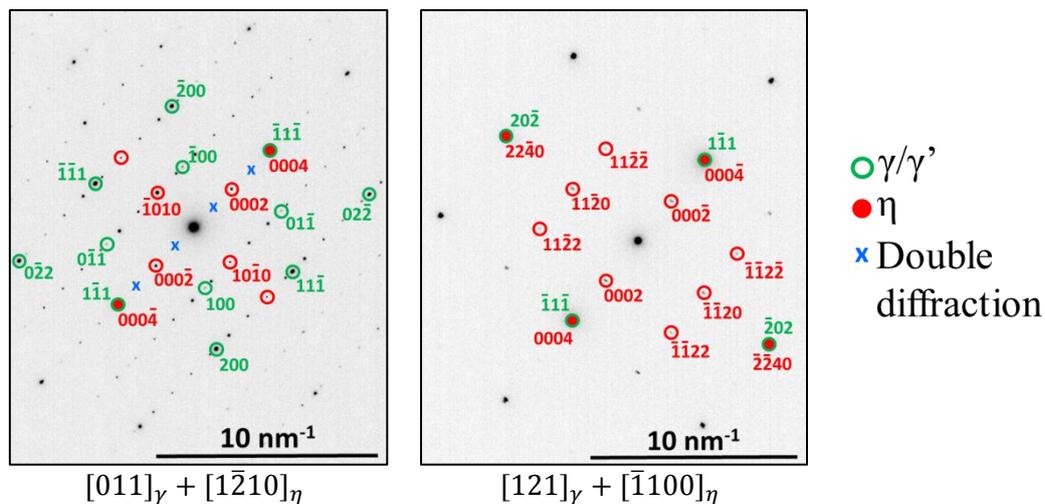


Figure D-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage BFNbTa revenu à 1000 °C pendant 8 h

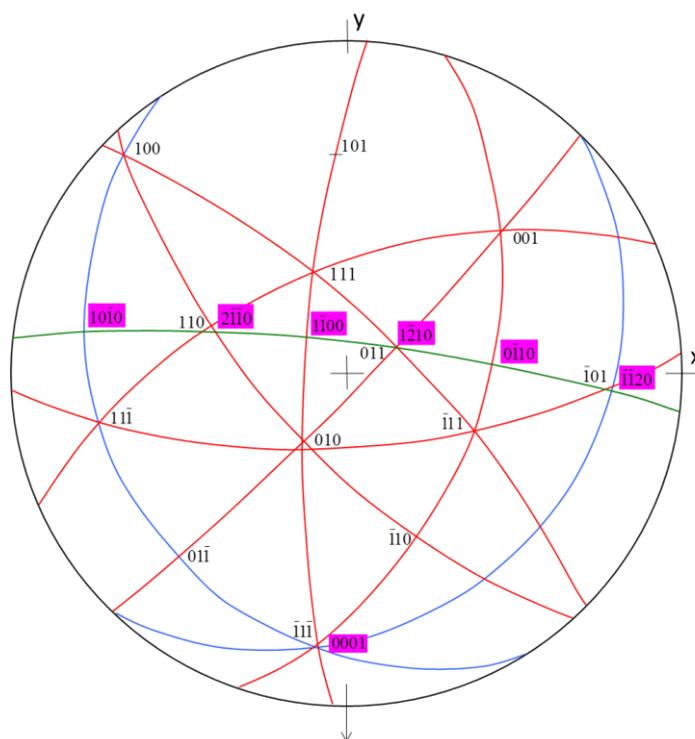


Figure D-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage BFNbTa revenu à 1000 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure D-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en vert (phase  $\eta$ ) et rouge (phase  $\gamma$ ).

## Annexe E : Diffraction électronique – Alliage BFTa+Mo revenu à 1100 °C pendant 8 h

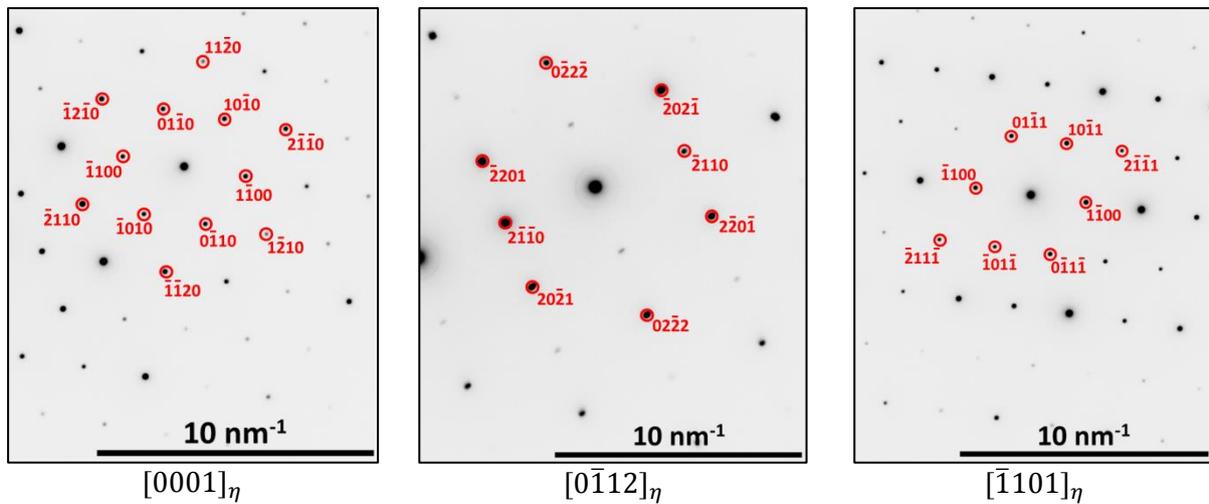


Figure E-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) d'un précipité en forme de latte de l'alliage BFTa+Mo revenu à 1100 °C pendant 8 h

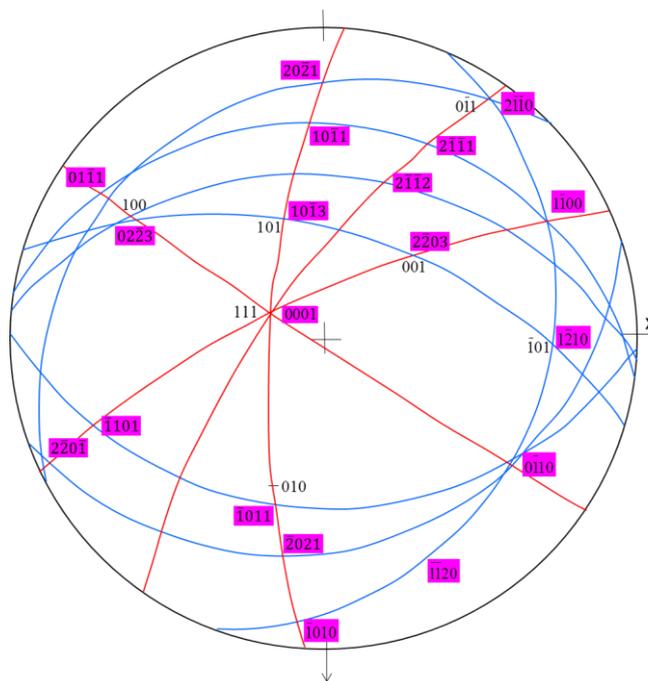


Figure E-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage BFTa+Mo revenu à 1100 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure E-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en vert (phase  $\eta$ ) et rouge (phase  $\gamma$ ).

## Annexe F : Diffraction électronique – Alliage BFTa+MoCr revenu à 1100 °C pendant 8 h

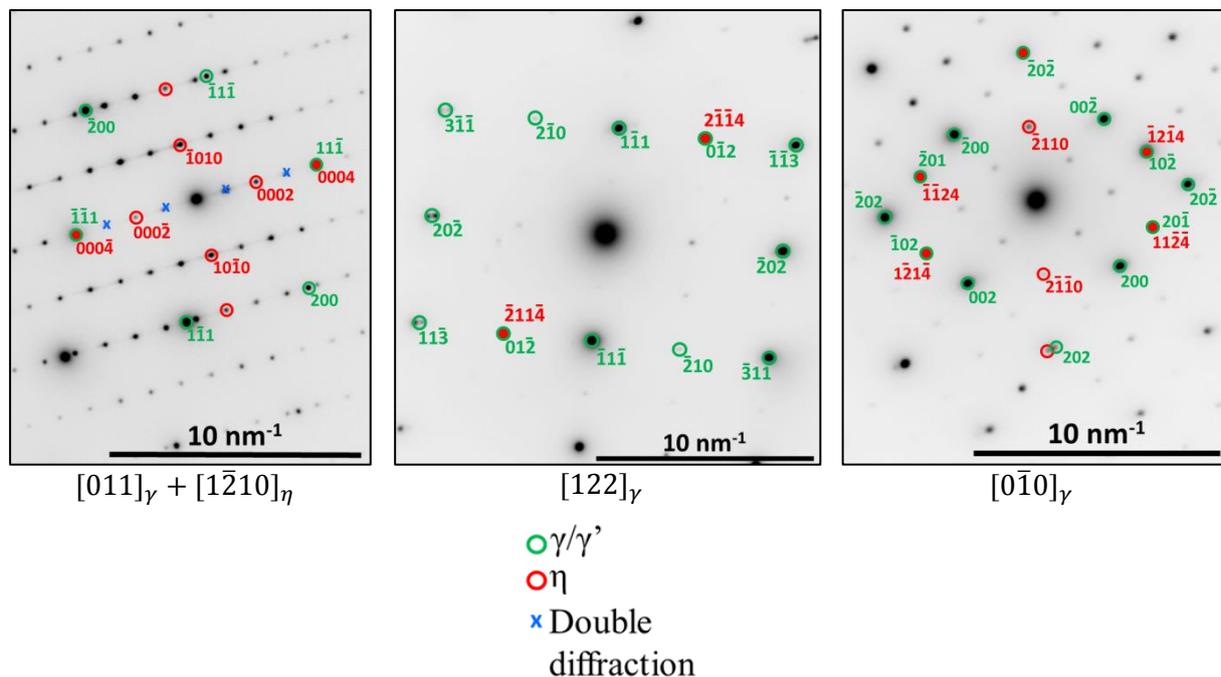


Figure F-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage BFTa+MoCr revenu à 1100 °C pendant 8 h

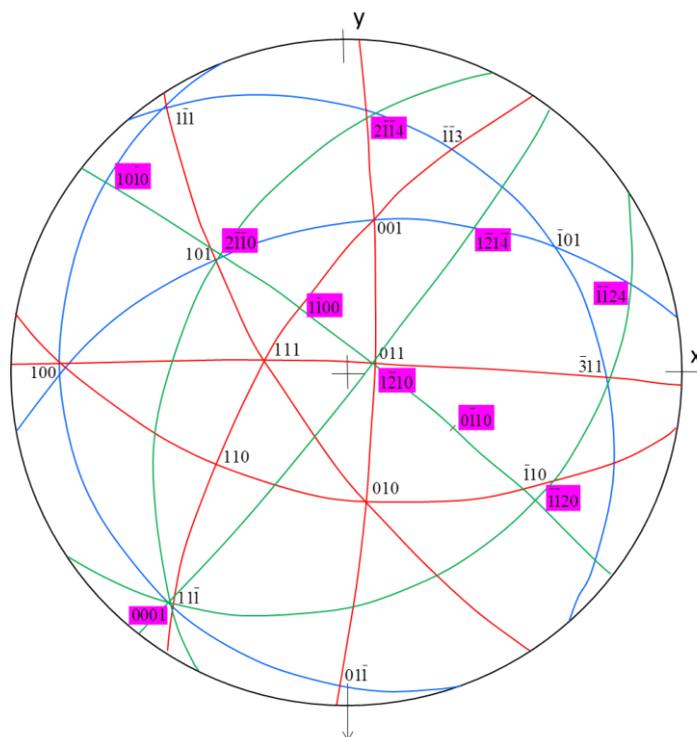


Figure F-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage BFTa+MoCr revenu à 1100 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure F-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en vert (phase  $\eta$ ) et rouge (phase  $\gamma$ ).

## Annexe G : Diffraction électronique – Alliage BFTa+MoCrCo revenu à 1100 °C pendant 8 h

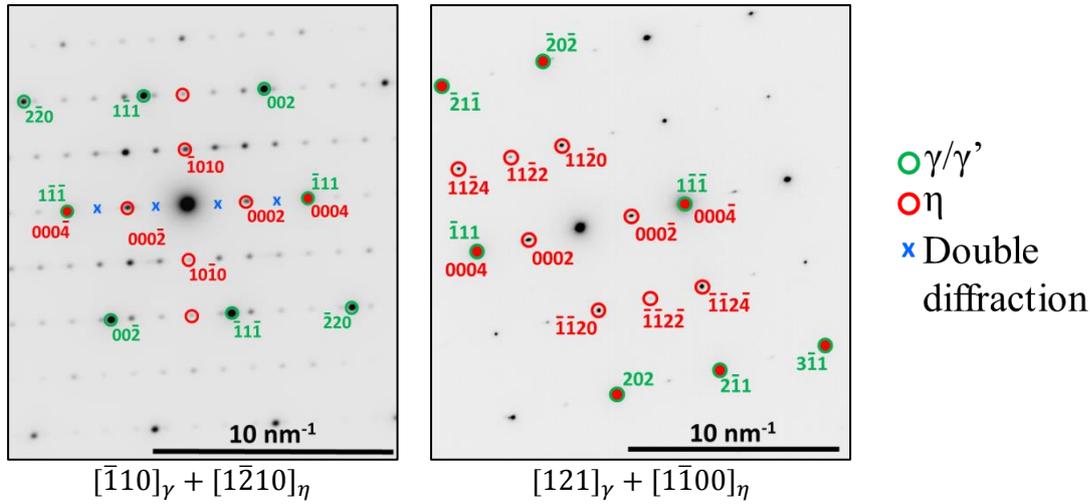


Figure G-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage BFTa+MoCrCo revenu à 1100 °C pendant 8 h

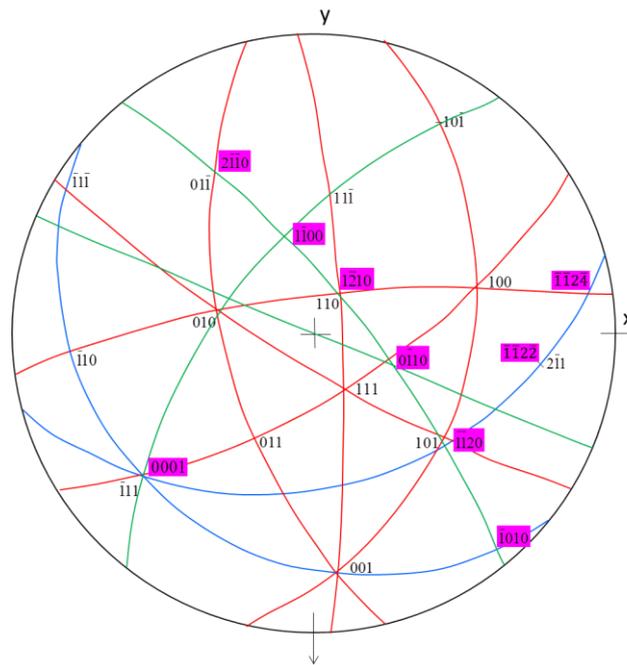


Figure G-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage BFTa+MoCrCo revenu à 1100 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure G-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en vert (phase  $\eta$ ) et rouge (phase  $\gamma$ ).

## Annexe H : Diffraction électronique – Alliage BFTa+MoCrFe revenue à 1100 °C pendant 8 h

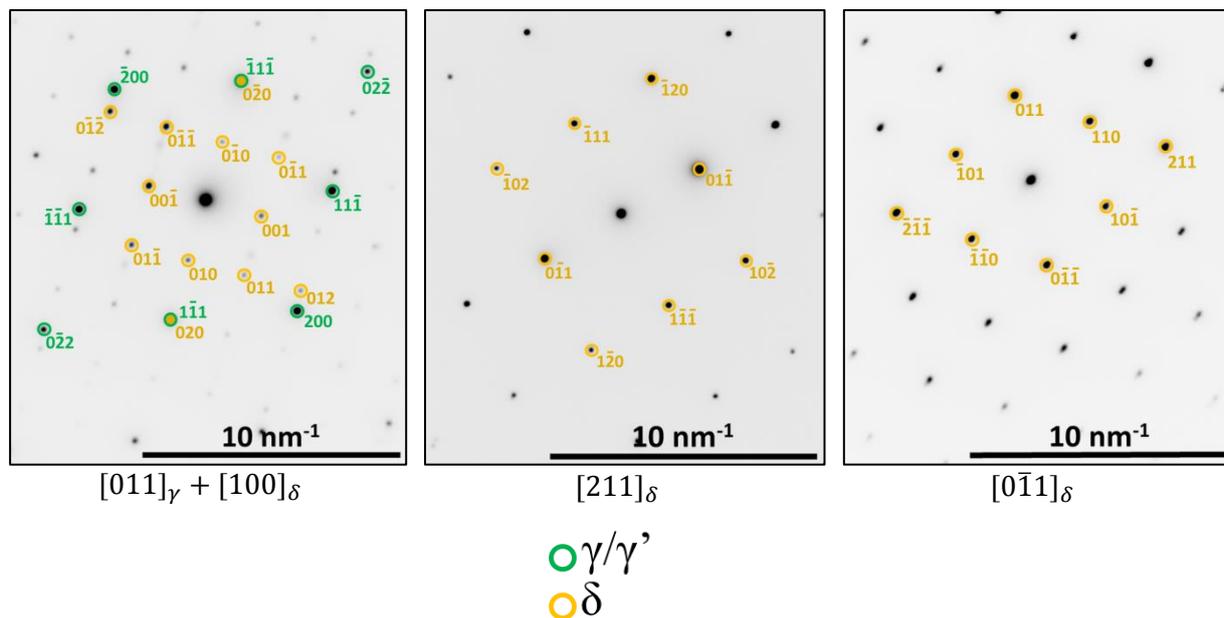


Figure H-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage BFTa+MoCrFe revenu à 1100 °C pendant 8 h

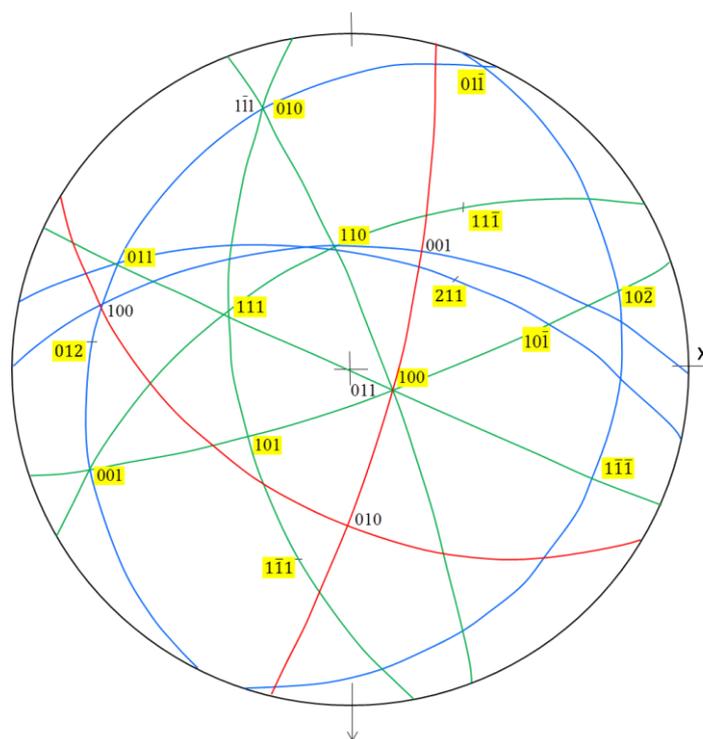


Figure H-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage BFTa+MoCrFe revenu à 1100 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure H-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en vert (phase  $\delta$ ) et rouge (phase  $\gamma$ ).

## Annexe I : Diffraction électronique – Alliage BFNbTa+MoCrCo revenu à 1100 °C pendant 8 h

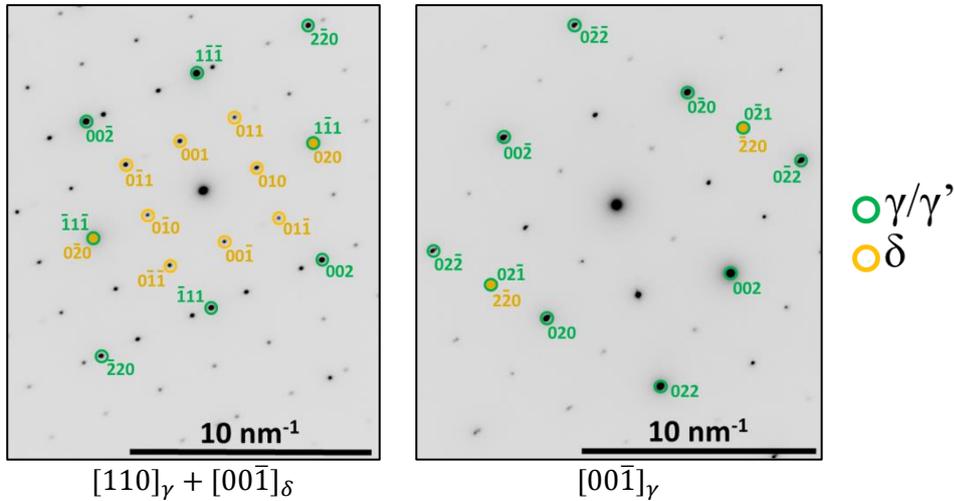


Figure I-1 : Clichés de diffraction électronique (indexés) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte de l'alliage BFNbTa+MoCrCo revenu à 1100 °C pendant 8 h

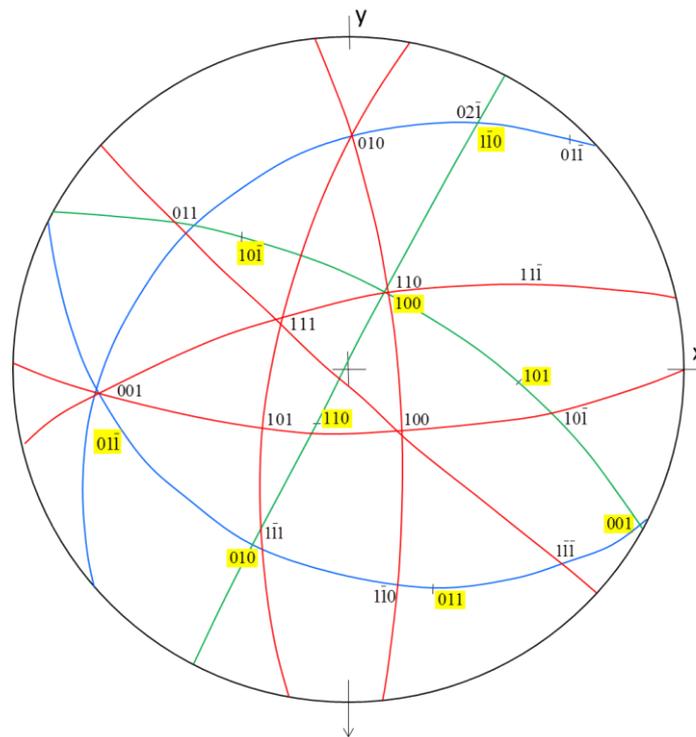


Figure I-2 : Projection stéréographique (dans le plan de la lame mince) de la matrice  $\gamma$  et d'un précipité en forme de latte (rangées violettes) de l'alliage BFNbTa+MoCrCo revenu à 1100 °C pendant 8 h. Les plans des clichés de diffraction de la Figure I-1 sont représentés en bleu. Les plans tracés par construction sont en vert (phase  $\delta$ ) et rouge (phase  $\gamma$ ).

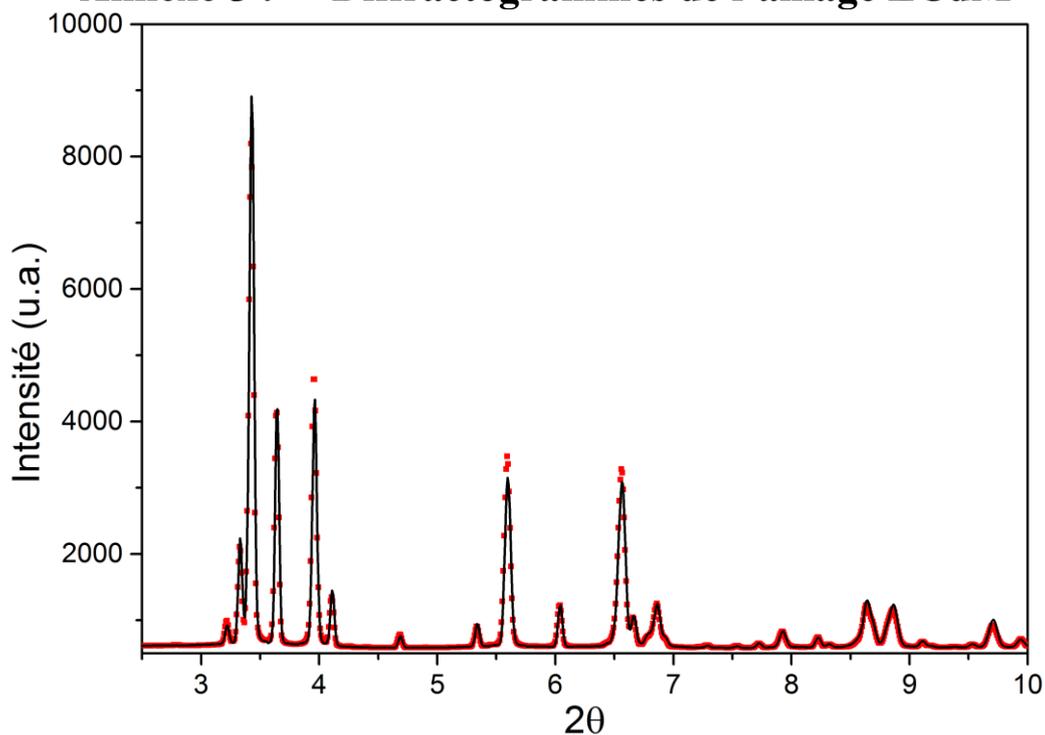
**Annexe J :    Diffractogrammes de l'alliage LCdM**

Figure J-1 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage LCdM à l'équilibre à 1050 °C

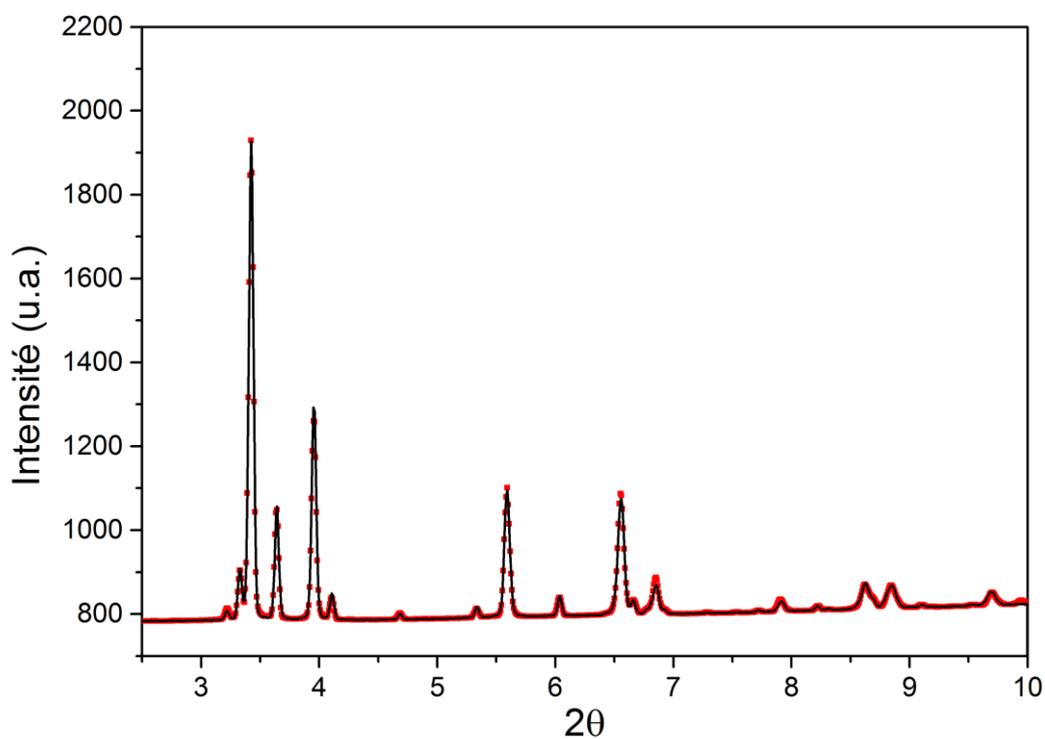


Figure J-2 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage LCdM à l'équilibre à 1100 °C

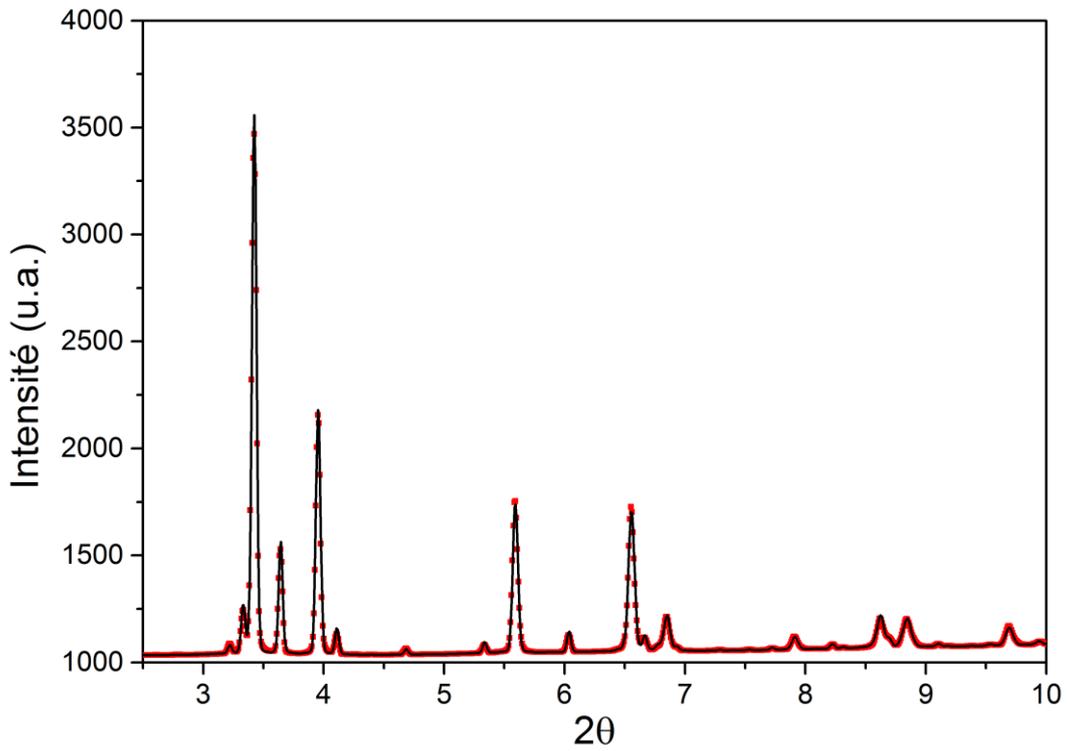


Figure J-3 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage LCdM à l'équilibre à 1150 °C

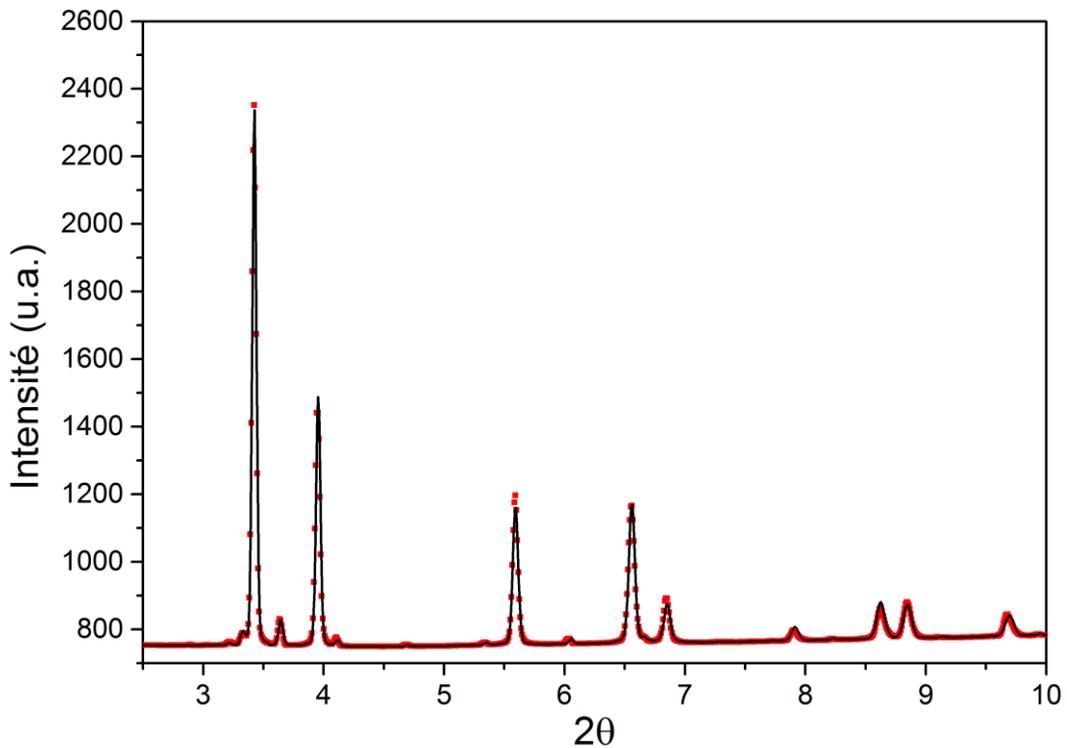


Figure J-4 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage LCdM après revenu à 1200 °C pendant 8 h

### Annexe K : Diffractogrammes de l'alliage VCdM

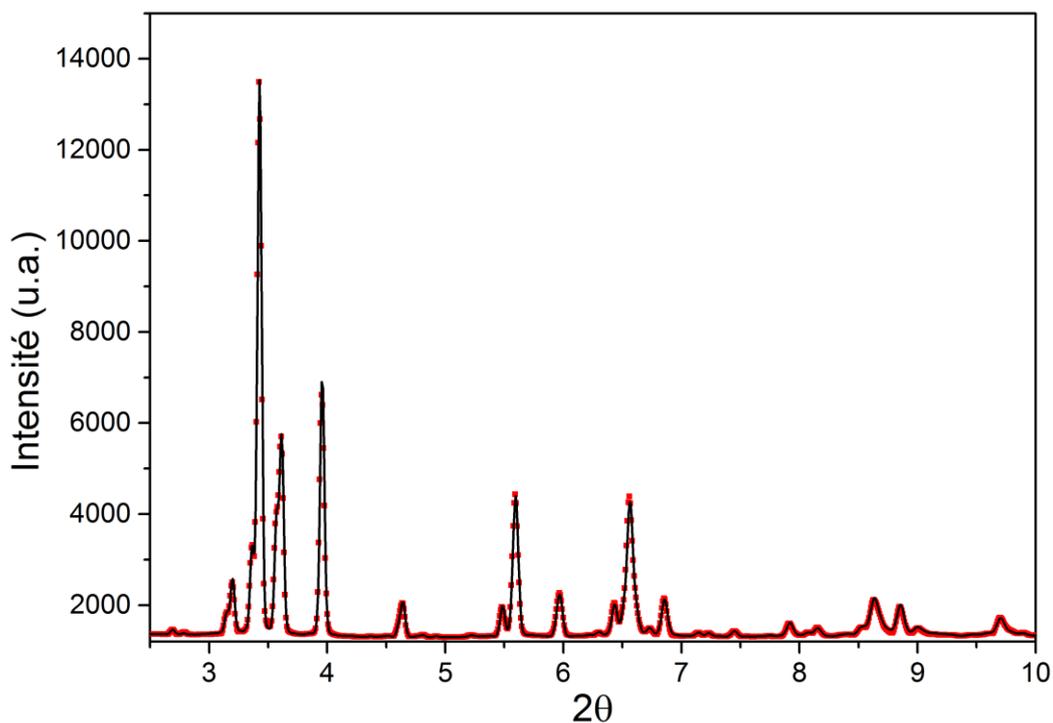


Figure K-1 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage VCdM après un revenu à 1000 °C pendant 8 h

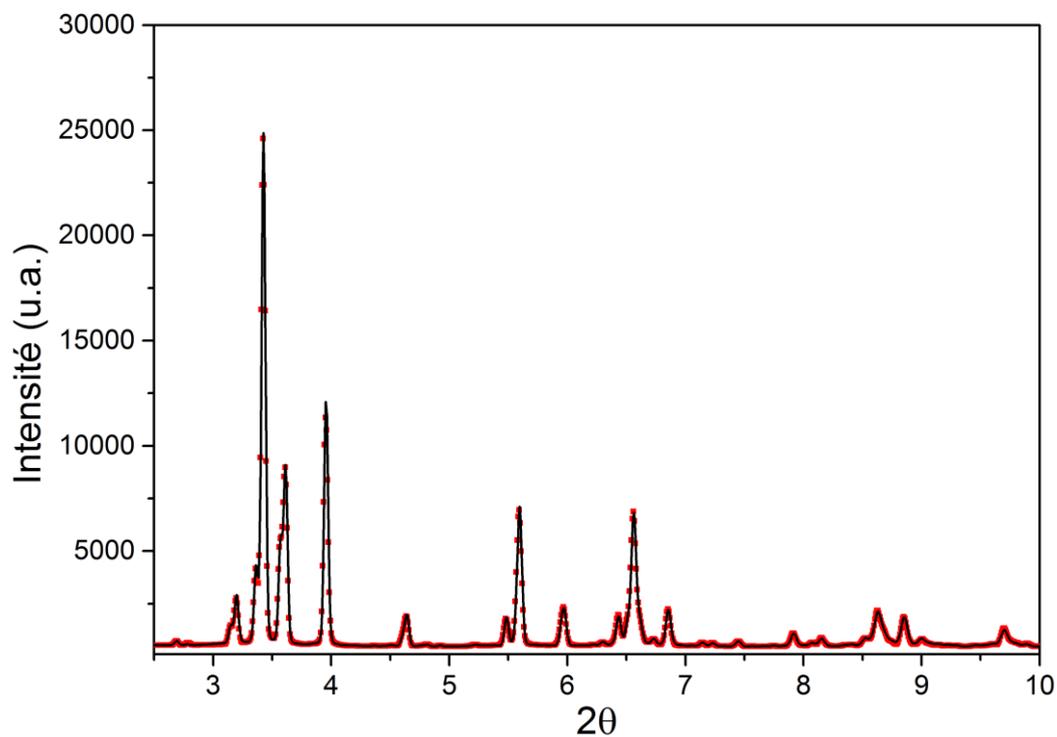


Figure K-2 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage VCdM à l'équilibre à 1150 °C

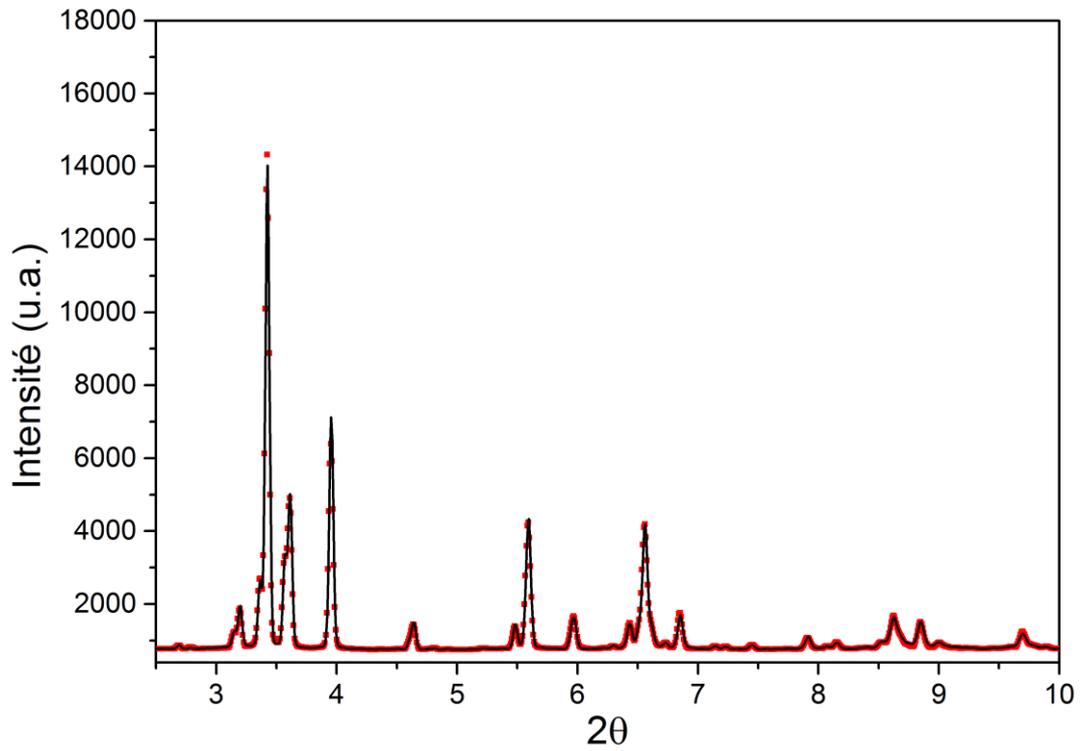


Figure K-3 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage VCdM à l'équilibre à 1100 °C

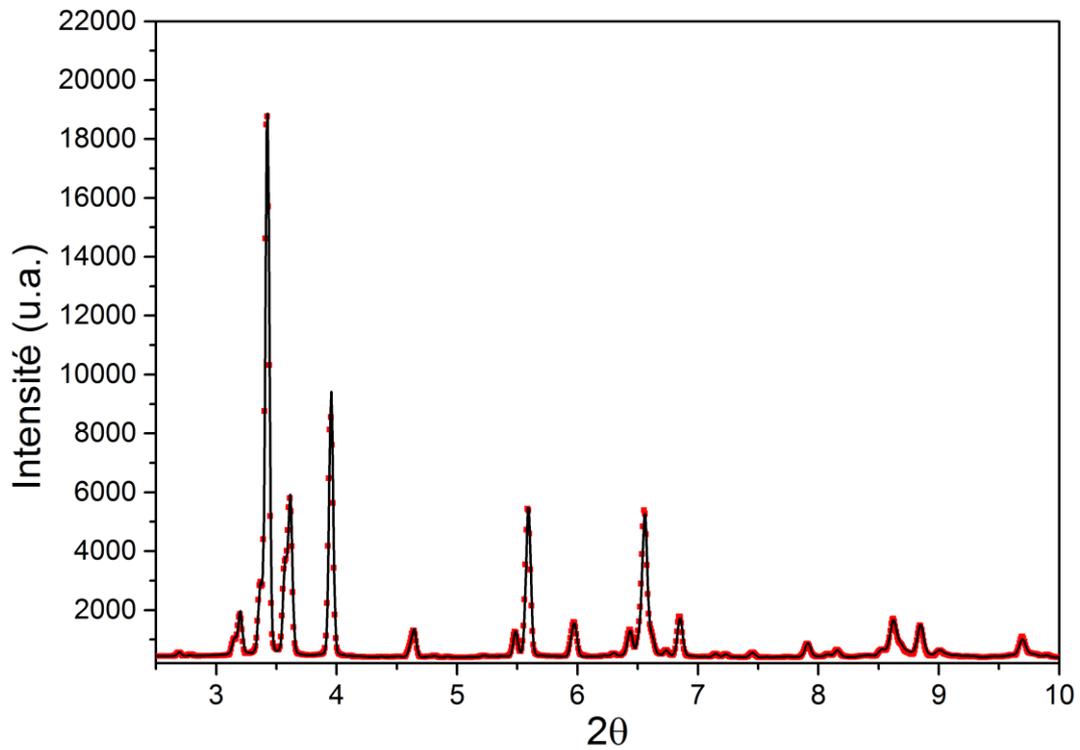


Figure K-4 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage VCdM à l'équilibre à 1150 °C

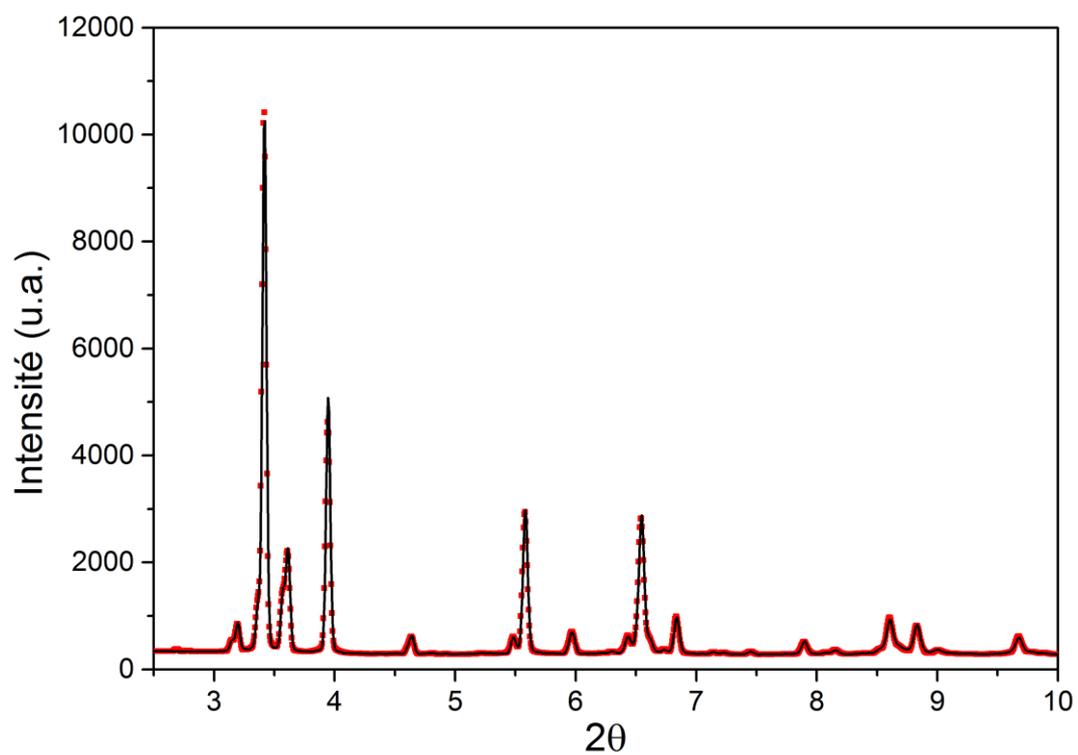


Figure K-5 : Diffractogramme expérimental (traits pointillés rouges) et obtenu après affinement de Rietveld (trait plein noir) de l'alliage VCdM après un revenu à 1245 °C pendant 16 h





## RÉSUMÉ

---

L'utilisation des superalliages base nickel polycristallins pour disques de turbine est actuellement limitée à des températures inférieures à 700 °C, conséquence de la perte de stabilité de la distribution des précipités de phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$  au-delà de cette température. Ces phases pourraient être partiellement remplacées par d'autres phases durcissantes comme  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb,  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta,  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti ou  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Nb), qui sont connues pour éventuellement être stables à des températures supérieures à 800 °C. Néanmoins, la structure cristallographique, la composition et la stabilité thermodynamique de ces phases sont mal définies. La présente étude a donc pour but principal de déterminer la stabilité en composition et en température des phases  $\eta$  et  $\delta$ .

Une série de compositions simplifiées de superalliages base nickel à haute teneur en Nb et/ou en Ta (> 4 % at.), inspirées de compositions existantes et de résultats issus de calculs thermodynamiques (Thermo-Calc+TCNI7), ont été élaborées par coulée VIM. Après des traitements de remise en solution et de revenus, les alliages ont été caractérisés en MEB et en MET pour préciser la morphologie et la distribution des précipités et pour déterminer leurs structures cristallographiques, leurs compositions et leurs températures de solvus. Des analyses en DRX haute énergie au synchrotron, avec chauffage in situ, ont permis de suivre l'évolution des fractions volumiques des phases  $\eta$  et  $\delta$  dans certains alliages.

Dans un premier temps, l'influence de la composition des alliages sur la structure cristallographique et la composition des phases  $\eta$  et  $\delta$  est étudiée, ce qui permet d'affiner les critères en composition pour la formation des phases  $\eta$  et  $\delta$ . La stabilité en température en fonction de la composition des phases  $\eta$  et  $\delta$  et leur cinétique de précipitation sont discutées dans un second temps. Les résultats expérimentaux sont comparés aux données issues des calculs thermodynamiques et des désaccords significatifs sont mis en évidence pour les alliages à haute teneur en Nb et en Ta.

## MOTS CLÉS

---

Transformations de phase, superalliages base nickel, microstructure, phase  $\eta$ , phase  $\delta$

## ABSTRACT

---

The use of polycrystalline nickel base superalloys for turbine discs application is limited to temperatures less than 700 °C because of the loss of the stability of the  $\gamma'$  and  $\gamma''$  phases precipitate distributions at higher temperature. These phases could be partially replaced by other hardening phases known to be potentially stable at temperatures higher than 800 °C, like  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb,  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Ta,  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti or  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Nb). However, the crystallographic structure, the composition and the thermodynamic stability of these different phases are not well known. Therefore, the aim of the present study is to determine the composition and temperature stability domains of  $\eta$  and  $\delta$  phases.

Simplified compositions of nickel base superalloys with high Nb and Ta contents (> 4 at. %), inspired from literature data and thermodynamic calculations (Thermo-Calc+TCNI7), were produced by VIM. After homogenization and ageing treatments, the alloys were characterized by SEM and TEM to define the various precipitate morphologies and distributions and to determine the crystallographic structure of the different phases, their composition and their solvus temperature. Synchrotron high energy XRD, with in situ heating, was performed in order to follow the evolution of phase volume fractions in some alloys.

First, the influence of the alloy composition on the crystallographic structure and the composition of  $\eta$  and  $\delta$  phases is studied, and these results allow us to refine the composition criteria for the formation of  $\eta$  and  $\delta$  phases. And secondly, the effect of the alloy composition on the temperature stability of  $\eta$  and  $\delta$  phases and their precipitation kinetics are discussed. The experimental results are compared to the thermodynamic calculations and some large inconsistencies are highlighted for alloys with high Nb and Ta contents.

## KEYWORDS

---

Phase transformations, nickel base superalloys, microstructure,  $\eta$  phase,  $\delta$  phase