



**HAL**  
open science

# Développement et étude d'alliages réfractaires complexes, à microstructure cubique centrée et orthorhombique, pour des applications aéronautiques

Antoine Lacour-Gogny-Goubert

► **To cite this version:**

Antoine Lacour-Gogny-Goubert. Développement et étude d'alliages réfractaires complexes, à microstructure cubique centrée et orthorhombique, pour des applications aéronautiques. Matériaux. UNIVERSITE PARIS-EST, 2020. Français. NNT: . tel-03552645

**HAL Id: tel-03552645**

**<https://hal.science/tel-03552645>**

Submitted on 9 Feb 2022

**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.

École doctorale 531 : Sciences, Ingénierie et Environnement

# Doctorat de l'Université Paris-Est

## Thèse

défendue pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'Université Paris-Est**  
**Spécialité Science des Matériaux**

**Antoine LACOUR-GOGNY-GOUBERT**

---

# Développement et étude d'alliages réfractaires complexes, à microstructure cubique centrée et orthorhombique, pour des applications aéronautiques

---

soutenue le 16 décembre 2020 devant le jury composé de :

<b>Joel Douin</b>	Directeur de recherche HDR, CEMES	Président
<b>Vladimir Esin</b>	Chargé de recherche HDR, Mines ParisTech	Rapporteur
<b>Franck Tancret</b>	Professeur, IMN, Université de Nantes	Rapporteur
<b>Anne-Laure Helbert</b>	Professeure, ICMMO, Université Paris-Saclay	Examinatrice
<b>Anna Manzoni</b>	Docteure, BAM institute	Examinatrice
<b>Pierre Sallot</b>	Docteur, SafranTech	Invité
<b>Ivan Guillot</b>	Professeur, ICMPE, UPEC	Directeur de thèse
<b>Philippe Vermaut</b>	Maître de conférence HDR, Chimie ParisTech	Co-directeur de thèse
<b>Zhao Huvelin</b>	Docteure, DMAS, ONERA	Encadrante de thèse

Thèse préparée à l'ONERA et à l'ICMPE

# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué conjointement à l'ONERA, au sein de l'unité Matériaux Métalliques, Microstructures et Procédés (M3P), à l'ICMPE, au sein du groupe Conception d'Alliages et Microstructures (CAM) et à Chimie ParisTech, au sein de l'équipe Métallurgie Structurale (MS), grâce au financement de l'ANR 16-CE08-0027 "TURBO-AHEAD".

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury d'avoir accepté et d'avoir pris le temps d'évaluer mon travail ainsi que pour les riches discussions qui en ont découlé le jour de la soutenance. Je remercie donc Joël Douin d'avoir accepté de présider ce jury de thèse et d'avoir su en faire un vrai échange, riche et spontané. Je remercie également Franck Tancret et Vladimir Esin en tant que rapporteurs de ce manuscrit pour le temps qu'ils ont consacré à sa relecture, et ce malgré les aléas postaux pour certain. Je tiens aussi à remercier Anne-Laure Helbert et Anna Manzoni, toutes deux examinatrices, ainsi que Pierre Sallot, membre invité, qui ont participé à la dynamique de la soutenance.

Un grand merci à ma fine équipe d'encadrant, mes directeurs de thèse Ivan Guillot et Philippe Vermaut et mon encadrante Zhao Huvelin, le meilleur trio possible pour suivre une thèse. Vous avez toujours été disponible et à l'écoute, pour échanger ou me guider, et pour ça je vous suis sincèrement reconnaissant. Merci aussi pour tous ce que vous m'avez apporté, tant sur le plan scientifique que humain. Si c'était à refaire, je ne changerais rien car je n'aurais pas pu trouver meilleur équipe. J'espère maintenant que nous aurons l'occasion de retravailler ensemble. À ce groupe j'aimerais également ajouter Jean-Philippe Couzinié, merci JP d'avoir toujours su trouver le temps pour m'aider et pour ton investissement dans le suivi de ma thèse. Vous m'avez tous poussé à être le meilleur possible et je suis très fier de ce que nous avons accompli ensemble durant ces trois ans.

J'aimerais également remercier les différentes personnes qui ont participé à ce travail et m'ont aidé à un moment ou un autre au cours de ces trois ans. À l'ONERA, tout d'abord merci à Denis Boivin et Nicolas Horezan du labo MEB pour tout le temps que nous avons passé ensemble, à base de carto EDS de 11h ou d'image de 20000 px. Travailler avec vous deux a été un vrai plaisir. Merci ensuite à Agnès Bachelier-Loq qui a accompagné mes premiers pas en stage et a continué à m'aider les trois années qui ont suivi. Merci à Mikael Perrut qui a su trouvé du temps dans un agenda parfois chargé pour m'apporter son aide sur de nombreux sujets. Merci à l'équipe Palaisiennes, Cédric Lopes, Olivier Godde et Christophe Rouaud pour les élaborations, traitement thermiques et autre filage en tout genre. Merci à Camille Liard pour les essais mécanique. Et merci à Anne Denquin, qui m'a accepté en stage au départ et à continuer de suivre ma thèse aussi longtemps que cela a été possible.

À l'ICMPE, merci à Julie Bourgon pour son aide dans la préparation et l'observation des lames MET, à Jean-Marc Joubert pour son aide sur la DRX, à Yvan Cottrebil (et malgré ses CSC) pour la préparation de lames MET, à Valérie Lalanne pour les (nombreuses!) mise sous

ampoules et à Rémi Pirès pour la formation au MEB.

J'aimerais ensuite remercier toutes les personnes qui ont rythmé mon quotidien et avec qui j'ai pu partager discussion, café, pause de midi etc... Sans ordre particulier, Didier Locq, Louise Toualbi, Sébastien Mercier, Cécile Davoine, Thomas Ghéno, Loïc Perrière, Mathilde Laurent-Brocq, Thomas Rieger, Gautier Huser.

Merci à toutes les équipes de doctorants/apprentis/autres pour avoir égayé les journées (et certaines soirées). Tout d'abord les anciens Océane, Laurence, Matthieu. D, François, Thomas, Christinée, Étienne. Puis les actuels Louise. S, Juba, Thibaut, Pierre, Camille. S, Gwënaelle, Luis, Thibault. F, Théo.

J'aimerais maintenant remercier tous les membres ma famille, en commençant par mes parents pour leur soutien depuis le début (c'est le moins que l'on puisse dire) et qui ont réussi à suivre la soutenance malgré les 6h de décalage horaire. Merci pour tous ce que vous m'avez apporté et sachez que je vous aime. Une pensée pour mes frères Arthur et Aurélien qui vont maintenant devoir m'appeler docteur en toutes circonstances, désolé les gars mais c'est le règlement. Et merci à mes grands-parents, mes oncles et tantes.

Enfin merci à Léa qui, quoi qu'elle en dise, n'aura pas tant eu à corriger mon anglais pendant ces trois années. Un jour j'arriverai à te faire apprécier les matériaux. À mon amour et meilleure amie, je t'aime, ou en un mot *prout*. Et puis merci les potes, qui en plus ont pu suivre la soutenance pour certains d'entre eux, avec qui on se sera quand même bien marrer pendant toutes ces années.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>6</b>
I.1 Contexte de l'étude . . . . .	7
I.1.1 Les turboréacteurs . . . . .	7
I.1.1.1 Principe de fonctionnement . . . . .	7
I.1.1.2 Matériaux existants . . . . .	8
I.1.2 Vers de nouveaux matériaux . . . . .	8
I.2 Les alliages à composition complexe . . . . .	9
I.2.1 Les alliages de métaux de transition 3d . . . . .	9
I.2.1.1 Origine du concept des alliages à "haute entropie" et étude des solutions solides monophasées . . . . .	9
I.2.1.2 Stabilité des solutions solides et développement d'alliages complexes . . . . .	10
I.2.1.3 Les alliages complexes type $\gamma$ - $\gamma'$ . . . . .	11
I.2.2 Les alliages réfractaires . . . . .	14
I.2.2.1 Origine des alliages réfractaires et étude des solutions solides cubiques centrées . . . . .	14
I.2.2.2 Les alliages réfractaires complexes . . . . .	15
I.2.2.3 Les alliages A2-B2 . . . . .	17
I.3 Les alliages Ti-Nb-Al à microstructure cubique centrée et orthorhombique . . . . .	20
I.3.1 Origine et structure de la phase O . . . . .	20
I.3.2 Microstructure et propriétés mécaniques des alliages Ti-Nb-Al . . . . .	21
I.3.2.1 Les alliages $\beta + O + \alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al . . . . .	21
I.3.2.2 Les alliages $\beta + O + \delta$ -Nb <sub>3</sub> Al . . . . .	23
I.3.2.3 Les alliages $\beta + O$ . . . . .	24
I.3.3 Effet d'éléments d'addition dans les alliages Ti-Nb-Al . . . . .	27
I.4 Les méthodes de conception d'alliages . . . . .	28
I.4.1 La méthode CALPHAD . . . . .	28
I.4.2 Les couples de diffusion . . . . .	29
I.4.3 Autres méthodes de conception . . . . .	31
I.5 Conclusion et cadre de l'étude . . . . .	33
<b>II Matériels et Méthodes</b>	<b>35</b>
II.1 Moyens d'élaboration, d'assemblage et de mise en forme . . . . .	36

II.1.1	Élaboration . . . . .	36
II.1.2	Techniques d'assemblage . . . . .	36
II.1.2.1	Assemblage des couples de diffusion . . . . .	36
II.1.2.2	Assemblage des multiplets de diffusion . . . . .	38
II.1.3	Traitements thermiques . . . . .	38
II.1.4	Mise en forme par filage à chaud . . . . .	40
II.2	Moyens de caractérisation et méthodes expérimentales . . . . .	40
II.2.1	Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage . . . . .	40
II.2.1.1	Matériel utilisé et conditions expérimentales . . . . .	40
II.2.1.2	Détermination des coefficients de diffusion . . . . .	41
II.2.1.3	Méthode d'analyse des couples de diffusion . . . . .	43
II.2.1.4	Méthode d'analyse des multiples de diffusion . . . . .	43
II.2.2	Autres techniques de caractérisation microstructurale . . . . .	44
II.2.3	Caractérisation mécanique . . . . .	45
<b>III</b>	<b>Développement d'alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta, V, Zr) à microstructure contrôlée BCC + O</b>	<b>48</b>
III.1	Étude des couples de diffusion . . . . .	49
III.1.1	Analyse après traitement de diffusion . . . . .	49
III.1.2	Analyse après traitement de précipitation . . . . .	55
III.2	Simulations thermodynamiques . . . . .	59
III.3	Effet de la température sur l'évolution et la stabilité, expérimentale et simulée, de la phase O . . . . .	62
III.4	Effet de la composition sur l'évolution et la stabilité, expérimentale et simulée, de la phase O . . . . .	64
III.4.1	Effet des éléments $\beta$ -stabilisants : molybdène et vanadium . . . . .	65
III.4.2	Effet du zirconium . . . . .	66
III.4.3	Effet du tantale . . . . .	68
III.5	Développement et choix des compositions d'alliages . . . . .	72
<b>IV</b>	<b>Étude microstructurale d'alliages Ti-Nb-Al-Si-Ta et Ti-Nb-Al-Si-Mo et évaluation des propriétés mécaniques résultantes</b>	<b>76</b>
IV.1	Caractérisation des phases en équilibre dans les alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta) . . . . .	77
IV.1.1	Équilibre et transitions de phases dans l'intervalle 800°C–950°C . . . . .	77
IV.1.2	Transition d'ordre dans la phase BCC . . . . .	85
IV.1.3	Identification des siliciures $\delta$ . . . . .	88
IV.1.4	Effet du tantale sur la phase O . . . . .	91
IV.1.4.1	Identification de la phase O . . . . .	91
IV.1.4.2	Transition d'ordre dans la phase O . . . . .	91
IV.1.4.3	Désorientation de la phase O . . . . .	97
IV.2	Évaluation des propriétés mécaniques des alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta) . . . . .	103
IV.2.1	Résultats de dureté et de compression . . . . .	103

IV.2.2	Lien entre les propriétés mécaniques et la microstructure des alliages . . .	106
<b>V</b>	<b>Développement d'alliages Ti–Nb–Al–Si–X–Y (X,Y=Mo, Ta, V) à microstructure contrôlée BCC + O</b>	<b>111</b>
V.1	Étude du multiplet de diffusion . . . . .	112
V.1.1	Analyse après traitement de diffusion . . . . .	112
V.1.1.1	Les interfaces binaires Mo–Nb, Ta–Nb et Mo–Ta . . . . .	112
V.1.1.2	L'interface ternaire Ta–Mo–Nb . . . . .	115
V.1.1.2.a	Résultats expérimentaux . . . . .	115
V.1.1.2.b	Modélisation 2-D de la diffusion . . . . .	117
V.1.2	Analyse après traitement de précipitation de l'interface ternaire Ta–Mo–Nb	121
V.2	Effet couplé du Ta et du Mo sur l'évolution et la stabilité de la phase O à 800°C	124
V.3	Effet de la température sur l'évolution et la stabilité de la phase O et limite de la méthode d'analyse . . . . .	126
V.4	Développement et choix des compositions d'alliages . . . . .	127
<b>VI</b>	<b>Propriétés en traction de l'alliage <math>Ti_{42,5}(Nb_{32}, Ta_5, Mo_5)Al_{15}Si_{0,5}</math> après filage à chaud</b>	<b>131</b>
VI.1	Effet du filage sur la microstructure . . . . .	132
VI.1.1	Microstructure avant filage . . . . .	132
VI.1.2	Microstructure après filage . . . . .	132
VI.1.3	Choix de la procédure de mise en forme . . . . .	134
VI.2	Caractérisation en traction de l'alliage $Ti(Nb,Ta_5,Mo_5)AlSi_{0,5}$ . . . . .	137
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>141</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>146</b>
	<b>Annexes</b>	<b>158</b>
<b>A</b>	<b>Résultats supplémentaires sur les couples de diffusion</b>	<b>158</b>
A.1	Micrographie des couples de diffusions . . . . .	158
A.1.1	Après traitement de diffusion . . . . .	158
A.1.2	Après traitements de précipitation . . . . .	158
A.2	Le couple de diffusion Cr/Nb . . . . .	161
<b>B</b>	<b>Lien entre les paramètres de maille et la désorientation de la phase O</b>	<b>167</b>
<b>C</b>	<b>Résultats supplémentaires sur le multiplet de diffusion</b>	<b>168</b>
C.1	Diffusion dans les zones binaires Ta–Mo–Nb . . . . .	168
C.2	La zone ternaire V–Mo–Nb . . . . .	168
C.2.1	Les interfaces binaires Mo–Nb, V–Nb et Mo–V . . . . .	168
C.2.2	L'interface ternaire V–Mo–Nb . . . . .	169
C.2.2.1	Après traitement de diffusion à 1300°C . . . . .	169

C.2.2.2	Après traitement de précipitation à 800°C . . . . .	169
<b>D</b>	<b>Scripts</b>	<b>172</b>
D.1	Post-traitement des données du multiplet de diffusion . . . . .	172
D.1.1	Analyse d'image . . . . .	172
D.1.2	Détermination des lignes de niveaux d'iso-fraction de phase . . . . .	173
D.2	Diffusion . . . . .	174
D.2.1	Détermination du coefficient de diffusion . . . . .	174
D.2.1.1	Méthode de Boltzmann–Matano . . . . .	174
D.2.1.2	Méthode de Sauer–Freise . . . . .	178
D.2.2	Résolution de l'équation de diffusion 1-D . . . . .	180
D.2.3	Résolution de l'équation de diffusion 2-D . . . . .	182
	<b>Résumé</b>	<b>191</b>
	<b>Abstract</b>	<b>191</b>



# Introduction

Afin d'améliorer les rendements des moteurs d'avion, de nouveaux matériaux métalliques sont étudiés pour concurrencer, voire à terme, remplacer les alliages actuellement utilisés. L'atteinte de cet objectif majeur passe notamment par la réduction du poids des constituants et par l'augmentation des températures de service. L'augmentation des rendements des moteurs aurait ainsi pour conséquence une diminution de la consommation de carburant et donc une réduction de l'émission de gaz polluants ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ). Les matériaux utilisés actuellement, comme les alliages base nickel, bien que possédant d'excellentes propriétés mécaniques à haute température qui chutent cependant à partir de  $700^\circ\text{C}$ , ont des masses volumiques encore élevées (supérieures à  $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) [1]. Les aluminures de titane  $\text{TiAl}$  quant à eux, bien que plus légers ( $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et possédant une bonne résistance mécanique à chaud, sont aussi limités dans leur utilisation en dessous de  $750^\circ\text{C}$ , en plus d'être particulièrement fragiles à la température ambiante, rendant leur mise en forme difficile [2]. Ainsi, il n'existe pas, pour l'heure, de solutions matériaux dans la gamme de température  $800^\circ\text{C}$ – $1000^\circ\text{C}$ . Il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux, plus légers, qui présentent une résistance mécanique et à l'oxydation plus élevée à haute température, au-delà de  $800^\circ\text{C}$ . Pour répondre à cet enjeu, plusieurs nouveaux matériaux ont été envisagés parmi lesquels on peut notamment citer les alliages à "haute entropie". Introduit simultanément par Cantor et Yeh [3, 4], ce concept d'alliage, est caractérisé par l'ajout concentré d'au moins 5 éléments et par l'obtention de solutions solides monophasées stables à haute température. L'obtention de microstructures simples couplées à des résistances mécaniques à haute température ont fait de ces alliages des candidats potentiels à même de concurrencer les superalliages base nickel [5].

Il existe deux grandes familles d'alliages à "haute entropie" (AHE), les alliages cubiques à faces centrées (CFC) à base de métaux de transition 3d de la quatrième période, et les alliages cubiques centrés (BCC) à base de métaux réfractaires [6]. Les premiers résultats obtenus sur ces alliages monophasés CFC ou BCC ont rapidement mis en évidence les limites de la résistance mécanique des solutions solides à haute température [7]. L'accent a donc été mis sur l'étude d'alliages complexes, multi-élémentaires, renforcés par la précipitation d'une seconde phase durcissante : la phase  $\gamma'$  pour les alliages CFC et diverses phases intermétalliques pour les alliages BCC [6]. Ce travail se focalise sur cette dernière catégorie d'alliages, à savoir les alliages réfractaires complexes, renforcés par la précipitation d'une seconde phase intermétallique. Une grande diversité de microstructures a été obtenue lors de l'étude d'alliages réfractaires complexes, impliquant principalement la précipitation des phases BCC ordonnées B2 ou des phases de Laves, en équilibre avec la matrice BCC [8]. L'introduction de ces phases secondaires permet d'obtenir d'excellentes résistances mécaniques, supérieures aux AHE monophasés et aux superalliages base nickel, comme cela est illustré sur la figure 1 [8]. Cependant, la complexité de ces alliages multi-élémentaires, induite par l'ajout simultané de nombreux éléments chimiques en fortes concentrations, rend difficile la prédiction et le contrôle de leurs microstructures, ce

qui limite le pilotage des propriétés mécaniques autres que la résistance, comme la ductilité ou encore la tenue au fluage. De plus, on constate également sur la figure 1 que les alliages présentant de fortes résistances mécaniques à 800°C sont aussi riches en éléments lourds (Ta, Mo, W), menant à des masses volumiques élevées. Ainsi, afin de s'affranchir de la complexité des systèmes multi-élémentaires, et de mieux maîtriser les microstructures des alliages complexes développés, le choix a donc été fait de se fonder sur les alliages ternaires Ti–Nb–Al à matrice BCC durcis par une phase orthorhombique.

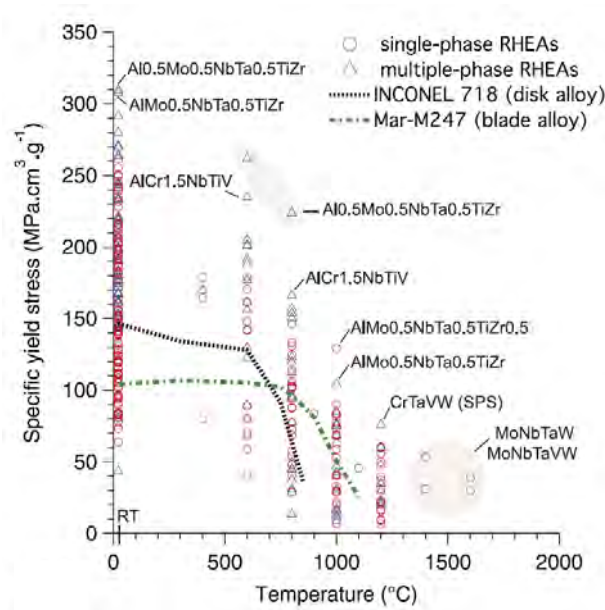


FIGURE 1 – Évolution de la limite d'élasticité spécifique en fonction de la température, pour différents alliages réfractaires complexes et comparaison aux superalliages base nickel [8]

Les alliages Ti–Nb–Al ont été un fort centre d'intérêt pour des applications aéronautiques suite à la mise en évidence de la phase intermétallique  $Ti_2AlNb$  de structure orthorhombique [9]. En effet, cette phase orthorhombique (O) est une phase durcissante et stable à haute température. En particulier, les alliages biphasés à matrice cubique centrée, durcis par la précipitation de la phase O ont montré une excellente combinaison de résistance mécanique à haute température et de ductilité à la température ambiante [10]. De plus, le contrôle de la précipitation de la phase O, notamment de sa fraction de phase, offre la possibilité de piloter les propriétés mécaniques des alliages Ti–Nb–Al [11]. Cependant, ces alliages sont essentiellement limités pour des applications en dessous de 750°C. D'autres pistes de durcissement ont donc été envisagées, notamment le durcissement par solution solide. Ainsi, l'étude d'un alliage  $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$ , dans une thèse précédente [12], a notamment mis en évidence l'intérêt d'un faible ajout de silicium sur la précipitation de la phase O (figure 2). Cet alliage ayant une microstructure connue et optimisée a donc servi de point de départ à ce travail de thèse. Toutefois, l'effet d'addition d'éléments réfractaires, principalement bétagènes, sur la microstructure de l'alliage  $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$  est particulièrement difficile à prédire.

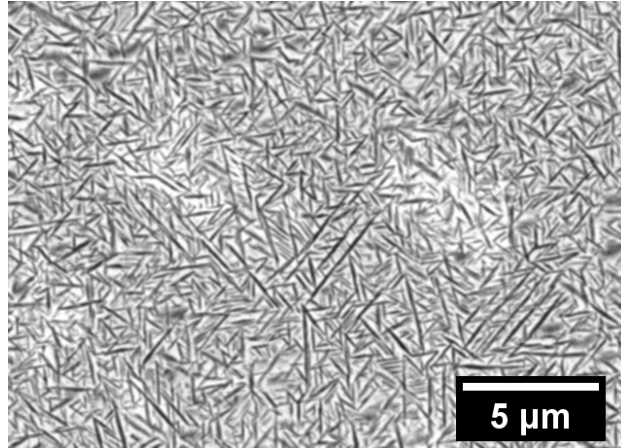


FIGURE 2 – Image MEB-BSE de l’alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  après homogénéisation à  $1425^\circ\text{C}/24\text{h}$  suivi d’un recuit à  $800^\circ\text{C}/168\text{h}$  [12]

Plusieurs méthodes de conception d’alliage permettent de prévoir l’effet de différents éléments d’addition sur une microstructure donnée. La méthode la plus répandue est la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) qui permet, à partir de bases de données thermodynamiques, de prédire les diagrammes de phases de systèmes complexes, ainsi que les équilibres et les transitions de phases qui en découlent [13]. Toutefois, la qualité des simulations thermodynamiques dépendent directement de la qualité et de l’exhaustivité de la base de données utilisée, comme cela est illustré sur la figure 3 où la base TCHEA3 ne prédit pas l’existence de la phase O. Or, dans le cas des alliages réfractaires du système Ti–Nb–Al, les bases de données actuelles, comme la base TCTI1, ne permettent pas de prédire précisément l’évolution de la phase O en fonction de la concentration de différents éléments réfractaires (Ta, Mo, V, Zr...) [8]. Ainsi, une autre méthode de conception a été envisagée, se fondant sur l’étude de couples/multiplets de diffusion, ceux-ci offrant l’avantage de reposer sur une caractérisation expérimentale. L’étude d’échantillons à gradient de diffusion chimique permet d’observer expérimentalement les phases en équilibre et les transitions de phase, en fonction de la concentration chimique, comme cela est illustré sur la figure 4. De plus, sous l’hypothèse d’un équilibre thermodynamique local à l’interface entre la matrice et les précipités [14], il est possible de déterminer les conodes d’équilibre, et par la suite, de reconstituer les diagrammes de phases de systèmes complexes [15, 16].

L’objectif de cette thèse est donc de mettre en place une stratégie de développement d’alliages permettant, à partir d’un alliage de référence  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  possédant une microstructure BCC + O, de développer des alliages complexes par ajout contrôlé d’éléments réfractaires au système. L’enjeu est de pouvoir proposer des compositions d’alliages possédant une microstructure BCC + O optimisée et maîtrisée, notamment en termes de fraction de phase O, puis d’analyser l’effet de l’ajout des différents éléments réfractaires sur la microstructure et les propriétés mécaniques qui en découlent. Pour cela, le corps de ce manuscrit se décompose en trois chapitres, qui font suite à une présentation de l’état de l’art actuel, exposant de manière détaillée le contexte de l’étude dans le premier chapitre, puis à un second chapitre décrivant les

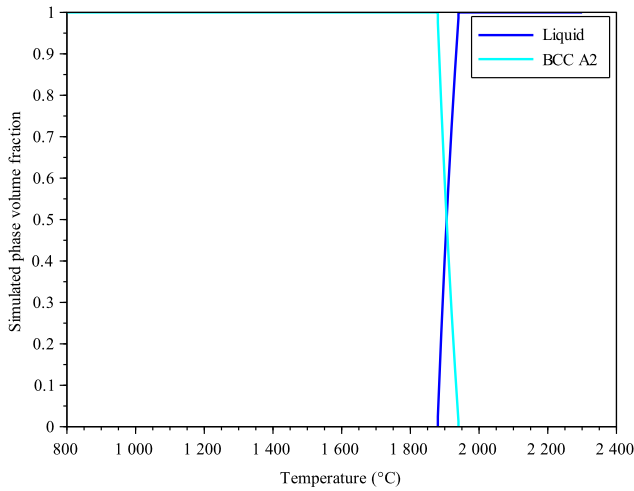


FIGURE 3 – Prédiction des phases stables et évolution simulée de leurs fractions de phase en fonction de la température, pour un alliage  $\text{Ti}_{42.5}\text{Nb}_{42.5}\text{Al}_{15}$ , avec la base TCHEA3.

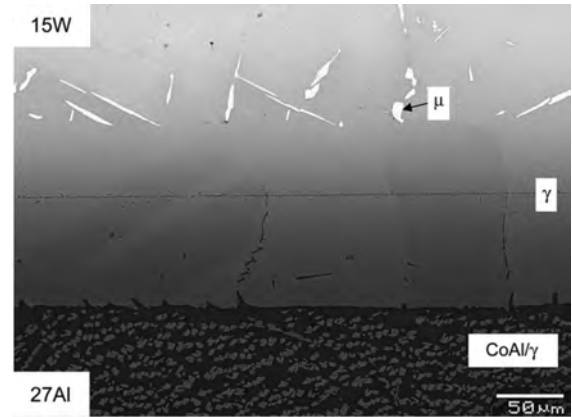


FIGURE 4 – Image MEB-BSE montrant l'évolution de la microstructure dans un échantillon à gradient, obtenu par assemblage d'un couple de diffusion  $\text{CoAl}_{27}/\text{CoW}_{15}$  [14]

différentes techniques expérimentales ayant été utilisées.

Tout d'abord, le troisième chapitre s'intéressera au développement d'alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta, V, Zr), à microstructure contrôlée BCC + O, grâce à l'étude de couple de diffusion. L'étude des échantillons à gradient permet de quantifier, après traitement de diffusion à  $1300^\circ\text{C}$  suivi de traitements de précipitation à  $800^\circ\text{C}$  et à  $900^\circ\text{C}$ , l'effet des différents éléments réfractaires. Dans un premier temps, on s'intéressera à la diffusion des espèces chimiques à  $1300^\circ\text{C}$  au travers de la détermination de leurs coefficients de diffusion par la méthode Sauer-Freise. Puis, après recuits, on étudiera l'effet des différents éléments d'addition sur la précipitation de la phase O, via la quantification de la fraction de phase O en fonction de la composition chimique le long du gradient. Les résultats obtenus pourront ainsi être comparés aux simulations thermodynamiques afin d'évaluer la qualité des bases actuelles. Enfin, la méthode d'analyse mise en place permettra de déterminer des compositions d'alliages quinaires afin de les étudier plus en détail.

Ensuite, le chapitre quatre se focalisera sur l'étude microstructurale et l'évaluation des propriétés mécaniques des compositions identifiées au chapitre III dans les systèmes Ti-Nb-Al-Si-Ta et Ti-Nb-Al-Si-Mo. Quatre compositions ont été élaborées à l'état massif et analysés afin d'étudier plus finement l'effet d'addition du tantale et du molybdène sur ces alliages. On s'attachera en particulier à la caractérisation microstructurale fine des différents alliages, et de l'effet que peuvent avoir le tantale et le molybdène sur les équilibres et les transitions de phase, sur l'intervalle de températures  $800^\circ\text{C}$ – $950^\circ\text{C}$ . Les propriétés mécaniques de ces alliages seront évaluées, par micro-dureté Vickers et par compression GLEEBLE, à la température ambiante et à  $800^\circ\text{C}$ . Enfin, les liens entre les observations microstructurales et les propriétés mécaniques obtenues seront discutés.

---

Puis le chapitre cinq se concentrera sur l'exploration d'alliages de composition plus complexes Ti-Nb-Al-Si-X-Y (X,Y=Mo, Ta, V) à microstructure contrôlée BCC + O, grâce à l'étude d'un multiplet de diffusion. Afin de pousser le développement d'alliages vers des compositions plus abouties, la méthode de conception basée sur l'étude d'échantillons à gradient a été adaptée pour quantifier l'effet d'addition couplé du tantale et du molybdène. Ainsi, on s'intéressera à la diffusion à 1300°C pour voir dans quelle mesure la connaissance des coefficients de diffusion binaire permet de modéliser la diffusion dans la zone ternaire. Puis on s'intéressera à l'effet couplé du tantale et du molybdène sur la précipitation de la phase O à 800°C, et sur l'étendue du domaine biphasé BCC + O dans l'espace pseudo-ternaire. Les résultats obtenus suite à cette étude, enrichis des données acquises précédemment, permettront enfin de déterminer une composition d'alliage ternaire complexe, enrichie en tantale et en molybdène.

Enfin, le dernier chapitre présentera les résultats en traction d'un alliage  $\text{Ti}_{42,5}(\text{Nb}_{32}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$  dont la composition découle de l'étude sur le multiplet de diffusion. Cet alliage aura préalablement été mis en forme par filage à chaud, principalement pour affiner sa taille de grain, suivi d'un simple recuit à 800°C pour faire précipiter la phase O. Suite à cette procédure de mise en forme, les essais en traction sont réalisés à la température ambiante, 500°C, 700°C et 800°C. Les résultats obtenus permettent ainsi d'évaluer les propriétés mécaniques (limite d'élasticité, ductilité) et de les comparer à un superalliage base nickel industriel. Une conclusion générale ainsi que des perspectives seront enfin tirées de ce travail, qui seront suivies d'une section de références bibliographiques et de quatre annexes.

# I. État de l'art

Ce chapitre présente l'état de l'art de ce travail, au moment où celui-ci est écrit, et permet d'énoncer le cadre dans lequel cette étude est menée. Le contexte général de l'étude est rappelé, ainsi que les applications visées dans le cadre de cette étude. L'accent est mis sur les deux familles d'alliages ayant servi de base au développement de cette recherche, les alliages "à haute entropie", en particulier les alliages réfractaires complexes, et les alliages Ti–Nb–Al, constitués d'une phase cubique centrée et d'une phase orthorhombique. Enfin, différentes techniques de conception d'alliages sont présentées avec un intérêt particulier porté sur l'étude des couples de diffusion.

## Sommaire

---

<b>I.1</b>	<b>Contexte de l'étude</b>	<b>7</b>
I.1.1	Les turboréacteurs	7
I.1.2	Vers de nouveaux matériaux	8
<b>I.2</b>	<b>Les alliages à composition complexe</b>	<b>9</b>
I.2.1	Les alliages de métaux de transition 3d	9
I.2.2	Les alliages réfractaires	14
<b>I.3</b>	<b>Les alliages Ti–Nb–Al à microstructure cubique centrée et orthorhombique</b>	<b>20</b>
I.3.1	Origine et structure de la phase O	20
I.3.2	Microstructure et propriétés mécaniques des alliages Ti–Nb–Al	21
I.3.3	Effet d'éléments d'addition dans les alliages Ti–Nb–Al	27
<b>I.4</b>	<b>Les méthodes de conception d'alliages</b>	<b>28</b>
I.4.1	La méthode CALPHAD	28
I.4.2	Les couples de diffusion	29
I.4.3	Autres méthodes de conception	31
<b>I.5</b>	<b>Conclusion et cadre de l'étude</b>	<b>33</b>

---

## I.1 Contexte de l'étude

### I.1.1 Les turboréacteurs

#### I.1.1.1 Principe de fonctionnement

Les turboréacteurs à fort taux de dilution des avions civils servent à produire la poussée nécessaire au vol par aspiration et accélération de l'air entre l'entrée et la sortie du moteur. Ils sont constitués de plusieurs étages soumis à différentes conditions de température, pression et environnement comme cela est présenté sur la figure I.1.

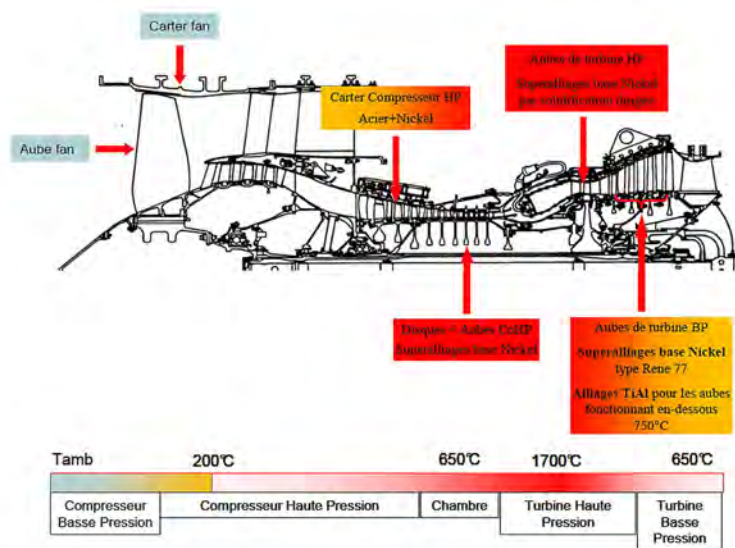


FIGURE I.1 – Schéma d'un turboréacteur montrant les températures d'utilisation et les principaux matériaux utilisés

Situé dans la partie froide, le fan aspire l'air en entrée du moteur pour alimenter le flux entrant. Celui-ci va ensuite être comprimé dans le compresseur pour augmenter la pression et la température de l'air afin de permettre la combustion du kérosène une fois injecté dans la chambre de combustion, où la température des gaz y est fortement augmentée. Ces gaz chauds passent ensuite dans la partie chaude du moteur constituée des turbines haute et basse pression. L'énergie apportée lors de la détente des gaz chauds y est transformée en partie en énergie mécanique qui sert à entraîner les parties en amont que sont le fan et le compresseur. L'énergie restante participe à la poussée du moteur. Enfin un canal d'éjection se situe en sortie du moteur et permet l'éjection à grande vitesse des gaz.

La turbine est donc la partie du moteur où les températures sont les plus élevées. Les contraintes mécaniques (fluage, fatigue olygo-cyclique...) et environnementales (oxydation, corrosion...) sont aussi importantes. En particulier, dans la turbine basse pression les températures de service sont de l'ordre de 750°C, d'où la nécessité d'utiliser des matériaux ayant une excellente tenue en température et une bonne résistance à l'oxydation.

### I.1.1.2 Matériaux existants

Une large gamme de matériaux est actuellement utilisée dans l'élaboration des moteurs d'avions, couvrant toutes les températures de service des turboréacteurs. Les parties froides, le fan et le compresseur, sont essentiellement composées d'acier, d'alliages d'aluminium et de titane, notamment le TA6V. Les parties chaudes, elles, sont essentiellement composées de superalliages base nickel. Ceux-ci peuvent être monocristallins ou à solidification dirigée pour les parties les plus chaudes dans la turbine haute pression ou équiaxes dans la turbine basse pression. Les alliages utilisés dans la turbine basse pression, comme le Rene 77 ou l'INCONEL718, possèdent essentiellement une bonne résistance mécanique à chaud jusqu'à 700°C. Cette résistance mécanique vient de la précipitation de la phase durcissante  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, phase intermétallique cohérente avec la matrice cubique face centrée (FCC)  $\gamma$ , qui permet le durcissement structural des alliages base nickel. L'ajout de chrome et d'aluminium dans ces alliages permet également la formation de couches protectrices qui leur donnent une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion. Enfin, les alliages base nickel sont aisément mis en forme à chaud, par forgeage par exemple. L'ensemble de ces propriétés, résistance mécanique contrôlée par la microstructure, elle-même maîtrisée par les techniques de mise en forme rend ces alliages particulièrement adaptés pour les applications haute température dans la turbine basse pression. Toutefois, en plus de présenter des masses volumiques élevées, supérieures à 8g.cm<sup>-3</sup>, la résistance mécanique des alliages polycristallins diminue fortement au-delà de 800°C [1].

Une autre famille d'alliages est également utilisée dans la turbine basse pression, à savoir les alliages TiAl. Ceux-ci combinent également une bonne résistance mécanique à chaud avec une masse volumique faible, inférieure à 4,5g.cm<sup>-3</sup>, ce qui confère aux alliages TiAl une résistance spécifique en fonction de la température largement supérieure aux alliages base nickel. Cependant, l'utilisation d'alliages TiAl est limitée en dessous de 750°C ce qui diminue la gamme de températures dans laquelle ils peuvent servir. De plus, ces alliages sont fragiles à la température ambiante, avec un allongement de l'ordre de 1% avant rupture, ce qui rend leur mise en forme particulièrement complexe [2].

Les matériaux existants pour des applications dans la turbine basse pression présentent donc chacun leurs avantages et inconvénients. Nous voyons toutefois qu'il existe un créneau pour de nouveaux matériaux. En effet, pour l'heure, aucune solution définitive dans la gamme de températures 800°C–1000°C n'a été trouvée. De nouvelles solutions sont donc étudiées afin de présenter de potentiels candidats pouvant concurrencer les alliages existants pour des applications dans la turbine basse pression.

### I.1.2 Vers de nouveaux matériaux

Actuellement, l'enjeu majeur pour les motoristes est l'allègement des structures; un gain de masse devant permettre une réduction de la consommation de carburant et d'émission de gaz nocifs. Cet allègement couplé à une augmentation des rendements des moteurs, autre enjeu majeur, qui passe par une augmentation des températures de service, permettrait un fort gain de compétitivité. C'est donc pour répondre à ces objectifs que de nouveaux alliages, plus lé-



gers, pouvant fonctionner à plus haute température, entre 800°C et 1000°C, sont développés et étudiés.

Les alliages de cobalt sont une première solution pour répondre à ces objectifs. Ils présentent l'avantage de posséder une microstructure similaire à celle des alliages base nickel. En effet, avec la découverte de la précipitation d'une phase  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W) durcissante et cohérente avec la matrice FCC  $\gamma$  [17], il est possible d'obtenir des alliages à microstructure  $\gamma$ - $\gamma'$  comparable aux alliages base nickel. De plus, les alliages de cobalt possèdent une température de solvus de la phase  $\gamma'$  supérieure à celle des alliages base nickel, permettant ainsi d'augmenter leur température d'utilisation. Cependant, ils possèdent des masses volumiques similaires aux alliages base nickel, ce qui empêche tout gain sur la masse des composants. Enfin, la principale limitation des alliages de cobalt reste leur coût et les risques existants sur l'approvisionnement de la matière première [18]

Ensuite, de nouveaux matériaux ont émergé, à savoir les alliages multi-composants "à haute entropie" [3, 4]. L'obtention tout d'abord de solutions solides monophasées stables sur une large gamme de températures, couplée à de bonnes propriétés mécaniques à chaud, ont poussé la recherche dans l'étude d'alliages multi-élémentaires. Plus généralement, l'exploration du centre des diagrammes de phases a été le moteur de la recherche de nouveaux candidats pour des applications haute température.

C'est donc sur cette dernière famille de matériaux que cette étude va se focaliser. Nous allons explorer les deux sous-familles d'alliage "haute entropie", les alliages FCC et les alliages BCC en nous intéressant plus particulièrement à leur microstructure et aux propriétés mécaniques qui en découlent.

## I.2 Les alliages à composition complexe

### I.2.1 Les alliages de métaux de transition 3d

#### I.2.1.1 Origine du concept des alliages à "haute entropie" et étude des solutions solides monophasées

Le concept d'alliage multi-élémentaire, dénommé alliage à "haute entropie" (AHE), a été introduit simultanément par Cantor [3] et Yeh [4], et se fonde sur l'élaboration d'alliages multi-éléments ( $\geq 5$ ), à forte concentration (entre 5 at.% et 35 at.%). Le moteur de cette recherche a été l'identification d'alliage multi-éléments présentant des solutions solides monophasées (SSM) stables, la combinaison de ces deux critères devant mener à l'obtention d'alliages aux propriétés atypiques et à la microstructure simple. Ainsi, l'alliage CoCrFeMnNi [3] est apparu comme un alliage modèle pour les AHE monophasés FCC, de par la stabilité de cette phase, qui reste extrêmement stable à haute température, même après des recuits de 500 jours à 900°C [19]. Par conséquent, l'étude des propriétés de cet alliage devait permettre d'estimer l'effet de l'addition de nombreux éléments en forte concentration, notamment sur les propriétés physiques de celui-ci. De multiples études ont ainsi été menées pour évaluer ces propriétés et nous pouvons

citer, de manière non-exhaustive, les travaux de Vaidya *et al.* sur la diffusion de traceur dans cet alliage [20]. Également, les travaux de Laplanche *et al.* qui ont déterminé la dépendance à la température du coefficient de dilatation thermique et des modules d'Young et de cisaillement [21]. Il est principalement ressorti de ces études, au-delà de la grande stabilité de cette phase FCC, que les propriétés physiques de cet alliage restent similaires à ce qui peut être observé dans des aciers austénitiques FCC [21]. Enfin, la mise en forme de cet alliage a également été étudiée via différentes techniques, notamment par torsion haute pression (*High Pressure Torsion*) [22] ou rétreint rotatif (*Swaging*) [23]. Ces techniques de mise en forme permettent ainsi de contrôler la taille des grains de cet alliage pour obtenir des microstructures très peu texturées et pouvant être nanocristallines.

Cette recherche active de solutions solides monophasées (SSM) a également motivé d'autres études qui ont aussi cherché à identifier des SSM au cœur des diagrammes de phases. Ces alliages ont en commun de majoritairement dériver d'une base CoCrFeNi et ainsi nous retrouvons également une SSM FCC dans l'alliage  $\text{Al}_x(\text{CoCrFeMnNi})_{100-x}$ , pour des valeurs  $x \leq 8$  at.% [24]. En effet, l'augmentation de la teneur en aluminium entraîne une série de transitions de phases  $\text{FCC} \rightarrow \text{FCC} + \text{BCC} \rightarrow \text{BCC}$ , avec pour conséquence une évolution des propriétés mécaniques en traction de l'alliage comme cela est illustré sur la figure I.2. Cet alliage présente un domaine de coexistence de deux solutions solides, semblable à ce qui peut être observé dans des aciers duplex [24]. De même, l'ajout d'aluminium dans des alliages  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}_{0.25}$  (concentration molaire), favorise, là aussi, une transition de phase  $\text{FCC} + \text{BCC} \rightarrow \text{BCC1} + \text{BCC2}$  lorsque  $x$  augmente [25]. La coexistence de deux solutions solides est donc encore observée dans un alliage dérivant du système CoCrFeNi, le cobalt étant ici substitué par du titane et de l'aluminium. Ce lien entre la nature des solutions solides (FCC ou BCC) et les éléments ajoutés à la base CoCrFeNi, ainsi que leur concentration est parfaitement illustré dans des alliages AlCoCrCuFeNi. En effet, l'ajout d'aluminium et de cuivre mène à la coexistence de deux phases FCC + BCC dans l'alliage équimolaire, tandis qu'une réduction de la teneur en aluminium permet là aussi d'obtenir une SSM FCC dans l'alliage  $\text{Al}_{0.5}\text{CrCuFeNi}$ . Au contraire, la réduction de la teneur en cuivre permet elle, de favoriser l'obtention d'une SSM BCC dans l'alliage  $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$  [26].

Il apparaît donc rapidement grâce à ces exemples non-exhaustifs, que l'existence de solutions solides monophasées est limitée et que la coexistence de deux solutions solides est régulièrement observée dans ces AHE dérivant du système CoCrFeNi.

### I.2.1.2 Stabilité des solutions solides et développement d'alliages complexes

Cette observation soulève de manière plus générale la question de la stabilité de ces solutions solides, question d'autant plus importante que les propriétés mécaniques de ces alliages dépendent déjà fortement de leur nature (FCC ou BCC) comme cela est illustré sur la figure I.2. Cette problématique se retrouve dans l'alliage CoCrFeMnNi où, la SSM FCC reste néanmoins stable après laminage à froid suivi de recuits au-dessus de  $650^\circ\text{C}$  [27]. Toutefois, un recuit à plus basse température, à  $450^\circ\text{C}$ , après torsion haute pression entraîne la déstabilisation de la phase FCC nanocristalline avec la précipitation de phases MnNi, FeCo et une phase riche en Cr [22]. De plus, un écart à la composition équimolaire dans des alliages CoCrFeMnNi peut également

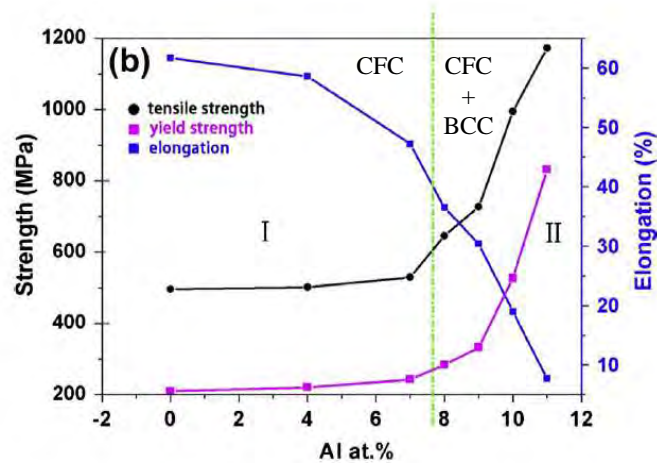


FIGURE I.2 – Évolution des propriétés en traction à la température ambiante, contrainte à rupture, limite d'élasticité et allongement, d'alliages  $\text{Al}_x(\text{CoCrFeMnNi})_{100-x}$  en fonction de la teneur en aluminium [24]

mener, après recuit, à une décomposition de la phase FCC, qui peut donner lieu à la précipitation de phases sigma ou  $\varepsilon$ -Co [28]. Cette décomposition des SSM après des recuits à plus basse température peut aussi être observée dans d'autres AHE comme l'alliage  $\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$  dont la SSM FCC est stable au-dessus de  $1250^\circ\text{C}$  et voit précipiter une phase riche en chrome pour des températures inférieures, puis une troisième phase par décomposition spinodale en-dessous de  $950^\circ\text{C}$  [29].

Les SSM observées dans les AHE étant donc sujettes à la décomposition, il est nécessaire de contrôler la nature des phases qui précipitent afin d'obtenir des propriétés mécaniques adéquates. En effet, comme cela est illustré sur la figure I.3, l'alliage équimolaire  $\text{AlCoCrCuFeNi}$ , principalement composé de deux solutions solides BCC + FCC à l'état brut de solidification [30], présente une résistance mécanique en fonction de la température comparable à celle des alliages bases nickel jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ . Toutefois, ces résultats obtenus sur une microstructure non optimisée, montrent clairement la chute rapide de la résistance à plus haute température suite à l'adoucissement des solutions solides [31, 7]. Il apparaît donc que pour des applications hautes températures, un durcissement structural par précipitation de phases intermétalliques soit préférable. Cependant, cela impose une maîtrise de la nature, fraction, morphologie... de la phase durcissante illustré sur la figure I.3 où l'effet de la précipitation d'une phase  $\text{L1}_2$ , selon qu'elle est sphéroïdale ou cuboïdale, influence grandement les propriétés mécaniques à haute température. Finalement, la microstructure de l'AHE  $\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}\text{Cr}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{36}\text{Ti}_6$  biphasé FCC avec précipitation de phase  $\text{L1}_2$  de forme cuboïdale, de type  $\gamma-\gamma'$ , présente la meilleure résistance mécanique en fonction de la température, avec des performances comparables aux superalliages base nickel.

### I.2.1.3 Les alliages complexes type $\gamma-\gamma'$

Cette évolution a donc mené à la recherche et au développement d'alliages complexes à base de métaux de transition 3d, biphasés, avec la précipitation contrôlée d'une seconde phase durcis-

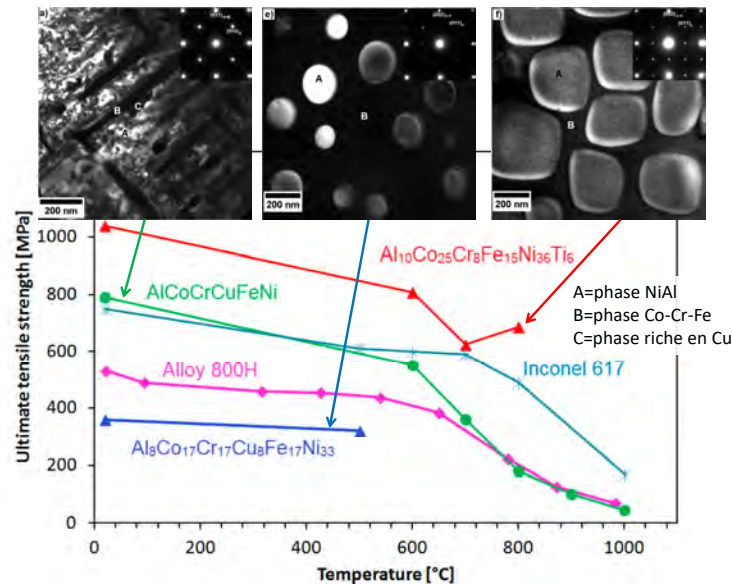


FIGURE I.3 – Évolution de la contrainte à rupture en traction en fonction de la température d'AHE à base de métaux de transition 3d. L'alliage AlCoCrCuFeNi est triphasé à l'état brut avec une matrice B2–NiAl, des précipités sous forme de plaquettes A1–CoCrFe et des précipités riches en Cu de type L<sub>12</sub>. L'alliage Al<sub>3</sub>Co<sub>17</sub>Cr<sub>17</sub>Cu<sub>8</sub>Fe<sub>17</sub>Ni<sub>33</sub> est biphasé après un double traitement 1250°C/1h + 700°C/24h, avec une matrice A1–CoCrFe et la précipitation sphéroïdale de phase L<sub>12</sub>–Ni<sub>3</sub>Al. L'alliage Al<sub>10</sub>Co<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>36</sub>Ti<sub>6</sub> est biphasé après un double traitement 1220°C/20h + 900°C/50h, avec une matrice A1–CoCrFe et la précipitation cuboïdale de phase L<sub>12</sub>–Ni<sub>3</sub>Al. [32]

sante. Pour les applications structurales à haute température, la recherche s'est principalement portée sur la précipitation d'une phase L<sub>12</sub> afin d'obtenir une microstructure similaire à celle des alliages base nickel  $\gamma$ - $\gamma'$  [32]. Ainsi, l'ajout mineur de titane et d'aluminium à la base CoCrFeNi peut conduire à une microstructure  $\gamma$  avec la précipitation nanométrique de phase  $\gamma'$  comme dans le cas de l'alliage (CoCrFeNi)<sub>94</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>. Cette précipitation procure à l'alliage des propriétés mécaniques en traction supérieures à celles de l'alliage équimolaire correspondant comme cela est illustré sur la figure I.4 [33]. Ce durcissement structural est donc dû à la précipitation nanométrique de la phase L<sub>12</sub> sous forme sphéroïdale, stable jusqu'à 800°C, et sans coalescence même après 500h de traitement isotherme à cette température [34]. Toutefois, les propriétés à chaud de cet alliage sont limitées par la température de dissolution de cette phase L<sub>12</sub> vers 875°C [35], la SSM FCC stable au-dessus de cette température étant sujette à l'adoucissement. D'autres compositions d'alliages ont été explorées comme l'alliage Al<sub>10</sub>Co<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>36</sub>Ti<sub>6</sub> déjà mentionné [32], ou encore l'alliage Al<sub>0.2</sub>CoCrFeNi<sub>2</sub>Cu<sub>0.2</sub> [36]. Toutefois, ce dernier est aussi limité dans son utilisation à plus haute température à cause de la dissolution de la phase  $\gamma'$  à 800°C.

Enfin, d'autres tendances sont aussi explorées, comme dans l'alliage (CoFeNi)<sub>81</sub>Al<sub>8</sub>Cr<sub>9</sub>Nb<sub>1</sub>Ti<sub>1</sub> triphasé  $\gamma$ - $\gamma'$ -B2 [37]. Le durcissement dû à la précipitation de la phase  $\gamma'$ , couplé au ren-

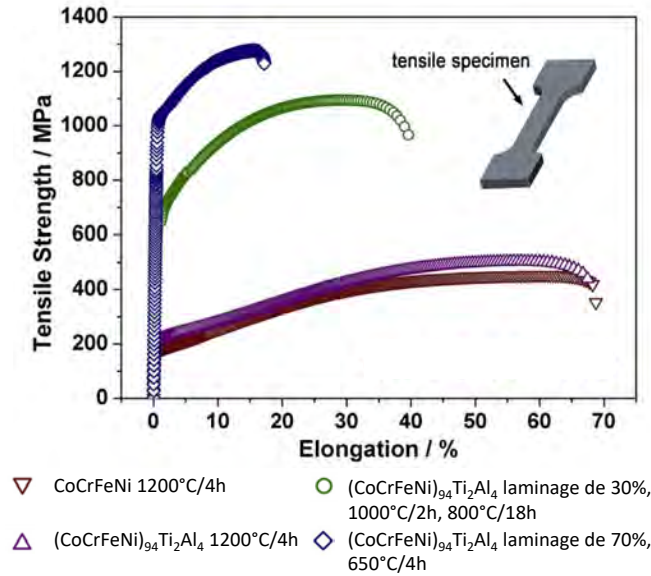


FIGURE I.4 – Courbe contrainte-déformation en traction à la température ambiante d’alliages Co-CrFeNi(TiAl) après différents traitements thermo-mécaniques [33]

forcement des joints de grains par la précipitation d’une phase B2 donne à cet alliage une résistance mécanique à la température ambiante importante, tout en conservant une ductilité élevée (figure I.5).

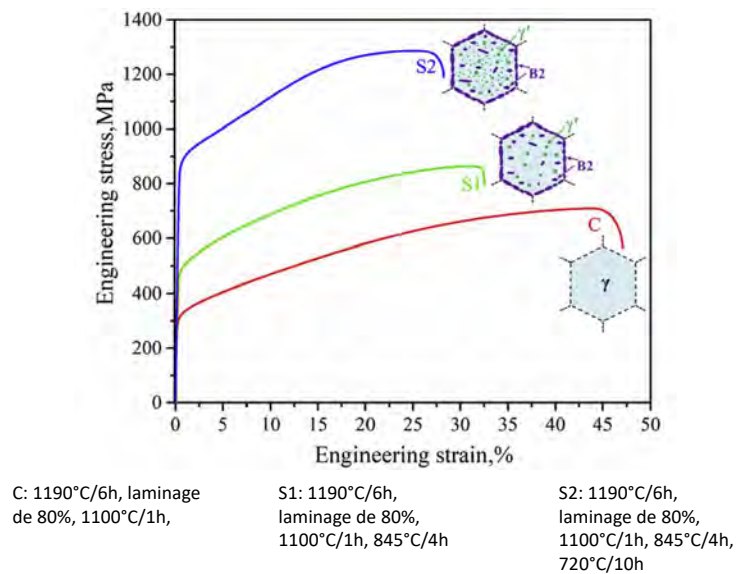


FIGURE I.5 – Courbe contrainte-déformation en traction à la température ambiante d’un alliage (CoFeNi)<sub>81</sub>Al<sub>8</sub>Cr<sub>9</sub>Nb<sub>1</sub>Ti<sub>1</sub> après différents traitements thermo-mécaniques [37]

Les alliages complexes à base de métaux de transition 3d apparaissent donc essentiellement comme une extension des aciers (austénitiques, duplex) ou des superalliages base nickel  $\gamma$ - $\gamma'$

[6]. On a pu observer l'évolution qui a mené de la recherche de solution solide monophasée à la recherche d'alliages concentrés, durcis par précipitation d'une seconde phase. En particulier, le durcissement par la précipitation d'une seconde phase  $L1_2$  de type  $Ni_3Al$  est recherché pour les applications structurales à haute température.

## I.2.2 Les alliages réfractaires

### I.2.2.1 Origine des alliages réfractaires et étude des solutions solides cubiques centrées

Parallèlement, la recherche d'AHE a également été menée sur des alliages à base d'éléments réfractaires, leur haute température de fusion devant mener à l'obtention de SSM stable et à forte résistance mécanique à haute température [38]. En effet, l'hypothèse sous-jacente était, qu'avec des températures de fusion supérieures à 2000K, l'adoucissement de la SSM survenant vers  $0,6T_m$ , permettrait néanmoins à ces alliages de conserver des propriétés mécaniques importantes jusqu'à très haute température. Ceci est notamment illustré sur la figure I.6 où les alliages NbMoTaW et VNbMoTaW équimolaires présentent des limites d'élasticité élevées jusqu'à 1600°C, excédant très largement les superalliages base nickel [5]. Cependant, bien que présentant une forte résistance mécanique, ces alliages possèdent également un comportement fragile à la température ambiante, avec une elongation à rupture de l'ordre de 2% en compression, limitant donc fortement leur possibilité d'utilisation.

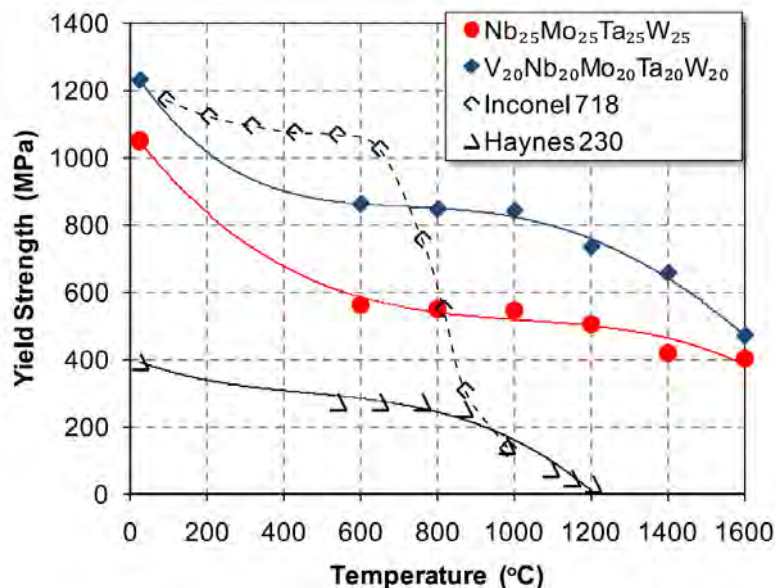


FIGURE I.6 – Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température D'AHE réfractaires et de superalliages base nickel [5]

Cette problématique a ensuite mené au développement de l'alliage TaNbHfTiZr qui présente comme propriété majeure d'être intrinsèquement ductile, même à la température ambiante

[39]. Couplée à une capacité d'érouissage importante, cet alliage présente donc des propriétés mécaniques supérieures aux alliages NbMoTaW et VNbMoTaW comme cela est illustré sur la figure I.7. De plus, il présente la particularité de pouvoir être laminé à froid, rendant le contrôle de sa microstructure assez aisé [40]. Ainsi, l'obtention d'une SSM BCC stable, doublée de la possibilité de mise en forme, ont fait de cet alliage le pendant de l'alliage modèle CoCrFeMnNi pour les AHE réfractaires. Toutefois, bien que présentant des SSM stables et des propriétés mécaniques à chaud importantes, ces alliages réfractaires possèdent aussi des masses volumiques élevées ( $\geq 10\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ainsi qu'une mauvaise résistance à l'oxydation, ce qui limitent fortement leur utilisation pour des applications structurales, notamment aéronautiques.

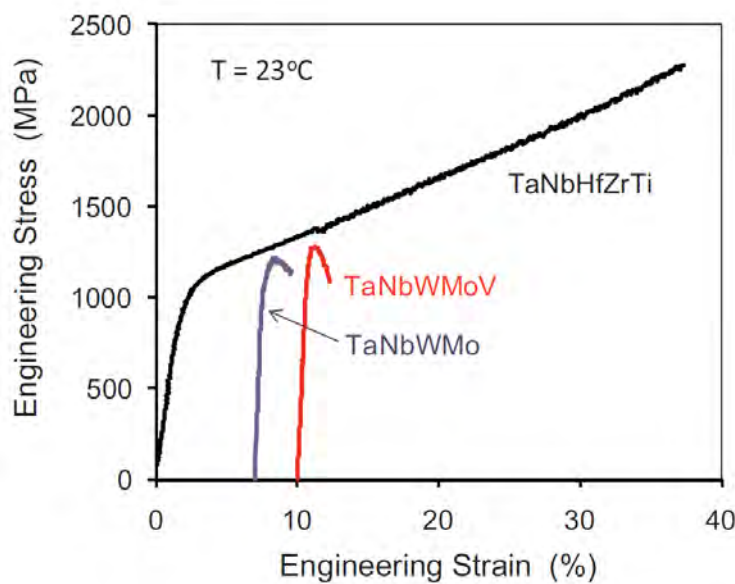


FIGURE I.7 – Courbes contrainte-déformation en compression à la température ambiante d'AHE réfractaires [39]

### I.2.2.2 Les alliages réfractaires complexes

Afin de réduire les masses volumiques des alliages réfractaires, le choix a donc été fait de substituer une partie des éléments réfractaires par des éléments plus légers, notamment l'aluminium et le titane [6]. Les études se sont donc majoritairement focalisées sur l'effet de l'ajout d'aluminium sur la microstructure d'alliages réfractaires et sur les propriétés mécaniques qui en découlent. Ainsi, l'ajout d'aluminium à l'alliage TaNbHfTiZr, en plus de réduire sa masse volumique, augmente également sa limite d'élasticité et sa dureté à la température ambiante, au détriment de la ductilité de l'alliage [41]. La microstructure de l'alliage  $\text{Al}_{0,4}\text{TaNbHf}_{0,6}\text{TiZr}$  reste une SSM BCC, ce qui conduit à des propriétés mécaniques similaires à partir de  $1000^\circ\text{C}$  dues à son adoucissement. D'autres AHE réfractaires enrichis en aluminium présentent aussi une SSM à haute température, comme l'alliage  $\text{AlCrMoNbTi}$  [42] ou l'alliage  $\text{AlNbTiV}$  [43]. Toutefois, l'ajout d'aluminium favorise la mise en ordre de la solution solide [44] donnant à ces alliages de fortes résistances mécaniques mais une ductilité limitée. De plus, une forte concentration, à la fois en

aluminium et en chrome ou en zirconium, favorise la précipitation de phases intermétalliques riche en aluminium, celles-ci étant extrêmement stables [41]. En effet, l'ajout de chrome [45] ou de zirconium [46] à l'alliage AlNbTiV, entraîne la précipitation respectivement, d'une phase de Laves C14-(Nb,Cr)<sub>2</sub>Al dans les alliages (AlNbTiV)Cr<sub>x</sub> et de deux phases Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> et de Laves C14-AlVZr dans les alliages (AlNbTiV)Zr<sub>x</sub>. La précipitation de ces phases intermétalliques a pour conséquence d'augmenter de façon importante la résistance mécanique de ces alliages comme cela est illustré sur la figure I.8a. Toutefois, la précipitation de ces composés intermétalliques riches en aluminium ne suffisent pas à obtenir une matrice ductile A2. Néanmoins, comme cela est illustré sur la figure I.8b, il apparaît que le degré d'ordre (LROP, Long Ranged Order Parameter) de la phase BCC diminue avec une augmentation de la teneur en zirconium. La diminution de ce paramètre est également corrélée à la diminution de la concentration en aluminium dans la matrice BCC, illustrant l'effet de l'aluminium sur la mise en ordre de la phase BCC. Enfin, l'ajout d'aluminium dans un alliage AlMo<sub>0,5</sub>NbTa<sub>0,5</sub>TiZr, en plus de faire précipiter une phase aluminure de zirconium aux joints de grains, entraîne également une décomposition de la SSM en deux phases BCC [41]. Cette décomposition a notamment pour effet d'augmenter la limite d'élasticité en fonction de la température. La décomposition d'une SSM BCC en deux phases BCC a également été observée dans l'alliage TaNbHfTiZr après torsion haute pression et recuit au-dessus de 900°C [47], soulignant l'occurrence de ce phénomène dans les AHE réfractaires.

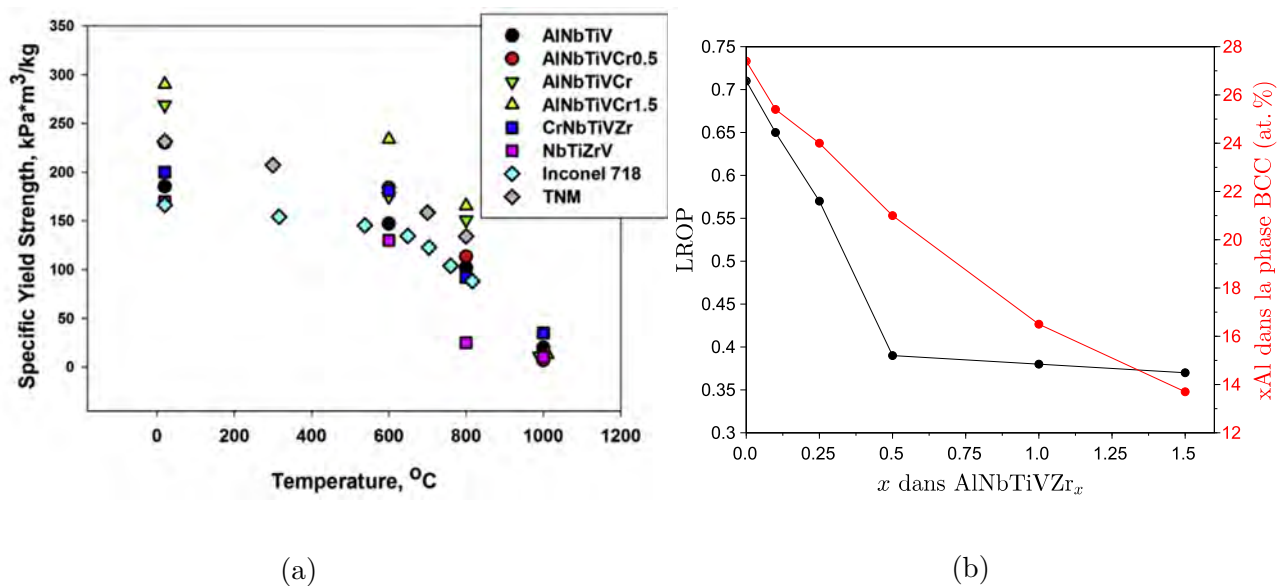


FIGURE I.8 – Effet d'élément d'addition dans l'alliage AlNbTiV, (a) effet du chrome sur la limite d'élasticité spécifique d'alliage AlNbTiVCr<sub>x</sub> et comparaison à d'autres AHE réfractaires et superalliages base nickel [45], (b) évolution du LROP et de la concentration en aluminium de la matrice BCC en fonction de la teneur en zirconium d'alliages AlNbTiVZr<sub>x</sub> [46]

Il apparaît donc que l'introduction d'aluminium dans les alliages réfractaires favorise la précipitation de phases intermétalliques durcissantes, mais limite la ductilité de ces alliages. Elle est



également susceptible d'entraîner la décomposition de la phase BCC en deux phases BCC, avec pour conséquence d'augmenter les propriétés mécaniques.

### I.2.2.3 Les alliages A2–B2

Une étude plus approfondie de la microstructure de l'alliage  $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$  a révélé que la solution solide se décomposait en réalité en deux phases BCC, l'une désordonnée (A2) et l'autre ordonnée (B2) comme cela est illustré sur la figure I.9a [48]. Cette microstructure B2–A2, bien que différente d'un point de vue cristallographique, présente la même morphologie que celle observée dans les alliages base nickel  $\gamma$ – $\gamma'$ , à savoir deux phases cohérentes avec une relation cube–cube. Toutefois, une différence notable existe entre ces deux systèmes d'alliages puisque, les superalliages base nickel possèdent des précipités  $\gamma'$  ordonnés ( $L1_2$ ) dans une matrice  $\gamma$  désordonnée (A1), alors qu'ici nous observons des précipités désordonnés A2 dans une matrice ordonnée B2. La conséquence majeure de cette inversion est que la matrice ordonnée apporte une résistance mécanique importante alors que les précipités désordonnés ne participent que peu à la ductilité de l'alliage. Contrairement aux superalliages où, matrice désordonnée et précipités ordonnés apportent une combinaison de ductilité et renforcement. Cette microstructure n'est pas sans rappeler les résultats obtenus par Naka *et. al* sur un alliage  $\text{Ta}-(\text{Ti,Zr})_2\text{Al}(\text{Mo,Nb})$  (figure I.9b) dans leur recherche d'alliage biphasé A2 + B2 [49]. Les auteurs avaient proposé deux diagrammes de phases schématiques expliquant les transitions ordre–désordre, de premier ordre (figure I.10a) et second ordre (figure I.10b) dans les alliages A2–B2.

Appliqué aux AHE réfractaires, l'alliage  $\text{AlNbTiV}$  [43] présenterait donc un diagramme de phase similaire à celui de la figure I.10a, d'où la présence d'une SSM ordonnée B2. Tandis que l'alliage  $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$  [48], présenterait un diagramme de phase voisin de celui de la figure I.10b, d'où la microstructure B2 + A2. À partir de ce constat, Naka *et. al* ont essayé, sans succès, de trouver une composition d'alliage dans l'intervalle  $[x_1-x_2]$  du diagramme de la figure I.10b, qui aurait alors présentée une microstructure inversée A2 + B2.

Finalement, Soni *et. al* ont réussi, dans un alliage  $\text{Al}_{0,5}\text{NbTa}_{0,8}\text{Ti}_{1,5}\text{V}_{0,2}\text{Zr}$  initialement B2 + A2, à inverser cette microstructure et à obtenir une microstructure A2 + B2 [50]. Cette inversion a été réalisée via une série de traitements thermiques illustrée sur la figure I.11. La microstructure B2 + A2 initiale avec une relation cube–cube (figure I.11a) obtenue après homogénéisation donne, après mise en solution, un mélange diffus de phase A2 et B2 (figure I.11b). Finalement un recuit à 600°C mène à l'isolement et à la sphéroïdisation des particules B2 (figure I.11c). La force motrice de cette inversion serait une réduction de l'énergie élastique à l'interface des phases et une réduction de l'énergie d'interface [51]. Malheureusement, cette microstructure A2 + B2 n'est stable qu'en-dessous de 600°C, ce qui empêche son utilisation pour des applications dans la gamme de températures visées, à savoir 800°C–1000°C.

Plus généralement, l'idée d'une microstructure A2–B2 fait suite à la recherche et à la détermination du domaine de stabilité de composés de type B2, X–Al–Y ; où X=Ti, Zr, Hf et Y=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W ; peuvent être un élément seul ou une combinaison de ces éléments [49]. En particulier, l'intérêt a été porté sur la stabilité des composés B2 X–Al–Y à relativement

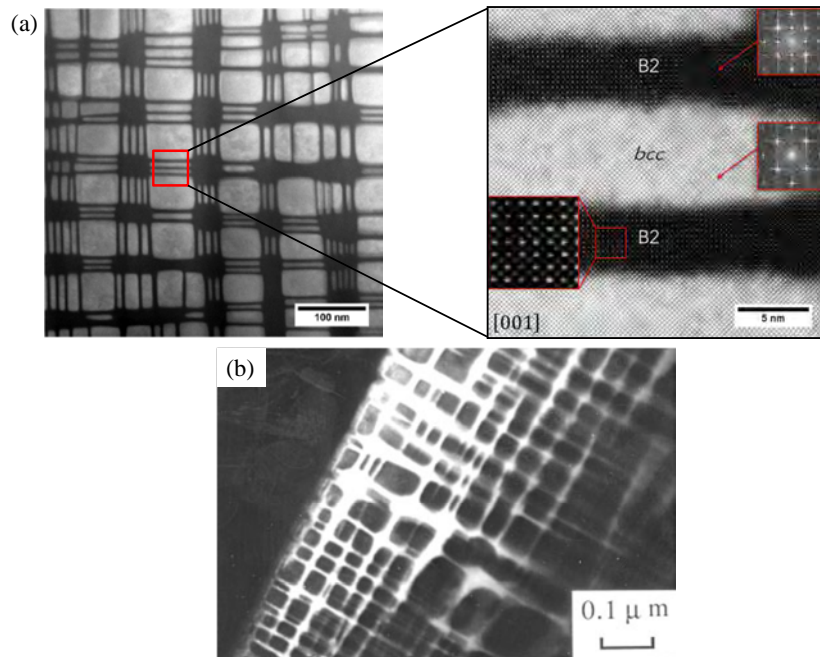


FIGURE I.9 – Microstructure B2 + A2 dans des alliages réfractaires, (a) Image STEM-HAADF montrant la nanostructure de l'alliage  $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ . Des précipités cuboïdes désordonnés A2 (blancs) sont entourés d'une matrice continue ordonnée B2 (noire) [48], (b) Image champ sombre d'un alliage  $\text{Ta}-(\text{Ti,Zr})_2\text{Al}(\text{Mo,Nb})$  montrant la matrice continue ordonnée B2 (blanc) entourant des précipités désordonnés A2 (noirs) [49]

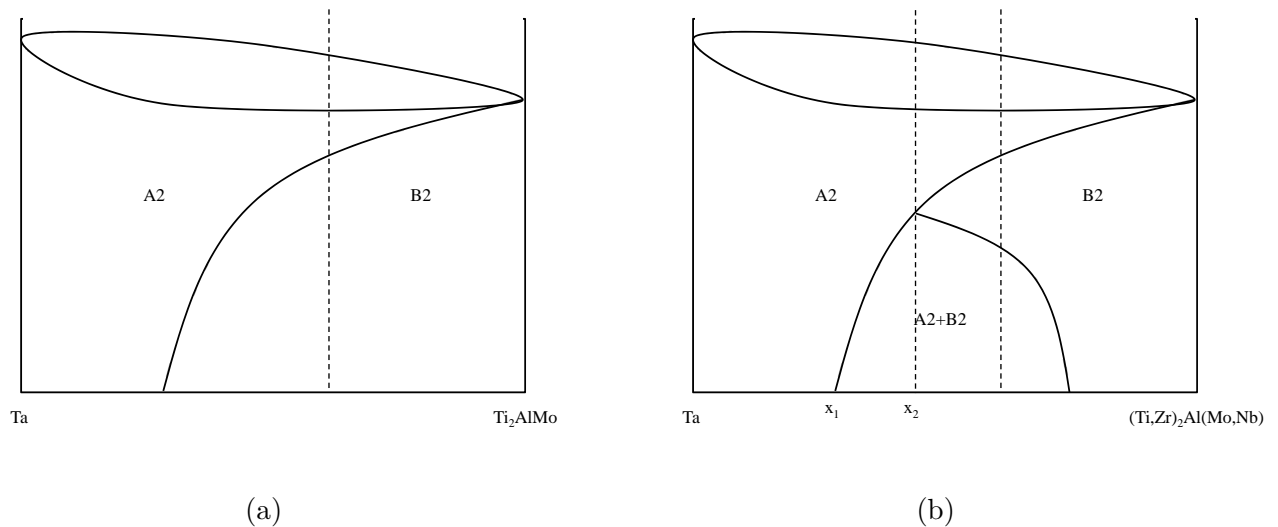


FIGURE I.10 – Diagrammes de phases pseudo-binaires schématisés (a)  $\text{Ta}-\text{Ti}_2\text{AlMo}$  avec une transition ordre-désordre du premier ordre et (b)  $\text{Ta}-(\text{Ti,Zr})_2\text{Al}(\text{Mo,Nb})$  avec une transition ordre-désordre du second ordre [49]

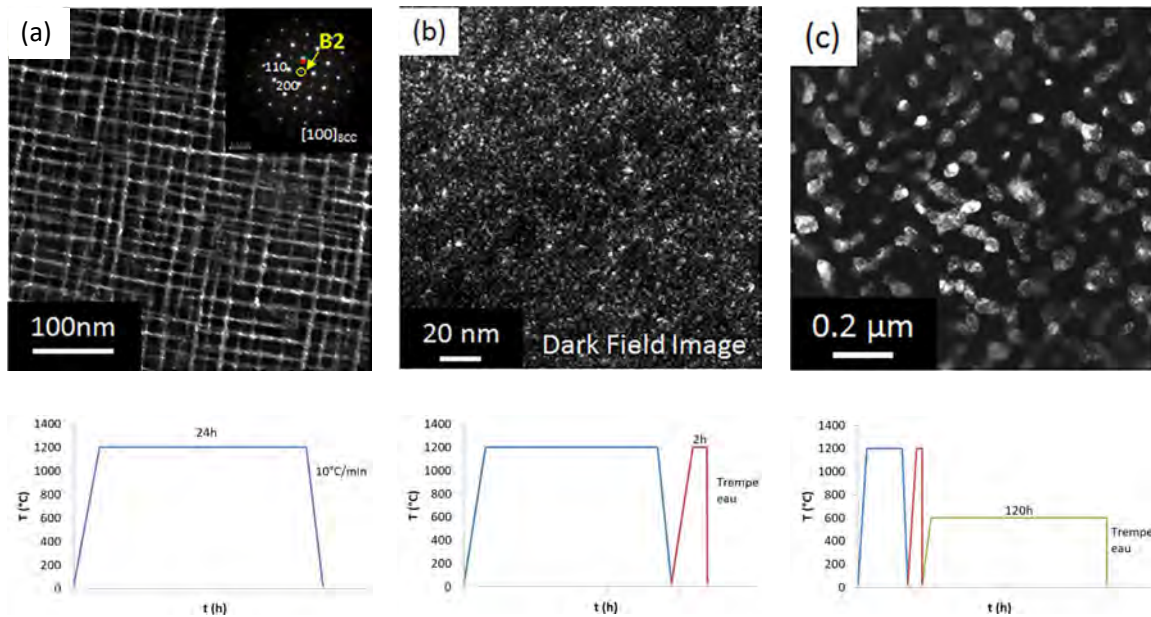


FIGURE I.11 – Image MET champ sombre avec la tache  $\langle 001 \rangle_{BCC}$ , montrant la phase ordonnée B2 (en blanc) et désordonnée A2 (en noire) et les traitements thermiques correspondants à la microstructure observée, pour un alliage  $Al_{0,5}NbTa_{0,8}Ti_{1,5}V_{0,2}Zr$ . (a) Précipités A2 cubique dans une matrice B2 continue après homogénéisation à  $1200^{\circ}C$ , (b) mélange diffus de phases A2 et B2 après mise en solution à  $1200^{\circ}C$  suivi d'une trempe à l'eau et (c) précipités B2 sphéroïdaux dans une matrice A2 continue après un recuit prolongé à  $600^{\circ}C$  [50]

basse température car ils ont tendance à se décomposer pour former des phases complexes  $\omega$  ou orthorhombique (O) [52].

Le travail portant sur les alliages réfractaires complexes apparaît donc comme plus exploratoire, et surtout moins mature, que celui relatif aux alliages complexes à base de métaux de transition 3d [8]. Comme pour ces derniers, l'étude de solutions solides monophasées BCC a laissé place à la recherche et à la caractérisation d'alliages complexes renforcés par la précipitation d'une seconde phase. Toutefois, l'attrait principal que représente la forte résistance mécanique à haute température de ces alliages BCC est, pour l'instant, restreint par un contrôle limité de la microstructure ainsi que par une relativement faible résistance à l'oxydation. Pour remédier à la complexité des systèmes multi-élémentaires, le choix a donc été fait de se fonder sur les alliages ternaires Ti-Nb-Al à matrice BCC durci par une phase orthorhombique.

## I.3 Les alliages Ti–Nb–Al à microstructure cubique centrée et orthorhombique

### I.3.1 Origine et structure de la phase O

La découverte de la phase intermétallique ternaire, orthorhombique O-Ti<sub>2</sub>AlNb, a pour origine l'étude d'alliages Ti<sub>3</sub>Al pour des applications à haute température et plus particulièrement de la section TiAl<sub>25</sub>-Nb du diagramme ternaire Ti–Al–Nb. Ainsi, lors de l'étude d'un alliage TiAl<sub>25</sub>Nb<sub>12,5</sub>, Banerjee *et. al* [9] ont pu mettre en évidence l'apparition d'une nouvelle phase dans des alliages initialement  $\beta + \alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. En couplant des techniques de diffraction des électrons en faisceau convergent et de microanalyse aidée par canalisation, les auteurs ont pu déterminer que cette phase était orthorhombique, de groupe d'espace Cmcm [9]. Ce travail a plus tard été complété par Mözer *et. al* [53] qui par affinement de diagrammes de diffraction de neutrons a établi les données cristallographiques de cette phase, qui sont résumées dans le tableau I.1. De plus, comme cela est illustré sur la figure I.12, ces deux études ont montré que la mise en ordre ternaire de la phase  $\alpha_2$  est à l'origine de la rupture de symétrie hexagonale menant à la symétrie orthorhombique [9, 53].

Groupe d'espace	Paramètre de maille	Atome	Position de Wyckoff			Taux d'occupation
			x	y	z	
Cmcm	a=0,609 nm b=0,957 c=0.467	Ti (8g)	0,231	0,9041	1/4	0,823
		Nb (8g)	0,231	0,9041	1/4	0,177
		Al (4c1)	0	0,163	1/4	0,5
		Nb (4c2)	0	0,6357	1/4	0,323
		Ti (4c2)	0	0,6357	1/4	0,177

TABLE I.1 – Données cristallographiques de la phase orthorhombique O-Ti<sub>2</sub>AlNb déterminées par diffraction de neutrons [53]

Enfin, il a également été mis en évidence que la phase orthorhombique existe sous deux formes distinctes, une forme haute température O1 et une forme basse température O2 (figure I.13a) [54, 55]. Ces deux structures possèdent le même groupe d'espace et mêmes paramètres de maille, mais diffèrent uniquement par la répartition des atomes sur les sites atomiques de la structure. Comme cela est montré sur la figure I.13b, le niobium et le titane se répartissent indifféremment sur les sites 8g et 4c2 dans la structure haute température O1, alors que dans la structure basse température O2, le titane occupe préférentiellement le site 8g et le niobium le site 4c2. Cette occupation préférentielle des sites a pour conséquence un niveau d'ordre différent pour ces deux phases, la phase O2 étant plus ordonnée comme cela est mentionné dans le tableau de la figure I.13c. On constate donc également a posteriori que la phase décrite initialement par Banerjee et Mözer était de structure O2.

La phase orthorhombique est donc une phase intermétallique ternaire de groupe d'espace Cmcm, mise en évidence lors de l'ajout de niobium à des alliages Ti<sub>3</sub>Al et qui découle d'une mise

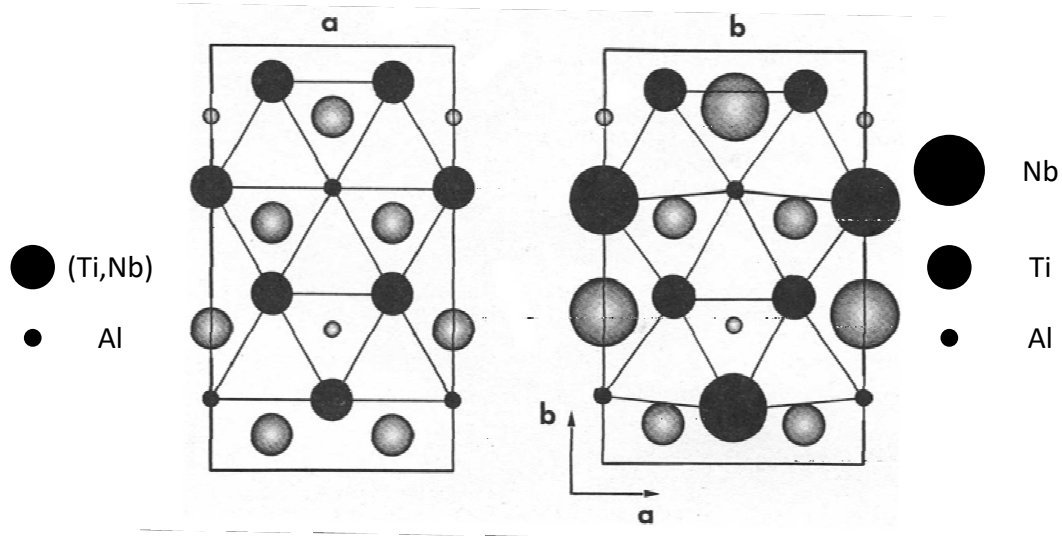


FIGURE I.12 – Projection selon [001] des couches à  $z=1/4$  (noires) et  $z=3/4$  (grises), (a) de la structure DO<sub>19</sub> avec une maille orthorhombique partiellement ordonnée O1 et (b) de la structure orthorhombique parfaitement ordonnée O2 [53]

en ordre ternaire dans la phase  $\alpha_2$ . Cette phase existe de plus sous deux formes en fonction de la température, une forme haute température O1, la moins ordonnée, et une forme basse température, la plus ordonnée, O2

### I.3.2 Microstructure et propriétés mécaniques des alliages Ti-Nb-Al

Le diagramme de phase ternaire Ti-Nb-Al à 800°C présenté sur la figure I.14 [56] révèle que la phase O (dénommée Ti<sub>2</sub>AlNb) est en équilibre avec différentes phases :  $\beta$ -(Ti,Nb),  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al et  $\delta$ -Nb<sub>3</sub>Al.

Ces différents équilibres entraînent l'obtention de microstructures variées, qui conduisent à l'obtention d'une grande variété de propriétés, notamment mécaniques, et ce sur une large gamme de températures.

#### I.3.2.1 Les alliages $\beta + O + \alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

Les premiers équilibres étudiés sont ceux entre les phases  $\beta$ , O et  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al [9] lors de l'ajout de niobium aux alliages Ti<sub>3</sub>Al. Cet ajout de niobium, en plus de permettre la précipitation de la phase O, améliore également la ductilité des alliages Ti-Nb-Al [57, 58]. En effet, lors de l'étude de deux alliages TiNb<sub>11</sub>Al<sub>24</sub> et TiNb<sub>15</sub>Al<sub>24</sub>, il a été mis en évidence que la microstructure  $\beta + O + \alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al offrait une meilleure combinaison de résistance mécanique et de ductilité à la température ambiante. De plus, pour un taux de phase  $\alpha_2$  primaire similaire, et indépendam-

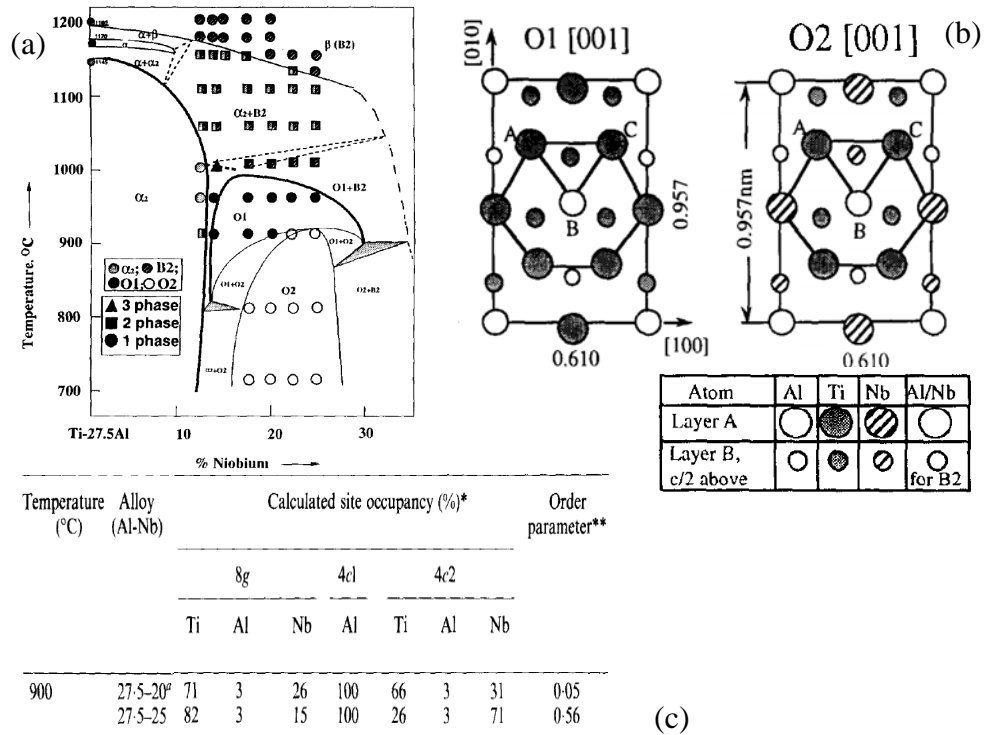


FIGURE I.13 – Résumé des données sur les phases O1 et O2, (a) diagramme pseudo-binaire schématisé du système  $\text{TiAl}_{27.5}\text{-Nb}$  montrant les domaines d'existence des phases O1 et O2, (b) répartition des atomes de Ti, Al et Nb sur les différents sites atomiques dans les structures O1 et O2 (projection de la structure selon [001]) et (c) taux d'occupation des différents sites atomiques pour deux alliages O1 et O2 à 900°C et paramètre d'ordre en découlant (résultat de la méthode ALCHEMI) [54]

ment des traitements appliqués, l'alliage  $\text{TiNb}_{15}\text{Al}_{24}$  possède systématiquement une meilleure ductilité, due à la formation des phases  $\beta$  et O, favorisée par l'ajout de niobium.

Les microstructures  $\beta + \text{O} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ , dont une illustration est donnée sur la figure I.15, offre la possibilité de contrôler la taille de grains, la phase  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  limitant la croissance des grains, en plus de renforcer les joints de grains. Cependant, ces alliages sont essentiellement développés pour des applications entre 650°C–750°C, en dessous de la gamme de températures visée [59]. En effet, la phase O étant stable à plus basse température que la phase  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ , l'obtention de microstructure triphasée  $\beta + \text{O} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  réduit forcément le domaine d'applicabilité en température de tels alliages.

L'ajout modéré de niobium dans les alliages  $\text{Ti}_3\text{Al}$  favorise donc la précipitation de la phase O au détriment de la phase  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ . L'obtention de microstructure triphasée apporte un équilibre de résistance mécanique à chaud et de ductilité à la température ambiante. Cependant cela réduit aussi la gamme d'utilisation en température de ces alliages, contrainte qui pourrait être compensée par un ajout supplémentaire de niobium.

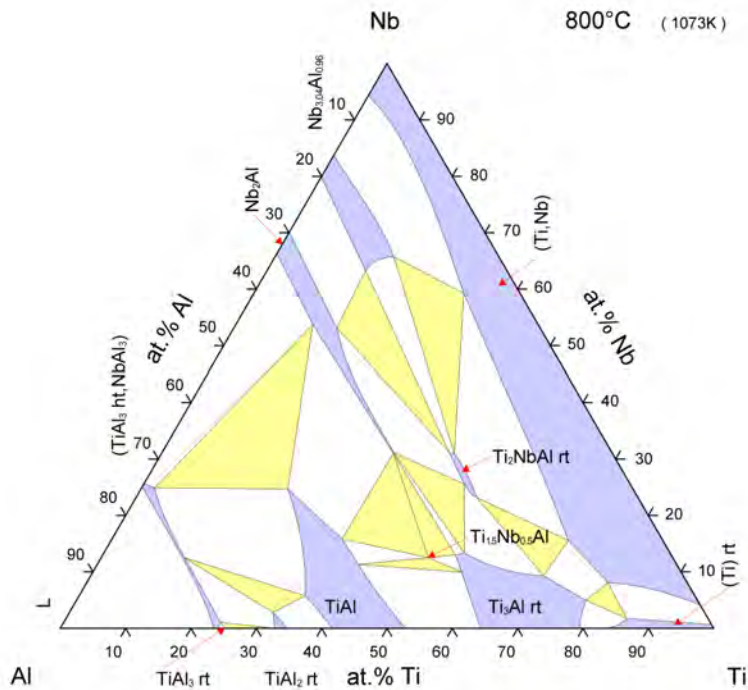


FIGURE I.14 – Isotherme à 800°C du diagramme de phase ternaire Ti–Nb–Al. Les phases  $\beta$  (Ti,Nb), O ( $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ ),  $\alpha_2$  ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) et  $\delta$  ( $\text{Nb}_3\text{Al}$ ) ainsi que leurs équilibres y sont notamment représentés [56]

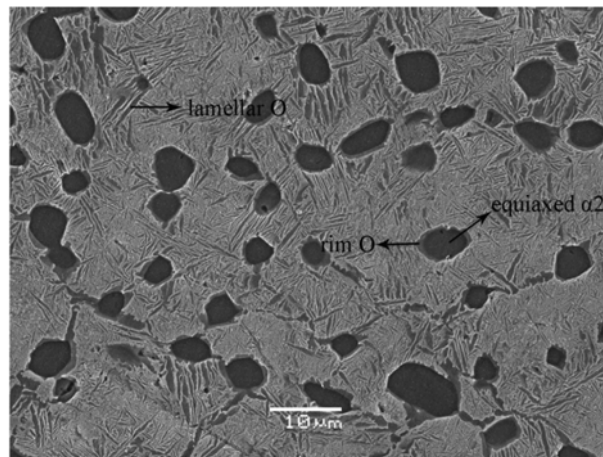


FIGURE I.15 – Image MEB-BSE montrant la microstructure  $\beta + \text{O} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  d'un alliage  $\text{TiNb}_{25}\text{Al}_{22}$  [59]

### I.3.2.2 Les alliages $\beta + \text{O} + \delta\text{-Nb}_3\text{Al}$

À l'opposé du diagramme de phase, la phase O a également été obtenue par ajout de titane dans des alliages  $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$  pour donner des microstructures triphasées  $\beta + \text{O} + \delta\text{-Nb}_3\text{Al}$  comme

cela est illustré sur la figure I.16 [60]. La précipitation de la phase O après recuit dans l'alliage  $\text{NbTi}_{25}\text{Al}_{15}$  a pour conséquence d'améliorer sa ductilité et sa ténacité, à fraction de phase  $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$  constante par rapport au même alliage  $\beta + \delta\text{-Nb}_3\text{Al}$  [60]. De plus, l'augmentation de la teneur en titane dans l'alliage  $\beta + \delta\text{-Nb}_3\text{Al}$  améliore sa ductilité et sa ténacité, ce qui est illustré sur la figure I.17 [60].

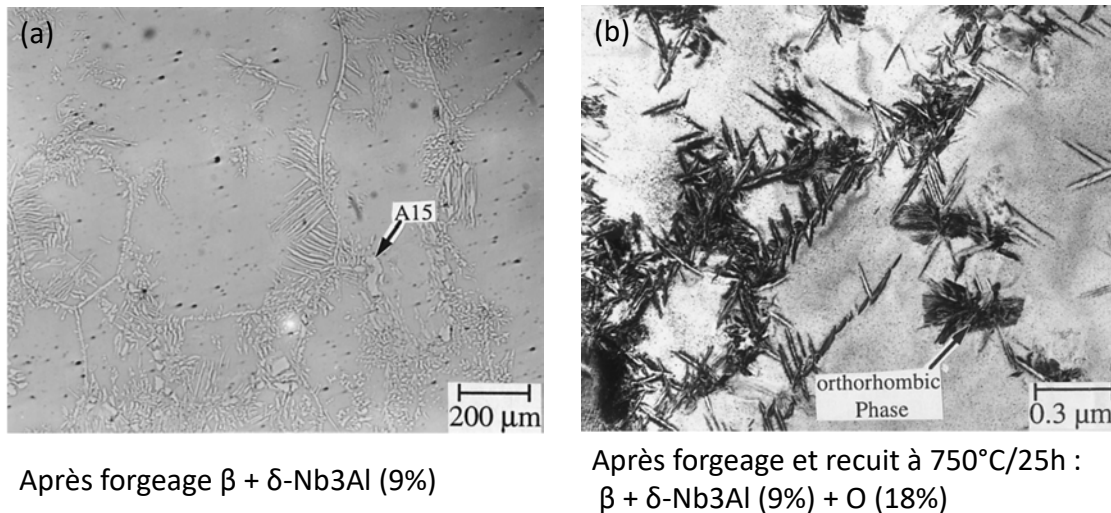


FIGURE I.16 – Images, (a) microscope optique et (b) MEB-BSE, montrant la microstructure  $\beta + \text{O} + \delta\text{-Nb}_3\text{Al}$  d'un alliage  $\text{NbTi}_{25}\text{Al}_{15}$  ainsi que la fraction volumique des phases [60]

Enfin, un ajout supplémentaire de titane dans un alliage  $\text{NbTi}_{40}\text{Al}_{15}$  entraîne la disparition complète de la phase  $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$  au profit de la phase O [61]. L'obtention de microstructure  $\beta + \text{O}$  diminue la résistance mécanique et réduit la température d'utilisation en-dessous de  $750^\circ\text{C}$  comme cela est illustré sur la figure I.17 [62]. Toutefois, cette perte en résistance reste contrebalancée par une amélioration de la ductilité de l'alliage  $\text{NbTi}_{40}\text{Al}_{15}$  [62, 63].

Comme pour les alliages  $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ , la précipitation de la phase O dans les alliages  $\text{Nb}_3\text{Al-Ti}$  améliore en particulier la ductilité à la température ambiante, tout en conservant une résistance élevée. Toutefois, dans ces deux cas, les alliages triphasés obtenus restent limités en température pour des utilisations en-dessous de  $750^\circ\text{C}$ . Une tendance semble néanmoins se dégager avec l'obtention d'une bonne combinaison de résistance à chaud et de ductilité à la température ambiante pour des alliages avec des teneurs proches en titane et niobium, possédant une fraction importante de phase O.

### I.3.2.3 Les alliages $\beta + \text{O}$

L'obtention de microstructures biphasées  $\beta + \text{O}$  semble donc donner une combinaison de résistance mécanique à chaud et de ductilité à la température ambiante. Il apparaît de plus, que



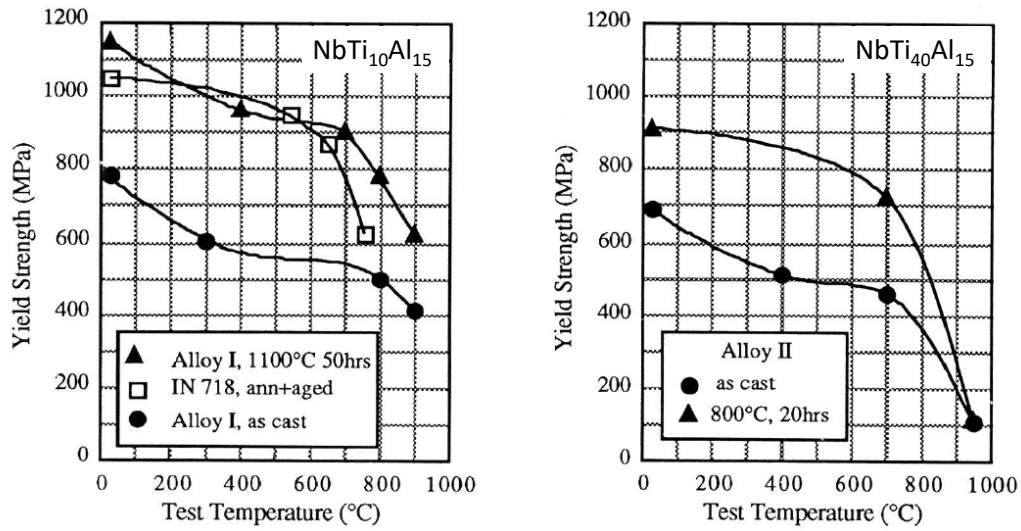


FIGURE I.17 – Évolution de la limite d'élasticité en compression en fonction de la température d'alliages  $\text{NbTi}_{10}\text{Al}_{15}$  (gauche) et  $\text{NbTi}_{40}\text{Al}_{15}$  (droite) [62]

ces propriétés peuvent être adaptées en contrôlant la fraction de phase O (figure I.18) [11]. On constate également sur cette figure que le meilleur compromis se trouve très nettement pour des fractions de phase O comprises entre 30% et 50%.

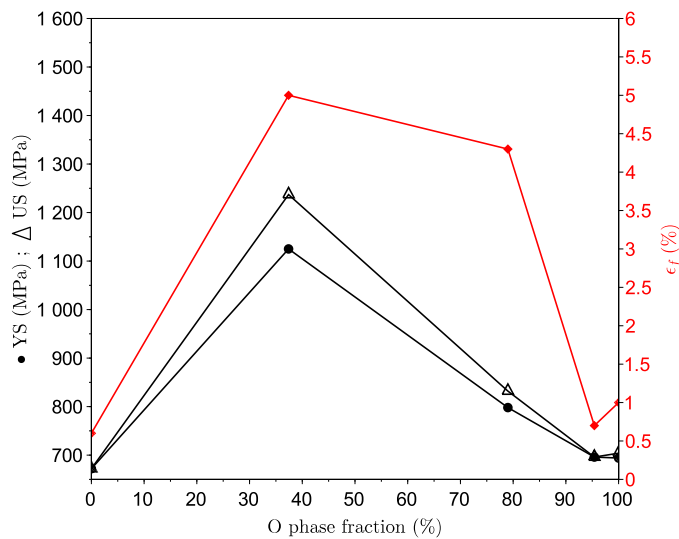


FIGURE I.18 – Évolution en fonction de la fraction de phase O dans des alliages  $\text{TiNb}_{25}\text{Al}_{25} \beta + \text{O}$  de, la limite d'élasticité (YS), la résistance maximale (US) et de la déformation ( $\epsilon_f$ ), en traction à la température ambiante [11]

En suivant cette tendance, Boehlert *et. al* ont étudié la microstructure [64] et les propriétés en

traction [10], d'une série d'alliages Ti–Nb–Al. La figure I.19 présente la limite d'élasticité en fonction de la déformation à rupture [10] de certains de ces alliages ainsi que les microstructures correspondantes [64]. On peut constater qu'un large panel de microstructures peut être obtenu en fonction des traitements thermomécaniques appliqués, et par voie de conséquence, de propriétés mécaniques. Néanmoins, l'alliage  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{12}\text{Nb}_{38}$  possède dans l'ensemble une combinaison de résistance et de ductilité supérieure aux autres alliages, et ce bien qu'ayant une fraction de phase O plus faible (28–32%) et une taille de grains plus élevée ( $\geq 100 \mu$ ). Il possède également une meilleure résistance en fluage, notamment grâce à cette taille de grains supérieure [65]. L'ensemble de ces observations souligne les avantages que présente la précipitation de la phase O de type Widmanstätten obtenue pour des teneurs élevées du rapport Ti/Nb et faibles en Al. Toutefois, au vu des traitements thermiques appliqués, cet alliage est limité pour des utilisations en-dessous de  $650^\circ\text{C}$ , là encore, hors de la gamme de températures visée.

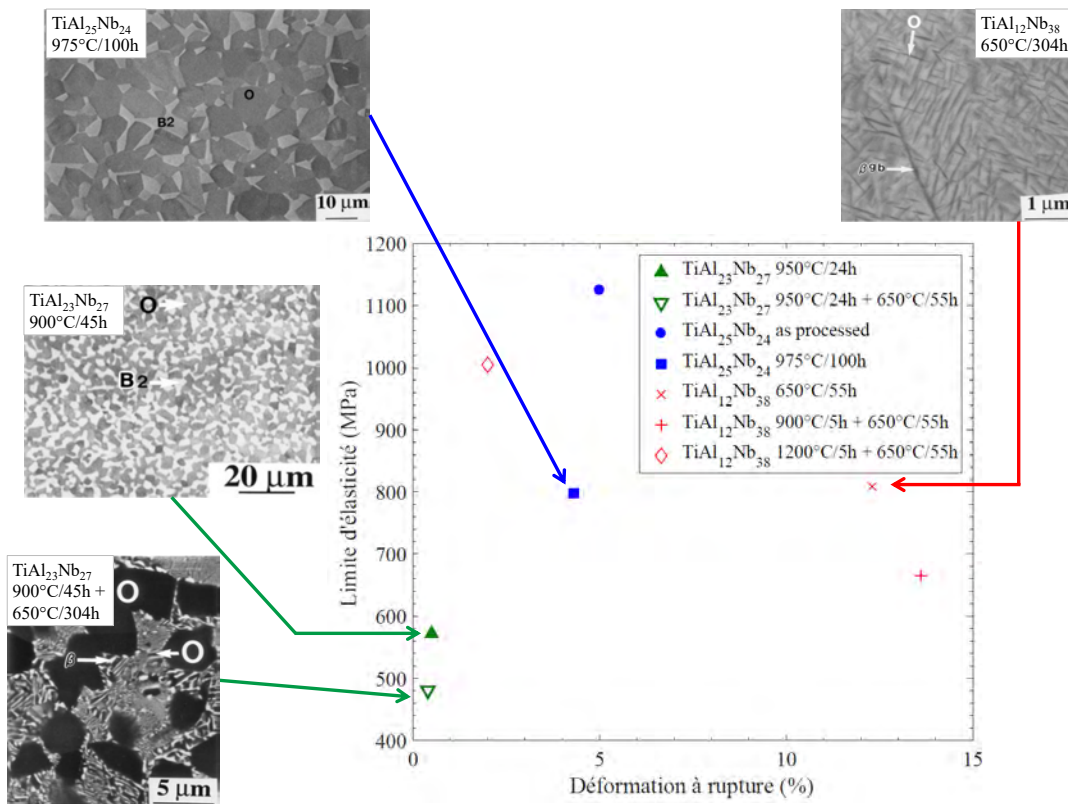


FIGURE I.19 – Diagramme de la limite d'élasticité en fonction de la déformation à rupture en traction à la température ambiante pour divers alliages Ti–Nb–Al [10]. Les images MEB-BSE de la microstructure correspondantes de certains alliages peuvent également être trouvées [64]. Les symboles pleins indiquent que la phase  $\beta$  est ordonnée B2 et les symboles vides qu'elle est désordonnée. La durée des traitements thermiques pour les images MEB peut différer de la durée de traitement pour les essais mécaniques. Tout les traitements thermiques étaient suivis d'une trempe à l'eau.

Les alliages  $\beta + \text{O}$  possèdent donc la meilleure combinaison de résistance et de ductilité à température ambiante. De plus, grâce à leur mise en forme simple, une large variété de micro-

structures peut être obtenue en fonction des différents traitements thermo-mécaniques appliqués. Toutefois, la réduction de la teneur en aluminium nécessaire pour limiter la précipitation d'autres phases intermétalliques réduit également le domaine d'application en température de ces alliages.

Le problème dans l'optimisation des compositions du système Ti–Nb–Al réside donc dans la difficulté de trouver des teneurs en Ti, Nb et Al telles que seule la phase orthorhombique précipite. Pour cela, la tendance est à augmenter la teneur en titane et en niobium, cependant, si les teneurs en aluminium sont aussi importantes ( $\geq 20$  at.%), cela engendre également la précipitation des phases  $Ti_3Al$  ou  $Nb_3Al$ . Il est donc nécessaire de réduire la concentration en aluminium ( $\leq 15$  at.%), pour limiter la présence de ces composés intermétalliques, mais cela a pour conséquence de réduire le domaine d'utilisation en température des alliages obtenus en-dessous de  $700^\circ C$ – $750^\circ C$ . Il devient donc impératif de recourir à d'autres moyens de durcissement que le durcissement structural procuré par la précipitation de la phase O pour améliorer la tenue en température des alliages Ti–Nb–Al.

### I.3.3 Effet d'éléments d'addition dans les alliages Ti–Nb–Al

Dans le but de renforcer, et également d'étendre le domaine d'application en température, une étude cherchant à optimiser un alliage Ti–Nb–Al, renforcé par l'addition de silicium a été menée [12]. Cette étude a pu mettre en évidence l'effet du silicium sur la précipitation de la phase O, permettant notamment une précipitation plus importante et homogène de celle-ci. Par voie de conséquence, l'ajout de silicium améliore également la résistance mécanique, en particulier la limite d'élasticité, sans impact majeur sur la ductilité. Enfin, l'ajout de silicium a aussi augmenté la température de dissolution de la phase O d'environ  $20^\circ C$ , la portant à  $946^\circ C$ , en partie grâce à sa solubilité dans la phase O [12].

Ainsi, une approche pour renforcer les alliages Ti–Nb–Al semble être le durcissement par solution solide. Il existe cependant un nombre limité d'études sur l'effet d'éléments d'addition sur les alliages Ti–Nb–Al et celles-ci se limitent majoritairement à de faibles ajouts, de l'ordre de 2–3 at.%. Néanmoins, l'effet de certains éléments réfractaires a été répertorié, et est résumé dans le tableau I.2. L'ajout d'éléments réfractaires favorise donc préférentiellement l'augmentation des propriétés mécaniques, même si ce gain est souvent contrebalancé par une augmentation de la masse volumique.

L'ajout d'éléments d'alliages au système Ti–Nb–Al est donc une voie privilégiée pour tenter d'améliorer, à la fois la résistance et la tenue à plus haute température. Toutefois, l'ajout de nouveaux éléments ne doit pas se faire au détriment de la précipitation de la phase O, celle-ci devant être suffisamment importante pour renforcer l'alliage. Il est donc nécessaire de contrôler la teneur en éléments d'alliages afin de conserver une microstructure BCC + O avec une précipitation importante et homogène.

Éléments	Impact	Références
Mo	- Augmente $R_{p0.2}$ à haute température - Augmente la résistance au fluage - Augmente la masse volumique	[66, 67, 68]
Ta	- Augmente la résistance et la ductilité - Réduit la vitesse d'oxydation - Augmente la température de transus B2/ $\beta$ - Augmente la masse volumique	[69, 70, 71]
V	- Augmente la ductilité à la température ambiante - Réduit la masse volumique	[66]
W	- Augmente $R_{p0.2}$ et la résistance à chaud - Améliore la résistance au fluage - Augmente la masse volumique	[66]
Zr	- Augmente la résistance au fluage	[68]

TABLE I.2 – Effet de différents éléments d'alliages sur les propriétés des alliages Ti–Nb–Al

## I.4 Les méthodes de conception d'alliages

L'approche conventionnelle de développement d'alliage conventionnelle consistant à élaborer et à caractériser de nombreuses compositions d'alliages est une approche coûteuse, non seulement en termes de ressources, mais aussi en termes de temps. Afin d'accélérer ce processus de *screening*, de nombreuses méthodes, expérimentales comme numériques, ont été mises au point.

### I.4.1 La méthode CALPHAD

La méthode de conception la plus répandue est la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) qui permet, à partir de données thermodynamiques, de prédire les diagrammes de phases de systèmes complexes [13]. La méthode consiste à décrire pour chaque phase constitutive d'un système son énergie de Gibbs et d'en déduire, par minimisation de l'énergie de Gibbs totale du système, les différents équilibres de phases [72]. Il est ainsi possible, à partir des connaissances sur les diagrammes de phases binaires et ternaires, d'extrapoler les équilibres dans des systèmes plus complexes. Par conséquent, les simulations CALPHAD reposent sur des bases de données thermodynamiques et les résultats de simulations dépendent directement de la qualité de la base de données utilisée.

Appliquée aux alliages complexes, multi-éléments, la méthode CALPHAD est un puissant outil de développement d'alliages permettant de décrire les diagrammes de phases et de prédire les phases stables pour de larges domaines de compositions. Plusieurs études ont donc été menées présentant des résultats tant sur les alliages FCC [73, 74] que sur les alliages BCC [75, 76]. Il en ressort, comme dit précédemment, que la qualité des simulations dépend grandement de la qualité de la base de données thermodynamique utilisée [77, 78]. En particulier, une description complète des diagrammes de phases binaires et ternaires serait nécessaire pour correctement

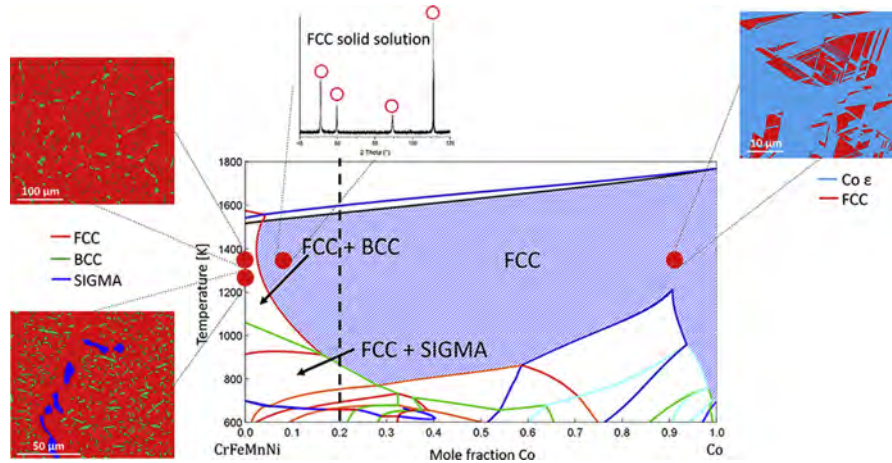


FIGURE I.20 – Isoplète du diagramme CrFeMnNi-Co calculée avec la base TCHEA1, illustrant la prédiction correcte des phases stables mais les écarts sur les températures de transition de phase [28]

extrapoler les diagrammes de phases de systèmes plus complexes [79, 80]. Néanmoins, les différentes études appliquant la méthode CALPHAD aux alliages complexes ont montré que celle-ci permettait de prédire de manière fiable les phases stables. Mais elle échouait cependant à déterminer de manière précise les températures de transition de phase [28], les compositions des phases stables ainsi que la fraction de phase [81]. Ceci peut être illustré sur la figure I.20, où les phases stables sont correctement prédites mais les domaines de stabilité, notamment de la phase sigma, sont sous-estimés. Ces écarts sont une conséquence directe de la description incomplète de la phase sigma dans la base TCHEA1 [28]. Finalement, en plus de chercher à enrichir les bases de données thermodynamiques, les nouvelles approches s'appuyant sur la méthode CALPHAD cherchent à enrichir les prédictions microstructurales en les reliant à des propriétés physiques et/ou mécaniques [82]. Ceci afin d'explorer des domaines de compositions d'alliages dont le développement est dirigé par la recherche d'une synergie entre microstructure et propriétés mécaniques [83].

Les simulations thermodynamiques, bien qu'étant de puissants outils de conception, peuvent donc, dans certains cas, être limitées par un manque de données expérimentales, d'où la nécessité de recourir à d'autres approches.

## I.4.2 Les couples de diffusion

L'étude des couples de diffusion était originellement dédiée à la détermination de coefficients de diffusion et d'interdiffusion dans les solides [84]. C'est ainsi que des couples pseudo-binaires [85] ou triplets pseudo-ternaires [86] ont été étudiés sur des alliages multi-composants, notamment dans le but de confirmer le caractère supposé de diffusion lente dans ces alliages [87].

Ce n'est qu'après que les couples/triplets de diffusion ont été envisagés afin d'étudier et de déterminer des diagrammes de phases binaires/ternaires [88]. La figure I.21 qui illustre l'obtention d'un gradient chimique par traitement à haute température, suivi d'un maintien à plus basse

température, permet d'observer les phases stables le long de ce gradient à une température donnée. Il est ainsi possible à partir de la mesure des concentrations chimiques d'en déduire les conodes d'équilibre du diagramme de phase et d'en délimiter les domaines de stabilité.

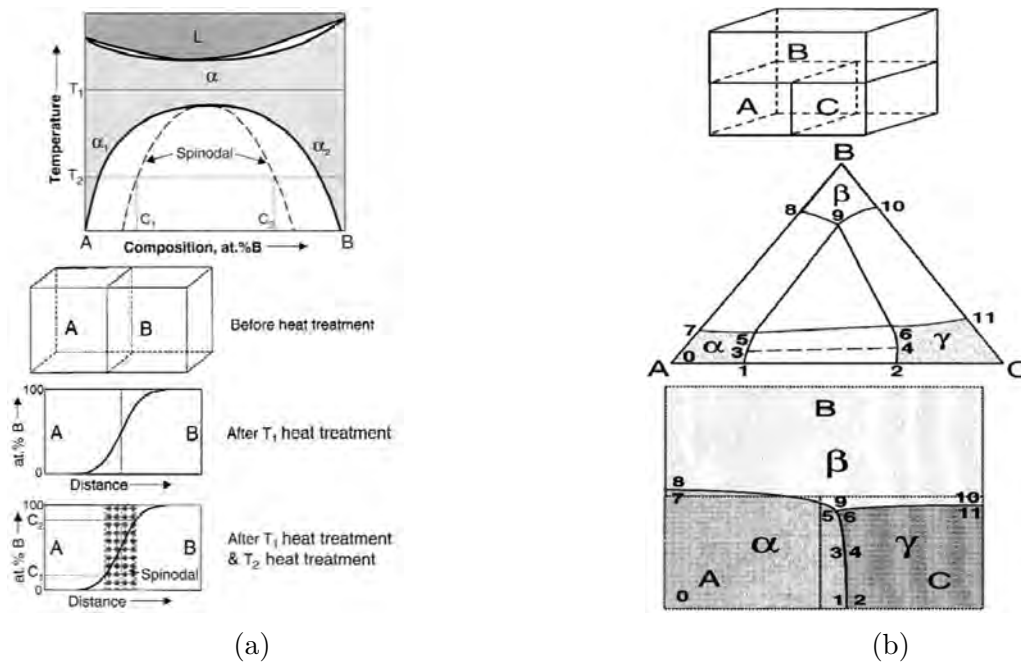


FIGURE I.21 – Illustration de l'utilisation des (a) couples de diffusion et (b) triplets de diffusion pour reconstruire un diagramme de phase. Un premier traitement  $T_1$  permet d'obtenir un gradient chimique puis un deuxième traitement  $T_2$ , inférieur à  $T_1$ , permet d'obtenir les phases stables à cette température. [16]

Finalement, Zhao va étendre le concept des couples/triplets de diffusion à l'étude de multiplets de diffusion, qui permet de considérablement accélérer l'exploration des diagrammes de phases [15, 16]. En effet, l'étude de géométrie originale, comme cela est présenté sur la figure I.22, permet, sur un unique échantillon, d'accéder à l'étude de plusieurs diagrammes binaires/ternaires mais aussi de plus grand ordre. L'extraction des équilibres et la reconstruction des diagrammes de phase qui en découle se fonde sur l'hypothèse qu'il existe un équilibre thermodynamique local à l'interface entre la matrice et les précipités [14]. Sous cette hypothèse, il est possible d'extraire les compositions d'équilibre des phases, d'ainsi déduire les conodes d'équilibre du diagramme de phase et *in fine* les domaines de stabilité des phases [89]. Cette méthode peut ensuite être couplée à d'autres techniques d'analyse comme, "l'Electron Back-Scattered Diffraction" (EBSD) pour l'analyse de phase ou la nano-indentation pour cartographier les propriétés mécaniques. Ceci dans le but d'accélérer le *screening* d'alliages pour applications structurales, possédant le meilleur compromis entre microstructure désirée et propriétés mécaniques [16].

Cette technique de développement d'alliages n'a été appliquée que très récemment aux alliages multi-élémentaires, comme le travail de Wilson *et al* sur un alliage modèle Co-Cr-Fe-Mn-Ni [90]. Dans cette étude, ils utilisent les gradients chimiques obtenus afin de recalculer les

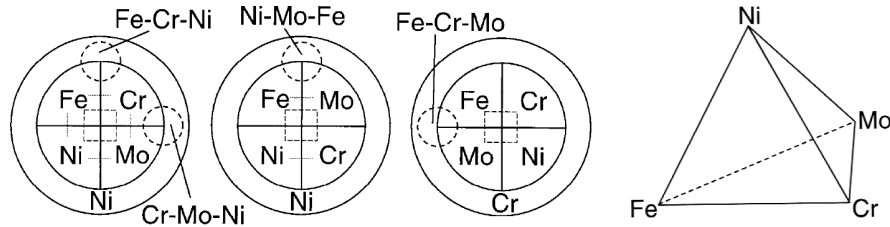


FIGURE I.22 – Schéma d'un multiple de diffusion permettant de reconstruire un diagramme quaternaire Cr–Fe–Mo–Ni ainsi que les six diagrammes binaires et quatre ternaires qui en découlent [16].

critères semi-empiriques de Yang [91] en vue de relier leurs évolutions aux transitions de phases observées.

Cette approche permet donc de grandement accélérer l'exploration expérimentale des diagrammes de phases, même d'alliages complexes, et d'en déduire de manière fiable les domaines de stabilité et les transitions de phases [92]. De plus, le cadre des alliages complexes se prête idéalement à l'utilisation de ce type d'outil, que ce soit dans un objectif de développement d'alliages [16], ou d'enrichissement de base de données thermodynamiques, en relation avec la méthode CALPHAD [93, 94].

### I.4.3 Autres méthodes de conception

D'autres méthodes de conception d'alliages existent et ont été appliquées au développement d'alliages complexes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les diagrammes Bo–Md, utilisés par Kuroda [95]. Cet outil, conçu originellement pour les alliages de titane  $\beta$ , permet de sélectionner le mécanisme de déformation en contrôlant la nature des éléments d'alliages ainsi que leur concentration, à l'aide de critères semi-empiriques, comme cela est précisé sur la figure I.23. Appliquée à un alliage TiZrHfNbTa, cette méthode a permis de développer un nouvel alliage réfractaire riche en titane, présentant une transformation martensitique [96]. Cependant cette approche n'est valide que pour des applications à température ambiante et pour des alliages riche en titane.

Une autre approche exploratoire et expérimentale met à profit les possibilités offertes par la fabrication additive. Cela peut passer par l'obtention d'un gradient chimique en modifiant de manière continue la quantité de poudre projetée [98]. Le gradient chimique ainsi généré, à l'instar des couples de diffusion, permet donc d'explorer expérimentalement les diagrammes de phases. Une autre utilisation de la fabrication additive passe par la reconstruction de manière discrète d'un diagramme de phase en élaborant par fusion laser plusieurs plots d'alliages de compositions différentes [99]. Toutefois, en plus de nécessiter des moyens d'élaboration adéquats, cette approche requiert un contrôle du mélange des poudres, une optimisation des conditions d'élaboration poussée et un recuit nécessaire pour approcher l'équilibre thermodynamique. De plus l'impact du procédé sur les microstructures obtenues en fabrication additive est encore mal compris et rajoute une difficulté supplémentaire dans l'analyse.

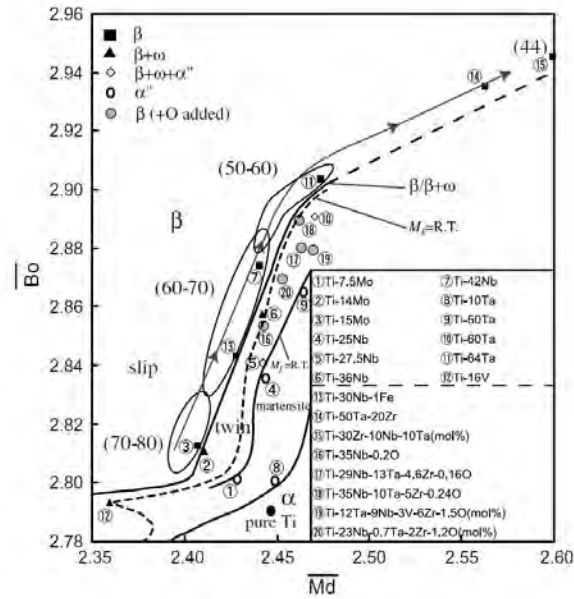


FIGURE I.23 – Diagramme Bo–Md montrant le lien entre la microstructure d'alliage de titane  $\beta$  et leur mécanisme de déformation [97]

Enfin, une approche de conception d'alliage récente se base sur l'utilisation d'algorithmes de *machine learning*. La stratégie consiste à construire une base de données de propriétés (expérimentales ou simulées), physiques, thermodynamiques ou mécaniques, pour des alliages connus et issus de la littérature. Puis de mettre en évidence des corrélations entre les paramètres d'entrée du modèle et la concentration chimique de ces alliages référencés. Et enfin, à partir de ces corrélations, de venir extrapoler les propriétés théoriques d'alliages de compositions inconnues. Ainsi des études ont par exemple été menées pour prévoir la microstructure d'alliage "à haute entropie" [100], *i.e.* solution solide monophasée (SSM), intermétallique (IM) ou un mélange solution solide + IM, en fonction des critères empiriques introduit par Yang [91]. D'autres études ont axé leur corrélation sur la prédiction de nouvelles compositions d'alliages présentant des duretés supérieures aux alliages existant [101]. Cependant, comme dans le cas de la méthode CALPHAD, cette approche dépend fortement de la qualité de la base de données de départ. De plus, le choix des paramètres d'entrée utilisés est également prépondérant. C'est le cas par exemple des paramètres empiriques de Yang, puisque ceux-ci ne permettent pas de prédire de manière suffisante la microstructure d'alliages à haute entropie comme cela a été montré par Gao [102]. De même dans le cas de la dureté, celle-ci ne permet pas de prédire des propriétés mécaniques plus complexes comme la ductilité ou le module d'Young. De plus, l'approche présentée n'intègre aucune information sur la microstructure théorique des alliages à forte dureté obtenus. Toutefois, les outils mis en œuvre dans ces études ouvrent de nouvelles possibilités dans le domaine du développement d'alliages et le champ large des alliages "à haute entropie" se prête particulièrement à l'utilisation de ces modèles.



## I.5 Conclusion et cadre de l'étude

L'enjeu majeur pour les motoristes actuellement est donc l'allègement des structures ; un gain de masse devant permettre une réduction de la consommation de carburant et d'émission de gaz nocifs. Couplé à une augmentation des rendements des moteurs, autre enjeu majeur qui passe par une augmentation des températures de service, cela permettrait un fort gain de compétitivité. C'est donc pour répondre à ces objectifs que de nouveaux alliages, plus légers, pouvant fonctionner à plus haute température, entre 800°C et 1000°C, sont développés et étudiés.

Pour répondre à cette problématique, ces travaux de thèse reposent sur deux familles d'alliages, les alliages réfractaires complexes et les alliages orthorhombiques Ti–Nb–Al. Les alliages réfractaires possèdent des propriétés mécaniques élevées à haute température, capable de rivaliser avec les superalliages base nickel. Toutefois, ils restent limités par une ductilité à la température ambiante restreinte, une faible résistance à l'oxydation et surtout par un contrôle de leur microstructure difficile. Contrôle rendu d'autant plus difficile par la complexité des systèmes multi-élémentaires. Ainsi, afin de garantir un contrôle de la microstructure, le choix a été fait de partir d'un système connu, les alliages Ti–Nb–Al BCC + orthorhombique. La précipitation de la phase orthorhombique permet le durcissement structural de ces alliages, apportant ainsi une bonne résistance mécanique tout en conservant une certaine ductilité à la température ambiante. Toutefois, leur domaine d'utilisation en température reste généralement limité en-dessous de 750°C. L'objectif est donc, en partant d'un alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  étudié auparavant, d'obtenir un alliage complexe par ajout d'éléments réfractaires, et de pouvoir ainsi augmenter ses propriétés à haute température tout en conservant la microstructure BCC + O.

Pour ce faire, il est nécessaire dans un premier temps de pouvoir prédire, de manière quantitative, l'effet de l'ajout des différents éléments d'addition sur la microstructure BCC + O. Pour cela, plusieurs méthodes existent, notamment la méthode CALPHAD. Toutefois, au vu de l'état actuel des bases de données sur les alliages réfractaires, le choix s'est porté sur une approche expérimentale basée sur les couples de diffusion. Cette méthode permet, grâce à l'obtention de gradients chimiques, de reconstruire les diagrammes de phases, même pour des systèmes complexes.



# II. Matériels et Méthodes

Ce chapitre résume et présente l'ensemble des moyens expérimentaux mis en œuvre durant cette thèse. Les différentes techniques de caractérisation, microstructurale et mécanique sont aussi explicitées. Enfin, une attention particulière est portée aux méthodes d'analyse développées durant cette thèse pour l'étude des couples et multiplets de diffusion.

## Sommaire

---

<b>II.1 Moyens d'élaboration, d'assemblage et de mise en forme . . . . .</b>	<b>36</b>
II.1.1 Élaboration . . . . .	36
II.1.2 Techniques d'assemblage . . . . .	36
II.1.3 Traitements thermiques . . . . .	38
II.1.4 Mise en forme par filage à chaud . . . . .	40
<b>II.2 Moyens de caractérisation et méthodes expérimentales . . . . .</b>	<b>40</b>
II.2.1 Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage	40
II.2.2 Autres techniques de caractérisation microstructurale . . . . .	44
II.2.3 Caractérisation mécanique . . . . .	45

---

## II.1 Moyens d'élaboration, d'assemblage et de mise en forme

### II.1.1 Élaboration

Tous les alliages de ce travail ont été élaborés par fusion au four à arc à partir d'éléments purs ( $\geq 99.99$  wt.%). La matière première est placée dans une sole en cuivre refroidis par une circulation d'eau, sous une atmosphère d'argon de 250mbar. Un bouton d'alliage TiZr est fondu au préalable afin de capter les impuretés oxygène et azote résiduelles. Des alliages mères MoAl, Ta<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, Nb<sub>3</sub>Al et (Ti,Si,X) (X=Cr, V ou Zr) ont d'abord été préparés puis fondus ensemble afin d'obtenir les compositions souhaitées, qui sont finalement refondus six à dix fois, en fonction de la nuance, afin d'obtenir des alliages homogènes. Des "pains" d'environ 10cm<sup>3</sup> (10x50x20mm<sup>3</sup>) étaient ainsi obtenus, et servent par la suite à l'ensemble des caractérisations microstructurales. Des "savonnettes" de plus grand volume, 58cm<sup>3</sup>, ont aussi été élaborées pour réaliser les essais de mise en forme par filage à chaud. Le Tableau II.1 récapitule l'ensemble des compositions des différents alliages préparés ainsi que leur dénomination.

Id	Compositions (at.%)						
	Ti	Nb	Al	Si	Cr	Mo	Ta
Cr10	42	32	15	1	10	-	-
Mo5	42	37	15	1	-	5	-
Ta5	42	37	15	1	-	-	5
Ta15	42	27	15	1	-	-	15
Ta25	42	17	15	1	-	-	25
Ta5Mo5	42.5	32	15	0.5	-	5	5

TABLE II.1 – Compositions (at.%) des alliages massifs étudiés

### II.1.2 Techniques d'assemblage

#### II.1.2.1 Assemblage des couples de diffusion

Afin de réaliser les différents couples de diffusion, six alliages Ti<sub>42</sub>Nb<sub>42</sub>Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub>, (Ti<sub>17</sub>,Zr<sub>25</sub>)Nb<sub>42</sub>Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub> et Ti<sub>42</sub>(Nb<sub>17</sub>,X<sub>25</sub>)Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub> avec X= Cr, Mo, Ta, V et Zr ont été élaborés comme cela a été décrit précédemment. Les compositions des alliages ont été choisies afin que seuls deux éléments puissent diffuser à la fois. Ces alliages ont ensuite été usinés sous forme de parallélépipède de 10x10x5mm<sup>3</sup>, puis polis jusqu'au grade 2400, afin d'obtenir un état de surface permettant l'assemblage. Les alliages polis sont ensuite mis en contact dans une enceinte en graphite comme cela est illustré sur la figure II.1 et maintenus en position et sous contrainte à l'aide d'une masse en tantale de 150g. Des plaquettes d'alumine, des feuilles de tungstène recouvertes d'une fine pellicule de nitrure de bore et des feuilles de niobium sont placées dans l'enceinte afin de limiter toute pollution des échantillons.

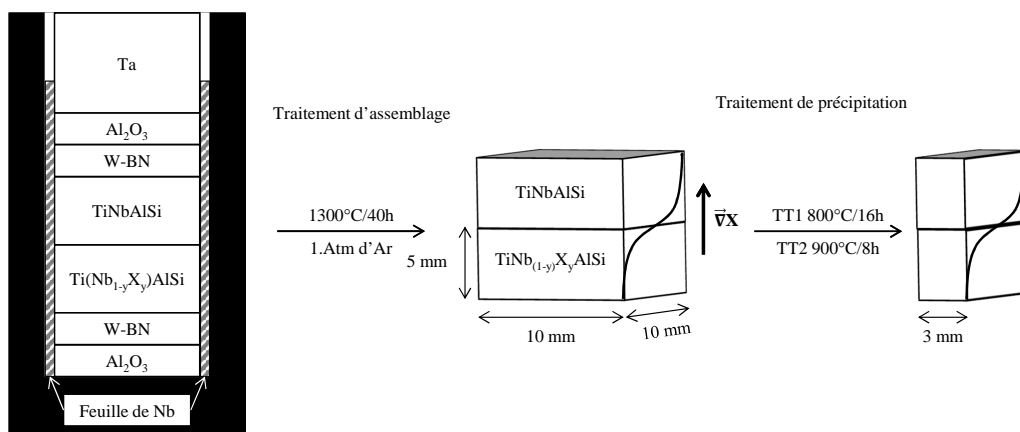


FIGURE II.1 – Schéma de l'assemblage des couples de diffusion

Le montage est ensuite placé dans un four d'assemblage étanche et traité à  $1300^{\circ}\text{C}$  pendant 40h sous une atmosphère d'argon statique. On réalise en premier lieu un vide jusqu'à  $5.10^{-6}$  mbar à l'intérieur du four puis l'argon est introduit à  $350^{\circ}\text{C}$  à une pression de 1,085 bar, pression maintenue au cours du traitement. Cette étape d'assemblage permet d'assurer la diffusion des espèces pour former le gradient chimique et ainsi d'assurer la tenue mécanique qui résulte de la soudure par diffusion des deux alliages. L'assemblage ainsi obtenu peut ensuite être découpé en plusieurs échantillons qui serviront pour les différents traitements de précipitation. Finalement, 6 couples sont ainsi assemblés et sont résumés dans le tableau II.2.

Couple	Alloy	Composition (at.%)								
		Ti	Nb	Al	Si	Cr	Mo	Ta	V	Zr
Cr/Nb	1	42	42	15	1	0	0	0	0	0
	2	42	17	15	1	25	0	0	0	0
Mo/Nb	1	42	42	15	1	0	0	0	0	0
	2	42	17	15	1	0	25	0	0	0
Ta/Nb	1	42	42	15	1	0	0	0	0	0
	2	42	17	15	1	0	0	25	0	0
V/Nb	1	42	42	15	1	0	0	0	0	0
	2	42	17	15	1	0	0	0	25	0
Zr/Nb	1	42	42	15	1	0	0	0	0	0
	2	42	17	15	1	0	0	0	0	25
Zr/Ti	1	42	42	15	1	0	0	0	0	0
	2	17	42	15	1	0	0	0	0	25

TABLE II.2 – Composition (at.%) des six couples de diffusion

### II.1.2.2 Assemblage des multiplets de diffusion

L'assemblage des multiplets de diffusion est réalisé à partir des mêmes alliages que ceux utilisés pour les couples de diffusion. Ils sont découpés aux même dimensions que précédemment puis

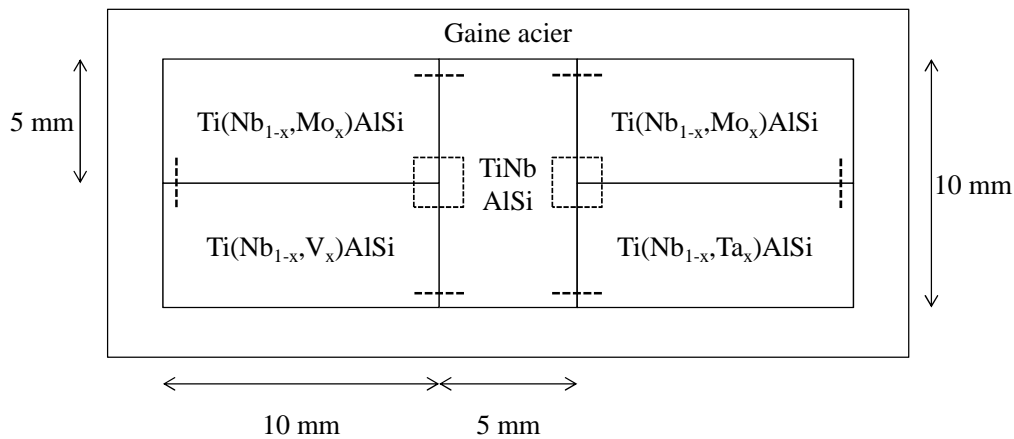


FIGURE II.2 – Schéma de l'assemblage des multiplets de diffusion. Les lignes pointillées noires marquent les six zones binaires et les rectangles pointillés noirs les deux zones ternaires

L'assemblage dégainé est ensuite emballé dans une feuille de niobium et traité à 1300°C pendant 40h sous argon statique comme précédemment afin d'obtenir les différents gradients chimiques. L'assemblage est ensuite découpé en échantillons de 25x10x3mm<sup>3</sup> afin de réaliser les recuits de précipitations.

### II.1.3 Traitements thermiques

Pour réaliser les traitements thermiques, tous les alliages ont été emballés dans des feuilles de Nb ou de Ta avant de subir une montée en température de 900°C/h. Deux atmosphères de traitement ont été utilisées, sous vide (V) à 10<sup>-4</sup> Pa ou sous argon (Ar) à 1 atm, tous deux statiques en ampoules scellées. De même, deux refroidissements ont été employés, le four coupé (RF) ou la trempe huile (TH). Les traitements d'homogénéisation préalables ont tous été réalisés à 1425°C pendant 40h sous 1,085bar d'argon statique. Les recuits de précipitation ont tous été effectués sous ampoules scellées à 800°C, 900°C et 950°C pour des durées allant de 1h à 168h. L'ensemble des traitements thermiques mis en œuvre sur les couples/le multiplet de diffusion et les différents alliages sont résumés en Tableau II.3.

Alliages	T (°C)		800						900						950	
	t (h)		1	4	16	24	72	168	8	16	24	72	168	24	72	168
Cr/Nb	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	-	-
Mo/Nb	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	-	-	-
Ta/Nb	-	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	-	-
V/Nb	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	-	-
Zr/Nb	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	-	-	-
Zr/Ti	-	-	-	-	V/RF	-	-	-	V/RF	-	-	-	-	-	-	-
Multiplet	-	-	-	-	-	Ar/RF	-	-	-	-	Ar/RF	-	-	-	-	-
Cr10	-	-	-	-	Ar/RF	-	-	Ar/RF	-	Ar/RF	-	-	-	-	-	-
Ta5	Ar/TH	Ar/TH	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF
Ta15	Ar/TH	Ar/TH	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF
Ta25	Ar/TH	Ar/TH	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF
Mo5	-	-	-	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	-	-	Ar/RF	Ar/RF	Ar/RF	-	-	-
Ta5Mo5	-	-	-	-	-	-	Ar/RF	Ar/RF	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLE II.3 – Traitements thermiques indiquant : la température de traitement (°C), la durée (h), l'atmosphère, sous vide (V) ou sous argon (Ar), et le type de refroidissement, four coupé (RF) ou trempe huile (TH).

### II.1.4 Mise en forme par filage à chaud

A partir des savonnettes élaborées, deux cylindres de 20mm de diamètre et environ 15mm de haut sont extraits et placés dans une gaine en acier bas carbone. Une feuille de molybdène est également placée entre les échantillons et la paroi intérieure de la gaine afin des les isoler de celle-ci. L'ensemble est ensuite tirée au vide et scellée par soudage. L'ensemble est préchauffé à 1200°C pendant 4h avant d'être filé à cette même température avec un rapport de filage de 10. Après filage, l'ensemble est dégainé chimiquement à l'aide d'une solution de  $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$ . La barre utile finale fait environ 220mm de long et 8-10mm de diamètre.

## II.2 Moyens de caractérisation et méthodes expérimentales

### II.2.1 Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage

#### II.2.1.1 Matériel utilisé et conditions expérimentales

Les échantillons, pour les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et les analyses EDS, ont été polis sur papier SiC jusqu'au grade 2400 puis sur un feutre à la pâte diamantée jusqu'à  $1/4 \mu\text{m}$ . Pour les analyses EBSD une étape supplémentaire de polissage à l'aide d'un plateau vibrant a été effectuée avec un gel de silice colloïdal d'une granulométrie de  $0,04 \mu\text{m}$ .

Les observations MEB ont été effectués sur deux MEB-FEG, Zeiss GEMINI1 et Zeiss MERLIN, tous deux équipés de détecteurs d'électrons secondaires (SE), d'électrons rétro-diffusés (BSE) et détecteurs de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Le MERLIN est en plus équipé d'un détecteur dispersif en longueur d'onde (WDS). Les systèmes d'analyse utilisés étaient le logiciel IDFIX pour l'EDS et le logiciel XMASPLUS pour le WDS. Les analyses ont généralement été réalisées à 10kV. Si nécessaire, la tension a été abaissée à 7kV afin de réduire la taille de la poire d'interaction et ainsi de pouvoir analyser les phases les plus fines. Toutes les analyses chimiques présentées dans ce manuscrit ont été quantifiées par comparaison à des témoins purs de Cr, Nb, Mo, Si, Ta, V et Zr et un témoin de  $\text{Ti}_3\text{Al}$  stœchiométrique. Les raies utilisées pour la quantification sont les raies,  $K_\alpha$  pour Al, Cr, Si, Ti et V,  $L_\alpha$  pour Nb, Mo et Zr, et  $M_\alpha$  pour Ta. Le couplage EDS-WDS a été utilisé afin de déconvoluer l'interférence des raies Si  $K_\alpha$  et Ta  $M_\alpha$ . Il a aussi pu être mis en œuvre pour résoudre l'interférence Ti  $K_\beta$  et V  $K_\alpha$  ainsi que Nb  $L_\alpha$  avec Mo ou Zr  $L_\alpha$ . L'analyse EBSD a été réalisée à l'aide d'une caméra NordIf pour l'acquisition des clichés de diffraction et les logiciels OIM data acquisition et OIM analysis pour l'indexation et le post-traitement.

La méthode d'analyse des couples et multiplets de diffusion associe des mesures de la fraction de phase orthorhombique par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ et des mesures chimiques par EDS. La quantification de la fraction de phase O se fait par seuillage binaire de



l'histogramme des niveaux de gris des images MEB. La méthode de seuillage utilisée était la méthode *Default* de ImageJ.

### II.2.1.2 Détermination des coefficients de diffusion

Après le traitement de diffusion réalisé à 1300°C, des profils de concentration ont été acquis afin de quantifier les gradients chimiques. A partir de ces profils expérimentaux, il est possible, pour chaque couple, d'extraire les coefficients d'interdiffusion correspondant à 1300°C. Pour cela, deux méthodes peuvent être mises en place. Tout d'abord, la méthode de Boltzmann-Matano (BM) [103, 104] qui permet de calculer les coefficients d'interdiffusion à l'aide de la relation suivante :

$$\tilde{D}(C') = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{dC} \right)_{C'} \int_{C_l}^{C'} (x - x_M) dC \quad (\text{II.1})$$

où  $C$  est la concentration et  $C'$  la concentration à une position particulière  $x'$ .  $x$  et  $t$  représentent respectivement la distance et le temps de diffusion.  $x_M$  correspond à l'abscisse du plan de Matano préalablement déterminée grâce à la relation :

$$\int_{-\infty}^{x_M} (C(x) - C_l) dx = \int_{x_M}^{+\infty} (C_r - C(x)) dx \quad (\text{II.2})$$

Dans les équations (II.1) et (II.2),  $C_l$  et  $C_r$  représentent la concentration aux extrémités gauche et droite du gradient de diffusion, comme également illustrée sur la figure II.3 (dans notre cas  $C_l \geq C_r$ ). Ainsi, le plan de Matano  $x_M$  est l'abscisse telle que, les deux intégrales S1 et S2 sur la figure II.3a, correspondant aux deux membres de l'équation (II.2), sont égales. La figure II.3b illustre la relation II.1 où  $\tilde{D}(C')$  est proportionnel à l'intégrale A divisée par la pente P. La méthode de Boltzmann-Matano présente l'avantage de pouvoir être appliquée à des couples de diffusion monophasés et multiphasés [105].

Cependant la précision de cette méthode dépend directement de la précision avec laquelle peut être déterminée la position du plan de Matano. Afin de s'affranchir de cette source d'erreur et ne plus avoir à déterminer le plan de Matano, la méthode de Sauer-Freise [106] introduit un ratio de concentration :

$$Y(x) = \frac{C(x) - C_l}{C_r - C_l} \quad (\text{II.3})$$

A partir de cette grandeur, il est possible d'en déduire l'expression du coefficient d'interdiffusion :

## II. Matériels et Méthodes

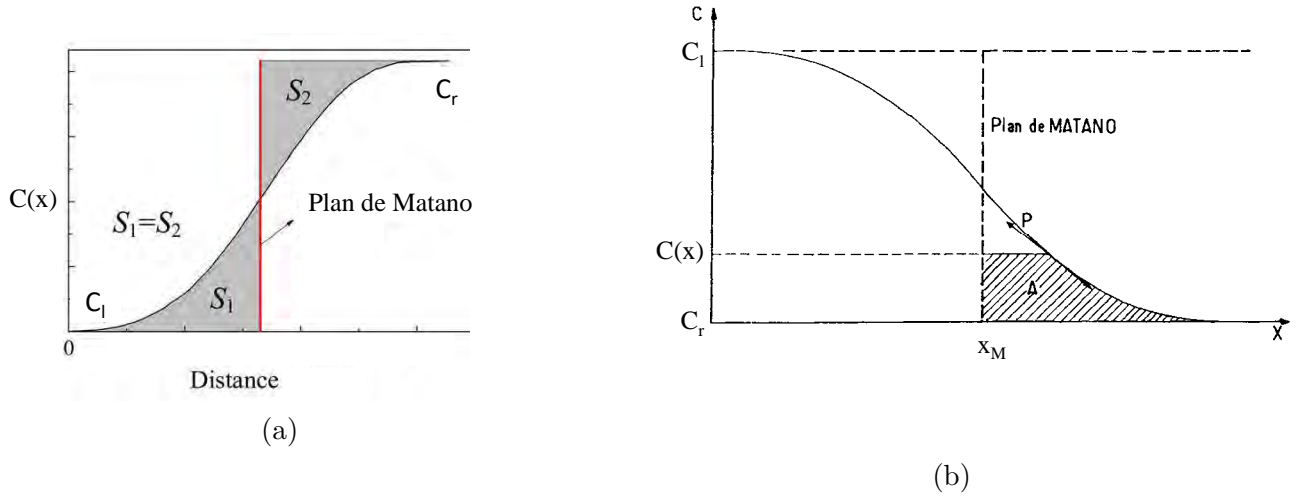


FIGURE II.3 – Illustration de la méthode Boltzmann-Matano, (a) détermination de l'abscisse du plan de Matano  $x_M$  et (b) mesure du coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}$

$$\tilde{D}(C') = \frac{1}{2t (dY/dx)_{x'}} \left\{ [1 - Y(x')] \int_{-\infty}^{x'} Y(x) dx + Y(x') \int_{x'}^{+\infty} [1 - Y(x')] dx \right\} \quad (\text{II.4})$$

où  $Y(x')$  est le ratio de concentration à la position particulière  $x'$ .

Une fois les coefficients d'interdiffusion déterminés pour chaque couple, ceux-ci servent à la résolution de l'équation de la diffusion établie à l'aide de la loi de Fick et de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{II.5})$$

Les profils de diffusion sont simulés, pour chaque couple, par différences finies et peuvent ensuite être comparés aux profils expérimentaux. Afin de quantifier l'écart entre ces deux profils, l'erreur moyenne quadratique est estimée :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{C}_i - C_i)^2} \quad (\text{II.6})$$

Où  $\hat{C}_i$  représente les valeurs des profils de concentration simulés et  $C_i$  les valeurs des profils de concentration expérimentaux.

### II.2.1.3 Méthode d'analyse des couples de diffusion

La figure II.4 illustre la méthode d'analyse mise en œuvre pour l'étude des couples de diffusion après les traitements de précipitation. Une zone à l'interface entre les domaines monophasés BCC et biphasé BCC + O est choisie et décrite par une image MEB-BSE et une cartographie EDS quantitative. Les images MEB sont acquises avec une taille de pixel suffisamment faible, assurant la bonne définition du contour de la phase O, afin de garantir une mesure fiable de la fraction de phase O. Pour la cartographie spectrale, un spectre EDS est enregistré à chaque pixel et est quantifié par rapport aux standards mentionnés auparavant.

La zone d'intérêt est ensuite découpée en tranches d'égale largeur, celle-ci variant de  $2\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$  en fonction des couples, et qui vont servir d'éléments d'analyse. Ainsi, chaque tranche correspond à une valeur d'abscisse sur le gradient de composition chimique. Afin de quantifier l'évolution de la fraction de phase O celle-ci est mesurée, pour chaque tranche, par analyse d'image. De même pour quantifier l'évolution de la concentration chimique, les spectres EDS enregistrés en chaque pixel d'un élément d'analyse sont sommés et le spectre somme résultant est quantifié pour donner une valeur moyenne de la composition de la tranche. Un profil EDS le long de la hauteur de l'élément d'analyse est réalisé pour quantifier la dispersion chimique au sein d'une même tranche. Cette procédure permet donc de quantifier l'évolution de la fraction de phase O et de la composition chimique pour une zone d'intérêt à l'interface BCC/BCC + O.

Pour l'analyse d'image, cette opération peut ensuite être répétée en dix zones différentes, situées à la même abscisse du gradient et parallèles à l'interface BCC/BCC + O. Cela donne donc des résultats pour dix éléments d'analyse équivalents (même abscisse) qui peuvent être moyennés et dont la dispersion peut être mesurée. Cela permet finalement d'associer à chaque tranche une valeur moyenne et une dispersion de la fraction de phase O et de la concentration chimique. Ce jeu de données permet ensuite de mettre en évidence l'évolution de la fraction de phase O en fonction de la concentration chimique de l'élément diffusant.

### II.2.1.4 Méthode d'analyse des multiples de diffusion

La méthode d'analyse employée pour l'étude des couples de diffusion a été adaptée pour l'analyse des multiplets de diffusion comme cela est illustré sur la figure II.5. Le principe reste le même, avec le couplage de l'analyse d'images et de mesures de la concentration chimique locale des espèces diffusantes par EDS/WDS. La zone ternaire est cartographiée par imagerie BSE ( $24576 \times 24576$  px) et cartographie spectrale ( $64 \times 64$  px). Cette zone est ensuite découpée en  $64 \times 64$  carrés d'analyse, de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  à  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  en fonction des gradients de diffusion. Dans chaque carré, la fraction de phase orthorhombique est quantifiée par analyse d'image. Pour compenser le fait qu'une seule zone ne peut être étudiée, et donc de compenser l'absence de données statistiques contrairement aux couples de diffusion, une image très haute résolution a été enregistrée afin de garantir que les carrés d'analyses possèdent un nombre de pixels suffisant pour assurer un seuillage de qualité. Puis la composition chimique de chaque carré d'analyse est extraite de la cartographie spectrale quantitative correspondante. La zone ternaire est donc entièrement décrite par un ensemble de matrices  $64 \times 64$ , chacune cartographiant l'évolution de

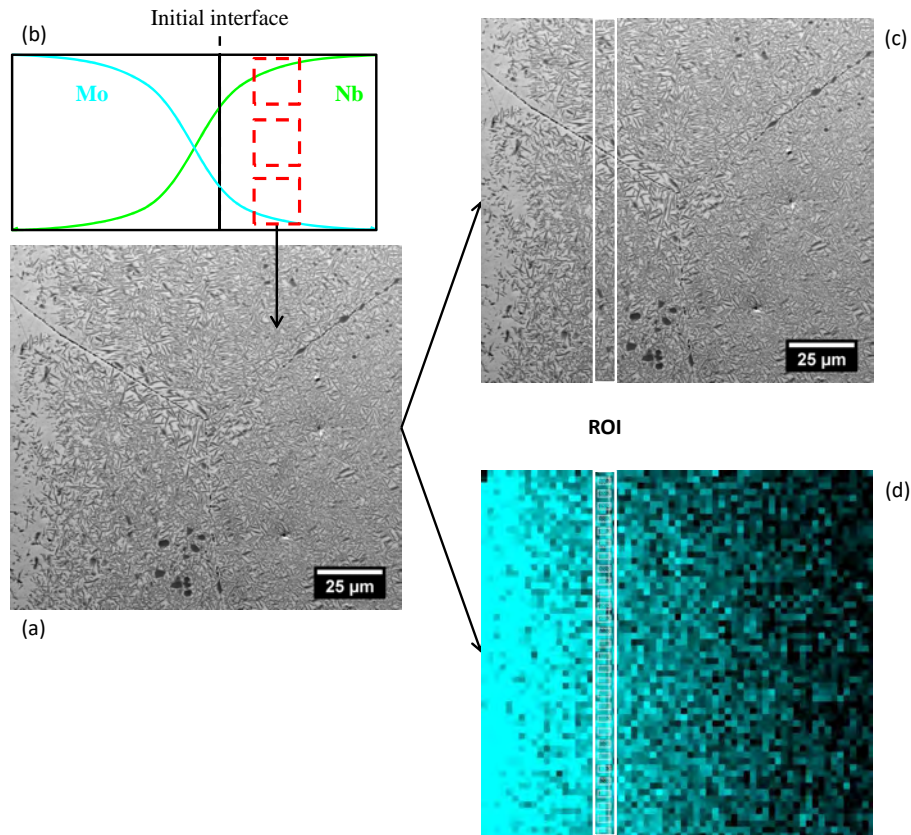


FIGURE II.4 – Principe de la méthode d’analyse des couples de diffusion après traitement de précipitation. (a) Exemple du couple Mo/Nb après traitement à 900°C. (b) Une zone à l’interface entre les domaines BCC et BCC + O est choisie et cette zone est découpée en tranches d’égale largeur. (c) Pour chaque tranche, la fraction de phase O est mesurée par analyse d’image. (d) La cartographie spectrale quantitative de 64x64px correspondante est acquise et les pixels d’une tranche sont additionnés et le spectre somme résultant est quantifié pour obtenir une composition chimique moyenne de la tranche. Des profils EDS le long de la hauteur de la tranche sont réalisés afin de mesurer la dispersion chimique.

la fraction de phase O ou de la concentration en chaque élément d’analyse.

Les données sont ensuite post-traitées à l’aide du logiciel Scilab. A partir de la cartographie de la fraction de phase O dans la zone ternaire, il est possible de calculer différentes lignes de niveau d’iso-fraction de phase  $f_v$ . Les coordonnées de ces lignes de niveaux sont ensuite reportées sur les matrices de concentration chimique et les valeurs de la concentration chimique correspondantes sont extraites. L’ensemble des concentrations respectant la condition de la ligne de niveau  $f_v$  est ainsi accessible.

## II.2.2 Autres techniques de caractérisation microstructurale

La composition chimique globale de chaque alliage élaboré a été mesurée par spectrométrie à émission Optique (ICP-OES) à l’aide d’un spectromètre Spectro Ciro Vision pour les différents

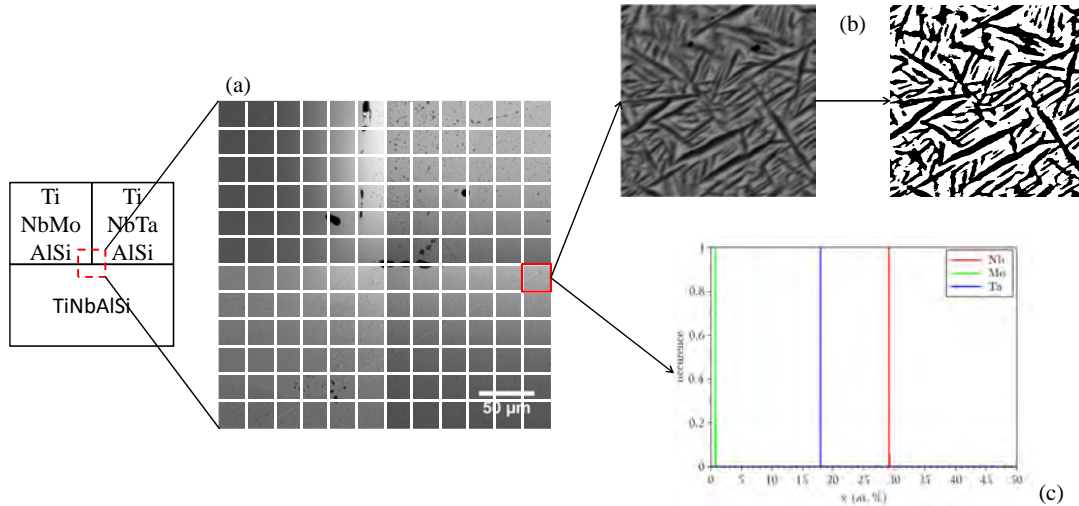


FIGURE II.5 – Principe de la méthode d’analyse des multiplets de diffusions après traitement de précipitation. (a) Exemple du point triple Ta–Mo–Nb après traitement à 800°C. La zone du point triple est découpée en 64x64 carrés (découpage schématisé sur la figure). (b) Dans chaque carré d’analyse, la fraction de phase O est quantifiée par analyse d’image après seuillage. Une cartographie spectrale de 64x64 px correspondante est acquise et (c) la composition chimique de chaque carré d’analyse est extraite.

éléments d’alliage. Les éléments interstitiels, O, N et C ont eux été mesurés par fusion sous gaz inerte pour O et N (InductarONH) et par combustion sous oxygène pur pour C (LECO CS844).

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est effectuée sur un diffractomètre Empréan de PANalytical en utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre comme anode. Le logiciel utilisé pour l’identification des phases est Highscore Plus (PANalytical), fonctionnant avec la base de données cristallographiques JCPDS.

Enfin, pour les observations en microscopie électronique en transmission (MET), les lames ont été préparées à partir de cylindres de 3,5mm de diamètre, prélevés par électro-érosion puis tournés au diamètre 3mm afin de retirer la couche d’oxyde. Des disques de 0,5mm d’épaisseur ont été ensuite découpés et amincis par polissage mécanique sur papier SiC jusqu’à atteindre une épaisseur de 80μm à 100μm. Les lames sont enfin amincies par un polissage électrolytique double jet, avec un Tenu-Pol 5, dans une solution de méthanol (950mL),  $H_2SO_4$  (45mL), HF (5mL) à -35 °C sous une tension de 20V. Le courant mesuré était de l’ordre de 80mA pour un temps de polissage d’environ 1min. Les lames ainsi obtenues ont subi une étape d’amincissement supplémentaire par bombardement ionique au PIPS (Precision Ion Polishing System) afin de s’assurer de l’obtention de zones minces.

### II.2.3 Caractérisation mécanique

La micro-dureté Vickers a été réalisée à l’aide d’un microduromètre Buehler micromet 5100 series sous une charge de 200g appliquée durant 15s. Enfin chaque valeur correspond à la

moyenne d'au moins 100 mesures et la dispersion est égale à l'écart-type.

Des essais sur une machine Gleeble ont également été réalisés. Les échantillons correspondent à des cylindres de 6mm de diamètre et 9mm de hauteur. Des pains traités thermiquement (TT 1425°C/40h + 800°C/168h) afin d'obtenir la microstructure désirée ont été usinés par électro-érosion pour extraire des cylindres de 6,5mm de diamètre. Ceux-ci ont été ensuite tournés jusqu'au diamètre 6mm et coupés aux dimensions finales. Les échantillons obtenus ont ainsi pu être testés en compression à la température ambiante et à 800°C avec une vitesse de déformation de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ . Pour l'essai à 800°C, la montée en température a été réalisée par chauffage à induction avec une vitesse de 900°C/h et maintenu 5min avant l'essai, le tout sous vide. Les essais ont été arrêtés après 7% et 20% de déformation à la température ambiante et à 800°C respectivement. Par ailleurs, les essais ont été doublés pour chaque alliage et chaque température et sont résumés en tableau II.4.

	TiNbAlSi		Ta5		Ta15		Ta25		Mo5	
$\dot{T}$ (°C/h)	900									
T (°C)	20	800	20	800	20	800	20	800	20	800
$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	10 <sup>-3</sup>									

TABLE II.4 – Résumé des alliages testés en compression Gleeble et des conditions d'essais.

Dimension d'éprouvette	T (°C)	Vitesse de déformation (s <sup>-1</sup> )	Atmosphère
Cylindrique Longueur utile = 10 mm Diamètre = 2.2mm	RT	10 <sup>-4</sup>	Air
	500°C		Vide
	700°C		Vide
	800°C		Vide

TABLE II.5 – Résumé des conditions d'essais pour les tractions.

Enfin, des essais de traction à la température ambiante, 500°C, 700°C et 800°C sont réalisés. Pour cela, une mise en forme par filage à chaud est réalisée au-préalable. Deux cylindres de 25 mm de diamètre et 15 mm de haut sont placés dans une gaine en acier doux XC18. Une feuille de niobium entoure également les deux cylindres afin de limiter la pollution par les éléments interstitiels et la diffusion avec la gaine. L'ensemble est ensuite préchauffé à 1200°C pendant 4h puis filé à 1200°C avec un rapport de filage de 10. Un dégainage mécanique puis chimique dans une solution H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> + HCl est ensuite effectué pour récupérer la barre filée. Les éprouvettes de traction sont extraites de la barre filée par usinage par électro-érosion afin d'obtenir des éprouvettes cylindriques de diamètre utile de 2,2 mm et de longueur utile de 10 mm.

Les essais sont réalisés sur une machine de traction SCHENCK/20kN avec une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}=10^{-4}\text{s}^{-1}$ . Les essais en température sont effectués sous vide et un extensomètre

est utilisé pour l'essai à la température ambiante. Les conditions d'essais sont résumées dans le tableau VI.2

# III. Développement d'alliages Ti–Nb–Al–Si–X (X=Mo, Ta, V, Zr) à microstructure contrôlée BCC + O

Ce chapitre présente la méthode employée pour étudier et développer des alliages Ti–Nb–Al–Si–X (X=Mo, Ta, V, Zr) à microstructure contrôlée biphasée, cubique centrée (BCC) et présentant un phase orthorhombique (O) au moyen de couples de diffusion. Les résultats expérimentaux obtenus sur les différents couples après traitement de diffusion à 1300°C et traitements de précipitation à 800°C et 900°C seront présentés. L'exploitation de ces résultats permet à la fois de déterminer des propriétés physiques telles que les coefficients de diffusion mais aussi de quantifier l'évolution de la fraction volumique de la phase orthorhombique en fonction de la concentration chimique de chaque élément d'addition étudié. Des simulations thermodynamiques ont également été réalisées afin d'être mises en regard des résultats expérimentaux. Une comparaison systématique avec les simulations thermodynamiques a aussi permis d'illustrer les limites des bases de données actuelles sur ce système d'alliage. La méthode de conception d'alliage présentée dans ce chapitre a apporté un éclairage sur l'effet de différents éléments d'additions sur la précipitation de la phase O, ce qui a rendu possible la détermination des compositions d'alliages quaternaires étudiées dans la suite de ce travail.

## Sommaire

---

<b>III.1 Étude des couples de diffusion . . . . .</b>	<b>49</b>
III.1.1 Analyse après traitement de diffusion . . . . .	49
III.1.2 Analyse après traitement de précipitation . . . . .	55
<b>III.2 Simulations thermodynamiques . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>III.3 Effet de la température sur l'évolution et la stabilité, expérimentale et simulée, de la phase O . . . . .</b>	<b>62</b>
<b>III.4 Effet de la composition sur l'évolution et la stabilité, expérimentale et simulée, de la phase O . . . . .</b>	<b>64</b>
III.4.1 Effet des éléments $\beta$ -stabilisants : molybdène et vanadium . . . . .	65
III.4.2 Effet du zirconium . . . . .	66
III.4.3 Effet du tantale . . . . .	68
<b>III.5 Développement et choix des compositions d'alliages . . . . .</b>	<b>72</b>

---



## Introduction

Il existe peu de données sur l'effet d'éléments d'addition sur la microstructure BCC + O dans les alliages Ti–Nb–Al. La plupart des études issues de la littérature s'intéressent à de faibles concentrations d'éléments d'addition, autour de 2-3 at.%, et à leur effet sur les propriétés mécaniques. Ainsi, un certain nombre d'éléments réfractaires ont été considérés, notamment ceux qui stabilisent la phase  $\beta$  ou  $\beta$ -stabilisants (Mo, Si, V, Ta, W) ou encore des éléments neutres comme Zr et Sn. Il apparaît donc que le molybdène améliore la résistance à la traction et au fluage [68, 66], le silicium augmente les propriétés en fluage et en oxydation [68, 107], le vanadium diminue la masse volumique tout en améliorant la ductilité à la température ambiante et en renforçant la résistance à haute température et au fluage [66]. Le tantale, quant à lui, accroît la limite d'élasticité mais aussi la masse volumique [69], comme le tungstène, qui augmente la résistance à haute température et au fluage, mais aussi la densité [66]. Enfin le zirconium améliore la résistance en fluage [68, 108]. L'objectif de ce chapitre est d'explorer l'effet de certains de ces éléments d'alliage sur la stabilité de la phase O et sur l'évolution de la microstructure BCC + O dans des alliages quinaires. Pour cela, six couples de diffusion ont été réalisés et analysés, afin de quantifier cet effet à travers l'évolution de la fraction de phase orthorhombique. L'étude des couples de diffusion a également permis d'évaluer les domaines de stabilité de la phase O. L'ensemble des résultats expérimentaux ont ainsi pu être comparé aux simulations thermodynamiques. Enfin, les données obtenues ont servi, à l'aide de critères de sélection, à identifier des compositions d'alliages possédant une microstructure optimisée.

### III.1 Étude des couples de diffusion

#### III.1.1 Analyse après traitement de diffusion

Afin de quantifier l'impact du traitement de diffusion sur la contamination éventuelle des couples, par des éléments interstitiels, les concentrations en O, N, et C ont été mesurées sur le couple Ti/Zr avant et après assemblage, et les résultats sont résumés en tableau III.1. L'examen de ces derniers montre que la contamination en éléments interstitiels reste raisonnable, et inférieure à ce qui peut être observé dans des alliages Ti–Nb–Al similaires [109]. La méthode d'assemblage étant identique pour tous les couples, il est raisonnable de supposer que le taux de contamination des autres couples est similaire.

Echantillon	Concentration (ppm)		
	O	N	C
(Ti,Zr)NbAlSi (avant assemblage)	410	43	140
(Ti,Zr)NbAlSi/TiNbAlSi (après assemblage)	850	44	326

TABLE III.1 – Concentration (ppm) en O, N et C avant et après assemblage

Les résultats obtenus après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h sont illustrés sur la figure III.1. La figure III.1a, montre une image MEB-BSE au niveau de l'interface initiale du

couple Mo/Nb illustrant la bonne adhésion de l'assemblage. Les deux alliages sont monophasés BCC et ne présentent pas de contamination particulière, en adéquation avec les mesures O, N, C présentées. Cependant, quelques siliciures (précipités gris foncés) du type  $(\text{Ti,Nb,X})_5(\text{Si,Al})_3$  (X=Mo, V, Ta, Zr) peuvent être observés, mais leur faible fraction volumique ( $\leq 1,5\%$ ) ne modifie pas notablement la composition de la solution solide à  $1300^\circ\text{C}$ . La figure III.1b, présente les profils EDS (at.%) correspondant à la ligne noire sur l'image. Comme cela était souhaité, seuls les gradients chimiques du Nb et du Mo sont présents et s'étendent sur  $300\ \mu\text{m}$ , les autres éléments gardant une composition quasiment constante.

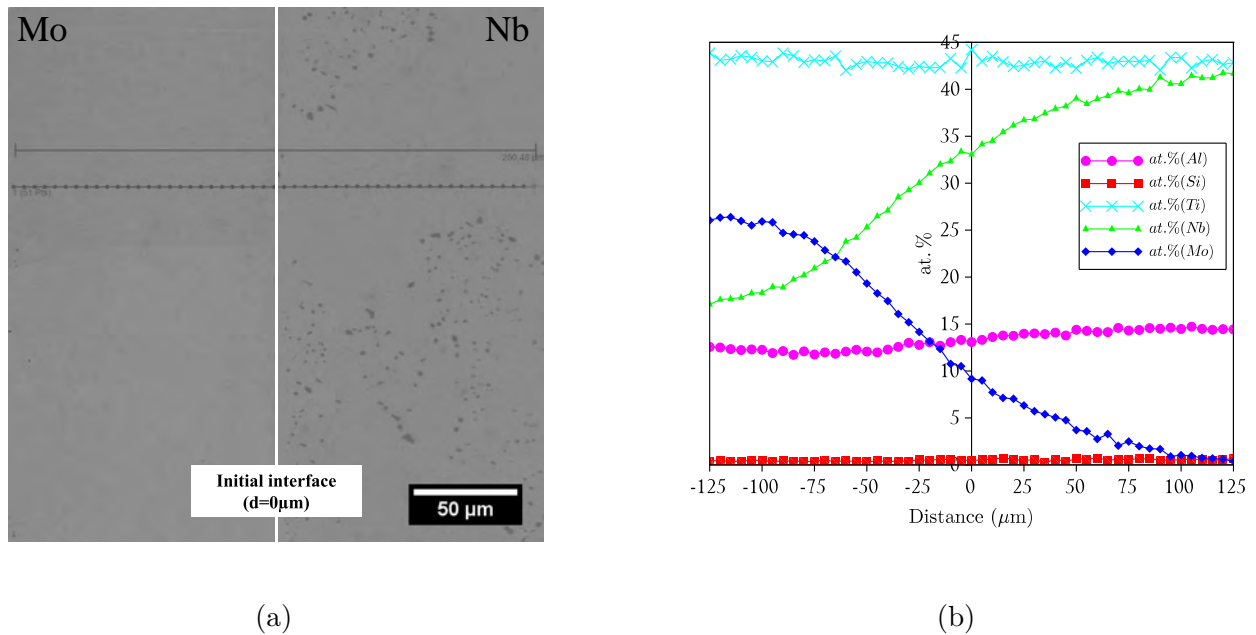


FIGURE III.1 – Couple Mo/Nb après assemblage à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 40h, (a) Image MEB-BSE montrant le profil EDS et (b) le profil de concentration correspondant (at.%)

De même, les profils EDS des autres couples sont rassemblés sur la figure III.2. On peut constater que le zirconium, à la fois pour le couple Zr/Nb (figure III.2a) et pour le couple Zr/Ti (figure III.2b) présente des gradients très étendus, de  $1100\ \mu\text{m}$  et de  $800\ \mu\text{m}$  respectivement. Les autres éléments restent quasiment constants le long du profil de diffusion, avec tout de même un léger gradient pour le silicium dans les deux cas. De légères fluctuations de concentration sont également observées pour l'aluminium dans le couple Zr/Nb et pour le niobium dans le couple Zr/Ti. Le vanadium, quant à lui, (figure III.2c), présente un gradient plus restreint de  $420\ \mu\text{m}$ , le vanadium et le niobium étant les seuls éléments à diffuser dans ce cas. Enfin, le tantale (figure III.2d), présente, comme le molybdène, un gradient assez restreint de  $300\ \mu\text{m}$ . Un léger gradient de concentration de l'aluminium peut être observé, probablement dû à un écart dans la composition nominale de la partie riche en tantale du couple. Finalement on peut observer, pour chaque couple, qu'un gradient chimique de Nb ou Ti et de l'élément substitué (Mo, Ta, V, Zr) a bien été obtenu et que celui-ci s'étend de  $300\ \mu\text{m}$  à  $1\ \text{mm}$ . Des fluctuations mineures de la concentration des autres éléments ont pu être observées, mais leur impact devrait être

négligeable sur la suite de notre étude. Les images MEB-BSE des couples de diffusion après traitement à 1300°C se trouvent dans l'annexe.A.1.

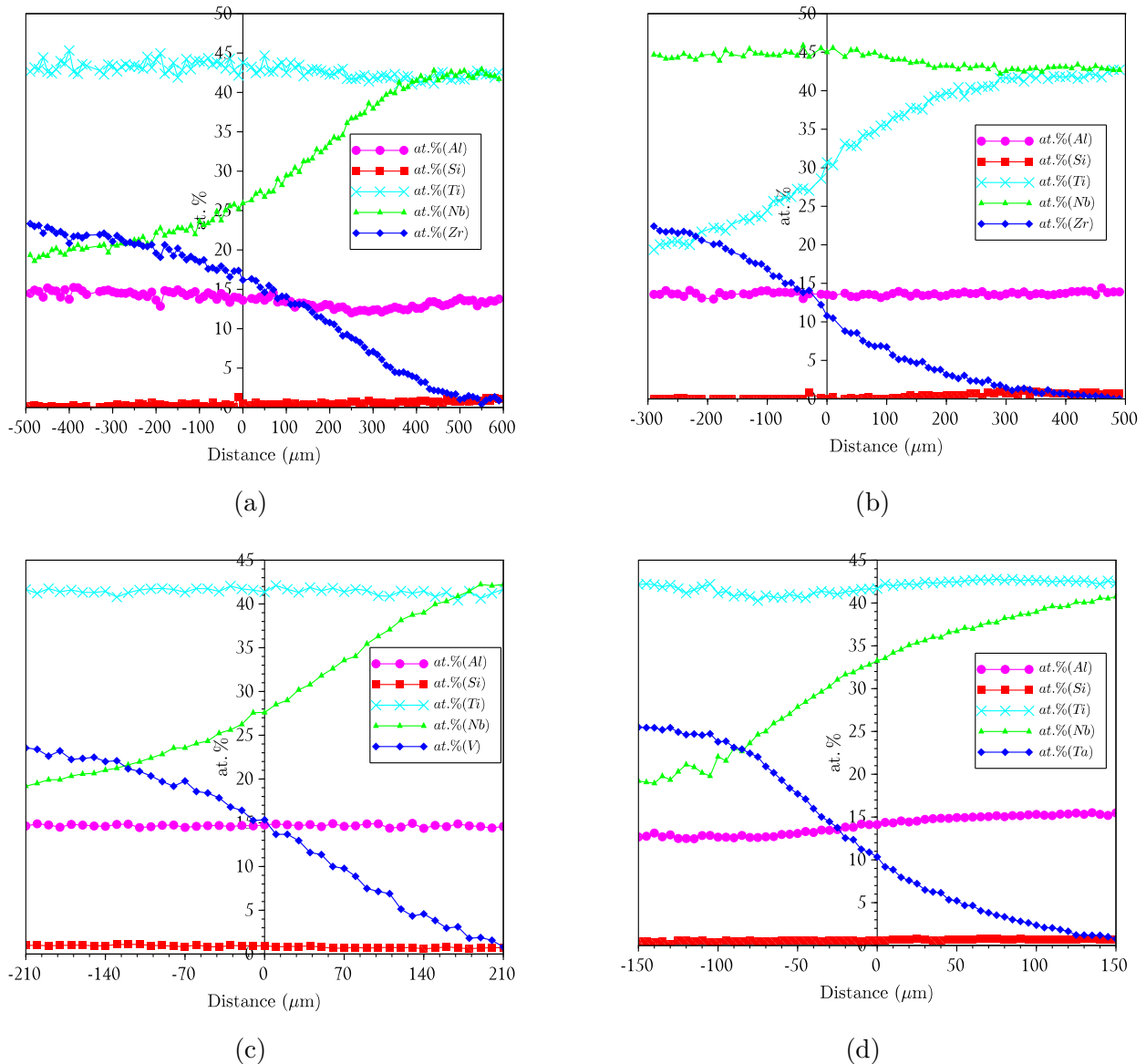


FIGURE III.2 – Profil de concentration (at.%) après assemblage à 1300°C pendant 40h, (a) couple Zr/Nb, (b) couple Zr/Ti, (c) couple V/Nb et (d) couple Ta/Nb

Ces profils EDS expérimentaux ont servi à la détermination des coefficients de diffusion à 1300°C en suivant la méthode présentée dans la section II.2.1.2. La méthode Sauer-Freise a été préférée à celle de Boltzmann-Matano, car elle ne nécessite pas la détermination du plan de Matano au préalable, et les coefficients d'interdiffusion  $\tilde{D}(C)$  déterminés par cette méthode sont présentés sur la figure III.3. Il est possible d'observer que tous les coefficients d'interdiffusion présentent

une faible dépendance avec la concentration. Les fortes chutes observées aux extrémités du gradient sont des artefacts de calcul dus à l'évaluation des dérivées dans ces zones où la concentration évolue peu. En particulier, pour le couple Zr/Nb (figure III.3a), on peut constater que la diffusion est légèrement plus rapide dans la partie riche en zirconium. Au contraire pour le couple Zr/Ti (figure III.3b), la diffusion est cette fois légèrement plus rapide dans la partie riche en titane. Ces deux évolutions sont cohérentes avec ce qui est observé pour la diffusion dans des couples binaires d'éléments purs Zr/Nb et Zr/Ti respectivement [110]. La diffusion est également légèrement plus rapide dans la zone riche en V (figure III.3c). Enfin dans le cas des couples Ta/Nb (figure III.3d) et Mo/Nb (figure III.3e), la diffusion est légèrement plus rapide dans la partie riche en Nb.

Une fois déterminés, ces coefficients seront utilisés pour résoudre l'équation de la diffusion. Au vu des évolutions présentées, et dans un but de simplification, les coefficients d'interdiffusion seront pris constants et indépendants de la concentration. Les valeurs moyennes des coefficients déterminés par la méthode Sauer-Freise sont résumées en tableau III.2. De plus, la position du plan de Matano, déterminée par la méthode de Boltzmann-Matano, y est également reportée. On constate qu'à l'exception du couple Zr/Nb, le déplacement de l'interface de Matano par rapport à l'interface initiale est assez faible, indiquant donc que l'effet Kirkendall est limité dans ces alliages.

Couple	$\tilde{D}$ (m <sup>2</sup> /s)	Abscisse du plan de Matano ( $\mu\text{m}$ )
Zr/Nb	$2,3 \cdot 10^{-13}$	102
Zr/Ti	$1,1 \cdot 10^{-13}$	5
V/Nb	$3,5 \cdot 10^{-14}$	28
Ta/Nb	$1,8 \cdot 10^{-14}$	-12
Mo/Nb	$8,6 \cdot 10^{-15}$	-12

TABLE III.2 – Valeurs moyennes des coefficients de diffusion  $\tilde{D}$  (m<sup>2</sup>/s) déterminées par la méthode Sauer-Freise et position du plan de Matano ( $\mu\text{m}$ ), pour chaque couple de diffusion, à 1300°C

Les résultats des simulations, avec des coefficients  $\tilde{D}$  constants sont reportés sur la figure III.4. On peut constater que ces simulations reproduisent bien les profils de diffusion expérimentaux. Afin de quantifier l'écart entre les profils simulés et les profils expérimentaux, l'écart moyen quadratique RMSE (Root Mean Square Error) a été déterminé pour chaque couple. Il est de 0,77 pour le couple Zr/Nb (figure III.4a), 0,68 pour le couple Zr/Ti (figure III.4b), 0,56 pour le couple V/Nb (figure III.4c), 0,64 pour le couple Ta/Nb (figure III.4d) et 0,75 pour le couple Mo/Nb (figure III.4e). Finalement ces résultats permettent de confirmer *a posteriori* que l'hypothèse de coefficients de diffusion constants est une bonne approximation. Ils valident également les valeurs de  $\tilde{D}$  déterminés par la méthode Sauer-Freise.

Toutefois, il est difficile de comparer ces résultats à d'autres données issues de la littérature. Tout d'abord, il existe actuellement très peu de données de diffusion dans des alliages multi-

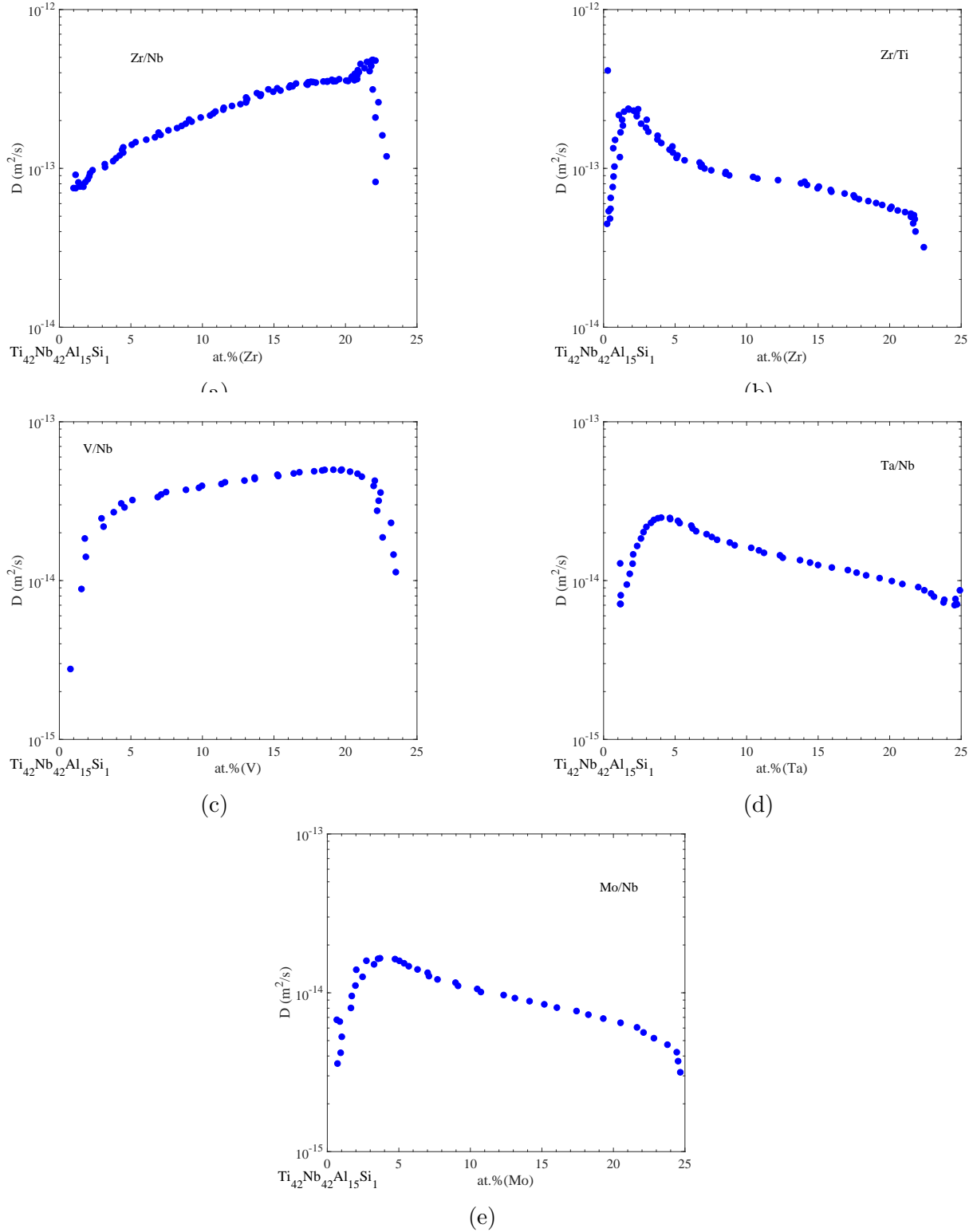


FIGURE III.3 – Coefficients de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) à  $1300^\circ\text{C}$ , déterminés par la méthode de Sauer-Freise pour les couples, (a) Zr/Nb, (b) Zr/Ti, (c) V/Nb et (d) Ta/Nb et (e) Mo/Nb

III. Développement d'alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta, V, Zr) à microstructure contrôlée  
BCC + O

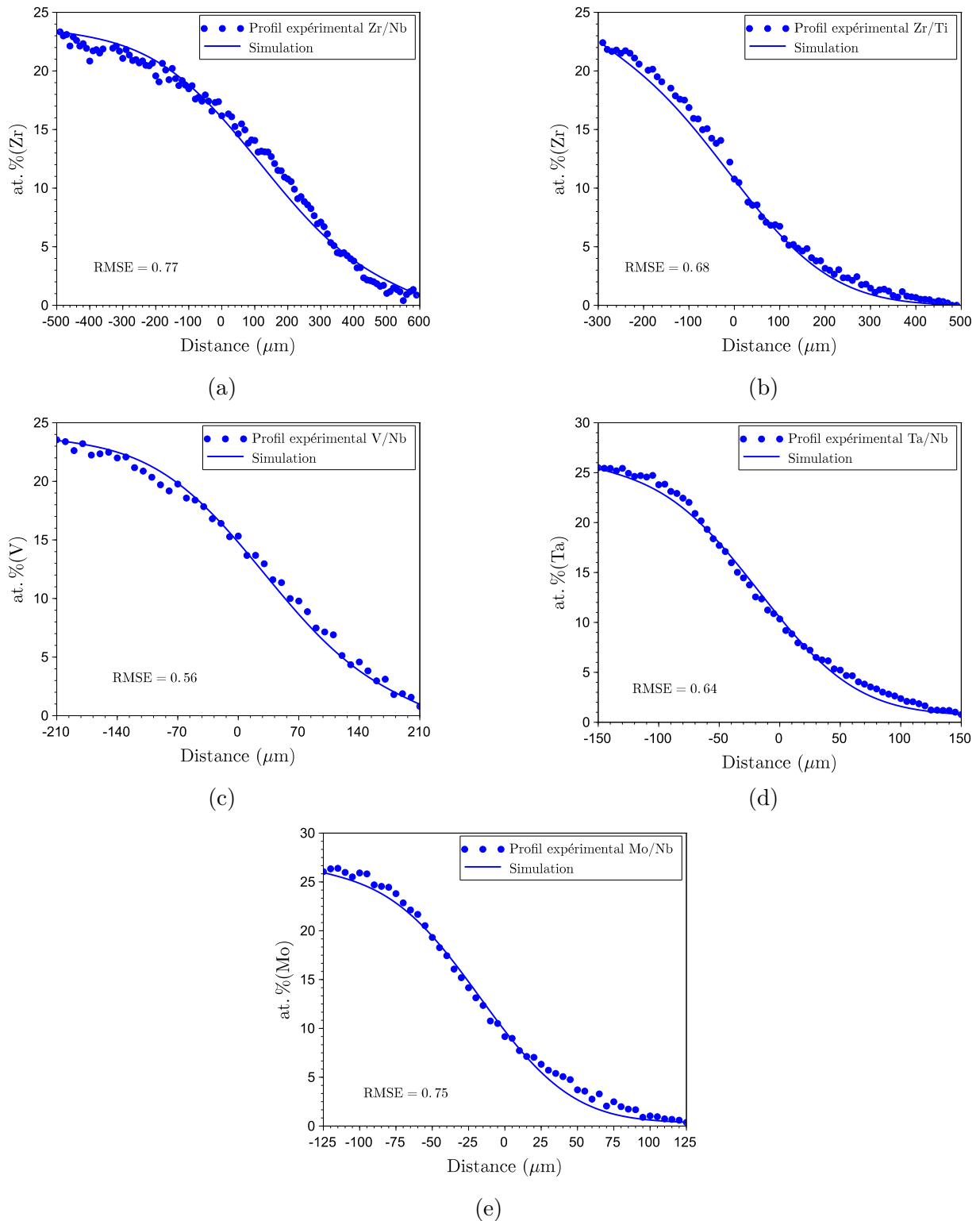


FIGURE III.4 – Simulations et profils de diffusion expérimentaux correspondants, avec l'hypothèse de  $\tilde{D}$  constant, à  $1300^\circ\text{C}$  pour les couples, (a) Zr/Nb, (b) Zr/Ti, (c) V/Nb et (d) Ta/Nb et (e) Mo/Nb

composants et celles-ci sont quasi exclusivement limitées aux alliages du système CoCrFeMnNi [111, 112]. De plus, la majorité de ces études sont réalisées à plus basse température, dans la gamme 1000°C-1200°C, limitant encore toute comparaison. Pour les alliages réfractaires, il est néanmoins possible de citer des études portant sur des couples de diffusion binaires à partir d'éléments purs. Les coefficients de diffusion de couples Zr/Nb et Zr/Ti à 1200°C ont été déterminés dans la gamme  $10^{-13}$ - $10^{-14}$ m<sup>2</sup>/s et dans la gamme  $1$ - $2 \cdot 10^{-12}$ m<sup>2</sup>/s respectivement [110]. De même les coefficients pour des couples Ta/Nb et Mo/Nb à 1100°C ont été déterminés comme étant de  $5 \cdot 10^{-19}$ m<sup>2</sup>/s et de  $3$ - $7 \cdot 10^{-18}$ m<sup>2</sup>/s respectivement [113]. A l'exception des résultats sur le couple Zr/Ti, toutes ces mesures restent cohérentes avec nos résultats, avec des coefficients d'interdiffusion qui augmentent avec la température. Ainsi, aucun caractère de diffusion lente n'a été mis en évidence dans ces alliages complexes, participant à réfuter le prétendu "effet de cœur" de diffusion lente dans les alliages multi-composants [87]. Le cas du couple Zr/Ti est néanmoins plus étonnant, puisque les valeurs trouvées sont comparables aux valeurs mentionnées pour un couple binaire Zr-Ti à 950°C [114, 115]. Un effet dû à une pollution par des éléments interstitiels tels que l'oxygène, l'azote ou le carbone peut a priori être exclu au vu des analyses effectuées sur ces éléments (voir tableau.III.1). Les profils de concentration (figure III.2b) ne présentent aucune diffusion de type "uphill" induite par la présence d'un gradient chimique de Zr/Ti qui aurait pu fausser notre analyse. Malheureusement aucun élément issu de la littérature susceptible d'expliquer ce phénomène n'a pu être mis en évidence laissant la question ouverte.

Cette étape de diffusion à 1300°C permet donc d'obtenir les différents gradients chimiques recherchés avec deux éléments ayant diffusé. L'exploitation des résultats de diffusion a également permis de déterminer les coefficients de diffusion à 1300°C. Une fois les gradients chimiques obtenus, les couples de diffusion ont été soumis à un traitement thermique à plus basse température afin de faire précipiter la phase orthorhombique et ainsi de pouvoir quantifier l'évolution de sa fraction volumique et de sa morphologie en fonction de la concentration des différents éléments d'alliage et de la température de recuit.

### III.1.2 Analyse après traitement de précipitation

Les figures III.5a et figure III.5b montrent la microstructure obtenue pour le couple Mo/Nb après les traitements de précipitation à 800°C et 900°C respectivement. Ces micrographies illustrent l'évolution de la microstructure le long du gradient chimique, avec ici la limite entre un domaine monophasé cubique centré (BCC) à gauche (partie riche en Mo) et un domaine biphasé cubique centré + phase orthorhombique (aiguilles noires, appelée par la suite phase O) à droite (partie pauvre en Mo). On constate encore la présence de siliciures (précipités gris foncés) mais, comme précédemment, leur présence n'affectera pas l'analyse, puisque leur fraction de phase reste faible ( $\leq 1,5\%$ ) et qu'il n'y a pas eu de changement de leur structure. Les images MEB-BSE des autres couples de diffusion après les traitements de précipitation à 800°C et 900°C se trouvent dans l'annexe A.1. La méthode d'analyse des couples de diffusion présentée dans la section II.2.1.3 peut être maintenant appliquée au couple Mo/Nb et les résultats obtenus sont présentés dans le graphe de la figure III.5c. Ces courbes présentent l'évolution de la fraction de phase orthorhombique en fonction de la concentration en molybdène à 800°C

(disques bleus) et à 900°C (carrés verts). Les mesures de la fraction de phase O de l'alliage de référence  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  [12], dénommées  $fv_0$ , à 800°C (cercle rouge) et 900°C (carré violet), sont également reportées sur le graphe. Enfin, la fraction de phase O simulée à l'aide du logiciel ThermoCalc et avec la base de données TCTI1 à 800°C (ligne bleue continue) est aussi rapportée sur le graphe et sera commenté dans la prochaine section. À 800°C, la fraction de phase O reste stable et supérieure à 40% jusqu'à une teneur de 5,5 at.% de molybdène avant de graduellement diminuer jusqu'à disparaître. En extrapolant linéairement la fin de la courbe, il est possible d'évaluer une limite du domaine biphasé BCC + O qui se situe environ à 9 at.% de Mo. L'évolution de la fraction de phase O est sensiblement identique à 900°C, mais avec une diminution de la fraction de phase O plus rapide et qui devient inférieure à 30% pour une concentration de 3,5 at.%(Mo). De même, il est possible d'extrapoler la limite du domaine biphasé à 900°C qui se situe à 6,5 at.% de Mo.

La méthode appliquée aux autres couples de diffusion conduit aux courbes d'évolution de la fraction de phase O en fonction de la concentration en éléments d'alliage de la figure III.6. Plusieurs comportements, en fonction de l'élément d'alliage considéré, peuvent être mis en évidence. Tout d'abord, le zirconium, que ce soit pour le couple Zr/Nb (figure III.6a) ou pour le couple Zr/Ti (figure III.6b), présente un domaine biphasé très limité, avec une rapide disparition de la phase O lorsque la concentration en zirconium augmente. À 800°C, celui-ci est limité en-dessous de 5 at.%(Zr) et 4 at.%(Zr) pour les couples Zr/Nb et Zr/Ti respectivement, avec une disparition de la phase O plus abrupte dans le cas du couple Zr/Ti. À 900°C, le domaine biphasé se réduit encore et est limité en-dessous de 3 at.%(Zr) et 1 at.%(Zr) pour les couples Zr/Nb et Zr/Ti respectivement. Au contraire, le vanadium (figure III.6c) présente à 800°C un large domaine biphasé qui s'étend jusqu'à 24 at.%(V), avec tout de même une décroissance continue de la fraction de phase O. En effet, celle-ci passe de 44% sans vanadium, et reste supérieure à 40% jusqu'à 8 at.%(V), puis passe à moins de 12% pour des teneurs en vanadium inférieures à 20 at.%. Toutefois, ce domaine biphasé est grandement réduit à 900°C avec la disparition de la phase O au-delà de 6,5 at.%(V). Enfin, le tantale (figure III.6d) présente un large domaine biphasé jusqu'à 25 at.%(Ta) à la fois à 800°C et 900°C, avec toutefois des évolutions différentes. En effet, à 800°C la fraction de phase O reste importante et supérieure à 30% sur toute l'étendue du gradient, alors qu'à 900°C, elle diminue progressivement jusqu'à atteindre un minimum de 12% à 18 at.% de tantale, avant de graduellement remonter jusqu'à 26% de phase O à 25 at.% de tantale.

L'exploitation de ces courbes d'évolution de la fraction de phase O permet de déterminer deux valeurs intéressantes pour la suite de l'étude, la concentration maximale d'un élément d'alliage susceptible d'être ajouté et la limite du domaine biphasé BCC + O. La concentration maximale d'éléments d'alliage, qui sera discutée plus en détail dans la section III.5, correspond à la concentration maximale qui peut être ajoutée au système initial  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  afin de garantir un minimum de 40% et 30% de phase O respectivement à 800°C et 900°C. Ensuite, en s'appuyant sur l'hypothèse de l'existence d'un équilibre thermodynamique local à l'interface entre la matrice et les précipités, en chaque pas du gradient [92], il est possible d'évaluer la limite de stabilité du domaine biphasé BCC + O à chaque température, en extrapolant linéairement les courbes d'évolutions de la fraction de phase O. Cette hypothèse suppose que l'effet



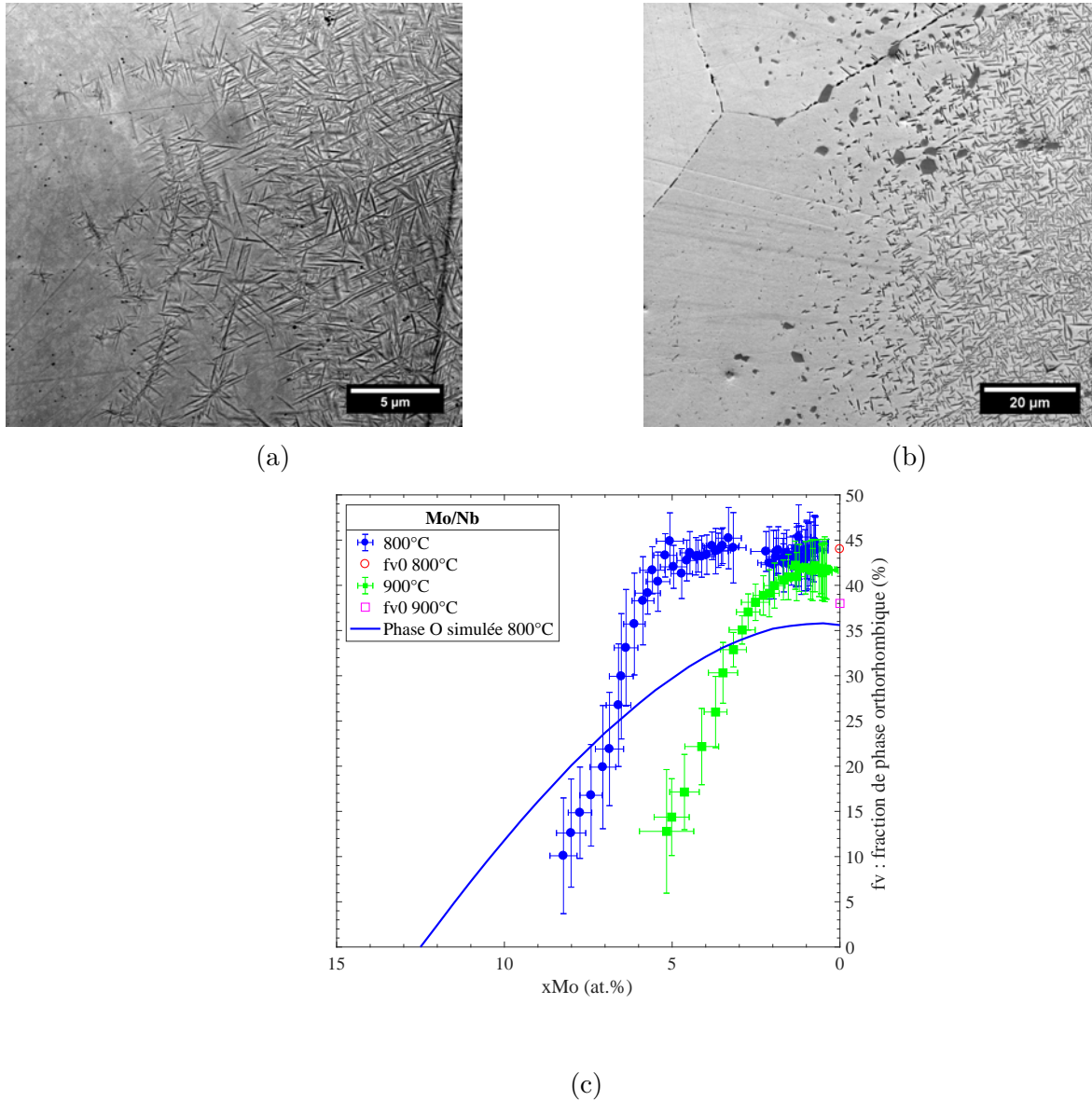


FIGURE III.5 – Couple Mo/Nb après assemblage à  $1300^{\circ}\text{C}$  pendant 40h et traitements de précipitation, (a) Image MEB-BSE après précipitation à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 16h, (b) Image MEB-BSE après précipitation à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 8h et (c) Évolution expérimentale et simulée de la fraction de phase orthorhombique (%) en fonction de la concentration de Mo (at.%), après précipitation à  $800^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$ . Les fractions de phase orthorhombique initiales, dénotées  $fv_0$ , dans l'alliage Ti–Nb–Al–Si sont aussi reportées aux températures correspondantes.

du gradient sur l'équilibre local peut être négligé si celui-ci est inférieur à  $10 \text{ at.}\%/\mu\text{m}$  [14]. Dans notre cas, ce pas est au plus d'environ  $0,2 \text{ at.}\%/\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont listées, pour chaque couple et à chaque température, dans le tableau III.3. Finalement, il apparaît que le zirconium est plutôt néfaste à la stabilité de la phase O avec une concentration maximale d'élément d'al-

III. Développement d'alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta, V, Zr) à microstructure contrôlée  
BCC + O

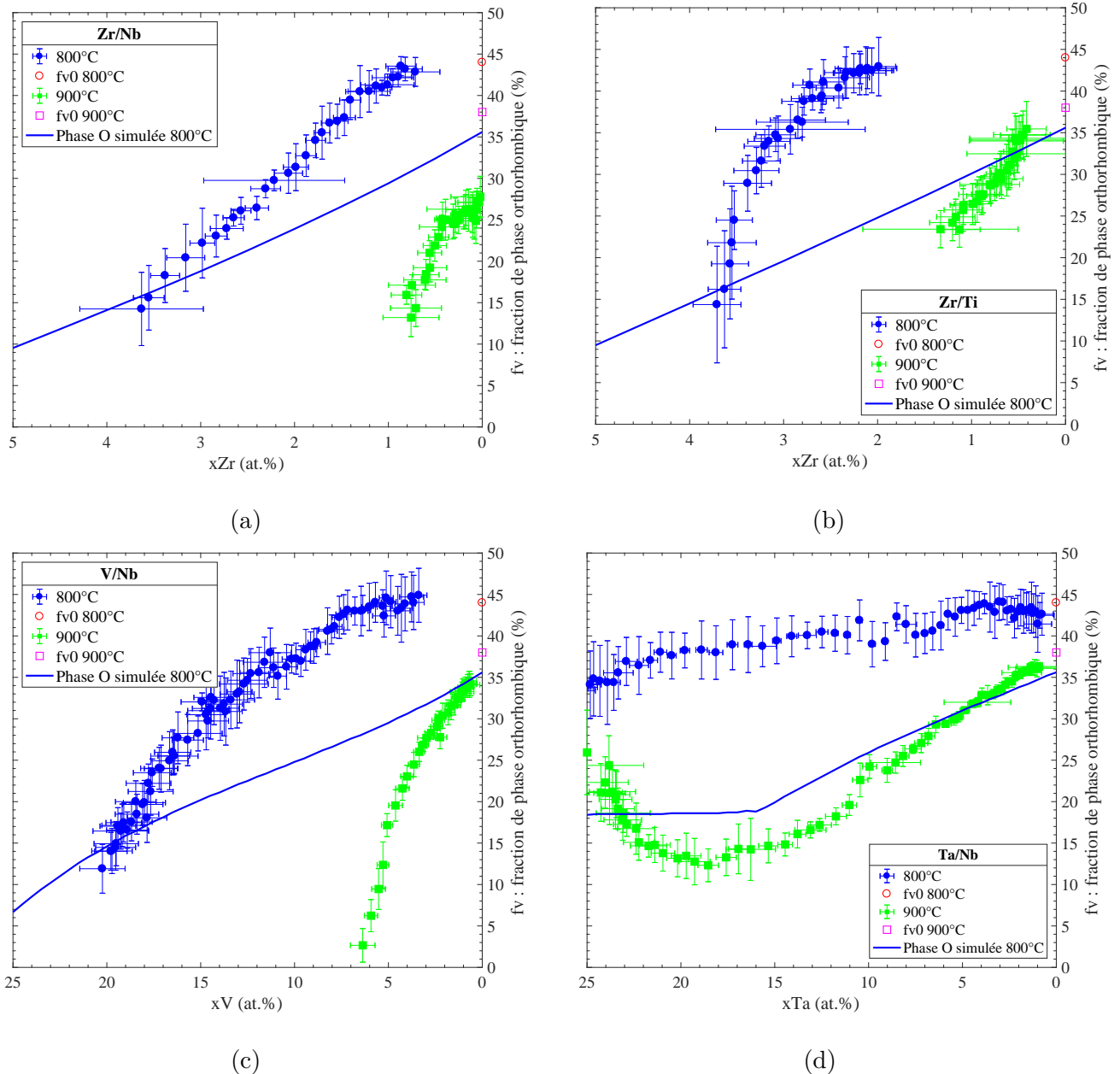


FIGURE III.6 – Évolution expérimentale et simulée de la fraction de phase orthorhombique (%) en fonction de la concentration de l'élément d'alliage (at.%) pour les couples, (a) Zr/Nb, (b) Zr/Ti, (c) V/Nb and (d) Ta/Nb, après les traitements de précipitation à 800°C et 900°C

liage et une limite de stabilité extrêmement restreintes. Le molybdène possède un domaine de stabilité plus étendu avec une concentration maximale d'élément d'alliage plus importante. Le vanadium, quant à lui, possède un très large domaine de stabilité à 800°C mais qui diminue drastiquement à 900°C ainsi que la concentration maximale de cet élément. Enfin le tantale possède un important domaine de stabilité sur toute l'étendue du gradient à 800°C comme à

Couple	Temperature (°C)	Concentration maximale d'élément d'alliage (at.%)	Limite du domaine biphasé (at.%)
Mo/Nb	800	5,5	9
	900	3,5	6,5
Ta/Nb	800	14	$\geq 25$
	900	5,5	$\geq 25$
V/Nb	800	8	24
	900	2	6,5
Zr/Nb	800	1,5	5
	900	$\leq 0,5$	1
Zr/Ti	800	2,5	4
	900	$\leq 0,5$	3

TABLE III.3 – Concentration maximale d'élément d'alliage (at.%), qui assure de conserver 40% et 30% de fraction de phase O à 800°C et 900°C respectivement, et la limite du domaine biphasé BCC + O (at.%) extrapolée, pour chaque couple de diffusion après un traitement de précipitation à 800°C et 900°C

900°C.

L'application de la méthode d'étude des couples de diffusions permet donc d'accéder expérimentalement à des données quantitatives sur l'évolution de la fraction de phase O en fonction de la concentration en zirconium, molybdène, vanadium ou tantale. Ces données ont ensuite été comparées aux résultats de simulations thermodynamiques et ainsi il a été possible d'évaluer la qualité de la base de données actuelle pour ces alliages multi-composants réfractaires.

## III.2 Simulations thermodynamiques

La base de données ThermoCalc TCTI1 a été utilisée pour calculer les diagrammes de phases pseudo-binaires et simuler les systèmes Ti–Nb–Al–Si–X. Cette base a été choisie car elle décrit la phase orthorhombique et l'équilibre entre la matrice BCC et la phase O dans le système  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  de référence comme cela est illustré sur la figure III.7. Toutefois, des différences notables entre les résultats expérimentaux et les simulations peuvent être relevés. Tout d'abord, la température de dissolution de la phase O calculée est de 890°C alors qu'elle a été mesurée par ATD (Analyse Thermique Différentielle) à 946°C [12], ce qui donne une sous-estimation de 56°C. De plus, la fraction de phase O est systématiquement sous-estimée sur tout l'intervalle de température 800°C–946°C par rapport aux points expérimentaux [12]. Ces écarts sont autant d'imprécisions qui seront répercutés dans les calculs des diagrammes de phases TiNbAlSi–X et de la fraction de phase O.

La figure III.8 présente les diagrammes de phases pseudo-binaires simulés des systèmes  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42-x}\text{Al}_{15}\text{Si}_1\text{-X}_x$  et  $\text{Ti}_{42-x}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1\text{-Y}_x$ , avec X=Mo, Ta, V, Zr et Y=Zr. Les limites des domaines biphasés déterminées expérimentalement pour les différents couples de diffusion sont

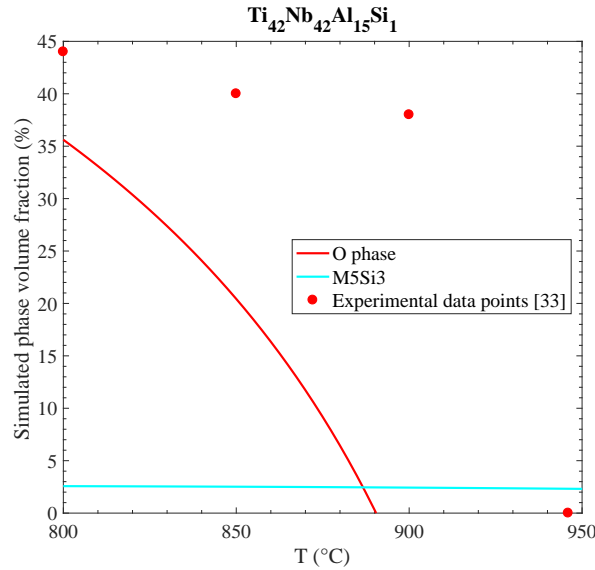


FIGURE III.7 – Évolution simulée des fractions de phase O et M5Si3 en fonction de la température de l'alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  avec la base TCTI1 et comparaison aux points expérimentaux [12]

également reportées sur ces diagrammes. Le diagramme Mo/Nb (figure III.8a) simulé possède un large domaine BCC monophasé à haute température et au dessus de 12,5 at.%(Mo) tandis que le domaine biphasé BCC + O se trouve aux plus faibles concentrations en molybdène. De même, le diagramme V/Nb simulé (figure III.8a) présente un large domaine monophasé BCC à haute température, avec néanmoins un domaine biphasé BCC + O continu sur toute la gamme de composition 0–30 at.%(V). Enfin l'ajout de zirconium, substitué au niobium, (figure III.8a) entraîne une limitation du domaine biphasé BCC + O à de faibles teneurs en zirconium, inférieur à 7 at.% à 800°C. Il faut noter dans le cas du zirconium, qu'à plus forte teneur ( $\geq 7$  at.%), une phase d'aluminure de zirconium  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$  est prédite mais non représentée ici dans un souci de clarté. Le diagramme simulé Ta/Nb (figure III.8b) possède également un large domaine biphasé BCC + O jusqu'à 30 at.%(Ta), la phase BCC étant stable à plus haute température. Toutefois, deux phases orthorhombiques, O#1 et O#2, sont prédites, avec la présence d'un domaine de coexistence triphasé à 16 at.%(Ta). La notation O#1 et O#2 est une notation ThermoCalc signifiant que ces deux phases sont orthorhombiques O mais chimiquement différentes. Enfin, le zirconium, substitué au titane, (figure III.8c) présente un diagramme simulé très proche du diagramme Zr/Nb avec une limite du domaine biphasé BCC + O similaire quelle que soit la température. Une phase  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$  est aussi prédite à plus forte concentration en zirconium mais n'est pas représentée. Ainsi, le zirconium, qu'il soit substitué au niobium ou au titane, semble avoir le même effet sur l'allure du diagramme de phase pseudo-binaire. On constate aussi que les points expérimentaux présentent un certain écart avec les limites de stabilité simulées du domaine biphasé BCC + O. On peut notamment constater, comme cela est illustré sur la figure III.8, que la limite du domaine de stabilité de la phase O est systématiquement sous-estimée à 900°C et sur-estimée à 800°C.

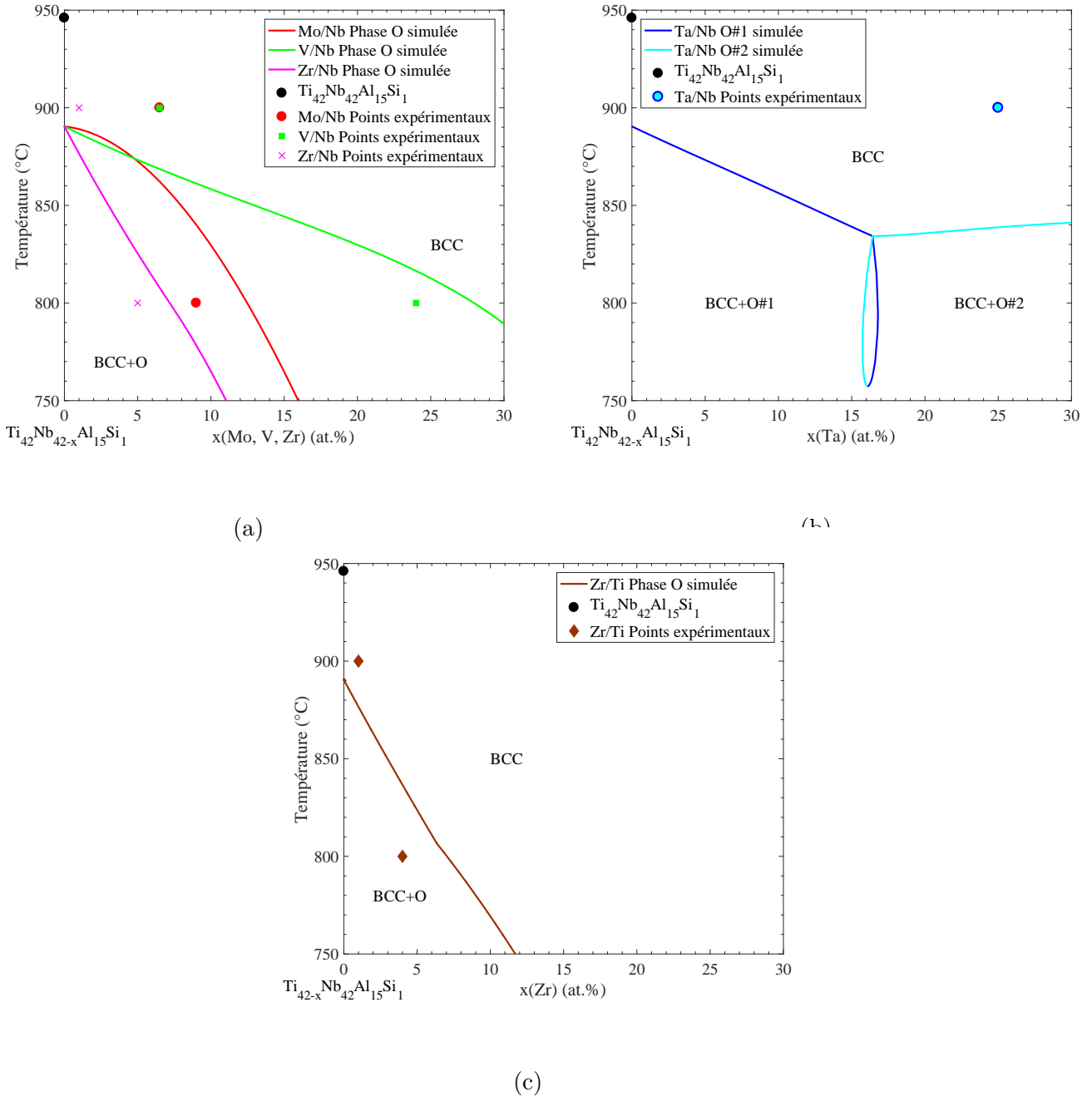


FIGURE III.8 – Diagrammes de phase simulés, avec la base TCTI1, des couples (a) Mo/Nb, V/Nb, Zr/Nb and Zr/Ti et (b) Ta/Nb. Les lignes continues représentent le solvus de la phase orthorhombique pour chaque couple et les marqueurs les points expérimentaux à 800°C et 900°C

Les figures III.5c et III.6, présentent l'évolution de la fraction de phase O simulée en fonction de la concentration (at.%) et montrent également des écarts entre les résultats simulés et expérimentaux. On observe pour le couple Mo/Nb (figure III.5c) une décroissance continue de la

fraction de phase O simulée, passant de 35,5% à 0 at.%(Mo), pour disparaître à 12,5 at.%(Mo). Les couples Zr/Nb (figure III.6a) et Zr/Ti (figure III.6b), possèdent une évolution de la fraction de phase O simulée similaire avec une diminution quasi-linéaire, allant de, 35,5% à 0 at.%(Zr), à 9,5% à 5 at.%(Zr). Ensuite, le couple V/Nb (figure III.6c) exhibe lui aussi une baisse continue de la fraction de phase O simulée passant de, 35,5% à 0 at.%(V), à 7%, à 25 at.%(V). Enfin, le tantale (figure III.6d) présente également une diminution continue de la fraction de phase O simulée jusqu'à 16 at.%(Ta), passant de 35,5% à 18,5%, avant de se stabiliser à cette fraction volumique jusqu'à 25 at.%(Ta). Comme cela a été observé expérimentalement, l'ajout des différents éléments d'addition induisent aussi une décroissance de la fraction de phase O simulée. Toutefois, celle-ci est assez nettement sous-estimée par rapport aux mesures expérimentales bien que prédite sur un plus large domaine de concentration. Les résultats issus des simulations et leur comparaison aux données expérimentales montrent que la simulation est capable de prédire correctement les tendances, mais avec des écarts notables et systématiques.

L'ensemble des résultats obtenus ont donc permis de mettre en évidence l'effet des différents éléments d'alliages, Mo, Ta, Zr et V, sur l'évolution de la microstructure BCC + O, à travers la quantification de la fraction de phase O. L'étude des échantillons à gradient permet également d'évaluer l'effet de ces éléments d'alliage sur la stabilité de la phase orthorhombique, en fonction de la température et de la concentration. Ces différents points seront ensuite discutés afin d'essayer de mieux comprendre la stabilité de la phase O dans des systèmes Ti–Nb–Al–Si–X.

### III.3 Effet de la température sur l'évolution et la stabilité, expérimentale et simulée, de la phase O

Classiquement, on peut constater, pour chaque couple de diffusion, que l'augmentation de la température de précipitation est défavorable à la stabilité de la phase O. Ceci peut se comprendre aisément en observant les diagrammes de phases ternaires du système Ti–Nb–Al (figure III.9) à 800°C et 900°C [56]. En effet la phase O est stable sur un domaine de composition restreint et limité en dessous de 1000°C. La base TCTI1 reproduit bien cette tendance, mais avec des erreurs systématiques dans l'évaluation de l'étendue du domaine de stabilité de la phase O. Comme nous avons pu effectivement le constater, la base TCTI1 sous-estime le domaine de stabilité à 900°C et le sur-estime à 800°C.

La principale source d'erreur pouvant expliquer ces différences est la description incomplète, due probablement à un manque de données, de la phase O dans la base TCTI1. Tout d'abord, le manque de précision sur la température de dissolution de la phase O dans le système  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$ , découle de l'absence de la prise en compte de l'effet du silicium. Effectivement, il a été montré que le silicium, grâce à sa solubilité dans la phase O, augmente la température de dissolution de celle-ci [12]. Cette sous-estimation de la température de dissolution est donc répercutée ensuite sur le reste du diagramme simulé. Plus généralement, il a été constaté que dans la base TCTI1, aucun élément, hormis le tantale, ne présente de solubilité dans la phase O. Or, ceci est incorrect, comme cela sera mis en évidence pour le vanadium notamment, seul

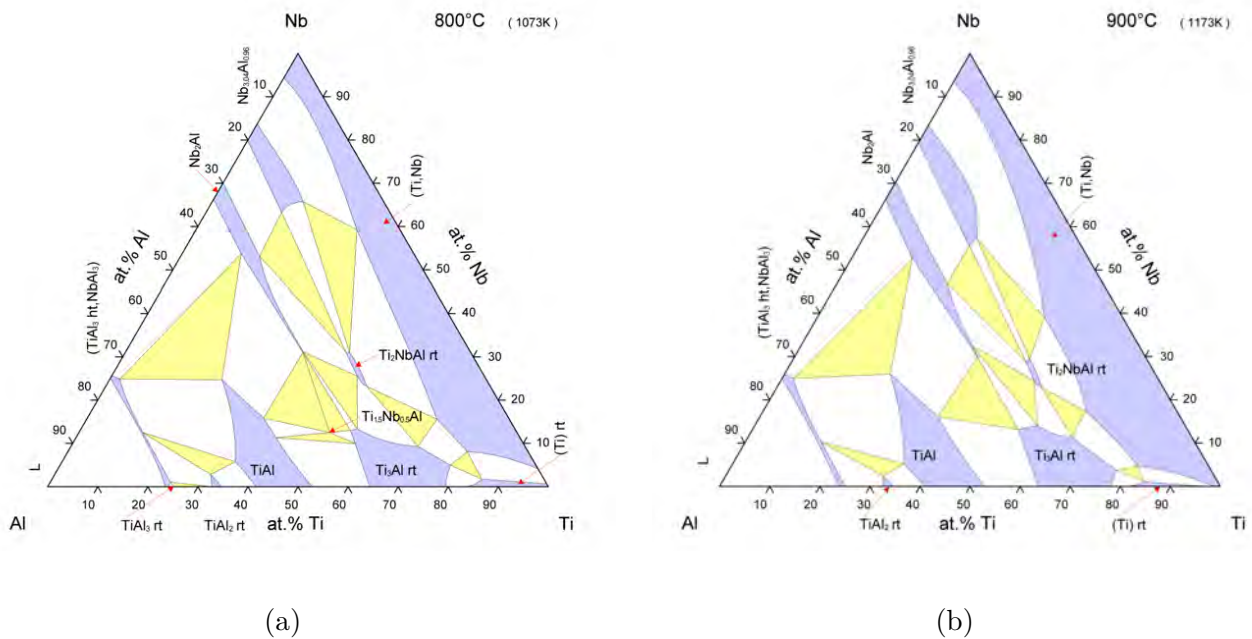


FIGURE III.9 – Isothermes simulés du système ternaire Ti–Nb–Al à, (a) 800°C et (b) 900°C [56]. La phase O est noté  $\text{Ti}_2\text{NbAl}$

élément pour lequel des mesures ont pu être réalisées. Autrement dit, puisque qu'aucun soluté n'est admis dans la phase O, il n'y a vraisemblablement aucun défaut supplémentaire introduit dans celle-ci, donc un niveau de désordre réduit. Par conséquent, l'entropie simulée de la phase O est sous-estimée et varie peu en fonction de la concentration en élément d'addition comme cela est montré sur la figure III.10a. Finalement, à une température donnée, une sous-estimation de l'entropie mène à une enthalpie libre de Gibbs plus élevée (le terme  $T\Delta S$  étant plus faible). À plus haute température, comme à 900°C, cette sous-estimation du terme entropique est encore plus importante d'où la sous-estimation systématique du domaine de stabilité de la phase O à cette température.

Cette sous-estimation du terme entropique est aussi attendue à plus basse température à 800°C, bien que moins importante, mais dans le même temps, l'enthalpie diminue elle aussi comme cela est illustré sur la figure III.10b. Il y a donc deux évolutions opposées, un terme enthalpique qui a tendance à diminuer l'enthalpie libre  $\Delta G$  et un terme entropique qui l'augmente. Toutefois la variation de l'enthalpie est probablement bien plus importante, ce qui pourrait expliquer la sur-estimation systématique du domaine de stabilité de la phase O à 800°C.

Les écarts observés entre les résultats expérimentaux et simulés peuvent donc s'expliquer par un manque de données expérimentales menant à une description incomplète de la phase O dans la base TCTI1. Cependant, cette absence de données expérimentales, sur les limites de solubilité des différents éléments dans la phase O notamment, s'explique aisément par la difficulté technique à obtenir ces données. En effet comme il a pu être observé sur la figure III.5a, la phase

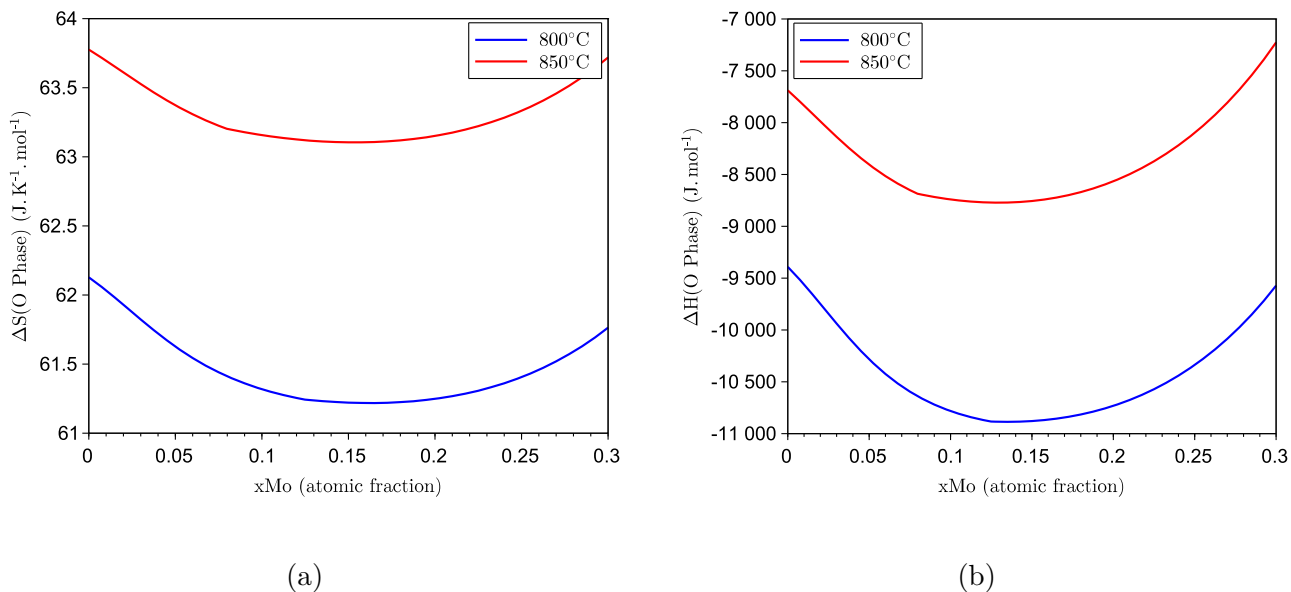


FIGURE III.10 – Évolution simulée de, (a) enthalpie molaire et (b) l'entropie molaire, à 800°C et 850 °C, en fonction de la concentration nominale de Mo dans le couple Mo/Nb.

O présente une taille de précipités faible ( $\leq 1\mu\text{m}$ ) ce qui rend les mesures de concentration par des techniques classiques (type EDS, WDS) difficile voire éronnées. Plus généralement, la dépendance à la température observée sur la stabilité de la phase O, reste assez similaire à ce qui a pu déjà être observé dans le diagramme ternaire Ti–Nb–Al. Nous allons maintenant pouvoir discuter de l'effet de la composition sur la stabilité de la phase O.

### III.4 Effet de la composition sur l'évolution et la stabilité, expérimentale et simulée, de la phase O

Tout d'abord, afin de discuter de l'effet des différents éléments étudiés sur la stabilité de la phase O, il apparaît nécessaire de les regrouper comme dans les alliages de titane, à savoir Mo, Ta et V comme  $\beta$ -stabilisant et Zr comme élément neutre [116]. De plus, au vu de l'évolution de la fraction de phase O observée sur la figure III.6, il semble également nécessaire de distinguer le tantale des autres éléments  $\beta$ tagènes. On a pu noter, pour les différents couples, qu'à 800°C, le domaine de stabilité de la phase O est sur-estimé, avec toutefois une fraction de phase sous-estimée par rapport aux mesures expérimentales. Ces écarts proviennent, comme cela a été mentionné auparavant ainsi que dans la littérature [8], d'un manque de données thermodynamiques, notamment sur la phase O, empêchant une prédiction correcte des équilibres dans ce système d'alliages.



### III.4.1 Effet des éléments $\beta$ -stabilisants : molybdène et vanadium

En premier lieu, on va s'intéresser à l'effet des éléments betagènes, molybdène et vanadium. Comme cela a été vu précédemment, ces deux éléments favorisent la stabilité de la phase BCC, bien que le domaine de stabilité de la phase O soit assez étendu en composition dans leurs diagrammes pseudo-binaires respectifs (figure III.8a), avec respectivement 9 at% et 23 at.% pour le molybdène et le vanadium. Concernant la limite du domaine biphasé BCC + O, des mesures EDS des deux phases, à des concentrations nominales de vanadium différentes, ont pu être réalisées sur le couple V/Nb à 800°C et sont listées dans le tableau III.4. Ces mesures n'ont pas pu être réalisées dans le couple Mo/Nb, les précipités étant trop petits pour permettre leur analyse par EDS. Il est important de noter que ces mesures ont été obtenues à une tension d'accélération de 7kV. À cette tension, la profondeur de pénétration des électrons est d'environ 700nm pour l'aluminium, soit l'ordre de grandeur des précipités orthorhombique (particulièrement à 11 at.%(V) et 15 at.%(V)). Par conséquent, ces mesures, bien que quantifiées par rapport à des témoins, peuvent présenter des biais systématiques et des interférences avec les matrices sont possibles. Notamment, la concentration en aluminium est très probablement sous-estimée. Néanmoins, l'évaluation de la teneur globale en vanadium par la formule :  $f_V \cdot x_V^O + (1 - f_V) \cdot x_V^\beta$ , donne respectivement 10,3 at.%, 14,1 at.% et 23,5 at.% pour 11 at.%, 15 at.% et 23 at.%, soit des valeurs très proches. Ces mesures donnent donc des valeurs cohérentes et une bonne estimation de la composition des phases dans le couple V/Nb à 800°C.

Composition globale de vanadium	Phase	Concentration (at.%)					$f_V$ (%)
		Ti	Si	Al	Nb	V	
11 at.%	$\beta$	39,4 ± 0,5	0,6 ± 0,3	12,0 ± 0,6	36,8 ± 0,9	11,3 ± 1,3	36
	O	43,1 ± 1,0	1,3 ± 0,3	17,2 ± 1,5	31,3 ± 1,9	7,0 ± 1,4	
15 at.%	$\beta$	40,1 ± 0,7	0,7 ± 0,2	13,4 ± 0,6	29,6 ± 0,7	16,2 ± 1,0	28
	O	46,5 ± 0,8	1,8 ± 0,2	18,7 ± 0,5	24,9 ± 1,0	8,1 ± 0,7	
23 at.%	$\beta$	39,5 ± 0,5	0,8 ± 0,2	13,8 ± 0,3	20,9 ± 0,4	25,0 ± 0,5	10
	O	55,6 ± 2,6	1,5 ± 0,2	20,4 ± 0,9	13,0 ± 1,4	9,5 ± 2,3	

TABLE III.4 – Compositions des phases (at.%) dans le couple V/Nb traité 800°C en différents points du gradient. Les mesures ont été réalisées par EDS à une tension d'accélération de 7kV

A partir de ces mesures, on constate notamment que la teneur en vanadium dans la phase O évolue peu (passant de 7 at.% à 9,5 at.%) quand la concentration globale en vanadium augmente. Ainsi, lorsque la teneur globale en vanadium passe de 11 at.% à 23 at.%, l'essentiel du vanadium ajouté se loge dans la phase  $\beta$ . En conséquence, à partir d'une certaine concentration en vanadium, élément betagène, la phase  $\beta$  est stabilisée et ne se décompose plus en  $\beta + O$ , d'où l'évolution observée pour la fraction de phase O. Néanmoins, on constate également que le vanadium possède une solubilité assez élevée dans la phase O, de l'ordre de 7–9,5 at.%, même lorsque sa teneur globale est faible. Ainsi aux plus faibles concentrations globales en vanadium, la teneur importante de vanadium présente dans la phase O diminue d'autant plus sa concentration dans la phase BCC et donc son rôle stabilisant. Finalement, ce n'est qu'une fois la limite de solubilité du vanadium dans la phase O atteinte que l'effet  $\beta$ -stabilisant opère, favorisant la phase BCC au détriment de la phase O. De même, on peut supposer que le

molybdène possède aussi une solubilité dans la phase O, avec une teneur en Mo dans la phase O qui évolue peu en fonction de la concentration globale. Ceci pourrait expliquer l'évolution de la fraction de phase O observée pour le couple Mo/Nb à 800°C (figure III.5c) où, pour des concentrations globales inférieures à 5 at.%Mo, l'essentiel du molybdène irait dans la phase O, d'où le plateau de fraction de phase. Tandis qu'à partir de 5 at.%(Mo) globale, la limite de solubilité du Mo dans la phase O serait atteinte, d'où la disparition progressive de la phase O au profit de la phase BCC.

Au contraire, dans les simulations thermodynamiques, comme cela a été mentionné auparavant, la base de données TCTI1 ne prédit pas la solubilité de ces différents éléments dans la phase O. En conséquence, lors des simulations seule la phase BCC est enrichie lors de l'ajout d'éléments d'addition. La méthode CALPHAD étant basée sur la minimisation de la l'énergie de Gibbs, des ajustements sont faits notamment dans la composition des phases et leur fraction pour minimiser celle-ci. La phase BCC étant de plus en plus stable grâce à l'ajout des éléments betagènes, la phase O s'en retrouve d'autant plus impactée d'où la sous-estimation de la fraction de phase par rapport aux mesures expérimentales.

Le molybdène et le vanadium montrent bien leur caractère betagène en favorisant la stabilité de la phase BCC au détriment de la phase O lorsque leur concentration augmente. Toutefois, le vanadium présente une solubilité assez importante dans la phase O de l'ordre de 8 at.%, ce qui diminue d'autant sa concentration dans la phase BCC, expliquant en partie l'étendue du domaine biphasé BCC + O. Un phénomène similaire pourrait opérer avec le molybdène et ainsi expliquer l'évolution de la fraction de phase O pour le couple Mo/Nb. Ainsi, le fait que les éléments d'addition étudiés aient une certaine solubilité dans la phase O, et que cet aspect n'ait pas été pris en compte dans les calculs thermodynamiques, permet alors d'expliquer les écarts observés entre les simulations et les valeurs expérimentales, en particulier concernant l'estimation de la fraction de phase O.

### III.4.2 Effet du zirconium

Le zirconium apparaît comme l'élément le moins favorable à la stabilité de la phase O, à la fois dans les résultats expérimentaux et lors des simulations, et contrairement à ce qui est classiquement observé pour les alliages de titane, il pourrait agir comme un fort  $\beta$ -stabilisant dans notre système Ti–Nb–Al–Si. Ainsi, l'ajout de zirconium mène à la disparition rapide, donc pour de faibles concentrations, de la phase O au profit d'une phase BCC monophasée. Ce domaine de stabilité de la phase BCC monophasée est observé pour les deux couples Zr/Ti et Zr/Nb et ce jusqu'à ce que la concentration en zirconium permette la précipitation d'une phase d'aluminure de zirconium non identifiée ici. Toutefois, les résultats issus de la littérature dans des systèmes AlNbTiZr proches [46, 117] suggèrent qu'il pourrait s'agir de la phase  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$ . Les simulations prédisent également une disparition rapide de la phase O au profit de la précipitation de la phase  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$ . En effet, comme cela a été vu, lors des simulations l'ajout de zirconium enrichit exclusivement la phase BCC ce qui favorise ainsi la précipitation rapide de la phase  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$ , les phases intermétalliques Al–Zr étant extrêmement stables [118].

Concernant la stabilité de la phase BCC dans les couples Zr/Nb et Zr/Ti, il a été suggéré

dans la littérature que le zirconium pouvait modifier la solubilité d'un élément dans une phase et ainsi impacter la stabilité de cette dernière [119]. En effet, dans le cas d'alliages Ti–Zr–Si, l'ajout de zirconium dans des alliages Ti–Si riches en titane réduit la solubilité du silicium dans la phase  $\beta$ -Ti. La sur-saturation dans la phase  $\beta$  est donc plus importante, ce qui favorise la précipitation précoce de siliciures [119]. Un phénomène similaire pourrait donc opérer dans les couples Zr/Nb et Zr/Ti, l'addition de zirconium modifiant la solubilité d'un des éléments dans la phase BCC (l'aluminium par exemple) et augmenter ainsi la teneur de ce dernier dans la phase BCC. De plus, les diagrammes de phases des systèmes, Ti–Nb–Zr (figure III.11a) à 900°C [120] et Ti–Al–Zr à 800°C (figure III.11b) [121], permettent de constater, d'une part que la phase BCC possède un large domaine de stabilité à ces températures, et d'autre part que la solubilité de l'aluminium peut atteindre 16 at.% dans la phase  $\beta$ -(Ti,Zr) à 800°C. De plus, la solubilité de l'aluminium dans la phase  $\beta$ -(Ti,Zr) augmente avec l'augmentation de la concentration en zirconium, et ce jusqu'à l'apparition des premiers équilibres entre cette phase  $\beta$ -(Ti,Zr) et les aluminures de zirconium. L'ensemble de ces éléments suggère donc un effet possible du zirconium sur la solubilité de l'aluminium dans la phase BCC, menant ainsi à la disparition de la phase O au profit d'une phase BCC monophasée.

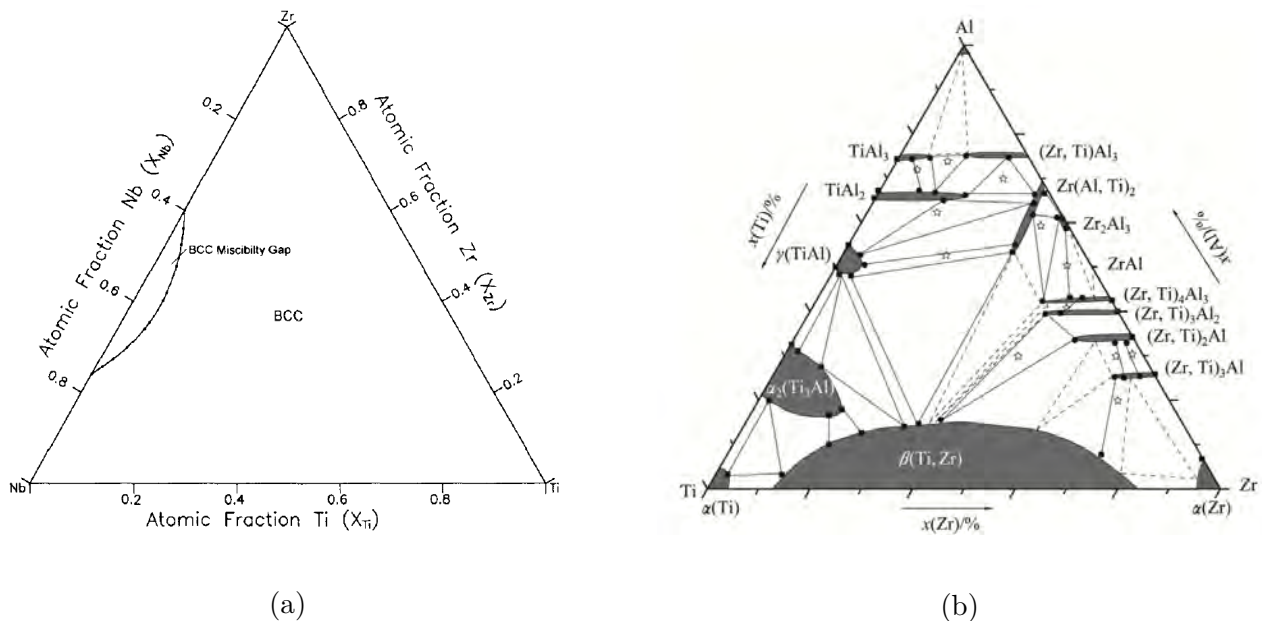


FIGURE III.11 – Coupes isothermes des diagrammes de phases, (a) Ti–Nb–Zr à 900°C [120] et (b) Ti–Al–Zr à 800°C [121]

Dans ce cas, il semblerait donc que le zirconium présente un effet  $\beta$ -stabilisant, avec la disparition rapide de la phase O au profit d'une phase monophasée BCC. La stabilité de la phase BCC pourrait être due à une augmentation de la solubilité de l'aluminium dans cette phase en présence de zirconium, et ainsi défavoriser la formation de la phase O. De plus, comme cela est prédit par les simulations, une phase d'aluminure de zirconium, vraisemblablement de type  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$  est effectivement observée mais à des concentrations en zirconium plus élevées. Fina-

lement, ces deux phénomènes participeraient successivement à réduire l'aluminium disponible pour la précipitation de la phase O, d'abord en stabilisant la phase  $\beta$  avec une augmentation de la teneur en aluminium dissous lorsque la concentration en zirconium augmente puis en captant l'aluminium dans les aluminures.

### III.4.3 Effet du tantale

Il est important de noter, comme cela a déjà été mentionné, que la phase orthorhombique présente deux structures ordonnées différentes en fonction de la température, une phase haute température O1 et une phase basse température O2 comme cela est illustré sur la figure III.12a [54, 55]. Ces deux structures possèdent le même groupe d'espace et les mêmes paramètres de maille mais diffèrent uniquement par la répartition des atomes sur les sites atomiques de la structure. Comme cela est montré sur la figure III.12b, le niobium et le titane se répartissent indifféremment sur les sites 8g et 4c2 dans la structure haute température O1, alors que dans la structure basse température O2, le titane occupe préférentiellement le site 8g et le niobium le site 4c2. Cette occupation préférentielle des sites a pour conséquence un niveau d'ordre différent pour ces deux phases, la phase O2 étant plus ordonnée comme cela est illustré dans le tableau de la figure III.12c.

De plus, une phase orthorhombique  $\text{Ti}_2\text{AlTa}$  ( $\text{Ti}_{2.17}\text{Al}_{1.06}\text{Ta}_{0.77}$ ) a également été recensée et figure dans le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ta à 750°C et 850°C [122]. Le niobium et le tantale ayant de grandes similitudes, on peut émettre l'hypothèse que cette phase O- $\text{Ti}_2\text{AlTa}$  peut également présenter les deux structures O1 et O2 en fonction de la température. De même, il est également possible de supposer que le système Ti-Al-Ta possède un diagramme de phase similaire à celui du système Ti-Al-Nb de la figure III.12, mais où les domaines de stabilité des phases seraient décalés en température. Par ailleurs, Witusiewicz *et. al* ont tenté d'indexer le diffractogramme de la phase O- $\text{Ti}_2\text{AlTa}$  par les structures O1 et O2 à 750°C [122]. Les deux diagrammes simulés retraçant correctement le diagramme expérimental, il semble difficile de discriminer ces deux phases ; toutefois, ils ont tranché pour une phase O1, les facteurs de corrélation étant légèrement meilleurs.

À partir de ces éléments, plusieurs scénarios peuvent être envisagés afin d'expliquer l'évolution de la fraction de phase orthorhombique à 800°C et 900°C (figure III.6d) ; ils sont listés ci-dessous :

Scénario 1 : Il existe deux phases orthorhombiques, O- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  et O- $\text{Ti}_2\text{AlTa}$ , sans aucune substitution possible du niobium par le tantale et inversement. Cependant, le tantale et le niobium possèdent des propriétés chimiques similaires rendant ce scénario très peu probable. Par ailleurs, si deux phases O- $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  et O- $\text{Ti}_2\text{AlTa}$  étaient présentes, il est raisonnable de penser qu'elles auraient été observées au MEB en contraste BSE, ce qui n'est pas le cas.

Scénario 2 : Il existe une seule phase O- $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{Nb}, \text{Ta})$ , avec l'hypothèse qu'une substitution totale du niobium par le tantale soit possible, sans mise en ordre de la phase O en fonction de la température. Ce scénario semble également peu probable puisque le tantale, a priori,



Scénario 4.2 : Les deux phases ont une structure différente O1/O2. Dans ce cas, ces deux phases de structure différentes pourrait coexister et donner lieu à l'existence d'un domaine triphasé où les phases BCC, O1 et O2 seraient en équilibre, comme suggéré sur le diagramme de la figure III.12a.

Scénario 5 : Enfin une dernière hypothèse qui pourrait être avancée serait la présence d'une autre phase non prévue par Thermocalc dans cette gamme de composition et de température et qui serait confondue avec la phase O dans nos images MEB, car de composition chimique et de morphologie proches. Cette phase précipiterait à 900°C préférentiellement pour des teneurs en Ta élevées. On aurait ainsi à cette température une fraction de phase O précipitée qui décroîtrait de façon continue lorsque la teneur en Ta de l'alliage augmente, mais une fraction précipitée de cette 3<sup>ème</sup> phase qui, quant à elle, augmenterait avec la teneur en Ta. Le fait de confondre ses deux précipitations sur nos images MEB pourrait alors expliquer l'évolution observée de la fraction de phase précipitée à 900°C avec la teneur en Ta, avec des fractions semblables à 0 et 25 at.% de Ta et un minimum autour de 15 at.%.

Ainsi, seul le scénario 4 semble envisageable afin d'expliquer l'évolution de la fraction de phase orthorhombique à 800°C et 900°C dans le couple Ta/Nb. À 800°C, la fraction de phase O reste importante et évolue peu en fonction de la teneur en tantale (figure III.6d). On serait donc dans le cas du scénario 4.1, où une unique phase, a priori de structure O2, serait présente le long du gradient, permettant la substitution continue du niobium par le tantale.

À 900°C, la fraction de phase O passe par un minimum à 16 at.%(Ta) avec deux extrema à 0 at.%(Ta) et 25 at.%(Ta) (figure III.6d). Cette fois, on serait dans le cas du scénario 4.2 avec, aux deux extrémités du gradient un domaine biphasé BCC + O1 et BCC + O2, d'où les maximums de fraction de phase O observés. Tandis qu'à 16 at.%(Ta), les deux phases avec les structures O1 et O2 coexisteraient, et on serait donc en présence d'un domaine triphasé BCC + O1 + O2 à 16 at.%(Ta), d'où le minimum.

Ces deux cas sont illustrés par le diagramme de phase schématique sur la figure III.13 où il y aurait, un domaine BCC + O1 à haute température et un domaine BCC + O2 à basse température, avec l'existence d'un domaine triphasé entre les deux. Ainsi, en fonction de la température et de la teneur en tantale, les deux structures O1 et O2 pourraient coexister. On constate donc, au vu des différents scénarios présentés, que les effets de la composition chimique et de la mise en ordre ne peuvent pas être dissociés dans le cas du tantale. En effet, la transition d'ordre O1 → O2 dépend de la température, et cette transition d'ordre pourrait elle-même dépendre de la teneur en tantale.

Si cette hypothèse était vérifiée, cela impliquerait donc que l'une des deux phases O-Ti<sub>2</sub>Al(Nb,Ta) ou O-Ti<sub>2</sub>Al(Ta,Nb) subirait une transition de phase O2 → O1 entre 800°C et 900°C. De plus, le fait que la fraction de phase O diminue de manière continue quand la concentration de tantale augmente pourrait être une preuve que la phase O-Ti<sub>2</sub>Al(Nb,Ta) est plus stable que la phase O-Ti<sub>2</sub>Al(Ta,Nb) [123].

Concernant les simulations thermodynamiques, comme cela a été évoqué, les calculs effectués

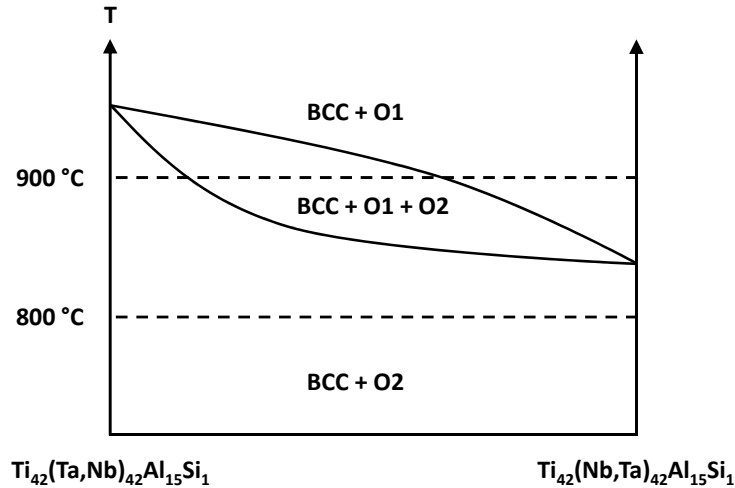


FIGURE III.13 – Diagramme de phase schématisé de  $\text{Ti}_2\text{AlTa}/\text{Ti}_2\text{AlNb}$  montrant les domaines des phases O1 et O2

avec la base TCTI1 prédisent correctement le large domaine biphasé BCC + O observé expérimentalement dans le couple Ta/Nb en mentionnant l'existence de deux phases O distinctes avec un domaine de coexistence vers 16 at.%(Ta). Toutefois, les simulations prédisent l'existence de deux phases O chimiquement différentes, sans tenir compte d'effet de mise en ordre. En effet, la base de données ne tient pas compte de l'existence des deux structures O1 et O2 et n'est donc pas capable de les discriminer. Or, comme cela a été discuté, il semble peu probable qu'un effet de la composition chimique seule puisse expliquer l'évolution de la fraction de phase O. La prédiction de l'existence de ces deux phases O dans les simulations découle uniquement de la mise en évidence d'une phase O- $\text{Ti}_2\text{AlTa}$  reportée dans la littérature [122] et qui a été intégrée à la base de données. Enfin, la fraction de phase O est aussi assez largement sous-estimée dans les simulations à 800°C.

Nous avons donc vu que deux phases orthorhombiques, O- $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{Nb},\text{Ta})$  riche en niobium et O- $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{Ta},\text{Nb})$  riche en tantale seraient présentes dans le couple Ta/Nb. De plus, une mise en ordre serait possible pour ces deux phases et l'une d'entre elles subirait une transition de phase O2  $\rightarrow$  O1 entre 800°C et 900°C. Ainsi à 800°C, un domaine biphasé BCC + O2 existerait sur toute la longueur du gradient, l'unicité de la structure permettant une substitution continue du niobium par le tantale dans la phase O. Tandis qu'à 900°C, deux domaines biphasés BCC + O2 et BCC + O1 existeraient aux extrémités du gradient, avec un domaine triphasé BCC + O1 + O2 à 16 at.%(Ta). Enfin, les simulations thermodynamiques sur le couple Ta/Nb, bien que prédisant correctement les tendances observées, donnent néanmoins des écarts importants par rapport aux résultats expérimentaux.

### III.5 Développement et choix des compositions d'alliages

L'étude des divers alliages Ti-Nb-Al-Si-X, X=Mo, Ta, V, Zr, à microstructure BCC + O a pour vocation finale de développer des alliages pour des applications structurales à des températures plus élevées que celles envisagées pour l'alliage de référence  $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$ . Pour cela, le contrôle de la microstructure, à savoir la maîtrise de paramètres clés comme la nature, la morphologie, la distribution de la phase durcissante... est crucial. Ainsi, en se fondant notamment sur des études de Boelhart [10, 11] reliant propriétés mécaniques et fraction de phase O, il est possible de se doter de critères de sélection sur la fraction de phase O. Il apparaît donc que pour obtenir un compromis entre haute résistance mécanique à chaud et bonne ductilité à la température ambiante, un minimum de 40% de phase O à 800°C et 30% de phase O à 900°C soient nécessaires. Avec ces critères, si l'on reprend les courbes d'évolution de la fraction de phase O dans le couple Mo/Nb (figure III.5c), il est possible de déterminer que les concentrations maximales de molybdène qui peuvent être ajoutées sont respectivement de 5,5 at.%(Mo) et 3,5 at.%(Mo) à 800°C et 900°C. En procédant de même avec les autres couples (figure III.6), il est possible de déterminer la concentration maximale d'élément d'alliage pouvant être ajoutée au système Ti-Nb-Al-Si pour chaque élément. L'ensemble de ces compositions sont résumées dans le tableau III.3. À partir de ces résultats, on peut donc constater que le zirconium est particulièrement défavorable à la stabilité de la phase O et l'ajout de cet élément, même en faible proportion, s'avérerait préjudiciable au maintien d'une fraction de phase O élevée. Le molybdène présente un domaine biphasé et une concentration maximale d'addition assez importants, jusqu'à 5 at.%(Mo). De plus l'ajout de molybdène pourrait améliorer la résistance à la traction et au fluage [68, 66]. Ensuite, le vanadium présente également une concentration d'addition maximale très importante à 800°C, mais celle-ci est drastiquement réduite à 900°C. L'ajout de vanadium permettrait cependant de réduire la masse volumique tout en améliorant la ductilité à la température ambiante [66] des alliages. Il pourrait donc être envisagé pour le développement d'alliage riche en vanadium pour des applications à plus basse température et ne convient donc pas ici. Enfin, le tantale présente un domaine biphasé continu avec une concentration maximale d'addition élevée. De plus, l'ajout de tantale pourrait accroître la limite d'élasticité et la température de *transus*  $\beta$  [69].

Finalement, afin de clarifier la fiabilité de cette méthode de conception, un alliage  $Ti_{42}(Nb_{37},Mo_5)Al_{15}Si_1$  a été produit et traité dans les mêmes conditions que le couple Mo/Nb, 1300°C pendant 40h suivi d'un recuit à 800°C pendant 16h. Comme on peut l'observer sur la figure III.14, l'alliage présente bien une microstructure avec une précipitation de la phase O sous forme aciculaire, avec une fraction de phase de  $42\pm 4\%$ , comparée à celle de  $44\pm 3\%$  mesurée à 5 at.%(Mo) dans le couple Mo/Nb. Ces résultats obtenus sur le couple Mo/Nb et sur un alliage massif sont cohérents entre eux et indiquent que les conclusions tirées de l'étude des couples de diffusion sont reproductibles pour une composition donnée. La méthode de conception mise en place permet donc de déterminer, à partir d'un alliage connu, de manière rapide et fiable, des compositions d'alliages assurant une microstructure contrôlée et optimisée pour les applications visées. Toutefois, bien que pouvant accélérer le processus de *screening*, l'étude d'alliages massifs n'en demeure pas moins indispensable pour une caractérisation approfondie.



En effet, il est difficile d'implémenter, sur les couples, d'autres techniques de caractérisation, en particulier mécanique où seul la nanoindentation peut être envisagée afin d'évaluer les propriétés mécaniques à l'échelle locale [16] ou la DRX avec un faisceau très fin et concentré, comme ceux que l'on peut obtenir sous rayonnement synchrotron, pour déterminer l'évolution des phases présentes le long du gradient chimique [124].

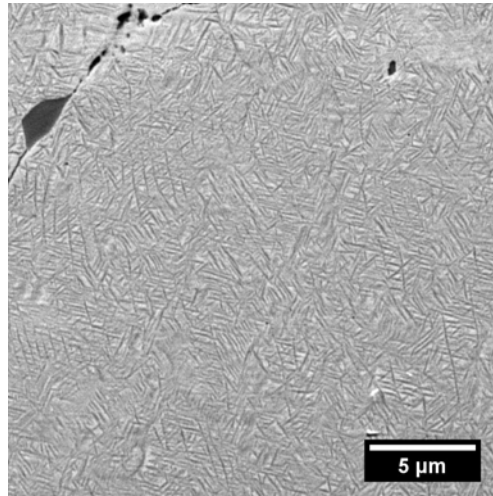


FIGURE III.14 – Image MEB-BSE d'un alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{37}\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  traité à  $1300^\circ\text{C}$  suivi d'un recuit à  $800^\circ\text{C}$  présentant une microstructure BCC + O, avec une fraction de phase O de 42% (comparée à 44% mesuré dans le couple Mo/Nb, à la concentration correspondante)

Quatre compositions d'alliages quinaires Ti-Nb-Al-Si-X ont donc été retenues à partir de l'étude des couples de diffusion. En s'appuyant sur les critères de sélection précédents, deux alliages de composition,  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Mo}_5)\text{AlSi}$  et  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Ta}_5)\text{AlSi}$  ont été choisis, et deux autres de composition,  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Ta}_{15})\text{AlSi}$  et  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Ta}_{25})\text{AlSi}$  sont également envisagés, notamment pour éclaircir l'évolution de la fraction de phase O observée dans le couple Ta/Nb. L'élaboration d'alliages massifs permettra ainsi d'approfondir l'effet de l'ajout de ces éléments sur la microstructure BCC + O et l'impact potentiel qu'il pourrait avoir sur les propriétés mécaniques.

## Résumé

L'étude des couples de diffusion a donc permis d'explorer l'effet des éléments d'alliages Mo, Ta, V et Zr sur la stabilité de la phase O et sur l'évolution de la microstructure BCC + O dans des alliages quinaires, à travers la quantification de la fraction de phase O en fonction de la concentration en éléments d'addition. L'étude au préalable des gradients chimiques obtenus après le traitement de diffusion à 1300°C a également permis d'évaluer les coefficients de diffusions des différents éléments dans l'alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$ . Il en ressort principalement que les coefficients obtenus dépendent peu de la concentration et ont des valeurs proches de celles issues de la littérature sur des alliages binaires. Ainsi, à l'exception du coefficient de diffusion dans le couple Zr/Ti, aucun caractère de diffusion lente n'a été mis en évidence. Malheureusement, aucune explication n'a pu être avancée pour éclairer les valeurs de  $\tilde{D}$  obtenues dans le couple Zr/Ti.

Ensuite, la méthode mise au point pour quantifier et relier la fraction de phase orthorhombique et la mesure du gradient chimique a mis en évidence, pour chaque couple, l'étendue du domaine biphasé BCC + O ainsi que la concentration maximale d'éléments d'addition pouvant être ajoutée à l'alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$ . Il apparaît que le zirconium est particulièrement défavorable à la stabilité de la phase O. Cela pourrait être dû à un effet du zirconium qui pourrait provoquer un accroissement de la solubilité de l'aluminium dans la phase BCC. Ensuite, le vanadium et le molybdène présentent tous deux un effet  $\beta$ -stabilisant, avec tout de même des domaines biphasés BCC + O pouvant s'étendre sur de larges plages de composition, notamment le vanadium à 800°C. Toutefois, l'ajout de vanadium réduit de manière importante la stabilité de la phase O à 900°C, laissant envisager qu'il pourrait être utilisé comme élément d'alliage pour des applications à plus basse température. De plus, il a été mis en évidence que le vanadium possède une solubilité assez importante dans la phase O ce qui minimiserait l'effet betagène du vanadium aux plus faibles concentrations. Le molybdène quant à lui, bien que possédant un domaine de stabilité plus restreint que le vanadium, ne semble pas particulièrement affecter la stabilité de la phase O et peut être substitué jusqu'à 5 at.%(Mo). Enfin, le tantale présente un domaine biphasé BCC + O continu sur l'ensemble de l'intervalle de composition et de température considérés. De plus, une transition de phase O1→O2 entre 800°C et 900°C pourrait être à l'origine de l'évolution de la fraction de phase orthorhombique observée pour le couple Ta/Nb.

La comparaison systématique des résultats expérimentaux aux simulations thermodynamiques obtenues en utilisant la base TCTI1 a pu mettre en évidence les limites de celle-ci. Les simulations permettent d'obtenir des prédictions qualitatives correctes, notamment sur le nombre et la nature des phases présentes. Toutefois, des écarts sur les températures de transition de phase et plus généralement sur les limites des domaines de stabilité sont observés. Ainsi des erreurs systématiques sont ressorties et trouvent leur origine dans la description incomplète de la phase O, comme la limite de solubilité des différents éléments au sein de celle-ci. Enfin, la fraction de phase O est également assez largement sous-estimée par rapport aux mesures expérimentales, pour les mêmes raisons que précédemment citées.

Finalement, la méthode de conception mise au point, couplée à l'utilisation de critères de sé-

lection issus de la littérature, a permis de déterminer quatre compositions d'alliages quinaires,  $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Mo}_5)\text{AlSi}$  et  $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta}_x)\text{AlSi}$ ,  $x=5, 15$  et  $25$  at.%(Ta), pour être élaborées et caractérisées de manière plus approfondie. Cette méthode garantit d'étudier des alliages dont la microstructure, à savoir nature et fraction de phase, sont connues et optimisées. L'analyse d'alliages massifs devrait permettre de mettre en évidence l'effet de ces éléments sur les propriétés microstructurales fines et mécaniques à haute température, mais aussi d'éclaircir la possible transition de phase  $\text{O1} \rightarrow \text{O2}$ , et d'évaluer leur impact sur les propriétés mécaniques.

# IV. Étude microstructurale d'alliages Ti-Nb-Al-Si-Ta et Ti-Nb-Al-Si-Mo et évaluation des propriétés mécaniques résultantes

Ce chapitre présente l'étude microstructurale, l'évaluation des propriétés mécaniques ainsi que les liens entre ces deux aspects, pour les compositions d'alliages  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Ta}_x)\text{AlSi}$  ( $x=5; 15; 25 \text{ \%at}$ ) et  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Mo}_5)\text{AlSi}$  déterminées suite à l'étude des couples de diffusion. L'accent est notamment mis sur l'effet du tantale sur les équilibres et les transitions de phase, mais également les transitions d'ordre, dans l'intervalle de température  $800^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$ . En particulier, après avoir identifié les phases en présence, les transitions d'ordre  $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$  de la phase BCC, et  $\text{O1} \rightarrow \text{O2}$  de la phase O ont été étudiées. Ensuite, les propriétés mécaniques de ces alliages ont été évaluées, à la température ambiante et à  $800^\circ\text{C}$ , par compression à l'aide d'une machine GLEEBLE. Une augmentation de la résistance mécanique avec la teneur en tantale a ainsi été mise en évidence. Plusieurs propositions ont été avancées afin d'expliquer ce phénomène, ces hypothèses nécessitant néanmoins de plus amples caractérisations.

## Sommaire

---

<b>IV.1 Caractérisation des phases en équilibre dans les alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta)</b>	<b>77</b>
IV.1.1 Équilibre et transitions de phases dans l'intervalle $800^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$	77
IV.1.2 Transition d'ordre dans la phase BCC	85
IV.1.3 Identification des siliciures $\delta$	88
IV.1.4 Effet du tantale sur la phase O	91
<b>IV.2 Évaluation des propriétés mécaniques des alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta)</b>	<b>103</b>
IV.2.1 Résultats de dureté et de compression	103
IV.2.2 Lien entre les propriétés mécaniques et la microstructure des alliages	106

---

## Introduction

Les études microstructurales et mécaniques d'alliages Ti-Nb-Al, faiblement enrichis ( $\leq 5$  at.%) au tantale [69] ou au molybdène [66] portent quasi-exclusivement sur des alliages triphasés BCC + O +  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Ces microstructures sont obtenues pour des alliages possédant des teneurs en aluminium supérieures et de niobium inférieures à celle de ce travail et sont traités à des températures voisines de 750°C. Ainsi, même si la comparaison avec les alliages BCC + O est limitée, que ce soit en termes d'équilibre et de transition de phases, qu'en termes de propriétés mécaniques, cette étude permet donc d'explorer de nouveaux domaines de composition. Suite à la détermination de quatre compositions d'alliages, Ti<sub>42</sub>(Nb<sub>42-x</sub>,Ta<sub>x</sub>)Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub> ( $x=5; 15; 25$  %at) et Ti<sub>42</sub>(Nb<sub>37</sub>,Mo<sub>5</sub>)Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub>, grâce à l'étude des couples de diffusion, celles-ci ont été élaborés sous forme massives afin de caractériser leur microstructure et d'évaluer leurs propriétés mécaniques. L'objectif est notamment d'observer si l'ajout des éléments, tantale ou molybdène, influence la précipitation de la phase O. De plus, un intérêt particulier est porté sur la mise en ordre de la phase O dans les alliages enrichis en tantale, afin notamment d'éclaircir les hypothèses formulées lors de l'étude du couple Ta/Nb. Par ailleurs, les propriétés mécaniques de ces alliages sont évaluées par compression à la température ambiante et à 800°C. Enfin, le lien entre les observations microstructurales et les propriétés mécaniques obtenues sera discuté.

## IV.1 Caractérisation des phases en équilibre dans les alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta)

### IV.1.1 Équilibre et transitions de phases dans l'intervalle 800°C–950°C

Les microstructures après homogénéisation à 1425°C/40h suivie d'un recuit à 800°C/168h pour les différents alliages, Ti(Nb,Ta<sub>5</sub>)AlSi (Ta5, figure IV.1a), Ti(Nb,Ta<sub>15</sub>)AlSi (Ta15, figure IV.1b), Ti(Nb,Ta<sub>25</sub>)AlSi (Ta25, figure IV.1c) et Ti(Nb,Mo<sub>5</sub>)AlSi (Mo5, figure IV.1d) sont toutes caractérisées par la précipitation dense, de fins précipités de phase orthorhombique (aiguilles grises foncées). Une précipitation de morphologie différente peut être notée au niveau des joints de grains (précipités O intergranulaires) par rapport au cœur des grains (précipités O intragranulaires), notamment dans l'alliage Mo5. En effet, dans ce dernier la précipitation est plus hétérogène avec des précipités de taille plus importante près des joints de grains et extrêmement fins à cœur. Par ailleurs, quelques siliciures peuvent aussi être observés, principalement aux joints de grains. Ceux-ci correspondent très certainement à des siliciures  $\zeta$ -(Ti,Nb,X)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>, X=Mo, Ta, déjà identifiés dans l'alliage Ti<sub>42</sub>Nb<sub>42</sub>Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub> de référence [12].

La fraction de phase O à l'équilibre a également été mesurée et son évolution peut être observée sur la figure IV.2. On constate ainsi que quelle que soit la teneur en tantale, la fraction de phase O reste quasi-constante autour de 40%, tandis qu'elle monte jusqu'à 43% dans l'alliage Mo5. Ces mesures sont par ailleurs en adéquation avec les mesures effectuées sur les couples de diffusion à cette température, soulignant a posteriori la fiabilité de la méthode employée et

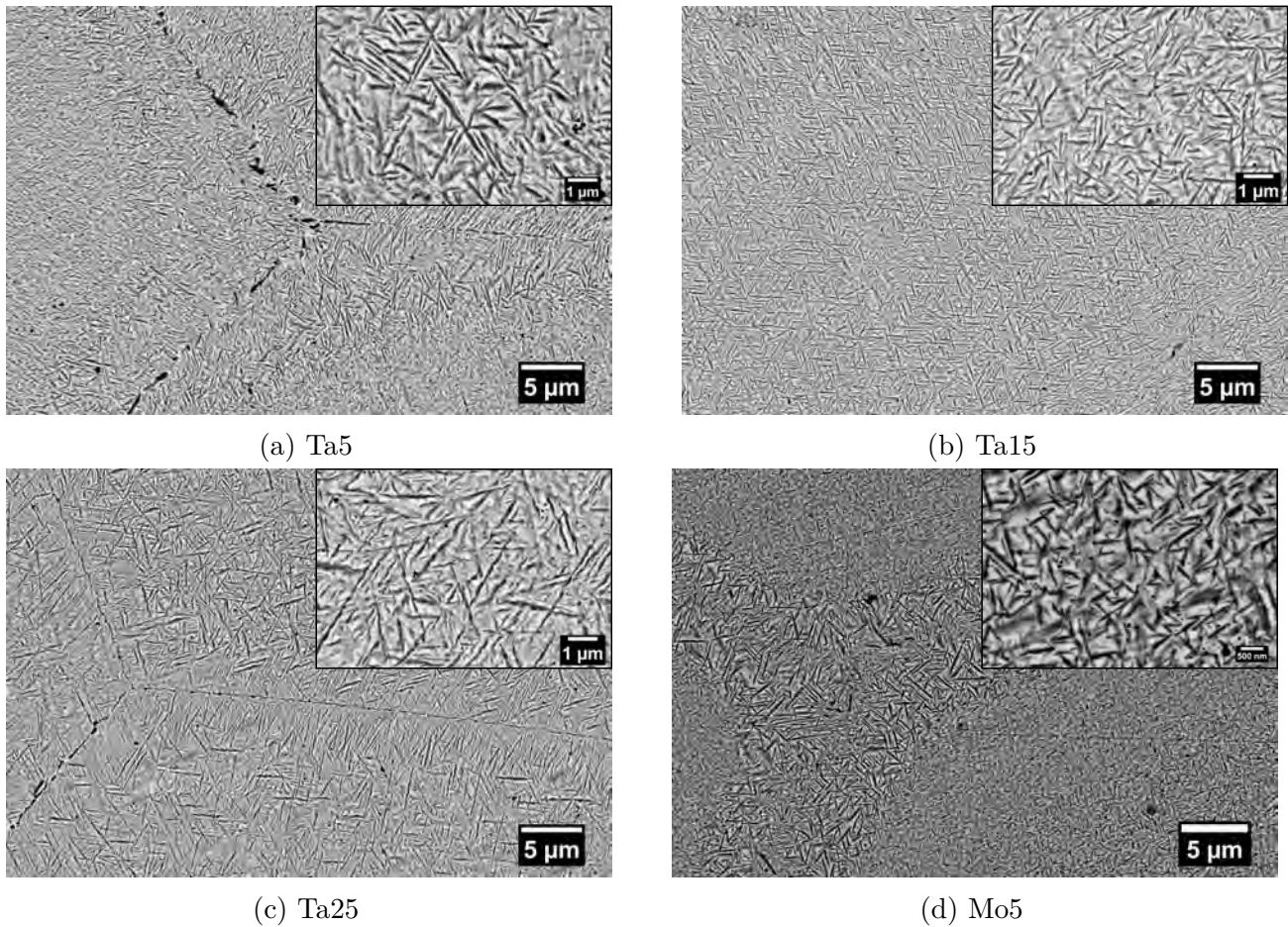


FIGURE IV.1 – Image MEB-BSE après recuit à 800°C/168h des alliages, (a) Ta5, (b) Ta15, (c) Ta25 et (d) Mo5

de la technique d'analyse mise en place pour ce traitement thermique. De plus, la taille des précipités de phase O, plus précisément leur largeur, a pu être quantifiée (figure IV.3). Les distributions de taille de précipités varient peu d'un alliage à l'autre, où l'on distingue les deux populations de taille de précipités, aux joints de grains et au cœur de grains, observées au MEB (figure IV.1). Les diamètres des précipités de phase O sont extrêmement faibles ( $\leq 300$  nm) avec des pics autour de 15 nm et 70 nm.

Des observations en champ clair en MET après un recuit à 800°C/168h confirment les phases en équilibre observées au MEB (figure IV.4). On retrouve ainsi la phase O (phase blanche) sous la forme de très fines aiguilles en équilibre avec la matrice BCC. De plus, deux nouvelles phases, de très petite taille et non observées au MEB, sont également présentes. Ces phases sont de forme parallélépipédique, avec des tailles de l'ordre de 100–500 nm, et aciculaire, d'environ 500 nm de long et une dizaine de nanomètre de large. Ces particules ont été identifiées par une analyse MET et correspondent à des siliciures de type  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>. Le détail de cette identification fera l'objet de la section IV.1.3. À noter que ces siliciures  $\delta$  sont identifiés pour la première fois dans

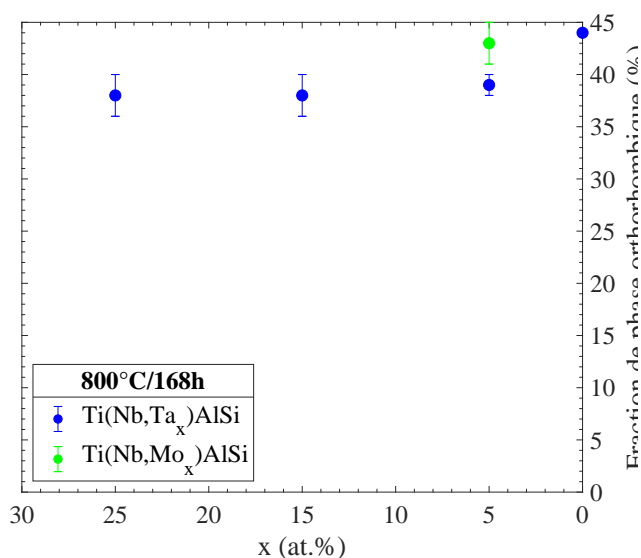


FIGURE IV.2 – Évolution de la fraction de phase orthorhombique (%) en fonction de la concentration en tantale (at.%) après un recuit à 800°C/168h

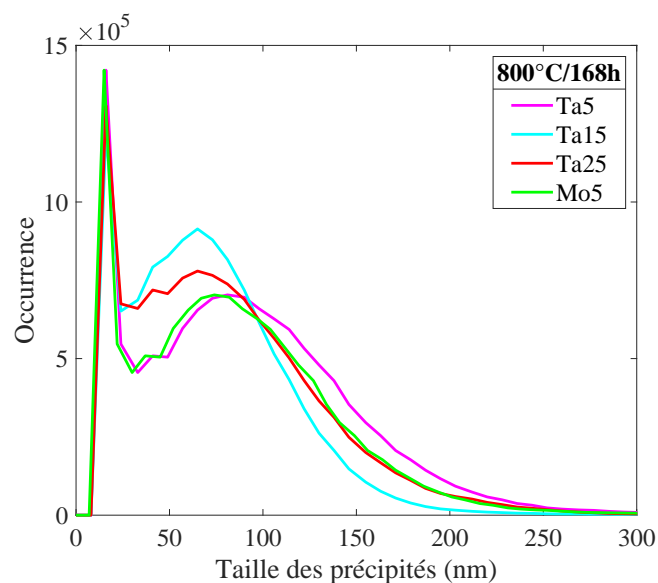


FIGURE IV.3 – Distribution des tailles de précipités (nm) des alliages Ta5, Ta15, Ta25 et Mo5 après un recuit à 800°C/168h.

ce type d'alliage, puisque jusqu'ici les siliciures observés étaient identifiés comme étant de type  $\zeta$ -(Ti,Nb)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub> [12]

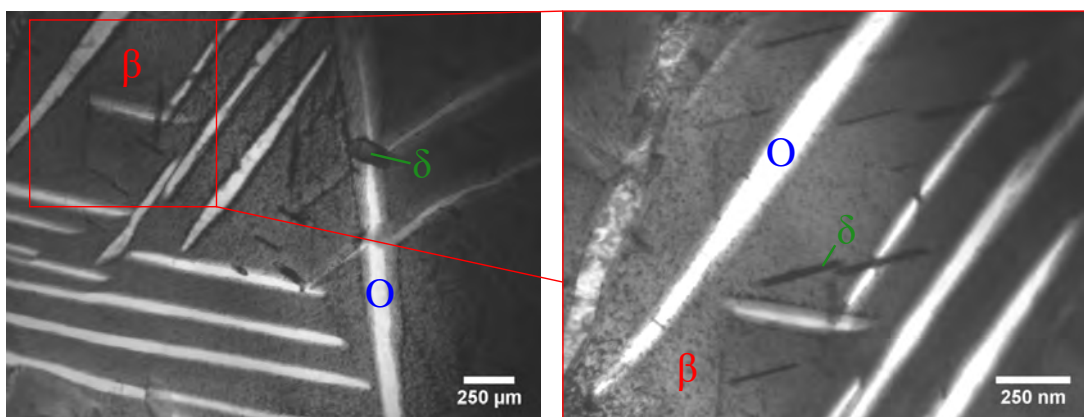


FIGURE IV.4 – Champ clair de l'alliage Ti(Nb,Ta<sub>25</sub>)AlSi après recuit à 800°C/168h. Les phases BCC, O et  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> sont observées.

L'étude de la microstructure de ces alliages après homogénéisation à 1425°C/40h et recuit à 900°C s'est avérée plus complexe. En effet, en plus d'avoir fortement chuté en fraction volumique, la précipitation de la phase O est très hétérogène comme l'illustre la figure IV.5 avec le cas de l'alliage Ta15. Cet hétérogénéité, aussi observée dans les autres alliages, est assez délicate à expliquer, et aucune interprétation viable n'a pu être avancée.

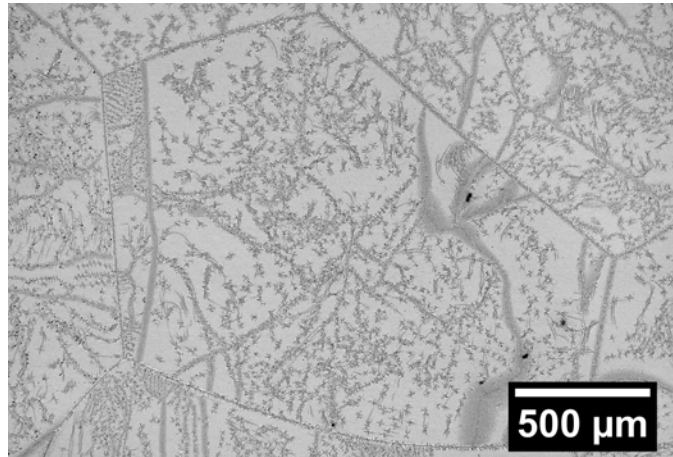


FIGURE IV.5 – Image MEB-BSE de l'alliage Ti(Nb,Ta<sub>15</sub>)AlSi après homogénéisation à 1425°C/40h suivi d'un recuit à 900°C/72h

Néanmoins, les équilibres de phases restent conservés et les microstructures observées au MEB après homogénéisation à 1425°C/40h suivi d'un recuit à 900°C/168h sont résumées sur les figures IV.6a–IV.6d. Dans les alliages Ta5 et Mo5, la taille des précipités de phase O a crû par rapport à celle du traitement à 800°C, les précipités restant toutefois assez petits, avec des zones de déplétion observées au niveau des joints de grains. Par ailleurs, on peut noter que ces zones de déplétion aux joints de grains correspondent également aux zones où les précipités étaient plus grands à 800°C. En revanche, dans les alliages Ta15 et Ta25, les précipités de phase O sont fortement allongés et de plus, deux familles d'aiguilles, avec un contraste chimique distinct (phases grise et noire), sont observées dans l'alliage Ta15. Enfin, de nombreux siliciures  $\zeta$ -(Ti,Nb,X)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub> et  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> sont également présents sous forme globulaire ou aciculaire (figure IV.6c).

Malgré l'hétérogénéité de la microstructure, la fraction de phase O a tout de même été évaluée par analyse d'image et son évolution est présentée sur la figure IV.7. Ainsi, malgré la forte dispersion des mesures, on peut constater que l'ajout de tantale semble réduire progressivement la fraction de phase O. La fraction de phase obtenue sur les alliages massifs à 900°C est en désaccord avec les mesures effectuées sur le couple Ta/Nb à cette même température (figure III.6d section III.1.2). L'évolution obtenue sur le couple Ta/Nb est très probablement due à un biais de mesure introduit par l'hétérogénéité de la précipitation et qui a été négligé. En effet, cette hétérogénéité de précipitation conduit à la mesure d'une fraction de phase par analyse d'image qui peut s'avérer problématique. Il apparaît donc que le tantale possède, lui aussi, un effet bêtagène similaire à celui qui avait été observé pour le molybdène ou le vanadium.

La croissance des précipités de phase O a également rendu possible des mesures de compositions chimiques par MEB-WDS dont les valeurs moyennes sont résumées dans le tableau IV.1. Les précipités restant assez fins, il n'est pas exclu qu'une interférence avec la matrice ait eu lieu. Cela a notamment pour conséquence de réduire la concentration mesurée en aluminium dans les précipités. On peut remarquer une nette ségrégation chimique des éléments entre la phase BCC



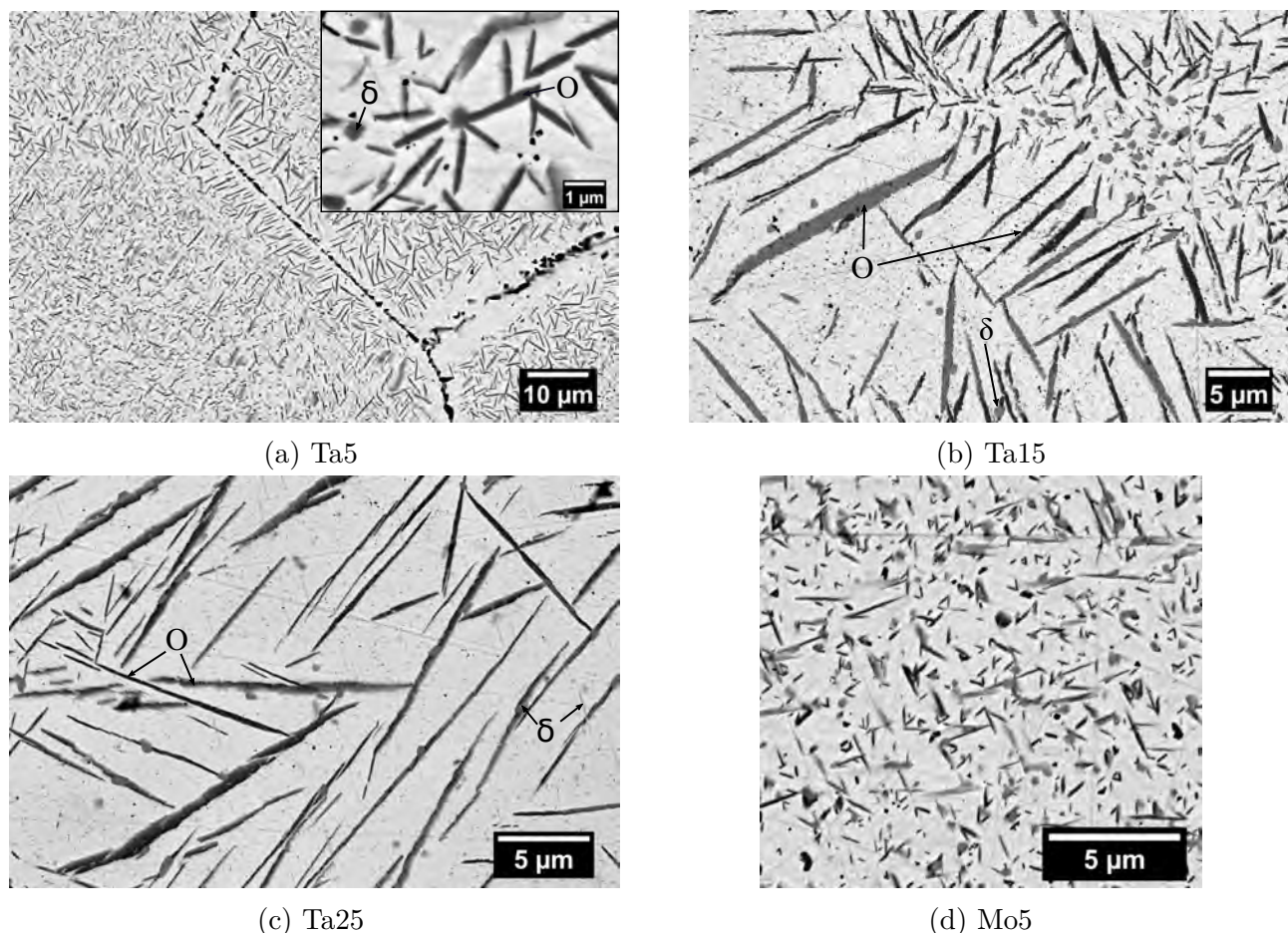


FIGURE IV.6 – Image MEB-BSE après recuit à 900°C/168h des alliages, (a) Ta5, (b) Ta15, (c) Ta25 et (d) Mo5.

et la phase O, cette dernière étant enrichie en Al, Ti, Si tandis que la phase BCC consiste en une solution solide enrichie en Nb et Ta. Par ailleurs, ce résultat est en accord avec ce qui avait été observé par MET-EDS dans l'alliage  $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$  à 900°C, où le silicium ségrégeait aussi préférentiellement dans les précipités de phase O [12]. Cette répartition des éléments chimiques entre les deux phases est également retrouvée à 800°C comme le montrent les cartographies MET-EDS sur l'alliage Ta25 (figure IV.9). Toutefois, ces cartographies révèlent que le silicium ségrége préférentiellement dans la phase BCC, résultat qui est en désaccord avec les mesures MEB-WDS et MET-EDS à 900°C. Cette ségrégation du silicium est en fait erronée et résulte d'une mauvaise déconvolution entre les raies  $K_{\alpha}^{Si}$  et  $M_{\alpha}^{Ta}$  en MET-EDS, cette dernière étant très intense à cause de la teneur en tantale, entraînant alors une sur-estimation du silicium dans la matrice. Ainsi, une plus grande confiance est accordée aux mesures EDS-WDS pour le silicium.

On a pu également constater que l'augmentation de la teneur globale en tantale accentue la ségrégation chimique comme cela est illustré sur la figure IV.8. En effet, même si la composition de la phase BCC n'évolue quasiment pas en fonction de la teneur globale en tantale, celle

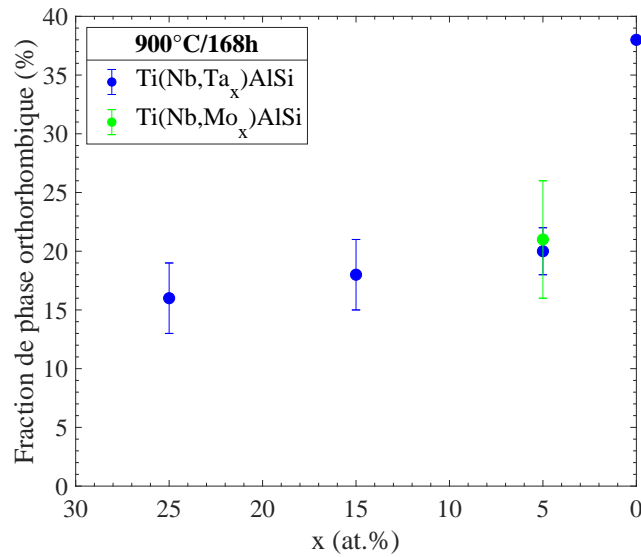


FIGURE IV.7 – Évolution de la fraction de phase orthorhombique (%) en fonction de la concentration en tantale (at.%) après un recuit à 900°C/168h

Alliages	Phases	Composition (at.%)				
		Al	Si	Ti	Nb	Ta
Ta5	BCC	12,7	0,4	39,8	42,5	4,7
	O	18,4	0,8	44	33,6	3,2
Ta15	BCC	12,1	0,6	40,1	35,1	12,2
	O (grise)	20	1,7	47	25,1	6,2
	O (noire)	21,3	2	48,5	23	5,2
Ta25	BCC	12,3	1	39	21,7	26,1
	O	20,6	2,5	55,4	11,6	9,9

TABLE IV.1 – Compositions moyennes des phases après traitement à 900°C/168h des alliages Ti(Nb,Ta<sub>5</sub>)AlSi, Ti(Nb,Ta<sub>15</sub>)AlSi et Ti(Nb,Ta<sub>25</sub>)AlSi, déterminées par profil EDS-WDS

de la phase O change fortement, le titane remplaçant de plus en plus le Nb et le Ta. Ainsi, l'augmentation de la teneur globale en tantale modifie fortement la composition chimique de la phase O. Cette évolution de la répartition des éléments chimiques est similaire à celle obtenue pour le vanadium (tableau III.4 section III.4.1) et confirme un effet bétagène du tantale plus important que celui du niobium. Par ailleurs, on retrouve par ces mesures que la fraction de phase O diminue forcément avec la teneur globale en tantale. En effet, la teneur globale en titane et sa concentration dans la phase BCC ne variant pas, une augmentation de sa concentration dans la phase O implique une diminution de la fraction de phase O. Enfin, ces mesures confirment que les deux familles d'aiguilles observées dans l'alliage Ta15 diffèrent bien

par leur concentration chimique, l'une étant enrichie en Ta + Nb (phase grise) et l'autre en Ti (phase noire).

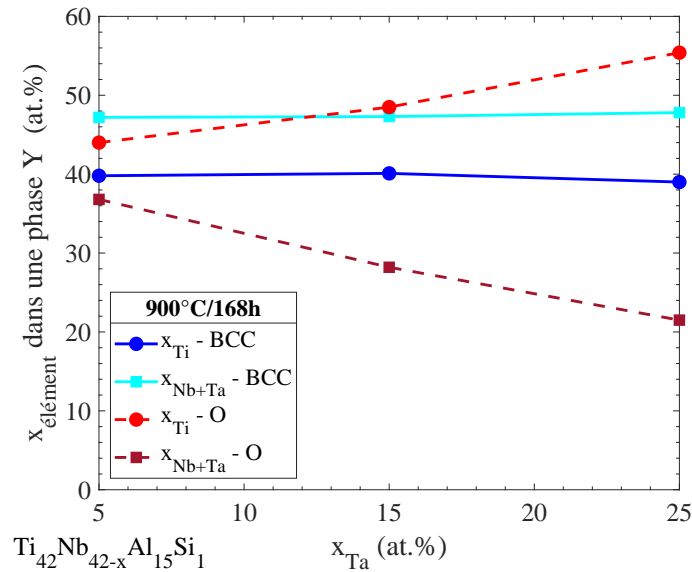


FIGURE IV.8 – Évolution de la composition chimique des phases BCC et O, en titane et niobium + tantale, en fonction de la teneur globale en tantale dans l'alliage après un recuit à 900°C

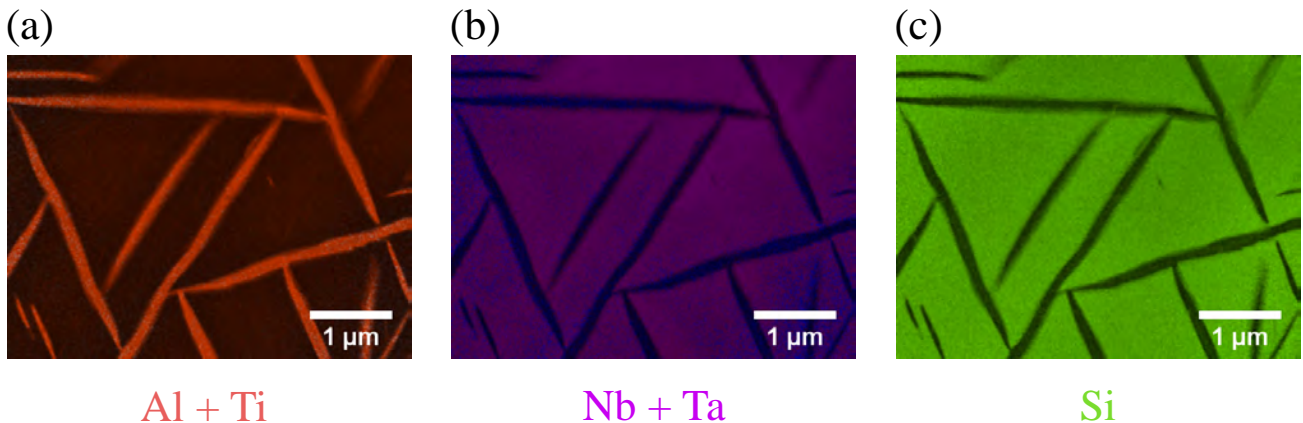


FIGURE IV.9 – Alliage  $Ti(Nb,Ta_{25})AlSi$  après recuit à 800°C/168h, cartographie MET-EDS des éléments, (a) Al + Ti, (b) Nb + Ta et (c) Si, montrant la ségrégation des différents éléments dans les phases BCC et O

Les observations en champ clair au MET confirment également les phases observées au MEB (figure IV.10) après un recuit à 900°C. On retrouve aussi une microstructure similaire à ce qui avait été observé en champ clair après un traitement à 800°C (figure IV.10), notamment la présence de siliciures sous formes parallépipédiques et aciculaires. Par conséquent, des traitements thermiques inférieurs à 900°C ne semblent pas affecter leur précipitation ou leur croissance.

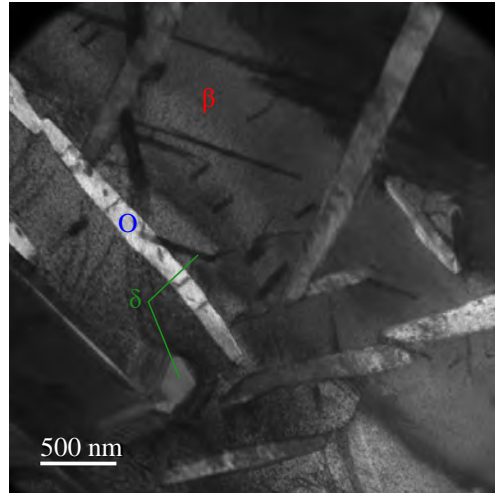
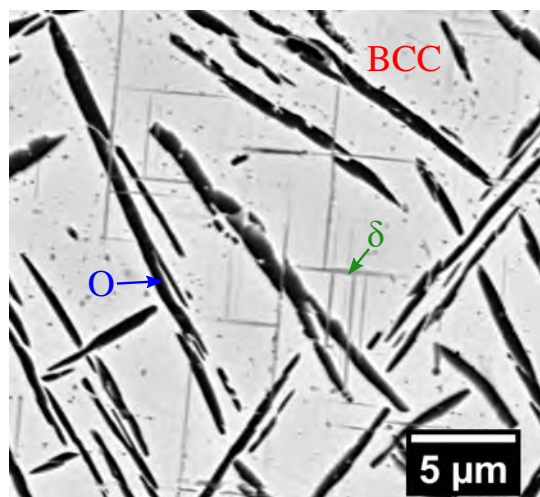


FIGURE IV.10 – Champ clair de l'alliage Ti(Nb,Ta<sub>15</sub>)AlSi après recuit à 900°C/168h. Les phases BCC, O et  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> sont observées.

Enfin, des recuits à 950°C ont été réalisés, dont un exemple est présenté sur la figure IV.11. On constate dans le cas de l'alliage Ta25 que la phase O (précipités noirs) est toujours présente, bien que sa précipitation soit assez grossière, avec des aiguilles "morcelées", de très grande taille. De plus, on observe une croissance des siliciures  $\delta$  aciculaires (phase grise foncée) par rapport aux traitements à plus basse température. Ceux-ci se sont principalement allongés selon une direction, restant très fins et se croisent perpendiculairement. Des profils EDS-WDS ont également été réalisés pour estimer la composition chimique des phases dont les valeurs moyennes sont résumées dans le tableau IV.2. La taille des phases BCC et O permet d'obtenir des valeurs fiables de composition, tandis qu'un recouvrement avec la matrice n'est pas à exclure pour la phase  $\delta$ . On remarque que la ségrégation chimique du Ta + Nb dans la phase BCC et du Ti dans la phase O s'est accentuée par rapport aux recuits à 900°C (tableau IV.1), renforçant le caractère bétagène du tantale. La ségrégation du tantale et du niobium dans la matrice, et du titane dans les précipités, est donc de plus en plus prononcée à mesure que la température augmente et que la phase BCC se stabilise.

Finalement, les équilibres de phase mis en jeu ne semblent pas évoluer sur les intervalles 5–25 at.% de tantale et 800°C–950°C. En effet, sur tous ces intervalles on retrouve une matrice BCC en équilibre avec la phase O, sous forme aciculaire, et des siliciures  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> et  $\zeta$ -(Ti,Nb,X)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>, X=Mo, Ta. L'augmentation de la teneur globale en tantale et de la température joue sur la fraction des phases en équilibre, la phase BCC étant de plus en plus favorisée. Cela se traduit notamment par une évolution de la répartition des éléments chimiques dans les différentes phases, où la ségrégation des éléments bétagènes (Nb, Ta) dans la phase BCC s'accroît, mais surtout où la composition chimique des précipités évolue fortement avec la teneur globale en tantale. Cette redistribution des éléments chimiques peut ensuite avoir des conséquences, notamment sur les transitions d'ordre.



Phases	Composition (at.%)				
	Al	Si	Ti	Nb	Ta
BCC	10,8	0,5	34,9	22,2	31,6
O	23,4	0,8	64,0	6,1	5,7
$\delta$ -Nb <sub>11</sub> Si <sub>4</sub>	9,0	23,5	39,2	13,6	14,6

Figure IV.11 & Table IV.2 – Image MEB-BSE de l'alliage Ti(Nb,Ta<sub>25</sub>)AlSi après recuit à 950°C/72h et compositions des phases correspondantes mesurées par EDS-WDS.

### IV.1.2 Transition d'ordre dans la phase BCC

L'ordre chimique de la phase BCC peut avoir un impact sur les propriétés mécaniques résultantes. Ainsi, l'étude de la mise en ordre dans la phase BCC a été menée et s'est faite par l'analyse des clichés de diffraction au MET. L'observation du cliché de la phase BCC dans l'alliage Ta5 après un recuit à 900°C/168h (figure IV.12a) révèle la présence de taches de sur-structure 001<sub>β</sub>. De plus, l'image en champ sombre obtenue par la sélection de cette tache de sur-structure permet de déceler la présence de parois d'antiphase (figure IV.12). On constate ici que la densité de parois d'antiphase est très élevée, avec des domaines ordonnés nanométriques, indiquant que ceux-ci n'ont pas eu le temps de coalescer. Par conséquent, la mise en ordre de la matrice s'est réalisée lors du refroidissement à une température  $T \leq 900^\circ\text{C}$ , certainement assez basse par rapport à cette température.

On s'intéresse donc par la suite à la mise en ordre de la matrice BCC en fonction de la température et de la teneur en tantale et les observations effectuées sont résumées sur la figure IV.13. Ainsi, en plus du Ta5 à 900°C, seule la phase BCC dans le Ta15 à cette même température est aussi ordonnée B2. Une densité élevée de parois d'antiphase a également été observée en champ sombre dans cet alliage, indiquant là aussi une mise en ordre lors du refroidissement à une température  $T \leq 900^\circ\text{C}$ . De plus, on a pu constater que la taille des domaines ordonnés était plus petite que dans l'alliage Ta5. Par conséquent, cela peut vouloir dire que la température de mise en ordre décroît lorsque la teneur globale en tantale augmente. Ensuite, après un recuit à 800°C, la phase BCC reste désordonnée A2 dans les alliages Ta15 et Ta25. De plus, même si la mise en ordre dans l'alliage Ta5 à cette température de 800°C n'a pas été observée, il est fortement probable que la phase BCC soit également désordonnée. Ainsi, après un recuit à 800°C, quelle que soit la teneur en tantale, la matrice BCC est désordonnée A2. Au contraire, à 900°C, la phase BCC est ordonnée B2, avec une mise en ordre lors du refroidissement à 5 at.% et 15 at.% de tantale, mais désordonnée lorsque la teneur en tantale monte à 25 at.%. De même,

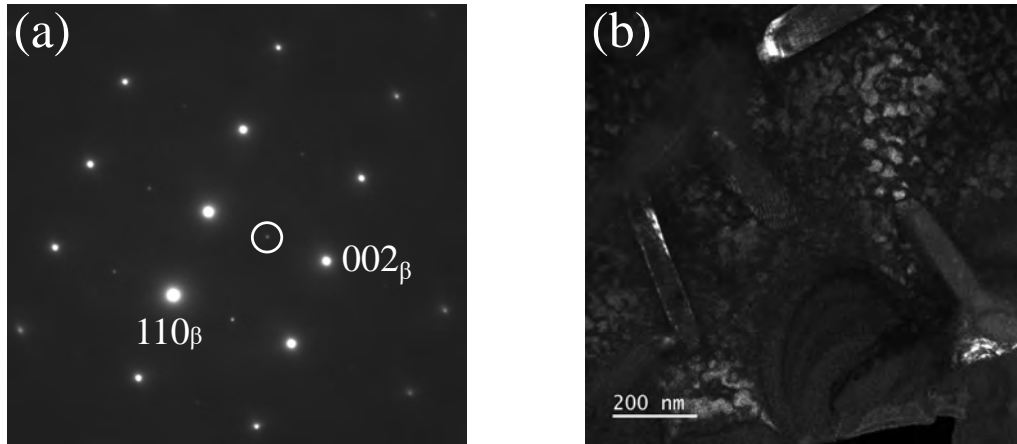


FIGURE IV.12 – Analyse de la mise en ordre de la phase BCC dans l’alliage Ta5 après un recuit à 900°C/168h, (a) cliché de diffraction selon l’axe de zone  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  montrant la tache de sur-structure 001 et (b) champ sombre réalisé en sélectionnant cette tache de sur-structure montrant la présence de parois d’antiphase.

dans l’alliage de référence  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  traité à 900°C, la phase BCC est aussi désordonnée A2 [12] (avec une fraction de phase O de 38%).

On observe donc une transition d’ordre  $\text{B2} \rightarrow \text{A2}$  atypique, qui dépend à la fois de la température et de la teneur globale en tantale, où la phase ordonnée est observée à plus haute température que la phase désordonnée. Une explication qui peut être apportée est que cette transition d’ordre dans la phase BCC est en fait induite par la précipitation de la phase O, et dépend plus précisément de sa fraction de phase. En effet, la phase O est une phase riche en aluminium et une forte fraction de phase O implique une concentration affaiblie en cet élément dans la phase BCC. Or cet élément contrôle la mise en ordre de la phase BCC dans les alliages Ti-Nb-Al en s’ordonnant sur son propre sous-réseau [125]. Ainsi, une forte fraction de phase O entraîne une plus faible concentration en aluminium dans la phase BCC empêchant par la suite sa mise en ordre. Ce scénario permet d’expliquer l’absence de mise en ordre à 800°C quelle que soit la teneur globale en tantale, la fraction de phase O étant d’environ 40%. Il permet également d’expliquer les transitions observées à 5 at.% et 15 at.% de tantale, la fraction de phase O chutant à 20%. Cependant, il ne permet pas d’expliquer pourquoi cette transition n’est pas observée à 25 at.% de tantale, alors que la fraction de phase O reste faible (autour de 20%) et proche de celles des autres alliages Ta5 et Ta15. Il faut donc considérer que l’aluminium n’est pas le seul élément à jouer sur la mise en ordre de la phase BCC dans les alliages Ti-Nb-Al, puisque le niobium, et donc on peut supposer également le tantale, influe aussi sur la température de transition [126]. Or, on a vu que la mise en ordre dans les alliages Ta5 et Ta15 se faisait au refroidissement à une température  $T \leq 900^\circ\text{C}$ , et qui semble diminuer quand la concentration en tantale augmente. De plus, les mesures MEB-WDS (tableau IV.1) ont montré que, lorsque la teneur globale en tantale augmente, on a uniquement une substitution du niobium par le tantale dans la phase BCC, la concentration en tantale dans cette phase augmentant fortement. Ainsi, si la température de transition d’ordre diminue bien avec la concentration en tantale,

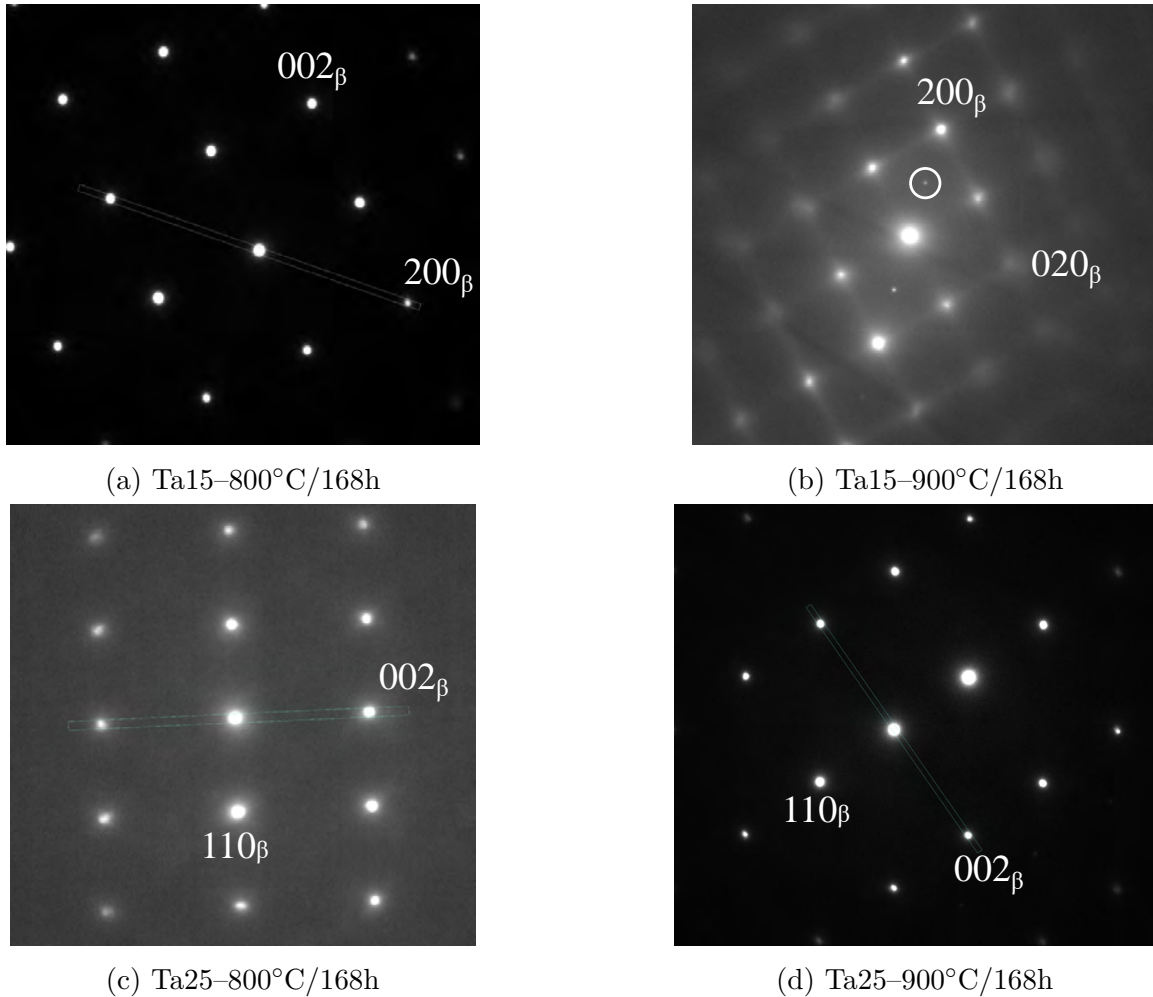


FIGURE IV.13 – Clichés de diffraction de la phase BCC, dans l’alliage Ta15 après des recuits à (a) 800°C selon  $\langle 001 \rangle_{\beta}$  et (b) 900°C selon  $\langle 001 \rangle_{\beta}$ , et dans l’alliage Ta25 après des recuits à, (c) 800°C selon  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  et (d) 900°C selon  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ . Seul l’alliage Ta15 après un recuit à 900°C présente une tache de sur-structure.

on peut supposer que dans l’alliage Ta25, celle-ci a diminué à une valeur trop basse, et donc avec une cinétique de transformation trop lente, pour que la mise en ordre s’opère durant le refroidissement, d’où l’absence d’ordre dans cet alliage après un recuit à 900°C. Ainsi, l’absence de mise en ordre dans cet alliage s’expliquerait par des considérations cinétiques dues à une diffusion trop lente à la température de transition d’ordre. La transition d’ordre serait donc due, à la fois à un enrichissement en aluminium de la phase BCC, et à une évolution du rapport Nb/Ta dans la phase BCC, qui modifieraient la température de transition ordre/désordre de la matrice BCC.

L’étude de la mise en ordre dans la phase BCC a donc permis de mettre en évidence l’existence d’une transition d’ordre atypique  $B2 \rightarrow A2$ , où la phase ordonnée se trouve à haute température

et la phase désordonnée à plus basse température, qui dépend en plus de la teneur globale en tantale. De plus, la mise en ordre s'effectue lors du refroidissement, à une température  $T \leq 900^\circ\text{C}$  qui diminue quand la teneur globale en tantale augmente. Plusieurs paramètres jouant sur la mise en ordre, et dont tous les effets ne sont pas forcément connus, évoluent simultanément ce qui rend difficile la prédiction de tendance pour la transition d'ordre. Néanmoins, on peut noter que la transition d'ordre serait due, à la fois à un enrichissement en aluminium de la phase BCC suite à la diminution de la fraction de phase O, et au rapport Nb/Ta dans la phase BCC qui diminue quand la teneur globale en tantale augmente. C'est donc bien la modification de la composition de la phase BCC en fonction de la teneur globale en tantale qui impacte la transition ordre/désordre.

### IV.1.3 Identification des siliciures $\delta$

Les siliciures  $\delta\text{-Nb}_{11}\text{Si}_4$  peuvent être observés au MET en champ clair comme cela est illustré sur la figure IV.14. Ceux-ci sont observés dans tous les alliages, quel que soit le traitement thermique appliqué.

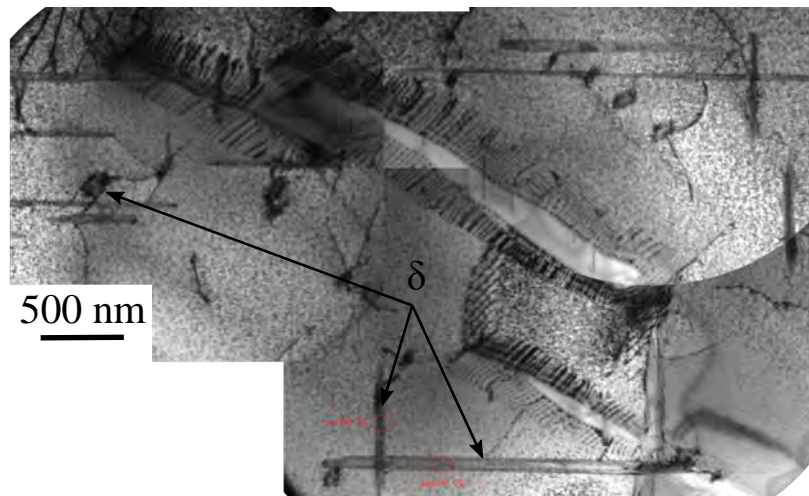


FIGURE IV.14 – Image MET en champ clair de l'alliage Ta15 après un recuit à  $900^\circ\text{C}$  montrant les siliciures  $\delta$  aciculaires et parallélépipédiques. Ces deux familles correspondent en fait aux mêmes précipités dans une coupe différente.

Les clichés de diffraction obtenus pour les deux familles de siliciures, parallélépipédiques et aciculaires (figure IV.15a), sont similaires à ceux obtenus par Cheng *et. al* (figure IV.15b) dans leur étude portant sur les siliciures de niobium [127]. On retrouve en fait avec ces trois clichés les trois orientations observées en champ clair (figure IV.14) et ils expliquent les morphologies obtenues. L'analyse de ces clichés selon l'axe de zone  $\langle 001 \rangle_\beta$  permet de retrouver les relations d'orientation  $\langle 100 \rangle_\delta \parallel \langle 100 \rangle_\beta$ ;  $\langle 010 \rangle_\delta \parallel \langle 010 \rangle_\beta$  et  $\langle 001 \rangle_\delta \parallel \langle 001 \rangle_\beta$ . Ces siliciures sont donc identifiés comme étant de type  $\delta\text{-Nb}_{11}\text{Si}_4$ , de structure orthorhombique et de groupe d'espace  $Immm$ . Ils possèdent de plus une relation d'orientation simple avec la matrice BCC qui est  $\{200\}_\delta \parallel \{200\}_\beta$  et  $\langle 001 \rangle_\delta \parallel \langle 001 \rangle_\beta$ , que l'on retrouve sur les clichés de diffraction de la



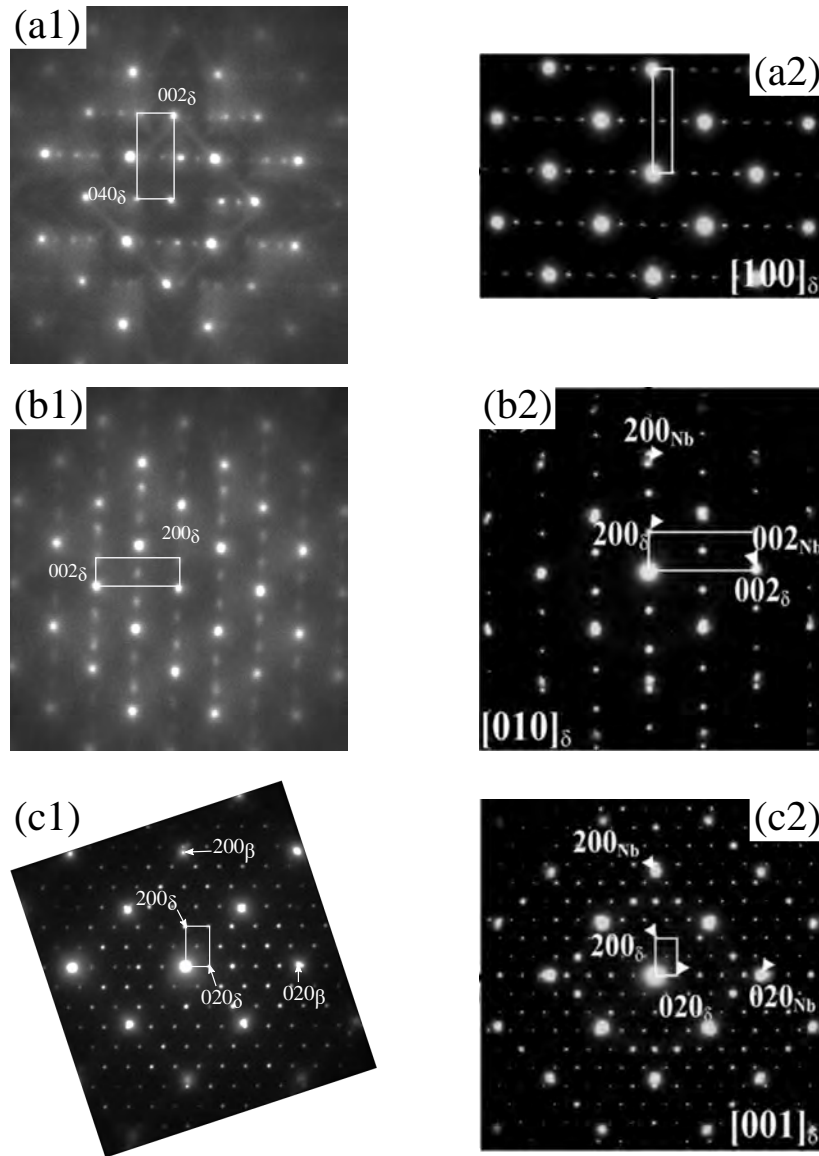


FIGURE IV.15 – Cliché de diffraction selon l'axe  $\langle 001 \rangle_\beta$  dans l'alliage Ta15 après un recuit à  $900^\circ\text{C}$ . Les clichés correspondant aux siliciures  $\delta\text{-Nb}_{11}\text{Si}_4$  sont selon, (a1)–(a2)  $\langle 100 \rangle_\delta$ , (b1)–(b2)  $\langle 010 \rangle_\delta$  et (c1)–(c2)  $\langle 001 \rangle_\delta$ . Les clichés (a1)–(c1) sont issus de l'alliage Ta15 et tandis que les clichés (a2)–(c2) sont issus des travaux de Cheng *et. al* [127]. Ces clichés permettent de retrouver la relation d'orientation  $\{200\}_\delta // \{200\}_\beta$  et  $\langle 001 \rangle_\delta // \langle 001 \rangle_\beta$ .

figure IV.15 [127]. De plus, les mesures EDS-WDS obtenues à  $950^\circ\text{C}$  (tableau IV.2) permettent de retrouver un ratio  $(\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti}) : \text{Si} = 67,7 : 23,5 \approx 11 : 4$  similaire à celui obtenu par Ma *et. al* [128] confirmant que ce sont bien les siliciures aciculaires  $\delta$  qui croissent à  $950^\circ\text{C}$ .

D'autre part, l'existence d'interfaces entre les phases BCC, O et  $\delta$  a été observées (figure IV.16a), où le siliciure  $\delta$  semble être enrobé par la phase O. L'observation du cliché de diffraction cor-

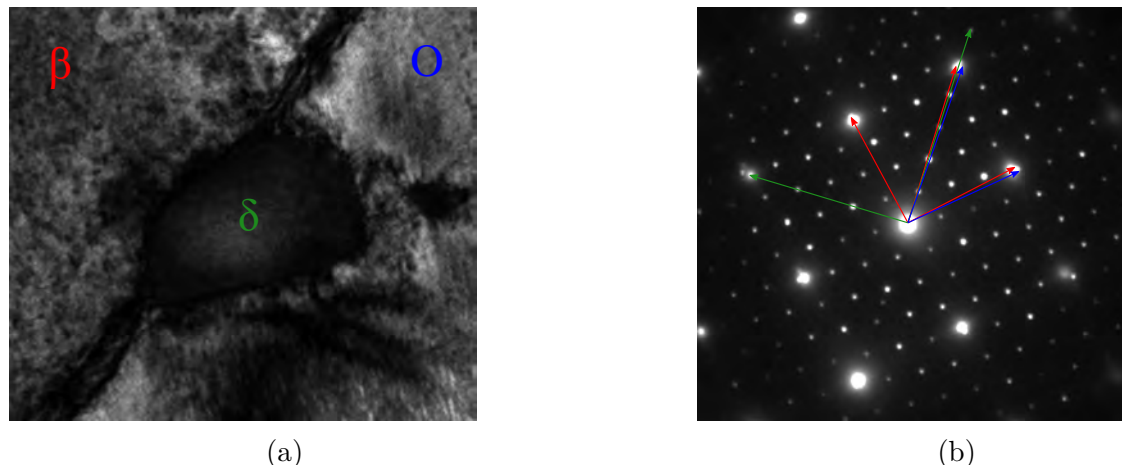


FIGURE IV.16 – Image MET de l’alliage Ti(Nb,Ta<sub>15</sub>)AlSi après recuit à 900°C/168h, (a) image champ clair montrant les phases  $\beta$ , O et  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> et (b) cliché de diffraction correspondant selon l’axe de zone  $\langle 001 \rangle_\beta$  montrant les relation d’orientation  $[001]_\beta//[100]_O$  et  $[001]_\beta//[001]_\delta$

respondant à cette zone (figure IV.16b) révèle que les phases O et  $\delta$  sont bien toutes deux en relation d’orientation avec la matrice, à savoir  $\langle 001 \rangle_\beta // \langle 100 \rangle_O$  et  $\langle 001 \rangle_\beta // \langle 001 \rangle_\delta$ . Il a de plus été noté que la relation d’orientation des siliciures  $\delta$  est plus importante avec la matrice BCC qu’avec les précipités de phase O. Cela peut donc vouloir dire que la formation des siliciures dans la phase BCC est antérieure à la précipitation de la phase O, typiquement lors du traitement d’homogénéisation à 1425°C/40h et pendant le refroidissement. Cela est également en accord avec les observations de Ma *et al.* [128] qui constatent aussi la présence de siliciures  $\delta$  dans des alliages Nb–Si après traitement à 1450°C. Ces nombreux siliciures formés à haute température peuvent donc ensuite servir de point d’amorçage à la précipitation de la phase O, ce qui favorise la précipitation dense et homogène de la phase O à 800°C [12]. De plus, on a pu voir que des traitements thermiques inférieurs à 900°C (figure IV.4 et IV.10) ne modifient pas significativement la morphologie ou la taille des précipités  $\delta$ . Ce n’est qu’à partir de 950°C que ceux-ci commencent à évoluer. Ainsi, on peut supposer que la limite basse du domaine de stabilité de la phase  $\delta$  se trouve donc entre 900°C–950°C.

L’analyse MET des siliciures a donc permis de mettre en évidence que ceux-ci sont de type  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> avec une structure orthorhombique. Ceux-ci possèdent une relation d’orientation simple avec la matrice,  $\{200\}_\delta // \{200\}_\beta$  et  $\langle 001 \rangle_\delta // \langle 001 \rangle_\beta$ . Enfin, les siliciures  $\delta$  sont formés à plus haute température lors du traitement d’homogénéisation et peuvent servir de point d’amorçage de la précipitation de la phase O.

## IV.1.4 Effet du tantale sur la phase O

### IV.1.4.1 Identification de la phase O

Après avoir été observée au MEB, la phase orthorhombique est maintenant formellement identifiée, et analysée en détail par une caractérisation au MET. L'étude par diffraction au MET dans l'alliage Ta5 après un recuit à 800°C/168h permet ainsi de retrouver les clichés correspondant aux phases O et BCC (figure IV.17). En effet, les clichés de diffraction obtenus respectivement selon les axes de zone  $\langle 001 \rangle_\beta$  (figure IV.17a) et  $\langle 111 \rangle_\beta$  (figure IV.17b) sont parfaitement indexés par ces deux phases [58].

De plus, l'étude selon l'axe de zone  $\langle 111 \rangle_\beta$  (figure IV.17b) permet également d'observer trois des douze variants de la phase O (figure IV.18). On constate également que les trois familles d'aiguilles se développent avec des angles d'environ 60° entre elles.

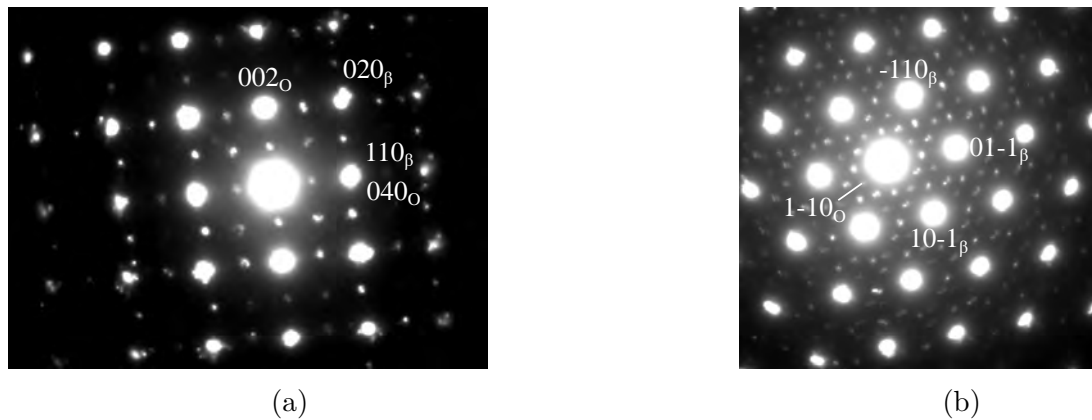


FIGURE IV.17 – Cliché de diffraction des phases BCC et O dans l'alliage Ta5 après un recuit à 800°C selon l'axe de zone, (a)  $\langle 001 \rangle_\beta$  et (b)  $\langle 111 \rangle_\beta$

De la même façon, ces résultats sont retrouvés dans les autres alliages confirmant bien la présence de la phase O. De plus, on retrouve des observations classiques sur cette phase comme les relations d'orientations  $\{001\}_O // \{110\}_\beta$  et  $\langle 110 \rangle_O // \langle 111 \rangle_\beta$  [58].

### IV.1.4.2 Transition d'ordre dans la phase O

On s'intéresse maintenant aux transitions d'ordre dans la phase O, en fonction de la température et de la teneur globale en tantale. D'après la littérature, la phase orthorhombique possède deux structures ordonnées en fonction de la température, une structure O1 à haute température et O2 à basse température [54, 55]. Cette différence a pu être mise en évidence par la méthode ALCHEMI, mais aussi par diffraction en faisceau convergent selon l'axe de zone  $\langle 001 \rangle_O$ , comme cela est illustré sur la figure IV.19, en comparant l'intensité des taches 110 et 020 [55]. En effet, la structure O2 est caractérisée par une tache 110 plus intense que la tache 020 (figure IV.19a), tandis qu'elles ont sensiblement la même intensité pour la structure O1

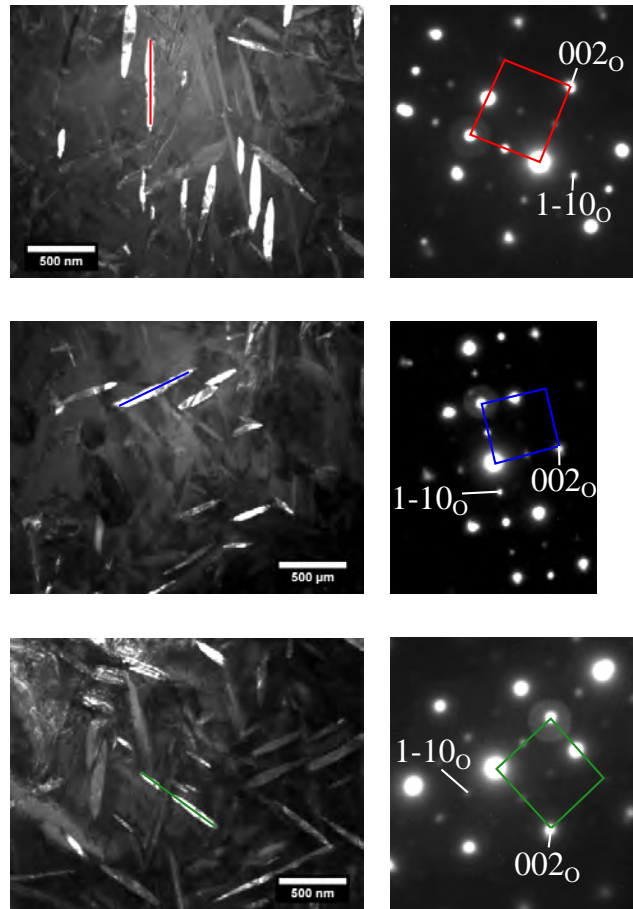


FIGURE IV.18 – Alliage  $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta}_5)\text{AlSi}$  homogénéisé à  $1425^\circ\text{C}/40\text{h}$  puis recuit à  $800^\circ\text{C}/168\text{h}$ , champ sombre selon l'axe de zone  $\langle 111 \rangle_\beta$  montrant trois variants de la phase O ainsi que les clichés de diffraction associés.

(figure IV.19b). C'est donc cette dernière technique qui est choisie pour tenter de mettre en évidence l'ordre de la phase O dans les alliages  $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta}_x)\text{AlSi}$  ( $x=5; 15; 25 \text{ \%at}$ ).

L'ensemble des résultats obtenus par faisceau convergent au MET sur les alliages Ta15 et Ta25, après des recuits à  $800^\circ\text{C}/168\text{h}$  et  $900^\circ\text{C}/168\text{h}$  est résumé sur la figure IV.20. Les clichés obtenus pour l'alliage Ta15, après un recuit à  $800^\circ\text{C}$ , révèlent l'existence de précipités de structure O2 (figure IV.20a1) ainsi que O1 (figure IV.20a2). Cependant, la proportion de précipités O2 est extrêmement faible (1 occurrence sur 13 clichés). À  $900^\circ\text{C}$ , seule la structure O1 a été observée (figure IV.20b) sur les clichés de diffraction, laissant penser que seule cette phase est présente. Par ailleurs, les clichés obtenus dans l'alliage Ta25 après un recuit à  $800^\circ\text{C}/168\text{h}$  révèlent, comme pour l'alliage Ta15, des clichés différents, appartenant à la phase basse température O2 (figure IV.20c1) et à la phase haute température O1 (figure IV.20c2), comme en témoignent les profils d'intensité correspondants. Enfin, après un recuit à  $900^\circ\text{C}$ , la phase orthorhombique est identifiée comme étant de structure O1 tout comme dans l'alliage Ta15 (non montré). Ainsi, il semble qu'à  $900^\circ\text{C}$ , quelle que soit la teneur en tantale, la phase O possède une structure haute

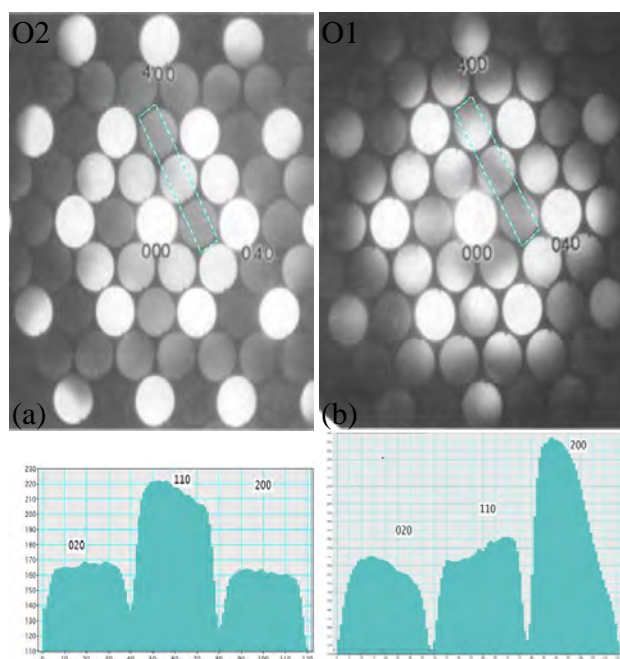


FIGURE IV.19 – Cliché de diffraction en faisceau convergent de la phase O, (a) dans la structure O2 après recuit à 1073K/60min et (b) dans la structure O1 après recuit à 1173K/20min, ainsi que les profils d'intensité correspondants [55]

température O1. Tandis qu'à 800°C, un mélange O1 + O2 est obtenu où la phase O1 reste majoritaire. De plus, la proportion de phase O2 semble sensiblement augmenter avec la teneur en tantale.

Les résultats issus de l'analyse des clichés de diffraction en faisceau convergent peuvent être interprétés de deux façons :

Cas 1 : La structure O2 observée à 800°C s'est formée à plus basse température lors du refroidissement, celui-ci étant lent. La structure O2 ne serait donc pas caractéristique de la phase O à 800°C ce qui expliquerait également sa faible occurrence. Cependant, cette observation n'a pas été faite après le traitement à 900°C, ce qui devrait être le cas si la transition de phase se faisait réellement au refroidissement. Il n'est cependant pas exclu, de part leur faible proportion, que nous ayons simplement manqué des précipités de structures O2 lors des observations après recuit à 900°C. Toutefois, bien qu'elle ne soit pas entièrement exclue, cette hypothèse n'est pas celle privilégiée ici et semble moins probable.

Cas 2 : La transition d'ordre O1/O2 a été identifiée comme étant continue de second ordre en fonction de la température [129]. Sachant cela, il est donc possible qu'à 800°C, le début de la transition d'ordre O1 → O2 ait lieu, ce qui expliquerait qu'on observe des précipités O2 en faible proportion à cette température. Tandis qu'à 900°C, étant largement au dessus de la température de transition, les précipités O2 ne sont pas présents.

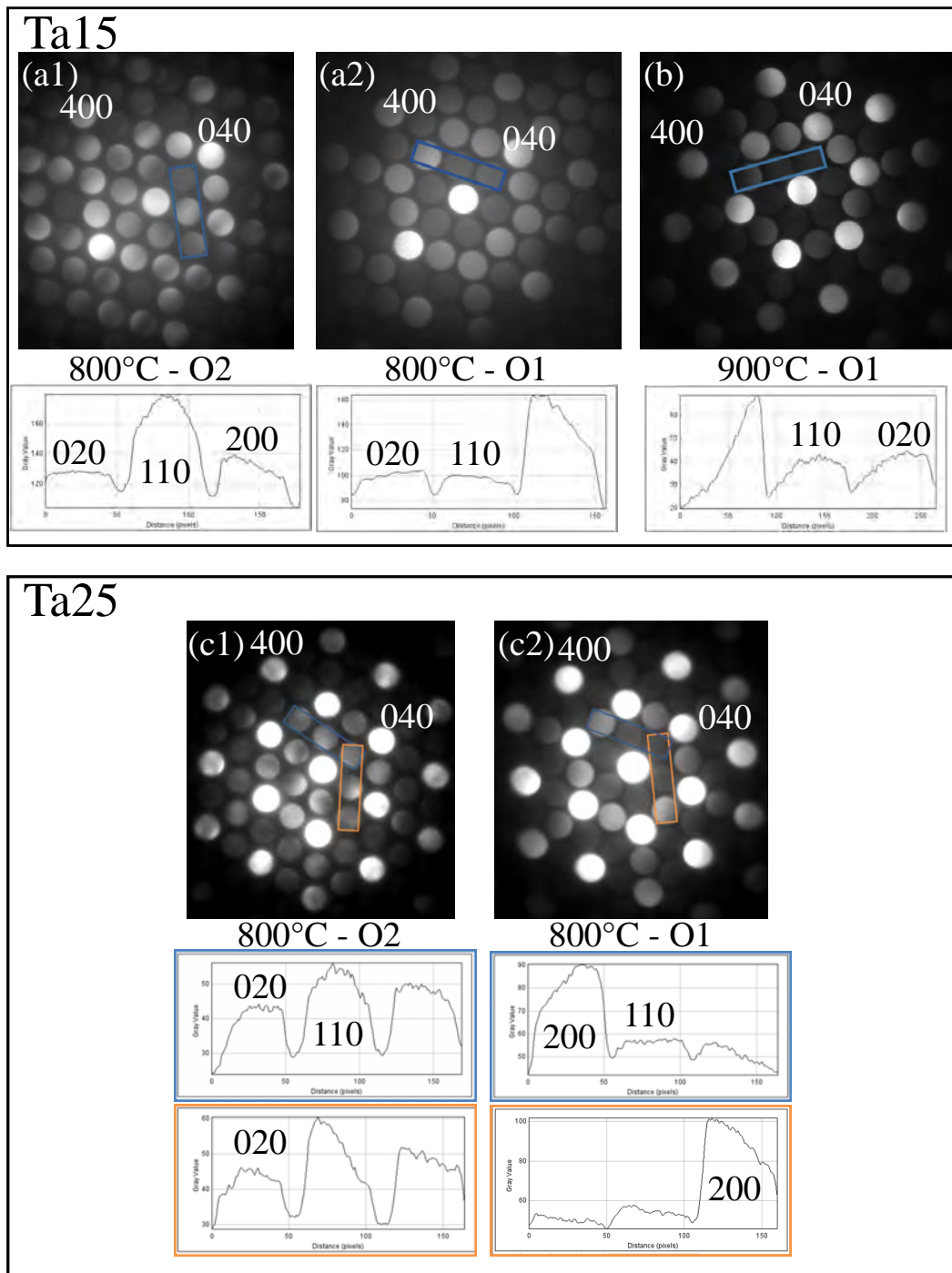


FIGURE IV.20 – Cliché de diffraction en faisceau convergent de la phase O. Dans l’alliage Ta15, (a1) de structure O2 après un recuit à 800°C/168h, (a2) de structure O1 après un recuit à 800°C/168h et (b) de structure O1 après un recuit à 900°C/168h, et les profils d’intensité correspondants. Et dans l’alliage Ta25 après un recuit à 800°C/168h, (c1) de structure O2 et (c2) de structure O1, ainsi que les profils d’intensité correspondants.

Ce second scénario est donc celui qui est privilégié ici au vu des éléments avancés. Ainsi, il y aurait une coexistence entre les phases O1 et O2 à 800°C tandis que seule la phase O1 serait observée à 900°C. De plus, l'occurrence de clichés caractéristiques de la phase O2, semble également être plus importante dans l'alliage Ta25 que dans l'alliage Ta15. Cela pourrait être dû à une augmentation de la température de transition d'ordre O1 → O2 suite à l'augmentation de la teneur en tantale. Si ce scénario s'avérait correct, cela viendrait donc encore infirmer l'hypothèse formulée dans la section.III.4.3, à savoir qu'une transition d'ordre O1 → O2 serait à l'origine de l'évolution de la fraction de phase O observée dans le couple Ta/Nb à 900°C, et que celle-ci se déroule à une température comprise entre 800°C et 900°C. Hypothèse déjà mise à mal par les observations microstructurales précédentes mettant en évidence le caractère bétagène du tantale. De plus, cela indiquerait que la température de transition O1 → O2, se trouve dans le cas des alliages Ta15 et Ta25, autour de 800°C. Par ailleurs, sous réserve que cette hypothèse soit vérifiée et bien que non observée sur l'alliage Ta5, on peut raisonnablement supposer que des résultats similaires seraient obtenus pour celui-ci, à savoir l'obtention d'une phase O1 à 900°C et un mélange O1 + O2 à 800°C avec une fraction de phase O2 plus faible que dans le Ta15. Potentiellement, l'alliage Ta5 à 800°C pourrait également être entièrement O1.

Ces résultats restent tout de même à prendre avec les précautions qui s'imposent. En effet, l'observation de la structure d'ordre par faisceau convergent au MET dans la phase O est une technique difficile et fastidieuse à mettre en place. De plus, la caractérisation des structures O1 et O2 à partir des différences d'intensités entre les tâches 020 et 110 dépend fortement des conditions expérimentales (orientation du faisceau, épaisseur de l'échantillon). Pour pouvoir tirer des conclusions sur ce point, il serait nécessaire de réaliser des simulations des clichés de diffraction en faisceau convergent pour différentes compositions chimiques et épaisseurs, mais aussi avec différents écarts à l'orientation exacte afin d'apprécier à quel point cette approche est sensible aux conditions expérimentales. Ainsi, les résultats obtenus ici peuvent souffrir d'une trop faible représentativité à cause des différentes difficultés mentionnées.

Néanmoins, et pour tenter d'expliquer les résultats obtenus sur la mise en ordre de la phase O, on constate que celle-ci évolue en fonction de la teneur en tantale et de la température. Ces observations semblent donc indiquer que la transition O1 → O2 se trouve à une température située autour de 800°C. En effet, des clichés de diffraction attribués à la structure basse température O2 ont été identifiés à 800°C tandis qu'à 900°C, seule la phase O1 a été observée. De plus, la phase O1 reste majoritaire à 800°C, laissant penser que le début de cette transition d'ordre a lieu à cette température.

Pour tenter de comprendre l'effet du tantale sur la transition d'ordre de la phase O, on s'appuie principalement sur les travaux de Wu *et. al* [129], qui se sont notamment intéressés à l'effet de la température sur la transition d'ordre, ainsi que sur l'occupation des sites cristallographiques, de la phase O. Leurs résultats sur l'évolution du paramètre d'ordre en fonction de la température, pour différentes compositions, sont illustrés sur la figure IV.21. On constate notamment que la transition d'ordre O1 → O2 est continue du second ordre. On peut également constater qu'une augmentation de la teneur en niobium ou en aluminium, respectivement à aluminium

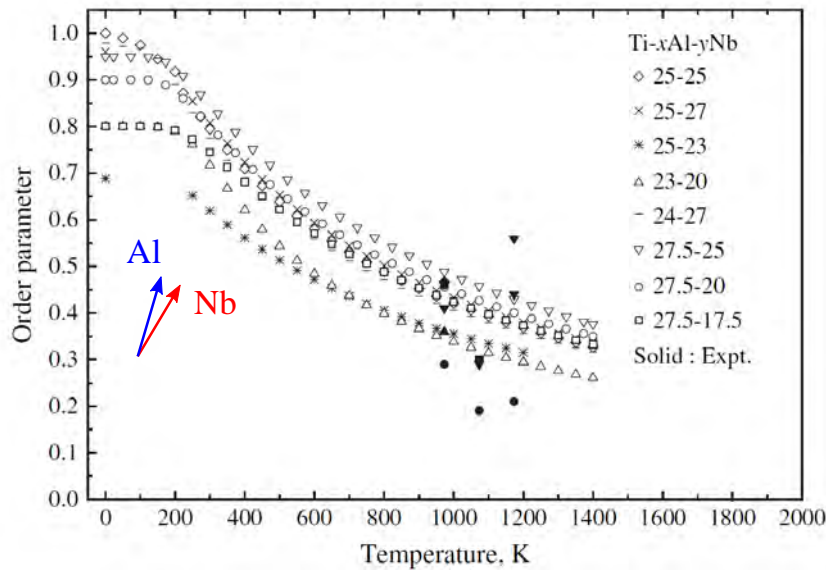


FIGURE IV.21 – Évolution simulée par calcul *ab initio* du paramètre d'ordre de la phase O en fonction de la température pour différents alliages [129]

ou niobium constant, augmente la température de transition d'ordre.

En s'appuyant sur ce dernier point, on peut donc raisonnablement supposer que, comme le niobium, l'ajout de tantale permettrait également d'augmenter la température de transition d'ordre de la phase O. Ainsi, en substituant le tantale au niobium, on aurait donc deux effets opposés sur la transition d'ordre de la phase O. En se fondant sur l'occurrence des clichés de diffraction appartenant à la phase O2 dans les alliages Ta15 et Ta25, et en supposant également que la phase O2 a une fraction plus élevée dans ce dernier alliage. Par conséquent, en recoupant ces deux hypothèses, on peut en déduire deux hypothèses. Premièrement que le tantale augmente plus fortement la température de transition d'ordre que le niobium. Ou alors, que l'effet est indirect car la teneur en tantale et en niobium de la phase O diminue lorsque la teneur globale en tantale de l'alliage augmente. Ainsi, avec un traitement à 800°C, on obtient donc un mélange de précipités O1 + O2, où la phase O1 est majoritaire et la fraction de phase O2 augmente avec la teneur en tantale. L'effet du changement de degré d'ordre de la phase O est supposé avoir une influence sur des propriétés comme la vitesse de fluage, la mobilité des atomes ou les modules élastiques [130], ainsi l'étude sur la transition O1 → O2 nécessitera des analyses supplémentaires.

Par ailleurs, dans l'alliage Ta15 à 900°C, aucun lien n'a pu être mis en évidence entre l'ordre de la phase orthorhombique et la composition des deux phases O observées au MEB. Ces deux phases n'ayant pas pu être discriminées au MET, on peut supposer que celles-ci possèdent toutes les deux une structure haute température O1. Par conséquent, nous n'avons pas pu mettre à jour un lien évident entre l'ordre dans la phase O et la composition chimique de cette phase.

L'étude de l'effet du tantale, sur la mise en ordre de la phase O, et sur la transition O1 → O2,



a donc mis en évidence la prédominance de la structure haute température O1 dans nos alliages. De plus, il semblerait que le début de la transition d'ordre O1  $\rightarrow$  O2 se situe autour de 800°C, avec une température de transition qui augmente avec la teneur en tantale. Ceci mène à une coexistence des phases O1 + O2 à 800°C, la fraction de phase O2 augmentant à mesure que la concentration en tantale augmente, bien que restant assez faible. Cette étude a aussi mis en avant la difficulté que représente la détermination expérimentale de ces caractéristiques. En effet, l'exploitation des clichés de diffraction en faisceau convergent est difficile à obtenir techniquement puisque très sensible au défaut d'orientation du faisceau qui conduit à un déséquilibre des intensités des taches autour du faisceau central. Elle peut donc s'avérer complexe à interpréter, puisque se fondant sur ces mêmes intensités des taches de diffraction et nécessitant d'acquérir un nombre important de clichés. D'autres techniques de caractérisation auraient pu être envisagées, en particulier la diffraction des rayons X. En effet, les deux structures O1 et O2 peuvent se discriminer par l'intensité des taches 021 et 200, qui sont nettement plus intenses pour la phase O1 [122]. Cependant, les intensités relatives de ces taches restent assez faible, ce qui implique d'acquérir des diagrammes DRX de grande résolution. De plus, en cas d'obtention d'un mélange O1 + O2, il risque d'être difficile de discriminer les deux phases et d'ainsi omettre la présence de la phase O2.

#### IV.1.4.3 Désorientation de la phase O

L'analyse des clichés de diffraction des phases O et BCC selon l'axe de zone  $\langle 110 \rangle_\beta$  a permis de mettre en évidence la relation d'orientation  $\{440\}_O \parallel \{1-12\}_\beta$  et  $\langle 001 \rangle_O \parallel \langle 110 \rangle_\beta$  (trait pointillé orange sur la figure IV.22). De plus, le cliché de diffraction de la figure IV.22 permet aussi de mesurer la désorientation entre les directions  $\langle 400 \rangle_O$  (trait cyan) et  $\langle 002 \rangle_\beta$  (trait rouge) (idem pour les directions  $\langle 040 \rangle_O$  et  $\langle 1-10 \rangle_\beta$ ), qui est d'environ 3° [12]. Ce résultat est en accord avec la littérature, où Bendersky *et. al* [131] trouvent également une valeur de la désorientation de 3,1°. Cette désorientation s'explique car elle permet une minimisation de l'énergie élastique à l'interface matrice/précipité [131]. La minimisation de l'énergie élastique est d'ailleurs la force motrice de la croissance des précipités de phase O [131] et permet d'expliquer leur morphologie sous forme de plaquettes dans le volume [12]. Enfin, l'écart entre les taches 110<sub>0</sub> (situées sur le cercle blanc) et les taches 020<sub>0</sub> (extérieures au cercle) caractérise le cisaillement de la maille qui mène à la structure orthorhombique à partir de la phase  $\beta$  [131].

L'étude de la désorientation entre les phases BCC et O dans nos alliages est illustrée sur la figure IV.23. La mesure de l'angle entre les directions  $\langle 400 \rangle_O$  (trait cyan) et  $\langle 002 \rangle_\beta$  (trait rouge) dans l'alliage Ta15 (figure IV.23a) donne une valeur d'environ 3°. De plus, les taches 020<sub>0</sub> sont toujours situées à l'extérieur du cercle défini par les taches 110<sub>0</sub>. On retrouve donc dans cet alliage les résultats obtenus précédemment. En revanche, dans l'alliage Ta25 (figure IV.23a), la mesure de l'angle entre les directions  $\langle 400 \rangle_O$  et  $\langle 002 \rangle_\beta$  donne cette fois un angle d'environ 5°. La désorientation entre les phases BCC et O est donc plus importante dans cet alliage. La conséquence de cette modification de l'angle de désorientation est que l'écart entre les taches 020<sub>0</sub> et 110<sub>0</sub> s'est réduit jusqu'à être quasiment nul, toutes les taches étant équidistantes. Concrètement cela correspond en fait à une structure hexagonale comme le souligne l'hexagone

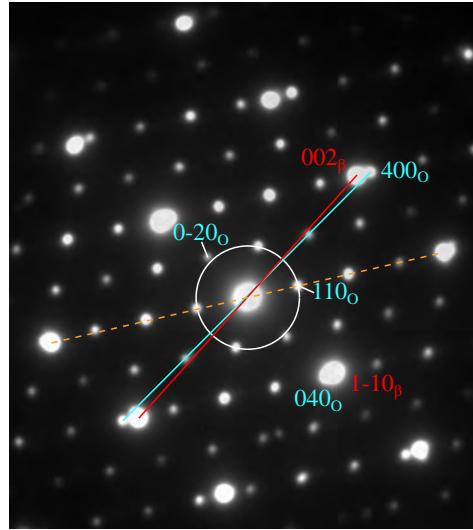
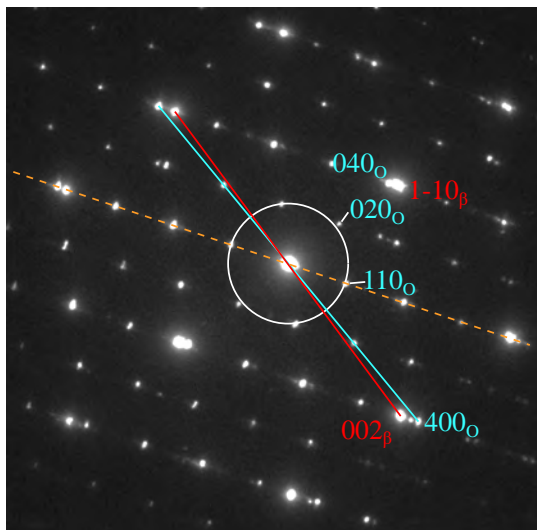
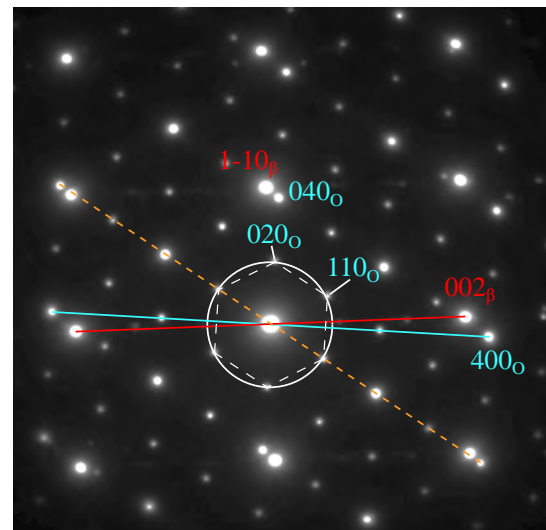


FIGURE IV.22 – Cliché de diffraction selon  $\langle 110 \rangle_\beta$  dans l'alliage de référence  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{151}$  après un recuit à  $800^\circ\text{C}/168\text{h}$ . L'angle obtenu entre la direction  $\langle 400 \rangle_0$  (trait cyan) et la direction  $\langle 002 \rangle_\beta$  (trait rouge) est d'environ  $3^\circ$ . Par ailleurs, les taches  $020_0$  se trouvent à l'extérieur du cercle défini par les taches  $110_0$  (cercle blanc) [12].



(a) Ta15– $800^\circ\text{C}$



(b) Ta25– $800^\circ\text{C}$

FIGURE IV.23 – Clichés de diffraction selon  $\langle 110 \rangle_\beta$  après un recuit à  $800^\circ\text{C}/168\text{h}$  pour les alliages, (a) Ta15, où la désorientation entre la direction  $\langle 400 \rangle_0$  (trait cyan) et la direction  $\langle 002 \rangle_\beta$  (trait rouge) est d'environ  $3^\circ$  et (b) Ta25 où la désorientation entre la direction  $\langle 400 \rangle_0$  (trait cyan) et la direction  $\langle 002 \rangle_\beta$  (trait rouge) est d'environ  $5^\circ$ . Les directions des plans  $\{440\}_O \parallel \{1-12\}_\beta$  est identifiée par le trait pointillé orange.

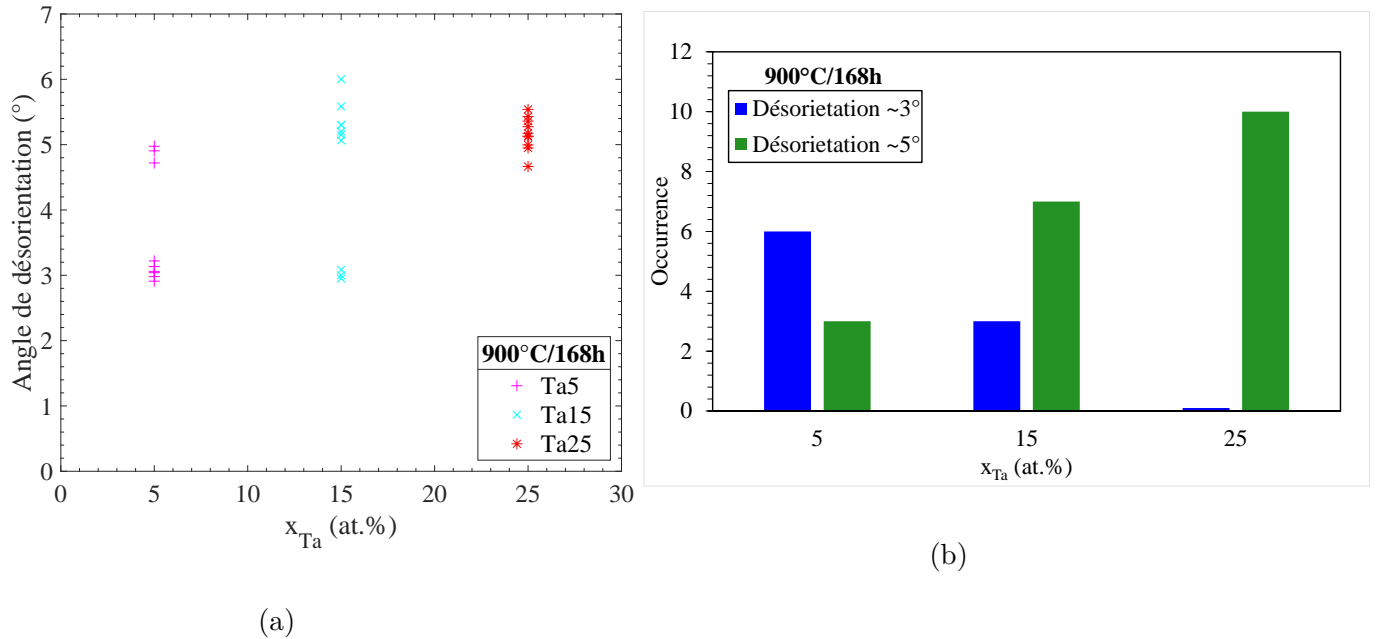


FIGURE IV.24 – (a) Distribution des angles de désorientation (°) entre les phase BCC et O en fonction de la teneur en tantale (at.%) et (b) Évolution de l'occurrence des angle de désorientation en fonction de la teneur en tantale (at.%), après des recuits à 900°C/168h

inscrit dans le cercle. Finalement, le cliché obtenu sur la figure IV.23b équivaut en fait à une structure hexagonale, qui possède en plus un ordre chimique, et correspond donc à une structure de type  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

Cette étude de la désorientation en fonction de la teneur en tantale a également été menée sur les alliages traités à 900°C et les résultats sont résumés sur la figure IV.24. La figure IV.24a présente la distribution des angles de désorientation mesurés en fonction de la teneur globale en tantale. Tout d'abord, on constate qu'on a bien deux valeurs de désorientation distinctes, d'environ 3° et 5°, confirmant les mesures réalisées après un recuit à 800°C. De plus, on constate une corrélation systématique entre l'angle de désorientation et la nature de la phase, à savoir qu'une désorientation de 3° est caractéristique de la structure orthorhombique de la phase O et une désorientation de 5° de la structure hexagonale de la phase  $\alpha_2$ . Par ailleurs, même si une certaine dispersion peut être observée, on remarque qu'il n'y a pas une évolution continue de l'angle de désorientation mais plutôt une dispersion autour des deux valeurs discrètes de 3° et 5°. Enfin, si l'on s'intéresse à l'évolution de la fraction des deux familles de désorientation (sur une population de 10 précipités) en fonction de la teneur en tantale (figure IV.24b), on observe que l'augmentation de la teneur en tantale favorise les précipités de forte désorientation. Ainsi, on passe d'une coexistence 3° + 5°, où les désorientations de 3° sont majoritaires (Ta5), à un mélange 3° + 5° avec un rapport inversé (Ta15) et enfin exclusivement des désorientations de 5° (Ta25).

Si l'on recoupe ces analyses, on constate donc qu'à 900°C, on a une coexistence entre les phases O (caractérisées par une désorientation de 3°) et  $\alpha_2$  (caractérisées par une désorientation de 5°). De plus, la fraction de phase  $\alpha_2$  augmente avec la teneur globale en tantale jusqu'à être seule présente à 25 at.% de tantale. Par ailleurs, le cliché obtenu à 800°C sur l'alliage Ta25 (figure IV.23b) indique que la phase  $\alpha_2$  est aussi stable à 800°C et coexiste avec la phase O (clichés avec une désorientation de 3° obtenus mais non montrés). Malheureusement nous n'avons pas pu pousser suffisamment l'analyse jusqu'à obtenir une représentation statistique suffisante pour juger de l'évolution à cette température.

Il est difficile d'expliquer la transition d'une phase O vers une phase  $\alpha_2$  lorsque la teneur en tantale augmente. Qualitativement, l'ajout de tantale modifie la composition de la phase O, ce qui entraîne une modification de ses paramètres de maille, qui s'observe sur l'évolution des clichés de diffraction et des distances inter-réticulaire  $d_{020}^O$  et  $d_{110}^O$ . La maille se retrouve plus cisailée ce qui conduit à l'obtention d'une maille hexagonale caractéristique de la phase  $\alpha_2$ . Cette évolution des paramètres de maille entraîne une désorientation plus importante de la structure cristalline des précipités avec celle de la matrice  $\beta$ . À noter que cette transition entre une désorientation de 3° et une de 5° n'est pas continue mais bien discrète. Tout cela dans un objectif de minimisation de l'énergie élastique à l'interface matrice/précipité [131]. Le lien entre les paramètres de maille et l'énergie élastique peut être trouvé en annexe B. Cette transition entre les phases O et  $\alpha_2$  est de plus prédite et observée expérimentalement [132], appuyant nos observations.

Cette transformation peut être qualitativement comparée à la transformation martensitique dans les alliages  $\beta$ -Ti, et à l'obtention des martensites  $\alpha'$  hexagonale ou  $\alpha''$  orthorhombique, avec l'ordre chimique en moins. En effet, dans ces alliages, l'obtention de la martensite à partir de la phase  $\beta$  mère est due à une déformation du réseau cristallin, qui entraîne une modification des paramètres de maille [133]. Ainsi, la martensite  $\alpha''$  orthorhombique peut être vue comme une phase intermédiaire entre la phase  $\beta$  BCC et la martensite  $\alpha'$  hexagonale [134]. De plus, l'obtention d'une martensite  $\alpha'$  ou  $\alpha''$  est intimement liée à la composition chimique de la phase  $\beta$ , comme cela semble être le cas dans nos alliages Ti(Nb,Ta<sub>x</sub>)AlSi ( $x=5; 15; 25$  %at). En effet, la composition chimique va influencer le cisaillement de la maille ce qui modifie le type de martensite obtenu. Toutefois, les transformations martensitiques dans les alliages  $\beta$ -Ti sont purement displacives, mais il a été avancé que les transformations de phase  $B2 \rightarrow O/\alpha_2$  étaient de type mixte diffusive/displacive [135].

Suite à l'identification des phases O et  $\alpha_2$  on dispose des éléments nécessaires pour tenter de relier les structures des phases aux compositions chimiques dans l'alliage Ta15 à 900°C (figure IV.6b). Pour cela on réalise des analyses EBSD dont les résultats sont résumés sur la figure IV.25. On identifie bien les trois phases, BCC, O et  $\alpha_2$  et on constate donc que les précipités noirs (riche en Al + Ti) correspondent à la phase  $\alpha_2$  et les précipités gris (riche en Nb + Ta) correspondent à la phase O. Ainsi, il apparaît qu'une teneur minimale en élément bétagène doit être nécessaire pour conserver la structure O, en dessous de laquelle le cisaillement de la maille augmente menant à la structure  $\alpha_2$ . Par ailleurs on retrouve également les relations d'orientation  $\langle 011 \rangle_\beta // \langle 001 \rangle_O // \langle 0001 \rangle_{\alpha_2}$  obtenues au MET ainsi que les faibles désorientations entre les directions  $\langle 001 \rangle_\beta$ ,  $\langle 100 \rangle_O$  et  $\langle 11-20 \rangle_{\alpha_2}$ . On constate aussi que l'angle entre

les pôles  $\langle 100 \rangle_O$  et  $\langle 001 \rangle_\beta$  est plus faible qu'entre les pôles  $\langle 11-20 \rangle_{\alpha_2}$  et  $\langle 001 \rangle_\beta$ .

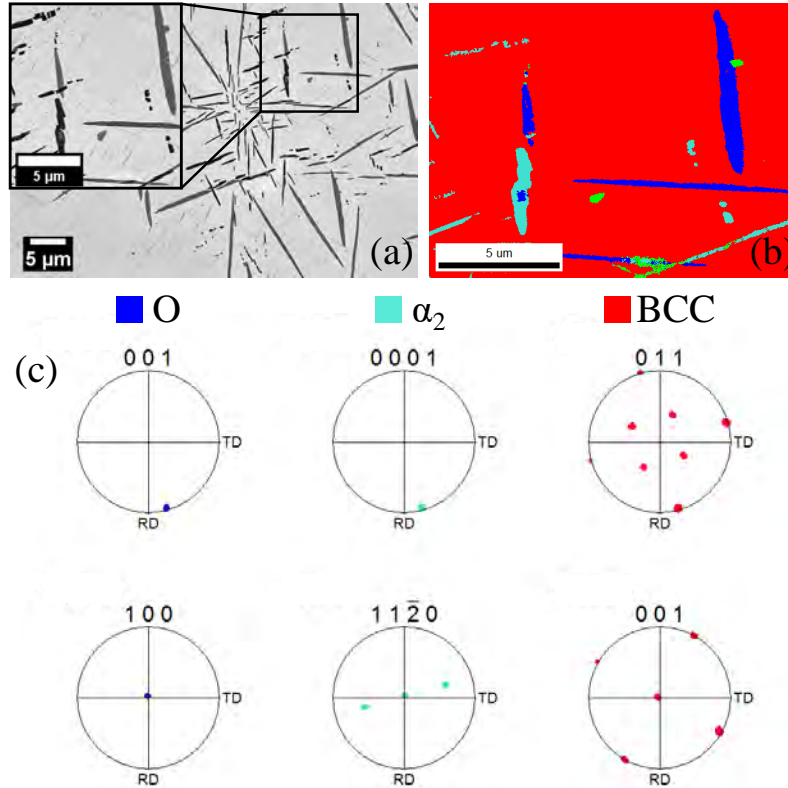


FIGURE IV.25 – Analyse EBSD réalisée sur l'alliage Ta15 après un recuit à 900°C, (a) Image MEB-BSE montrant les phases grise et noire, (b) cartographie de phase permettant l'identification des phases BCC (rouge), O (bleu),  $\alpha_2$  (cyan) ainsi que des siliciures  $(\text{Ti,Nb,Ta})_5(\text{Al,Si})_3$  et (c) figures de pôle permettant de retrouver les relations d'orientation,  $\langle 011 \rangle_\beta \parallel \langle 001 \rangle_O \parallel \langle 0001 \rangle_{\alpha_2}$  ainsi que la légère désorientation entre  $\langle 001 \rangle_\beta$ ,  $\langle 100 \rangle_O$  et  $\langle 11-20 \rangle_{\alpha_2}$ .

L'étude de la désorientation des aiguilles orthorhombique dans les alliages  $\text{Ti}(\text{Nb,Ta}_x)\text{AlSi}$  ( $x=5; 15; 25 \text{ \%at}$ ) a donc révélé l'existence de deux familles de précipités, une faiblement désorientée ( $3^\circ$ ) et l'autre fortement désorientée ( $5^\circ$ ). Cette dernière correspond en fait à une structure hexagonale ordonnée  $\alpha_2$  qui peut coexister avec la phase O. De plus, il a été mis en évidence que l'augmentation de la concentration globale en tantale augmente la proportion de la phase  $\alpha_2$  jusqu'à être seule présente dans l'alliage Ta25 à 900°C. Cette évolution de la désorientation est liée à une modification du paramètre de maille, induite par la modification de la chimie des précipités. Ceux-ci s'appauvrissent en éléments bétagènes et s'enrichissent en titane, ce qui accroît le cisaillement de la maille et entraîne la précipitation de la phase  $\alpha_2$  plutôt que celle de la phase O. Finalement, si on revient sur les hypothèses formulées dans le chapitre III.4.3 sur l'effet du tantale sur la précipitation de la phase O, il apparaît que l'hypothèse qui avançait l'existence d'une nouvelle était la plus proche de la réalité.

## Résumé de l'effet du tantale sur la phase O

Concernant l'effet du tantale sur la phase O, il est donc apparu que son ajout ne modifie pas fondamentalement sa structure puisque l'on retrouve les relations d'orientation et la désorientation avec la phase BCC classiquement observées dans ces alliages. Toutefois, celui-ci pourrait jouer sur la mise en ordre de la phase O en augmentant sa température de transition d'ordre, qui se situerait autour de 800°C. Cela mène à une coexistence O1 + O2 à 800°C, avec une phase O1 majoritaire et une fraction de phase O2 qui augmente avec la teneur en tantale. Puis à 900°C seule la structure haute température O1 est stable, quelle que soit la teneur en tantale. L'ajout de tantale tend principalement à favoriser la précipitation de la phase  $\alpha_2$  au détriment de la phase O, suite à une modification des paramètres de maille de la phase O. Ce changement de paramètres de maille est dû à une modification de la composition chimique des précipités O qui accentue le cisaillement de la maille. Cela se caractérise par une désorientation plus importante des précipités par rapport à la matrice afin de minimiser l'énergie élastique. Finalement, après l'identification des phases O et  $\alpha_2$  au MET, on a été en mesure de relier ces structures aux compositions chimiques par analyse EBSD dans l'alliage Ta15, révélant que les précipités riches en Nb + Ta (phase grise) correspondaient à la phase O et ceux riches en Al + Ti (phase noire) correspondaient à la phase  $\alpha_2$ .

## Résumé des équilibres et des transitions de phases

Finalement, si l'on résume l'effet du tantale sur les transitions de phases sur les intervalles 5 at.%–25 at.% de tantale et 800°C–950°C, on peut lister cinq phases en équilibre, BCC, O,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al,  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> et  $\zeta$ -(Ti,Nb,Ta)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>. Les siliciures  $\zeta$  et  $\delta$  sont formés à haute température lors de l'homogénéisation à 1425°C puis ne sont pas affectés par des traitements thermiques inférieurs à 900°C. Ce n'est qu'à partir de 950°C que les siliciures  $\delta$  vont croître fortement, indiquant que la limite basse de leur domaine de stabilité se trouve entre ces deux dernières températures. La phase BCC, elle, subit une transition d'ordre atypique, avec la phase ordonnée B2 présente à haute température (900°C), sur l'intervalle 5 at.%–15 at.% de tantale, et la phase désordonnée A2 à plus basse température (800°C), sur tout l'intervalle 0 at.%–25 at.% de tantale. De plus, le tantale stabilise fortement la phase BCC, à mesure que sa teneur globale et que la température augmentent. Il accentue également la ségrégation chimique dans les précipités avec une proportion de Ta + Nb qui diminue fortement et une fraction de Ti qui augmente d'autant plus. Enfin, en dessous de 950°C, la phase BCC se décompose en une phase O et/ou une phase  $\alpha_2$ . À 900°C, l'augmentation de la teneur globale en tantale entraîne l'augmentation de la fraction de phase  $\alpha_2$ , qui passe de minoritaire à 5 at.% à exclusive à 25 at.%. L'évolution de ces deux phases à 800°C n'a pas pu être évaluée, toutefois les premiers résultats semblent indiquer qu'elles coexistent dans l'alliage Ta25. En fin de compte, le moteur des différentes évolutions observées, s'avère être la propension du tantale à accentuer la ségrégation des éléments Ta et Nb dans la matrice d'une part, et Ti dans les précipités de l'autre. Cette forte diminution des éléments Nb et Ta dans les précipités d'un côté, couplée à la forte augmentation du titane de l'autre, impacte ensuite la transition d'ordre/désordre de la phase BCC et tend à

privilégier la précipitation de la phase  $\alpha_2$  au détriment de la phase O. Finalement, l'ensemble de nos observations microstructurales peut être résumées sur un diagramme pseudo-binaire TiAlSiNb $_{1-x}$ -Ta $_x$  (figure IV.26) dessinant les différents domaines de stabilité ainsi que leurs limites. Le manque de résultats expérimentaux autour de 950°C pour les teneurs intermédiaires en Ta (entre 5 at.% et 15% at.%) ne permet pas de définir correctement le passage d'un domaine triphasé ( $\beta + O + \alpha_2$ ) au domaine monophasé  $\beta$  à haute températures. Sur la base des observations faites sur l'alliage Ta25 pour les différentes températures, l'hypothèse a été faite pour des teneur intermédiaires en tantale, que la phase O disparaît en premier au chauffage donnant lieu à un domaine biphasé  $\beta + \alpha_2$ .

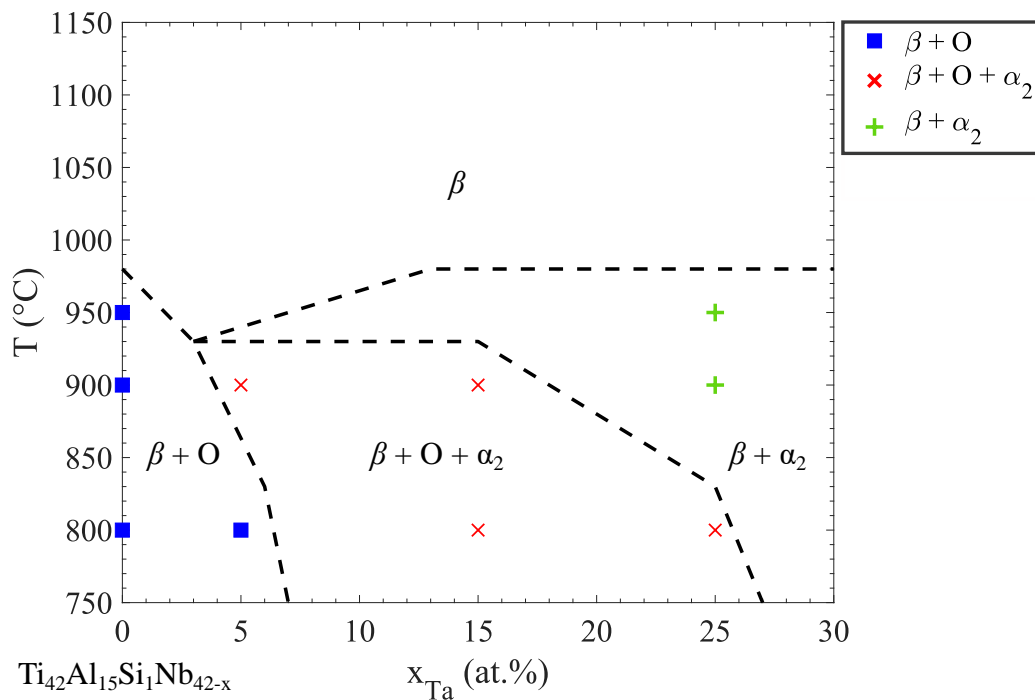


FIGURE IV.26 – Diagramme pseudo-binaire du système Ti $_{42}$ Al $_{15}$ Si $_1$ Nb $_{42-x}$ -Ta $_x$ . Les observations expérimentales sont reportées par les différents symboles. Une incertitude porte sur l'étendue du domaine  $\beta + \alpha_2$  aux plus faibles teneurs en tantale.

## IV.2 Évaluation des propriétés mécaniques des alliages Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta)

### IV.2.1 Résultats de dureté et de compression

Suite à l'étude de la microstructure des alliages Ti(Nb,Ta $_x$ )AlSi ( $x=5; 15; 25$  %at) et Ti(Nb,Mo $_5$ )AlSi, leurs propriétés mécaniques sont également évaluées, à commencer par la dureté Vickers. Son évolution en fonction du temps de maintien à 800°C est représentée sur

la figure IV.27. Toutes les courbes possèdent une évolution similaire, avec un pic de dureté compris entre 4h et 24h de maintien à 800°C, qui se stabilise ensuite dès 72h de traitement et évolue peu par la suite jusqu'à 168h de maintien. L'évolution de la dureté est à corroborer avec l'évolution de la fraction de phase O (figure IV.28) qui atteint rapidement un palier pour toute les nuances, après 24h de traitement thermique. Le pic de dureté observé est donc dû à une taille de précipités plus faible avant 24h de traitement, précipités qui vont ensuite coalescer jusqu'à atteindre une taille d'équilibre comme en témoigne le plateau de fraction de phase.

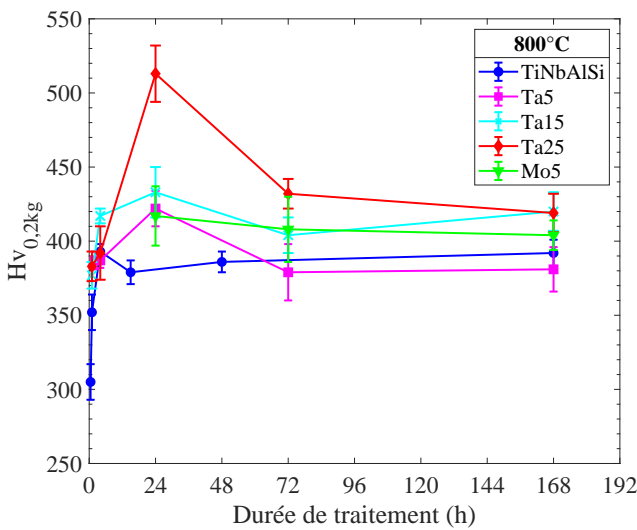


FIGURE IV.27 – Évolution de la dureté Vickers, avec une charge de 200 g, en fonction de la durée du traitement thermique à 800°C

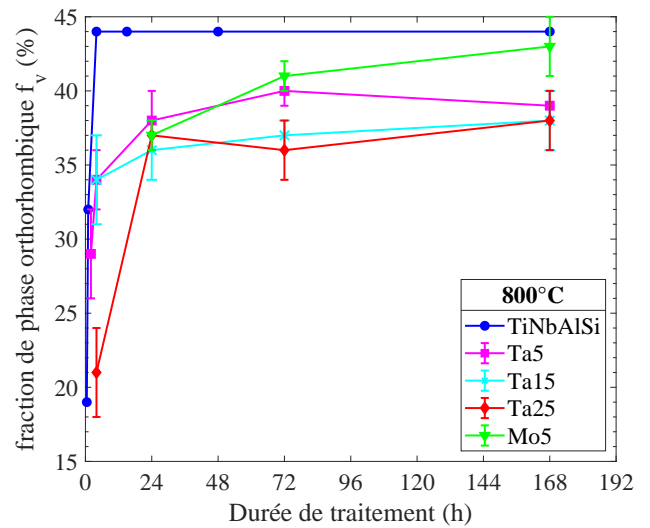


FIGURE IV.28 – Évolution de la fraction de phase orthorhombique, mesurée par analyse d'image, en fonction de la durée du traitement thermique à 800°C

On constate que les alliages  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Mo}_5)\text{AlSi}$  et  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Ta}_5)\text{AlSi}$  possèdent des valeurs de dureté très proches de l'alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  à l'équilibre. Tandis que des augmentations successives à 15 at.% puis 25 at.% de tantale augmentent la dureté Vickers, bien que celle-ci reste du même ordre de grandeur. À noter que les différences de dureté sont observées alors que les fractions de phase O de tous ces alliages sont sensiblement les mêmes.

Les alliages, homogénéisés à 1425°C/40h puis recuits à 800°C/168h, ont ensuite été testés en compression à l'aide d'une machine GLEEBLE, à la température ambiante (figure IV.29a) et à 800°C (figure IV.29b). Les tendances qualitativement observées en micro-dureté Vickers sont retrouvées en compression, avec une augmentation de la résistance mécanique assez nettement corrélée à l'augmentation de la teneur en tantale des alliages quelle que soit la température d'essai. De plus, on observe que l'ajout de 5 at.%, de tantale ou de molybdène, donne des résistances très proches de celles de l'alliage de référence  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$ .

À la température ambiante, tous les alliages possèdent un domaine élastique en compression s'étendant jusqu'aux alentours de 4%–5% de déformation et peuvent être déformés, à l'exception de l'alliage Ta25, sans rupture jusqu'à 7% de déformation. En effet, seul l'alliage Ta25 rompt



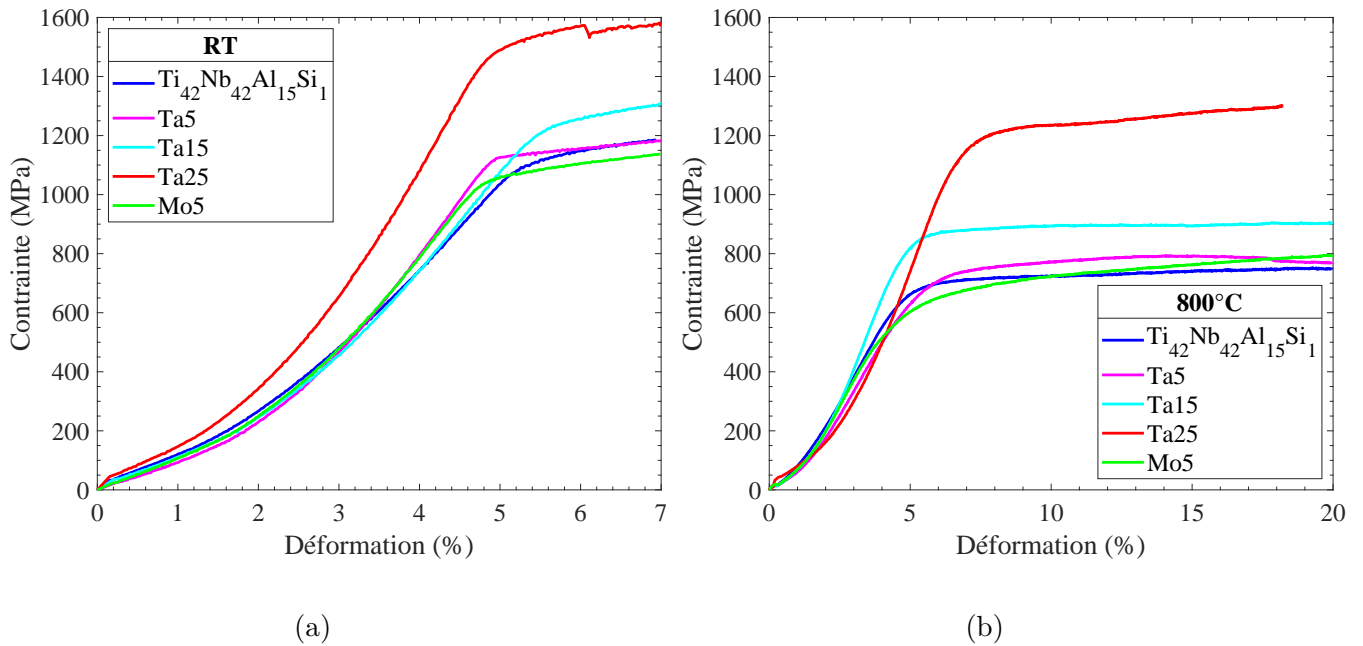


FIGURE IV.29 – Courbes contrainte–déformation obtenues en compression à l’aide d’une machine Gleeble, (a) à la température ambiante (RT) et (b) à 800°C, pour les alliages Ti(Nb,Ta<sub>x</sub>)AlSi ( $x=0$ ; 5; 15; 25 %at) et Ti(Nb,Mo<sub>5</sub>)AlSi homogénéisé à 1425°C/40h puis recuit à 800°C/168h

à 6% de déformation, ayant ainsi un domaine plastique limité. Pour rappel, les essais à la température ambiante étaient arrêtés à 7% de déformation. De plus, tous les alliages présentent un certain écrouissage une fois dans le domaine plastique. Enfin, toutes les propriétés mécaniques extraites de ces essais sont résumées dans le tableau IV.3a, en particulier la limite d’élasticité  $R_{p0.2}$  qui suit les mêmes tendances que celles mentionnées auparavant. Néanmoins, on constate qu’une fois ramenées à leurs masses volumiques respectives, les limites d’élasticité spécifique des différents alliages sont du même ordre de grandeur.

De même à 800°C, la corrélation entre la résistance en compression et la teneur en tantale est conservée, avec toujours des comportements proches de l’alliage Ti<sub>42</sub>Nb<sub>42</sub>Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub> pour les alliages Ti<sub>42</sub>(Nb<sub>37</sub>, X<sub>5</sub>)Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub> (X= Ta, Mo). Les alliages possèdent un domaine élastique en compression allant jusqu’à 6%–7% de déformation et peuvent être déformés jusqu’à 20% sans rupture apparente. De plus, une fois dans le domaine plastique, tous les alliages, excepté l’alliage Mo<sub>5</sub>, semblent atteindre un régime quasi-permanent avec une contrainte qui reste constante, et ce jusqu’à 20% de déformation. Seul l’alliage Mo<sub>5</sub> fait montre d’un certain écrouissage au cours de l’essai. Enfin, les propriétés en compression à 800°C sont également résumées dans le tableau IV.3b, avec notamment la limite d’élasticité qui augmente avec la teneur en tantale. Pareillement, une fois rapportées à leur masse volumique, les limites d’élasticité spécifique sont du même ordre de grandeur pour tous les alliages.

TABLE IV.3 – Résumé des propriétés en compression, limite d'élasticité ( $R_{p0.2}$ ), contrainte maximale ( $R_{max}$ ), déformation à rupture ( $\varepsilon_f$ ) et limite spécifique ( $R_{spec}$ ), d'alliages Ti(Nb,Ta<sub>x</sub>)AlSi ( $x=0; 5; 15; 25$  %at) et Ti(Nb,Mo<sub>5</sub>)AlSi traités à 1425°C/24h puis 800°C/168h, (a) à température ambiante (TA) et (b) à 800°C.

(a)					
Alliages	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	TA			
		$R_{p0.2}$ (MPa)	$R_{max}$ (MPa)	$\varepsilon_f$ (%)	$R_{spec}$ (MPa.cm <sup>3</sup> /g)
TiNbAlSi	5,94	1082	1186	>7	182
Ta5	6.90	1130	1280	>10	164
Ta15	7.25	1224	1325	>7	169
Ta25	8.26	1488	1582	6	180
Mo5	6.16	1027	1132	>7	167

(b)					
Alliages	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	800°C			
		$R_{p0.2}$ (MPa)	$R_{max}$ (MPa)	$\varepsilon_f$ (%)	$R_{spec}$ (MPa.cm <sup>3</sup> /g)
TiNbAlSi	5,94	686	731	>20	116
Ta5	6.90	720	794	>20	104
Ta15	7.25	853	888	>20	123
Ta25	8.26	1094	1126	>20	132
Mo5	6.16	636	796	>20	103

## IV.2.2 Lien entre les propriétés mécaniques et la microstructure des alliages

Au vu des résultats obtenus, il semble exister un lien entre la résistance en compression, tant à la température ambiante qu'à 800°C, et la teneur en tantale. En effet, il apparaît qu'une augmentation de la teneur en tantale augmente significativement la résistance mécanique et notamment la limite d'élasticité. Pour tenter d'expliquer ce durcissement plusieurs phénomènes peuvent être envisagés.

Une première source de durcissement est un durcissement par solution solide, induit par l'augmentation de la teneur en tantale. Cette source de durcissement est très probablement à l'œuvre, mais n'est sûrement pas suffisante pour entièrement expliquer les écarts observés. En effet, le faible écart de résistance entre l'alliage Ti<sub>42</sub>Nb<sub>42</sub>Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub> et l'alliage Ti<sub>42</sub>(Nb<sub>37</sub>, Ta<sub>5</sub>)Al<sub>15</sub>Si<sub>1</sub>, semble indiquer que l'apport du durcissement par solution solide reste assez limité. Cela peut être dû à l'absence d'écart entre les rayons atomiques, le niobium et le tantale ayant le même rayon de 146 pm.

Par ailleurs, la fraction de phase O est sensiblement la même pour tous les alliages (figure IV.28), tout comme la taille des précipités. De plus, la taille de grains est aussi sensiblement la même d'un alliage à l'autre. Enfin, les différents alliages ont subi les mêmes traitements thermiques en amont de la compression. Ainsi, on peut considérer que le durcissement structural induit par la phase O, le durcissement Hall-Petch et le durcissement par écrouissage sont quasi-identiques entre les alliages et ne permettent pas d'expliquer les différences observées.

Suite aux observations MET à 900°C (figure IV.13), il avait été envisagé qu'un durcissement par mise en ordre de la matrice, avec un niveau d'ordre qui augmente avec la teneur en tantale, pouvait être à l'origine des écarts obtenus. Toutefois, les observations faites ensuite à 800°C (figure IV.13) indiquent clairement que ce phénomène n'est pas à l'œuvre ici.

Ensuite, il avait été envisagé que les siliciures  $\delta$  pouvaient participer au durcissement structural, en servant de points d'accroche aux dislocations. Bien que participant probablement au durcissement, il semblerait toutefois que la fraction de siliciures soit sensiblement la même pour les différents alliages, ne permettant pas là non plus d'expliquer les différences de résistance mécanique. Par ailleurs, cette hypothèse devrait être vérifiée par l'observation en MET de l'épinglage des dislocations sur les siliciures sur des éprouvettes faiblement déformées plastiquement, ce qui n'a malheureusement pas pu être le cas faute de temps.

Une autre hypothèse serait que le niveau d'ordre de la phase O impacte les propriétés mécaniques. Ainsi, la précipitation de la phase la plus ordonnée O2 permettrait d'obtenir des propriétés mécaniques plus importantes qu'avec la précipitation de la phase O1. Or, il semblerait que le tantale augmente la température de transition d'ordre de la phase O. Ainsi la proportion de précipités O2 augmenterait avec la teneur en tantale (bien que ceci n'ait pas pu être quantifié) entraînant également une augmentation de la résistance mécanique. Ainsi, l'augmentation de la résistance mécanique avec la teneur en tantale s'expliquerait par une plus forte teneur en précipités de structure O2. Il a été avancé que la mise en ordre de la phase O pouvait jouer sur des propriétés comme la vitesse de fluage, la mobilité des atomes ou les modules élastiques [130]. Toutefois, aucune autre référence bibliographique cherchant à étayer, ou pouvant corroborer cette hypothèse n'a pu être trouvée.

Enfin, si l'on suppose que la phase  $\alpha_2$ , observée à 900°C, est aussi présente à 800°C (ce qui semble être le cas), et que sa proportion suit la même évolution, alors on pourrait relier l'augmentation de la résistance mécanique à l'augmentation de la fraction de phase  $\alpha_2$ . En suivant cette logique, une plus forte proportion de phase  $\alpha_2$  entraînerait une augmentation de la résistance mécanique. Toutefois, là aussi, il y a un manque de références bibliographiques pouvant appuyer cette hypothèse. Initialement, l'ajout de niobium aux alliages Ti<sub>3</sub>Al permettait d'obtenir un meilleur compromis de résistance mécanique et de ductilité [57, 58] grâce à la précipitation de la phase O. Cependant, nous n'avons pas relevé d'études qui se soient intéressées à une comparaison des propriétés mécaniques en fonction de la fraction des différentes phases. De plus, la phase  $\alpha_2$  obtenue dans les alliages quasi-équimolaires Ti<sub>2</sub>AlNb se présente sous forme de grains équiaxes et non pas de lamelles, ce qui change très certainement les propriétés mécaniques qui en découlent.

Il semble donc assez ardu de relier les propriétés mécaniques obtenues aux observations mi-

crostructurales. En effet, les modes de durcissement classiques, type Hall-Petch ou introduit par la fraction de phase ne permettent pas d'expliquer l'évolution observée en fonction de la teneur en tantale. Toutefois, d'autres hypothèses peuvent être avancées et constituent autant de pistes pouvant expliquer l'évolution des propriétés mécaniques. Ainsi, même si nos expériences actuelles ne suffisent pas à valider ces hypothèses, qui ne sont pas non plus référencées dans la littérature, des essais supplémentaires permettraient, éventuellement, de les confirmer ou infirmer.

## Résumé

Suite à la détermination des compositions d'alliages Ti(Nb,Ta<sub>x</sub>)AlSi ( $x=5; 15; 25$  %at) et Ti(Nb,Mo<sub>5</sub>)AlSi par l'étude des couples de diffusion, une analyse approfondie de la microstructure et une évaluation des propriétés mécaniques de ces alliages ont donc pu être menées. Les équilibres de phases mis en jeu impliquent les phases BCC, O,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al,  $\zeta$ -(Ti,Nb,X)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>, X=Mo, Ta, et  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>. Ces cinq phases restent en équilibre sur l'ensemble de la gamme de température 800°C–950°C, où principalement leurs fractions respectives évoluent. En effet, le tantale favorise la phase BCC et la stabilise jusqu'à plus basse température. Cela se traduit notamment par une diminution de la fraction de phase O/ $\alpha_2$  avec la température et avec la concentration en tantale. Cet effet bétagène est également caractérisé par une ségrégation de plus en plus forte du tantale dans la phase BCC quand la température augmente. Par ailleurs, l'addition de tantale modifie fortement la composition chimique des précipités, ceux-ci s'enrichissant en titane quand la teneur globale en tantale augmente, tandis que la concentration en éléments réfractaires Ta + Nb diminue en parallèle.

La phase BCC subit une mise en ordre atypique à 900°C, celle-ci se faisant lors du refroidissement, puisque la phase ordonnée est observée à plus haute température que la phase désordonnée obtenue à 800°C. De plus, elle n'est observée que sur un intervalle de composition restreint 5 at.%–15 at.%, la phase BCC restant désordonnée sinon. Il a été avancé que cette mise en ordre était induite par la diminution de la fraction de phase O, augmentant suffisamment la teneur en aluminium dans la matrice pour que celle-ci s'ordonne. De plus, l'étude de la densité des parois d'antiphase et de la taille des domaines ordonnés a révélé que la concentration en tantale dans la phase BCC semblait diminuer la température de transition d'ordre/désordre. Ainsi, lorsque cette concentration augmente avec la teneur globale en tantale, cela réduit suffisamment la température de transition de l'alliage Ta25 pour que la diffusion amenant à la mise en ordre n'ait pas le temps de se faire au refroidissement. Ce sont donc ces deux effets, réduction de la fraction de phase O (donc augmentation de la concentration en aluminium) et l'augmentation de la concentration en tantale, dans la phase BCC qui expliqueraient les transitions B2 → A2 observées.

La phase  $\delta$  a pu être formellement identifiée pour la première fois dans ce type d'alliage par analyse des clichés de diffraction au MET. Elle précipite à haute température, sans que des traitements inférieurs à 900°C n'affectent sa fraction de phase ou sa morphologie. À 950°C, la longueur des siliciures aciculaires va fortement croître, indiquant que la limite basse du domaine de stabilité des siliciures  $\delta$  se trouve entre 900°C et 950°C.

La phase orthorhombique est stable sur tout l'intervalle 800°C–900°C, avec notamment une fraction de phase qui diminue avec la température. À 800°C, la précipitation de la phase O évolue peu avec la teneur en tantale, celle-ci restant importante ( $\approx 40\%$ ) et fine. Tandis qu'à 900°C, la fraction de phase O chute drastiquement ( $\leq 20\%$ ) lors de l'ajout de tantale, et diminue ensuite avec la teneur globale en tantale. L'ajout de tantale, bien que ne changeant pas les caractéristiques de la phase O comme sa morphologie, ses variants ou ses relations d'orientation entraîne plusieurs modifications. Un premier effet du tantale sur la phase orthorhombique

semblerait être son impact sur la transition d'ordre  $O1 \rightarrow O2$ , avec une augmentation de la température de transition avec la teneur en tantale, celle-ci se trouvant autour de  $800^\circ\text{C}$ . En effet, à  $900^\circ\text{C}$ , seule la structure haute température  $O1$  est observée alors qu'à  $800^\circ\text{C}$ , un mélange  $O1 + O2$  serait obtenu, où la phase  $O1$  reste majoritaire mais la fraction de phase  $O2$  augmenterait sensiblement avec la concentration de tantale. L'effet principal du tantale semble être l'apparition d'une phase  $\alpha_2$  lorsque la teneur globale en tantale augmente, avec la stabilisation de cette dernière au détriment de la phase  $O$ . Cette évolution des phases stables trouve son origine dans la modification de la composition chimique des précipités. Elle est caractérisée par une modification des paramètres de maille et une augmentation du cisaillement de la maille, ce qui mène à l'obtention de la phase  $\alpha_2$ . Ce changement de paramètres de maille est caractérisé par une désorientation plus importante par rapport à la phase BCC des précipités  $\alpha_2$  que les précipités  $O$ , ceci afin de minimiser l'énergie élastique à l'interface matrice/précipité.

Concernant les propriétés mécaniques de ces alliages, on observe une nette augmentation de la résistance mécanique en compression, à la température ambiante et à  $800^\circ\text{C}$ , avec la teneur en tantale. En particulier, la limite d'élasticité augmente fortement, passant de  $1082\text{ MPa}$  à  $1488\text{ MPa}$  à la température ambiante, et de  $686\text{ MPa}$  à  $1094\text{ MPa}$  à  $800^\circ\text{C}$ , sans et avec  $25\text{ at.}\%$  de tantale respectivement. De plus, une certaine ductilité est obtenue pour tous les alliages, même à la température ambiante, sauf pour l'alliage  $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Ta}_{25})\text{AlSi}$  qui rompt vers  $6\%$  de déformation.

La taille de grains et la fraction de phase  $O$  étant quasi-similaires pour tous ces alliages, d'autres mécanismes de durcissement doivent être envisagés pour expliquer cette évolution. Un effet de durcissement par solution solide apporte très certainement un gain en résistance mécanique, toutefois celui-ci ne semble intervenir qu'au-delà de  $5\text{ at.}\%$ , et ne semble pas suffisant pour expliquer les écarts observés. L'effet de la mise en ordre de la phase  $O$  est aussi avancé pour tenter d'expliquer le durcissement apporté par l'ajout de tantale, en supposant qu'une plus grande fraction de phase  $O2$  apporterait un durcissement substantiel. Enfin, il est fortement probable que la fraction de phase  $\alpha_2$  augmente également avec la teneur globale en tantale à  $800^\circ\text{C}$ , ce qui mènerait à une augmentation de la résistance mécanique. Toutefois, les résultats obtenus ici ne suffisent pas à appuyer ces hypothèses, d'autres analyses étant nécessaires pour cela.

Finalement, cette étude microstructurale et mécanique d'alliages massifs vient compléter les observations réalisées lors de l'étude des couples de diffusion. Elle a permis de clarifier certaines hypothèses avancées, notamment celles concernant la température de transition d'ordre de la phase  $O$  et plus généralement sur l'effet du tantale. Toutefois, les résultats obtenus lors de cette étude ne permettent pas, a priori, de prédire l'effet couplé qu'aurait l'ajout simultané de tantale et de molybdène, notamment sur la précipitation de la phase  $O$ . Ainsi, la méthode d'analyse mise en place pour étudier les couples de diffusion a été adaptée afin de quantifier l'effet couplé de la concentration en tantale et en molybdène sur la précipitation de la phase  $O$ , notamment sa fraction de phase, via l'étude d'un multiplet de diffusion.

# V. Développement d'alliages Ti–Nb–Al–Si–X–Y (X, Y=Mo, Ta, V) à microstructure contrôlée BCC + O

Ce chapitre présente la méthode employée pour étudier et développer des alliages Ti–Nb–Al–Si–X–Y (X, Y=Mo, Ta, V) à microstructure contrôlée biphasée, cubique centrée (BCC) et présentant une phase orthorhombique (O) à l'aide d'un multiplet de diffusion. La géométrie utilisée pour l'assemblage donne accès à l'étude de six interfaces binaires et deux ternaires, permettant ainsi d'observer expérimentalement l'effet des éléments d'addition après traitement de diffusion à 1300°C et traitement de précipitation à 800°C. L'exploitation des mesures obtenues aux interfaces binaires permettent de retrouver les résultats obtenus sur les couples de diffusion (chapitre III), en particulier les coefficients de diffusion à 1300°C. Ces derniers ont servi ensuite à simuler la diffusion en 2-D dans la zone ternaire et ont permis de discuter de l'effet couplé de deux éléments d'addition dans les alliages Ti–Nb–Al–Si. L'effet couplé de deux éléments d'addition a également été observé sur la stabilité de la phase O, ainsi que sur l'étendue du domaine biphasé BCC + O à 800°C. La limite du domaine biphasé dans un diagramme pseudo-ternaire est ainsi déterminée et peut être comparée aux simulations thermodynamiques. Finalement, les résultats obtenus à 800°C rendent possibles, en adaptant la méthode de conception d'alliages développée pour les couples de diffusion, la détermination d'une composition d'alliage Ti–Nb–Al–Si–Ta–Mo avec une microstructure contrôlée BCC + O.

## Sommaire

---

<b>V.1 Étude du multiplet de diffusion . . . . .</b>	<b>112</b>
V.1.1 Analyse après traitement de diffusion . . . . .	112
V.1.2 Analyse après traitement de précipitation de l'interface ternaire Ta– Mo–Nb . . . . .	121
<b>V.2 Effet couplé du Ta et du Mo sur l'évolution et la stabilité de la       phase O à 800°C . . . . .</b>	<b>124</b>
<b>V.3 Effet de la température sur l'évolution et la stabilité de la phase       O et limite de la méthode d'analyse . . . . .</b>	<b>126</b>
<b>V.4 Développement et choix des compositions d'alliages . . . . .</b>	<b>127</b>

---

## Introduction

Il n'existe, à l'heure actuelle, que très peu d'études sur l'effet couplé de deux éléments d'addition dans les alliages BCC + O où seul l'effet couplé du molybdène avec le zirconium [68], le silicium [68] ou le fer [67, 136] ont été recensés. Ainsi, comme cela a été vu auparavant, l'ajout de molybdène seul, permet d'améliorer la résistance à la traction et au fluage par rapport à l'alliage ternaire [68, 66], tandis que l'ajout combiné de molybdène et de fer améliore encore la tenue au fluage mais réduit la résistance en traction par rapport à l'alliage quaternaire [66, 67]. Il n'est donc pas forcément évident, connaissant uniquement l'effet de deux éléments pris individuellement sur les propriétés microstructurales et mécaniques d'un alliage, de prédire l'effet couplé que ceux-ci engendreraient une fois combinés. Dans notre étude sur les couples de diffusion, nous avons mis en évidence qu'à 800°C, l'ajout de molybdène jusqu'à 5,5 at.%, de tantale jusqu'à 14 at.% et de vanadium jusqu'à 8 at.%, n'impactait pas négativement la précipitation de la phase O. Par ailleurs, on a également vu que l'ajout de tantale entraînait la précipitation d'une phase  $\alpha_2$  en équilibre avec la phase O pour les fortes teneurs en tantale. Cependant, il n'est pas possible par analyse d'image MEB de discriminer ces deux phases, par conséquent, on ne les distinguera pas dans ce chapitre et on assimilera les précipités à de la phase O. Afin de quantifier l'effet simultané de l'ajout de deux éléments substitués au niobium sur la précipitation et la stabilité de la phase O, l'assemblage d'un multiplet de diffusion a été réalisé et a permis d'étudier deux zones ternaires Ta-Mo-Nb et V-Mo-Nb, ainsi que les six zones binaires correspondantes. Toutefois, dans un souci de clarté, ce chapitre se focalisera sur l'étude de la zone ternaire Ta-Mo-Nb et des zones binaires correspondantes, la méthodologie mise en place pouvant être appliquée à l'interface V-Mo-Nb. L'étude de la zone Ta-Mo-Nb permet donc de quantifier l'effet couplé du molybdène et du tantale sur la stabilité de la phase O. Afin de discuter de cet effet combiné, le comportement en diffusion à 1300°C a été étudié au préalable. Les données extraites de l'analyse permettent également d'évaluer la limite du domaine biphasé BCC + O dans le diagramme pseudo-ternaire TiAlSiNb-Ta-Mo et de le comparer aux simulations thermodynamiques. Enfin, la méthode d'analyse mise en place rend également possible la conception d'alliages possédant une fraction de phase O optimale.

## V.1 Étude du multiplet de diffusion

### V.1.1 Analyse après traitement de diffusion

#### V.1.1.1 Les interfaces binaires Mo-Nb, Ta-Nb et Mo-Ta

La figure V.1 illustre les trois zones binaires, Mo-Nb, Ta-Nb et Mo-Ta respectivement, ainsi que les profils de concentration obtenus à l'interface de chacune d'entre elles après assemblage par HIP et traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h. On constate sur les différentes images MEB-BSE de la figure V.1 que les alliages sont bien monophasés BCC à 1300°C, avec la précipitation de quelques siliciures, toujours en faible quantité ( $\leq 1.5\%$ ). Les trois profils de concentrations illustrent bien que seuls les deux éléments cibles ont diffusé au cours du traite-



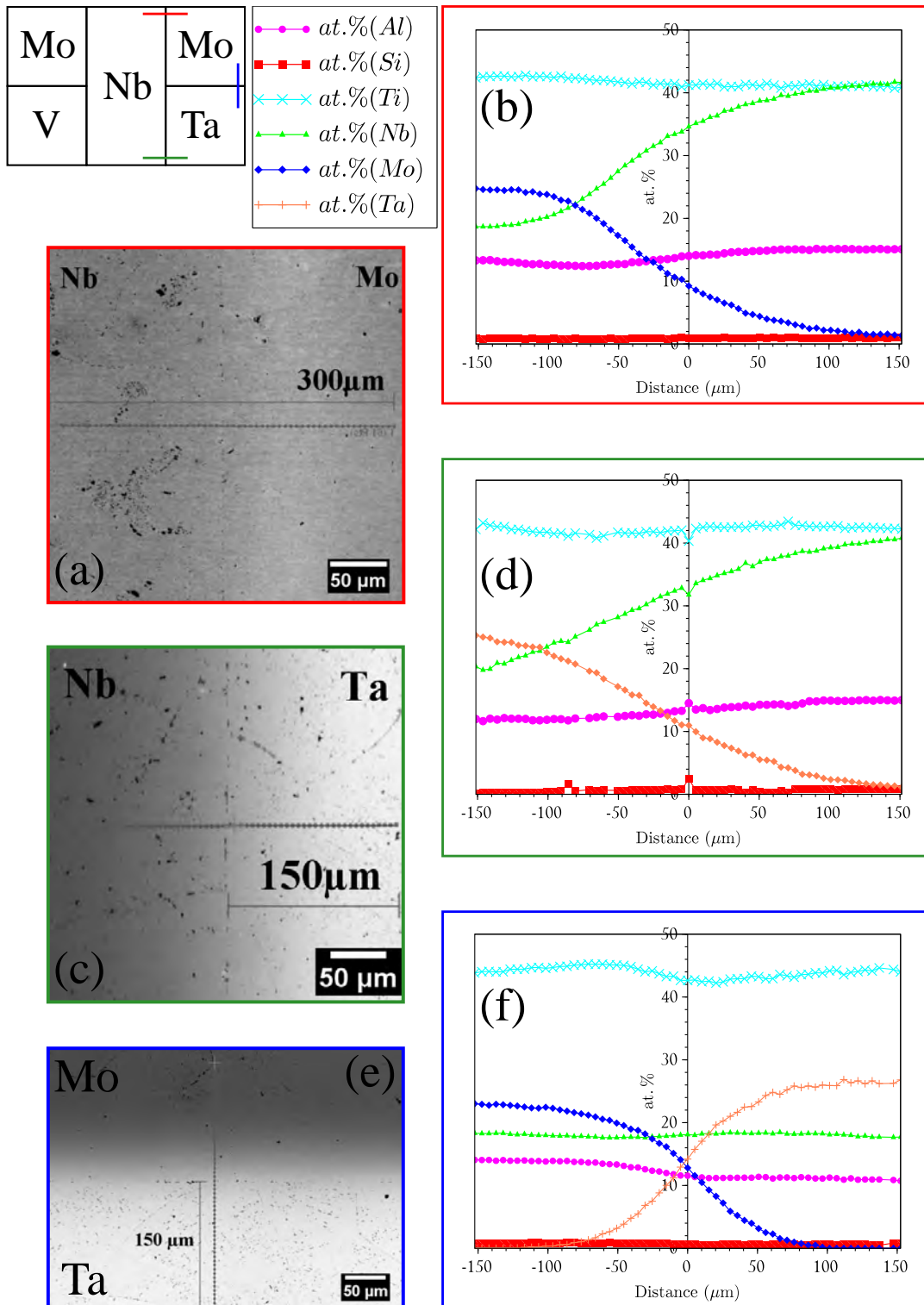


FIGURE V.1 – Observation des zones binaires après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h, (a) Image MEB-BSE de l'interface Mo/Nb et (b) Profil EDS correspondant, (c) Image MEB-BSE de l'interface Ta/Nb et (d) Profil EDS correspondant, (e) Image MEB-BSE de l'interface Ta/Mo et (f) Profil EDS correspondant.

ment, avec des gradients de diffusion qui s'étendent sur environ 300  $\mu\text{m}$ . De faibles gradients d'aluminium peuvent être observés, les alliages initiaux étant les mêmes que ceux utilisés pour les couples de diffusion. Par conséquent, les faibles fluctuations observées ne devraient pas être problématiques pour la suite de cette étude.

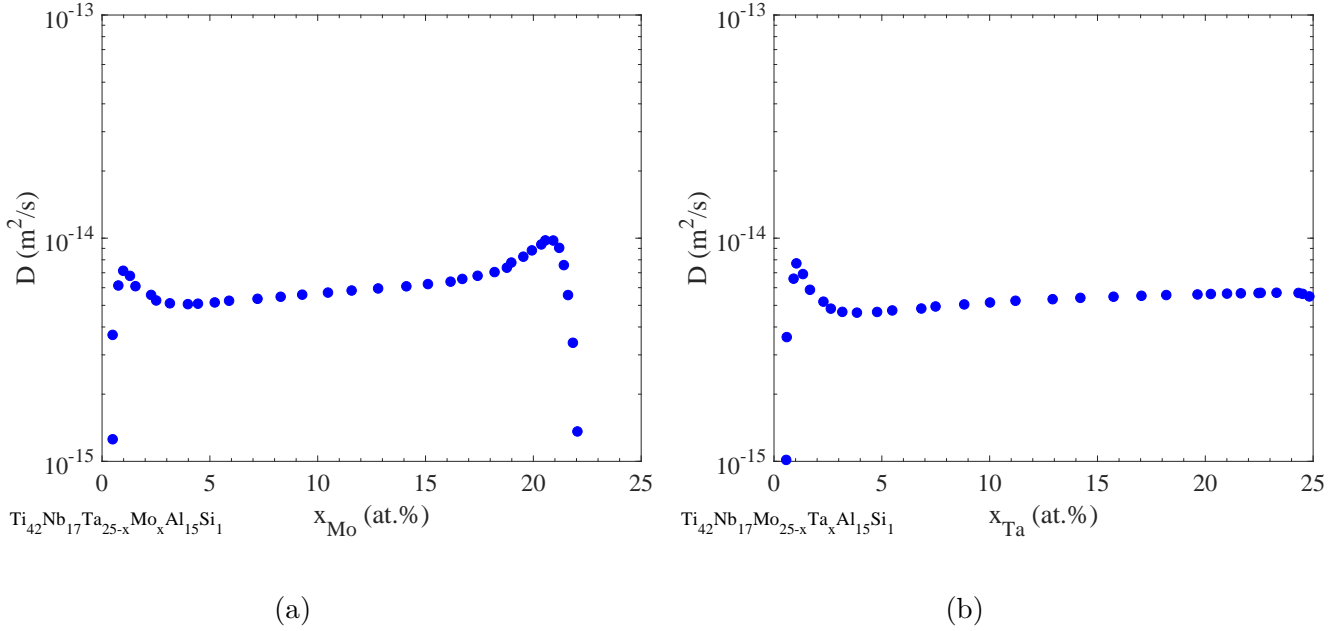


FIGURE V.2 – Coefficients de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) à  $1300^\circ\text{C}$ , en fonction de la concentration, déterminés par la méthode de Sauer-Freise (section II.2.1.2), (a)  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}(C)$  et (b)  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Mo}(C)$

L'exploitation des profils de diffusion permet ensuite de déterminer les coefficients de diffusion par la méthode de Sauer-Freise, comme cela est illustré sur la figure V.2. Seuls les coefficients intrinsèques  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}(C)$  et  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Mo}(C)$  sont représentés, les coefficients  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}(C)$  et  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Nb}(C)$  ayant déjà été déterminés lors de l'étude des couples de diffusion. Les résultats pour les zones binaires Ta-Nb et Mo-Nb sont néanmoins regroupés dans l'annexe C.1. On constate que  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}(C)$  et  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Mo}(C)$ , dépendent très peu de la concentration et sont extrêmement proches l'un de l'autre. Cette observation est cohérente avec l'allure des profils de diffusion (figure V.1.f) où aucun déplacement d'interface n'est observé par rapport à l'interface initiale.

Finalement, les coefficients de diffusion binaires dépendant peu de la concentration, ceux-ci seront considérés comme constants et les valeurs moyennes sont résumées dans le tableau V.1. Comme cela a été dit précédemment, les valeurs de  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}(C)$  et  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Mo}(C)$  sont voisines et très proches des valeurs  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}(C)$  et  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Nb}(C)$  déterminées lors de l'étude des couples de diffusion. Les résultats obtenus semblent donc cohérents et fiables.

L'étude des trois zones binaires révèle donc que les éléments cibles ont bien diffusé et permet de remonter aux coefficients d'interdiffusion, qui sont en accord avec ceux déterminés lors de l'étude des couples de diffusion. De plus, les deux nouveaux coefficients d'interdiffusion obtenus à l'interface Mo/Ta dépendent eux aussi faiblement de la concentration et sont quasi identiques,

Interface	$\tilde{D}$ (m <sup>2</sup> /s)	Abscisse du plan de Matano ( $\mu\text{m}$ )
Mo/Nb	$1,03.10^{-14}$	-18
Ta/Nb	$1,5.10^{-14}$	-19
Mo/Ta	$6,2.10^{-15}$	-5
Ta/Mo	$5,0.10^{-15}$	3

TABLE V.1 – Valeurs moyennes des coefficients de diffusion  $\tilde{D}$  (m<sup>2</sup>/s) et position du plan de Matano ( $\mu\text{m}$ ), pour chaque interface binaire du triplet Ta–Mo–Nb, à 1300°C.

résultats qui sont en accord avec la littérature [137, 138]. Toutefois, les valeurs diffèrent assez largement, Guillemot *et. al* trouvant des coefficients d’interdiffusion d’environ  $3.10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s à 1500°C [138]. On obtient donc une diffusion notablement plus rapide dans cet alliage multicomposé, bien qu’étant à plus basse température.

### V.1.1.2 L’interface ternaire Ta–Mo–Nb

#### V.1.1.2.a Résultats expérimentaux

La figure V.3, présente les résultats obtenus dans la zone ternaire Ta–Mo–Nb après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h. L’image MEB-BSE (figure V.3a) montre bien l’aspect monophasé de l’assemblage, avec toujours quelques siliciures qui précipitent, principalement dans la partie riche en tantale. La cartographie chimique (figure V.3b) rend également bien compte de la diffusion mutuelle des trois éléments les uns dans les autres. En particulier, la diffusion des trois espèces chimiques dans la zone ternaire le long d’un profil (ligne pointillée) est présentée sur la figure V.3c. On peut constater que les profils de molybdène et de tantale se croisent au niveau de leur interface initiale, suggérant qu’il n’y a pas eu de déplacement et donc que leur coefficient de diffusion sont très proches, comme cela a été observé dans la zone binaire Mo/Ta. De plus, on peut remarquer que pour ce profil, parallèle à l’interface initiale de niobium, la concentration en molybdène est supérieure à celle du tantale au niveau de leurs interfaces binaires respectives. C’est-à-dire que l’interface de niobium s’est déplacée plus rapidement dans le tantale que dans le molybdène et par conséquent que le coefficient  $\tilde{D}_{Nb \rightarrow Ta}$  est supérieur au coefficient  $\tilde{D}_{Nb \rightarrow Mo}$ . Ce constat est également en accord avec les observations faites dans les zones binaires correspondantes où l’on voit un déplacement plus important de l’interface Nb/Ta (figure V.1d) par rapport à l’interface Nb/Mo (figure V.1b)

La diffusion dans la zone ternaire Ta–Mo–Nb semble donc très proche de ce qui a été observé dans les différentes zones binaires correspondantes. Cette tendance est d’ailleurs confirmée pour chaque profil parallèle à l’interface initiale de niobium, comme cela est illustré en deux dimensions (2-D) sur la figure V.4.

Afin de quantifier l’impact de la diffusion binaire sur la diffusion dans la zone ternaire, celle-ci est simulée par différence finie 2-D. Pour cela, les coefficients de diffusion binaires, pris constants

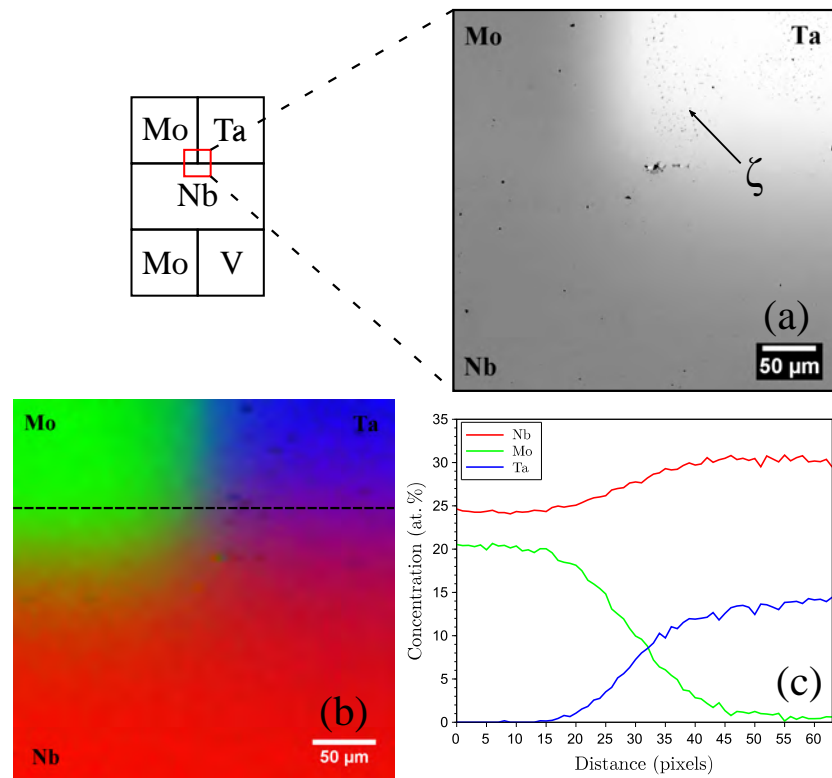


FIGURE V.3 – Observation de la zone ternaire Ta–Mo–Nb après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h, (a) Image MEB-BSE de l’interface Ta/Mo/Nb, (b) Cartographie EDS correspondante et (c) un profil EDS extrait le long de la ligne pointillée montrant la diffusion du Ta, Mo et Nb.

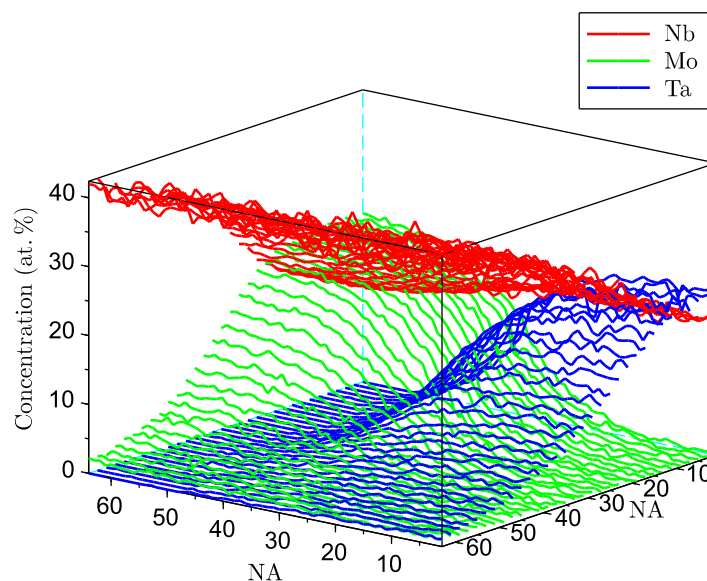


FIGURE V.4 – Multi-profil EDS de la zone ternaire Ta–Mo–Nb après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h. Les profils sont extraits perpendiculairement au gradient de niobium.

et indépendants de la concentration, déterminés auparavant, sont utilisés pour prédire les profils de concentration. Enfin, les résultats de simulation sont comparés aux mesures expérimentales afin de rendre compte de l'accord entre ceux-ci. La diffusion du molybdène dans le plan est présentée pour illustrer la démarche mise en place.

### V.1.1.2.b Modélisation 2-D de la diffusion

Pour modéliser la diffusion 2-D, l'équation de diffusion a été adaptée pour tenir compte de la diffusion du molybdène dans le niobium et dans le tantale selon l'équation V.1. Cette modélisation simple entraîne certaines hypothèses fortes, notamment que la diffusion selon  $x$  dépend uniquement de  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}(C)$  et celle selon  $y$  uniquement de  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}(C)$ , ce quel que soit le point du plan. De plus, il est supposé que les termes de diffusion croisée ne participent pas à la diffusion du molybdène.

$$\frac{\partial C_{Mo}}{\partial t} = \tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta} \frac{\partial^2 C_{Mo}}{\partial x^2} + \tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb} \frac{\partial^2 C_{Mo}}{\partial y^2} \quad (V.1)$$

Afin de résoudre l'équation V.1 par différences finies, celle-ci est discrétisée selon l'équation V.2. On constate ainsi qu'à un instant  $n$ , un point  $i, j$  du plan dépend uniquement de ses quatre voisins  $i + 1, j$ ;  $i - 1, j$ ;  $i, j + 1$  et  $i, j - 1$ .

$$\begin{aligned} -\frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}}{2}(C_{i+1,j}^{n+1} + C_{i-1,j}^{n+1}) - \frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}}{2}(C_{i,j+1}^{n+1} + C_{i,j-1}^{n+1}) + (1 + \tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta} + \tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb})C_{i,j}^{n+1} = \\ \frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}}{2}(C_{i+1,j}^n + C_{i-1,j}^n) + \frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}}{2}(C_{i,j+1}^n + C_{i,j-1}^n) - (1 + \tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta} + \tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb})C_{i,j}^n \end{aligned} \quad (V.2)$$

De plus, la diffusion sur les bords haut (diffusion binaire du Mo  $\rightarrow$  Ta) et gauche (diffusion binaire du Mo  $\rightarrow$  Nb) est modélisée par la diffusion 1-D selon les équations V.3 et V.4

$$\frac{\partial C_{Mo}}{\partial t} = \tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta} \frac{\partial^2 C_{Mo}}{\partial x^2} \quad (V.3)$$

$$\frac{\partial C_{Mo}}{\partial t} = \tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb} \frac{\partial^2 C_{Mo}}{\partial y^2} \quad (V.4)$$

Qui se discrétisent comme suit (équations V.5 et V.6). On constate ainsi que les deux bords haut et gauche sont indépendants des points intérieurs.

$$-\frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}^{n+1}}{2} C_{i+1,j=0}^{n+1} - \frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}^{n+1}}{2} C_{i-1,j=0}^{n+1} + (1 + \tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}) C_{i,j=0}^{n+1} =$$

$$\frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}^n}{2} C_{i+1,j=0}^n + \frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}^n}{2} C_{i-1,j=0}^n + (1 - \tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}) C_{i,j=0}^n \quad (V.5)$$

$$-\frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}^{n+1}}{2} C_{i=0,j+1}^{n+1} - \frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}^{n+1}}{2} C_{i=0,j-1}^{n+1} + (1 + \tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}) C_{i=0,j}^{n+1} =$$

$$\frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}^n}{2} C_{i=0,j+1}^n + \frac{\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}^n}{2} C_{i=0,j-1}^n + (1 - \tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}) C_{i=0,j}^n \quad (V.6)$$

Le schéma du problème à résoudre en 2-D sur les points intérieurs et les bords bas et droit du schéma est résumé sur la figure V.5. Sur les bords haut et gauche, le problème 1-D est simplifié en ne prenant en compte que la diffusion du molybdène dans le tantale et celle du molybdène dans le ni

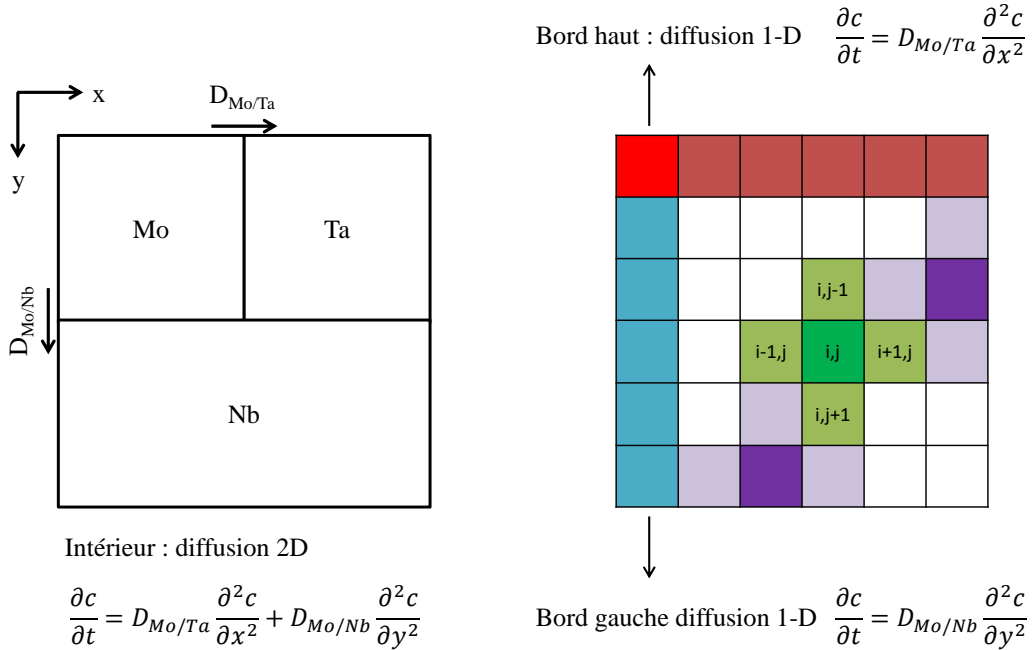


FIGURE V.5 – Schéma de la modélisation de la diffusion 2-D, la zone triple Ta-Mo-Nb (à gauche) est découpée en 64x64 éléments carrés (à droite). Le problème 2-D est résolu en chaque point intérieur  $i,j$  (vert foncé), qui dépend de leur quatre voisin immédiat  $i-1,j$ ;  $i+1,j$ ;  $i,j-1$ ;  $i,j+1$  (vert clair). Sur les bords haut (rouge) et gauche (bleu) le problème 1-D est résolu, et la diffusion sur ces bords ne dépend pas de l'intérieur. Enfin les points des bords droit et bas (violet foncé) dépendent de leurs trois voisins immédiats (violet clair).

Enfin, l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux issus des simulations est quantifié à l'aide de l'écart quadratique moyen (RMSE) tel qu'il a été défini dans la section II.2.1.2.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.6, où les cartographies des mesures EDS et des concentrations simulées sont représentées. On peut ainsi constater un bon accord qualitatif entre ces deux cartographies, les simulations reproduisant bien la diffusion du molybdène dans la zone ternaire.

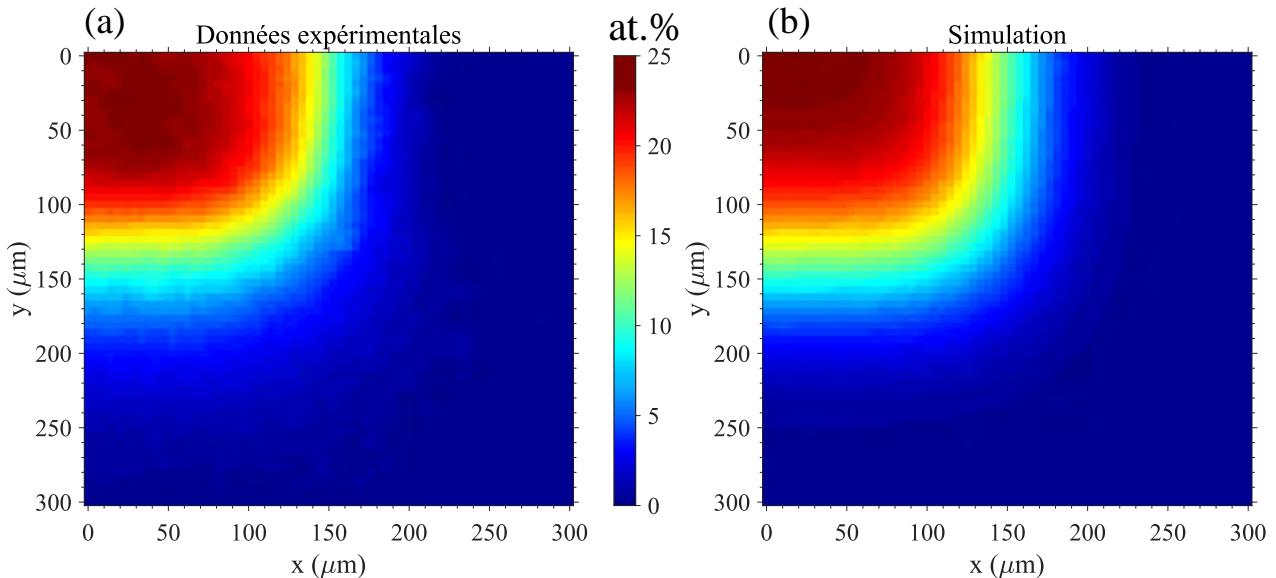


FIGURE V.6 – Diffusion du molybdène dans la zone ternaire Ta–Mo–Nb après traitement à 1300°C pendant 40h, (a) résultats des mesures EDS et (b) résultats de la simulation

L'estimation de l'écart entre les mesures expérimentales et les résultats de la simulation est présentée sur la figure V.7. Afin de quantifier l'erreur obtenue, l'écart quadratique moyen (RMSE) a été calculé en chaque point (figure V.7a) mais aussi en chaque ligne/colonne de la cartographie (figure V.7b). On peut ainsi remarquer que l'écart quadratique moyen, bien que globalement faible, peut localement être assez élevé, notamment au centre et dans une bande en haut à gauche de la cartographie. Toutefois, ces erreurs sont nuancées par un écart quadratique moyen en chaque ligne/colonne faible, et ce quel que soit le profil considéré. Ainsi, même si en un point des déviations plus importantes peuvent être trouvées, la diffusion du molybdène reste bien décrite par la simulation. Cela est confirmé sur les figures V.7c et V.7d, qui illustrent les différences entre les profils expérimentaux et simulés, là où l'écart est maximum. On constate que sur ces deux profils, la simulation reproduit correctement le profil de diffusion expérimental, et que les inexactitudes sont principalement localisées aux bords.

Finalement, la principale source d'erreur observée sur la figure V.7a, vient en grande partie des déviations obtenues lors de la modélisation 1-D des bords haut et gauche. Ces écarts obtenus lors de la simulation de la diffusion sur les bords sont ensuite répercutés sur la diffusion dans le plan, expliquant notamment les bandes d'erreur en haut et en bas à gauche. Enfin, plusieurs causes peuvent être avancées pour expliquer les différences constatées au centre de la cartographie. Tout d'abord, une mauvaise définition de l'interface dans les conditions initiales peut être à l'origine des déviations observées à la jonction ternaire, les résultats de simulations étant sensibles aux

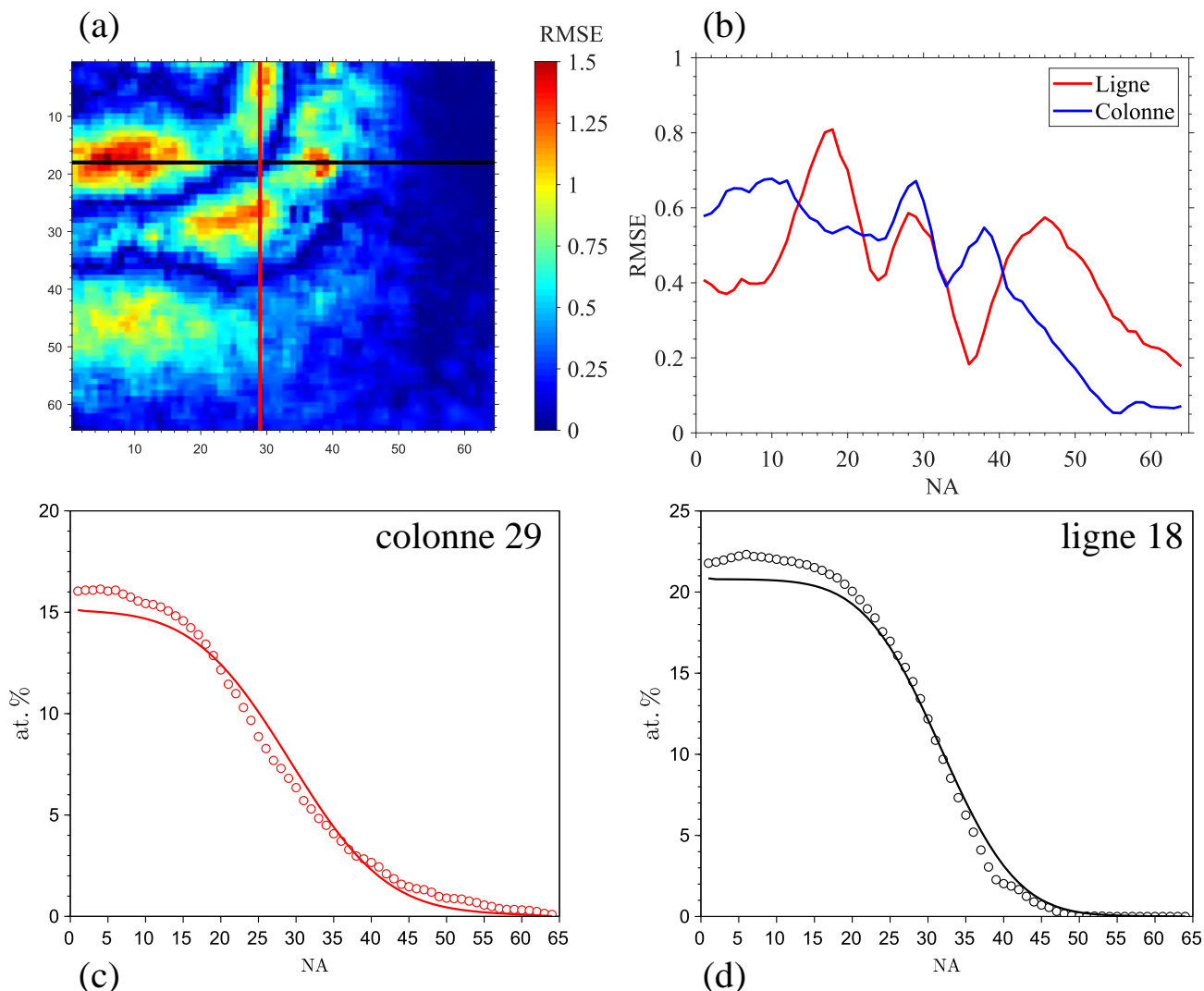


FIGURE V.7 – Comparaison des résultats de simulation aux mesures expérimentales, (a) cartographie de l'écart moyen quadratique en chaque point et (b) écart moyen quadratique pour chaque ligne (rouge) et chaque colonne (bleu). Comparaison des profils expérimentaux (cercles) et simulés (traits pleins), extraits de (c) la colonne 29 (rouge) et (d) de la ligne 18 (noire)

conditions initiales. Ensuite, les limites des hypothèses de la modélisation ont également pu être atteintes, notamment avec la non prise en compte de termes de diffusion croisée.

Les résultats obtenus pour la simulation 2-D de la diffusion du molybdène dans le niobium et le tantale, bien que se fondant sur un modèle simple, reproduisent de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, l'hypothèse de départ, à savoir que la diffusion dans la zone ternaire est semblable à ce qui avait été observé dans les zones binaires, semble valide. Les interactions ternaires sont donc négligeables par rapport aux interactions binaires pour la diffusion des trois éléments, niobium, tantale et molybdène. Cette observation est de plus



soutenue par le fait que les différents coefficients de diffusion mis en jeu dans la zone ternaire sont proches les uns des autres et dépendent peu de la concentration.

Les résultats obtenus sur le multiplet après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h sont donc en accord avec ce qui avait été observé préalablement sur les couples de diffusion. De plus, les résultats obtenus dans les zones binaires permettent de décrire correctement la diffusion dans la zone ternaire. Il apparaît notamment que la diffusion dans la zone ternaire Ta–Mo–Nb est gouvernée par les interactions binaires, les interactions ternaires étant négligeables.

### V.1.2 Analyse après traitement de précipitation de l'interface ternaire Ta–Mo–Nb

Après le premier traitement de diffusion à 1300°C, le multiplet a ensuite subi un traitement de précipitation à 800°C pendant 24h afin de faire apparaître la phase orthorhombique et d'ainsi pouvoir quantifier l'évolution de sa formation en fonction des concentrations de tantale et de molybdène. Pour ce faire, la méthode décrite dans la section II.2.1.4 a été utilisée et les résultats obtenus dans la zone ternaire Ta–Mo–Nb sont présentés sur la figure V.8. Le cliché V.8a permet d'observer sur une image MEB-BSE la limite du domaine biphasé BCC + O. La zone ternaire est ensuite décrite par les cartographies de la fraction de phase O (figure V.8b) et de concentrations chimiques (figure V.8c). On peut ainsi constater que la fraction de phase O est très élevée, dans les zones riches en niobium et riches en tantale, bien que légèrement plus faibles dans cette dernière. De plus, un domaine continu existe entre la zone riche en niobium et celle riche en tantale. Enfin, la zone riche en molybdène voit la fraction de phase O graduellement diminuée jusqu'à atteindre un domaine BCC monophasé. On peut aussi remarquer que la cartographie de la fraction de phase reproduit bien l'interface entre les domaines biphasé BCC + O et monophasé BCC. On retrouve donc à 800°C, comme à 1300°C, qualitativement les mêmes évolutions que celles observées sur les couples de diffusion.

Afin de quantifier plus précisément l'effet couplé du tantale et du molybdène sur l'évolution de la fraction de phase O, les lignes de niveau d'iso-fraction à 30% (en rouge), 35% (en noir) et 40% (en bleu) de phase O ont été déterminées. Ces lignes permettent de délimiter les domaines de la zone ternaire Ta–Mo–Nb où la fraction de phase O reste supérieure ou égale à ces valeurs. Il est ensuite possible de remonter aux concentrations chimiques correspondant à ces lignes de niveau et donc de déterminer l'ensemble des compositions délimitant les domaines à 30%, 35% et 40% de phase O. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure V.9.

On constate ainsi que la ligne à 30% de phase O (ligne rouge) est très proche de l'interface entre les domaines BCC et BCC + O. Cela signifie que, une fois passée une certaine teneur en molybdène, la fraction de phase O décroît très rapidement comme cela avait déjà été observé pour le couple Mo/Nb (voir section III.1.2). Par ailleurs, cela est confirmé sur les profils de concentration correspondant à la ligne de niveau à 30% présentés sur la figure V.9b. En effet, sur ces profils, quelles que soient les teneurs en niobium et en tantale, la concentration en molybdène reste à peu près constante et bornée à environ 5–6 at.%.

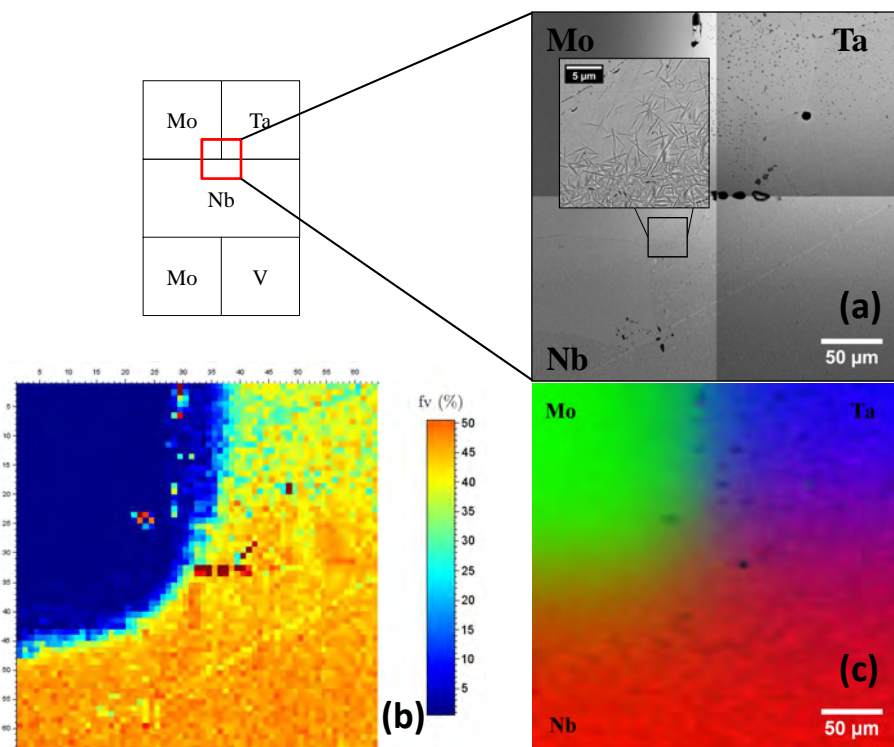


FIGURE V.8 – Observation de la zone ternaire Ta–Mo–Nb après traitement de précipitation à 800°C pendant 24h, (a) Image MEB-BSE de l'interface Ta–Mo–Nb montrant la limite du domaine biphasé, (b) cartographie de la fraction de phase orthorhombique et (c) cartographie EDS correspondante.

La ligne à 35% de phase O (ligne noire) est également très proche de l'interface BCC/BCC + O dans la partie riche en niobium mais s'étend un peu plus dans la partie riche en tantale. La concentration en molybdène reste bornée à 5–6 at.%, cependant elle influe, cette fois, sur la teneur en tantale comme cela est illustré sur la figure V.9c. Ainsi, pour garantir d'avoir 35% de phase O aux fortes teneurs de tantale ( $\geq 15$  at.%), il devient nécessaire de réduire la teneur en molybdène en dessous de 5 at.%.

Cette tendance se confirme et s'accroît pour la ligne à 40% de phase O (ligne bleue) pour laquelle la concentration en molybdène reste toujours bornée à 5–6 at.% pour des teneurs en tantale inférieures à 9–10 at.% (figure V.9d). Un ajout supplémentaire de tantale force ensuite à réduire la concentration en molybdène jusqu'à être quasi-nulle.

Finalement à l'aide de cette méthode, il est également possible d'estimer la limite du domaine biphasé BCC + O. Pour cela, la ligne de niveau à 5% de phase O, limite de résolution de la cartographie de fraction de phase O, a été déterminée et les concentrations correspondantes ont été extraites. Par ailleurs, l'étendue du domaine biphasé a aussi été déterminée par simulation thermodynamique à l'aide de la base de données ThermoCalc TCTI1. Les résultats expérimentaux et simulés sont représentés sur le diagramme pseudo-ternaire de la figure V.10. On peut noter un bon accord entre les deux jeux de données, ceux-ci ayant une tendance globale similaire

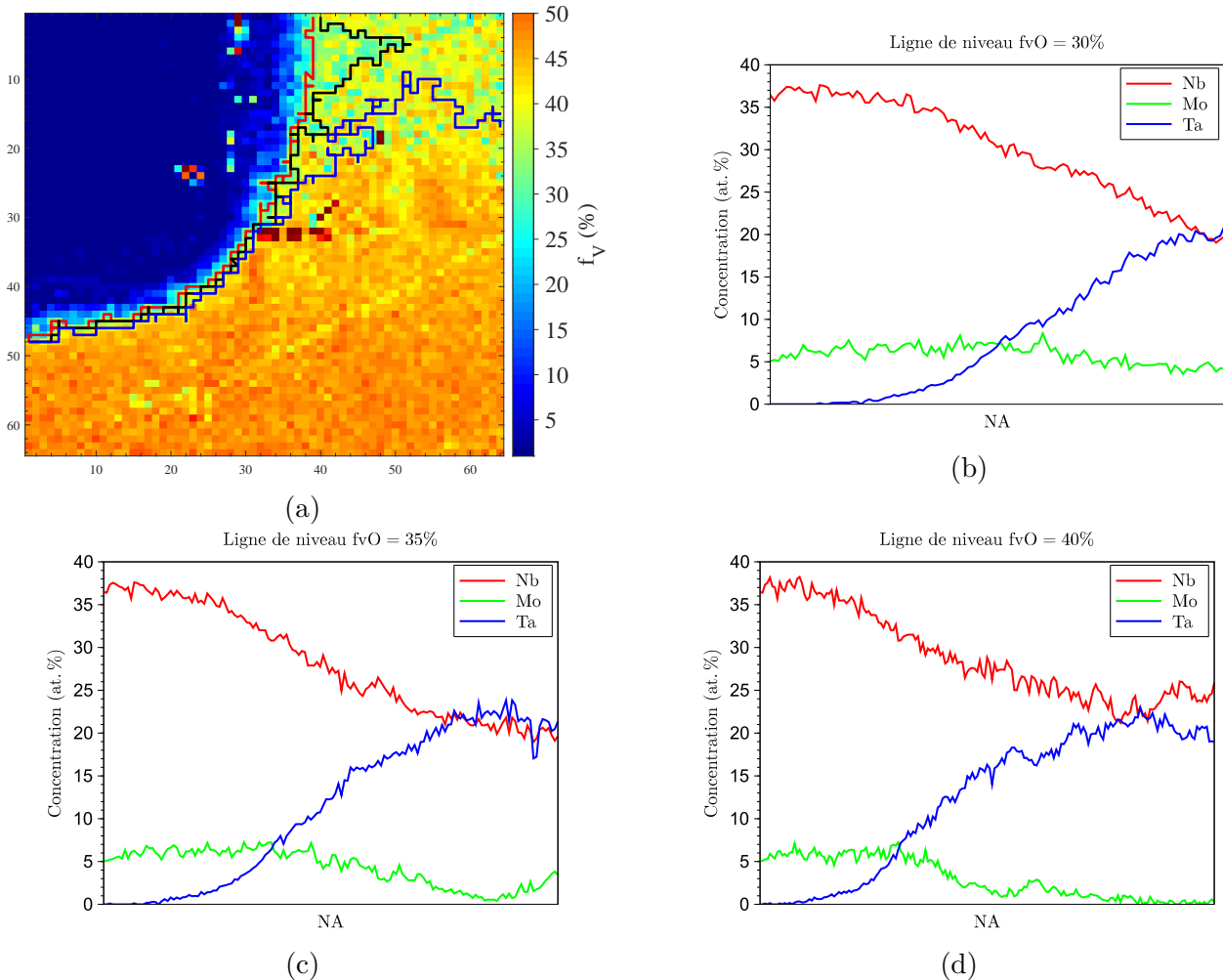


FIGURE V.9 – Zone ternaire Ta–Mo–Nb après traitement de précipitation à  $800^\circ\text{C}$  pendant 24h, (a) cartographie de la fraction de phase orthorhombique montrant les lignes de niveaux à 30%, 35% et 40% de phase O (lignes rouge, noire et bleue respectivement) et les profils de concentrations correspondants (at.%) le long des lignes de niveaux à (b) 30% de phase O, (c) 35% de phase O et (d) 40% de phase O

malgré la dispersion des points expérimentaux. On retrouve un domaine biphasé BCC + O sur l'étendue du gradient en tantale (jusqu'à 25 at.%) et qui se développe dans le diagramme ternaire jusqu'à des valeurs comprises entre 7–12 at.%(Mo). On peut aussi remarquer que quelles que soient les teneurs en niobium et en tantale, la concentration en molybdène se situe dans cette bande de concentration (lignes pointillées rouges).

À  $800^\circ\text{C}$ , le domaine biphasé BCC + O s'étend donc entièrement dans les zones riches en niobium et en tantale, la zone riche en molybdène étant principalement monophasée BCC. Les cartographies de la fraction de phase O et de concentrations chimiques permettent de déterminer, pour différentes valeurs de fraction de phase, l'ensemble des concentrations assurant cette précipitation. De plus, le domaine biphasé s'étend de manière uniforme dans l'espace

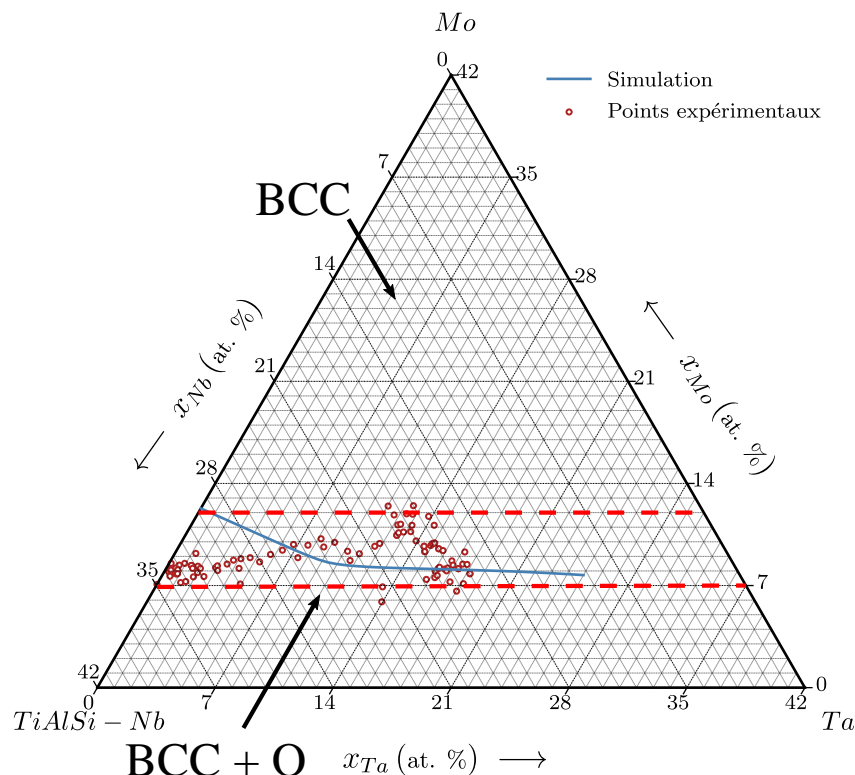


FIGURE V.10 – Coupe isotherme [139] à 800°C du diagramme de phase pseudo-ternaire TiAlSiNb-Ta-Mo, montrant la limite du domaine biphasé BCC + O, mesurée expérimentalement (cercles rouges) et simulée à l'aide de la base TCTI1 (ligne bleue).

ternaire avec une teneur maximale en molybdène de l'ordre de 7–12 at. %.

## V.2 Effet couplé du Ta et du Mo sur l'évolution et la stabilité de la phase O à 800°C

Au vu des différents résultats obtenus sur le mutliplet Ta-Mo-Nb, deux affirmations principales semblent pouvoir être avancées. Tout d'abord, quelle que soit la concentration en molybdène, le niobium et le tantale sont presque entièrement interchangeables. Donc le molybdène a un effet identique, qu'il soit substitué dans la partie riche en tantale ou dans celle riche en niobium. Cela s'observe, par ailleurs, dès les hautes températures où les coefficients de diffusion du molybdène dans le niobium et le tantale sont très proches (tableau V.1). Puis à plus basse température où, pour une même fraction de phase (inférieure à 35%), la teneur en molybdène reste quasi-constante. Il est également intéressant de noter que l'interface courbe entre les domaines BCC et BCC + O à 800°C (figure V.8b) est très proche du front de diffusion du molybdène, courbe elle aussi obtenue à 1300°C (figure V.6a). Finalement, ces deux observations sont résumées dans

le diagramme pseudo-ternaire TiAlSiNb–Ta–Mo où la limite du domaine biphasé BCC + O est quasiment parallèle à l'axe Nb/Ta (figure V.10).

À partir de ces affirmations, il est donc possible d'en déduire l'effet du molybdène dans la zone binaire Mo/Ta du multiplet à 800°C (non observée). Il est ainsi fort probable que dans un couple TiNbAlSiMo<sub>25</sub>/TiNbAlSiTa<sub>25</sub>, l'évolution de la fraction de phase O en fonction de la concentration en molybdène soit similaire à celle du couple Mo/Nb, à savoir un plateau où la fraction de phase O varie peu aux faibles teneurs de molybdène, suivi d'une disparition rapide au profit d'une phase BCC quand sa concentration augmente. Afin d'évaluer qualitativement cette hypothèse, les courbes d'évolution de la fraction de phase O en fonction de la concentration en molybdène selon deux axes Mo/Nb et Mo/Ta dans la zone ternaire Ta–Mo–Nb ont été extraites (figure V.11). On constate que l'évolution selon l'axe Mo/Nb (courbe rouge) est bien similaire à ce qui avait été observé sur le couple de diffusion Mo/Nb (figure III.5c). De même, comme supposé, la fraction de phase O selon l'axe Mo/Ta (courbe bleue) suit bien une évolution identique à l'axe Mo/Nb, avec un plateau suivi d'une diminution rapide.

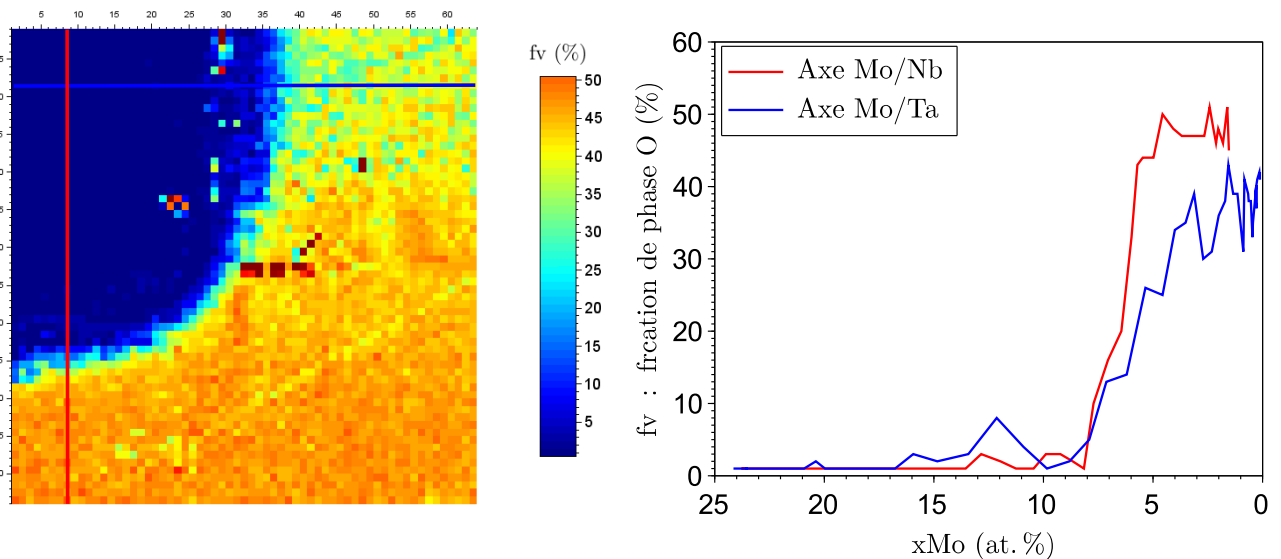


FIGURE V.11 – Évolution de la fraction de phase O en fonction de la concentration en molybdène selon deux axes Mo/Nb (courbe rouge) et Mo/Ta (courbe bleue) dans la zone ternaire Ta–Mo–Nb à 800°C

Le système ternaire Ta–Mo–Nb pourrait donc se ramener à l'étude d'un pseudo-binaire Mo–(Nb, Ta). Ainsi, on se retrouve ramené à ce qui a été observé auparavant sur le couple Mo/Nb (section III.4.1). C'est à dire que le molybdène possède une certaine solubilité dans la phase O qui semble de plus dépendre très faiblement de la teneur en tantale. Ainsi, tant que cette limite de solubilité n'est pas atteinte, pour des teneurs en molybdène globale inférieures à 5 at.%, la fraction de phase O évolue peu et reste importante, supérieure à 40%. Puis, une fois que cette limite de solubilité est atteinte, l'excédent de molybdène ajouté au système se loge dans la phase BCC qui est ainsi fortement stabilisée en raison de l'effet bêtagène du molybdène. Cela

entraîne donc une disparition rapide de la phase O au profit de la phase BCC. Ainsi, il y a donc un plateau de la fraction de phase O dans les quarts riche en niobium et en tantale, avec des valeurs comprises entre 35 et 45%, qui plonge ensuite rapidement vers un puits de la fraction de phase O dans le quart riche en molybdène.

L'étude de l'effet couplé du molybdène et du tantale sur la phase orthorhombique peut donc se ramener à l'étude de l'effet du molybdène dans un mélange (Nb, Ta). Ainsi, tant que la limite de solubilité en molybdène n'est pas atteinte, la fraction de phase O reste élevée, avant de diminuer rapidement lorsque la phase BCC s'enrichit en Mo, ce qui favorise sa stabilité.

### V.3 Effet de la température sur l'évolution et la stabilité de la phase O et limite de la méthode d'analyse

Le multiplet a également été traité à 900°C pendant 24h, afin d'évaluer l'effet couplé du molybdène et du tantale sur la stabilité de la phase O en fonction de la température, et les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.12. On peut constater sur l'image MEB-BSE qu'un large domaine monophasé existe dans la partie riche en molybdène (en haut à gauche) et s'étend dans la partie riche en niobium (en bas à gauche). De plus, la précipitation de la phase O est bien moins dense qu'à 800°C et surtout hétérogène. En particulier, une zone de déplétion peut être observée au niveau des joints de grains. Par ailleurs, ce qui semble être des siliciures, probablement présents à l'interface Mo/Ta avant l'assemblage, ont fait écran à la diffusion dans cette partie de la zone triple. Aucune donnée n'a donc pu être acquise pour des valeurs importantes en tantale et en molybdène à 900°C.

La zone de déplétion sur l'image MEB étant typiquement de l'ordre de grandeur des carrés d'analyses (environ 5  $\mu\text{m}$  de côté), la cartographie de la fraction de phase O est donc sensible à l'hétérogénéité de la microstructure. De plus, la précipitation de la phase O étant moins dense, l'analyse d'une zone unique du multiplet devient plus dommageable car la statistique de comptage dans un carré d'analyse n'est plus suffisante pour garantir une analyse quantitative, l'erreur relative étant trop grande.

Qualitativement, et en lien avec l'analyse sur l'effet couplé du molybdène et du tantale, on retrouve donc les évolutions observées sur les couples Mo/Nb et Ta/Nb. Ainsi, dans la partie riche en niobium, la concentration en molybdène permettant la précipitation de la phase O est réduite, au profit de la phase BCC. Le domaine biphasé couvre toujours l'ensemble du gradient en tantale, mais avec une fraction de phase qui diminue de manière notable quand la concentration en tantale augmente. La précipitation de siliciures ayant bloqué l'interdiffusion dans la région riche en tantale, les données obtenues ne sont pas exploitables, mais on devrait s'attendre à ce que l'ajout de molybdène dans cette zone favorise, là encore, la formation de la phase BCC. Son domaine s'élargirait alors dans la partie riche en tantale (en haut à droite) selon une interface courbe comme cela a été mis en évidence à 800°C.

L'analyse de la zone ternaire Ta-Mo-Nb à 900°C permet donc de souligner les limites de

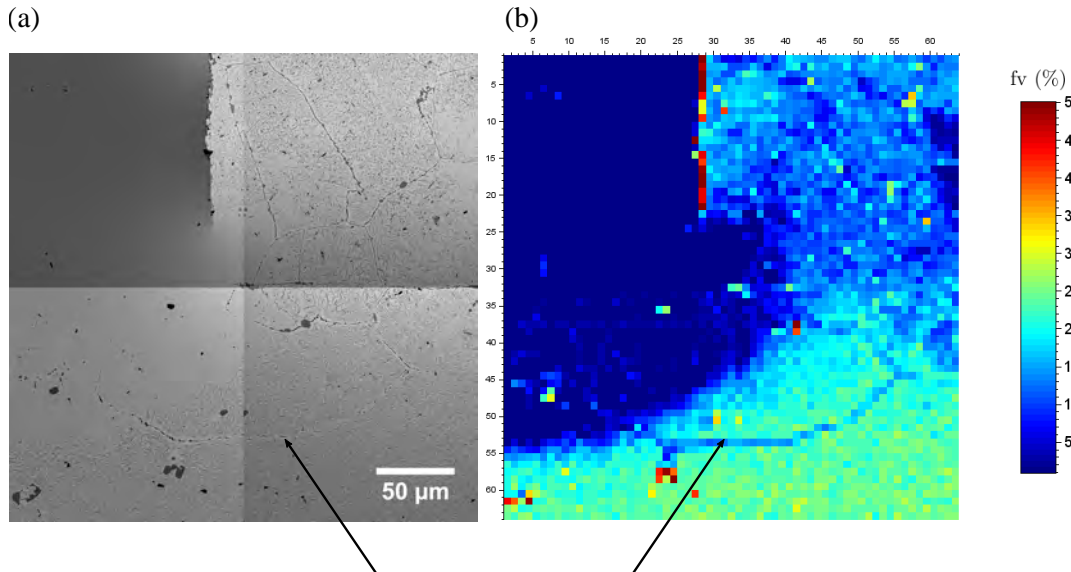


FIGURE V.12 – Zone ternaire Ta–Mo–Nb après traitement de précipitation à 900°C pendant 24h, (a) image MEB-BSE et (b) cartographie de la fraction de phase O. Les flèches noires indiquent sur l'image MEB et la cartographie un joint de grain.

la méthode employée. En effet, pour garantir des mesures fiables de la fraction de phase, il est nécessaire d'obtenir une précipitation suffisamment dense et homogène et/ou d'analyser plusieurs plages de cette zone, réalisées par polissages successifs par exemple, afin d'obtenir une moyenne de la fraction de phase dans chaque carré d'analyse.

## V.4 Développement et choix des compositions d'alliages

La méthode d'analyse mise en place a donc permis de relier la fraction de phase O aux concentrations de tantale et de molybdène, principalement après un recuit de précipitation à 800°C. Ainsi, en reprenant les critères de sélection utilisés pour les couples de diffusion [10, 11], à savoir une fraction de phase O d'au moins 40% à 800°C, l'ensemble des triplets de concentrations permettant de garantir ce résultat (figure V.9d) a pu être déterminé. L'objectif étant de développer des alliages complexes concentrés, le meilleur compromis semble donc se situer pour une teneur en molybdène de 5 at.% et une concentration en tantale comprise entre 5 et 10 at.%. De plus, et ce afin de limiter l'augmentation de la masse volumique des alliages, la teneur en tantale ne doit pas être trop élevée, et sera bornée à 5 at.%. On obtient donc à la suite de cette démarche de développement un alliage  $Ti_v(Nb, Ta_5, Mo_5)_xAl_ySi_z$ .

De plus, il est apparu que l'ajout d'1 at.% de silicium est trop important pour que celui-ci reste en solution solide dans la matrice, même après des traitements à 1425°C/40h. Or, afin d'optimiser sa microstructure, des traitements thermo-mécaniques par filage à chaud sont envisagés pour cette composition d'alliage sénaire "finale". Ainsi, le filage à chaud étant prévu

à 1200°C, cela entraînerait la précipitation importante de ces siliciures qui resteraient ainsi présents, notamment aux joints de grains, ce qui pourrait ensuite fragiliser l'alliage, notamment en fluage. La réduction du silicium de 1 at.% à 0,5 at.% a donc été décidée en prévision de futur traitement de mise en forme par filage à chaud sur cet alliage, donnant une composition  $Ti_v(Nb, Ta_5, Mo_5)_xAl_ySi_{0,5}$ . Pour s'assurer que cette réduction n'affecte pas négativement la fraction de phase O obtenue, un alliage  $Ti_{42,5}Nb_{42}Al_{15}Si_{0,5}$  a été élaboré et traité à 800°C. Ces observations ont révélé que la fraction de phase O restait inchangée malgré la baisse de la teneur en silicium.

Afin d'évaluer la fiabilité de la méthode de conception, un alliage  $Ti_{42,5}(Nb_{32}, Ta_5, Mo_5)Al_{15}Si_{0,5}$  a ainsi été élaboré et homogénéisé à 1200°C pendant 40h puis traité à 800°C pendant 168h. Cet alliage, dont la microstructure est illustrée sur la figure V.13, a été caractérisé et possède notamment une fraction de phase O de  $39\% \pm 1\%$ . Cela confirme bien a posteriori, à la fois la fiabilité de la méthode d'analyse ainsi que son aspect quantitatif, et que la réduction de la teneur en silicium n'est pas dommageable pour la précipitation de la phase O, après l'ajout du tantale et du molybdène.

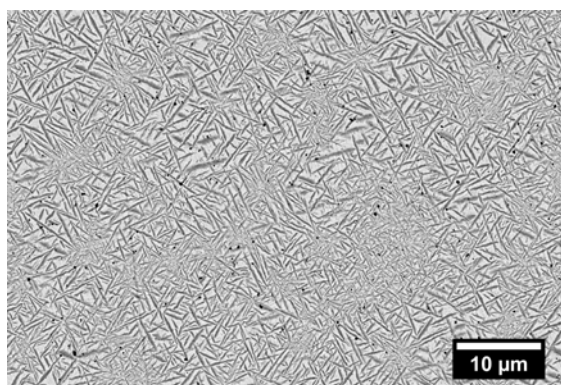


FIGURE V.13 – Image MEB-BSE d'un alliage  $Ti_{42,5}(Nb_{32}, Ta_5, Mo_5)Al_{15}Si_{0,5}$  homogénéisé à 1200°C pendant 40h puis traité à 800°C pendant 168h.

Plus généralement, cette approche permet donc d'identifier de manière fiable l'ensemble des concentrations des deux éléments, Ta et Mo, assurant une valeur de fraction de phase O donnée pour une température. Toutefois, cette méthode possède des limites identiques à celles qui avaient été mises en évidence sur les couples de diffusion. En particulier la possibilité de coupler cette analyse à d'autres techniques de caractérisation, comme par exemple la mesure des propriétés mécaniques locales par nano-indentation qui n'a malheureusement pas pu être utilisée faute de temps.



## Résumé

L'étude du multiplet de diffusion est donc une extension de l'étude des couples de diffusion. Elle a permis notamment de quantifier l'effet couplé du molybdène et du tantale sur la stabilité de la phase O et sur l'évolution de la microstructure BCC + O, à travers la quantification de la fraction de phase O en fonction de la concentration en éléments d'addition. La diffusion à 1300°C a également pu être étudiée et décrite à l'aide d'un modèle numérique simple.

La géométrie utilisée pour le multiplet a permis, dans un premier temps d'étudier les trois zones binaires correspondantes au triplet Ta–Mo–Nb et d'y déterminer les coefficients de diffusion à 1300°C. Les valeurs mesurées sont proches de celles obtenues lors de l'étude des couples de diffusion et ont ensuite servi à simuler la diffusion dans la zone ternaire. Un modèle de la diffusion du molybdène en fonction des deux coefficients de diffusion binaires,  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Ta}$  et  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}$ , a ainsi été proposé. Le bon accord entre les mesures expérimentales par EDS et la simulation par différences finies, illustre l'aspect prépondérant des interactions binaires dans l'interdiffusion des éléments Mo, Nb et Ta, les interactions ternaires étant négligeables. Le modèle proposé, bien qu'étant simple et reposant sur certaines hypothèses fortes, reproduit néanmoins correctement la diffusion 2-D du molybdène dans le tantale et le niobium.

Après recuit à 800°C, la méthode d'analyse a aussi permis de relier la fraction de phase O aux concentrations de molybdène, tantale et niobium. Cette approche a rendu notamment possible la quantification de l'évolution de la stabilité de la phase O dans le diagramme pseudo-ternaire TiAlSiNb–Ta–Mo. Les résultats obtenus après précipitation de la phase O sont également similaires à ce qui avait été observé sur les couples de diffusion Mo/Nb et Ta/Nb. Il apparaît notamment qu'à 800°C, le niobium et le tantale semblent totalement interchangeables. De plus, le molybdène a un effet similaire sur la précipitation de la phase O quelle que soit la teneur en Nb/Ta. Le système pseudo-ternaire peut donc être ramené à un système pseudo-binaire où le molybdène serait substitué dans un mélange (Nb, Ta). Ces résultats ont été résumés dans le diagramme de phase pseudo-ternaire TiAlSiNb–Ta–Mo où la limite du domaine biphasé BCC + O est quasi parallèle à l'axe Nb/Ta et s'étend uniformément dans la partie riche en molybdène jusqu'à des teneurs de 7–12 at.%. Par ailleurs, les données expérimentales obtenues lors de la détermination de l'interface BCC/BCC + O, bien que dispersées, sont en bon accord avec les simulations thermodynamiques obtenues avec la base TCTI1.

Enfin, cette méthode d'analyse a aussi servi pour le conception d'alliages. Les mesures quantitatives effectuées ont permis de déterminer, de manière fiable, l'ensemble des compositions chimiques garantissant au moins 40% de fraction de phase O. Toutefois, la méthode mise en place est fortement dépendante de l'homogénéité de la précipitation et de la qualité initiale des interfaces, conditions qui n'ont pas été satisfaites à 900°C. De plus, il reste difficile d'implémenter d'autres techniques de caractérisations pouvant être couplées à la procédure mise en place. Néanmoins, les intervalles de compositions obtenus à 800°C, ont été ensuite réduits afin d'obtenir un alliage concentré, dont la masse volumique reste raisonnable. Ainsi, le choix s'est porté sur l'ajout de 5 at.% de molybdène et de tantale à l'alliage  $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$  initial, ainsi que sur une réduction de 1 at.% à 0,5 at.% de silicium. L'alliage  $Ti_{42,5}(Nb_{32}, Ta_5, Mo_5)Al_{15}Si_{0,5}$

ainsi obtenu possède bien une fraction de phase de l'ordre de 40%, validant la fiabilité de la méthode mise en place.

# VI. Propriétés en traction de l’alliage $\text{Ti}_{42,5}(\text{Nb}_{32}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_{0.5}$ après filage à chaud

Ce chapitre présente les propriétés en traction à la température ambiante, 500°C, 700°C et 800°C, de l’alliage  $\text{Ti}_{42,5}(\text{Nb}_{32}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_{0.5}$ . Pour ces essais, l’alliage a d’abord été mis en forme par filage à chaud, où deux procédures de mise en forme ont été envisagées, l’une avec un simple traitement à 800°C post-filage et l’autre avec un double traitement à 1200°C + 800°C. Après un filage à 1200°C suivi d’un recuit à 800°C pendant 24h, l’alliage  $\text{Ti}_{42,5}(\text{Nb}_{32}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_{0.5}$  possède une microstructure à deux échelles. Une échelle macroscopique présentant une structure dite de “Ciel de Van Gogh” et une échelle microscopique avec la précipitation de la phase O sous forme de fines aiguilles. L’alliage ainsi mis en forme présente d’excellentes propriétés mécaniques, avec une limite d’élasticité élevée ( $\geq 820$  MPa), même à haute température, tout en conservant une certaine ductilité à la température ambiante ( $\geq 4\%$ ). Finalement l’alliage  $\text{Ti}_{42,5}(\text{Nb}_{32}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_{0.5}$  après filage possède une limite d’élasticité spécifique en fonction de la température légèrement supérieure à celle d’un alliage base nickel  $\gamma-\gamma'$  industriel.

## Sommaire

---

<b>VI.1 Effet du filage sur la microstructure . . . . .</b>	<b>132</b>
VI.1.1 Microstructure avant filage . . . . .	132
VI.1.2 Microstructure après filage . . . . .	132
VI.1.3 Choix de la procédure de mise en forme . . . . .	134
<b>VI.2 Caractérisation en traction de l’alliage <math>\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{AlSi}_{0.5}</math> . .</b>	<b>137</b>

---

## Introduction

Les propriétés mécaniques des alliages Ti–Nb–Al ont été largement documentées, autant sur la microstructure  $\beta + \text{O} + \alpha_2$  [10, 57, 140] que sur la microstructure  $\beta + \text{O}$  [10, 109, 141]. L'effet d'éléments d'addition sur les propriétés mécaniques est également bien décrit, notamment pour le tantale [69] ou le molybdène [68, 66]. Comme cela a déjà été mentionné, la microstructure  $\beta + \text{O}$  offre la meilleure combinaison entre ductilité et résistance à haute température. Toutefois, les différents alliages étudiés jusqu'à maintenant ont été conçus pour des applications jusqu'à 650°C. Du côté des alliages à compositions complexes réfractaires, il n'existe que très peu de travaux portant sur le comportement en traction [96], la plupart des études se focalisant principalement sur des essais de compression, sans mise en forme particulière, le plus souvent brut de solidification [8]. L'objectif de ce chapitre est donc de caractériser le comportement en traction de l'alliage  $\text{Ti}_{42,5}(\text{Nb}_{32}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$  entre 20°C et 800°C. Pour cela, l'alliage sera d'abord mis en forme par filage à 1200°C suivi d'un traitement thermique de précipitation précédé ou non d'une recuit de recristallisation de 2hr à 1200°C. L'effet de cette étape de mise en forme sur la microstructure sera étudiée. Enfin, les propriétés en traction en fonction de la température seront déterminées et pourront être comparées à celles d'autres alliages issus de la littérature, notamment un superalliage base nickel tel que l'AD730™.

## VI.1 Effet du filage sur la microstructure

### VI.1.1 Microstructure avant filage

La microstructure brute d'élaboration présente des grains équiaxes sans texture particulière comme cela est illustré sur la figure VI.2. On observe une grande dispersion de la taille des grains avec des grains plus petits sur le haut de l'échantillon et plus grands sur le bas, typique de la différence de vitesse de refroidissement. L'ensemble se caractérise notamment par une taille de grains moyenne de  $1284 \mu\text{m} \pm 600 \mu\text{m}$ .

On est donc en présence d'une microstructure typique d'élaboration par four à arc à grands grains non uniformément répartis et donc non optimisée pour des applications structurales, d'où la nécessité d'affiner la taille de grains.

### VI.1.2 Microstructure après filage

Afin de "casser" la structure de solidification et d'affiner la taille de grains de l'alliage Ta5Mo5 il a été décidé de le mettre en forme par filage à chaud à 1200°C. La microstructure après filage présente une structure dite de "Ciel de Van Gogh" [142] comme cela est illustré sur la coupe transversale de la figure VI.2a. Cette microstructure a déjà été observée dans des alliages réfractaires de type Ti–Nb–Al et serait due aux micro-ségrégations chimiques de la structure dendritique. Celles-ci entraînent une variation du degré d'ordre de la phase BCC et donnent des zones "dures" et "molles" qui se déforment ensuite différemment lors du filage [142]. Cette structure fortement déformée ne permet pas de définir une taille de grains comme

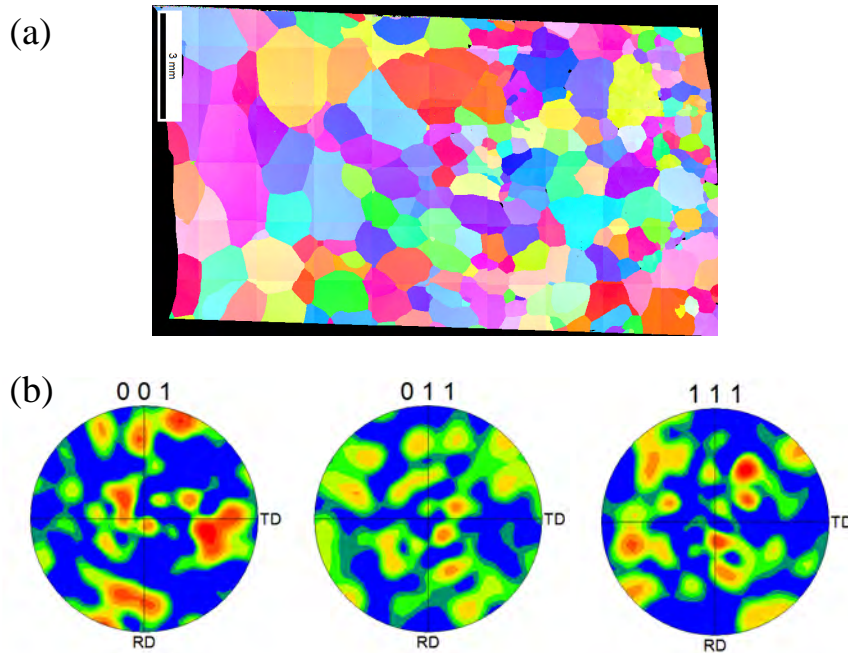


FIGURE VI.1 – cartographie d’orientation par EBSD de l’alliage Ta5Mo5 brut d’élaboration, (a) Figure de pôle inverse selon la direction normal et (b) figure de pôle directe

on peut le constater sur les figures de pôle inverse selon des directions normale (figure VI.2b) et transverse (figure VI.2c). On peut néanmoins définir des zones déformées d’orientations proches, surtout visible sur la figure de pôle inverse selon l’axe transverse, dont la taille est d’environ  $249 \mu\text{m}$ . De plus on constate que la microstructure est fortement texturée selon l’axe  $\langle 011 \rangle$  qui correspond à la direction de filage. Cette étape de mise en forme a donc bien permis de "casser" la microstructure de solidification comme prévu.

Cette microstructure de “Ciel de Van Gogh” est particulièrement attrayante car elle peut mener à une combinaison de forte résistance mécanique et de grande ductilité, sans qu’il y ait nécessairement de causalité entre ces deux aspects [142]. Deux procédures de traitement thermique post-filage ont été envisagées :  $800^\circ\text{C}/96\text{h}$  et  $1200^\circ\text{C}/2\text{h} + 800^\circ\text{C}/96\text{h}$ . Les microstructures respectives sont illustrées sur la figure VI.3. Le simple traitement à  $800^\circ\text{C}$  conserve la structure “Ciel de Van Gogh” à l’échelle macroscopique tout en permettant la précipitation de la phase O sous forme de fines aiguilles de taille homogène à l’échelle microscopique. On obtient donc une microstructure à deux échelles, pouvant potentiellement mener à un bon compromis de résistance mécanique et de ductilité. D’autre part, le double traitement à  $1200^\circ\text{C}/2\text{h} + 800^\circ\text{C}/96\text{h}$  permet de recristalliser la microstructure de filage pour obtenir des grains équiaxes, avec un léger contraste de “Ciel de Van Gogh” résiduel. À l’échelle microscopique, la phase O précipitent sous deux tailles, une très fines au cœur des grains et l’autre plus allongées aux joints de grains. Dans les deux cas, la fraction de phase O mesurée par analyse d’image est de  $45\% \pm 2\%$ .

Par ailleurs, dans le cas du double traitement, l’alliage est recristallisé, avec l’obtention de

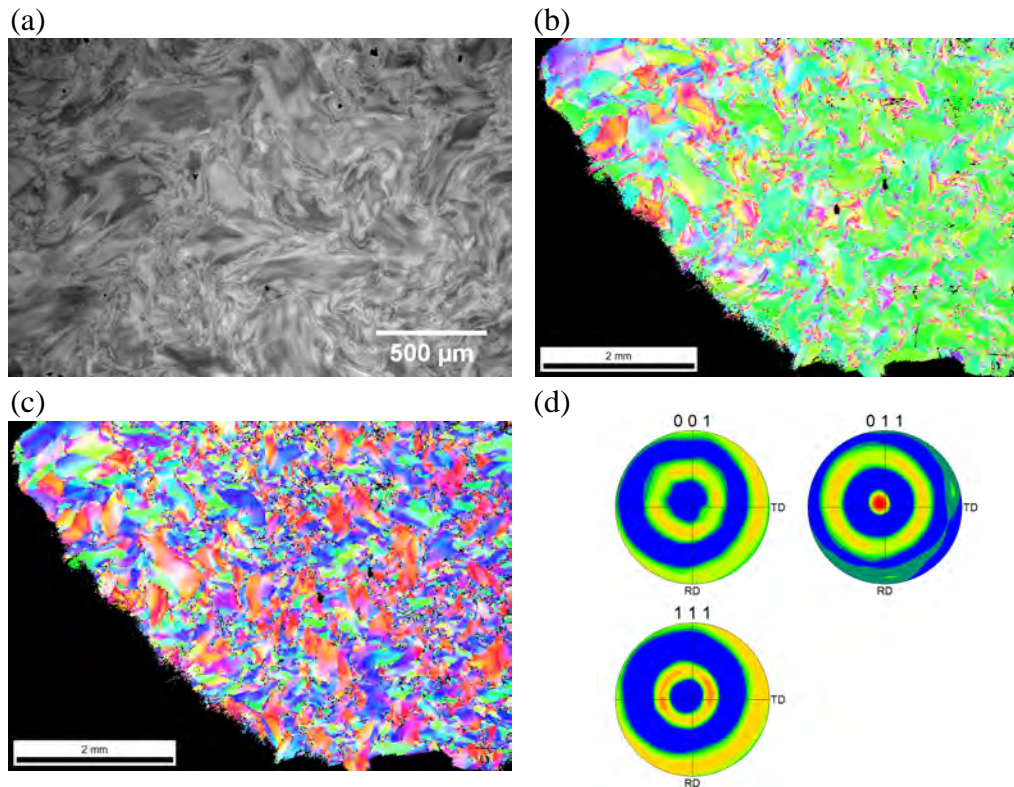


FIGURE VI.2 – Microstructure de l'alliage Ta5Mo5 brut de filage, (a) Image MEB-BSE, (b) Figure de pôle inverse selon la direction normale, (c) Figure de pôle inverse selon la direction transverse et (d) Figure de pôle directe.

grains équiaxes de taille assez homogènes ( $d_{grains} = 190 \mu\text{m} \pm 66 \mu\text{m}$ ). La texture de filage est également effacée comme cela est illustré sur la figure VI.4.

L'étape de mise en forme par filage a donc bien permis de "casser" la structure à gros grains issue de l'élaboration et mène à l'obtention d'une structure dite de "Ciel de Van Gogh". Les traitements post-filage conduisent ensuite à l'obtention de deux microstructures distinctes. L'une conserve la microstructure de "Ciel de Van Gogh" à l'échelle macroscopique et favorise la précipitation de la phase O à l'échelle microscopique après un simple traitement à  $800^\circ\text{C}$ . L'autre mène à une recristallisation et à l'obtention de grains équiaxes de taille homogènes et à la précipitation de la phase O après un double traitement thermique à  $1200^\circ\text{C}/2\text{h} + 800^\circ\text{C}/96\text{h}$ .

### VI.1.3 Choix de la procédure de mise en forme

Afin de discriminer ces deux procédures de traitements thermiques, des essais de compression à chaud à l'aide d'une machine GLEEBLE à  $800^\circ\text{C}$  ont été réalisés, dont les résultats sont présentés sur la figure VI.5. Il apparaît clairement que le simple traitement à  $800^\circ\text{C}$  permet d'obtenir des propriétés mécanique à chaud supérieures au double traitement, avec une limite

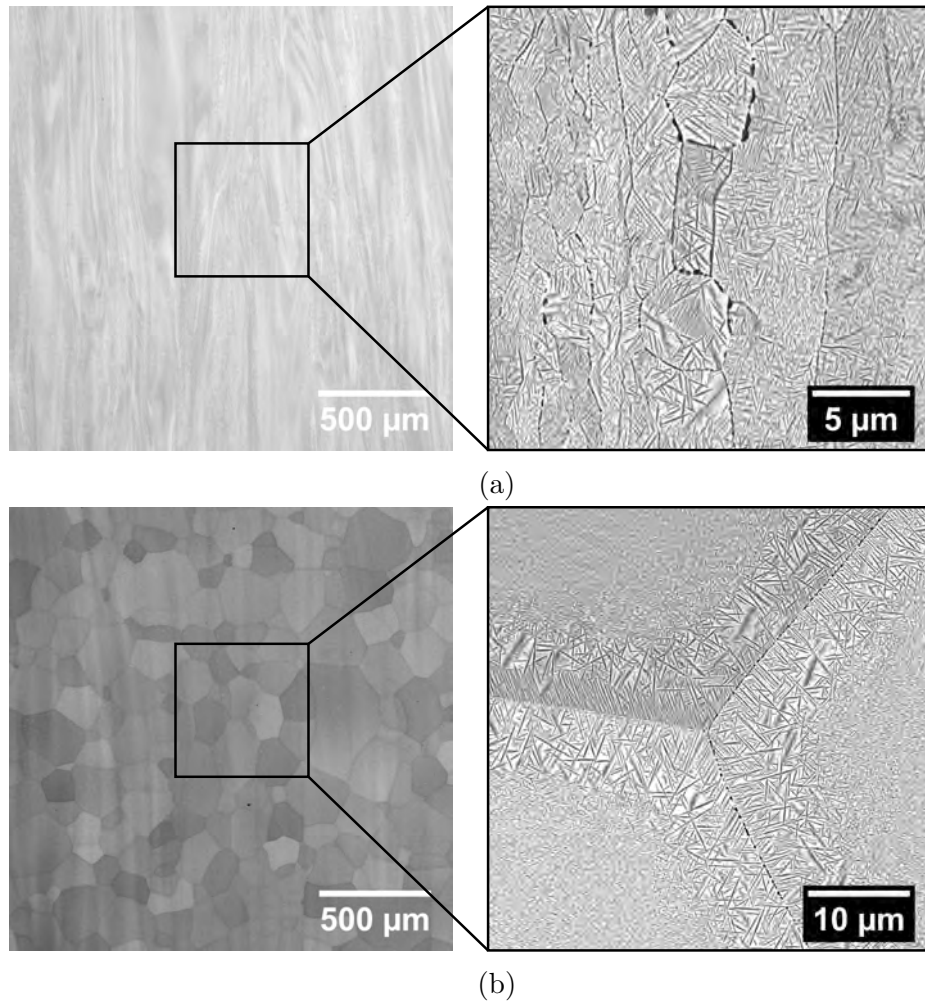


FIGURE VI.3 – Image MEB-BSE d’une section longitudinale de l’alliage  $\text{Ti}_{42,5}\text{Nb}_{32}\text{Ta}_5\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$  après filage à  $1200^\circ\text{C}$ , suivi d’un recuit (a) à  $800^\circ\text{C}/96\text{h}$  et (b)  $1200^\circ\text{C}/2\text{h} + 800^\circ\text{C}/96\text{h}$

d’élasticité de 796 MPa contre 630 MPa respectivement. De plus, le double traitement entraîne une baisse de la rigidité du matériaux, caractérisée par le changement de pente de la partie pseudo-élastique, sans que l’on soit en mesure de l’expliquer. On constate également une nette amélioration des propriétés mécaniques par rapport à l’alliage de référence  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$ , qui n’a par ailleurs pas subi de filage. La microstructure plus fine et homogène apportée par un simple traitement, en plus d’un taux d’écroissage plus important permet donc d’améliorer la résistance mécanique de l’alliage  $\text{Ti}_{42,5}\text{Nb}_{32}\text{Ta}_5\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$ .

Ainsi, l’état obtenu avec un simple traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  après filage a donc été choisi pour être ensuite caractérisé en traction. Pour envisager des applications dans la turbine basse pression des moteurs, il est nécessaire de répondre à certaines spécificités en terme de propriétés mécaniques. En particulier en traction, une limite d’élasticité spécifique d’au moins  $80 \text{ MPa}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$  sur l’intervalle  $20^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$  est attendue, ainsi qu’une elongation supérieure à

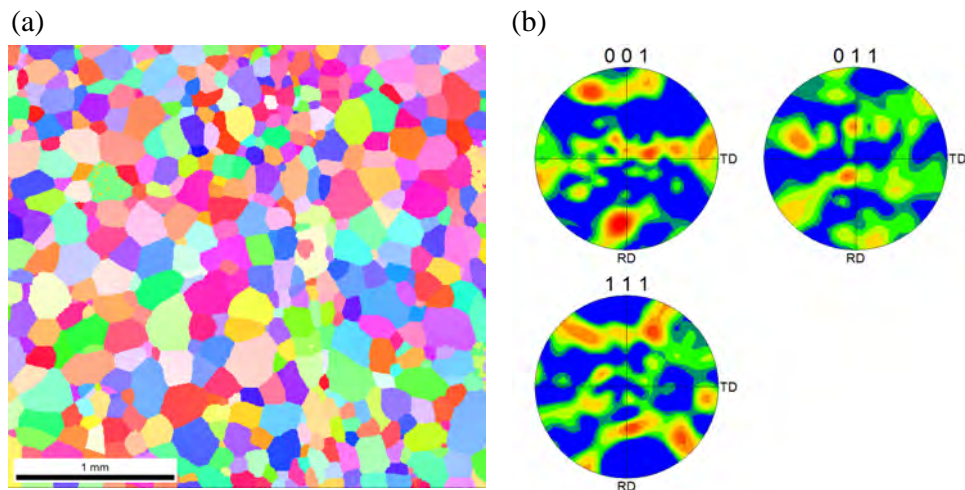


FIGURE VI.4 – Microstructure de l'alliage Ta5Mo5 après filage et double traitement thermique à  $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 800^{\circ}\text{C}/96\text{h}$ , (a) Figure de pôle inverse selon la direction normale et (b) Figure de pôle directe

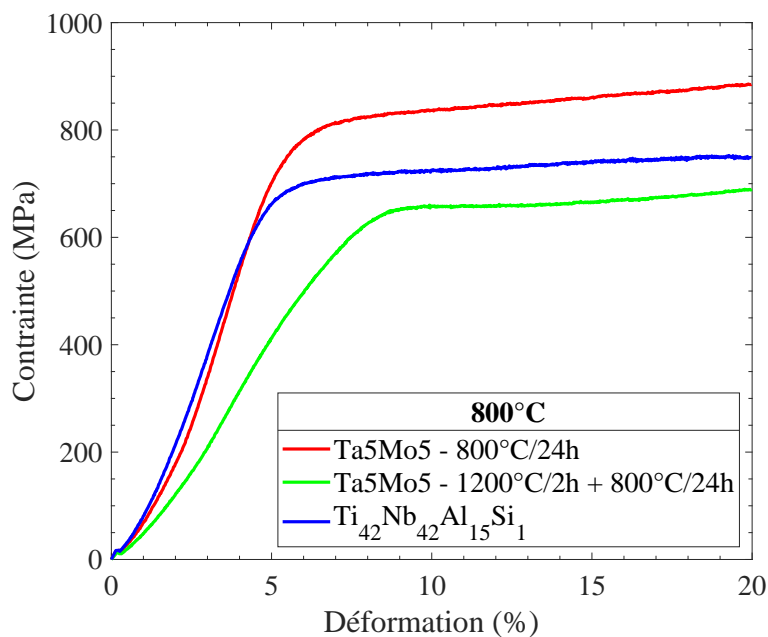


FIGURE VI.5 – Courbes contrainte–déformation obtenues à l'aide d'une machine Gleeble après compression à  $800^{\circ}\text{C}$  pour les alliages Ta5Mo5 après simple traitement et double traitement et comparaison à l'alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$ .

1% à la température ambiante.



## VI.2 Caractérisation en traction de l'alliage Ti(Nb,Ta<sub>5</sub>,Mo<sub>5</sub>)AlSi<sub>0.5</sub>

Préalablement aux essais de traction, des analyses chimiques ont été réalisées afin de s'assurer de la composition des alliages testés ainsi que pour quantifier la proportion d'éléments interstitiels présents, ceux-ci pouvant avoir un impact non négligeable sur les propriétés mécaniques. Les résultats sont résumés dans le tableau VI.1. On constate que la composition ciblée est bien atteinte et que la pollution en O, C et N est limitée et évolue peu de l'élaboration jusqu'à la fin des traitements thermo-mécaniques. Ainsi, même si la teneur en oxygène paraît importante, elle est finalement du même ordre de grandeur que ce qui est observée dans d'autres alliages de ce type [10, 141].

État	Concentration (at.%)								
	Ti	Nb	Ta	Mo	Al	Si	O	C	N
Brut	42,57	32,44	5,22	4,86	14,17	0,24	0,38	0,08	0,07
Filage	41,99	33,30	5,07	4,89	13,92	0,22	0,39	0,08	0,14
Filage + TT	41,58	33,50	5,05	4,75	13,98	0,27	0,47	0,09	0,30

TABLE VI.1 – Compositions chimiques (a.%) de l'alliage après les différentes étapes de traitements thermo-mécaniques.

Les courbes de traction aux différentes températures d'essai sont présentées sur la figure VI.6. On constate que l'alliage Ta<sub>5</sub>Mo<sub>5</sub> possède une résistance mécanique élevée, avec une limite d'élasticité importante quelle que soit la température d'essai, celle-ci passant de 1280 MPa à la température ambiante à 828 MPa à 800°C. De plus une certaine ductilité est observée, même à la température ambiante avec une déformation à rupture de 4,5%, et qui atteint jusqu'à 30% de déformation à 800°C. On peut également noter la présence d'un écrouissage dans tous les essais à l'exception de celui à 800°C où un adoucissement est observé une fois entré dans le domaine plastique. Enfin des instabilités, signe de vieillissement dynamique, sont observées sur les courbes de traction à la température ambiante et jusqu'à 700°C. Ces instabilités sont de types Piobert-Lüders [143, 144] à la température ambiante, caractérisé par une chute puis un plateau de contrainte avant écrouissage. Et de type Portevin-Le Chatelier [145, 146] à 500°C et 700°, ce phénomène étant surtout marqué à 500°C.

L'ensemble des résultats issus des essais de traction sont résumés dans le tableau VI.2, donnant la limite d'élasticité  $R_{p0.2}$ , la contrainte maximale  $R_{max}$ , la déformation à rupture  $\varepsilon_r$  et la limite d'élasticité spécifique  $R_{spec}$ , pour chaque température. Le module d'Young à la température ambiante a également été déterminé avec une valeur de 127 GPa, légèrement supérieure aux valeurs de 85–110 GPa relevées dans la littérature pour des alliages similaires [10, 109].

La figure VI.7 présente les différents faciès de rupture des éprouvettes. On observe sur chacun de ces faciès la présence de cupules (flèches continues) signe d'une rupture ductile mais également, pour les essais en dessous de 500°C, la présence de rivières (flèches pointillées) caractéristique d'une rupture par clivage. On a donc une rupture mixte ductile-fragile, au moins jusqu'à 500°C

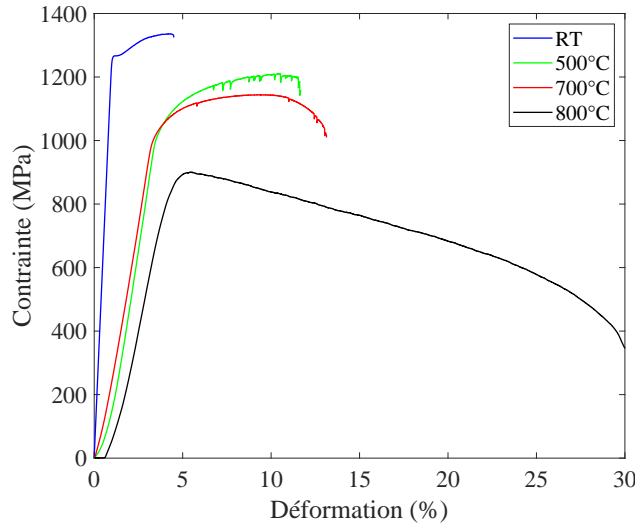


FIGURE VI.6 – Courbes contrainte–déformation conventionnelle en traction de l'alliage Ta5Mo5 à RT (bleu), 500°C (vert), 700°C (rouge) et 800°C (noir).

T (°C)	E (GPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	$R_{max}$	$R_r$	$\varepsilon_r$ (%)	$R_{spec}$ (MPa.g <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> )
RT	127	1280	1349	1338	4.5	196
500	-	1046	1218	1164	11	160
700	-	1042	1158	1024	12.8	159
800	-	828	908	-	31.7	126

TABLE VI.2 – Résultats des essais de traction.

où la proportion de zone ductile augmente avec la température, et une rupture complètement ductile au-delà de 700°C. Par ailleurs, on constate une forte striction pour l'essai à 800°C qui permet d'expliquer en partie l'aspect de la courbe de traction à cette température, où une réduction de section très importante est apparue rapidement une fois dans le domaine plastique.

On peut maintenant s'intéresser à l'évolution de la limite d'élasticité de l'alliage Ta5Mo5 en fonction de la température et surtout comparer celle-ci à d'autres alliages. Notamment à des alliages BCC + O [109, 69] mais surtout à des superalliages base nickel industriels, en l'occurrence ici l'AD730<sup>TM</sup> [147] (figure VI.8). L'AD730<sup>TM</sup> est un superalliage  $\gamma-\gamma'$ , polycristallin, de dernière génération, pour disque de turbine. On constate ainsi que l'alliage Ta5Mo5 possède une limite d'élasticité comparable, bien que légèrement inférieure, à celle de l'AD730<sup>TM</sup> et très largement supérieure aux autres alliages BCC + O (figure VI.8a). De plus, si l'on s'intéresse à l'évolution de la limite d'élasticité spécifique (figure VI.8b), l'alliage Ta5Mo5 devient même plus attractif que l'AD730<sup>TM</sup>, ce qui est un résultat extrêmement encourageant.

L'alliage  $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{AlSi}_{0,5}$  après mise en forme par filage à chaud et un simple traitement à 800°C possède donc d'excellentes propriétés mécaniques en traction sur l'intervalle 20°C–800°C.

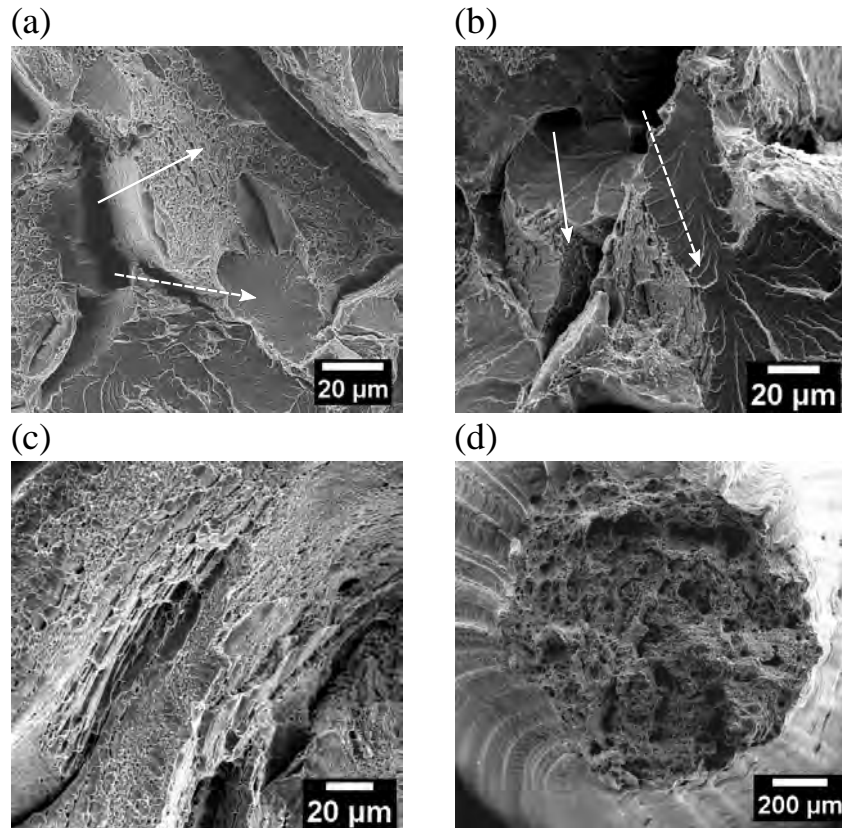


FIGURE VI.7 – Faciès de rupture des éprouvettes de traction après les essais, (a) à la température ambiante, (b) à 500°C, (c) à 700°C et (d) à 800°C. Les flèches continues indiquent les zones cupules des zones ductile et les flèches pointillées les rivières des zones de clivage.

Celles-ci sont caractérisées par une limite d'élasticité élevée ainsi que par une bonne ductilité, même à la température ambiante. Enfin, cet alliage a une limite d'élasticité en fonction de la température comparable à celle d'un superalliage industriel, l'AD730<sup>TM</sup>, et même supérieure une fois rapportée à la masse volumique. L'alliage Ta5Mo5 répond donc bien au cahier des charges fixé, que cela soit en terme de déformation à la température ambiante ou de limite d'élasticité spécifique.

## Résumé

La caractérisation en traction de l'alliage  $\text{Ti}_{42,5}(\text{Nb}_{32}, \text{Ta}_5, \text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_{0.5}$  a donc permis de mettre en évidence le potentiel de celui-ci comparativement à des alliages industriels. En effet, avec une limite d'élasticité élevée jusqu'à 800°C, couplée à une masse volumique faible, l'alliage Ta5Mo5 possède d'excellentes propriétés spécifiques. Le tout en conservant en plus une bonne ductilité à la température ambiante.

Pour arriver à ce résultat, deux procédures de traitement thermo-mécanique ont été envisagées

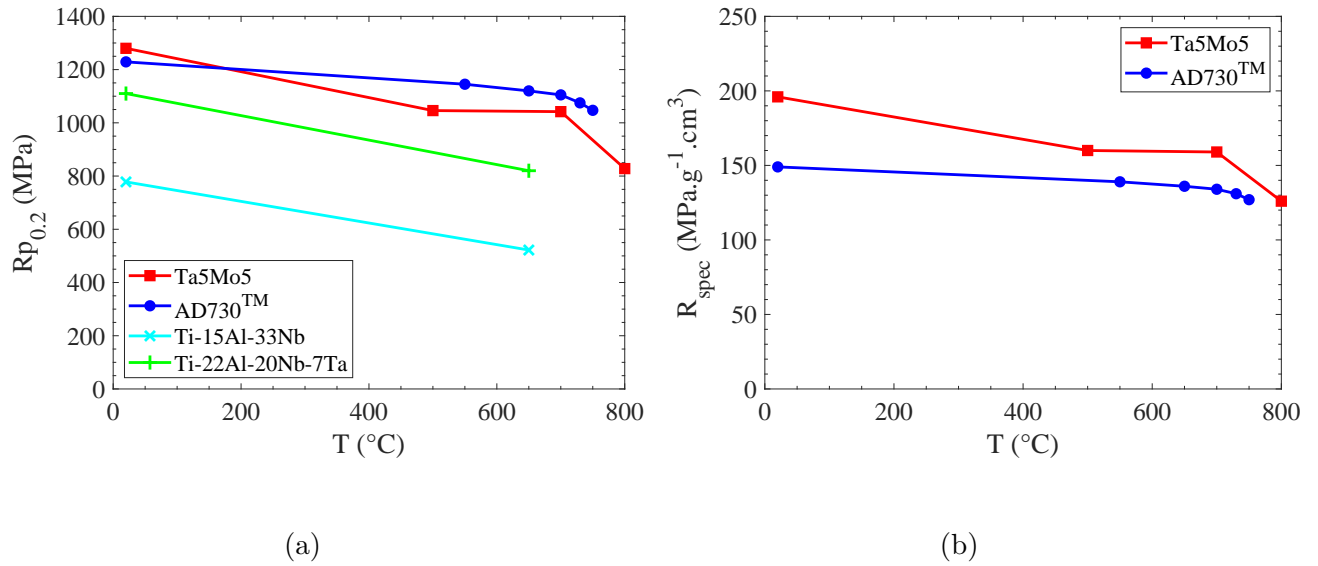


FIGURE VI.8 – Évolution en fonction de la température, (a) de la limite d'élasticité (MPa) et (b) de la limite d'élasticité spécifique ( $\text{MPa}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ) de l'alliage Ta5Mo5, et comparaison avec les alliages AD730<sup>TM</sup> [147], Ti-15Al-33Nb [109] et Ti-22Al-20Nb-7Ta [69].

impliquant une étape de filage à chaud suivie d'un simple ou d'un double traitement thermique. Après une brève étude destinée à discriminer ces deux procédures, l'étape de simple traitement à 800 °C a été retenue menant à l'obtention d'une microstructure à deux échelles. À l'échelle macroscopique on conserve la structure de "Ciel de Van Gogh" issue de l'étape de filage et à l'échelle microscopique on fait précipiter la phase O.

L'alliage ainsi obtenu possède donc une limite d'élasticité élevée, passant de 1280 MPa à la température ambiante à 828 MPa à 800 °C. Il présente également un certain écrouissage jusqu'à 700 °C tandis qu'au-delà on observe une chute de la contrainte d'écoulement plastique notamment à cause d'une forte striction. Des instabilités de contrainte, signe de vieillissement dynamique ont aussi été relevées. Enfin, l'observation des faciès de rupture a mis en évidence de rupture mixte ductile/fragile avec l'existence de zones présentant des cupules et de zones de clivage caractérisées par des rivières.

# Conclusion générale et perspectives

Ce travail a rendu possible la mise en place d'une stratégie de développement d'alliages permettant, à partir d'un alliage  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  BCC + O de référence [12], de développer des alliages complexes par un ajout contrôlé d'éléments réfractaires. À cette fin, une méthode de conception d'alliages expérimentale, se fondant sur l'étude de couples/multiplet de diffusion a été mise en place. L'analyse des couples de diffusion a donné la possibilité de discuter de l'effet des différents éléments réfractaires sur la précipitation de la phase O et de déterminer des compositions d'alliages quinaires Ti-Nb-Al-Si-X (X=Mo, Ta) prometteurs, nécessitant une étude plus approfondie. Quatre alliages,  $\text{Ti}_{42}(\text{Nb}_{42-x}\text{Ta}_x)\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  ( $x=5; 15; 25$  at.%) et  $\text{Ti}_{42}(\text{Nb}_{37}\text{Mo}_5)\text{Al}_{15}\text{Si}_1$ , ont ainsi été élaborés afin d'étudier l'effet de l'addition de chacun de ces deux éléments sur des alliages massifs. On s'est notamment attaché à caractériser finement leur microstructure ainsi que les équilibres et les transitions de phases. Un intérêt particulier a aussi été porté aux transitions d'ordre et à l'effet du tantale sur ces dernières. Enfin, les propriétés mécaniques en compression ont été évaluées à la température ambiante et à 800°C. Finalement, la méthode de conception d'alliages a été adaptée afin de quantifier l'effet couplé du tantale et du molybdène sur la précipitation de la phase O grâce à l'étude d'un multiplet de diffusion. L'étude des couples/multiplet de diffusion a aussi permis d'étudier la diffusion à 1300°C dans ces alliages complexes, au travers de la détermination de coefficients de diffusion et de la simulation des profils correspondants. L'ensemble de ce travail a finalement débouché sur la détermination d'une composition d'alliage complexe  $\text{Ti}_{42,5}\text{Nb}_{32}\text{Ta}_5\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$  "finale". Celle-ci à vocation à être optimisée par des traitements thermo-mécaniques afin d'en évaluer les propriétés mécaniques en traction et en fluage.

## Quantification de l'effet des éléments bétagènes sur la microstructure BCC + O

L'étude des couples/multiplet de diffusion, a permis de mieux comprendre l'influence, seule ou couplée, des différents éléments réfractaires sur la précipitation de la phase O. Tous les éléments étudiés (Mo, Ta, V, Zr), se sont avérés favoriser la phase BCC au détriment de la phase O lorsque leurs concentrations et la température augmentent. En effet, même les éléments possédant de larges domaines biphasés BCC + O comme le tantale ou le vanadium, ségrègent préférentiellement dans la phase BCC, la stabilisant d'autant plus lorsque leurs concentrations globales augmentent. Cet effet bétagène, du tantale en particulier, est également retrouvé par la suite lors de l'étude d'alliages massifs, démontrant la pertinence de l'analyse d'échantillons à gradient pour quantifier l'effet d'addition de différents éléments chimiques. Par ailleurs, une certaine solubilité de ces éléments réfractaires (Ta et V) dans la phase O a pu être mesurée à 900°C en fonction de leur teneur globale. Leur solubilité dans la phase O peut être assez élevée

(jusqu'à 10 at.%) et augmente avec leur concentration globale, mais dans le même temps, la ségrégation dans la phase BCC est aussi de plus en plus marquée. Finalement, un mécanisme a été proposé afin de rendre compte des différentes évolutions des fractions de phases en fonction des concentrations chimiques. Dans un premier temps, tant que la solubilité d'un élément dans la phase O n'est pas atteinte, ce dernier peut se répartir indifféremment dans les phases BCC et O, ce qui n'affecte pas la précipitation de cette dernière. Mais, lorsque la limite de solubilité de l'élément dans la phase O est atteinte, tout ajout supplémentaire enrichit la phase BCC. Les éléments étudiés étant tous bétagènes, ils stabilisent la phase BCC entraînant une augmentation de sa fraction de phase volumique lorsque la teneur nominale de l'un de ces éléments croît.

## Critique de la méthode de conception d'alliages par analyse des couples/multiplet de diffusion

La méthode de conception d'alliages mise en place, que ce soit grâce à l'étude de couples ou d'un multiplet de diffusion, a donc permis d'examiner expérimentalement, en détail, de nombreuses compositions d'alliages complexes. Cela a offert la possibilité d'observer les phases stables, en fonction de la composition et de la température, et donc *in-fine*, de remonter expérimentalement aux diagrammes de phase pseudo-binaires ou pseudo-ternaire. L'étendue du domaine biphasé BCC + O a ainsi pu être évalué et comparé aux simulations thermodynamiques avec les bases de données existantes. De plus, elle a conduit à une sélection rapide et fiable, fondée sur des critères issus de la littérature [10, 11], de compositions d'alliages dont la fraction de phase O et la microstructure sont contrôlées. Ainsi, l'alliage de référence  $\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{42}\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  a été optimisé par l'ajout d'éléments réfractaires, sans que cela ne soit au détriment de sa microstructure. Par conséquent, cette technique reposant sur l'étude d'échantillons à gradient peut servir, à la fois à l'évaluation des diagrammes de phase complexes et à l'enrichissement des bases de données, mais aussi au développement accéléré de compositions d'alliages pour des applications structurales. Néanmoins, cette méthode possède quelques limites, la principale étant d'être sensible à l'inhomogénéité de la précipitation. En effet, la quantification de la fraction de phase par analyse d'image a été affectée par les zones de déplétions aux joints de grains, ce qui limite la gamme de température où cette méthode peut être appliquée. De plus, il est difficile de coupler ces analyses à d'autres méthodes de caractérisation, par exemple mécanique par nano- ou micro-dureté. La possibilité d'obtenir, sur un même échantillon, des informations microstructurales (fraction de phase) et mécaniques (dureté) permettrait d'affiner la sélection d'alliages et d'enrichir l'analyse qu'offrent ces échantillons à gradient de composition. De plus, la phase de développement d'alliage aurait pu être poussée plus loin, par l'étude d'autres éléments d'addition comme par exemple le tungstène ou l'étain. Pour le tungstène, élément de la même colonne que le molybdène, on s'attend à ce que son comportement soit similaire à celui-ci, en particulier sur l'évolution de la fraction de phase O. Mais l'ajout de cet élément pourrait participer à une augmentation des propriétés mécaniques de la matrice BCC au détriment, bien sûr, de la masse volumique [66]. Pour l'étain, en plus d'améliorer la résistance à la corrosion des solutions solides de niobium [148], celui-ci est un fort élément alphagène [116] pour les alliages de titane, plus

---

important que l'aluminium [95]. Ainsi, l'ajout de cet élément pourrait favoriser la précipitation de la phase O en compensant l'effet d'addition des éléments bétagènes. Enfin, la méthode d'analyse aurait pu être approfondie en réalisant, pour chaque température, plusieurs durées de recuit. Cela permettrait d'obtenir à la fois des informations thermodynamiques et cinétiques sur les différents échantillons, et d'ainsi reconstruire des diagrammes T-t-c (Température-temps-concentration) grâce à la quantification de la fraction de phase. Cela permettrait d'établir des cinétiques de coalescence à différentes températures, permettant une modélisation ultérieure du vieillissement et donc de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et du temps de maintien [149].

## Étude de la diffusion chimique à 1300°C

L'étude des couples/multiplet de diffusion a également permis d'analyser la diffusion à 1300°C des différents éléments réfractaires dans des alliages complexes. La détermination des coefficients d'interdiffusion pseudo-binaire a révélé qu'il ne semblait pas y avoir d'effet de diffusion lente dans ces alliages [87]. De plus, les coefficients obtenus ne semblent pas, pour la plupart, très différents des coefficients binaires déterminés à partir des éléments purs. Néanmoins, certaines des valeurs obtenues (couples Zr/Ti et Mo/Ta) diffèrent assez largement de celles reportées dans la littérature pour les couples binaires d'éléments purs correspondant. Malheureusement aucune explication n'a pu être apportée pour expliquer ces écarts dans ces cas spécifiques. Enfin, on a pu mettre en évidence que les coefficients de diffusion obtenus à partir des couples de diffusion suffisent à décrire de manière satisfaisante la diffusion lorsque deux gradients chimiques sont présents (multiplet de diffusion), soulignant le poids négligeable des interactions ternaires. Cette étude sur la diffusion dans des alliages complexes aurait pu être poursuivie en réalisant des assemblages à d'autres températures afin notamment de remonter aux énergies d'activation de la diffusion. Les régressions effectuées auraient notamment pu apporter un regard plus critique sur les valeurs des coefficients de diffusion déterminées.

## Effet du tantale sur les transitions de phases, les transitions d'ordre et les propriétés mécaniques résultantes

L'étude microstructurale d'alliages  $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta}_x)\text{AlSi}$  ( $x=5; 15; 25 \text{ \%at}$ ) a permis de mettre en évidence les phases en équilibre sur les intervalles 5-25 at.%(Ta) et 800-950°C. Ainsi, cinq phases BCC, O,  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ,  $\delta\text{-Nb}_{11}\text{Si}_4$  et  $\zeta\text{-(Ti, Nb, Ta)}_5(\text{Si, Al})_3$  sont en équilibres sur l'ensemble des ces intervalles. Les différents équilibres mis en jeu, ainsi que les transitions de phase et les transitions d'ordre qui opèrent découlent principalement de l'évolution de la composition chimique des phases lorsque l'on substitue le niobium par le tantale. La ségrégation chimique des éléments bétagènes, Nb et Ta dans la phase BCC d'une part et celle du titane dans les précipités d'autre part influent donc fortement sur les équilibres observés.

La phase BCC correspond à une solution solide riche en Nb + Ta, dont l'enrichissement en tantale quand sa teneur globale augmente, la stabilise au détriment des autres phases. Cette

augmentation de la fraction de phase BCC avec la température entraîne un enrichissement en aluminium suite à la disparition des phases intermétalliques riches en cet élément. Cela mène à une mise en ordre de la phase  $\beta$  après des recuits à 900°C lors du refroidissement, comme en témoigne la présence de parois d'antiphase en forte densité. De plus, l'enrichissement en tantale de la phase BCC diminue sa température de transition d'ordre jusqu'au point où la mise en ordre lors du refroidissement n'est plus possible pour des raisons de cinétiques. Cela entraîne donc une transition d'ordre atypique B2  $\rightarrow$  A2, entre 900°C et 800°C et entre 5 at.% et 15 at.% de tantale, où la phase ordonnée est obtenue à plus haute température. Ainsi, à 800°C, grâce à la fraction de phase O importante ( $\geq 40\%$ ), il est possible de conserver une phase désordonnée A2, tandis qu'à 25 at.% de tantale, il s'agit de la cinétique de mise en ordre trop lente qui conduit également à une matrice désordonnée.

Les siliciures  $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> ont pu être identifiés pour la première fois dans ces alliages par diffraction au MET. Ceux-ci sont formés à haute température lors du traitement d'homogénéisation et ne sont pas affectés par des traitements ultérieurs à plus basse température, en dessous de 900°C.

Deux observations principales ont pu être faites sur l'effet du tantale sur la phase O. Tout d'abord, l'addition de tantale semble augmenter la température de transition d'ordre O2  $\rightarrow$  O1, celle-ci se situant autour de 800°C. Ainsi, la phase haute température O1 reste majoritaire sur l'intervalle de température étudié 800°C–900°C, tandis que la proportion de phase O2 semble augmenter avec la teneur globale en tantale à 800°C. Ensuite, l'évolution de la composition chimique des précipités O entraîne un changement de leurs paramètres de maille, ce qui modifie le cisaillement de la maille qui mène à l'obtention d'une phase hexagonale  $\alpha_2$  à la place de la phase O. L'obtention de la phase  $\alpha_2$  est caractérisée par une désorientation de 5° entre la matrice et ces précipités, tandis que la phase O présente une désorientation de 3°. L'évolution de la désorientation sert alors à réduire l'énergie élastique à l'interface matrice/précipité. Ainsi, l'augmentation de la teneur globale en tantale a pu être reliée à une augmentation de la fraction de phase  $\alpha_2$  à 900°C, que l'on suppose aussi avoir lieu à 800°C.

L'ensemble de ces observations microstructurales a donc permis de proposer une ébauche du diagramme de phase pseudo-binaire TiAlSiNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>. Concernant les propriétés mécaniques résultantes, une corrélation nette existe entre l'augmentation de la teneur globale en tantale et la résistance mécanique, à la température ambiante et à 800°C. La limite d'élasticité augmente fortement, passant de 961 MPa à 1526 MPa à la température ambiante, et de 730 MPa à 1183 MPa à 800°C, lorsque la teneur en tantale croît de 0 at.% à 25 at.% respectivement. Plusieurs éléments ont pu être avancés pour expliquer cette évolution, notamment l'augmentation de la fraction de phase  $\alpha_2$  avec la teneur globale en tantale. Cependant, des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Ce travail a notamment mis en avant la complexité de cette microstructure et la difficulté que représente la caractérisation de cette phase orthorhombique. Il semble que des techniques de caractérisations plus poussées, comme l'utilisation de rayonnement synchrotron, potentiellement en température, soit nécessaire pour analyser les transitions de phases et les transitions d'ordre des différentes phases. De même, des analyses par sonde atomique tomographique pourraient être envisagées pour quantifier la chimie des phases en équilibre. Une connaissance plus approfondie de la microstructure devrait ensuite permettre d'expliquer l'évolution des propriétés



---

mécaniques obtenues.

## Propriétés en traction de l'alliage "final"

### $\text{Ti}_{42,5}\text{Nb}_{32}\text{Ta}_5\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$

L'ensemble de la démarche de conception d'alliage mise en place dans ce travail a mené à la détermination d'une composition  $\text{Ti}_{42,5}\text{Nb}_{32}\text{Ta}_5\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$  "finale". Cette dernière a donc été mis en forme par filage à chaud à 1200°C suivi d'un simple recuit à 800°C. Cette procédure de mise en forme a permis d'obtenir une microstructure à deux échelle, une échelle macroscopique avec une structure dites de "Ciel de Van Gogh" et une échelle microscopique avec la précipitation de la phase O. Suite à la mise en forme de l'alliage, des essais de traction ont été réalisés à 20°C, 500°C, 700°C et 800°C. Ceux-ci ont montré les excellentes propriétés mécaniques de l'alliage  $\text{Ti}_{42,5}\text{Nb}_{32}\text{Ta}_5\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$  notamment en terme de résistance mécanique avec une limite d'élasticité élevée. En effet, celle-ci passe de 1280 MPa à 20°C à 828 MPa à 800°C ce qui est comparable à un superalliage base nickel industriel comme l'AD730<sup>TM</sup>. De plus, une fois rapporté à la masse volumique, l'alliage  $\text{Ti}_{42,5}\text{Nb}_{32}\text{Ta}_5\text{Mo}_5\text{Al}_{15}\text{Si}_{0,5}$  possède une limite d'élasticité spécifique supérieur à l'AD730<sup>TM</sup> en faisant une alternative crédible sur le critère de la résistance en traction. Par ailleurs, cette forte résistance mécanique reste couplée à une bonne ductilité même à la température ambiante.

# Bibliographie

- [1] T.M. Pollock and S. Tin. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines : chemistry, microstructure and properties. *Journal of propulsion and power*, 22(2) :361–374, 2006.
- [2] X. Wu. Review of alloy and process development of TiAl alloys. *Intermetallics*, 14(10-11) :1114–1122, 2006.
- [3] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 375 :213–218, 2004.
- [4] J.W. Yeh, S.J. Lin, T.S. Chin, J.Y. Gan, S.K. Chen, T.T. Shun, C.H. Tsau, and S.Y. Chou. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(8) :2533–2536, 2004.
- [5] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, and D.B. Miracle. Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5) :698–706, 2011.
- [6] D.B. Miracle and O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122 :448–511, 2017.
- [7] J.Y. He, C. Zhu, D.Q. Zhou, W.H. Liu, T.G. Nieh, and Z.P. Lu. Steady state flow of the feconicrmn high entropy alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*, 55 :9–14, 2014.
- [8] O.N. Senkov, D.B. Miracle, K.J. Chaput, and J.P. Couzinie. Development and exploration of refractory high entropy alloys—a review. *Journal of Materials Research*, pages 1–37, 2018.
- [9] D. Banerjee, A.K. Gogia, T.K. Nandi, and V.A. Joshi. A new ordered orthorhombic phase in a Ti<sub>3</sub>Al-Nb alloy. *Acta Metallurgica*, 36(4) :871 – 882, 1988.
- [10] C.J. Boehlert. Part iii. the tensile behavior of Ti-Al-Nb O + BCC orthorhombic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(8) :1977–1988, 2001.
- [11] C.J Boehlert, B.S Majumdar, and V. Seetharaman. Processing and heat treatment effects on the phase evolution, tensile, and creep behavior of an orthorhombic Ti-25Al-25Nb alloy. In W.O. Soboyejo, T.S. Srivatsan, and H.L. Fraser, editors, *Deformation and Fracture of Ordered Intermetallic Materials III*. The Minerals, Metals and Materials Society, 1996.

- 
- [12] L. Sikorav. *Evaluation du système Nb-Ti-Al+Si : Influence de la composition chimique et du dopage au silicium sur les transformations de phases*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [13] L. Kaufman and H. Bernstein. Computer calculation of phase diagrams. with special reference to refractory metals. 1970.
- [14] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto, T. Takasugi, H. Chinen, T. Omori, K. Ishida, and S. Zaef-ferer. Determination of phase equilibria in the Co-rich Co–Al–W ternary system with a diffusion-couple technique. *Intermetallics*, 17(12) :1085–1089, 2009.
- [15] J.C. Zhao. A combinatorial approach for structural materials. *Advanced engineering materials*, 3(3) :143–147, 2001.
- [16] J.C. Zhao. A combinatorial approach for efficient mapping of phase diagrams and properties. *Journal of Materials Research*, 16(6) :1565–1578, 2001.
- [17] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida. Cobalt-base high-temperature alloys. *Science*, 312(5770) :90–91, 2006.
- [18] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, and M. Göken. Microstructure and creep strength of different  $\gamma/\gamma'$ -strengthened Co-base superalloy variants. *Scripta Materialia*, 63(12) :1197–1200, 2010.
- [19] F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, and E.P. George. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112 :40–52, 2016.
- [20] M. Vaidya, S. Trubel, B.S. Murty, G. Wilde, and S.V. Divinski. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 688 :994–1001, 2016.
- [21] G. Laplanche, P. Gadaud, O. Horst, F. Otto, G. Eggeler, and E.P. George. Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equia-tomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 623 :348–353, 2015.
- [22] B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker, E.P. George, H. Clemens, R. Pippan, and A. Hohenwarter. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystal-line CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation. *Acta Materialia*, 96 :258–268, 2015.
- [23] G. Laplanche, O. Horst, F. Otto, G. Eggeler, and E.P. George. Microstructural evolution of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy after swaging and annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 647 :548–557, 2015.

- [24] J.Y. He, W.H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, and Z.P. Lu. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. *Acta Materialia*, 62 :105–113, 2014.
- [25] S. Liu, M.C. Gao, P.K. Liaw, and Y. Zhang. Microstructures and mechanical properties of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}_{0.25}$  alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 619 :610–615, 2015.
- [26] C.C. Tung, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, and H.C. Chen. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. *Materials letters*, 61(1) :1–5, 2007.
- [27] P.P. Bhattacharjee, G.D. Sathiaraj, M. Zaid, J.R. Gatti, C. Lee, C.W. Tsai, and J.W. Yeh. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Journal of alloys and compounds*, 587 :544–552, 2014.
- [28] G. Bracq, M. Laurent-Brocq, L. Perrière, R. Pirès, J.M. Joubert, and I. Guillot. The fcc solid solution stability in the Co-Cr-Fe-Mn-Ni multi-component system. *Acta Materialia*, 128 :327 – 336, 2017.
- [29] C.M. Lin and H.L. Tsai. Effect of annealing treatment on microstructure and properties of high-entropy FeCoNiCrCu0.5 alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 128(1-2) :50–56, 2011.
- [30] S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 59(1) :182–190, 2011.
- [31] A.V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, G.A. Salishchev, and O.N. Senkov. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions. *Materials Science and Engineering : A*, 533 :107–118, 2012.
- [32] A.M. Manzoni, S. Singh, H.M. Daoud, R. Popp, R. Völkl, U. Glatzel, and N. Wanderka. On the path to optimizing the Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti high entropy alloy family for high temperature applications. *Entropy*, 18(4) :104, 2016.
- [33] J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, and Z.P. Lu. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Materialia*, 102 :187–196, 2016.
- [34] Y.Y. Zhao, H.W. Chen, Z.P. Lu, and T.G. Nieh. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened  $(\text{NiCoFeCr})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$  high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 147 :184–194, 2018.
- [35] J.Y. He, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, and Z.P. Lu. High-temperature plastic flow of a precipitation-hardened FeCoNiCr high entropy alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 686 :34–40, 2017.

- 
- [36] Z.G. Wang, W. Zhou, L.M. Fu, J.F. Wang, R.C. Luo, X.C. Han, B. Chen, and X.D. Wang. Effect of coherent  $\text{Ni}_2$  nanoprecipitates on the tensile behavior of a fcc-based high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 696 :503–510, 2017.
- [37] Z. Li, L. Fu, J. Peng, H. Zheng, X. Ji, Y. Sun, S. Ma, and A. Shan. Improving mechanical properties of an fcc high-entropy alloy by  $\gamma'$  and  $\text{B}_2$  precipitates strengthening. *Materials Characterization*, 159 :109989, 2020.
- [38] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, and P.K. Liaw. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 18(9) :1758–1765, 2010.
- [39] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, and C.F. Woodward. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of alloys and compounds*, 509(20) :6043–6048, 2011.
- [40] O.N. Senkov and S.L. Semiatin. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working. *Journal of Alloys and Compounds*, 649 :1110–1123, 2015.
- [41] O.N. Senkov, S.V. Senkova, and C. Woodward. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 68 :214–228, 2014.
- [42] H. Chen, A. Kauffmann, B. Gorr, D. Schliephake, C. Seemüller, J.N. Wagner, H.-J Christ, and M. Heilmaier. Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al. *Journal of Alloys and Compounds*, 661 :206–215, 2016.
- [43] N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, and M.A. Tikhonovsky. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy. *Materials Letters*, 142 :153–155, 2015.
- [44] H. Chen, A. Kauffmann, S. Seils, T. Boll, C.H. Liebscher, I. Harding, K.S. Kumar, D.V. Szabó, S. Schlabach, S. Kauffmann-Weiss, F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ, and M. Heilmaier. Crystallographic ordering in a series of Al-containing refractory high entropy alloys Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al. *Acta Materialia*, 176 :123–133, 2019.
- [45] N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, D.V. Skibin, M.A. Tikhonovsky, and G.A. Salishchev. Structure and mechanical properties of the  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$ ) high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 652 :266–280, 2015.
- [46] N.Y. Yurchenko, N.D. Stepanov, S.V. Zherebtsov, M.A. Tikhonovsky, and G.A. Salishchev. Structure and mechanical properties of  $\text{B}_2$  ordered refractory  $\text{AlNbTiVZr}_x$  ( $x=0-1.5$ ) high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 704 :82–90, 2017.
- [47] B. Schuh, B. Völker, J. Todt, N. Schell, L. Perrière, J. Li, J.P. Couzinié, and A. Hohenwarter. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties. *Acta Materialia*, 142 :201–212, 2018.

- [48] ON Senkov, JK Jensen, AL Pilchak, DB Miracle, and HL Fraser. Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy al<sub>0.5</sub>nb<sub>0.5</sub>ta<sub>0.5</sub>tizr. *Materials & Design*, 139 :498–511, 2018.
- [49] S. Naka and T. Khan. Alloy design. In *Intermetallic Compounds-Principles and Practice : Progress*, editors, *John Wiley & Sons, Ltd*, volume 3, pages 841–855. Wiley Online Library, New-York, 2002.
- [50] V. Soni, O.N. Senkov, B. Gwalani, D.B. Miracle, and R. Banerjee. Microstructural design for improving ductility of an initially brittle refractory high entropy alloy. *Scientific reports*, 8(1) :8816, 2018.
- [51] V. Soni, B. Gwalani, T. Alam, S. Dasari, Y. Zheng, O.N. Senkov, D. Miracle, and R. Banerjee. Phase inversion in a two-phase, bcc+ b2, refractory high entropy alloy. *Acta Materialia*, 185 :89–97, 2020.
- [52] S Naka, M Thomas, and T Khan. Potential and prospects of some intermetallic compounds for structural applications. *Materials science and technology*, 8(4) :291–298, 1992.
- [53] B. Mozer, L.A. Bendersky, W.J. Boettinger, and R.G. Rowe. Neutron powder diffraction study of the orthorhombic Ti<sub>2</sub>AlNb phase. *Scripta metallurgica et materialia*, 24(12) :2363–2368, 1990.
- [54] K. Muraleedharan, T.K. Nandy, D. Banerjee, and S. Lele. Phase stability and ordering behaviour of the O phase in Ti-Al-Nb alloys. *Intermetallics*, 3(3) :187–199, 1995.
- [55] K. Muraleedharan, T.K. Nandy, D. Banerjee, and S. Lele. Transformations in a Ti-24Al-15Nb alloy : Part ii. a composition invariant  $\beta_0 \rightarrow O$  transformation. *Metallurgical Transactions A*, 23(2) :417–431, 1992.
- [56] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, and T.Ya. Velikanova. The Al-B-Nb-Ti system : Iv. experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1) :133 – 161, 2009.
- [57] A.K. Gogia, T.K. Nandy, K. Muraleedharan, and D. Banerjee. The effect of heat treatment and niobium content on the room temperature tensile properties and microstructure of Ti<sub>3</sub>Al-Nb alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 159(1) :73–86, 1992.
- [58] K. Muraleedharan, A.K. Gogia, T.K. Nandy, D. Banerjee, and S. Lele. Transformations in a Ti-24Al-15Nb alloy : Part i. phase equilibria and microstructure. *Metallurgical Transactions A*, 23(2) :401–415, 1992.
- [59] W. Wang, W. Zeng, C. Xue, X. Liang, and J. Zhang. Microstructure control and mechanical properties from isothermal forging and heat treatment of Ti-22Al-25Nb (at.%) orthorhombic alloy. *Intermetallics*, 56 :79–86, 2015.

- 
- [60] F. Ye, C. Mercer, and W.O. Soboyejo. An investigation of the fracture and fatigue crack growth behavior of forged damage-tolerant niobium aluminide intermetallics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(9) :2361–2374, 1998.
- [61] D.H. Hou, S.S. Yang, J. Shyue, and H.L. Fraser. Investigation of B2 and related phases in Ti-modified Nb–Al alloys. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 322, 1993.
- [62] J. Shyue, D.H. Hou, S. Johnson, M. Aindow, and H. Fraser. Deformation mechanisms and mechanical properties of B2 compounds in Ti-modified Nb–Al alloys. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 288, 1992.
- [63] J. Shyue, D.H. Hou, M. Aindow, and H. Fraser. Deformation mechanisms in intermetallic compounds based on Nb<sub>3</sub>Al. *Materials Science and Engineering : A*, 170(1-2) :1–10, 1993.
- [64] C.J. Boehlert, B.S. Majumdar, V. Seetharaman, and D.B. Miracle. Part i. the microstructural evolution in Ti–Al–Nb O + BCC orthorhombic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(9) :2305–2323, 1999.
- [65] C.J. Boehlert and D.B. Miracle. Part ii. the creep behavior of Ti–Al–Nb O + BCC orthorhombic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(9) :2349–2367, 1999.
- [66] F. Tang, S. Nakazawa, and M. Hagiwara. The effect of quaternary additions on the microstructures and mechanical properties of orthorhombic Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 329-331 :492 – 498, 2002.
- [67] Y. Mao, M. Hagiwara, and S. Emura. Creep behavior and tensile properties of Mo- and Fe-added orthorhombic Ti–22Al–11Nb–2Mo–1Fe alloy. *Scripta materialia*, 57(3) :261–264, 2007.
- [68] L. Germann, D. Banerjee, J.Y. Guédou, and J.L. Strudel. Effect of composition on the mechanical properties of newly developed Ti<sub>2</sub>AlNb-based titanium aluminide. *Intermetallics*, 13(9) :920 – 924, 2005.
- [69] Y. Mao, S. Li, J. Zhang, J. Peng, D. Zou, and Z. Zhong. Microstructure and tensile properties of orthorhombic Ti–Al–Nb–Ta alloys. *Intermetallics*, 8(5) :659 – 662, 2000.
- [70] A. Ralison, F. Dettenwanger, and M. Schütze. Oxidation of orthorhombic Ti<sub>2</sub>AlNb alloys in the temperature range 550–1000°C in air. *Materials at high temperatures*, 20(4) :607–629, 2003.
- [71] W. Chen, J.W. Li, L. Xu, and B. Lu. Development of Ti<sub>2</sub>AlNb alloys : Opportunities and challenges. *Advanced Materials and Processes*, 172(4) :23–27, 2014.
- [72] H.L. Lukas, S.G. Fries, and B. Sundman. Computational thermodynamics : The calphad method. 2007.

- [73] F. Zhang, C. Zhang, S.L. Chen, J. Zhu, W.S. Cao, and U.R. Kattner. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad*, 45 :1 – 10, 2014.
- [74] T. Rieger, J.M. Joubert, M. Laurent-Brocq, L. Perrière, I. Guillot, and J.P. Couzinié. Study of the FCC+ L12 two-phase region in complex concentrated alloys based on the Al–Co–Cr–Fe–Ni–Ti system. *Materialia*, page 100905, 2020.
- [75] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, and C. Woodward. Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications. *Calphad*, 50 :32 – 48, 2015.
- [76] N.A. Ley, S. Segovia, S. Gorsse, and M.L. Young. Characterization and modeling of NbNi-TaTiW and NbNiTaTiW-Al refractory high-entropy alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(10) :4867–4876, 2019.
- [77] M.C. Gao. Computational thermodynamic and kinetic modeling of high-entropy alloys and amorphous alloys. *JOM*, 64(7) :828–829, Jul 2012.
- [78] M.C. Gao, C.S. Carney, Ö.N. Doğan, P.D. Jablonksi, J.A. Hawk, and D.E. Alman. Design of refractory high-entropy alloys. *JOM*, 67(11) :2653–2669, Nov 2015.
- [79] K.N. Wertz, J.D. Miller, and O.N. Senkov. Toward multi-principal component alloy discovery : Assessment of CALPHAD thermodynamic databases for prediction of novel ternary alloy systems. *Journal of Materials Research*, 33(19) :3204–3217, 2018.
- [80] S. Gorsse and O.N. Senkov. About the reliability of CALPHAD predictions in multicomponent systems. *Entropy*, 20(12) :899, 2018.
- [81] O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, and D.B. Miracle. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system : Microstructure and phase analysis. *Acta Materialia*, 61(5) :1545–1557, 2013.
- [82] S. Gorsse, D.B. Miracle, and O.N. Senkov. Mapping the world of complex concentrated alloys. *Acta Materialia*, 135 :177–187, 2017.
- [83] S. Gorsse and F. Tancret. Current and emerging practices of calphad toward the development of high entropy alloys and complex concentrated alloys. *Journal of Materials Research*, 33(19) :2899–2923, 2018.
- [84] J. Philibert. *Diffusion et transport de matière dans les solides*. les Editions de Physique, 1985.
- [85] K.Y. Tsai, M.H. Tsai, and J.W. Yeh. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13) :4887 – 4897, 2013.
- [86] N. Esakkiraja, K. Pandey, A. Dash, and A. Paul. Pseudo-binary and pseudo-ternary diffusion couple methods for estimation of the diffusion coefficients in multicomponent systems and high entropy alloys. *Philosophical Magazine*, 99(18) :2236–2264, 2019.



- 
- [87] S.V. Divinski, A.V. Pokoev, N. Esakkiraja, and A. Paul. A mystery of "sluggish diffusion" in high-entropy alloys : The truth or a myth? *Diffusion Foundations*, 17 :69–104, 8 2018.
- [88] M. Hasebe and T. Nishizawa. Analysis and synthesis of phase diagrams of the Fe-Cr-Ni, Fe-Cu-Mn and Fe-Cu-Ni systems. In Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, editors, *G.C. Carter*, volume 2, pages 911–954. National Bureau of Standards Special Publication 496/2, Gaithersburg, Maryland, 1978.
- [89] T. Miyazaki, T. Koyama, and S. Kobayashi. A new characterization method of the microstructure using the macroscopic composition gradient in alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(4) :945–949, 1996.
- [90] P. Wilson, R. Field, and M. Kaufman. The use of diffusion multiples to examine the compositional dependence of phase stability and hardness of the Co-Cr-Fe-Mn-Ni high entropy alloy system. *Intermetallics*, 75 :15–24, 2016.
- [91] X. Yang and Y. Zhang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3) :233–238, 2012.
- [92] J.C. Zhao. Reliability of the diffusion-multiple approach for phase diagram mapping. *Journal of materials science*, 39(12) :3913–3925, 2004.
- [93] J.C Zhao, M.R Jackson, and L.A Peluso. Determination of the Nb–Cr–Si phase diagram using diffusion multiples. *Acta Materialia*, 51(20) :6395 – 6405, 2003.
- [94] J.-C. Zhao, M.R. Jackson, and L.A. Peluso. Mapping of the Nb–Ti–Si phase diagram using diffusion multiples. *Materials Science and Engineering : A*, 372(1) :21 – 27, 2004.
- [95] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro. Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering : A*, 243(1-2) :244–249, 1998.
- [96] L. Lilensten, J.P. Couzinié, J. Bourgon, L. Perrière, G. Dirras, F. Prima, and I. Guillot. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity. *Materials Research Letters*, 5(2) :110–116, 2017.
- [97] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, and M. Morinaga. General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloys using electronic parameters. *Scripta Materialia*, 55(5) :477–480, 2006.
- [98] H. Dobbstein, E. L. Gurevich, E.P. George, A. Ostendorf, and G. Laplanche. Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy. *Additive Manufacturing*, 24 :386 – 390, 2018.
- [99] M. Moorehead, K. Bertsch, M. Niezgodá, C. Parkin, M. Elbakhshwan, K. Sridharan, C. Zhang, D. Thoma, and A. Couet. High-throughput synthesis of Mo-Nb-Ta-W high-entropy alloys via additive manufacturing. *Materials & Design*, 187 :108358, 2020.

- [100] W. Huang, P. Martin, and H.L. Zhuang. Machine-learning phase prediction of high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 169 :225–236, 2019.
- [101] C. Wen, Y. Zhang, C. Wang, D. Xue, Y. Bai, S. Antonov, L. Dai, T. Lookman, and Y. Su. Machine learning assisted design of high entropy alloys with desired property. *Acta Materialia*, 170 :109–117, 2019.
- [102] M.C. Gao, C. Zhang, P. Gao, F. Zhang, L.Z. Ouyang, M. Widom, and J.A. Hawk. Thermodynamics of concentrated solid solution alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(5) :238–251, 2017.
- [103] L. Boltzmann. Zur integration der diffusionsgleichung bei variablen diffusionscoefficienten. *Annalen der Physik*, 289(13) :959–964, 1894.
- [104] C. Matano. On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals. *Japanese Journal of Physics*, 8 :109–113, 1933.
- [105] E.R. Wallach. Interdiffusion coefficients and the calculation of phase widths in bi-metallic diffusion couples. *Scripta Metallurgica*, 11(5) :361–366, 1977.
- [106] F. Sauer and V. Freise. Diffusion in binären gemischen mit volumenänderung. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 66(4) :353–362, 1962.
- [107] A. Ralison, F. Dettenwanger, and M. Schütze. Oxidation of orthorhombic Ti<sub>2</sub>AlNb alloys at 800°C in air. *Materials and Corrosion*, 51(5) :317–328, 2000.
- [108] T.B. Zhang, G. Huang, R. Hu, and J.S. Li. Microstructural stability of long term aging treated Ti–22Al–26Nb–1Zr orthorhombic titanium aluminide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(8) :2549 – 2555, 2015.
- [109] C.J. Boehlert, C.J. Cowen, C.R. Jaeger, M. Niinomi, and T. Akahori. Tensile and fatigue evaluation of Ti–15Al–33Nb (at.%) and Ti–21Al–29Nb (at.%) alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering : C*, 25(3) :263 – 275, 2005.
- [110] Z. Chen, Z.K. Liu, and J.C. Zhao. Experimental determination of impurity and interdiffusion coefficients in seven Ti and Zr binary systems using diffusion multiples. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(7) :3108–3116, 2018.
- [111] M. Vaidya, S. Trubel, B.S. Murty, G. Wilde, and S.V. Divinski. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 688 :994–1001, 2016.
- [112] D.L. Beke and G. Erdélyi. On the diffusion in high-entropy alloys. *Materials Letters*, 164 :111–113, 2016.

- 
- [113] N.L. Peterson. Diffusion in refractory metals. Technical report, Advanced Metals Research Corp Somerville MA, 1960.
- [114] V.S. Raghunathan, G.P. Tiwari, and B.D. Sharma. Chemical diffusion in the  $\beta$  phase of the Zr-Ti alloy system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(4) :783–788, 1972.
- [115] I. Thibon, D. Ansel, and T. Gloriant. Interdiffusion in  $\beta$ -Ti-Zr binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1-2) :127–133, 2009.
- [116] M.J. Donachie. *Titanium : a technical guide*. ASM international, 2000.
- [117] W. Chen, Q.H. Tang, H. Wang, Y.C. Xie, X.H. Yan, and P.Q. Dai. Microstructure and mechanical properties of a novel refractory AlNbTiZr high-entropy alloy. *Materials Science and Technology*, 34(11) :1309–1315, 2018.
- [118] R. Tamim and K. Mahdouk. Thermodynamic reassessment of the Al-Zr binary system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(2) :1187–1200, Feb 2018.
- [119] N.H. Salpadoru and H.M. Flower. Phase equilibria and transformations in a Ti-Zr-Si system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26(2) :243–257, Feb 1995.
- [120] K.C. Hari Kumar, P. Wollants, and L. Delacy. Thermodynamic assessment of the Ti-Zr system and calculation of the Nb-Ti-Zr phase diagram. *Journal of alloys and compounds*, 206(1) :121–127, 1994.
- [121] K.L. Lü, Y. Feng, Z.Y. Xie, H.S. Liu, G.M. Cai, and Z.P. Jin. Isothermal section of Al-Ti-Zr ternary system at 1073 k. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(11) :3052–3058, 2016.
- [122] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, V.M. Voblikov, O.S. Fomichov, V.M. Petyukh, and S. Rex. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al-Ta-Ti system. *Intermetallics*, 19(3) :234 – 259, 2011.
- [123] Q.M. Hu, R. Yang, D.S. Xu, Y.L. Hao, D. Li, and W.T. Wu. Geometric and electronic structure of  $Ti_2AlX$  (X= V, Nb, or Ta). *Phys. Rev. B*, 68 :054102, Aug 2003.
- [124] F. De Geuser, M.J. Styles, C.R. Hutchinson, and A. Deschamps. High-throughput in-situ characterization and modeling of precipitation kinetics in compositionally graded alloys. *Acta Materialia*, 101 :1–9, 2015.
- [125] T. Sikora, G. Hug, M. Jaouen, and A.M. Flank. EXAFS study of the local atomic order in  $Ti_2AlX$  (X= Nb, Mo) B2 intermetallic compounds. *Le Journal de Physique IV*, 6(C2) :C2–15, 1996.
- [126] V. Chaumat, F. Moret, and C. Colinet. Study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system theoretical study : CVM calculation of the phase diagram of bcc Nb-Ti-Al. *Journal of phase equilibria*, 20(4) :389, 1999.

- [127] G. Cheng, H. Qian, L. He, and H. Ye. Characterization of a new Nb–silicide ( $\delta$ -Nb<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>) in Nb–Si binary systems. *Philosophical Magazine*, 90(19) :2557–2568, 2010.
- [128] Xiao Ma, Xiping Guo, and Maosen Fu. Hrtem observation of silicides and laves phase precipitates in nb-ti-si based alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 78 :138 – 145, 2019.
- [129] B. Wu, M. Zinkevich, F. Aldinger, M. Chu, and J. Shen. Prediction of the ordering behaviours of the orthorhombic phase based on Ti<sub>2</sub>AlNb alloys by combining thermodynamic model with ab initio calculation. *Intermetallics*, 16(1) :42 – 51, 2008.
- [130] A. K. Singh, B. Nageswara Sarma, and S. Lele. Order–disorder transformation of the o phase in Ti<sub>2</sub>AlNb alloys. *Philosophical Magazine*, 84(27) :2865–2876, 2004.
- [131] L.A. Bendersky, W.J. Boettinger, and A. Roytburd. Coherent precipitates in the BCC/orthorhombic two-phase field of the ti–al–nb system. *Acta metallurgica et materialia*, 39(8) :1959–1969, 1991.
- [132] Y.H. Wen, Y. Wang, L.A. Bendersky, and L.Q. Chen. Microstructural evolution during the  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + o$  transformation in Ti–Al–Nb alloys : phase-field simulation and experimental validation. *Acta materialia*, 48(16) :4125–4135, 2000.
- [133] H.Y. Kim and S. Miyazaki. Chapter 1 - martensitic transformation characteristics. In H.Y. Kim and S. Miyazaki, editors, *Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys*, pages 1 – 52. Butterworth-Heinemann, 2018.
- [134] T.W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, and P. Fischer. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al. *Acta Metallurgica*, 30(12) :2161 – 2172, 1982.
- [135] X. Ren and M. Hagiwara. Displacive precursor phenomena in Ti–22Al–27Nb intermetallic compound prior to diffusional transformation. *Acta materialia*, 49(19) :3971–3980, 2001.
- [136] S. Emura, K. Tsuzaki, and K. Tsuchiya. Improvement of room temperature ductility for Mo and Fe modified Ti<sub>2</sub>AlNb alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 528(1) :355–362, 2010.
- [137] A.N. Ivanov, G.B. Krasilnikova, and B.S Mitin. Diffusion parameters in the mo–ta and w–ta systems. *Fiz. Metal. Metalloved.*, 20 :204–206, 1970.
- [138] F. Guillemot, M. Boliveau, M. Bohn, J. Debuigne, and D. Ansel. On the diffusion in the Mo–Ta refractory system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 19(3) :183–189, 2001.
- [139] Marc Harper et al. python-ternary : Ternary plots in python. *Zenodo 10.5281/zenodo.594435*.

- [140] A.K. Gogia, T.K. Nandy, D. Banerjee, T. Carisey, J.L. Strudel, and J.M. Franchet. Microstructure and mechanical properties of orthorhombic alloys in the Ti-Al-Nb system. *Intermetallics*, 6(7-8) :741–748, 1998.
- [141] C.J. Cowen and C.J. Boehlert. Microstructure, creep, and tensile behavior of a Ti-21Al-29Nb (at.%) orthorhombic+ B2 alloy. *Intermetallics*, 14(4) :412–422, 2006.
- [142] S. Naka, M. Marty, M. Thomas, and T. Khan. Variation in the degree of order and its influence on mechanical behavior in complex b2 aluminides of refractory metals. *Materials Science and Engineering : A*, 192 :69–76, 1995.
- [143] G. Piobert. Expérience sur la pénétration des projectiles dans le fer forgé. *Mémoire de l'Artillerie*, 505, 1842.
- [144] W. Lüders. Über die äusserung der elasticität an stahlartigen eisenstäben und stahlstäben, und über eine beim biegen solcher stäbe beobachtete molecularbewegung. *Dingler's Polytechnic Journal*, 155 :18–22, 1860.
- [145] A. Le Chatelier. Influence du temps et de la température sur les essais au choc. *Revue de métallurgie*, 6(8) :914–917, 1909.
- [146] A. Portevin and M. Le Chatelier. Tensile tests of alloys undergoing transformation. *Comptes Rendus Acad. Sci*, 176 :507, 1923.
- [147] A. Devaux, A. Helstroffer, J. Cormier, P. Villechaise, J. Douin, M. Hantcherli, and F. Pettinari-Sturmel. Effect of aging heat-treatment on mechanical properties of AD730<sup>TM</sup> superalloy. In *8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*, pages 521–535. John Wiley and Sons Inc., 2014.
- [148] Z. Xu, C. Utton, and P. Tsakirooulos. A study of the effect of 5 at.% Sn on the microstructure and isothermal oxidation at 800 and 1200°C of Nb-24Ti-18Si based alloys with Al and/or Cr additions. *Materials*, 13(1) :245, 2020.
- [149] R. Martinez, V. Russier, J.P. Couzinié, I. Guillot, and G. Cailletaud. Modeling of the influence of coarsening on viscoplastic behavior of a 319 foundry aluminum alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 559 :40–48, 2013.

# A. Résultats supplémentaires sur les couples de diffusion

## A.1 Micrographie des couples de diffusions

### A.1.1 Après traitement de diffusion

La figure.A.1 présente les images MEB-BSE des différents couples après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h. Les couples Zr/Nb (figure.A.1a), Zr/Ti (figure.A.1b) et Cr/Nb (figure.A.1c) présentent tous trois la précipitation d'une phase intermétallique dans la partie appauvrie en Nb. Les pointés EDS ont été, dans la mesure du possible, réalisés dans la matrice CC. Ces phases intermétalliques, aluminures de zirconium dans les couples Zr/Nb et Zr/Ti et phase de Laves dans le couple Cr/Nb, bien que présentes, semblent peu influencer sur les profils de concentration obtenus (voir Fig.III.2 Section.III.1.1)

### A.1.2 Après traitements de précipitation

Les images MEB-BSE après les traitements de précipitation à 800°C et 900°C peuvent être trouvées en figure.A.2. L'ajout de zirconium substitué sur le niobium (figure A.2a et A.2b) entraîne la précipitation hétérogène de la phase O sous forme d'aiguille de grande taille qui disparaît pour laisser place à une phase BCC monophasée. De même, le zirconium substitué sur le titane (figure A.2c et A.2d) donne lieu à une précipitation de large aiguille de phase O qui laisse place à un domaine BCC monophasé. L'ajout de chrome à 800°C entraîne la précipitation de fines aiguilles de phase O dans la partie droite du couple en équilibre avec la phase BCC. L'augmentation de la teneur en chrome entraîne dans un premier temps la diminution de la précipitation qui réaugmente par la suite. Il est visuellement difficile de distinguer les différentes phases dans la partie gauche du couple, les niveaux de gris et les morphologies des phases étant similaires. L'apparition d'une nouvelle phase sous forme de très fines aiguilles blanches est notée dans la partie riche en chrome. À 900°C, on retrouve une microstructure plus classique avec un domaine biphasé BCC + O à faible concentration en chrome qui laisse place à une phase BCC monophasée quand la teneur en chrome augmente. Le couple V/Nb (figure A.2g et A.2h) possède un large domaine biphasé BCC + O à 800°C avec toutefois une diminution visible de la fraction de phase O, phénomène amplifié à 900°C où un domaine BCC monophasé apparaît rapidement. Enfin, l'ajout de tantale (figure A.2i et A.2j) mène à la précipitation de la phase O sur l'étendue du gradient, avec des aiguilles très fines à 800°C, qui s'élargissent ensuite à 900°C en plus d'être moins denses.

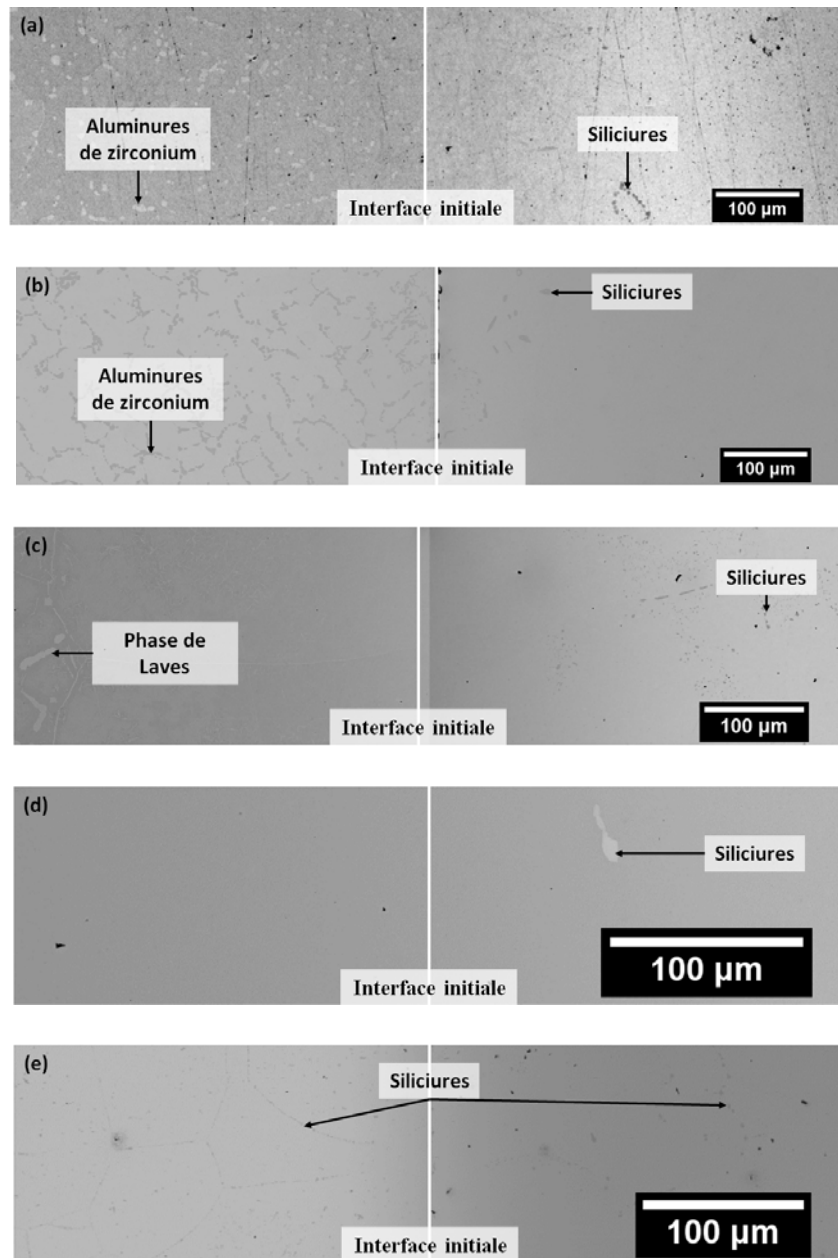
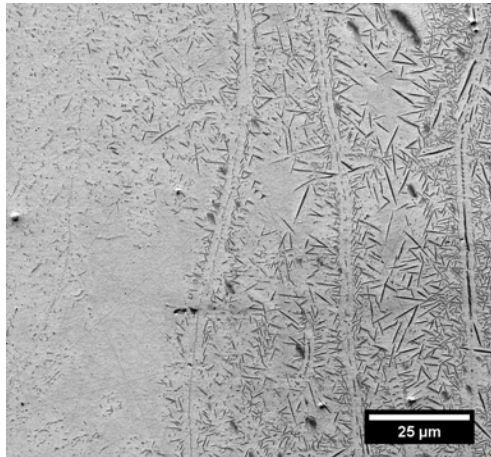
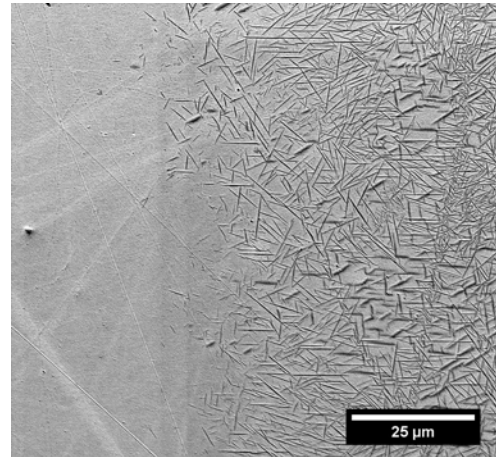


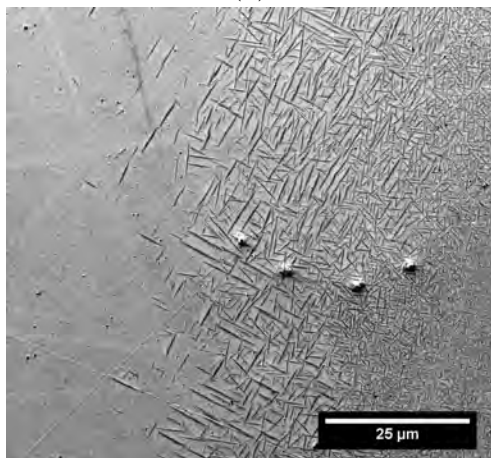
FIGURE A.1 – Image MEB-BSE après assemblage à 1300°C pendant 40h, (a) couple Zr/Nb, (b) couple Zr/Ti, (c) couple Cr/Nb, (d) couple V/Nb et (e) couple Ta/Nb



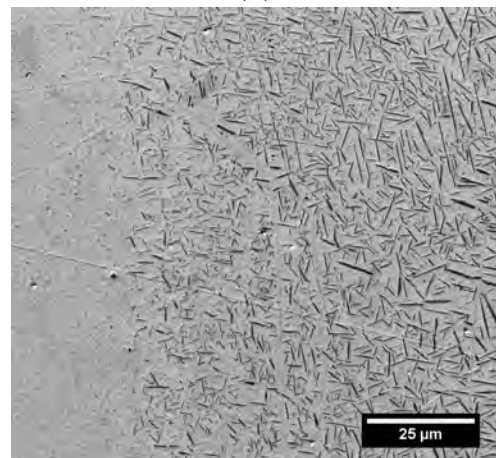
(a)



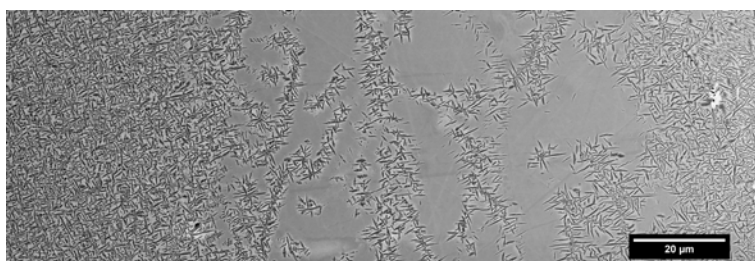
(b)



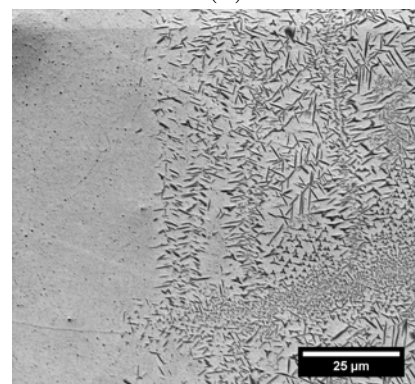
(c)



(d)



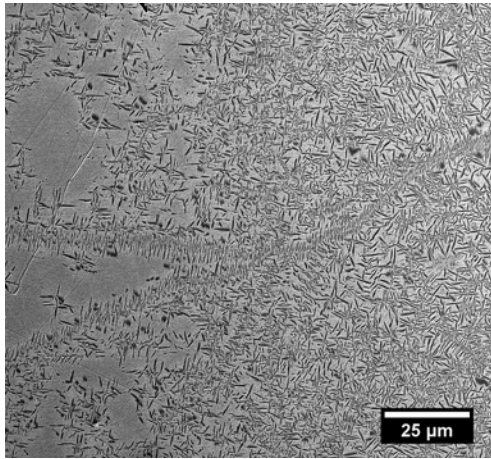
(e)



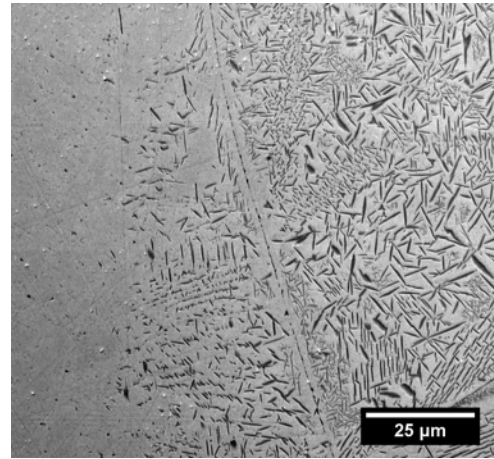
(f)

FIGURE A.2 – Profil de concentration (at.%) après assemblage à 1300°C pendant 40h, (a) couple Zr/Nb, (b) couple Zr/Ti, (c) couple V/Nb et (d) couple Ta/Nb

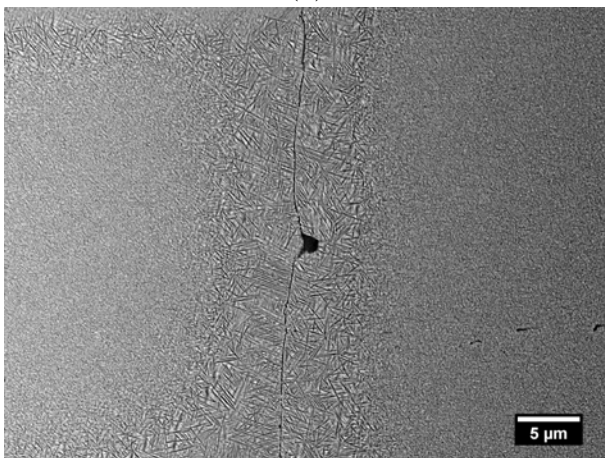




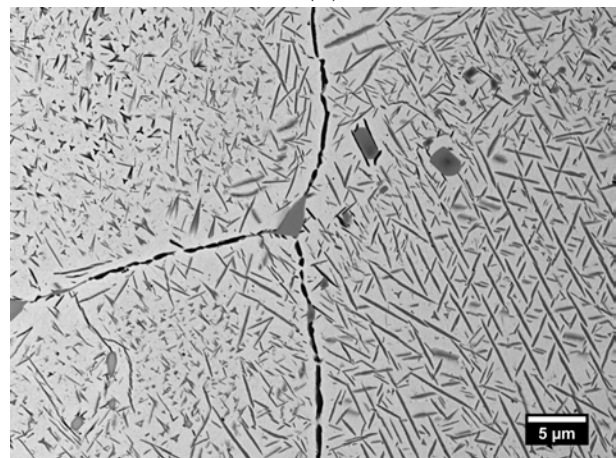
(g)



(h)



(i)



(j)

FIGURE A.2 – Profil de concentration (at.%) après assemblage à 1300°C pendant 40h, (a) couple Zr/Nb, (b) couple Zr/Ti, (c) couple V/Nb et (d) couple Ta/Nb

## A.2 Le couple de diffusion Cr/Nb

Les courbes d'évolution de la fraction de phase O en fonction de la concentration de chrome, à 800°C et 900°C, mesurées par la méthode d'analyse des couples de diffusion, peuvent être trouvées sur la figure A.3. Sur ce graphique sont également reportées les courbes d'évolution simulées à 800°C de la fraction de phase des phase O (ligne bleue continue) et Laves–C14 (ligne pointillée bleue) en fonction de la concentration en chrome.

À 900°C, on retrouve l'évolution de la microstructure observée sur l'image MEB-BSE (figure A.2f), à savoir une disparition rapide et continue de la phase O au profit d'une phase BCC monophasée. Le domaine biphasé s'étend très peu dans la partie riche en chrome et est limité en dessous de 3 at.%. À plus forte teneur en chrome, d'autres phases intermétalliques non-

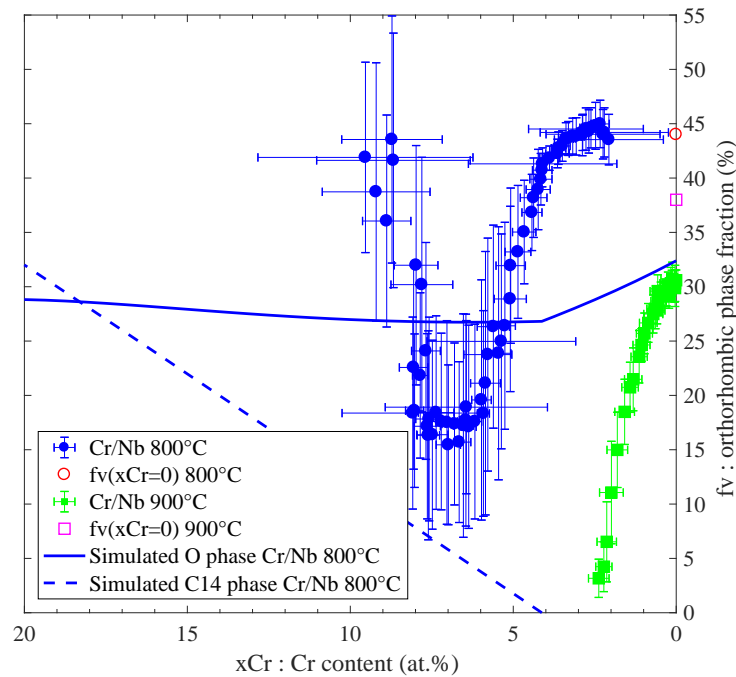


FIGURE A.3 – Courbes d'évolution de la fraction de phase O à 800°C (disques bleus) et à 900°C (carrés verts) en fonction de la concentration en chrome. Les courbes d'évolution simulées de la fraction de phase à 800°C des phases O (ligne bleue continue) et Laves–C14 (ligne pointillée bleue) sont également reportées.

identifiées, probablement riches en chrome, précipitent, comme cela est illustré sur la figure A.4, pour donner un équilibre quaternaire.

À 800°C, la courbe d'évolution de la fraction de phase reproduit bien la précipitation observée sur l'image MEB-BSE (figure A.2e) à savoir une diminution progressive de la fraction de phase qui réaugmente par la suite. La courbe de fraction de phase peut être découpée en trois parties distinctes :

- De 0 à 6 at.% : Un plateau à 44% de fraction de phase O est observé jusqu'à 3–4 at.% avant de diminuer progressivement jusqu'à 6 at.% de chrome. Cette partie de la courbe correspond au domaine biphasé BCC + O où le chrome joue un rôle betagène similaire au molybdène ou au vanadium. C'est à dire que le chrome possède une certaine solubilité dans la phase O et au faible teneur globale ( $\leq 3$  at.%), la faible portion de chrome dans la phase BCC permet de conserver une forte fraction de phase O. Puis, une fois que la limite de solubilité du chrome dans la phase O est atteinte (à partir de 4 at.%), la totalité du chrome ajouté au système est dissous dans la phase BCC, la stabilisant et la rendant ainsi prépondérante par rapport à la phase O.
- De 6 à 8 at.% : Un plateau de fraction de phase à 18% est observé qui est assez difficile

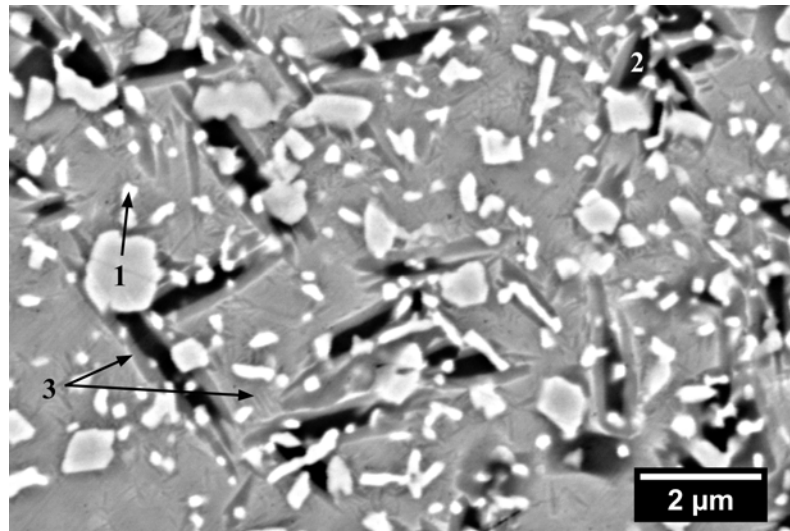


FIGURE A.4 – Image MEB-BSE du couple Cr/Nb après traitement de précipitation à 900°C dans la partie riche en chrome. Trois phases intermétalliques avec des niveaux de gris différents peuvent être observées, une phase blanche (1) ellipsoïdale, une phase noire sous forme de plaquette (2) et deux familles d'une phase grise aciculaire (3), et qui sont en équilibre avec la matrice BCC.

à expliquer. En effet la phase BCC ainsi qu'une phase sous forme d'aiguilles pouvant être de la phase O sont toujours observées. Or, si le chrome continuait à favoriser la phase BCC, la fraction de phase O devrait tomber à 0 comme cela est le cas pour le molybdène. Ainsi, l'ajout de chrome doit probablement faire débuter la précipitation d'une troisième phase, sûrement riche en chrome. De plus, la phase O doit rester en équilibre avec la phase BCC, sans nouvelle évolution, avec une fraction de phase de autour de 15%. Ces deux faits simultanés peuvent expliquer pourquoi ni la phase O ne se dissout ni la phase BCC ne se décompose, d'où le plateau de fraction de phase. Cette hypothèse est également suggérée par les simulations thermodynamiques où la fraction de phase O se stabilise à partir de 4 at.% parallèlement à la précipitation d'une phase de Laves-C14. On serait donc à partir de 6 at.% au début d'un domaine triphasé.

- De 8 à 10 at.% : Passée une certaine teneur globale en chrome, la troisième phase riche en chrome doit précipiter de manière importante entraînant à nouveau l'augmentation de la fraction de phase. Comme suggéré par les simulations, on peut supposer que la phase O est toujours présente tandis qu'une phase riche en chrome précipite suite à la décomposition de la phase BCC. Sur l'image MEB-BSE, trois phases peuvent être observées, la matrice, une phase noire sous forme de plaquettes et une phase blanche qui précipite sous une la forme de très fines aiguilles (figure A.5).

Il est toutefois difficile de discriminer les différentes phases en se basant uniquement sur les morphologies et les niveaux de gris de celles-ci.

Le cas du couple Cr/Nb illustre les limites de la méthode mise en place qui se base sur la binarisation des images MEB. Ainsi, l'existence d'une troisième phase, sans qu'une limite claire

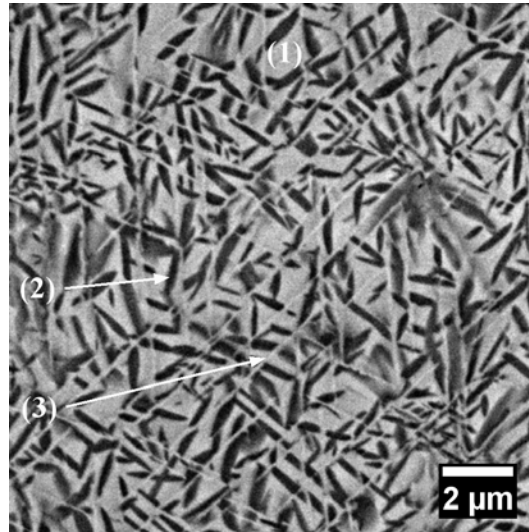


FIGURE A.5 – Image MEB-BSE du couple Cr/Nb après traitement de précipitation à 800°C à une teneur globale en chrome comprise entre 8–10 at.%. Trois phases avec des niveaux de gris différents peuvent être observées, la matrice BCC (1), une phase noire sous forme de plaquettes (2) et une phase blanche sous forme d'aiguille très fines (3)

du domaine biphasé BCC + O ait pu être déterminée, complexifie l'analyse. De plus, le fait qu'aux fortes concentrations une phase ayant une morphologie et un niveau de gris proche de ceux de la phase O aux faibles concentration, rend la distinction des phases quasi-impossible via la méthode utilisée. Enfin, la faible taille des différentes phases présentes empêche l'utilisation de technique d'identification de phase comme l'EBSD.

Afin d'éclaircir les observations faites sur le couple Cr/Nb à 800°C il devient nécessaire de repasser à l'étude d'alliages massifs. Pour cela un alliage Ti(Nb, Cr<sub>10</sub>)AlSi a été élaboré, homogénéisé à 1300°C pendant 40h et recuit à 800°C pendant 168h. Une image MEB-BSE de cet alliage massif peut être trouvée sur la figure A.6. Cet alliage est bien triphasé et on retrouve les mêmes morphologies que celles observées sur le couple Cr/Nb.

Cet alliage a ensuite été analysé par DRX, dont le diagramme peut être trouvé sur la figure A.7, afin d'identifier les phases en présence. Trois phases sont bien indexées, une phase BCC–A2 de paramètre de maille  $a = 3,25 \text{ \AA}$ , une phase de Laves–C15 de type Cr<sub>2</sub>Nb de paramètre de maille  $a = 6,96 \text{ \AA}$  et une phase orthorhombique de paramètre de maille  $a = 6,07 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,56 \text{ \AA}$  et  $c = 4,67 \text{ \AA}$ . Le diagramme ne permet pas de réaliser un raffinement de Rietveld satisfaisant, il est donc difficile de quantifier les fractions de phases via l'exploitation du diagramme. De plus, l'analyse chimique par EDS n'est pas possible sur cet échantillon au vu de la taille des précipités. Toutefois, ces analyses ont permis de confirmer la nature des phases en présence dans le couple Cr/Nb à 800°C.

L'ajout de chrome entraîne donc dans un premier temps une diminution de la fraction de phase O dans le domaine biphasé BCC + O jusqu'à une fraction de phase de l'ordre de 18%.

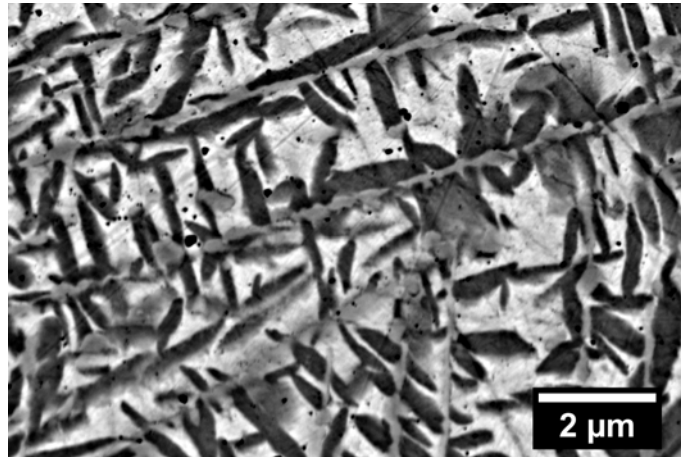


FIGURE A.6 – Image MEB-BSE de l’alliage  $\text{Ti}_{42}(\text{Nb}_{32}, \text{Cr}_{10})\text{Al}_{15}\text{Si}_1$  après homogénéisation à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 40h suivi d’un recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 168h. Trois phases sont bien observées, la matrice (gris clair), une phase noire sous forme de plaquette et une phase sous forme de fines aiguilles (grise foncées)

Ce domaine biphasé est limité vers 6 at.% de chrome. Passée cette concentration, un équilibre triphasé s’établit entre les phases BCC–A2, O et une phase de Laves–C15 de type  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ . Si l’on suppose que la fraction de phase O n’évolue plus et que seule la phase C15 continue à précipiter quand la concentration en chrome augmente, alors on peut supposer que les plaquettes noires correspondent à cette dernière tandis que la phase O correspond aux fines aiguilles claires. Enfin, il est important de noter que, contrairement aux prédictions des simulations thermodynamiques, la troisième phase en équilibre avec la matrice et la phase O est de structure cubique C15 et non hexagonale C14.

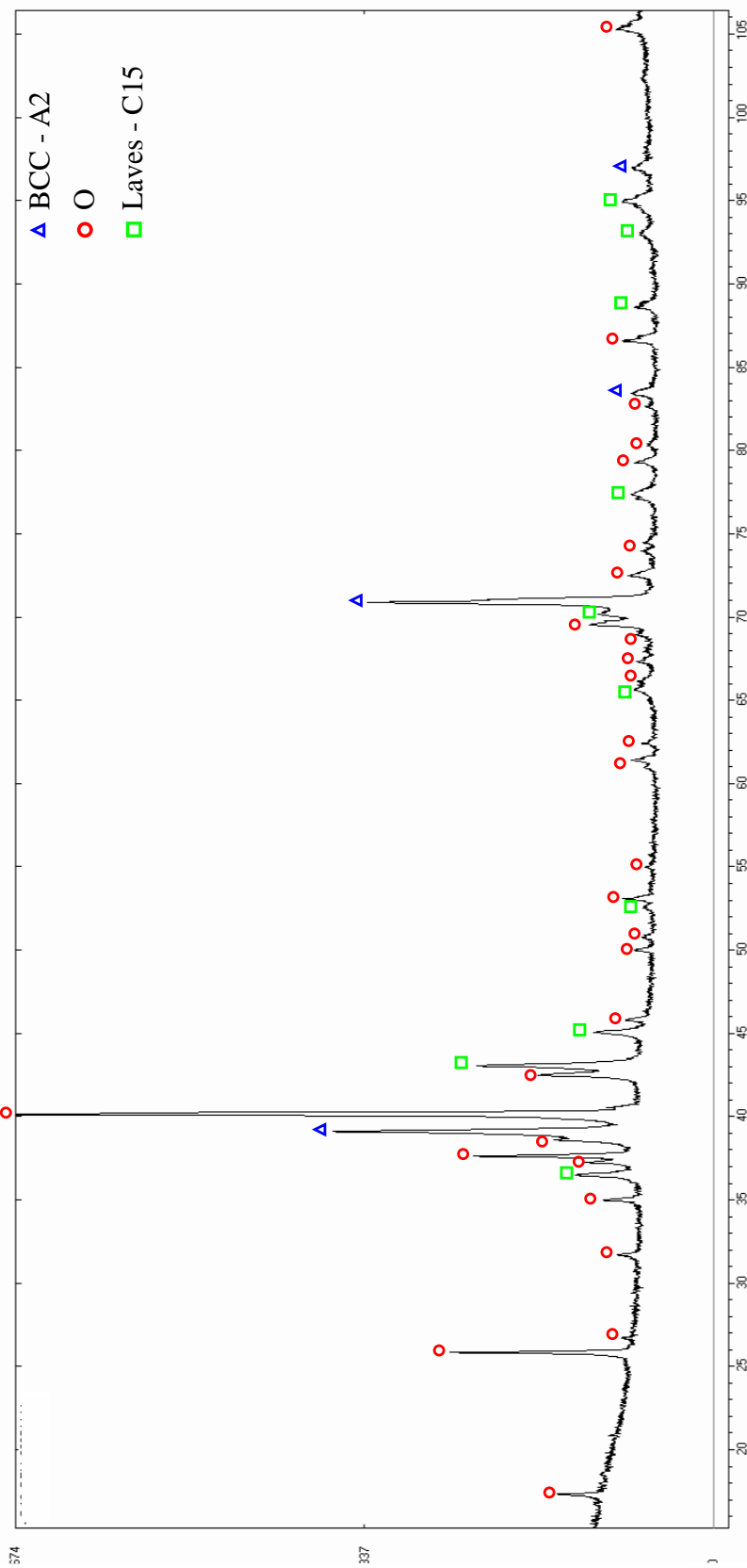


FIGURE A.7 – Diagramme DRX de l’alliage  $Ti_{42}(Nb_{32}, Cr_{10})Al_{15}Si_1$  après homogénéisation à  $1300^\circ C$  pendant 40h et recuit à  $800^\circ C$  pendant 168h. Trois phases, BCC-A2, Laves-C15 et O sont indexées.

## B. Lien entre les paramètres de maille et la désorientation de la phase O

Le lien entre les paramètres de maille des structures BCC et orthorhombique et la désorientation de ces deux mêmes phases est explicité dans les travaux de Bendersky *et. al* [131] dont on reprend ici le contenu. À partir des clichés de diffraction expérimentaux, il est possible de déterminer les paramètres de maille des deux phases BCC et O à partir de la mesure des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$ , connaissant les relations B.1.

$$d_{hkl}^{\beta} = \frac{a_{\beta}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad d_{hkl}^O = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a_O^2} + \frac{k^2}{b_O^2} + \frac{l^2}{c_O^2}}} \quad (\text{B.1})$$

Les paramètres de maille servent ensuite à définir les coefficients  $\lambda$  (équations B.2) qui caractérisent la déformation du réseau nécessaire à la transformation  $\beta \rightarrow \beta + O$ .

$$\lambda_a = \frac{a_{\beta}}{\frac{a_O}{2}} \qquad \lambda_b = \frac{a_{\beta}\sqrt{2}}{\frac{b_O}{2}} \qquad \lambda_c = \frac{a_{\beta}\sqrt{2}}{c_O} \quad (\text{B.2})$$

Si l'on suppose de plus que la déformation élastique selon l'axe c est nulle alors on obtient une relation (équation B.3) entre l'angle de désorientation et les paramètres lambda (et donc les paramètres de maille).

$$\cos \theta = \frac{1 + \lambda_a \lambda_b}{\lambda_a + \lambda_b} \quad (\text{B.3})$$

Ces paramètres lambda permettent aussi de définir les coefficients de la déformation élastique (équation B.4) :

$$\varepsilon_a = 1 - \lambda_a \qquad \varepsilon_b = 1 - \lambda_b \qquad \varepsilon_c = 1 - \lambda_c \quad (\text{B.4})$$

Qui permettent enfin de définir le rapport de cisaillement/dilatation (équation B.5) :

$$C/D = \frac{\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{2}}{\frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c}{3}} \quad (\text{B.5})$$

# C. Résultats supplémentaires sur le multiplet de diffusion

## C.1 Diffusion dans les zones binaires Ta–Mo–Nb

La figure C.1 illustre les coefficients de diffusion intrinsèques  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}(C)$  et  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Nb}(C)$  déterminés par la méthode de Sauer-Freise au niveau des zones binaires correspondantes du multiplet de diffusion à 1300°C. Les deux coefficients dépendent faiblement de la concentration et sont de plus très proches de ce qui avait été obtenu sur les couples de diffusion correspondants.

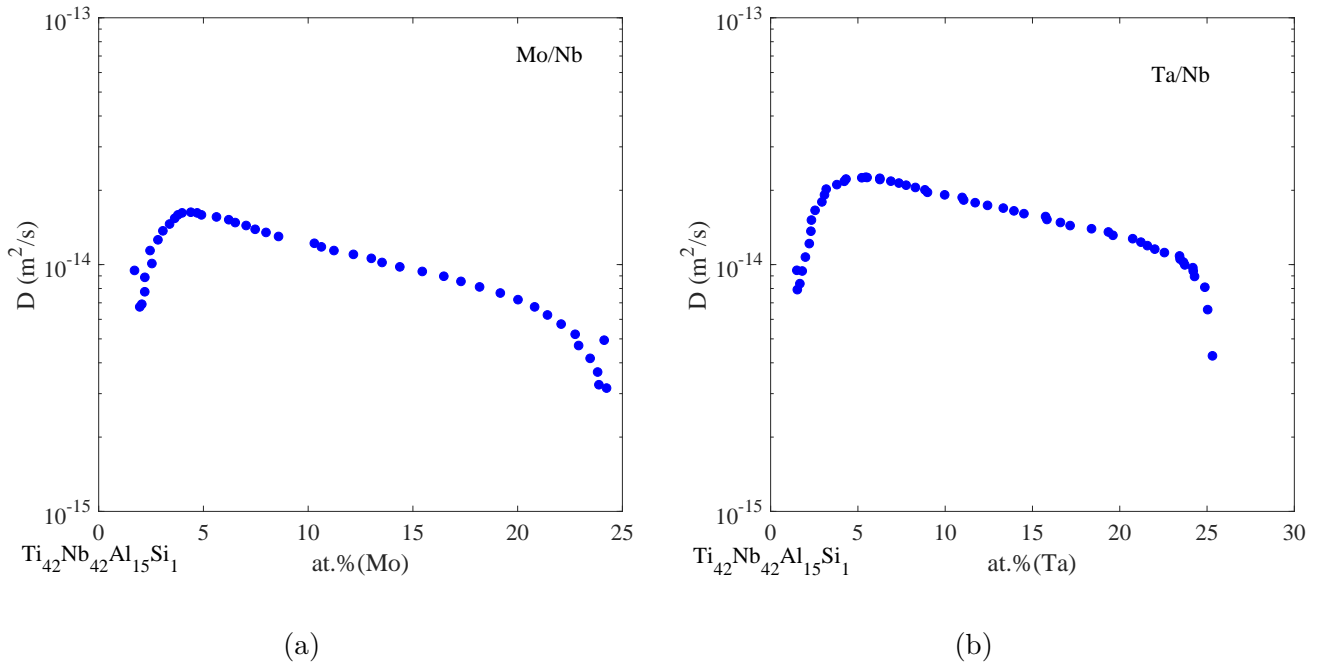


FIGURE C.1 – Coefficients de diffusion intrinsèques ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) à 1300°C, déterminés par la méthode de Sauer-Freise au niveau des zones binaires du multiplet, (a)  $\tilde{D}_{Mo \rightarrow Nb}(C)$  et (b)  $\tilde{D}_{Ta \rightarrow Nb}(C)$

## C.2 La zone ternaire V–Mo–Nb

### C.2.1 Les interfaces binaires Mo–Nb, V–Nb et Mo–V

La figure C.2 illustre les trois zones binaires, Mo–Nb, V–Nb et Mo–V respectivement, ainsi que les profils de concentrations obtenus à l'interface de chacune d'entre elles après assemblage par



HIP et traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h. On peut constater sur les images MEB-BSE que les alliages sont bien biphasés, avec une faible précipitation de siliciures. De plus, dans le cas des interfaces Mo–Nb et V–Nb, on constate bien que seuls deux éléments diffusent, avec un gradient chimique qui s'étend sur 300  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  respectivement. Les profils de diffusion obtenus à l'interface Mo–V sont eux plus atypiques avec notamment un creux dans le profil de l'aluminium qui ne s'explique pas vraiment.

## C.2.2 L'interface ternaire V–Mo–Nb

### C.2.2.1 Après traitement de diffusion à 1300°C

La figure C.3 présente les résultats obtenus à l'interface ternaire V–Mo–Nb. On constate sur l'image MEB-BSE (figure C.3a) que les trois alliages sont bien monophasés. De plus, ce qui semble être des siliciures, étaient présents aux l'interfaces V/Nb et Mo/Nb, et ont formé des cavités aux interfaces pouvant faire barrière à la diffusion. La cartographie EDS (figure C.3b) montre que les différents éléments ont bien diffusé malgré les obstacles à l'interface. Le vanadium a également plus diffusé dans le niobium que le molybdène comme cela a été observé dans les zones binaires correspondantes.

### C.2.2.2 Après traitement de précipitation à 800°C

La figure C.4 résume les résultats obtenus à l'interface ternaire V–Mo–Nb après traitement de précipitation à 800°C pendant 24h. On constate sur l'image MEB-BSE (figure C.4a) de l'interface ternaire que des porosités sont de nouveau localisées au niveau du point triple. De plus, la phase O a bien précipité dans la partie riche en niobium et s'étend également dans le coin riche en vanadium, bien que la fraction de phase y soit moins importante. Enfin, la partie riche en molybdène est constituée d'une phase BCC monophasée. La cartographie de la fraction de phase O (figure C.4b) permet de quantifier la précipitation dense dans la partie riche en niobium, avec une fraction de phase qui diminue progressivement dans les parties riches en molybdène et en vanadium. Par ailleurs, les porosités ont bien fait écran à la diffusion puisque la précipitation de la phase O y est arrêtée. Par conséquent, seul le molybdène a pu diffuser dans le coin riche en vanadium au niveau du point triple, comme en atteste la présence de la phase BCC monophasée. Cela est également confirmé sur la cartographie EDS (figure C.4c) où le niobium a très peu diffusé au niveau de l'obstacle.

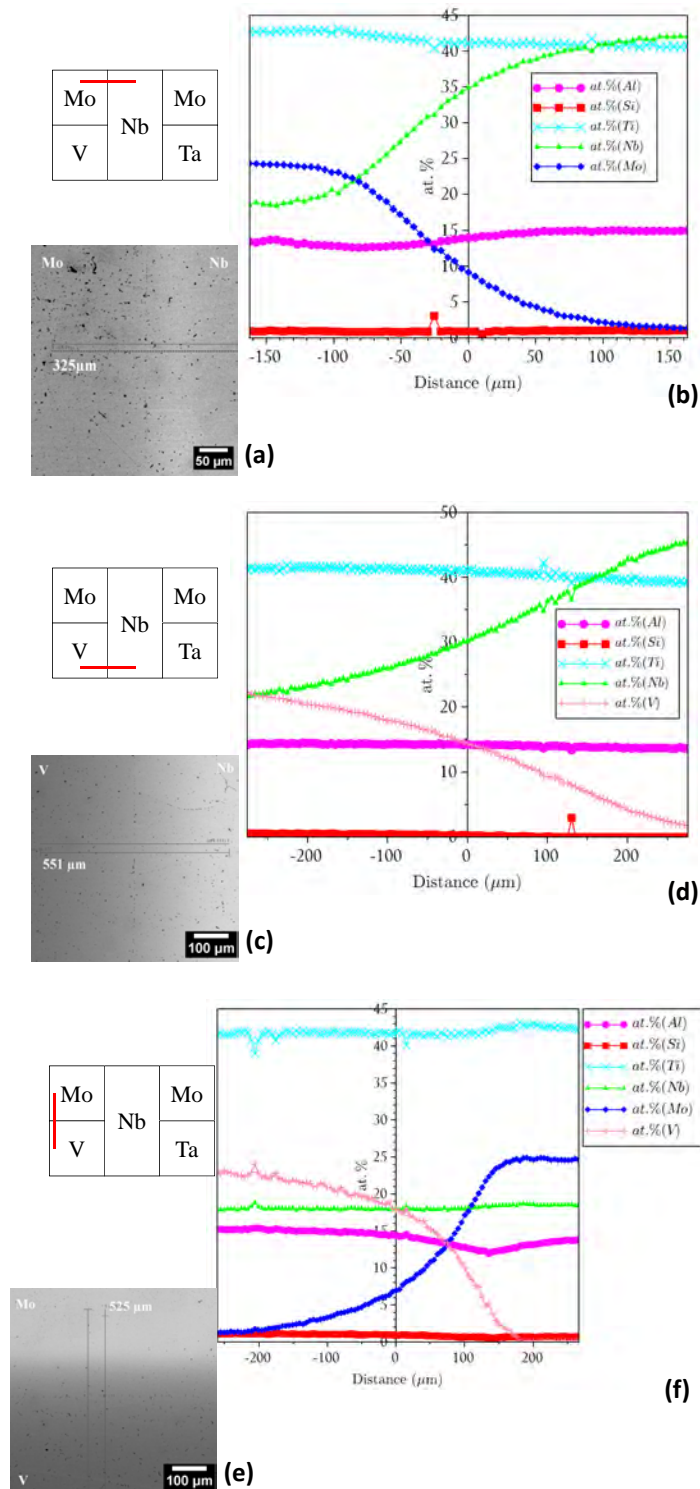


FIGURE C.2 – Observation des zones binaires après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h, (a) Image MEB-BSE de l'interface Mo/Nb et (b) Profil EDS correspondant, (c) Image MEB-BSE de l'interface V/Nb et (d) Profil EDS correspondant, (e) Image MEB-BSE de l'interface V/Mo et (f) Profil EDS correspondant.

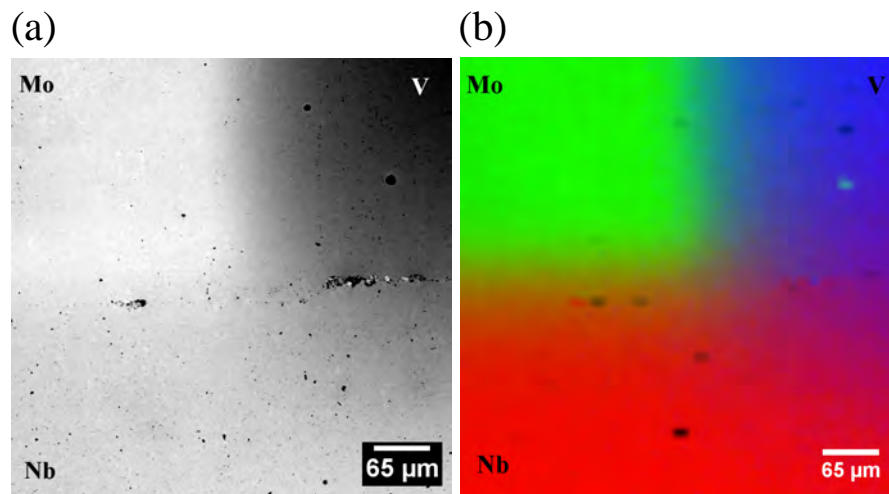


FIGURE C.3 – (a) Image MEB-BSE de l'interface ternaire V–Mo–Nb après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h et (b) Cartographie EDS correspondante

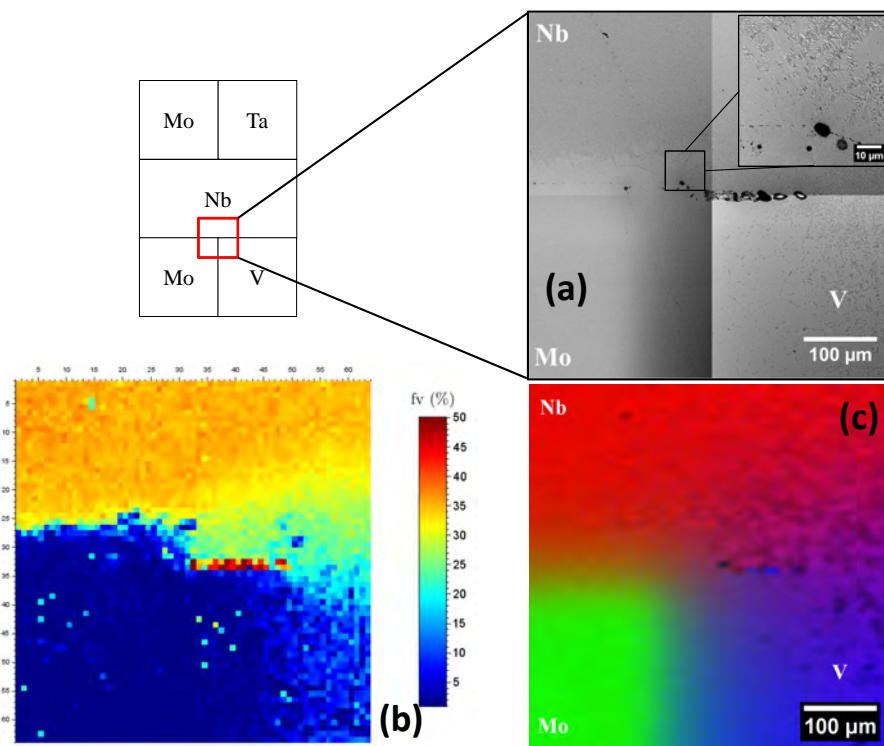


FIGURE C.4 – Observation de la zone ternaire V–Mo–Nb après traitement de diffusion à 1300°C pendant 40h, (a) Image MEB-BSE de l'interface V/Mo/Nb, (b) Cartographie de la fraction de phase orthorhombique et (c) Cartographie EDS.

# D. Scripts

## D.1 Post-traitement des données du multiplet de diffusion

### D.1.1 Analyse d'image

Script utilisé pour l'analyse d'image dans les zones ternaires du multiplet à l'aide du logiciel ImageJ en mode *record*.

---

```
run("Images to Stack", "name=Stack title=[] use");
run("Make Montage...", "columns=2 rows=2 scale=1 first=1 last=4 increment=1
    border=0 font=12");

h= getString("Hauteur de l'image en pixel:", h);
w=getString("Largeur de l'image en pixel:", w);

Size_Rectangle=getString("Dimension du rectangle d'analyse en pixel:",
    Size_Rectangle);

run("8-bit");
run("Smooth");
run("Set Measurements...", "area_fraction redirect=None decimal=0");
run("Duplicate...", "title=Duplicata.tif");

for (i=0; i<h; i+=Size_Rectangle)
{
    for(j=0 ; j<w ; j+=Size_Rectangle)
    {
        makeRectangle(j, i, Size_Rectangle, Size_Rectangle);
        run("Duplicate...", "title=1.tif");

        run("Threshold...");
        setAutoThreshold("Default"); //setOption("BlackBackground", false);
        run("Measure");

        selectWindow("1.tif");
        run("Close");
        selectWindow("Duplicata.tif");
        run("Draw");
    }
}
```

}

## D.1.2 Détermination des lignes de niveaux d'iso-fraction de phase

Script Scilab permettant de déterminer les lignes d'iso-fraction dans les zones ternaires du multiplet après traitement de précipitation ainsi que les concentrations chimiques correspondantes à ces lignes.

---

```
[xc,yc] =contour2di(x,y,fv0,30:1:45); // Calcul les lignes de niveaux entre 30 et
    45 par pas de 1 de la matrice fv(orthorhombique)

Nvx=30; // Ligne de niveau a recuperer

nf=size(xc, '*');
k=1; n=yc(k); c=1; a=[]; b=[];

while k+yc(k)<nf

    if xc(k)==Nvx then // Recupere les lignes de niveaux = a la valeur Nvx

        a=round(xc(k+(1:yc(k)))); //Arrondi la valeur des coordonnees
        b=round(yc(k+(1:yc(k))));

        for i=size(a, '*'):-1:2 // Tri les coordonnees pour eviter les doublons
            if a(i)==a(i-1) & b(i)==b(i-1) then
                a(i)=[];
                b(i)=[];
            end
        end

        if size(a, '*') > 90 then // Elimine les lignes de niveaux de moins de 90
            points et trace celle >90. Evite ilots de fv0

            plot(a,b, '-r');
            j=j+1;

            for i=1:size(a, '*')
                xAt=[1:size(a, '*')]';

                Al_At(i,:)=Al(a(i),b(i));

                Si_At(i,:)=Si(a(i),b(i));
            end
        end
    end
end
```

```
Ti_At(i,:)=Ti(a(i),b(i));

Nb_At(i,:)=Nb(a(i),b(i));

Mo_At(i,:)=Mo(a(i),b(i));

Ta_At(i,:)=Ta(a(i),b(i));
end

scf(Nvx);
plot(xAt, Nb_At, 'r');
plot(xAt, Mo_At, 'g');
plot(xAt, Ta_At, 'b');
legend('$\mbox{Nb}$', '$\mbox{Mo}$', '$\mbox{Ta}$', 2);
xtitle('$\mbox{Ligne de niveau fv0=0\%}$', '$\mbox{NA}$',
'$\mbox{Concentration (at.\%)}$')
else
a=[];
b=[];
end
end

k=k+yc(k)+1;
a=[]; b=[];
xNb=[]; xTa=[]; xMo=[]; xAt=[];
Nb_At=[]; Ta_At=[]; Mo_At=[];

end

xc=[]; yc=[];
```

---

## D.2 Diffusion

### D.2.1 Détermination du coefficient de diffusion

#### D.2.1.1 Méthode de Boltzmann–Matano

Script Scilab utilisé pour calculer les coefficients d'interdiffusion  $\tilde{D}$  dans les couples de diffusion par la méthode de Boltzmann-Matano.

---

```
tic()
clear();
```

---

```

disp('Selectionner fichier Profil de concentration pour calcul D');
nomFichier=uigetfile('*.txt', 'D:chemin', 'Fichier de donnees', \%t);

[A,text]=fscanfMat(nomFichier(1)); // A matrice avec profils experimentaux tiree de
    fichier .txt
x_Element=A(:,6); // Element qui diffuse dans couple X--Nb
d=A(:,1); // distance

t0=40; // temps de diffusion en h
nf=size(x_Element,'r');

pas=(d(nf,1)-d(1,1))/(nf-1);

d=[-((d(nf,1)-d(1,1))/2):pas:((d(nf,1)-d(1,1))/2)]; // Permet d'obtenir abscisse
    symetrique alors que profils experimental peut etre asyemetrique

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Fit de C(x) %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function y = Fit_Polynome(d, Param)

    y = (Param(1)*d^7+Param(2)*d^6+Param(3)*d^5+Param(4)*d^4+
        Param(5)*d^3+Param(6)*d^2+Param(7)*d^1+Param(8)*d^0)

//d : distance
// Param(i) facteurs du polynome
endfunction

function e = erreur(Param, d, x_Element) //Quantifie l'erreur verticale entre
    points experimentaux et fit
    e = Fit_Polynome(d, Param) - x_Element;
endfunction

Param0=[1D-30;-3D-16;-7D-14;1D-10;2D-9;-3D-5;-2D-2;15];

[f, Param1] = leastsq(list(erreur, d, x_Element), Param0);

RMSE=sqrt((1/size(erreur(Param1, d, x_Element),'r'))*sum((erreur(Param1, d,
    x_Element)^2)));

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Determination de la position du plan de matano %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function y=C_left(d, Param, C1) // Fonction a integrer pour le calcul de xM
    y=Fit_Polynome(d, Param)-C1;

```

```
endfunction

function y=C_right(d, Param, Cr)
    y=Cr-Fit_Polynome(d, Param); // Fonction a integrer pour le calcul de xM
endfunction

function xM=x_Matano(d, Param, Cl, Cr, nf) // Calcul l'abscisse du plan de matano xM

    xM0=d(2,1);
    I_Cl=intg(d(1,1),xM0,list(C_left, Param, Cl)); // Integrale entre Cleft et x
    I_Cr=intg(xM0, d(nf,1),list(C_right, Param, Cr)); // Integrale entre x et Cright

    while abs(I_Cl-I_Cr) >0.1 && xM0<d(nf,1) // Cherche x tel que les integrales
        soient egales
        xM0=xM0+0.005;
        I_Cl=intg(d(1,1),xM0,list(C_left, Param, Cl));
        I_Cr=intg(xM0, d(nf,1),list(C_right, Param, Cr));
        xM=xM0;
    end

    if xM==d(nf,1) then
        disp('Reduire le pas de xM0')
    else
        disp(xM,'Le plan de Matano est en ')
    end

endfunction

xM=x_Matano(d, Param1, x_Element(1,1), x_Element(nf,1), nf);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Calcul de D(c) %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function x_C=Fit_x_C(c, Param) // donne distance x en fonction de C
    x_C = (Param(1)*c^7+Param(2)*c^6+Param(3)*c^5+Param(4)*c^4+
        Param(5)*c^3+Param(6)*c^2+Param(7)*c^1+Param(8)*c^0)*10^-6

// c : concentration de l'element
// x_C : distance en fonction de la concentration (en m)
endfunction

function e = erreur_x_C(Param, c, d) //Quantifie l'erreur vertical entre points
    experimentaux et fit
    e = Fit_x_C(c, Param) - d*10^-6;
endfunction
```



---

```

Param_x_C_0=[-1D-15;-1D-11;8D-10;-1D-8;-2D-8;3D-6;-4D-5;2D-4;]; // Parametre de
    Zr/Ti, Mo/Nb et Ta/Nb
//Param_x_C_0=[-1D-10;-7D-6;3D-4;-4D-3;-5D-2;1.8;-28;233;]; // Parametre de V/Nb
//Param_x_C_0=[-1D-10; 3D-6; -0.001; 0.05; -1.26; 14.37; -85.83; 236]; // Parametre
    de Zr/Nb

[f, Param_x_C_1] = leastsq(list(erreur_x_C, x_Element, d), Param_x_C_0);

RMSE_x_C=sqrt((1/size(erreur_x_C(Param_x_C_1, x_Element,
    d), 'r'))*sum((erreur_x_C(Param_x_C_1, x_Element,d))^2));

C_Matano=Fit_Polynome(xM, Param1); // Concentration au plan de Matano

function I=i_BM(x_Element,Param_x_C_1, xM) // xM est donnee en  $\mu\text{m}$ 
    I=Fit_x_C(x_Element, Param_x_C_1)-xM*1D-6;
endfunction

function D_BM = Coeff_Diff_BM(x_Element, Param_x_C_1, Cl, xM, t, nf) // D est en
    m2/s

dx_dC=diag(numderivative(list(Fit_x_C, Param_x_C_1),x_Element)); // Calcul la
    derivee de x(C)

    for i=1:1:nf // Calcul l'integrale au point i
        D_BM(i)=(-1/(2*t))*dx_dC(i,1)*intg(Cl,x_Element(i,1),list(i_BM, Param_x_C_1,
            xM));

        D_BM(i)=(1/3600)*D_BM(i);
    end

//C : C(x) calculer par somme de polynemes
// Cl : concentration au bord gauche (left)
// Cr : concentration au bord droit (right)
// t : temps de diffusion
// a, b et c sont les bornes des integrales avec a<b<c
// nf : taille des matrices
// h : pas de la derivee
endfunction

D_BM=Coeff_Diff_BM(x_Element, Param_x_C_1, x_Element(1,1), xM, t0, nf);

scf();
plot(x_Element, D_BM, 'o');
xtitle('$\mbox{Ta/Nb Boltzmann-Matano}$', '$\mbox{concentration (at.\%)}$', '$\mbox{D}

```

```
(m^2/s)}$');
```

```
t=toc();  
disp(t);
```

---

### D.2.1.2 Méthode de Sauer–Freise

Script Scilab utilisé pour calculer les coefficients d'interdiffusion  $\tilde{D}$  dans les couples de diffusion par la méthode de Sauer-Freise.

---

```
clear();  
  
disp('Selectionner fichier Profil de concentration pour calcul D');  
nomFichier=uigetfile('*.txt', 'D:chemin', 'Fichier de donnees', \%t);  
  
[A,text]=fscanfMat(nomFichier(1)); // A matrice avec profils experimentaux tiree de  
    fichier .txt  
x_Element=A(:,6); // Element qui diffuse dans couple X--Nb  
d=A(:,1); // distance  
  
t0=40; // temps de diffusion en h  
nf=size(x_Element, 'r');  
  
pas=(d(nf,1)-d(1,1))/(nf-1)  
  
d=[-((d(nf,1)-d(1,1))/2):pas:((d(nf,1)-d(1,1))/2)]; // Permet d'obtenir abscisse  
    symetrique alors que profils experimental peut etre asymetrique  
  
function y = Fit_Polynome(d, Param)  
  
    y = (Param(1)*d^7+Param(2)*d^6+Param(3)*d^5+Param(4)*d^4+  
        Param(5)*d^3+Param(6)*d^2+Param(7)*d^1+Param(8)*d^0)  
  
//d : distance (en  $\mu\text{m}$  en entree)  
// Param(i) facteur des differents polynomes  
endfunction  
  
function e = erreur(Param, d, x_Element) //Quantifie l'erreur vertical entre points  
    experimentaux et fit  
    e = Fit_Polynome(d, Param) - x_Element;  
endfunction  
  
Param0=[1D-30;-3D-16;-7D-14;1D-10;2D-9;-3D-5;-2D-2;15];
```

---

```

[f, Param1] = leastsq(list(erreur, d, x_Element), Param0);

RMSE=sqrt((1/size(erreur(Param1, d, x_Element), 'r'))*sum((erreur(Param1, d,
    x_Element)^2)));

function y = C_Ratio(d, Param1, Cl, Cr) // Integrande Y

y=(Fit_Polynome(d, Param1)-Cl)/(Cr-Cl)

// Cl : concentration au bord gauche (left)
// Cr : concentration au bord droit (right)
endfunction

function y = C_Ratio1(d, Param1, Cl, Cr) // Integrande 1-Y

y=1-((Fit_Polynome(d, Param1)-Cl)/(Cr-Cl))

// Cl : concentration au bord gauche (left)
// Cr : concentration au bord droit (right)
endfunction

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Calcul de D(c) %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function D1 = Coeff_Diff(d, Param1, Cl, Cr, t, nf) // D est en m2/s

Y=C_Ratio(d, Param1, Cl, Cr);
dY_dx=diag(numderivative(list(C_Ratio, Param1, Cl, Cr),d));

    for i=1:1:nf
        D1(i)=((1)/(2*t*dY_dx(i,1)))*((1-Y(i,1))*(intg(d(1,1), d(i,1), list(C_Ratio,
            Param1, Cl, Cr)))+(Y(i,1))*(intg(d(i,1), d(nf,1), (list(C_Ratio1, Param1,
            Cl, Cr)))));

        D1(i)=((10^-12)/3600)*D1(i)
    end

//C : C(x) calculer par somme de polynomes
// Cl : concentration au bord gauche (left)
// Cr : concentration au bord droit (right)
// t : temps de diffusion
// a, b et c sont les bornes des integrales avec a<b<c
// nf : taille des matrices
// h : pas de la derivee
endfunction

```

```
D_SF=Coeff_Diff(d, Param1, x_Element(1,1), x_Element(nf,1), t0, nf);

scf();
plot(x_Element, D_SF, 'o');
xtitle('$\mbox{Ta/Nb Sauer-Freise}$','$\mbox{concentration (at.\%)}$', '$\mbox{D}$'
      (m^2/s)}$');
```

---

## D.2.2 Résolution de l'équation de diffusion 1-D

Script Scilab utilisé pour résoudre l'équation de la diffusion 1-D et comparer les résultats de simulation aux mesures expérimentales.

---

```
clear();
tic();

[A,text]=fscanfMat(nomFichier(1)); // A matrice avec profils experimentaux tiree de
    fichier .txt
x_Element=A(:,6); // Element qui diffuse dans couple X--Nb
d=A(:,1); // en  $\mu\text{m}$ 
taille=2;
Taille=taille*size(x_Element,'r'); // Dimension du probleme en espace
d_simu=[d(1,1):(d(size(x_Element,'r'),1)-d(1,1))/(Taille-1):d(size(x_Element,'r'),1)]';
    // Permet d'avoir probleme centre en 0 alors que profil experimentaux peuvent
    etre asymetrique
d_Matano=-8; // en ( $\mu\text{m}$ ) A modifier pour chaque couple

// Definition des parametre, coeff diff D et temps finale tf

tf=40*3600; // en s : temps final du calcul 40h
xf=d(size(d,'r'),1)
D=8.9D-15; // en m2/s : Coeff de diffusion

// Definition du pas de temps et d'espace pour calcul

dt=tf/500; // en s 500 pas de temps
dx=((d(size(x_Element,'r'),1)-d(1,1))/(Taille))*(10-6); // en m : subdivise la
    taille en espace

Lambda=D*dt/dx2;

////////// Resolution  $A*c^{(n+1)}=B*c^n + c_0$  //////////
```

```

// Creation de A == Coeff_n_1

Coeff1=(1+Lambda)*eye(Taille,Taille);

Coeff2=zeros(Taille,Taille);
for i=1:1:(Taille-1)
    Coeff2(i,i+1)=-Lambda/2;
end

Coeff3=Coeff2';

Coeff_n_1=Coeff1+Coeff2+Coeff3;

// Creation de B == Coeff_n

Coeff1=(1-Lambda)*eye(Taille,Taille);

Coeff2=zeros(Taille,Taille);
for i=1:1:(Taille-1)
    Coeff2(i,i+1)=Lambda/2;
end

Coeff3=Coeff2';

Coeff_n=Coeff1+Coeff2+Coeff3;

//Creation Condition Initiale : 2 blocs avec interface en x_Matano

C0=zeros(Taille,1);
i_Matano=1; // indice i tel que d(i)=x_Matano
while abs(d_simu(i_Matano,1)-d_Matano)>dx*1D6
    i_Matano=i_Matano+1;
end
C0(1:i_Matano,1)=x_Element(1,1);
C0(i_Matano+1:Taille,1)=x_Element(size(x_Element,'r'),1);

//Creation Condition limite

c_g=C0(1,1);
c_d=C0(Taille,1);

// Calcul A*c^(n+1)=B*c^n + c0
// Calcul d'abord C=B*c^n + c0
// Resout ensuite A*c^(n+1)-C=0

```

```
t=0;
x=d(1,1);

while t<tf

    Cn=C0;
    C=Coeff_n*Cn;
    C(1,1)=C(1,1)+Lambda*c_g;
    C(Taille,1)=C(Taille,1)+Lambda*c_d;

    C0=linsolve(Coeff_n_1,-C);

    t=t+dt;

end

RMSE=sqrt((1/size(x_Element,'r'))*sum((C0(1:taille:Taille)-x_Element)^2));

scf();
plot(d, x_Element, 'o');
plot(d_simu, C0, '-');
xlabel(""," $\text{Distance } (\mu\text{m})$ "," $\text{at. } \%(\text{Ta})$ ");
legend(" $\text{Profil experimental Ta/Nb}$ "," $\text{Simulation}$ ",1);
time=toc();

disp(time);
```

---

### D.2.3 Résolution de l'équation de diffusion 2-D

Script Scilab utilisé pour résoudre l'équation de la diffusion 2-D et comparer les résultats de simulation aux mesures expérimentales.

---

```
tic();

// Definition des parametre, coeff diff D et temps finale tf

l=300; // taille de la zone triple (en  $\mu\text{m}$ )
tf=40*3600; // en s : temps final du calcul 40h
xf=64; Nx=xf*xf;
yf=64; Ny=yf*yf;
// en  $\text{m}^2/\text{s}$  : Coeff de diffusion
//D_Mo_Ta=4.8D-15;
D_Mo_Ta=6.2D-15;
//D_Mo_Nb=7.5D-15;
```

---

```

D_Mo_Nb=1.03D-14;

// Definition du pas de temps et d'espace pour calcul

dt=tf/50; // Fait 50 pas de temps (en s)
dx=(1/xf)*(10^-6); // en pixel : subdivise la taille en espace selon x
dy=(1/yf)*(10^-6); // en pixel : subdivise la taille en espace selon y

Dx=(D_Mo-Ta*dt)/(dx*dx);
Dy=(D_Mo-Nb*dt)/(dy*dy);

////////// Definition du probleme 1D pour les bords haut et gauche //////////
//////////

////////// Bord haut = Mo/Ta //////////
Coeff1=(1+Dx)*eye(xf,xf);

Coeff2=zeros(xf,xf);
for i=1:1:xf-1
    Coeff2(i+1,i)=-Dx/2;
end

Coeff_n_1_1D_haut=Coeff1+Coeff2+Coeff2';

Coeff1=(1-Dx)*eye(xf,xf);

Coeff2=zeros(xf,xf);
for i=1:1:xf-1
    Coeff2(i+1,i)=Dx/2;
end

Coeff_n_1D_haut=Coeff1+Coeff2+Coeff2';

CO_1D_haut=zeros(xf,1);
for i=1:1:(xf/2)-2 // Tient compte que xMatano en -10$μm (x=0 pour pixel 32)
    CO_1D_haut(i,1)=Mo(1,1);
    CO_1D_haut(i+2+xf/2, 1)=min(Mo(1,:));
end
CO_1D_haut(xf/2,1)=Mo(xf/2,1);
CO_1D_haut(-1+xf/2,1)=Mo(xf/3,1);
CO_1D_haut(1+xf/2,1)=Mo(2*xf/3,1);

CL_1D_haut=zeros(xf,1);
CL_1D_haut(1,1)=Mo(1,1);
CL_1D_haut(xf,1)=min(Mo(1,:));

```

```

//////////////////////////////////// Bord gauche = Mo/Nb //////////////////////////////////////

Coeff1=(1+Dy)*eye(yf,yf);

Coeff2=zeros(yf,yf);
for i=1:1:yf-1
    Coeff2(i+1,i)=-Dy/2;
end

Coeff_n_1_1D_left=Coeff1+Coeff2+Coeff2';

Coeff1=(1-Dy)*eye(yf,yf);

Coeff2=zeros(yf,yf);
for i=1:1:yf-1
    Coeff2(i+1,i)=Dy/2;
end

Coeff_n_1D_left=Coeff1+Coeff2+Coeff2';

CO_1D_left=zeros(yf,1);
for i=1:1:(yf/2)-3 // Tient compte que xMatano en -15\mu$m (x=0 pour pixel 32)
    CO_1D_left(i,1)=Mo(1,1);
end
for i= (xf/2)-2:1:xf
    CO_1D_left(i, 1)=min(Mo(:,1));
end
CO_1D_left(-2+xf/2,1)=Mo(1,xf/2);
CO_1D_left(-3+xf/2,1)=Mo(1, xf/3);
CO_1D_left(-1+xf/2,1)=Mo(1, 2*xf/3);

CL_1D_left=zeros(yf,1);
CL_1D_left(1,1)=Mo(1,1);
CL_1D_left(yf,1)=min(Mo(:,1));

//////////////////////////////////// Definition du probleme 2D //////////////////////////////////////
////////////////////////////////////

//////////////////////////////////// Definition des matrices////////////////////////////////////
//////////////////////////////////// Resolution A*c^(n+1)=B*c^n //////////////////////////////////////

//////////////////////////////////// Creation de A == Coeff_n_1 //////////////////////////////////////

```



```

Coeff1=(1+Dx+Dy)*eye(Nx,Ny); // Diagonale
for i=1:1:xf
    Coeff1(i,i)=1; // Tient compte que uniquement diffusion 1D sur le bord haut
end
for i=xf+1:xf:Nx-2*xf+1 // Interieur n'influe pas sur bord gauche et droite
    Coeff1(i,i)=1;
end

Coeff2=zeros(Nx,Ny); // Diagonale superieure
for i=1:1:(Nx-1)
    Coeff2(i,i+1)=-Dx/2;
end
for i=1:1:xf-1
    Coeff2(i,i+1)=0; // Tient compte que uniquement diffusion 1D bord haut
    Coeff2(Nx-xf+i,Nx-xf+i+1)=-Dx/2; // Gere diffusion selon x sur le bord bas
end
for i=xf:xf:Nx-xf
    Coeff2(i,i+1)=0; // Tient compte que le bord droit ne depend pas du bord gauche
end

Coeff3=zeros(Nx,Ny); // Sur-diagonale superieure
for i=1:1:(Nx-xf)
    Coeff3(i,i+xf)=-Dy/2;
end

Coeff_n_1_2D=Coeff1+Coeff2+Coeff2'+Coeff3+Coeff3';

for i=1:1:xf
    Coeff_n_1_2D(i,i+xf)=0 // Tient compte que bord haut ne depend pas de
        l'interieur (i,j) depend pas de (i+1),j
    Coeff_n_1_2D(Nx-i+1, Nx-i-xf+1)=-Dy/2; // Tient compte bord bas depend de
        l'interieur (i,j) depend de (i-1),j
end

for i=xf+1:xf:Nx-2*xf+1
    Coeff_n_1_2D(i,i+1)=0; // Bord gauche ne depend pas de l'interieur
    Coeff_n_1_2D(i+xf-1,i+xf-2)=-Dx/2; // Bord droit depend interieur

    Coeff_n_1_2D(i,i-xf)=0; // Juste diffusion 1D a gauche (empeche diffusion selon
        y sur le bord gauche)
    Coeff_n_1_2D(i,i+xf)=0; // Juste diffusion 1D a gauche (idem)
    Coeff_n_1_2D(Nx-xf+1, Nx-xf+1)=1; // Coin bas gauche juste diffusion 1D

    Coeff_n_1_2D(i+xf-1,i+xf-1-xf)=-Dy/2; // Diffusion sur bord droit point (i,j)

```

```
        depend (i,j+1)
Coeff_n_1_2D(i+xf-1,i+xf-1+xf)=-Dy/2; // Diffusion sur bord droit point (i,j)
        depend (i,j-1)

Coeff_n_1_2D(i,i+xf)=0;
Coeff_n_1_2D(i+xf,i+xf+1)=0;
Coeff_n_1_2D(i+xf,i)=0;

end

Coeff_n_1_2D(Nx,Nx-1)=-Dx/2;

////////// Creation de B == Coeff_n //////////

Coeff1=(1-Dx-Dy)*eye(Nx,Ny);
for i=1:1:xf
    Coeff1(i,i)=1;
//    Coeff1(Nx-xf+i, Nx-xf+i)=1;
end
for i=xf+1:xf:Nx-2*xf+1
    Coeff1(i,i)=1;
//    Coeff1(i+xf-1, i+xf-1)=1;
end

Coeff2=zeros(Nx,Ny);
for i=1:1:(Nx-1)
    Coeff2(i,i+1)=Dx/2;
end
for i=1:1:xf-1
    Coeff2(i,i+1)=0;
    Coeff2(Nx-xf+i,Nx-xf+i+1)=Dx/2;
end
for i=xf:xf:Nx-xf
    Coeff2(i,i+1)=0;
end

Coeff3=zeros(Nx,Ny);
for i=1:1:(Nx-xf)
    Coeff3(i,i+xf)=Dy/2;
end

Coeff_n_2D=Coeff1+Coeff2+Coeff2'+Coeff3+Coeff3';

for i=1:1:xf
    Coeff_n_2D(i,i+xf)=0 // Bord haut ne depend pas interieur
```

```

    Coeff_n_2D(Nx-i+1, Nx-i-xf+1)=Dy/2; // Bord bas depend interieur
end

// Tient compte que diff 1D sur bord gauche et droit et ne depend pas interieur
for i=xf+1:xf:Nx-2*xf+1
    Coeff_n_2D(i,i+1)=0; // Bord gauche ne depend pas de l'interieur (i,j) depend
        pas de (i+1),j
    Coeff_n_2D(i+xf-1,i+xf-2)=Dx/2; // Bord droit depend interieur (i,j) depend de
        (i-1),j

    Coeff_n_2D(i,i-xf)=0; // Juste diffusion 1D a gauche (empêche diffusion selon y
        sur le bord gauche)
    Coeff_n_2D(i,i+xf)=0; // idem
    Coeff_n_2D(Nx-xf+1, Nx-xf+1)=1; // Coin bas gauche juste diff 1D

    Coeff_n_2D(i+xf-1,i+xf-1-xf)=Dy/2; // Diffusion sur bord droit point (i,j)
        depend (i,j+1)
    Coeff_n_2D(i+xf-1,i+xf-1+xf)=Dy/2; // Diffusion sur bord droit point (i,j)
        depend (i,j-1)

    Coeff_n_2D(i+xf,i)=0;
    Coeff_n_2D(i+xf,i+xf+1)=0;
    Coeff_n_2D(i+xf,i)=0;
end

Coeff_n_2D(Nx,Nx-1)=Dx/2;

////////// Creation des CI //////////

CO_2D=ones(Nx,1);
for i=1:xf:(Nx/2)-4*xf // Tient compte que xMatano en  $-15\mu\text{m}$  (x=0 pour pixel 32)
    selon y
    CO_2D(i:i-3+xf/2,1)=Mo(1,1); // Tient compte que xMatano en  $-5\mu\text{m}$  (x=0 pour
        pixel 32) selon x
end
k=1;
for i=2+xf/2:xf:(Nx/2)-4*xf
    CO_2D(i:k*xf,1)=Mo(k,xf); // Bloc haut droit (bloc 32*32 a droite) = bord droit
    CO_2D(i-2,1)=Mo(k,xf/2); // Valeur xMatano =  $\text{CMo}(xf/2)$ 
    CO_2D(i-3,1)=Mo(k,xf/3); // Valeur xMatano-1 =  $\text{CMo}(xf/3)$ 
    CO_2D(i-1,1)=Mo(k,2*xf/3); // Valeur xMatano+1 =  $\text{CMo}(2xf/3)$ 
    k=k+1;
end
k=1;
for i=(Nx/2)-xf+1:1:(Nx/2)-xf/2

```

```
CO_2D(i:xf:Nx-xf+k,1)=Mo(xf,k); // Bloc bas (32*64) = bord bas
CO_2D(i-2*xf,1)=Mo(xf/2,k);
CO_2D(i-xf,1)=Mo(2*xf/3,k);
CO_2D(i-3*xf,1)=Mo(xf/3,k);
k=k+1;
end
k=1;
for i=(Nx/2)-3*xf-xf/2:1:(Nx/2)-3*xf
    CO_2D(i:xf:Nx-xf+k,1)=Mo(xf,k); // Bloc bas (32*64) = bord bas
    k=k+1;
end

Mo_Simu=zeros(xf,yf);
for i=1:1:xf
    for j=1:1:yf
        k=xf*i-(yf-j);
        Mo_Simu(i,j)=CO_2D(k,1);
    end
end

////////// Resolution ////////////
////////// Resolution de l'equation 1D en haut ////////////
Cn=CO_1D_haut;
C=Coeff_n_1D_haut*Cn;
C=C+Dx*eye(xf,xf)*CL_1D_haut;
CO_1D_haut=lsq(Coeff_n_1_1D_haut,C);
////////// Resolution de l'equation 1D a gauche ////////////
Cn=CO_1D_left;
C=Coeff_n_1D_left*Cn;
C=C+Dy*eye(yf,yf)*CL_1D_left;
CO_1D_left=lsq(Coeff_n_1_1D_left,C);
////////// Definition CL 2D ////////////
for i=1:1:xf
    CO_2D(i,1)=CO_1D_haut(i,1);
end

j=2;
for i=xf+1:xf:Nx-xf+1
    CO_2D(i,1)=CO_1D_left(j,1);
    j=j+1;
end
```

```

    end
    CO_2D(1,1)=max(CO_1D_haut(1,1), CO_1D_left(1,1));

    ///// Resolution du systeme d'equation //////////////////////////////////
    Cn=CO_2D;
    C=Coeff_n_2D*Cn;
    CO_2D=lsq(Coeff_n_1_2D,C);

    t=t+dt;
end

Mo_Simu=zeros(xf,yf);

for i=1:1:xf
    for j=1:1:yf
        k=xf*i-(yf-j);
        Mo_Simu(i,j)=CO_2D(k,1);
    end
end

scf();
x=[1:xf];
y=[1:yf]';
grayplot(x,y,Mo_Simu);
gcf().color_map = jetcolormap(64);
colorbar(min(Mo_Simu), 25);
xlabel('Simu', '', '');

scf();
grayplot(x,y,Mo);
gcf().color_map = jetcolormap(64);
colorbar(min(Mo_Simu), 25);
xlabel('Expe', '', '');

time=toc();
disp(time);

for i=1:1:xf
    RMSE_colonne(i,1)=sqrt((1/xf)*sum((Mo(:,i)-Mo_Simu(:,i))^2));
end

for i=1:1:xf
    RMSE_ligne(i,1)=sqrt((1/xf)*sum((Mo(i,:)-Mo_Simu(i,:))^2));
end

```

```
for i=1:1:xf
    for j=1:1:yf
        RMSE(i,j)=sqrt((Mo(i,j)-Mo_Simu(i,j))^2);
    end
end

scf();
grayplot(x,y,RMSE);
gcf().color_map = jetcolormap(64);
colorbar(min(RMSE), max(RMSE));

scf();
plot(RMSE_colonne, 'b');
plot(RMSE_ligne, 'r');
legend('colonne', 'ligne');
```

---

---

## Résumé

Les alliages réfractaires complexes apparaissent comme des candidats crédibles pour des applications aéronautiques, spécifiquement pour la gamme de température visée de 800°C–1000°C. Cependant, la complexité de ces alliages, induite par la présence de nombreux éléments en forte concentration, rend difficile la prédiction, ainsi que le contrôle de leur microstructure, et par voie de fait de leurs propriétés mécaniques. Le choix a donc été fait de développer des alliages complexes en se fondant sur un alliage Ti–Nb–Al–Si à matrice cubique centrée, renforcé par la précipitation d'une phase intermétallique orthorhombique (O), en y ajoutant de nouveaux éléments réfractaires. Par conséquent, il est nécessaire de mettre en place une méthode de développement d'alliages permettant de prévoir l'effet de l'ajout de différents éléments réfractaires sur la précipitation de la phase O. Les bases de données thermodynamiques n'étant pas assez fiables sur ces alliages, une approche expérimentale basée sur l'étude de couples/multiplet de diffusion a été mise en place. Cette méthode permet notamment de relier la fraction de phase O et la concentration chimique en couplant de techniques d'analyse d'image à des cartographies EDS. À partir de cette étude, il est possible de discuter de l'effet des différents éléments d'alliages sur la stabilité de la phase O ainsi que d'en déduire des compositions d'alliages, possédant une microstructure optimisée. Les compositions déterminées par cette méthode peuvent ensuite être étudiées sur des alliages massifs afin notamment d'étudier finement la microstructure et d'évaluer les propriétés mécaniques des alliages.

*Mots clés : Alliages réfractaires complexes, Alliages orthorhombique, conception d'alliages, Couple/-Multiplet de diffusion, Microstructure*

## Abstract

Refractory complex concentrated alloys (RCCA's) are candidates for aeronautics use, especially in the 800°C–1000°C temperature range. However, the addition of several elements in high concentration, render difficult the prediction and the control of these alloys microstructure, as well as their mechanical properties. It was then decided to develop RCCA's based on a Ti–Nb–Al–Si alloy with a duplex bcc+orthorhombic (O) microstructure by adding new refractory elements to the initial alloy. Therefore, a methodology for predicting the effect of an alloying element on the O phase precipitation has to be set-up. Since the current thermodynamic databases are not reliable enough, an experimental scanning method based on diffusion couples/multiples was developed. This method allows to quantify the O phase fraction according to the concentration by coupling image analysis measurements and EDS mapping. Following this method allows to discuss the alloying effect of several refractory elements on the O phase stability as well as to determine alloys composition with optimised microstructure. These new alloys composition can then be studied in bulk materials in order to finely analyse the microstructure and to evaluate the mechanical properties.

*Keywords : Refractory complex concentrated alloys, Orthorhombic alloys, Alloy design, Diffusion couple/multiple, Microstructure*

---