



HAL
open science

Evaluation du système Nb-Ti-Al + Si : influence de la composition chimique et du dopage au silicium sur les transformations de phase

Laurence Sikorav

► **To cite this version:**

Laurence Sikorav. Evaluation du système Nb-Ti-Al + Si : influence de la composition chimique et du dopage au silicium sur les transformations de phase. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066527 . tel-01881972

HAL Id: tel-01881972

<https://theses.hal.science/tel-01881972>

Submitted on 26 Sep 2018

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.

Université Pierre et Marie Curie

ED388 Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Institut de recherche de chimie Paris/ Equipe de métallurgie structurale

Département matériaux et structure de l'Onera / Unité matériaux et microstructures

Evaluation du système Nb-Ti-Al + Si : **Influence de la composition chimique et du dopage** **au silicium sur les transformations de phase**

Par Laurence SIKORAV

Thèse de doctorat de Chimie des matériaux

Dirigée par Philippe VERMAUT

Co-encadrée par Zhao HUVELIN et Anne DENQUIN

Présentée et soutenue publiquement le 15 Décembre 2017

Devant un jury composé de :

Silvère AKAMATSU	Directeur de recherches	INSP	Président du jury
Alain HAZOTTE	Professeur	LEM3	Rapporteur
Florence PETTINARI	Professeur	CEMES	Rapporteur
Jean-Philippe COUZINIE	Maître de conférences	ICMPE	Examinateur
Yvon MILLET	Ingénieur	Timet	Examinateur
Philippe VERMAUT	Maître de conférences	IRCP	Directeur de thèse
Zhao HUVELIN	Ingénieur-Docteur	Onera	Examinatrice, co-encadrante

Université Pierre et Marie Curie

ED388 Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Institut de recherche de chimie Paris/ Equipe de métallurgie structurale

Département matériaux et structure de l'Onera / Unité matériaux et microstructures

Evaluation du système Nb-Ti-Al + Si : **Influence de la composition chimique et du dopage** **au silicium sur les transformations de phases**

Par Laurence SIKORAV

Thèse de doctorat de Chimie des matériaux

Dirigée par Philippe VERMAUT

Co-encadrée par Zhao HUVELIN et Anne DENQUIN

Présentée et soutenue publiquement le 15 Décembre 2017

Devant un jury composé de :

Silvère AKAMATSU	Directeur de recherches	INSP	Président du jury
Alain HAZOTTE	Professeur	LEM3	Rapporteur
Florence PETTINARI	Professeur	CEMES	Rapporteur
Jean-Philippe COUZINIE	Maître de conférences	ICMPE	Examinateur
Yvon MILLET	Ingénieur	Timet	Examinateur
Philippe VERMAUT	Maître de conférences	IRCP	Directeur de thèse
Zhao HUVELIN	Ingénieur-Docteur	Onera	Examinatrice, co-encadrante

« Elle attend que la grande roue tourne
Tourne les aiguilles du temps
Elle attend sans se résoudre
En frottant ses couverts en argent
Inexorablement, elle attend »

J.-J. Goldman, « Elle attend », *Non homologué*, 1985

« OH YES, THE PAST CAN HURT.
BUT THE WAY I SEE IT,
YOU CAN EITHER RUN FROM IT,
OR... LEARN FROM IT»

RAFIKI, 1994

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse Philippe VERMAUT, pour avoir encadrer ce projet jusqu'au bout, et transmet son savoir et sa passion pour la métallurgie. Je voulais continuer avec mes deux encadrantes Onera : Zhao HUVELIN et Anne DENQUIN. Zhao, j'ai été ta première doctorante, nous avons pu découvrir ensemble ce que sont faire et encadrer ce projet de thèse. Et Anne, tu as été d'une grande aide au cours de ces années. Merci beaucoup pour tout le temps que tu m'as consacré et pour ta gentillesse.

Je tenais à remercier Monsieur AKAMATSU pour avoir présider ce jury de thèse. Ensuite, Madame Florence PETTINARI et Monsieur Alain HAZOTTE, je vous remercie pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit de thèse. Je voulais remercier également Monsieur Jean-Philippe COUZINIE pour être non seulement pour avoir accepté de faire partie du jury, mais également pour son accueil lors des sessions au microscope en transmission au sein de l'ICMPE. Enfin merci à Monsieur Yvon MILLET pour avoir également accepter de faire partie également de ce jury de thèse.

Pour continuer, je voulais ensuite remercier le personnel l'Onera avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je pensais en premier lieu à Shigehisa NAKA, avec qui nous avons eu des discussions passionnantes en particulier sur les phénomènes de mise en ordre. Un grand merci à l'équipe du laboratoire Castin, en particulier Denis BOIVIN et Nicolas HOZERAN, pour tous ce qui est relatif à a microscopie à balayage et pour cette passion communicative. Je voulais remercier les ingénieurs du LEM, en particulier Jean-Sébastien MEROT et Frédéric FOSSARD pour leur aide précieuse sur la préparation des lames mince et l'utilisation du CM20. Merci à Camille LIARD, David LEVEQUE pour les essais mécaniques. Enfin, merci à l'équipe MMS au site de Palaiseau, dont Cédric LOPEZ, Christophe ROUAUD, Olivier GODD et Christophe LANDAIS pour l'élaboration des échantillons et les traitements thermiques, ainsi que et Patrick PRADINE pour les usinages.

Un énorme merci à Agnès BACHLIER-LOCQ. Déjà, d'un point de vu professionnel, pour toute les machines sur lesquelles tu m'as formée et tout le temps que tu as passé pour moi au Gemini et/ou autres ATD, etc ... Je voulais te remercier pour t'être occuper de nous avec Océane et d'avoir joué le rôle de maman du bureau. Merci pour la joie que tu nous as procurée, merci pour la nourriture aussi que tu nous as apporté. En général, merci pour ces trois merveilleuses années.

Je vais continuer par remercier tous les gens qui sont passés à la pause-café. D'abord Etienne, avec tes sautes d'humeur et ton esprit critique. Les discussions langue de vipères me manquent déjà ! Sébastien, Marie-Pierre et Cécile, nos grands adultes qui se sont bien occupé de tous les jeunes passés par là. Merci à Fabienne et à ses chouquettes ! Le mercredi est devenu le meilleur jour de la semaine. Merci à toute la troupe des doctorants : François et sa passion pour les blancs de poulet, Matthieu, l'homme le plus galant sur cette planète, Thomas, l'homme discret mais qui rit tellement fort, Antoine n°3, qui va passer ses futures années dans l'amour de l'orthorhombique et finalement Christinée notre petite jeune. Et à tous les autres qui ont contribué à faire de ces trois années des moments de rencontre magiques.

Merci à ma famille et à mes amis qui m'ont soutenue et encouragée durant ces trois années de thèse. Un grand merci à Antoine n°2 pour avoir été merveilleux et pour avoir m'avoir accompagnée et m'avoir supportée tout au long de la fin de thèse.

Finalement, je voulais parler de mes deux best-cobureau ever ! D'abord Antoine n°1, on aura fait que un an ensemble mais qu'elle année ! Grâce à toi j'ai connu de grand chef d'œuvre cinématographique tel que Shark-Nado et autre Zombeavers Grâce à toi j'ai appris que l'on ne pouvait pas dresser des corbeaux avec des crêpes au chocolat. J'ai également appris des choses passionnantes sur l'incroyable odyssée du nombre pi. Je voulais te remercier pour cet accueil que tu nous as réservé et toute cette joie que tu nous as transmise.

Céane ! Cosa dire, siamo venuti insieme, finiamo insieme. Sarai stato il principale punto di riferimento di questi tre anni. Un incontro molto bello! È la forza di questi anni di tesi: arrivare con i colleghi, partire con gli amici. Ci avrai insegnato tutto ciò che riguarda l'uso corretto della pasta, diverse razze di dinosauri. La tua gioia è comunicativa, specialmente per i crauti. Sono stato più che felice di condividere tutto questo con te. Grazie per aver gemuto, anche per essere più eccitato di me durante le calze. Grazie per tutte queste torte. Non è immediatamente che troveremo un co-office alla tua altezza. Lunga vita a C3PO!

A Lithium, Ulysse et Saphira

Diagramme ternaire Nb-Ti-Al

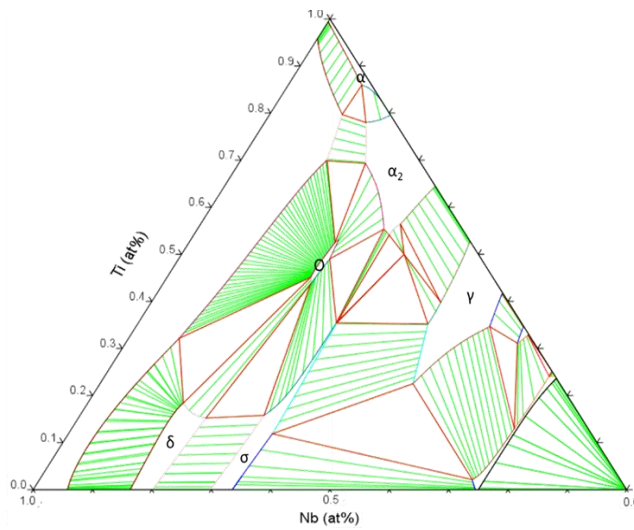


Diagramme ternaire Nb-Ti-Al à 800 °C [Witusiewicz2009]

Diagramme ternaire Nb-Ti-Si

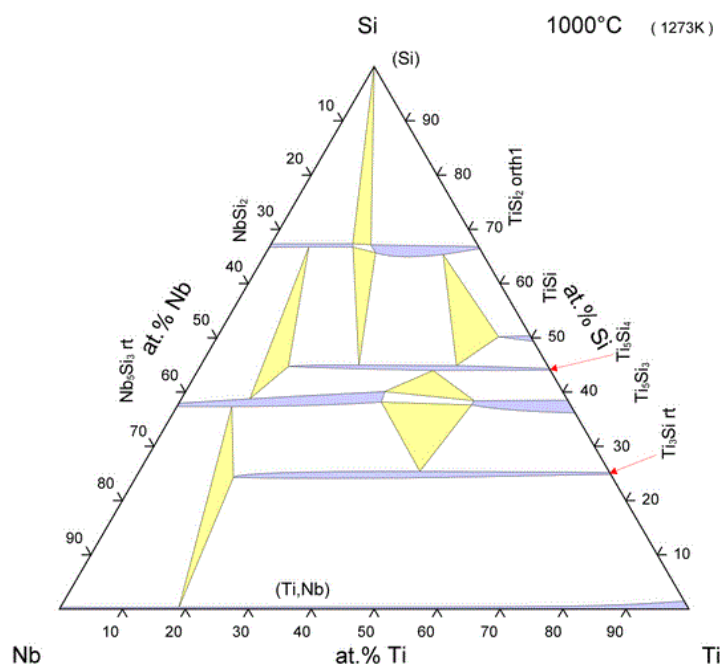


Diagramme ternaire Nb-Ti-Si à 1000 °C [Zhao2004]

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART.....	5
1. Contexte de l'étude : les moteurs aéronautiques.....	6
2. Le système ternaire Nb-Ti-Al.....	7
2.1. Cristallographie des phases du système Nb-Ti-Al.....	7
2.1.1. La matrice β/β_0 (Nb,Ti).....	9
2.1.1.1. Structure cristallographique de la phase β/β_0 (Nb,Ti).....	9
2.1.1.2. Transition ordre-désordre de la matrice β/β_0 (A^2/B^2).....	9
2.1.2. Les autres phases intermétalliques du système Nb-Ti-Al.....	11
2.1.2.1. Aluminures.....	11
2.1.2.2. La phase orthorhombique $O-Ti_2AlNb$	12
2.2. Etude des alliages à base niobium.....	12
2.2.1. Historique et applications actuelles des alliages base niobium.....	12
2.2.2. Ajout d'aluminium dans les alliages base niobium.....	13
2.2.3. Ajout de titane dans les alliages base δ -Nb ₃ Al + β	15
2.2.4. Conclusion sur les alliages à bases niobium.....	17
2.3. Etude des alliages à base titane.....	18
2.3.1. Historique et utilisation actuelle des alliages à base titane.....	18
2.3.2. Ajout de niobium dans les bases α_2 -Ti ₃ Al.....	19
2.3.2.1. Base <i>Ti-25Al</i>	19
2.3.2.2. Base <i>O-Ti₂AlNb</i>	23
2.3.3. Résumé sur les bases titane.....	25
2.4. Compromis et conclusion sur le ternaire Nb-Ti-Al.....	27
3. Renforcement du système d'alliages Nb-Ti-Al.....	28
3.1. Durcissement par mise en ordre de la matrice β	28
3.2. Durcissement structural par précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$	29
3.3. Renforcement par solution solide.....	32
3.3.1. Effet de solution solide du silicium.....	32
3.3.2. Limite de solubilité du silicium.....	32
3.3.3. Influence sur la ténacité, dureté, allongement et résistance mécanique.....	33
4. Conclusion : Objectif des travaux de thèse.....	35

CHAPITRE II : CHOIX DES COMPOSITION D'ALLIAGE.....	37
1. Contexte : étude une composition modèle.....	38
1.1. Evolutions microstructurales en température.....	38
1.1.1. Etat brut et traitement d'homogénéisation.....	38
1.1.2. Etude de la stabilité microstructurale aux températures visées.....	39
1.2. Etudes des propriétés mécaniques.....	40
1.3. Conclusion.....	41
2. Choix des nouveaux alliages : simulations thermodynamiques	42
2.1. Choix des compositions.....	42
2.2. Évolution quantitative des phases en températures.....	45
2.2.1. Impact du taux d'aluminium.....	45
2.2.1.1. <i>Système sans silicium.....</i>	<i>46</i>
2.2.1.2. <i>Ajout de silicium : Précipitation et stabilité des siliciures.....</i>	<i>46</i>
2.2.2. Impact du rapport Nb/Ti.....	48
2.2.2.1. <i>Systèmes sans silicium.....</i>	<i>48</i>
2.2.2.2. <i>Système avec silicium : Précipitation et stabilité des siliciures.....</i>	<i>49</i>
2.2.3. Impact du taux de silicium.....	50
2.2.3.1. <i>Solidus et liquidus.....</i>	<i>50</i>
2.2.3.2. <i>Précipitation des phases.....</i>	<i>51</i>
3. Étude microstructurale.....	53
3.1. État brut et homogénéisation.....	53
3.1.1. État brut des alliages sans silicium.....	53
3.1.2. État brut des alliages avec silicium	54
3.1.3. Traitement d'homogénéisation.....	55
3.2. Vieillessement à 800 °C	56
3.2.1. Résultats MEB	56
3.2.1.1. <i>Résultats expérimentaux</i>	<i>56</i>
3.2.1.2. <i>Comparaison expérimental / simulations ThermoCalc.....</i>	<i>57</i>
3.2.2. Précipitation de la phase O-Ti ₂ AlNb	58
3.2.2.1. <i>Aspect bibliographique.....</i>	<i>58</i>
3.2.2.2. <i>Morphologie 3D.....</i>	<i>61</i>
3.2.2.3. <i>Relations d'orientation β et O-Ti₂AlNb.....</i>	<i>63</i>
3.3. Vieillessement 1000 °C/168 h.....	69
3.3.1. Etude MEB.....	69
3.3.2. Précipitation des siliciures.....	71
4. Conclusions	74

CHAPITRE III : ETUDE DU PSEUDO-BINAIRE $Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}$	77
1. Simulations thermodynamiques	78
1.1. Système sans silicium.....	78
1.2. Système dopé au silicium.....	80
2. Étude expérimentale des transformations de phases dans $Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}$	82
2.1. Matériaux étudiés.....	82
2.2. Vieillessement 800 °C : précipitation de la phase O-Ti ₂ AlNb.....	83
2.2.1. Influence du taux d'aluminium.....	84
2.2.1.1. <i>Alliages sans silicium</i>	84
2.2.1.2. <i>Alliages avec silicium</i>	87
2.2.2. Influence du taux de silicium.....	89
2.3. Vieillessement 1000 °C.....	92
2.3.1. Précipitation des siliciures.....	93
2.3.2. Influence du silicium et de l'aluminium sur la précipitation de la phase $\delta-Nb_3Al$	94
2.4. Etude de la mise en ordre A2/B2.....	95
2.4.1. Rappels bibliographiques sur la mise en ordre.....	95
2.4.2. Résultats expérimentaux.....	97
2.4.2.1. <i>Alliages A (10 %_{at} Al)</i>	97
2.4.2.2. <i>Alliages B (15 %_{at} Al)</i>	100
2.4.3. Discussion sur la mise en ordre.....	103
2.4.3.1. <i>Influence de la composition chimique de la matrice</i>	103
2.4.3.2. <i>Compétition mise en ordre et précipitation de la phase O-Ti₂AlNb</i>	106
2.4.4. Conclusion sur la mise en ordre.....	108
2.5. Comparaison simulations thermodynamiques et résultats expérimentaux.....	109
3. Propriétés mécaniques	110
3.1. Alliages homogénéisés.....	110
3.1.1. Essais de microdureté.....	110
3.1.2. Essais de compression.....	111
3.1.2.1. <i>A température ambiante</i>	111
3.1.2.2. <i>Compression à 800 °C</i>	112
3.2. Alliages β + O-Ti ₂ AlNb.....	114
3.2.1. Essais de microdureté à température ambiante.....	114
3.2.2. Essais de compression.....	115
3.3. 1000 °C/168 h.....	116
4. Conclusions	118

CHAPITRE IV : PRECIPITATION DE LA PHASE O-Ti₂AlNb	121
1. Etude de la précipitation	122
1.1. Etude du mécanisme de précipitation de la phase O-Ti ₂ AlNb	122
1.1.1. Mécanisme de précipitation de l'orthorhombique dans B-0Si	122
1.1.2. Comparaison avec la précipitation de α dans β	124
1.2. Influence de la composition chimique sur la précipitation de la phase O-Ti ₂ AlNb.....	126
1.2.1. Influence du taux d'aluminium	126
1.2.1.1. <i>Nuances sans silicium</i>	126
1.2.1.2. <i>Avec 1 %_{at} Si</i>	127
1.2.2. Influence de l'ajout de silicium sur la vitesse de précipitation	129
2. Diagramme T-T-T	129
2.1. Essais de traitements thermiques.....	130
2.2. Essais d'analyses thermiques différentielles.....	132
2.2.1. Températures caractéristiques de précipitation de la phase orthorhombique.....	132
2.2.1.1. <i>Simulations thermodynamiques des courbes d'ATD</i>	132
2.2.1.2. <i>ATD : identification des pics de précipitation - dissolution</i>	133
2.2.2. Extrapolation à vitesse nulle.....	137
2.2.2.1. <i>Température de précipitation</i>	137
2.2.2.2. <i>Température de dissolution</i>	138
2.2.2.3. <i>Conclusion et influence du silicium</i>	140
2.3. Diagramme Temps-Température-Transformation.....	140
2.3.1. Procédé expérimental.....	140
2.3.1.1. <i>Aspect bibliographique</i>	140
2.3.1.2. <i>Mise en œuvre expérimentale</i>	143
2.3.2. Élaboration des diagrammes.....	143
2.3.2.1. <i>B-0Si</i>	143
2.3.2.2. <i>B-1Si</i>	146
2.3.2.3. <i>Allure du diagramme T-T-T</i>	148
2.3.3. Influence du silicium sur la cinétique de précipitation de O-Ti ₂ AlNb.....	153
2.3.3.1. <i>Comparaison des diagrammes T-T-T modélisés</i>	153
2.3.3.2. <i>Silicium et précipitation de phase O-Ti₂AlNb</i>	156
2.4. Conclusion sur la cinétique de précipitation.....	158
3. Conclusion du chapitre	159
CONCLUSION GENERALE	161
REFERENCES	164
ANNEXES	171

INTRODUCTION GENERALE

L'allègement des structures dans les turboréacteurs constitue un enjeu stratégique majeur pour les motoristes. Un gain de masse, associé à un meilleur rendement des turbomachines, va permettre un gain sur la consommation de carburant, la réduction des émissions polluantes telles que NOx et CO₂ et accroître la compétitivité des industriels qui pourront proposer des solutions innovantes. C'est la raison pour laquelle le développement de systèmes d'alliages innovants, à densité réduite, permettant de remplacer les alliages actuellement utilisés dans les turboréacteurs constitue un enjeu industriel majeur pour les années futures. Au niveau des aubes de turbine basse pression, un gain substantiel de masse pourrait être envisagé en étendant le domaine d'application des matériaux intermétalliques vers les plus hautes températures.

La température et les contraintes mécaniques au sein d'un turbomoteur varient beaucoup selon les composants considérés. Les alliages utilisés sont donc choisis pour répondre aux contraintes thermomécaniques du milieu. La Figure 1 présente le schéma d'un turboréacteur avec ses différents composants ainsi que les températures de fonctionnement et les matériaux constitutifs de ces composants.

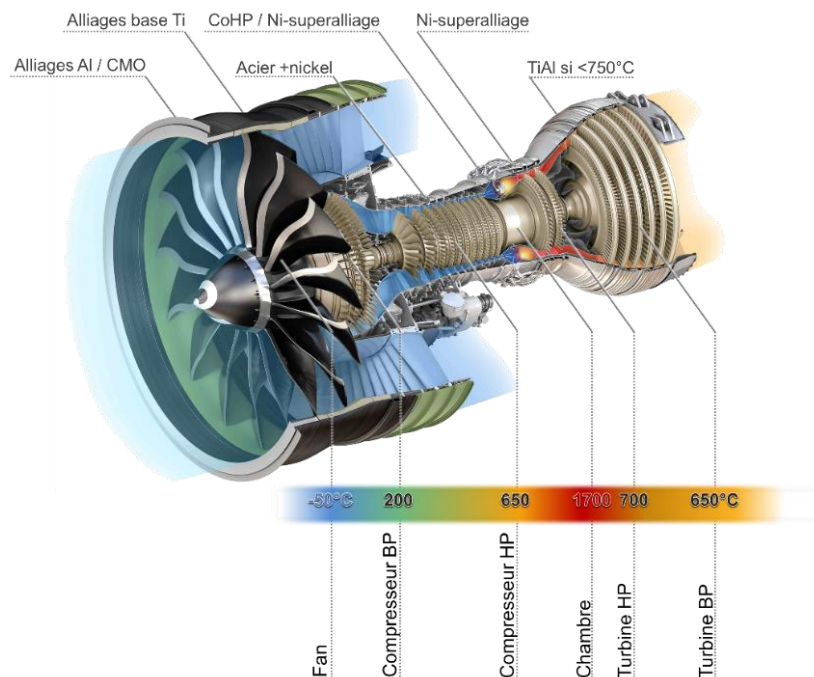


Figure 1. : Matériaux utilisés dans les différentes parties d'un turboréacteur [RollRoyce2015]

Les propriétés mécaniques des alliages évoluent avec la température. La Figure 2 présente les domaines d'utilisation possibles de différents alliages selon l'évolution de leur résistance spécifique en température.

Actuellement, les alliages utilisés dans les turbines sont des superalliages base nickel permettant ainsi de fonctionner à des températures allant de 700 °C pour les turbines basse pression et jusqu'à 1200 °C pour les turbines haute pression. La base de ces matériaux est un mélange de nickel, d'aluminium et de titane. Ces alliages sont depuis plus de cinquante ans en constante évolution autant pour leur composition chimique que pour les procédés d'élaboration. Ces alliages sont optimisés pour résister à ces températures ainsi qu'à l'atmosphère agressive dans laquelle ils évoluent. Cependant, les superalliages base nickel possèdent une densité élevée jusqu'à 8,8 g.cm⁻³ ce qui entraîne une résistance spécifique relativement faible, inférieure à 50 MPa/g.cm⁻³, pour des températures d'utilisation comprises entre 750 et 1050 °C. Plus les températures de fonctionnement visées augmentent, moins il y a de candidats possibles en terme de matériaux. Les superalliages monocristallins base nickel sont utilisés pour des gammes de température de 700 à 1000 °C.

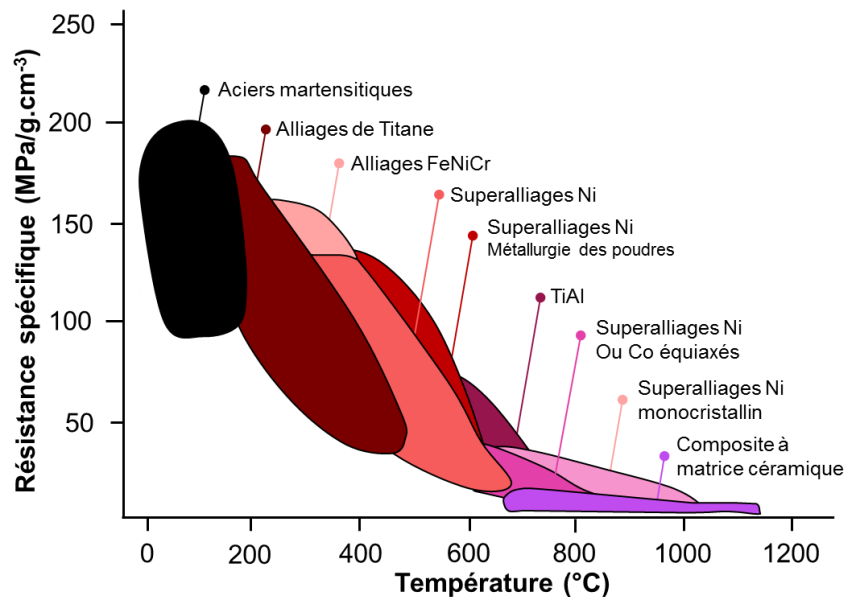


Figure 2. : Résistance spécifique de différents alliages usuels de l'aéronautique selon la température [Guedou2014]

Afin de répondre aux besoins des motoristes, l'Onera a fortement investi ces vingt dernières années dans le développement de matériaux intermétalliques à densité réduite, tels que les alliages d'aluminure de titane pour les applications jusqu'à typiquement 750 °C, ou bien des alliages à base de siliciure de niobium, qui sont destinés à des applications très hautes températures, typiquement supérieure à 1000 °C. Aujourd'hui, il n'existe pas de catégorie d'alliages qui seraient susceptibles de remplacer les superalliages base nickel pour une utilisation dans la gamme de température 750°C-1000°C. Actuellement, les motoristes évaluent la possibilité d'augmenter la température maximale d'utilisation des alliages base TiAl soit par modification de sa composition chimique, soit par ajout d'un revêtement protecteur. D'autres systèmes d'alliages pourraient cependant répondre aux besoins futurs des motoristes en termes de température et de densité, comme les matériaux intermétalliques à base de niobium.

Cette voie a été explorée par l'Onera dans les années 90. Le but est de renforcer les alliages de niobium en vue d'une augmentation des températures d'utilisation tout en gardant une certaine ductilité à basse température. Les alliages de niobium sont en effet considérés comme des candidats potentiels pour les applications hautes températures [Naka1993]. Cela se distingue par le caractère réfractaire du niobium, qui présente une température de fusion de 2468 °C, combinée avec une densité raisonnable de 8,6 g.cm⁻³. Jusqu'à présent le système Nb-Ti-Al a été étudié par deux voies possibles.

La première s'appuie sur des alliages de titane auxquels sont alliés des quantités de plus en plus importantes de niobium pour favoriser la phase β -cubique centré. Cette phase permet d'obtenir une très bonne ductilité à température ambiante, palliant ainsi aux difficultés de mise en forme à froid connues des alliages base α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl. L'ajout de niobium entraîne également la précipitation de phase intermétallique O-Ti₂AlNb qui permet de renforcer en température les alliages de titane β . Cependant, les études actuelles se basent sur des alliages à composant majoritaire de titane ce qui limite les températures d'utilisation potentielles à 650 °C. L'autre voie d'exploration du système Nb-Ti-Al s'appuie sur les alliages de niobium. Cependant la présence d'intermétallique extrêmement fragile, tel que l'aluminure de niobium δ -Nb₃Al, rend ces alliages trop compliqués à utiliser à basse et moyenne températures.

L'idée de ce projet est alors de partir d'alliages avec une très haute teneur en niobium pour étendre la gamme de température d'utilisation des alliages base O-Ti₂AlNb. Le renforcement recherché peut être achevé par trois solutions possibles. Soit par précipitation d'une phase dure de type intermétallique, soit par la présence d'une solution solide, soit par mise en ordre totale ou partielle de la matrice base niobium. L'étude du système Ti-Al-Nb a montré que le domaine d'existence du domaine ordonné B2 est assez étendu pour les compositions riches en niobium. Les travaux menés à l'Onera sur le système Ti₂AlNb ont montré que l'addition de silicium, jusqu'à 1,5 %_{at}, permet une amélioration de la tenue en fluage et réduit fortement la tendance à la fissuration en traction à chaud. L'idée est alors de renforcer les matériaux par effet de solution solide en dopant avec une petite quantité de silicium. Finalement, l'effet de durcissement structural induit par la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb s'est avéré très efficace dans les alliages base titane [Boehlert1999-2]. La troisième voie de renforcement souhaitée est alors par effet de durcissement structural dans les alliages étudiés.

Le but de cette thèse est alors d'évaluer des alliages du système Nb-Ti-Al, de par l'étude des transformations de phase et des différents renforcements possibles en température, pour une utilisation visée comprise entre 800 et 1000 °C

Pour cela le Chapitre I. présentera un état de l'art sur une revue globale du système Nb-Ti-Al, c'est-à-dire sur les différentes études menées sur ce système, en particulier sur les différents alliages de la littérature et leurs propriétés mécaniques en température. Ce chapitre sera complété par la présentation des différents moyens de renforcement du système Nb-Ti-Al.

Le Chapitre II. aborde le choix des nuances retenues dans notre étude. Pour cela, il présente les résultats de simulation Calphad sur les différents alliages candidats, ainsi que l'identification expérimentale des différentes phases pouvant précipiter dans ces alliages. Ce chapitre permet d'aboutir à deux compositions d'alliages les plus prometteuses.

Le Chapitre III. est une étude approfondie des transformations de phase dans le pseudo-binaire Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}. Il compare l'influence des teneurs en aluminium et en silicium sur les transformations de phase du système. Il s'intéresse également aux relations microstructure-propriétés mécaniques à température ambiante et aux températures d'utilisation visées.

Finalement, le Chapitre IV. s'intéresse tout particulièrement aux conditions de précipitation de la phase orthorhombique. Il présente les recherches menées sur le mécanisme de précipitation de cette phase, ainsi que l'établissement du diagramme T-T-T avec et sans silicium.

I.

ETAT DE L'ART

Ce chapitre présente une vue d'ensemble de l'étude du système Nb-Ti-Al pour des applications aéronautiques à haute température. Après une rapide explication du fonctionnement d'un moteur d'avion, la problématique matériau au sein de ces moteurs sera présentée. En effet afin de réduire le rapport poussée/masse, de nouveaux matériaux sont recherchés pour être utilisés à haute température. L'une des solutions proposées repose dans les alliages du système Nb-Ti-Al. Aujourd'hui beaucoup d'études portent sur les alliages base titane, avec notamment l'introduction récente des alliages TiAl dans les nouveaux moteurs avioniques. Cependant, ces alliages sont aujourd'hui limités à une utilisation ne dépassant les 750°C. Afin d'augmenter cette température d'utilisation, une voie proposée est d'augmenter la teneur en niobium, élément réfractaire mais relativement léger. Une autre solution matériau pour haute température passe par l'étude des alliages base niobium en y ajoutant du titane pour induire de la ductilité à température ambiante. Ces matériaux ne sont pas encore industrialisables et la bibliographie montre qu'une haute teneur en titane doit être ajoutée pour entraîner une bonne ductilité à température ambiante et limiter la fragilité du matériau à cette température. Parallèlement aux deux solutions matériaux évoquées ci-dessus, une solution complémentaire pour améliorer la tenue à haute température des alliages étudiée est de renforcer le matériau par solution solide. Pour cela, le dopage par une petite quantité de silicium est envisagé en vue d'améliorer les propriétés mécaniques à haute température.

1. Contexte de l'étude : les moteurs aéronautiques.....	6
2. Le système ternaire Nb-Ti-Al.....	7
2.1. Cristallographie des phases du système Nb-Ti-Al	7
2.2. Etude des alliages à base niobium.....	12
2.3. Etude des alliages à base titane	18
2.4. Compromis et conclusion sur le ternaire Nb-Ti-Al.....	27
3. Renforcement du système d'alliages Nb-Ti-Al	28
3.1. Durcissement par mise en ordre de la matrice β	28
3.2. Durcissement structural par précipitation de la phase O-Ti ₂ AlNb.....	29
3.3. Renforcement par solution solide	32
4. Conclusion : Objectif des travaux de thèse	35

1. Contexte de l'étude : les moteurs aéronautiques

Les turboréacteurs sont des moteurs dits à combustion interne. Ces moteurs fournissent une poussée, ce sont alors des moteurs à réaction, plus particulièrement des moteurs aérobies car ils utilisent l'oxygène de l'air comme comburant. Les turboréacteurs sont composés d'une virole d'entrée ou carter d'admission, qui pour les moteurs aéronautiques civils à double-flux intègre une soufflante, ou fan, servant à la poussée ; d'un compresseur ; d'une chambre de combustion ; de la turbine ; et d'un canal d'éjection (Figure I. 1).

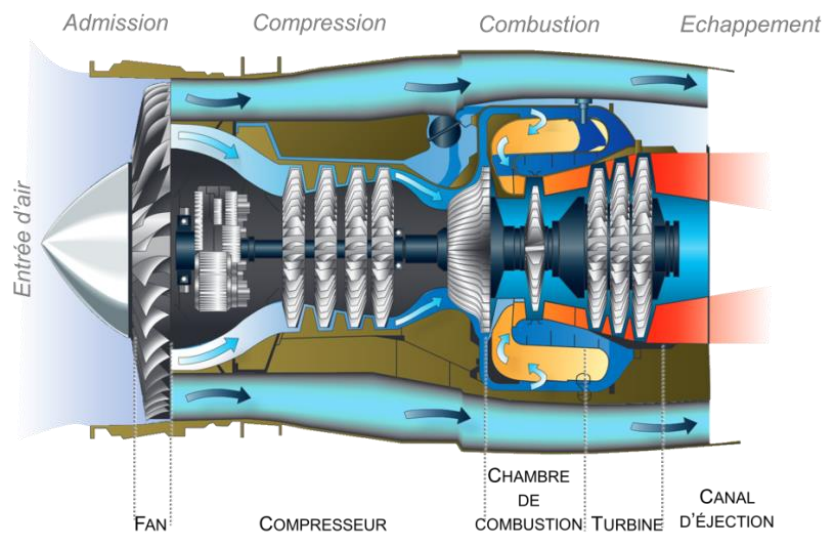


Figure I. 1 : Principe de fonctionnement d'une turbomachine [TJA2016]

Le carter d'admission

Il s'agit du conduit qui permet de capter le comburant et de le mener vers le compresseur du moteur.

Le compresseur

Le compresseur a pour fonction d'élever la pression, ainsi que la température, du fluide entre l'entrée et la sortie. En effet, la combustion du carburant nécessite des conditions de température et de pression spécifiques.

La chambre de combustion

Le mélange de l'air comprimé et du carburant est effectué au sein de la chambre de combustion. Le carburant est alors brûlé et la température de l'air peut dépasser les 1500 °C. Une fois initiée, la combustion est continue jusqu'à l'arrêt du moteur.

La turbine

La turbine, ici illustrée en Figure I. 2, transforme l'énergie de pression des gaz en sortie de la chambre de combustion en énergie cinétique, puis en énergie mécanique afin d'entraîner la soufflante, le compresseur et les différents équipements. L'énergie restante à la sortie de la turbine participe à la poussée du réacteur. La turbine se décompose en deux parties : une partie dite haute pression, située directement après la chambre de combustion ainsi qu'une partie basse pression, située en aval.



Figure I. 2 : Aube et disque de turbine

Le canal d'éjection

Le canal d'éjection a pour but de permettre la détente utile à la propulsion par transformation en vitesse de l'énergie restante, pression et température, des gaz après passage dans la turbine.

Ce projet de thèse s'intéresse particulièrement aux aubes turbines basse pression. Le but est de développer de nouveaux matériaux plus légers et fonctionnant à plus haute température que les alliages actuellement utilisés. Le cahier des charges est donc un alliage ayant une densité inférieure à 8 g.cm^{-3} , densité des superalliages base nickel, et fonctionnant à des températures comprises entre 800 et 1000 °C. C'est ainsi que le choix s'est porté sur le système Nb-Ti-Al.

2. Le système ternaire Nb-Ti-Al

2.1. Cristallographie des phases du système Nb-Ti-Al

Le thème d'étude sur le développement d'alliages de niobium a déjà été amorcé dans les années 90 à l'Onera [Naka1992][Naka1993][Naka1995]. L'objectif était de rechercher des alliages à base de niobium comportant une phase intermétallique ordonnée, dont la microstructure serait similaire à celle des superalliages à base de nickel, ceci afin de remédier à la médiocrité de la résistance mécanique des alliages de niobium conventionnels à basse et moyenne température. Des travaux ont été entrepris dans le but d'obtenir une microstructure bien spécifique, celle d'une matrice de niobium dotée d'une seconde phase en forte proportion, i.e. avec une fraction volumique supérieure à 50 %_{vol}, qui est une sur-structure de la phase β [Naka1990]. En effet, le niobium ayant la structure cristallographique de type cubique centré (A2), une seconde phase intermétallique adéquate doit être, en principe, de structure cubique et si possible, de type B2. Ces deux structures sont parentes : la structure B2 peut être considérée comme dérivant de la structure A2 par une mise en ordre. Malheureusement, parmi les 300 composés binaires de type B2 recensés dans la littérature, aucun composé B2 ne comporte du niobium. C'est la raison pour laquelle, les expériences ont été étendues à des systèmes d'alliages ternaires (Nb-XY) et quaternaire (Nb-X2YZ) [Naka1992] [Naka1995]. Le choix de la nature de la seconde phase a été conditionné par la différence de paramètre de réseau entre cette dernière et la matrice de niobium. En effet, une trop grande différence des deux paramètres n'est pas favorable à une bonne cohérence des deux phases et donc aux propriétés mécaniques des alliages. Une évaluation des effets chimiques a été réalisée au travers d'un examen de la solubilité mutuelle entre le niobium et les éléments X, Y, Z [Naka1995]. L'objectif était de rechercher des éléments chimiques ayant une solubilité élevée dans le niobium. Ainsi, un certain nombre de système d'alliage ont été définis et étudiés en fonction des considérations évoquées précédemment. Le choix s'est donc porté sur le titane et l'aluminium qui présentent plusieurs avantages à être alliés au niobium comme le montre le Tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Avantages et inconvénients des éléments d'alliage dans le système Nb-Ti-Al

	T_{fus} (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	Avantages	Inconvénients
Nb	2468	8,60	<ul style="list-style-type: none"> - Réfractaire [Naka1992] - Bonne ductilité [Naka1992] 	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation rapide dès 200 °C [Naka1992][Murayama2002]
Ti	1668	4,51	<ul style="list-style-type: none"> - ↗ Solubilité d'Al et Cr dans Nbss [Davis1997] - Phase B2 stabilisée [Hanada1997] - ↘ Densité [Hanada1997] - ↗ Ductilité de Nbss [Hanada1997] - Renforce la matrice Nbss jusqu'à 830 °C [Murayama2002] - ↘ Vitesse de propagation des fissures [Sekido2006] - ↗ Résistance à l'oxydation à haute température [Murayama2002] - ↗ Rm à T_{amb} [Zhao2004] 	<ul style="list-style-type: none"> - ↗ la vitesse de fluage [Soboyejo2006] [Davis1997]
Al	660	2,70	<ul style="list-style-type: none"> - ↘ Densité [Hanada1997] - Renforce la matrice à T_{amb} [Hanada1997] - ↗ Résistance à l'oxydation [Hanada1997] [Soboyejo2006] - ↗ Ductilité [Dimiduk1995] [Hanada1997] 	<ul style="list-style-type: none"> - Fragilise la phase Nbss [Soboyejo2006]

La Figure I. 3 représente le diagramme ternaire Nb-Ti-Al à 1200 °C, et a pour but de mettre en évidence toutes les phases intermétalliques présentes dans le système Nb-Ti-Al.

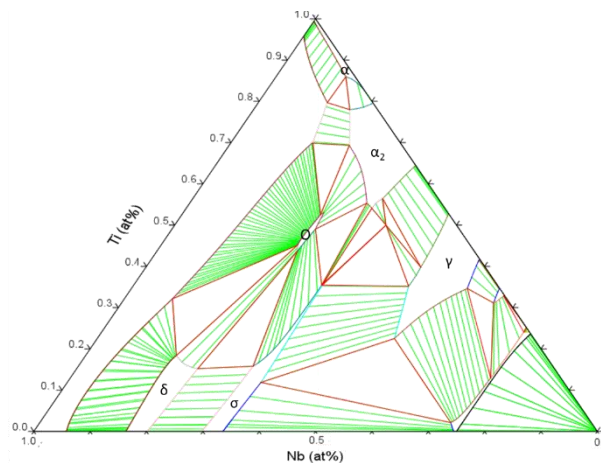


Figure I. 3 : Diagramme ternaire Nb-Ti-Al à 800 °C [Witusiewicz2009]

Comme le montre le diagramme ternaire Nb-Ti-Al [Witusiewicz2009], vers les hautes teneurs en titane et niobium, plusieurs phases cristallines et intermétalliques peuvent précipiter au sein du système Nb-Ti-Al telles que les phases δ -Nb₃Al ou encore σ -Nb₂Al. Pour des fortes teneurs en Ti et en Al, on retrouve les phases intermétalliques α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl

2.1.1. La matrice β/β_0 (Nb,Ti)

2.1.1.1. Structure cristallographique de la phase β/β_0 (Nb,Ti)

Cubique centrée désordonnée β

Dans le système Nb-Ti-Al, la matrice est une solution solide de niobium notée β -(Nb/Ti) dans laquelle le niobium et le titane sont parfaitement miscibles. La phase β peut être également être notée β -Ti si la teneur en titane est supérieure à celle en niobium. La maille élémentaire, illustrée en Figure I. 5-a, est cubique centrée.

Tableau I. 2 : Données cristallographiques de la phase β (Nb,Ti)

Phase	Groupe d'espace	Notation Strukturbericht	Paramètres de maille	Atomes site	Multiplicité de Wyckoff	Position de Wyckoff		
						x	y	z
β -Nb (Ti)	$Im\bar{3}m$ (229)	A2	$a = b = c = 3,303 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Nb	2a	0	0	0

Cubique centrée ordonnée β_0

Le diagramme Nb-Ti-Al présente une phase ordonnée B2. Il s'agit d'une maille cubique centrée de type CsCl avec un arrangement ordonné des atomes de Nb/Ti et Al, illustrée ci-dessous en Figure I. 5-b. Les données cristallographiques de la phase sont présentes dans le Tableau I. 3.

Tableau I. 3 : Données cristallographiques de la phase β_0 (Nb,Ti)

Phase	Groupe d'espace	Notation Strukturbericht	Paramètres de maille	Atomes site	Multiplicité de Wyckoff	Position de Wyckoff		
						x	y	z
β_0	$Pm\bar{3}m$ (221)	B2	$a = b = c = 3,303 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ti (Nb)	2a	0	0	0
				Al (Nb)	2b	$1/2$	$1/2$	$1/2$

2.1.1.2. Transition ordre-désordre de la matrice β/β_0 (A2/B2)

A basse température, certains alliages peuvent présenter une transition chimique d'ordre-désordre. Par conséquent, dans ces alliages, l'ordre est détruit par élévation de la température. En effet, une haute température induit une plus forte agitation thermique, ce qui facilite donc un échange permanent des atomes entre les divers sites atomiques. Ainsi, la forme cristalline ordonnée disparaît au-dessus d'un seuil de température dite « température critique (T_c) ». Il existe également un autre paramètre qui caractérise l'ordre chimique. Il s'agit du paramètre d'ordre η qui permet d'évaluer le degré d'ordre par rapport à un état parfaitement ordonné. En effet, le cristal peut ne présenter qu'un ordre partiel au sein d'un grain. Ainsi, le comportement du paramètre η durant la transition ordre-désordre fixe le degré d'ordre de la transition. Si η est discontinu au point de transition T_c , alors la transition est dite du premier ordre. Tandis que si η est continu, la transition ordre-désordre est dite du second ordre (Figure I. 4). Dans le cas du système Nb-Ti-Al, comme il s'agit d'une transformation du second ordre, il n'existe pas de domaine biphasé A2-B2.

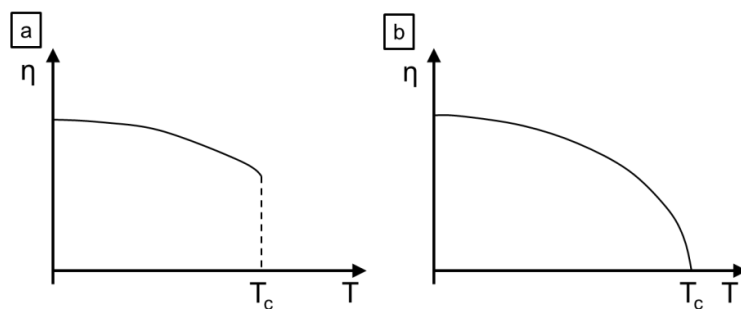


Figure I. 4 : Evolution du degré d'ordre en fonction de la température a) transition du premier ordre, b) transition du second ordre [Naka1992]

La transition ordre-désordre $B2 \rightarrow A2$ dans le système Nb-Ti-Al serait une transition du second ordre. En effet, sur l'ensemble des alliages étudiés à l'époque, aucune microstructure constituée à la fois d'A2 et de B2 n'a pu être observée. Une telle transition se caractérise par une enthalpie de transformation nulle à la température de transition T_c . Dans une transition du second d'ordre, le passage de la maille ordonnée à désordonnée est continu, soit par élévation de la température à la composition fixée, soit par modification de la composition.

Concernant le système ternaire Nb-Ti-Al, les études menées par Chaumat-Jacob [Chaumat1996] et complétées par celle de Sikora [Sikora1996], ont montré qu'à haut taux de niobium, les atomes de titane se positionnent sur les sites A alors que les atomes d'aluminium se situent sur les sites B (Figure I. 5-b). Le niobium peut se substituer sur le site A avec un taux de substitution de $\frac{1}{2}$ [Sikora1996], mais il se place préférentiellement sur le site B. la composition des sites s'écrit alors $A-(Ti_{3/2}Nb_{1/2})$ et $B-(Ti_{1/2}Nb_{1/2}Al)$. Comme les atomes d'aluminium sont situés uniquement sur les sites B, la mise en ordre est alors dépendante de la teneur en aluminium des alliages, et le domaine B2 est très étendu vers la haute teneur en niobium et titane [Chaumat1996].

Dans la suite du manuscrit, la matrice ayant la structure cubique centrée désordonnée est désignée par β et β_0 la matrice ordonnée. La Figure I. 5 représente les deux mailles cristallines β (A2) et β_0 (B2) avec les sites d'occupation des atomes.

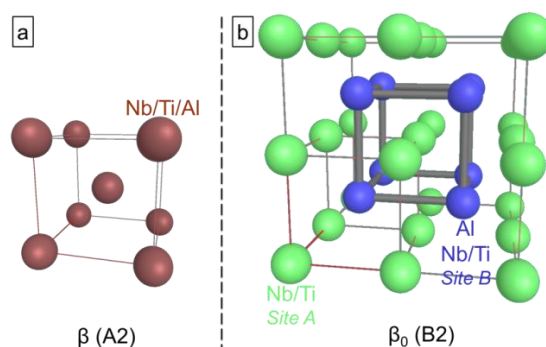


Figure I. 5 : Mailles cristallines et positions atomiques de a) β (A2) désordonnée et b) β_0 (B2) ordonnée

Le domaine d'existence de la phase β_0 dans les alliages Nb-Ti-Al a été largement étudié. Cependant, les résultats ne sont pas tous en accord et les domaines d'existence du domaine B2 sont mal définis. Par exemple, Bendersky [Bendersky1988] montre que pour un alliage Ti-25Al-12,5Nb recuit à 1400 °C puis refroidi à 400 °C/min, la température de transition ordre/désordre est supérieure à 1400 °C. Alors que pour Kestner-Weykamps [Kestner1989], pour un alliage de composition Ti-24Al-11Nb, recuit puis trempé, T_c est inférieure à 1200 °C.

Ainsi, la méthode expérimentale pour déterminer la transition $A2 \rightarrow B2$ peut être discutée. Si les alliages sont recuits dans le domaine β , alors, durant le refroidissement ils traversent la température de mise en ordre. Si la trempe est rapide, la croissance des zones B2 est généralement incomplète et conduit à la formation de domaines ordonnés de faible taille. Dans ce cas, des parois d'antiphases sont possiblement observables pour attester que la transition a bien eu lieu (Figure I. 6). En revanche, si le recuit est effectué dans le domaine ordonné, alors le domaine B2 observé est de grande taille, les parois d'antiphases ne sont alors plus observées.

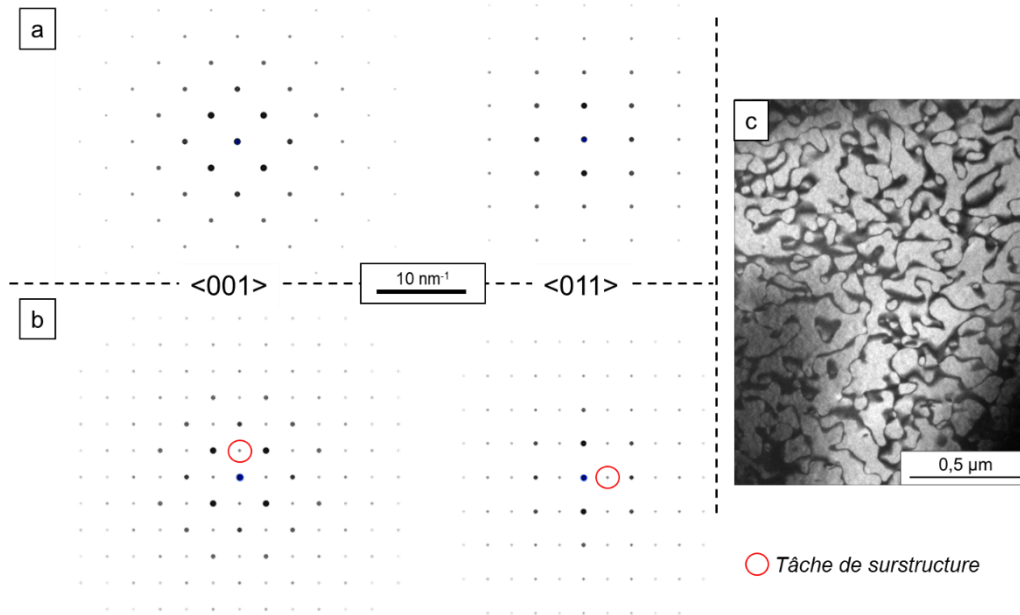


Figure I. 6 : Simulation des clichés de diffraction selon $\langle 001 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$ des phases a) β (A2) désordonnée, b) β_0 (B2) ordonnée, et c) exemple de paroi d'antiphases attestant la présence d'une transition ordre-désordre

La mise en ordre est observable en microscopie en transmission par l'indexation des clichés de diffraction. Des taches de sur-structure sont observables selon les axes de zone $\langle 001 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$ de la matrice β_0 (Figure I. 6-b).

2.1.2. Les autres phases intermétalliques du système Nb-Ti-Al

2.1.2.1. Aluminures

Aluminure de titane α_2 -Ti₃Al

Cette phase est présente dans le système Nb-Ti-Al pour des fortes teneurs en titane, les atomes de niobium ne peuvent se substituer à ceux de titane en très faible quantité, inférieure à 2 %_{at} [Hao1999].

Tableau I. 4 : Données cristallographiques de la phase α_2 -Ti₃Al [Witusiewicz2009]

Phase	Groupe d'espace	Notation Strukturbericht	Paramètres de maille	Atomes sites	Multiplicité de Wyckoff	Position de Wyckoff		
						x	y	z
α_2 -Ti ₃ Al	P6 ₃ /mmc (194)	DO ₁₉	a = b = 5,78 Å c = 4,65 Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Ti	6 h	⁵ / ₆	² / ₃	¹ / ₄
				Al	2c	¹ / ₃	² / ₃	¹ / ₄

Aluminure de niobium δ -Nb₃Al

La phase δ -Nb₃Al a un système ordonné cubique. La maille élémentaire de cette phase contient huit atomes. Les atomes de titane peuvent se substituer partiellement à ceux de niobium.

Tableau I. 5 : Données cristallographiques de la phase δ -Nb₃Al [Witusiewicz2009]

Phase	Groupe d'espace	Notation Strukturbericht	Paramètres de maille	Atomes site	Multiplicité de Wyckoff	Position de Wyckoff		
						x	y	z
δ -Nb ₃ Al	Pm $\bar{3}$ n (223)	A15	a = b = c = 5,186 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Nb	6c	1/4	0	1/2
				Al	2a	0	0	0

2.1.2.2. La phase orthorhombique O-Ti₂AlNb

La phase orthorhombique O-Ti₂AlNb présente des similarités avec la phase hexagonale compacte α ainsi que α_2 -Ti₃Al, mais diffère de cette dernière par l'arrangement du réseau.

Tableau I. 6 : Données cristallographiques de la phase O-Ti₂AlNb [Banerjee1997]

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Atomes site	Multiplicité de Wyckoff	Position de Wyckoff		
					x	y	z
O – Ti ₂ AlNb	Cmcm (63)	a = 6,09 Å b = 9,57 Å c = 4,67 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ti	8g	0,731	0,4041	1/4
			Al	4c	0	0,1633	1/4
			Nb	4c	0	0,1357	1/4

L'étude plus approfondie de la phase orthorhombique en termes de domaines de précipitation et cinétique sera présentée aux Chapitre III et Chapitre IV.

2.2. Etude des alliages à base niobium

2.2.1. Historique et applications actuelles des alliages base niobium

L'étude systématique des alliages de niobium en vue d'application à haute température a réellement débuté vers les années 60. Cet essor est partiellement dû à l'apparition de nouveaux procédés d'extraction et à la découverte de grands gisements au Brésil [Syre1976]. Les quantités devenues disponibles sur le marché permettant alors d'envisager dès lors des applications industrielles. Parmi les métaux réfractaires (niobium, tantale, tungstène, molybdène, rhénium), le niobium est celui qui présente de loin la plus faible densité, de 8,57 g.cm⁻³, comparable à celle du nickel de 8,9 g.cm⁻³, mais pour un point de fusion de 2468 °C [Polak2009]. C'est donc le côté réfractaire, combiné à sa faible densité, qui fait des alliages de niobium de bons candidats potentiels pour les applications aéronautiques. Cependant, au-delà de 500 °C, la vitesse d'oxydation du niobium pur est extrêmement rapide. De plus, les oxydes formés ne sont pas cohérents avec le niobium métallique et se décrochent [Naka1992][Muyarama2002]. Ils ne sont pas utilisables en tant que tels dans l'aéronautique et nécessitent donc un revêtement protecteur.

Les premières applications visées ont été sur des pièces fonctionnant à haute température sur de courtes périodes : les pièces chaudes des missiles, puis vers 1970, les revêtements protecteurs spatiaux de rentrée. Ces domaines de température s'étendaient de 1000 à 1400 °C et les applications visées n'exigeaient pas une prise en compte des évolutions microstructurales temporelles en température, ni de l'oxydation du matériau. Les recherches sur les alliages base niobium sont également présentes dans d'autres domaines industriels tels que les supraconducteurs ou encore les matériaux pour cœur de réacteur de fusion nucléaire à plasma confiné.

2.2.2. Ajout d'aluminium dans les alliages base niobium :

De $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ à $\delta\text{-Nb}_3\text{Al} + \beta\text{-Nb}$

Le ternaire Nb-Ti-Al présente plusieurs phases intermétalliques qui peuvent précipiter en fonction de la température et de la composition chimique. Au début des années 90, l'intermétallique $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ était une voie d'exploration pour le développement d'alliages pour turbines haute pression des turbomachines, en prévision d'un remplacement des superalliages base nickel.

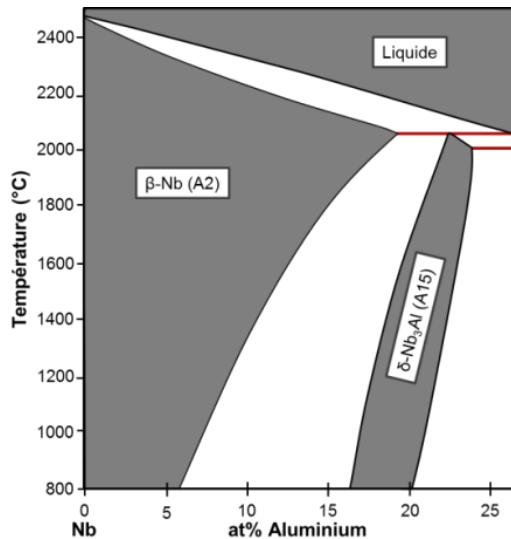


Figure I. 7 : Diagramme binaire Nb-Al [Hanada1994]

L'intermétallique $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ est présent sur le diagramme binaire Nb-Al entre 17 et 21 %_{at} Al à 800 °C ; et entre 18,5 et 23 %_{at} Al à 1500 °C (Figure I. 7).

Gnanamoorthy *et al* [Gnanamoorthy1996] le présentent comme un bon candidat pour les applications hautes températures, supérieures à 1000 °C, grâce à une température de fusion élevée, une relative faible densité parmi les éléments réfractaires et surtout de bonnes propriétés mécaniques à ces températures. Cette bonne résistance à haute température vient de sa structure complexe qui présente un nombre de plans de glissement limité [Hanada1994], illustrés en Figure I. 8-a.

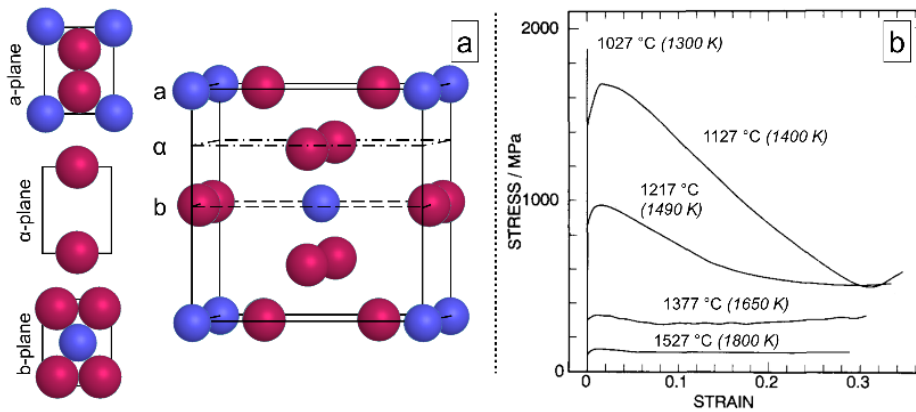


Figure I. 8 : a) Maillage cristallin et plans de glissement de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, b) Courbes de traction en température de l'alliage 100 %_{vol} $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ - Nb-23Al

Hanada et Gnanamoorthy [Gnanamoorthy1996][Hanada1994] montrent également les limites de cet intermétallique qui présente de grandes difficultés d'élaboration et de mise en forme à froid dû à la grande fragilité du composé à basse température. En effet, comme le montre la Figure I. 8-b, l'alliage Nb-23Al, qui présente une microstructure entièrement δ -Nb₃Al, présente un domaine de plasticité à partir de 1127 °C (1400 K). En deçà, à 1027 °C (1300 K), le matériau ne présente pas de domaine plastique ce qui dénote d'une absence totale de ductilité. Gnanamoorthy *et al* concluent leur étude par la mise en avant de la très grande limite d'élasticité de l'alliage monophasé δ -Nb₃Al au-delà de 1217 °C, mais de l'extrême fragilité en deçà de cette température. L'idée est alors de faire un alliage présentant une microstructure biphasé δ -Nb₃Al + β -Nb.

Hanada, Shah et Gnanamoorthy [Gnanamoorthy1996][Shah1992][Hanada1994], étudient alors les alliages Nb-Al avec moins de 25 %_{at} Al pour obtenir une microstructure biphasée β + δ -Nb₃Al, avec les alliages Nb-23Al, Nb-18Al, Nb-15Al, Nb-13Al. Les fractions de phases δ -Nb₃Al et β sont contrôlées par traitements thermiques. Ainsi, la fraction de phase δ -Nb₃Al varie de 20 %_{vol} dans l'alliage Nb-13Al [Gnanamoorthy1996], à 100 %_{vol} pour Nb-23Al [Hanada1994]. La Figure I. 9 représente l'évolution des limites d'élasticité en fonction de la température des différents alliages contenant des taux de phase δ variant de 20 à 100 %_{vol}.

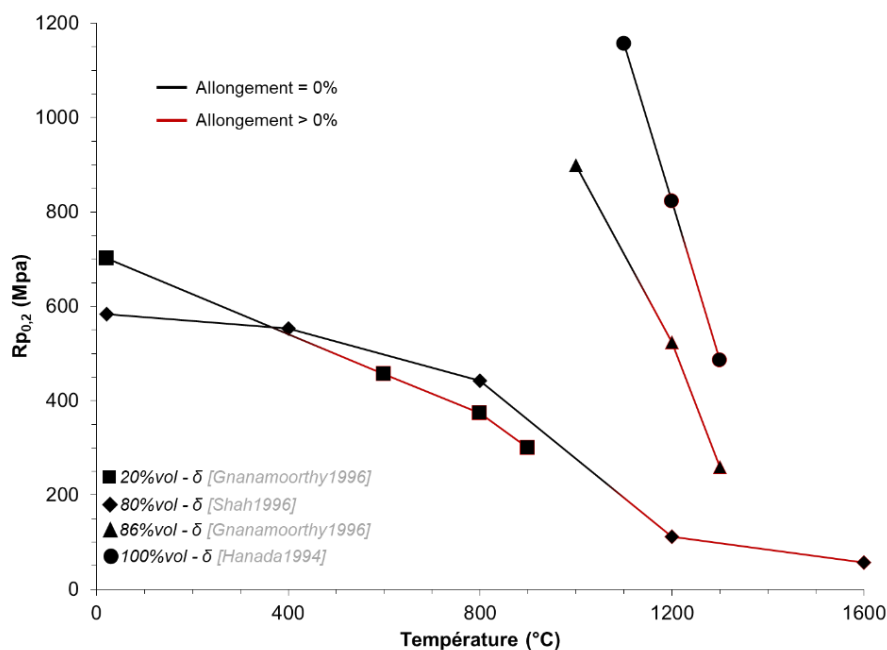


Figure I. 9 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction de la température des alliages 20 %_{vol} δ -Nb-13Al [Gnanamoorthy1996], 80 %_{vol} δ -Nb-18Al [Shad1992], 86 %_{vol} δ -Nb-17Al [Gnanamoorthy1996] et 100 %_{vol} δ -Nb-23Al [Hanada1994]

En comparant à 800 °C, les deux alliages qui présentent le moins de phase δ -Nb₃Al, à savoir ceux contenant 20 et 80 %_{vol} δ -Nb₃Al, la limite d'élasticité de l'alliage à 80 %_{vol} δ -Nb₃Al est à peine supérieure de 50 MPa par rapport à l'alliage avec 20 %_{vol} δ -Nb₃Al. L'effet de renforcement par le δ -Nb₃Al est faible. A plus haute température, supérieure à 1000 °C, une précipitation plus importante de la phase δ -Nb₃Al, de 86 à 100 %_{vol}, permet d'obtenir des propriétés mécaniques plus intéressantes pour cette gamme de température. Cependant, pour les deux alliages à 86 et 100 %_{vol} δ -Nb₃Al, l'apparition de ductilité ne se fait qu'à très haute température, supérieures à 1100 °C. La haute teneur en phase δ -Nb₃Al rend le matériau extrêmement fragile à basses

températures. Enfin à température ambiante, l'alliage 20 %_{vol} δ -Nb₃Al présente une plus haute limite d'élasticité que l'alliage à 80 %_{vol} δ -Nb₃Al. Les auteurs n'ont pas testé les alliages à 86 et 100 %_{vol} δ -Nb₃Al suite à une trop grande fragilité à température ambiante. Ainsi, il semblerait alors intéressant de garder ce renforcement des propriétés mécaniques à haute température grâce à l'ajout de l'aluminium tout en apportant de la ductilité aux alliages à basse température avec la formation de la phase β . Il est ainsi envisageable d'ajouter des éléments β -gène et dont la densité n'est pas trop élevée. Le titane semble être un candidat prometteur comme élément β -gène pour donner de la ductilité au système δ -Nb₃Al + β .

2.2.3. Ajout de titane dans les alliages base δ -Nb₃Al + β :

De δ -Nb₃Al + β à β + O-Ti₂AlNb

Shyue [Shyue1993] et Ye [Ye1998] dans les années 90, puis Guan [Guan2002] début 2000 ont proposé comme parade à la grande fragilité de la phase δ -Nb₃Al, d'allier leur système avec un élément β -gène pour favoriser la stabilité de la phase cubique centrée. Ils choisissent alors le titane qui forme une solution solide avec le niobium [Jamieson1963] grâce à un rayon atomique proche. Ils se fixent à 15 %_{at} Al pour garder au maximum l'effet de renfort par solution solide et la faible densité de l'aluminium

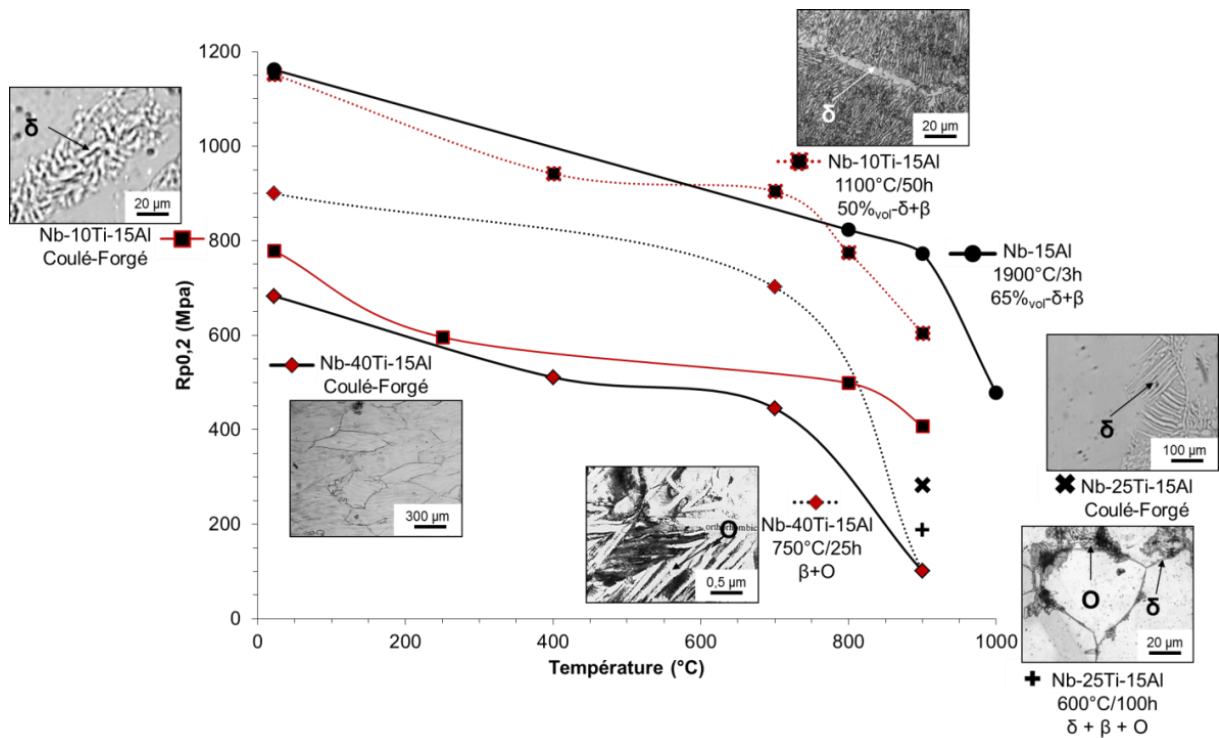
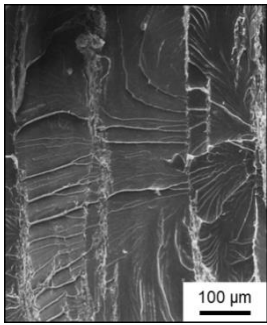
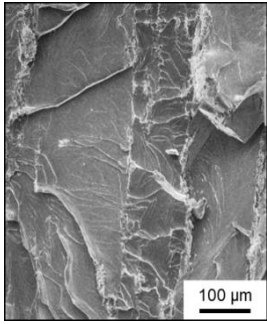


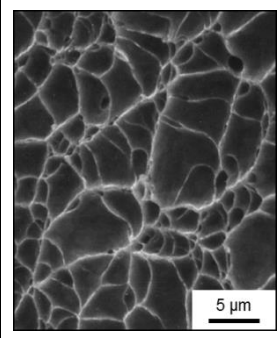
Figure I. 10 : Evolution des limites d'élasticité en températures des alliages β -Nb-40Ti-15Al, β + O - Nb-40Ti-15Al, δ + β -Nb-10Ti-15Al, 50 %_{vol} δ + β -Nb-10Ti-15Al, 65 %_{vol} δ + β -Nb-15Al, δ + β -Nb-25Ti-15Al et δ + β + O - Nb-25Ti-15Al

Quatre alliages avec différentes teneurs en titane ont alors été étudiés : celui sans titane Nb-15Al de [Gnanamoorthy1996], un faible ajout de 10 %_{at} Ti : Nb-10Ti-15Al ; l'alliage Nb-25Ti-15Al et enfin un ajout important de titane Nb-40Ti-15Al. La Figure I. 10 présente l'évolution des limites d'élasticité en fonction de la température des alliages par type de microstructure. Et le Tableau I. 7 présente les résultats des tests de ténacité effectués par Ye *et al* [Ye1998] sur les alliages contenant

différentes teneurs en titane et évoqués précédemment. L'alliage sans titane Nb-15Al présente les meilleures propriétés mécaniques quelle que soit la température grâce à la précipitation de 65 %_{vol} δ -Nb₃Al dans la matrice β . Cependant, comme vu précédemment, un tel taux de phase δ -Nb₃Al induit également une absence de ductilité pour des températures inférieures à 1200 °C. L'ajout de 10 %_{at} Ti dans l'alliage Nb-10Ti-15Al, présente, à l'état coulé forgé, une microstructure β avec précipitation de phase δ -Nb₃Al aux joints de grains. Cette faible précipitation entraîne une fragilisation des joints de grain qui se caractérise par des ruptures par clivage intergranulaire, illustrée dans le Tableau I. 7. Cette fragilité conduit ainsi à une faible ténacité de l'ordre de 17 MPa.m^{1/2}. De plus, la phase δ -Nb₃Al ne permet pas de renforcer réellement les matériaux. En effet, en comparant les propriétés mécaniques des alliages Nb-10Ti-15Al ($\beta/\beta_0 + \delta$ -Nb₃Al) et Nb-40Ti-15Al (β/β_0) coulés-forgés, la limite d'élasticité de l'alliage $\beta/\beta_0 + \delta$ -Nb₃Al est à peine supérieure à celle entièrement β/β_0 jusqu'à 700 °C. En revanche, l'alliage Nb-10Ti-15Al traité à 750 °C/25 h, avec une microstructure $\beta/\beta_0 + 50$ %_{vol} δ -Nb₃Al, présente une limite d'élasticité comparable à celle de l'alliage Nb-15Al jusqu'à 800 °C. Il présente cependant toujours une absence de ductilité à basses et moyennes températures avec une rupture par clivage (Tableau I. 7). Concernant les alliages Nb-40Ti-15Al, un traitement à 750 °C/25 h a conduit à une précipitation de la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb sous forme de fines plaquettes. Ce changement microstructural a induit à une augmentation de la limite d'élasticité du matériau de plus 200 MPa à 700 °C par rapport au même matériau totalement β/β_0 . De plus, le mode de rupture à température ambiante de ces deux alliages est ductile avec une ténacité comparable, de l'ordre de 100 MPa.m^{1/2}.

Tableau I. 7 : Evolution de la ténacité des alliages Nb-15Al + Ti et mode de rupture en fonction de la microstructure après traitement thermique

Alliage	Traitement thermique	Phase(s)	Ténacité (MPa.m ^{1/2})	Mode de rupture	Facès de rupture – alliage coulé-forgé
Nb-10Ti-15Al	Coulé-forgé	$\beta/\beta_0 + 7$ % _{vol} δ -Nb ₃ Al	17 ± 3	Clivage	
	Forgé + 750 °C/25 h	$\beta/\beta_0 + 7$ % _{vol} δ -Nb ₃ Al	27 ± 5	Clivage	
Nb-25Ti-15Al	Coulé-forgé	$\beta/\beta_0 + 9$ % _{vol} δ -Nb ₃ Al	18 ± 4	Clivage	
	Forgé + 750 °C/25 h	$\beta/\beta_0 + 9$ % _{vol} δ -Nb ₃ Al + 18 % _{vol} O-Ti ₂ AlNb	29 ± 5	Clivage	

Alliage	Traitement thermique	Phase(s)	Ténacité (MPa.m ^{1/2})	Mode de rupture	Faciès de rupture – alliage coulé-forgé
Nb-40Ti-15Al	Coulé-forgé	β/β_0	110 ± 10	Ductile	
	Forgé + 750 °C/25 h	β/β_0 + 85 % _{vol} O-Ti ₂ AlNb	102 ± 13	Ductile	

L'étude de ces alliages a donc montré que la précipitation de la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb dans une matrice β/β_0 peut être très bénéfique pour la tenue à chaud du matériau, et de plus, elle ne dégrade pas la ductilité de ce dernier à température ambiante.

2.2.4. Conclusion sur les alliages à bases niobium

Les alliages à base d'aluminure de niobium ont été considérés dans les années 90 comme bons candidats pour l'application hautes températures. Les travaux ont porté successivement sur des alliages entièrement δ -Nb₃Al puis δ -Nb₃Al + β (Figure I. 11). Malgré des performances mécaniques importantes pour des températures supérieures à 1200 °C, ces alliages se sont révélés extrêmement fragiles à basse et moyenne température ce qui est un frein à la mise en forme de ces matériaux. Pour ajouter de la ductilité à température ambiante, certains auteurs [Guan2002][Ye1998][Shuye1993] ont substitué du niobium par du titane, élément β -gène. Ils montrent alors qu'au-delà de 25 %_{at} Ti, il y a précipitation d'une phase orthorhombique Ti₂AlNb, cette dernière permet un renforcement des propriétés mécaniques du système à haute température tout en gardant de la ductilité à température ambiante.

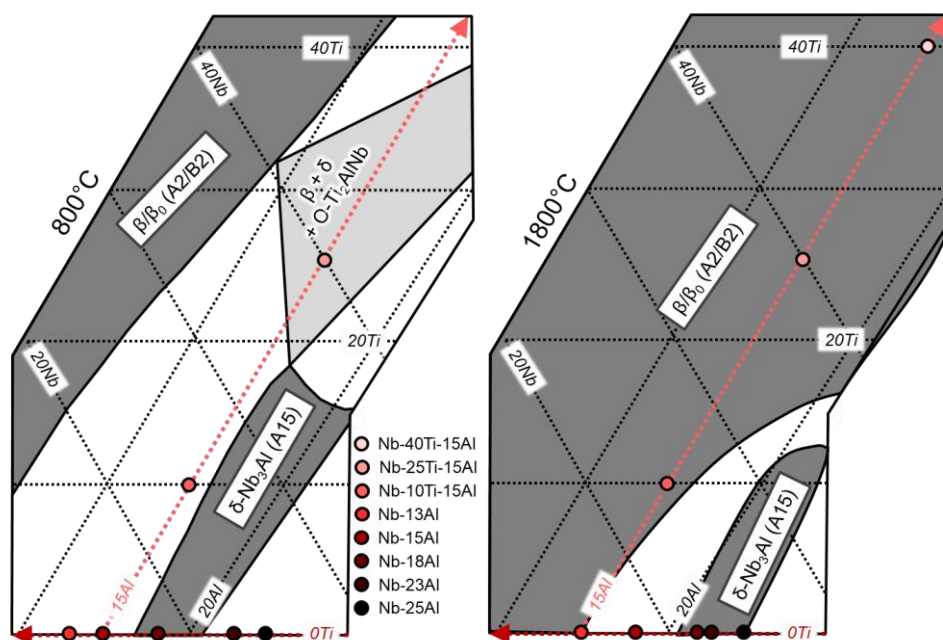


Figure I. 11 : Diagrammes ternaires partiels Nb-Ti-Al à 800 et 1800 °C [Rowe1990]

Les études des alliages base niobium montrent alors qu'un fort taux de titane est nécessaire pour avoir un compromis entre renforcement mécanique à haute température et ductilité à température ambiante. Une autre voie d'étude de matériaux pour haute température est le système d'alliages base titane, en particulier via l'intermétallique α_2 -Ti₃Al.

2.3. Etude des alliages à base titane

2.3.1. Historique et utilisation actuelle des alliages à base titane

Le titane est un métal attractif pour l'industrie aéronautique par sa légèreté, sa densité étant près de la moitié de celles du fer ou du nickel (Tableau I. 8). Les bonnes propriétés mécaniques des alliages de titane entraînent alors une résistance mécanique spécifique élevée, supérieure aux superalliages base nickel à moyennes températures. De plus, le titane présente un point de fusion élevée, de 1670 °C, ce qui en fait un bon candidat pour les utilisations à hautes températures. Cependant, l'emploi du titane à très haute température est limité par l'existence d'une transformation allotropique à 882 °C. Passant alors de sa forme cristallographique α -hexagonale à β -cubique centrée, non appropriée aux hautes températures [DeGelas1976].

Le nickel ne présente pas ce type de changement structural, ce qui permet une utilisation à plus haute température.

Tableau I. 8 : Propriétés des alliages usuels de l'aéronautique [Thomas2011]

Alliages	Densité (g.cm ⁻³)	T _{fus} (°C)	T _{util max} (°C)	Rp _{0,2} (MPa)
Aluminium	2,7	660	250	90 - 440
TiAl	4	1460	600 - 800	400 - 650
Titane	4,5	1670	550	480 - 1200
Aciers	8	1540	500	300 - 1450
Superalliages base Ni	8,9	1450	900 - 1200	800 - 1200

L'utilisation des alliages de titane industriels est donc limitée en température. Les intermétalliques d'aluminures de titane permettent une utilisation à plus haute température. En effet, ils présentent une seule forme cristallographique qui possède des propriétés mécaniques convenables jusqu'à 700 °C, et une densité très faible. L'association de ces propriétés fait que ces alliages ont des propriétés mécaniques spécifiques remarquables. Ainsi, les alliages TiAl ont fait leur apparition dans le moteur GEnx® où, pour la première fois, des aubes de turbine basse pression sont constituées d'un alliage TiAl General Electric, l'alliage 48 %_{at} Al - 2 %_{at} Cr - 2 %_{at} Nb. Leur utilisation est cependant toujours limitée en température jusqu'à 750 °C aujourd'hui.

Ainsi, l'ajout d'éléments réfractaires tels que le niobium est une piste envisagée depuis quelques années.

2.3.2. Ajout de niobium dans les bases α_2 -Ti₃Al

2.3.2.1. Base Ti-25Al

Le système binaire Ti-Al présente la précipitation d'une phase intermétallique α_2 -Ti₃Al. Il s'agit d'une phase hexagonale de structure DO19. Sastry *et al* [Sastry1977] dès 1977, se sont intéressés à cette phase réputée comme un intermétallique extrêmement fragile à température ambiante, et aux moyens d'améliorer la ductilité de ces alliages base α_2 -Ti₃Al. Leur idée étant d'introduire des éléments β -gène tels que le niobium pour favoriser la formation de phase β/β_0 , ductile à température ambiante. Deux alliages ont alors été comparés, un alliage sans niobium : Ti-25Al, et un alliage avec un faible ajout de niobium : Ti-25Al-5Nb. L'étude MEB-BSE montre que l'alliage sans niobium présente une microstructure entièrement α_2 -Ti₃Al, tandis que l'ajout de 5 %_{at} Nb entraîne une microstructure biphasé α_2 -Ti₃Al + β . Les tests de traction à 700 °C ont montré que l'ajout de niobium, élément réfractaire permet d'augmenter la limite d'élasticité de 130 MPa par rapport à l'alliage α_2 -Ti₂₅Al. L'analyse des faciès de rupture au MEB-SE (Figure I. 12-a), a montré que l'alliage sans niobium présente une rupture type fragile avec un faciès de rupture par clivage sur la totalité de la section. Tandis que l'alliage Ti-25Al-5Nb présente des petites zones de cupules visibles en Figure I. 12-b, et signes d'une certaine ductilité. Ainsi, l'ajout du niobium a permis d'augmenter les propriétés mécaniques à haute température.

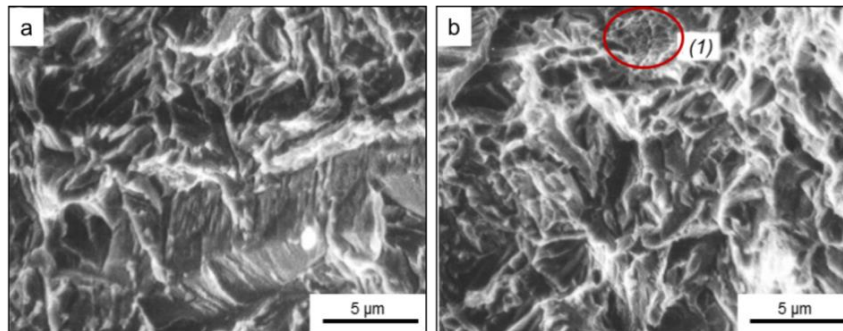


Figure I. 12 : Faciès de rupture MEB-SE à 700 °C des alliages a) α_2 -Ti-25Al et b) $\alpha_2 + \beta$ -Ti-25Al-5Nb [Sastry1977]

A cause de sa grande fragilité à basse et moyenne températures, le système d'alliages à base d'intermétallique hexagonal α_2 -Ti₃Al n'a pas été retenu comme candidat potentiel pour des applications industrielles dans l'industrie aéronautique. En revanche, l'addition d'éléments β -gènes comme le niobium, a permis une d'améliorer la ductilité du matériau en augmentant la fraction volumique de la phase β . De là, des efforts considérables ont été réalisés pour améliorer les propriétés mécaniques des alliages biphasés α_2 -Ti₃Al + β/β_0 pour des applications hautes températures.

Dans les années 90, Gogia *et al* [Gogia1993] étudient deux alliages base Ti-24Al- x Nb, en ajoutant respectivement $x = 11$ et 15 %_{at} Nb. Ils montrent que l'alliage Ti-24Al-15Nb présente une plus grande ductilité que Ti-24Al-11Nb, quel que soit la température de traitement thermique appliquée (Figure I. 13). Cela est attribué à la précipitation des phases α_2 -Ti₃Al et O-Ti₂AlNb dans l'alliage Ti-24Al-15Nb, de matrice β/β_0 , en faisant un alliage triphasé. Tandis que l'alliage Ti-24Al-11Nb reste un alliage biphasé α_2 -Ti₃Al + β/β_0 avec, certes, une limite d'élasticité supérieure à celle de l'alliage à 15 %_{at} Nb mais une ductilité réduite à la température ambiante. Ils montrent également que la phase α_2 -Ti₃Al renforce le matériau jusqu'à une fraction de 40 %_{vol}, au-delà, le matériau devient trop fragile.

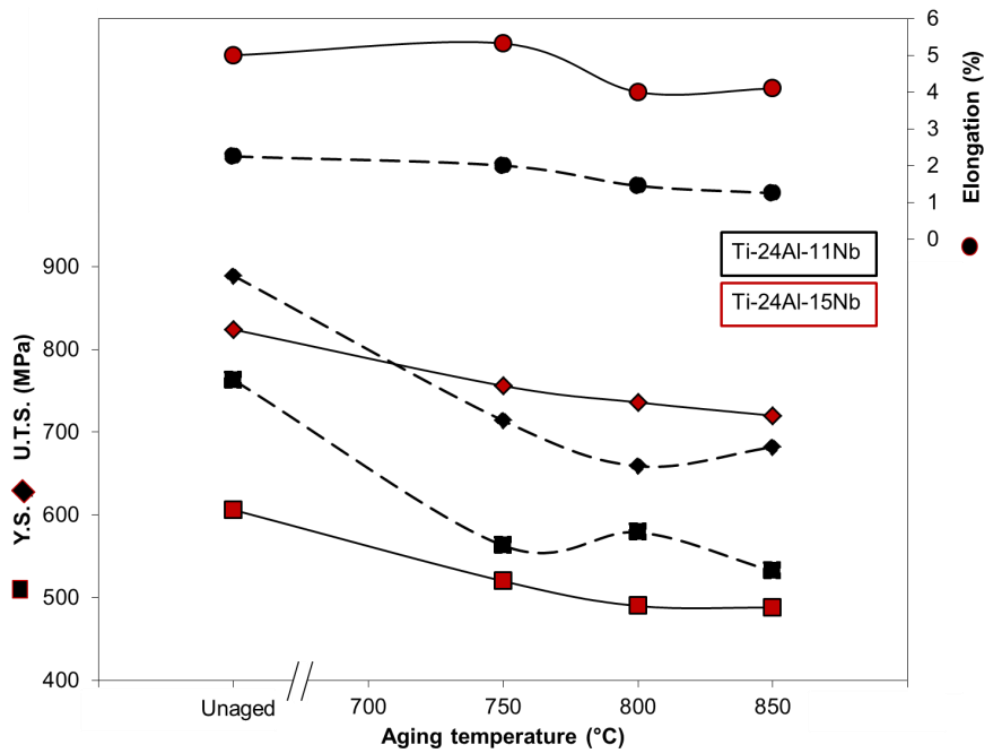
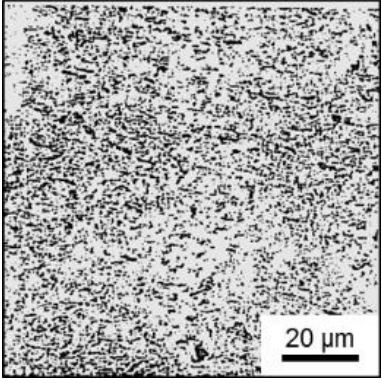
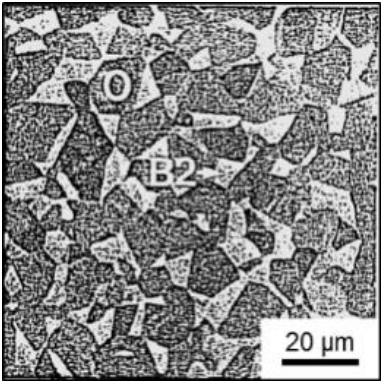
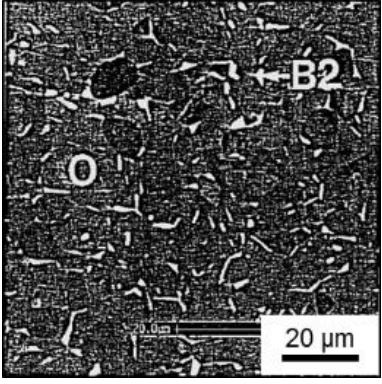
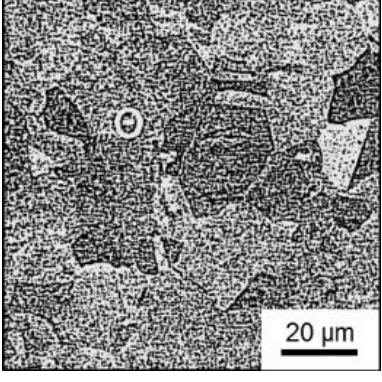


Figure I. 13 : Evolution de $R_{p0.2}$, R_m et A % à T_{amb} , en fonction de la température de traitement thermique des alliages Ti-24Al-11Nb et Ti-24Al-15Nb [Gogia1993]

De plus, l'étude de Gogia montre qu'à taux de phase α_2 -Ti₃Al constant, l'alliage Ti-24Al-15Nb présente, quel que soit le traitement thermique appliqué, une limite d'élasticité moins élevée que celle de l'alliage à 11 %_{at} Nb, mais une ductilité plus élevée que celle d'alliage Ti-24Al-11Nb (Figure I. 13). Ainsi, l'ajout de niobium permet donc non seulement de favoriser la formation de la phase β , mais également celle de la phase O-Ti₂AlNb à partir d'une certaine teneur en niobium. De plus, une microstructure $\beta + O$ -Ti₂AlNb + α_2 -Ti₃Al conduit à une limite d'élasticité et une ductilité beaucoup plus intéressantes à température ambiante.

Tableau I. 9 : Evolution de la fraction de phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage Ti-25Al-25Nb en fonction du traitement thermique et micrographies MEB-BSE correspondantes [Boehlert1996]

Traitement thermique	% _{vol} O-Ti ₂ AlNb	Micrographie MEB-BSE
Brut d'élaboration	37	

Traitement thermique	% _{vol} O-Ti ₂ AlNb	Micrographie MEB-BSE
975 °C/100 h + TE	79	
930 °C/100 h + TE	95,4	
875 °C/100 h + TE	100	
1040 °C/0,5 h + TE	0	-

En 1996, Boehlert *et al* [Boehlert1996] se sont également intéressés au système Ti-Al-Nb, en particulier à la composition Ti-25Al-25Nb, qui est très proche de la composition stœchiométrique de la phase O-Ti₂AlNb. Les auteurs ont réussi à contrôler la fraction de la phase O-Ti₂AlNb via les traitements thermiques (Tableau I. 9).

Ils montrent qu'à partir d'environ 80 %_{vol} O-Ti₂AlNb, cette dernière précipite sous forme de grains équiaxes (Tableau I. 9), alors qu'à taux plus faible elle se présente sous forme de plaquettes. Les auteurs observent également l'absence de phase α_2 -Ti₃Al. A cette composition chimique, Ti-25Al-25Nb, seule la phase O-Ti₂AlNb précipite. La Figure I. 14 présente l'évolution des propriétés de traction à l'ambiante en fonction du taux de phase orthorhombique dans l'alliage Ti-25Al-25Nb.

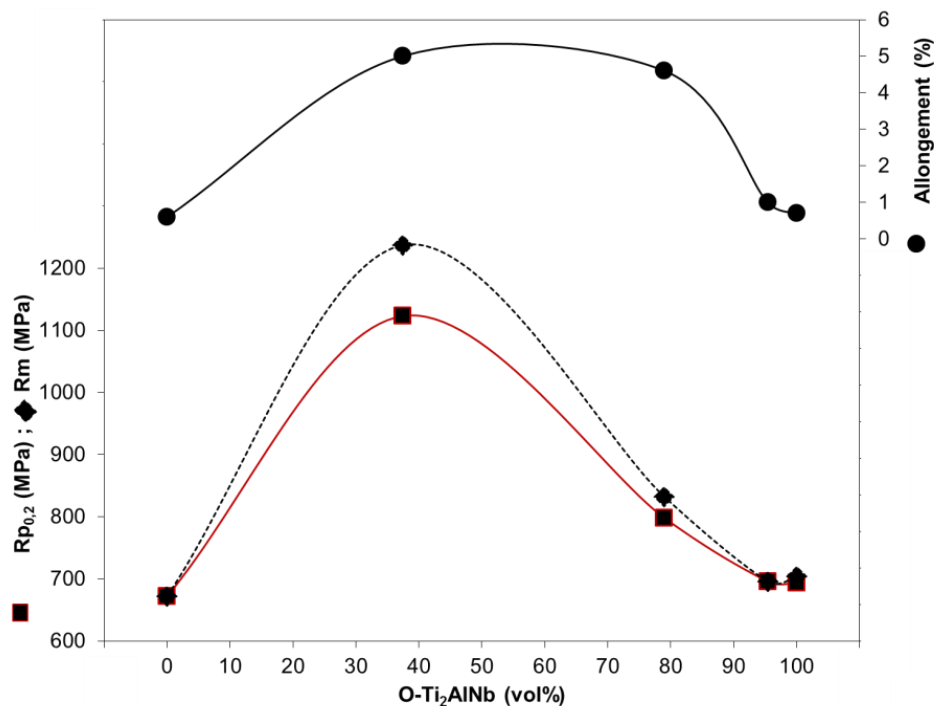


Figure I. 14 : Evolution des $R_{p0,2}$, R_m et allongement à température ambiante en fonction de la fraction volumique de la phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage Ti-25Al-25Nb.

D'après la Figure I. 14, à température ambiante, les alliages dépourvus de phase orthorhombique, présentent une même valeur de limite d'élasticité et de résistance mécanique avec un allongement s'approchant de 0 %. L'effet nuisible du traitement super-transus sur la ductilité à température ambiante est ainsi mis en évidence. La précipitation de 37 %_{vol} O-Ti₂AlNb entraîne une augmentation des propriétés de traction tout en améliorant la ductilité de l'alliage Ti-25Al-25Nb puisqu'il présente 5 % d'allongement. Tandis qu'une précipitation supplémentaire de phase orthorhombique à hauteur de 79 %_{vol} fait chuter la résistance mécanique et la limite d'élasticité avec néanmoins un allongement de 4,3 %. Le faciès de rupture de l'alliage à 79 %_{vol} O-Ti₂AlNb présente une rupture mixte ductile/fragile (Figure I. 15). Les zones de clivages sont observables au niveau de la phase orthorhombique, et les cupules sont visibles au niveau de la phase β/β_0 . Au-delà, les échantillons contenant 94 %_{vol} et 100 %_{vol} O-Ti₂AlNb présentent des propriétés de traction à l'ambiante similaires à celles de l'échantillon sans phase orthorhombique.

La Figure I. 14 montre clairement qu'il existe une fraction volumique de phase d'orthorhombique optimale pour maximiser les propriétés mécaniques à chaud et à froid. Dans le cas de la composition Ti-25Al-25Nb, cette fraction idéale est de 37%.

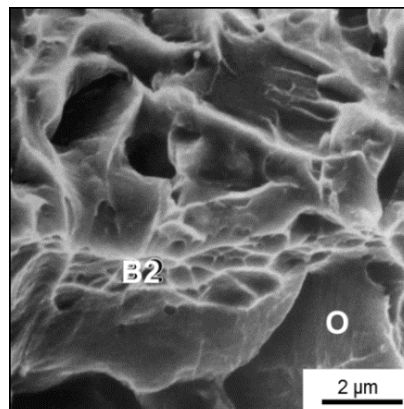


Figure I. 15 : Faciès de rupture MEB-SE ductile/fragile de l'alliage Ti-25Al-25Nb à température ambiante $\beta/\beta_0 + 79\%_{vol}$ O-Ti₂AlNb

Ainsi, les travaux de Boehlert *et al* ont alors mis en évidence les propriétés prometteuses des alliages biphasés $\beta/\beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ qui présentent à la fois un renforcement des propriétés mécaniques par la précipitation de la phase orthorhombique tout induisant de la ductilité à température ambiante par la présence de la phase β/β_0 . Par ailleurs, leurs travaux ont également montré que la fraction volumique de la phase orthorhombique est aussi un facteur important à savoir maîtriser. L'ajout du niobium dans des alliages base $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ implique donc plusieurs modifications microstructurales. Le niobium étant un élément β -gène, son ajout favorise la formation de phase β/β_0 et la stabilise à partir de 11 %_{at} Nb, la formation de la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. La microstructure est alors triphasée : $\beta/\beta_0 + \alpha_2 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. A 25 %_{at} Nb, la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ne précipite plus, laissant uniquement l'alliage biphasé $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ qui induit à la fois un renforcement mécanique et une ductilité du matériau à basse température.

2.3.2.2. Base $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$

Les bénéfices de la phase orthorhombique ont été démontrés en partant des alliages $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. La suite des études présentées a été réalisée en partant des alliages base $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ stœchiométrique en gardant le taux de titane constant à 50 %_{at} et en ajoutant du niobium au détriment de l'aluminium pour favoriser une microstructure biphasée type $\beta/\beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. Ces alliages ont commencé à être étudiés à la fin du 20ème siècle, début 2000. Les applications visées n'étaient pas celles de l'aéronautique en premier lieu. En effet, Boehlert et Cowen, ont déposé un brevet en 2010 [Boehlert2010] pour des applications biomédicales. Les six alliages étudiés et présentés sur la Figure I. 16, sont des études conjointes de Boehlert [Boehlert1996] [Boehlert1999-3][Boehlert1999-4][Boehlert2005] et Cowen [Cowen2007][Cowen2006]. La Figure I. 16 présente donc les alliages étudiés et les domaines d'existence des phases en fonction du taux de niobium. On peut également voir que l'ajout de niobium entraîne une diminution du domaine d'existence $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ et de la température d'existence de la phase orthorhombique. Peu de données sont disponibles pour des teneurs en niobium au-delà de 40 %_{at}.

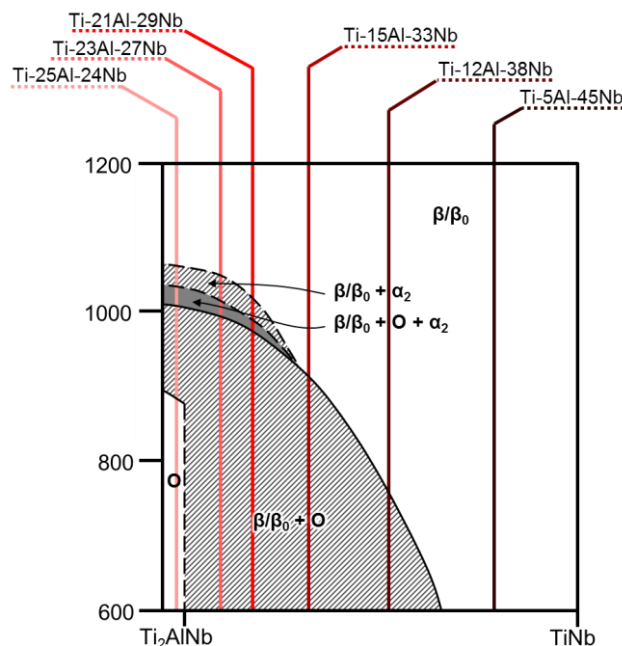


Figure I. 16 : Pseudo-binaire 50Ti-Al-Nb, adapté de [Boehlert1999-1]

Boehlert [Boehlert1999-1] [Boehlert2001] s'est en premier lieu intéressé aux alliages avec une légère sous-stœchiométrie en niobium, en étudiant l'alliage Ti-23Al-27Nb [Boehlert1999-3]. Ces travaux ont montré que les divers traitements thermiques appliqués peuvent entraîner la précipitation de 0 à 84 %_{vol} $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ dans la matrice β , mais également une microstructure triphasée $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al} + \text{O-Ti}_2\text{AlNb} + \beta$, pour l'alliage Ti-23Al-27Nb , comme le montre la Figure I. 17.

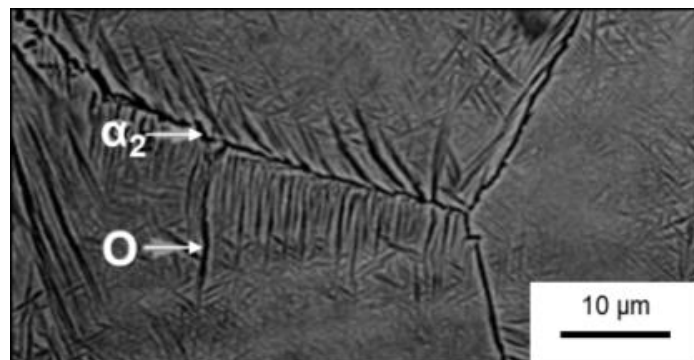


Figure I. 17 : Micrographie MEB-BSE de l'alliage Ti-23Al-27Nb, traité à 1150 °C/0,5 h + refroidissement à 15 °C/min et montrant une microstructure triphasée α_2 -Ti₃Al + β/β_0 + O-Ti₂AlNb

Le Tableau I. 10 présente les caractéristiques microstructurales des différents alliages obtenues après traitement thermique, en particulier la morphologie et la fraction de phase O-Ti₂AlNb dans la matrice β/β_0 .

Tableau I. 10 : Précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages base O-Ti₂AlNb [Boehlert1999-1][Cowen2006][Cowen2007][Boellhert2007]

Alliages	T.T h.	% _{vol} O-Ti ₂ AlNb	Morphologie
Ti-25Al-24Nb	875 °C/100 h - TE	100	Equiaxe
Ti-23Al-27Nb	1090 °C/0,5 h - TE + 650 °C/112 h -TE	80	Equiaxe + lattes
Ti-21Al-29Nb	1005 °C - 10 °C/min →855 °C/8 h-1 °C/min → 650 °C - RF	78	Equiaxe + lattes
Ti-15Al-33Nb	1005 °C - 10 °C/min →855 °C/8 h-1 °C/min → 650 °C - RF	44	Plaquettes
Ti-12Al-38Nb	650 °C/55 h - TE	28	Plaquettes
Ti-5Al-45Nb	650 °C/88 h	0	---

Les résultats mettent en avant la corrélation entre la morphologie des précipités et la fraction de phase O-Ti₂AlNb. En effet, à 100 %_{vol} d'O-Ti₂AlNb, il n'existe que des grains équiaxes. A teneur plus faible, autour de 80 %_{vol}, deux types de précipités sont observés : des précipités équiaxes et des lattes. Enfin en deçà de 44 %_{vol}, les précipités O-Ti₂AlNb sont uniquement sous forme de plaquettes. La fraction de phase orthorhombique décroît avec l'ajout de niobium. Ces observations sont cohérentes avec la Figure I. 16 qui montre que l'ajout de niobium réduit le domaine de précipitation de la phase orthorhombique. L'ajout de niobium dans les alliages étudiés au détriment de l'aluminium diminue donc la quantité de précipités O-Ti₂AlNb.

Les courbes de traction à température ambiante des alliages β -Ti-12Al-38Nb, β/β_0 + O-Ti₂AlNb, Ti-12Al-38Nb [Boehlert1999-2] et β -Ti-5Al-45Nb [Cowen2007], sont présentées en Figure I. 18. Elles montrent le caractère durcissant de la phase O-Ti₂AlNb. L'alliage β/β_0 + O-Ti₂AlNb présente 28 %_{vol} O-Ti₂AlNb, alors que les deux autres alliages sont monophasés β/β_0 .

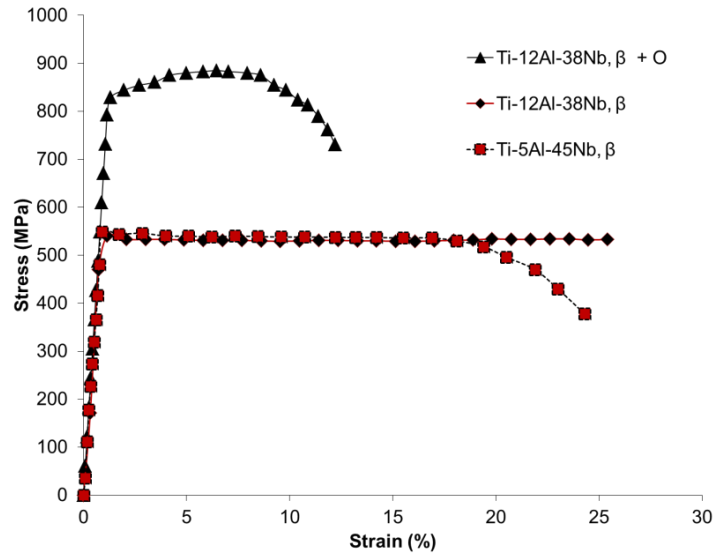


Figure I. 18 : Courbes de traction à température ambiante des alliages Ti-12Al-38Nb monophasé β et biphasé $\beta + O-Ti_2AlNb$ et Ti-5Al-45Nb monophasé β

L'échantillon $\beta + 28 \%_{vol} O-Ti_2AlNb$ présente en traction à température ambiante, à la fois une haute limite d'élasticité de 809 MPa, et également une résistance mécanique de 869 MPa avec un allongement de 12,3 %. Les échantillons monophasés β quant à eux ont une limite d'élasticité d'environ 555 MPa en moyenne. Ils présentent également un allongement très important, supérieur à 25 %. La comparaison de ces deux microstructures, biphasée $\beta + O-Ti_2AlNb$ et monophasée β montre ainsi un renforcement des propriétés mécaniques induit par la précipitation de la phase orthorhombique, par rapport aux échantillons entièrement β (Figure I. 18), tout en préservant la ductilité à température ambiante. Finalement en 2007, Cowen *et al* [Cowen2007] s'intéressent à l'influence de la forte teneur en niobium sur les alliages monophasés β . En effet, la Figure I. 18 représente également la courbe de traction de l'alliage Ti-5Al-45Nb, monophasé, à température ambiante. Cet alliage présente une limite d'élasticité de 559 MPa et un allongement également important de 25 %. La courbe de traction de cet alliage à cette température est alors semblable à celle de l'alliage Ti-12Al-38Nb monophasé β . Ces alliages ne sont donc pas renforcés par durcissement structural car il n'y a pas de précipitation de la phase orthorhombique.

De plus, la différence d'aluminium entre 5 et 12 $\%_{at}$ ne semble pas être influente sur les propriétés mécaniques à température ambiante.

2.3.3. Résumé sur les bases titane

L'étude sur l'exploration du diagramme de phase Nb-Ti-Al a donc été vue en partant de deux intermétalliques de bases : α_2-Ti_3Al puis $O-Ti_2AlNb$. Les diagrammes sont présentés à 650 °C (Figure I. 19-a), et 900 °C (Figure I. 19-b), ces diagrammes ont été adaptés de l'article de Rowe *et al* [Rowe1992]. Il a été montré sur les alliages étudiés base α_2-Ti_3Al que la précipitation de la phase orthorhombique nécessite un minimum de 15 $\%_{at}$ Nb à 900 °C. Les domaines triphasés $\alpha_2-Ti_3Al + \beta + O-Ti_2AlNb$ et monophasés $O-Ti_2AlNb$ sont restreints à 650 °C comme à 900 °C alors que le domaine $\beta + O-Ti_2AlNb$ est très étendu et existe dès 15 $\%_{at}$ Nb. A partir des diagrammes ternaires partiels, il est clairement identifié que l'ajout de niobium supplémentaire diminue la fraction de phase orthorhombique au bénéfice de la phase β , pour une teneur fixe en titane de 50 $\%_{at}$, confirmant ainsi les observations de Boehlert [Bohlert1999-1].

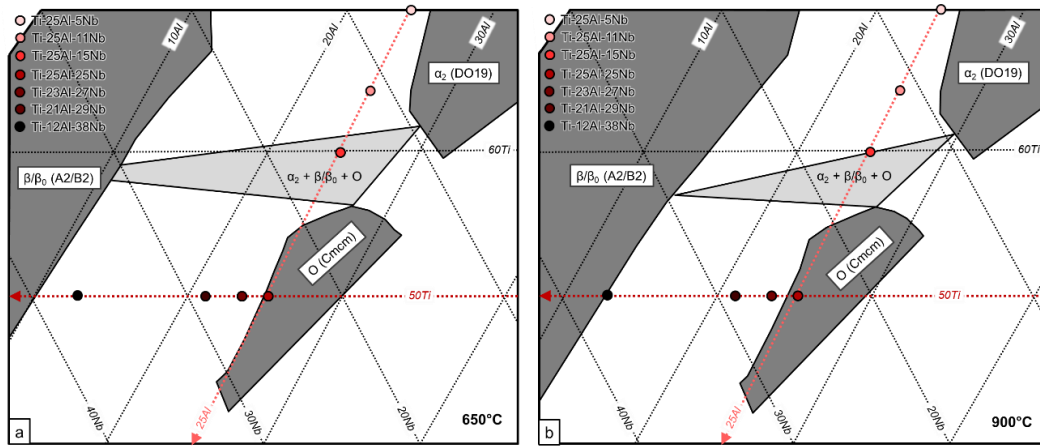


Figure I. 19 : Diagrammes ternaires partiels du système Ti-Al-Nb à a) 650 et b) 900 °C [Rowe1992]

La Figure I. 20 représente l'évolution de la limite d'élasticité à 650 °C ainsi que l'allongement à température ambiante des alliages précédemment vus en fonction de la teneur en niobium. On peut constater que l'ajout de niobium dans les bases α_2 -Ti₃Al permet à 650 °C un renforcement du matériau avec la formation de la phase O-Ti₂AlNb. La précipitation en petite quantité de la phase β/β_0 a également introduit de la ductilité dans les matériaux qui se manifeste par un allongement de 2 à 3 % à 650 °C.

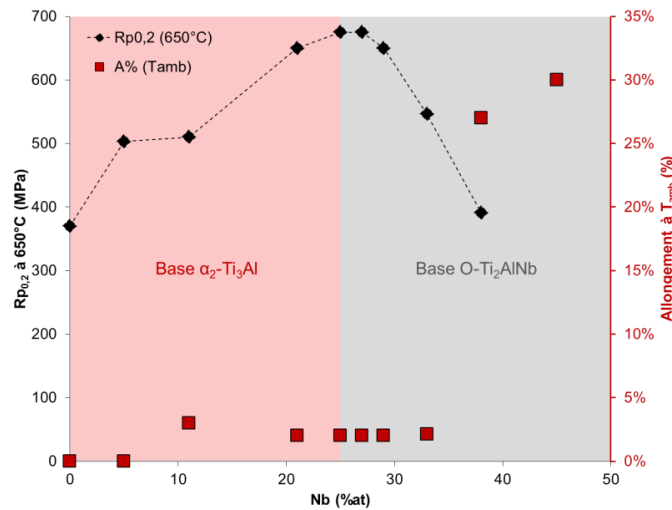


Figure I. 20 : Evolution de Rp_{0,2} à 650 °C et A % à T_{amb} en fonction du taux de niobium dans l'alliage

Les limites d'élasticité de ces alliages renforcés par durcissement structural en température via précipitation de la phase orthorhombique sont également présentées sur la Figure I. 20. En effet, à 38 %_{at} Nb la phase orthorhombique est en trop faible quantité (28 %_{vol}), pour jouer pleinement son rôle de durcissant, la limite d'élasticité décroît alors fortement. Il est cependant très intéressant de voir que l'allongement à température ambiante de cet alliage est élevé, au-delà de 25 %. Il semblerait que l'ensemble matrice β/β_0 avec la phase orthorhombique agiraient comme un composite : un renforcement par une phase durcissante dans une matrice ductile. L'enjeu est alors de choisir la composition chimique et les traitements thermiques adéquats qui favoriseraient au maximum ce caractère composite avec une précipitation fine et bien répartie de la phase orthorhombique tout en gardant la ductilité de la matrice β/β_0 . Pour cela, l'ajout de niobium favorisera le domaine β/β_0 , apportant la ductilité. Cependant, la teneur en aluminium ne doit pas être trop faible pour pouvoir entraîner la précipitation de phase orthorhombique et en quantité suffisante.

2.4. Compromis et conclusion sur le ternaire Nb-Ti-Al

Le système ternaire Nb-Ti-Al a majoritairement été étudié à la fin du siècle dernier. Deux voies ont été les axes de recherches d'exploration : les alliages à base titane, avec ajout progressif de niobium et plus ponctuellement les alliages base niobium avec ajout progressif de titane. La Figure I. 21 présente les diagrammes ternaires du système Nb-Ti-Al à 800 et à 1200 °C, où la zone rouge désigne la zone de composition du système ternaire encore peu étudiée. Seul Boehlert [Boehlert1999-4], Shyue [Shyue1993] et Guan [Guan2002] ont fait une première étude sur les alliages avec une teneur en niobium et titane proche.

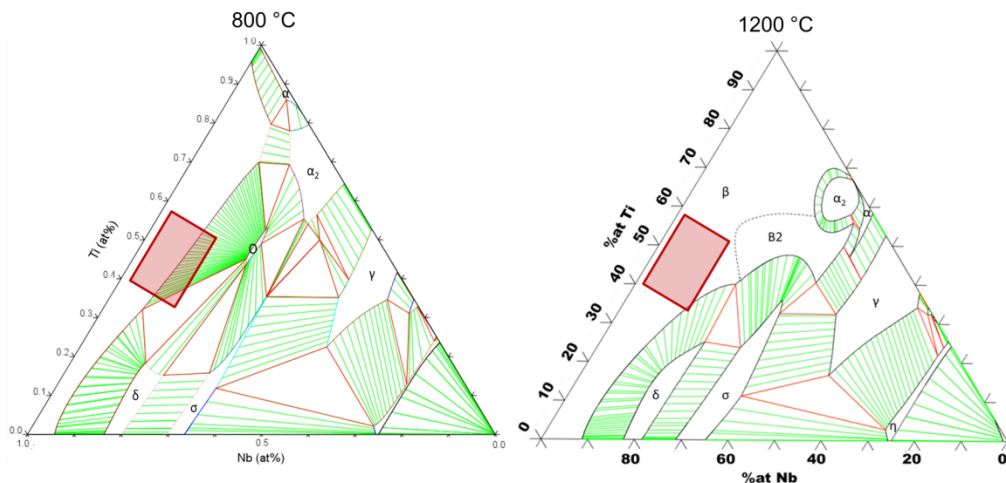


Figure I. 21 : Diagrammes ternaires simulés du système Nb-Ti-Al à 800 et 1200 °C, et zone d'intérêt de l'étude

Boehlert [Boehlert1999-4] a montré que pour leur alliage Ti-38Nb-12Al, les propriétés mécaniques à température ambiante et moyennes températures étaient prometteuses suite à la précipitation de la phase orthorhombique au sein de la matrice β . Cependant, la faible teneur en niobium, élément réfractaire, et en aluminium qui renforce la phase β en font un alliage non utilisable à des températures plus élevées. La phase orthorhombique renforce moins la matrice que la phase α_2 -Ti₃Al, mais procure une certaine ductilité à température ambiante. L'ajout de niobium supplémentaire au détriment de l'aluminium dans l'alliage Ti-5Al-45Nb est encore plus néfaste pour les propriétés hautes températures car la composition chimique ne permet pas de renforcement par durcissement structural de la phase O-Ti₂AlNb. Tandis que Guan et Shyue [Guan2002][Shyue1993], montrent que leur alliage Nb-40Ti-15Al présente à la fois de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures de 700 °C, et une bonne ductilité à basse température. En recoupant les données extraites de ces différents articles de la littérature, il semblerait que les alliages Nb-Ti-Al avec une teneur proche en niobium et titane puissent présenter, moyennant une précipitation contrôlée de la phase orthorhombique, de bonnes propriétés jusqu'à environ 700 °C. Cependant, pour étendre encore la plage de température d'utilisation de 800 °C à 1000 °C, une solution possible est le renforcement par solution solide, en particulier en ajoutant du silicium. En effet, le silicium est un élément bien connu pour avoir une bonne influence sur les propriétés à chaud des matériaux, notamment lorsqu'il est en solution solide.

Dans la suite du manuscrit, nous allons donc passer en revue différentes stratégies possibles de renforcement du système Nb-Ti-Al en vue d'étendre la plage de température d'utilisation jusqu'à 800 voire 1000 °C.

3. Renforcement du système d'alliages Nb-Ti-Al

3.1. Durcissement par mise en ordre de la matrice β

La matrice β peut présenter des ductilités très différentes selon que cette dernière est ordonnée ou non. En effet, un alliage de microstructure monophasé β désordonnée peut présenter un allongement de plus de 12 % [Cowen2007][Boehlert1999-4], à température ambiante, tandis qu'un alliage monophasé β ordonné à une ductilité inférieure à 1 % à la même température [Boehlert2005]. Ce point a donc été abordé par Boehlert *et al*, qui ont montré la dépendance de la mise en ordre du système Ti-Al-Nb à la teneur en aluminium (§ 2.1.1.2.). La Figure I. 22 montre clairement que quand la teneur en aluminium est suffisamment élevée pour entraîner la mise en ordre de la matrice β , un renforcement des limites d'élasticité et mécaniques, en particulier la limite d'élasticité. Les différentes compositions d'alliages étudiées mettant en avant l'effet d'ordre sur les propriétés mécaniques, illustré par la Figure I. 22 qui présente les courbes de traction des alliages Ti-5Al-45Nb ($\beta/A2$), Ti-12Al-38Nb ($\beta/A2$), Ti-15Al-33Nb ($\beta_0/B2$) et Ti-25Al-24Nb ($\beta_0/B2$) à température ambiante. La Figure I. 22 montre que les propriétés de traction à l'ambiante des alliages Ti-5Al-45Nb et Ti-12Al-33Nb présentent la même tendance. En particulier, les limites d'élasticité sont de 559 et 553 MPa pour Ti-5Al-45Nb et Ti-12A-38Nb respectivement [Cowen2007][Boehlert1999-4]. Cela est dû à la phase β qui, dans ces deux alliages, est une solution solide désordonnée des atomes de niobium, de titane et d'aluminium. En revanche, l'alliage Ti-15Al-33Nb présente quant à lui une matrice β ordonnée et une limite d'élasticité de 799 MPa. Ainsi, dans les systèmes d'alliages étudiés par Boehlert *et al* [Boehlert1999-2], il semblerait que la mise en ordre débute à partir d'une teneur en aluminium de 15 %_{at}. Bien que la mise en ordre de la matrice renforce les propriétés mécaniques, néanmoins l'ajout supplémentaire d'aluminium devrait être limité. En effet, pour l'alliage Ti-25Al-24Nb, la haute teneur en aluminium a induit une grande fragilité du matériau. D'après le Tableau I. 11, une augmentation d'aluminium au détriment du niobium ne présente pas une forte influence sur la limite d'élasticité sur un domaine de 5 à 12 %_{at} Al à 50 %_{at} Ti. Il n'y a pas d'effet de la composition sur les courbes de traction à faible teneur d'aluminium sur les alliages désordonnés β .

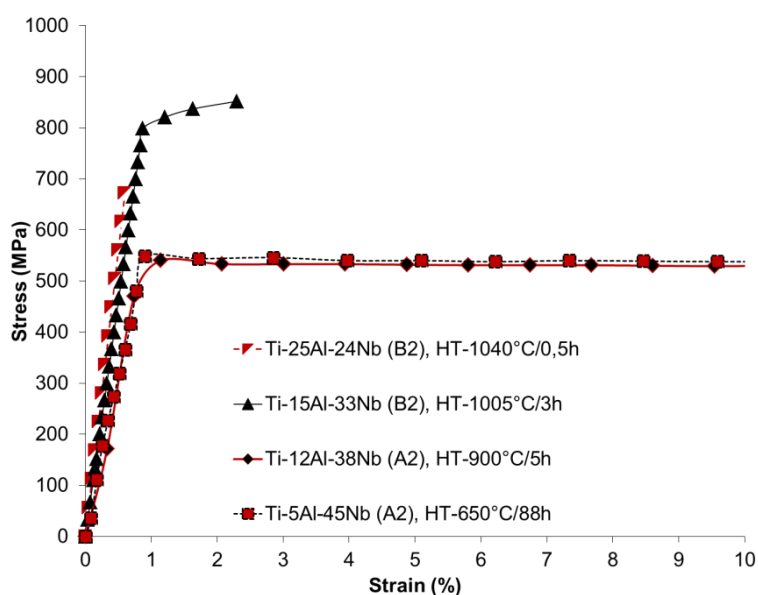


Figure I. 22 : Effet de la mise en ordre A2 \rightarrow B2 sur les courbes de traction à T_{amb}

Tableau I. 11 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la mise en ordre A2 \rightarrow B2

Alliage	T. T h.	Ordre	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	E (GPa)	A (%)
Ti-25Al-24Nb	1040 °C/0,5 h	B2	672	672	106	0,6
Ti-15Al-33Nb	1005 °C/3 h	B2	799	852	111	2,1
Ti-12Al-38Nb	900 °C/5 h	A2	553	566	84	> 27
Ti-5Al-45Nb	650 °C/88 h	A2	559	545	66	25

3.2. Durcissement structural par précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

Effet de durcissement structural, aspect théorique

Le durcissement structural découle de l'interaction entre les dislocations et les précipités de phase orthorhombique. Lorsque la dislocation en mouvement rencontre un précipité, deux mécanismes sont possibles. Soit le cisaillement du précipité, illustré en Figure I. 23-a, si la force appliquée est suffisamment élevée, la dislocation pénètre les particules et les cisailles. Lors d'un cisaillement d'une particule par le mouvement d'une dislocation, la particule se scinde en deux parties, décalées l'une par rapport à l'autre d'une distance égale au module de Burgers. A faible contrainte, le mécanisme de contournement, illustré en Figure I. 23-b, est privilégié. La contrainte de contournement est dépendante uniquement de la répartition des particules et des propriétés élastiques de la matrice. La nature cristalline des particules n'intervient pas. Le franchissement des obstacles, par contournement ou par cisaillement des particules, dépend de la cohérence entre les réseaux cristallins, de la taille des particules et de la distance entre elles. A fraction volumique constante, avec l'augmentation de la taille des particules, la contrainte de cisaillement augmente alors que la contrainte de contournement diminue (Figure I. 23-c). Il existe ainsi une taille de particule limite, frontière entre le mécanisme de cisaillement et le mécanisme de contournement. Le durcissement maximal est alors atteint à cette taille frontière dite taille critique de précipité.

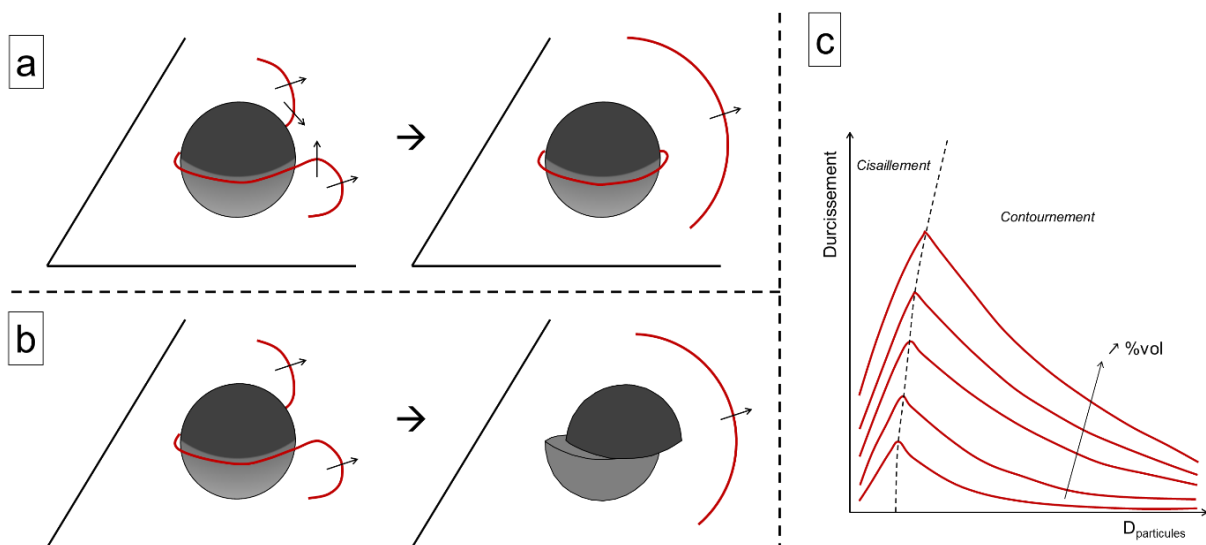


Figure I. 23 : Courbes de traction à température ambiante de l'alliage Ti-12Al-38Nb en fonction du taux de phase O-Ti₂AlNb précipitante après traitement thermique

Aussi, le but de notre recherche d'alliage est de déterminer un jeu de paramètres thermiques pour avoir les meilleures microstructures, i.e une grande fraction de précipité de phase O-Ti₂AlNb et petite taille pour obtenir un renforcement maximal des propriétés mécaniques.

Effet de durcissement structural par précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

La Figure I. 24 présente les courbes de traction de l'alliage Ti-12Al-38Nb, à température ambiante, obtenues par Boehlert *et al* [Boehlert1999-4], en fonction des différents traitements thermiques. L'échantillon présentant une microstructure entièrement β (900 °C/5 h + TE) présente une très haute ductilité avec un allongement supérieur à 27 %, combiné avec une limite d'élasticité de 553 MPa. Les traitements thermiques simples et étagés à 650 °C ont entraîné la précipitation de la phase orthorhombique jusqu'à une fraction volumique de 28 %_{vol}. Cependant, le traitement étagé 900 puis 650 °C conduit à une taille de grain plus importante de 138 μ m.

En comparant les courbes de traction des alliages β et $\beta + O$ -Ti₂AlNb, une augmentation significative de la limite d'élasticité est observable avec la précipitation de la phase orthorhombique. Cependant, cette amélioration s'accompagne d'une perte de ductilité qui reste néanmoins à 12 % pour une fraction volumique de 28 %_{vol} O-Ti₂AlNb. La phase orthorhombique agit comme des éléments de renfort au sein d'une matrice β/β_0 à la manière d'un composite. La teneur en phase orthorhombique, la taille des précipités et la taille des grains sont alors influents sur les propriétés mécaniques. En effet, ils permettent de durcir le matériau par cisaillement et / ou contournement.

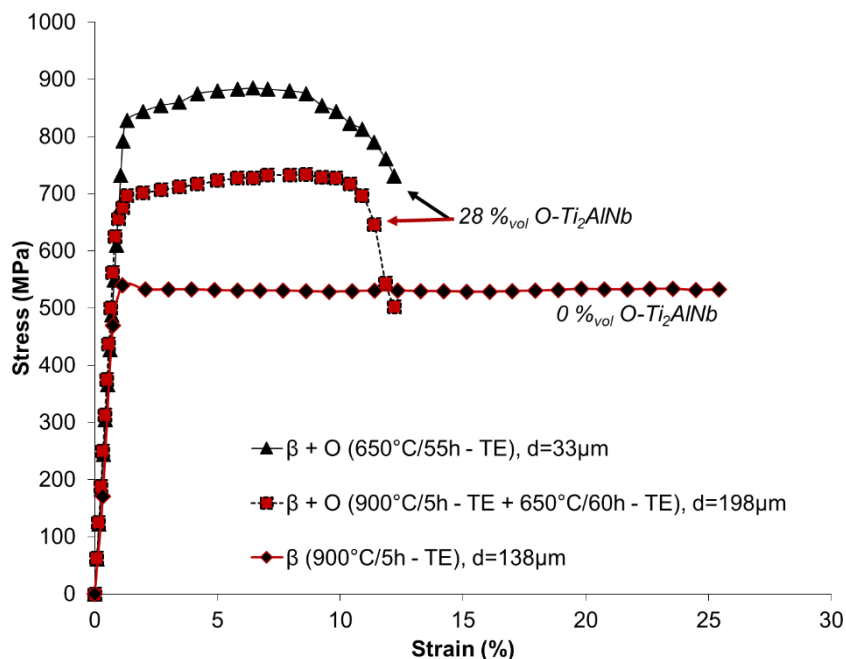


Figure I. 24 : Courbes de traction à température ambiante de l'alliage Ti-12Al-38Nb en fonction du taux de phase O-Ti₂AlNb précipitante après traitement thermique

La Figure I. 25 présente l'évolution de la limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement à température ambiante des alliages Ti-Al-Nb en fonction du taux de fraction volumique de la phase orthorhombique ayant précipité. Ces données ont été obtenues par Boehlert [Boehlert1996][Boehlert1999-4] et Bin [Bin2016] à partir des alliages Ti-25Al-25Nb, Ti-27Al-22Nb et Ti-12Al-38Nb après différents traitements thermiques pour contrôler la précipitation de la phase orthorhombique.

Sans précipitation de phase O-Ti₂AlNb, l'alliage β -Ti-Al-Nb présente un domaine de plasticité très étendu, allant jusqu'à 27 % d'allongement et une limite d'élasticité de 553 MPa. La précipitation d'une faible proportion de phase orthorhombique, inférieure à 10 %_{vol}, entraîne une baisse de l'allongement à 15 % sans augmenter significativement la limite d'élasticité et la résistance mécanique. Entre 10 et 30 %_{vol} O-Ti₂AlNb, la variation des propriétés mécaniques évoluent peu. Avec 30 à 40 %_{vol} O-Ti₂AlNb, les propriétés mécaniques varient beaucoup plus rapidement. Le passage de 28 à 38 %_{vol} O-Ti₂AlNb permet de gagner plus de 440 MPa sur la limite d'élasticité et 510 MPa pour la résistance mécanique. Cependant, ces améliorations s'accompagnent d'une perte de ductilité avec un abaissement de l'allongement à 5 %. Ensuite, un plateau, légèrement décroissant pour Rp_{0,2} et Rm est observable entre 40 (Rm = 852 MPa) et 80 %_{vol} O-Ti₂AlNb (Rm = 832 MPa). Finalement, la précipitation de phase orthorhombique entre 80 et 100 %_{vol} provoque une baisse de Rp_{0,2} et Rm jusqu'à 700 MPa. De plus, ces alliages ne présentent plus aucun allongement.

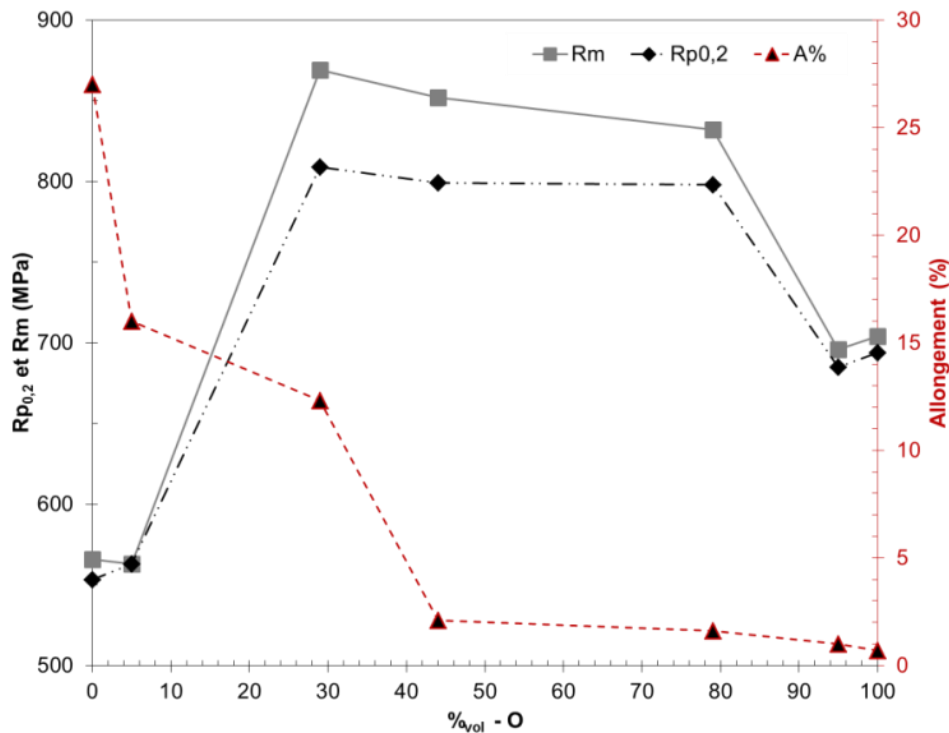


Figure I. 25 : Evolution de Rp_{0,2}, Rm et A % dans les alliages Nb-Ti-Al en fonction du taux de phase O-Ti₂AlNb à température ambiante

La précipitation de la phase orthorhombique dans la matrice β/β_0 permet donc d'obtenir un effet de durcissement structural du matériau. Cependant, un minimum de précipitation doit être atteint pour que l'effet de durcissement structural puisse influencer sur les propriétés mécaniques. Ce minimum est ici de 28 %_{vol}, à partir duquel Rm et Rp_{0,2} augmentent significativement tout en préservant un allongement à la rupture supérieur à 10 %. Au-delà de 28 %_{vol}, la quantité de phase orthorhombique conduit à la fragilisation du matériau. En effet l'allongement à température ambiante décroît pour devenir inférieur à 5 % dès 44 %_{vol} O-Ti₂AlNb. Cependant, l'allongement reste de l'ordre de 2 % jusqu'à 80 %_{vol} O-Ti₂AlNb : le peu de phase β/β_0 présente reste toujours important pour la ductilité du matériau. Entre 28 et 80 %_{vol} O-Ti₂AlNb, il est également observable que les valeurs des limites d'élasticité sont inférieures à celles des résistances mécaniques (Rp_{0,2} < Rm). Cela sous-entend que le matériau possède donc un domaine de plasticité homogène.

L'évolution de propriétés mécaniques à température ambiante en fonction de la teneur en phase $O\text{-Ti}_2\text{AlNb}$ permet alors de mettre en avant l'influence bénéfique du composite $\beta/\beta_0 + O\text{-Ti}_2\text{AlNb}$. La teneur optimale pour renforcer au maximum le matériau tout en gardant un allongement correct, i.e. supérieure à 5 %, est donc située entre 28 et 44 %_{vol} $O\text{-Ti}_2\text{AlNb}$. Le contrôle de la précipitation de la phase orthorhombique, par composition chimique et traitement thermique, est alors très important pour optimiser le matériau pour les conditions d'utilisation souhaitées. Une microstructure biphasée $\beta/\beta_0 + O\text{-Ti}_2\text{AlNb}$ permet donc un renforcement du matériau à la manière d'un composite tout en gardant de la ductilité à température ambiante.

3.3. Renforcement par solution solide

3.3.1. Effet de solution solide du silicium

Le silicium est un élément possédant un petit rayon atomique par comparaison aux autres éléments d'alliage du système Nb-Ti-Al (Tableau I. 12).

Tableau I. 12 : Rayon atomiques des éléments d'alliage

	Nb	Ti	Al	Si
Rayon atomique (Å)	1,45	1,4	1,25	1,1

L'atome de silicium n'est pas suffisamment petit par rapport au paramètre de maille pour se situer en position interstitielle. Il constitue alors une solution solide de substitution, entraînant une distorsion de la maille. Les contraintes induites par ces distorsions admettent un maximum au-delà duquel le silicium ne peut plus se trouver en solution solide ni d'insertion ni de substitution, entraînant alors la précipitation de siliciures.

3.3.2. Limite de solubilité du silicium

Kong *et al* [Kong2015] se sont intéressés à la limite de solubilité du silicium dans le niobium et aux conséquences sur les propriétés mécaniques. La Figure I. 26 montre l'évolution de la concentration en silicium dans le Nbss en fonction de la quantité atomique en silicium des alliages brut de coulé étudiés, et les micrographies associées. A 0,5 %_{at} Si, la totalité du silicium est en solution solide. Pour 1 %_{at} Si, une légère précipitation de siliciures a été observée, 0,1 %_{at} Si n'est pas en solution solide. L'écart à la solution solide totale se creuse avec l'ajout de silicium supplémentaire. A 2 %_{at} Si, seul 1,58 %_{at} se trouve en solution solide, et avec 3,5 %_{at} Si, la précipitation des siliciures entraîne une solution solide maximale de 1,81 %_{at} Si en solution solide dans Nbss.

La teneur en silicium en solution solide est donc limitée. Au-delà de 0,5 %_{at} Si, le silicium n'est pas entièrement en solution solide. L'écart augmente avec l'ajout de silicium et la teneur en silicium dans la matrice de niobium semble plafonner (Figure I. 26). Des traitements thermiques sont alors nécessaires pour dissoudre les siliciures primaires.

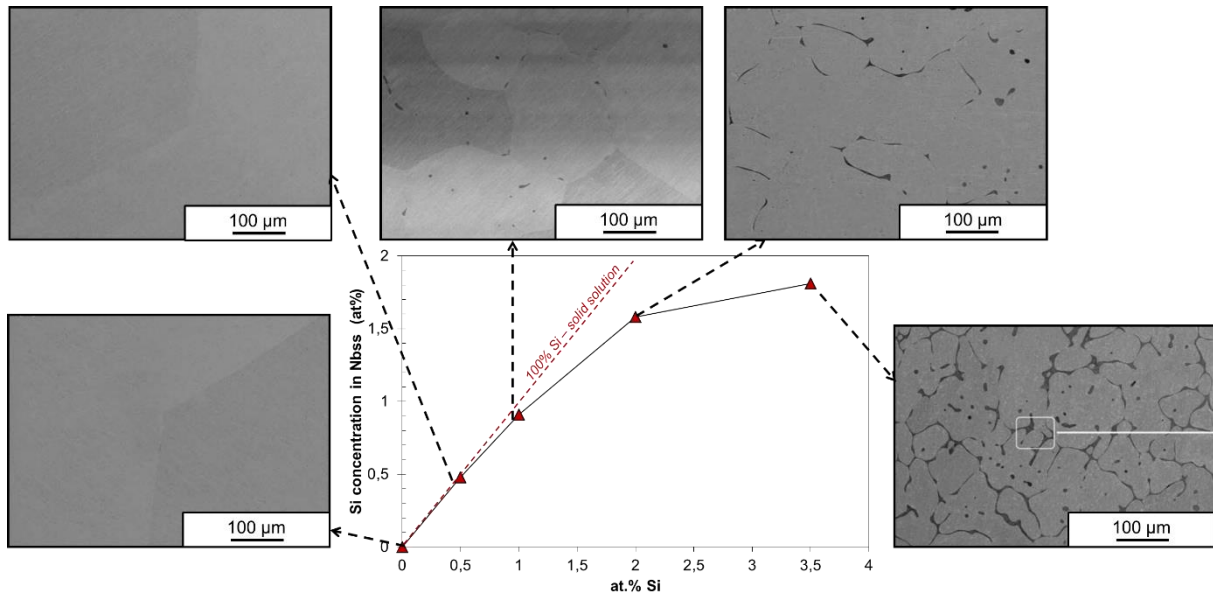


Figure I. 26 : Limites de solubilité du silicium dans le niobium pur et microstructure MEB-BSE associées sur des alliages brut de coulée [Kong2015]

3.3.3. Influence sur la ténacité, dureté, allongement et résistance mécanique

Les évolutions des duretés Vickers, ténacités à température ambiante, allongements et résistances mécaniques avec l'augmentation de la teneur en silicium dans du niobium pur, sont présentées en Figure I. 27. Avec l'ajout de silicium, la dureté du matériau (Figure I. 27-b) augmente de façon importante : de 80 Hv sans Si à 370 Hv pour 3,5 %_{at} Si. La ténacité (Figure I. 27-b) décroît de 50 MPa.m^{1/2} pour le niobium pur à 24,4 MPa.m^{1/2} avec 1 %_{at} Si, puis à 12,6 MPa.m^{1/2} avec l'ajout de 3,5 %_{at} Si. La résistance mécanique (Figure I. 27-a) augmente de façon très importante avec l'ajout de silicium en solution solide jusqu'à 1 %_{at} Si avec 424 MPa. Cependant, au-delà de 1 %_{at} elle décroît. De plus, l'ajout de silicium entraîne une réduction de l'allongement des matériaux. Dans les conditions de l'étude de Kong *et al* [Kong2015], 1 %_{at} Si suffisent à ce que le matériau ne présente plus aucune ductilité à température ambiante.

L'augmentation de la dureté Vickers est graduelle avec l'ajout de silicium. Le silicium joue son rôle en renforçant le matériau par solution solide dû à la différence de rayon atomique entre le silicium et le niobium. Cependant, au-delà de 1 %_{at} Si, il y a précipitation de siliciures. Or, la dureté du matériau continue d'augmenter. Il y a donc un double effet de solution solide et de durcissement structural. La ténacité diminue graduellement avec l'ajout de silicium. Les observations des faciès de rupture montrent une rupture type intergranulaire, i.e. que la fissure se propage par les joints de grains. Or, c'est aux joints de grain que se localisent majoritairement les siliciures, comme le montre la Figure I. 26. Ces derniers étant très fragiles, leur présence accélère la vitesse de propagation des fissures entraînant la diminution de la ténacité. La précipitation de ces siliciures est également décelable via l'évolution de la résistance mécanique. L'augmentation graduelle de Rm entre 0 et 1 %_{at} Si est dû à l'effet de solution solide tout en minimisant la précipitation des siliciures. Au-delà, la teneur en siliciures aux joints de grains est trop importante, entraînant une grande fragilité du matériau. Cet effet de fragilisation prédomine alors sur l'effet de solution solide entraînant une baisse de Rm et une perte de ductilité.

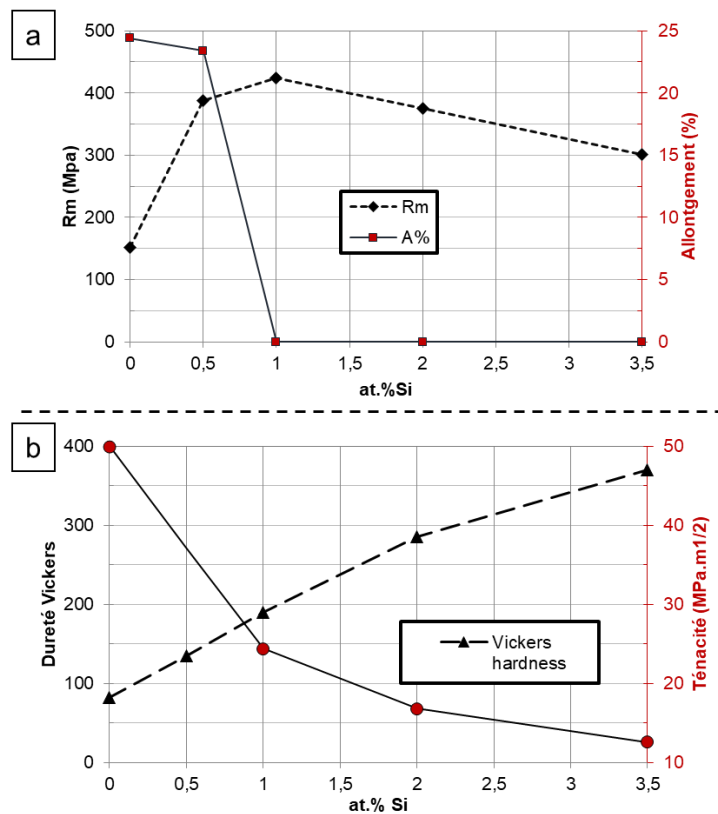


Figure I. 27 : Evolution des propriétés mécaniques à T_{amb} du Nb-pur en fonction du taux de Si dopé :
 a) évolution de Rm, $R_{p0,2}$ et de l'allongement ; b) évolution de la dureté et de la ténacité

L'étude menée par Kong [Kong2015] sur l'ajout mineur de silicium dans du niobium pur a donc montré que la limite de solubilité du silicium sans traitement thermique est légèrement inférieure à 1 %_{at}. L'ajout d'un taux supérieur de silicium permet de combiner un effet de solution solide et de durcissement structural. Cependant, la ductilité du matériau est grandement amoindrie au-delà d'une teneur supérieure à 1 %_{at} Si. L'effet de solution solide du silicium dans le niobium pur semble alors optimal avec une teneur en silicium maximale de 1 %_{at}.

4. Conclusion : Objectif des travaux de thèse

Le développement de systèmes d'alliages à densité réduite et pouvant fonctionner à des températures plus élevées constitue un enjeu industriel majeur pour les années futures. Au niveau des aubes de turbine basse pression, un gain substantiel de masse pourrait être envisagé en étendant le domaine d'application des matériaux intermétalliques vers les plus hautes températures. Nous avons donc vu au travers de ce chapitre que de nombreux travaux ont été effectués sur ces alliages intermétalliques dans le but d'augmenter les températures d'utilisation tout en gardant de la ductilité à température ambiante.

Le projet de thèse est ciblé sur une famille de matériaux intermétalliques susceptibles de répondre au cahier des charges. C'est-à-dire, pour des aubines basse pression, une température d'utilisation comprise entre 800 et 1000 °C, et une densité inférieure à celle des superalliages base nickel (8,8 g.cm⁻³). Le système d'alliage ciblé a été choisi sur la base de connaissances antérieures. Il a été montré que les alliages montrant le plus de potentiel présentaient une composition chimique avec une teneur en niobium et titane proches pour limiter les précipitations des phases α_2 -Ti₃Al et δ -Nb₃Al. Cependant, les hautes teneurs en niobium et titane conduisent à la formation d'une matrice β très ductile à température ambiante mais qui nécessite d'être renforcée en température. Trois solutions sont alors proposées. La première est de mettre en ordre la matrice $\beta \rightarrow \beta_0$. La seconde est de renforcer par effet de solution solide avec l'ajout de silicium. Enfin, la dernière est de produire un effet de durcissement structural par précipitation de la phase O-Ti₂AlNb.

Dans ce contexte, la première partie des travaux de thèse s'attarde alors à explorer par simulations thermodynamiques et expérimentalement le diagramme Nb-Ti-Al+Si pour définir les compositions chimiques des alliages qui paraissent le mieux répondre au cahier des charges.

II.

CHOIX DES COMPOSITIONS D'ALLIAGE

De par l'étude bibliographique, il a été vu que les alliages base niobium avec une haute teneur en titane semblaient montrer un bon potentiel pour les applications haute température, en particulier pour les aubes de turbines basse pression, avec des températures variant de 800 à 1000 °C. Cependant, l'étude bibliographique n'as pas permis d'identifier la composition d'un alliage précis pouvant répondre au cahier des charges. C'est pourquoi ce chapitre s'intéresse à évaluer le système Nb-Ti-Al d'un point de vu microstructural pour déterminer les compositions chimiques les plus intéressantes, c'est-à-dire les alliages qui présenteront le moins de variations microstructurales en température, et qui limiteront au maximum la présence de phases fragiles telles que α_2 -Ti₃Al ou δ -Nb₃Al. La présence ou non de silicium sera également évaluée, le but étant de maximiser l'effet de solution solide. Les simulations thermodynamiques permettent d'évaluer les différentes transformations de phase en température. Elles permettent également de comprendre l'influence des différentes compositions chimique des alliages, telles que la teneur en aluminium et silicium, ou bien le rapport Nb/Ti, sur les transformations de phase. L'étude expérimentale a pour but de vérifier les simulations, dans l'optique de choisir au maximum deux alliages qui présentent le moins de variations microstructurales entre 800 et 1000 °C.

1. Contexte : étude une composition modèle	37
1.1. Evolutions microstructurales en température.....	38
1.2. Etudes des propriétés mécaniques	40
1.3. Conclusion	41
2. Choix des nouveaux alliages : simulations thermodynamiques	42
2.1. Choix des compositions	42
2.2. Évolution quantitative des phases en températures	45
3. Étude microstructurale	53
3.1. État brut et homogénéisation.....	53
3.2. Vieillessement à 800 °C.....	56
3.3. Vieillessement 1000 °C/168 h.....	69
4. Conclusions	74

1. Contexte : étude d'une composition modèle

En 2014, les travaux menés par Zhao *et al* [Zhao2014] au sein de l'Onera se sont portés sur l'étude d'une composition dite modèle afin d'évaluer le potentiel des alliages Nb-Ti-Al renforcés au silicium. La phase antérieure à la thèse s'est axée sur l'étude du système modèle autour de la composition 50Nb-35Ti-15Al avec des ajouts de 1 à 3 %_{at} Si. Leur but à l'époque est d'évaluer si le système peut être renforcé par une fine précipitation homogène de phase δ -Nb₃Al.

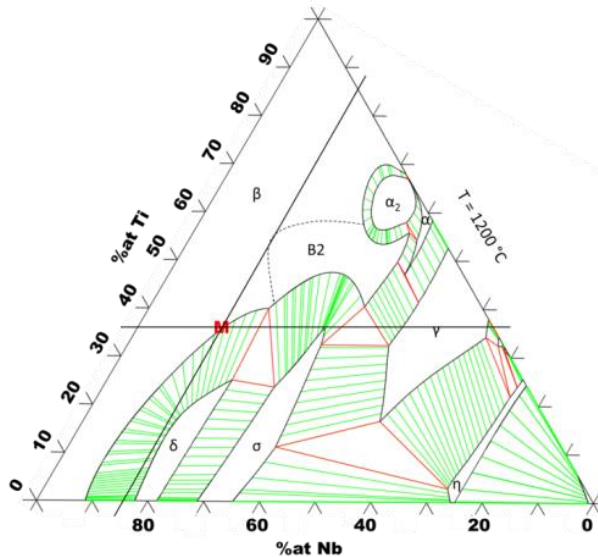


Figure II. 1 : Diagramme de phase Nb-Ti-Al à 1200 °C et localisation de l'alliage modèle M-0Si

La nomenclature des alliages étudiés est la suivante (Figure II. 1) :

- M-0Si pour la composition modèle non dopée au silicium, 50Nb-35Ti-15Al
- M-1Si pour la composition dopée avec 1 %_{at} Si
- M-2Si pour 2 %_{at} Si

La quantité de silicium ajoutée se substitue au niobium et titane. Par exemple la composition de l'alliage M-1Si est 50,5Nb-33,5Ti-15Al-1Si.

Suite à une homogénéisation à 1400 °C/12 h puis 1600 °C/12 h, les échantillons ont été vieillies à 800 °C/168 h ou à 1000 °C/168 h afin d'étudier la stabilité microstructurale des alliages. Les essais de vieillissement à 800 °C ont mis en évidence la précipitation d'une nouvelle phase en forme de plaquette, identifiée par DRX et MET comme étant de la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb. Par ailleurs, la présence d'une phase siliciure type ζ -(Ti,Nb)₅(Si,Al)₃ aux joints de grains est notable, ainsi que la phase intermétallique δ -Nb₃Al pour les compositions avec 1 et 2 %_{at} Si.

1.1. Evolutions microstructurales en température

1.1.1. Etat brut et traitement d'homogénéisation

Les échantillons bruts d'élaboration présentent tous une microstructure typique induite par le refroidissement hétérogène dû au creuset (Figure II. 2). Le bas des lingots présente des grains équiaxes alors que le haut présente des grains plus importants avec une microstructure dendritique. Les alliages dopés jusqu'à 1 %_{at} Si ne présentent pas de précipitation de siliciure primaire lors de l'élaboration. A 2 %_{at} Si, la présence d'eutectiques contenant des siliciures intergranulaires et interdendritiques est constatée, la limite de solubilité du silicium dans la matrice est donc dépassée (Figure II. 2-c).

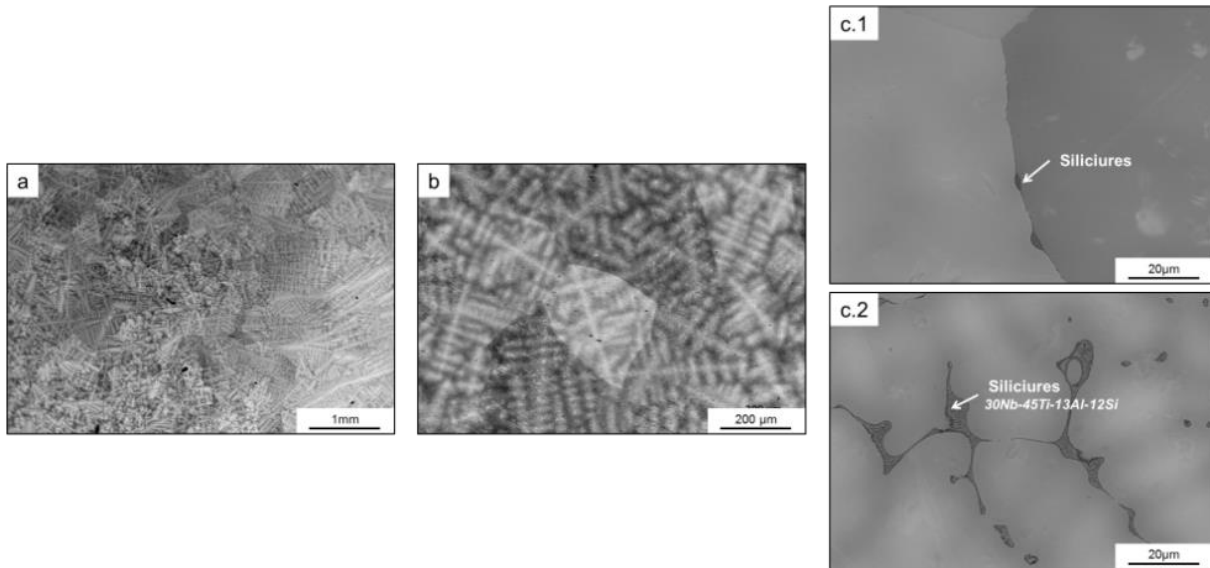


Figure II. 2 : Images MEB-BSE des alliages homogénéisés a) M-0Si, b) M-1Si, c) M-2Si présence de siliciures (1) intergranulaires dans les grains équiaxes et (2) interdendritique dans le haut du lingot [Zhao2014]

Un traitement de 1400 °C/24 h ne permet pas de dissoudre les siliciures primaires pour les alliages dopés au silicium. Un traitement à plus haute température est alors nécessaire, le traitement choisi est étagé, de 1400 °C/12 h puis 1600 °C/12 h, entraînant la formation de grains millimétriques.

1.1.2. Etude de la stabilité microstructurale aux températures visées

Les alliages de ce système sont amenés à travailler à des températures de service importantes, comprises entre 800 °C et 1000 °C.

Vieillessement à 800 °C/168 h

Chaque alliage a été homogénéisé à l'aide du double traitement étagé sous vide, puis les alliages ont été soumis à un vieillissement d'une semaine, soit 168 h, pour s'assurer d'avoir atteint la stabilité microstructurale.

Les échantillons observés au MEB-BSE (Figure II. 3), présentent une précipitation importante de plaquettes réparties de façon homogène dans toute la matrice. La phase précipitante est identifiée comme étant la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb. Les siliciures formés dans les alliages M-1Si et M-2Si ont été identifiés par EDX comme étant de la phase ζ-Ti₅Si₃ (Figure II. 3-d).

La taille des plaquettes semble dépendre de la teneur en silicium. En effet, il est observable que plus la teneur en silicium augmente, plus la taille des plaquettes diminue.

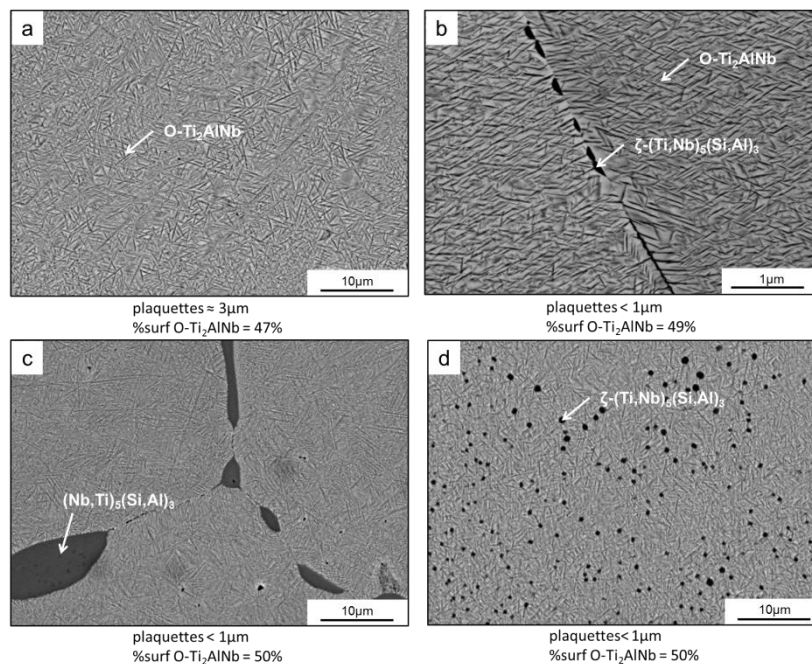


Figure II. 3 : Microstructures MEB-BSE des alliages vieillis 800 °C/168 h
 a) M-0Si, b) M-1Si, c) et d) M-2Si [Zhao2014]

Vieillessement à 1000 °C/168 h

Zhao *et al* ont également vieilli leurs alliages homogénéisés à 1000 °C/168 h : un changement important de microstructure a été observé par rapport à l'état vieilli à 800 °C. En premier lieu, la microstructure ne présente plus de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, mais la phase δ-Nb₃Al a précipité. La fraction de phase δ-Nb₃Al est d'autant plus importante que la teneur en silicium est élevée, allant de 40 %_{vol} sans silicium à 58 %_{vol} pour M-2Si.

1.2. Etudes des propriétés mécaniques

Après avoir étudié, les évolutions microstructurales, les auteurs se sont intéressés à l'apport du silicium sur les propriétés mécaniques. La Figure II. 4 présente l'évolution des limites élastiques (Rp_{0.2}) en fonction des températures d'essais, et des teneurs en silicium. Les essais de fluage-compression ont été réalisés à 800 °C sous vide, et sous une contrainte de compression de 150 MPa. Les essais sont interrompus lorsque la déformation avoisine les 5 %.

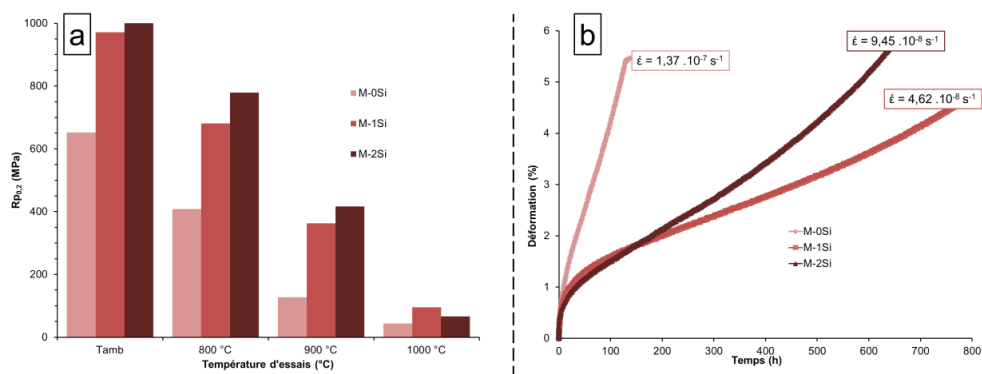


Figure II. 4 : Propriétés mécaniques des alliages modèles M-0Si, M-1Si et M-2Si
 a) évolution des limites élastiques en température, b) courbes de fluage compression à 800 °C/150 MPa

Les diagrammes d'évolution de $R_{p0,2}$ en fonction de la température montrent clairement l'effet bénéfique d'un faible ajout de silicium. En effet, l'ajout de 1 %_{at} Si augmente de plus de 300 MPa en $R_{p0,2}$ à température ambiante, et cet écart est conservé jusqu'à 900 °C. En revanche, les trois alliages à 1000 °C présentent sensiblement les mêmes valeurs de $R_{p0,2}$. Par conséquent, à cette température d'essais, la quantité de silicium n'est plus suffisante pour renforcer les propriétés mécaniques du matériau.

L'ajout du silicium semble également être bénéfique pour la résistance au fluage du matériau. En effet, l'ajout de 1%_{at} de Si conduit à une diminution de la vitesse de fluage de $1,37 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ pour M-0Si à $4,62 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ pour M-1Si. Cependant, les courbes de fluage montrent que l'alliage M-2Si se déforme plus rapidement que celui avec 1 %_{at} Si ($4,62 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ pour M-1Si et $9,45 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ pour M-2Si). Par analyse MEB-BSE post mortem des éprouvettes, les auteurs révèlent que pour 2 %_{at} Si la présence aux joints de grains de siliciures favorise une rupture intergranulaire. Ils montrent alors que les siliciures s'endommagent sous contrainte et entraînent la dégradation de la résistance au fluage du matériau. Les résultats des essais de fluage mettent en évidence qu'une précipitation trop importante et trop localisée des siliciures a tendance à nuire aux propriétés mécaniques à chaud du matériau. L'ajout du silicium est plus bénéfique en restant en solution solide, soit limité à 1 %_{at}.

L'étude post mortem des essais de compression à 800 °C a également révélé que pour les alliages M-1Si et M-2Si, la phase orthorhombique avait déjà commencé à précipiter, entraînant le durcissement structural du matériau. Enfin, les éprouvettes post mortem de compression à 1000 °C ont montré une rupture fragile à cause de la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, confirmant l'aspect fragile de cette phase, qu'on s'attachera à éviter par la suite de la thèse.

1.3. Conclusion

Les travaux en aval de la thèse menés sur la composition modèle ont mis en évidence l'intérêt de l'ajout du silicium sur les propriétés mécaniques à chaud du matériau. Cependant, pour limiter la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, la teneur en silicium doit être limitée à 1 %_{at}. De plus, les résultats de fluage compression ont démontré qu'un ajout de 1 %_{at} Si serait suffisant pour obtenir le meilleur compromis entre la résistance au fluage et la résistance mécanique en température. Ils ont également montré l'aspect bénéfique de la phase O-Ti₂AlNb pour le durcissement structural du matériau.

En se basant sur cette étude de composition modèle, un premier travail de thèse va s'attacher à remanier la composition chimiques des alliages afin de :

- Contrôler la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, voir son influence avec et sans sur les propriétés mécaniques ;
- Eviter la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$;
- Limiter la précipitation des siliciures.

2. Choix des nouveaux alliages : simulations thermodynamiques

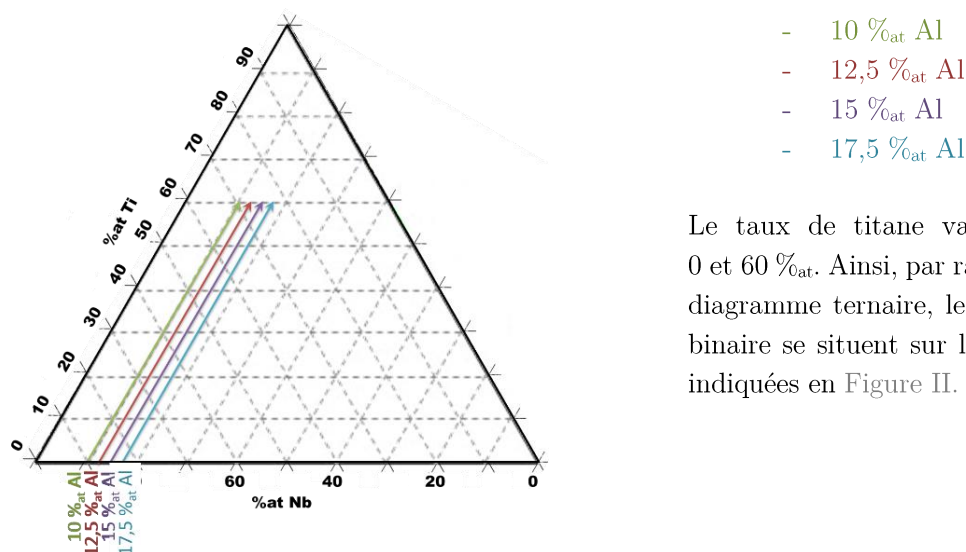
Il vient d'être vu les limites de la composition modèle, qui a été étudiée préalablement à la thèse. Pour répondre aux objectifs visés, la composition chimique des alliages doit être remaniée. Le but de cette partie est donc de trouver une composition d'alliage qui répond au mieux au cahier des charges. Pour cela, la démarche s'est déroulée en deux temps. La composition chimique a été évaluée par simulations thermodynamiques, i.e. le choix des compositions a été effectué après simulation des transformations de phase. Ce qui amène à la deuxième partie, où l'on comparera les résultats simulés avec les résultats expérimentaux sur les évolutions microstructurales.

2.1. Choix des compositions

Les études menées sur les alliages de composition modèle ont conduit à un travail de remaniement des compositions chimiques de l'alliage base. Des simulations thermodynamiques via Thermo-Calc ont été effectuées pour choisir les futures compositions à élaborer. Les nouvelles compositions ont été choisies afin de limiter la précipitation de la phase δ -Nb₃Al et contrôler la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb.

Pour cela, deux paramètres chimiques ont été étudiés : le rapport Nb/Ti et le taux d'aluminium. Les simulations thermodynamiques sont effectuées à l'aide du logiciel Thermo-Calc qui s'appuie sur une base de données interne à l'Onera et qui est encore en construction. De ce fait, les comparaisons expérimentales et simulations sont nécessaires.

Dans un premier temps, des pseudo-diagrammes binaires ont été réalisés en considérant le taux d'aluminium comme fixe et en faisant varier le taux de titane. Différents taux d'aluminium ont été considérés :



Le taux de titane varie entre 0 et 60 %_{at}. Ainsi, par rapport au diagramme ternaire, les pseudo-binaires se situent sur les flèches indiquées en Figure II. 5.

Figure II. 5 : Diagrammes pseudo-binaires à %_{at} Al constant du système Nb-Ti-Al

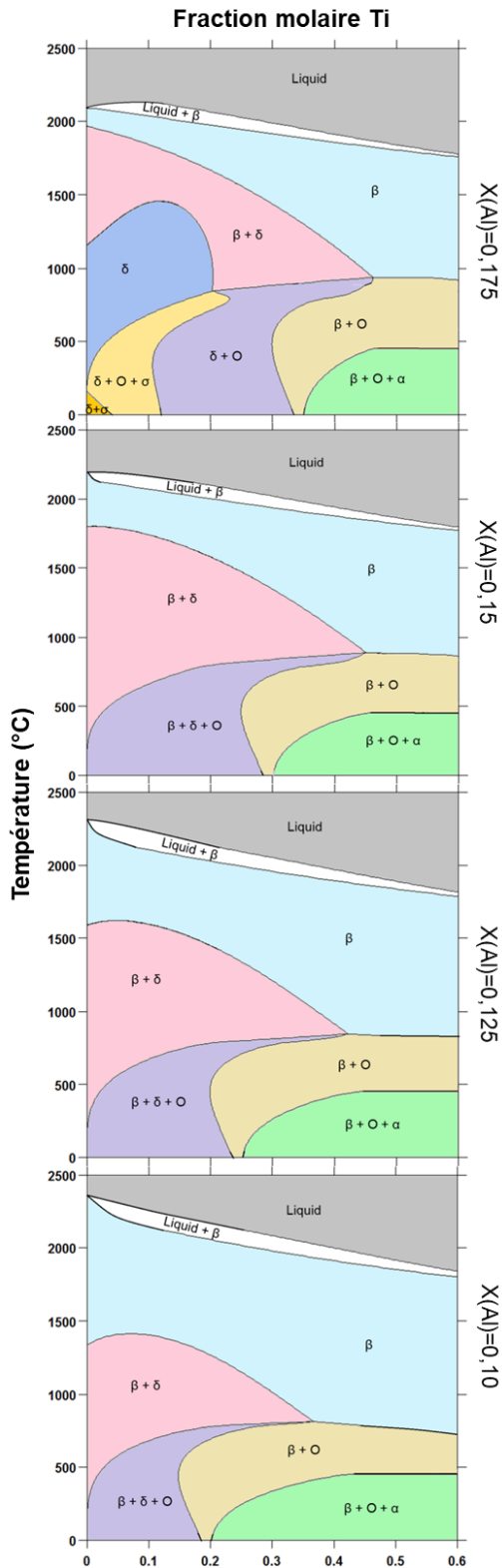


Figure II. 6 : Diagrammes pseudo-binaires du système Nb-Ti-Al

Il a été vu dans le précédent chapitre matériau (Cf. Chapitre I. 3.1.) que la présence d'aluminium en quantité suffisante est importante pour la mise en ordre et par conséquent pour les propriétés mécaniques. C'est pourquoi le taux minimum d'aluminium considéré a été fixé à 10 %_{at}. Les pseudo-diagrammes binaires sont présentés en Figure II. 6.

A forte teneur en aluminium, 17,5 %_{at} Al, et faible teneur en titane, le domaine d'existence de la phase δ -Nb₃Al monophasée est très important pour des fractions molaires en titane jusqu'à 20 %_{at}. De plus, ce domaine monophasé δ -Nb₃Al est stable de 200 à 1480 °C environ. Cependant, à haut taux de titane, la phase δ -Nb₃Al ne précipite pas. En effet, au-delà de 47 %_{at} Ti, le domaine d'existence de la phase δ -Nb₃Al disparaît.

L'augmentation de la teneur en aluminium entraîne un élargissement en température et en composition du domaine d'existence de la phase δ -Nb₃Al. De même, l'augmentation d'aluminium conduit à une diminution du taux de titane minimum nécessaire pour éviter la précipitation de la phase δ -Nb₃Al. Par exemple, ce minimum est de 47 %_{at} Ti pour 17,5 %_{at} Al, mais il n'est plus qu'à 35 %_{at} pour 10 %_{at} Al.

En s'intéressant à la précipitation de la phase orthorhombique, il est dans un premier temps remarquable que, quelle que soit la teneur en aluminium considérée, la phase O-Ti₂AlNb n'est jamais monophasée. En effet, pour 17,5 %_{at} Al, il existe les domaines de précipitation δ -Nb₃Al + O-Ti₂AlNb, β + δ -Nb₃Al + O et δ -Nb₃Al + O-Ti₂AlNb. De plus, pour les diagrammes pseudo-binaires à plus faible teneur en aluminium, il n'existe plus que des domaines β + δ -Nb₃Al + O-Ti₂AlNb et β + O-Ti₂AlNb. La température maximale d'existence de la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb diminue avec la réduction du taux d'aluminium, de 950 °C pour 17,5 %_{at} Al, à 800 °C

pour 10 %_{at} Al. Finalement, à haute teneur en aluminium, le domaine biphasé β + O-Ti₂AlNb existe à partir de 30 %_{at} Ti à 500 °C. En diminuant la quantité d'aluminium, ce domaine s'agrandit vers les basses teneurs en titane. En effet, à 500 °C le domaine β + O-Ti₂AlNb commence à partir de 25 %_{at} Al pour 15 %_{at} Al, à partir de 15 %_{at} Ti pour 12,5 %_{at} Al et enfin 15 %_{at} Ti pour 10 %_{at} Al.

Il a donc été vu qu'à haut taux d'aluminium, les domaines de précipitation δ -Nb₃Al et biphasé δ -Nb₃Al + β s'étendaient jusqu'à des hautes teneurs en titane. La diminution d'aluminium entraîne une réduction ces domaines, au profil de β/β_0 + O-Ti₂AlNb. Or, il a été vu dans la bibliographie que les alliages β + O-Ti₂AlNb semblaient être prometteurs de par l'effet de durcissement structural induite par la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, tout en gardant une bonne ductilité à basse température induite par la matrice β . Les nouvelles compositions ont alors été choisies à partir des pseudo-binaires à 10 %_{at} Al et 15%_{at} Al, pour garder au mieux les avantages que confèrent l'aluminium en élément d'alliage, tel que le durcissement par mise en ordre β/β_0 (A2/B2). En effet, à 10%_{at} Al, la phase O-Ti₂AlNb n'est pas supposée précipiter entre 800 et 1000 °C. Cela servira alors de référence pour visualiser l'effet de durcissement structural. De plus, à cette teneur d'aluminium le système est censé présenter une matrice désordonnée β (A2) [Boelhert1999-1].

A 10 %_{at} Al, une seule nuance d'alliage a été décidée. La teneur en aluminium étant très faible, et afin de conserver une densité raisonnable, la teneur en titane doit donc être réajustée. Cependant, la finalité de ces alliages est d'être utilisée à haute température. Pour cela, il faut donc qu'ils gardent de bonnes propriétés aux températures d'utilisation. De ce faite, il est nécessaire de garder une température de fusion élevée. Pour cela, la teneur en niobium, élément le plus réfractaire, doit rester suffisante. Il a donc été décidé que la teneur en titane ne doit pas excéder celle en niobium. L'alliage étudiée présente alors un rapport Nb/Ti = 1. Ainsi, la teneur maximale de titane dans ces conditions est alors de 45 %_{at}. La première nouvelle nuance étudiée, et élaborée par fusion à arc, a été la nuance A-45Nb45Ti10Al (Figure II. 7).

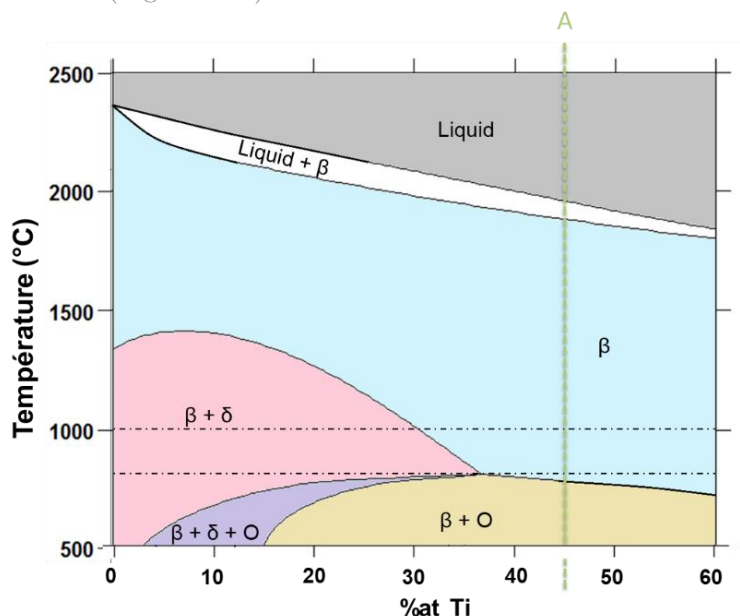


Figure II. 7 : Diagramme pseudo-binaire à X(Al) = 0,10

Par lecture du pseudo-binaire à 10 %_{at} Al, il est alors attendu que dans la gamme de température étudiée, soit entre 800 et 1000 °C, la microstructure soit monophasé β .

A 15 %_{at} Al (Figure II. 8), plusieurs nuances ont été étudiées en considérant plusieurs points. Tout d'abord, l'alliage étudié est equi-atomique en niobium et en titane soit B-42,5Nb42,5Ti15Al. L'inconvénient de cet alliage est que les calculs thermodynamiques prédisent la précipitation de la phase δ -Nb₃Al aux températures de 800 à 1000 °C. Cependant, en beaucoup plus faible quantité que pour l'alliage modèle : M-51Nb-33Ti-15Al. Deuxième point, la phase δ -Nb₃Al doit

être évitée et l'alliage doit rester avec la plus haute teneur en niobium possible. Ces considérations ont conduit à la composition C-40Nb45Ti15Al. Enfin, le dernier point étudié, est le cas d'une composition à très haute teneur en titane afin de mieux comprendre l'influence du titane sur la formation des phase intermétalliques et voir les limites du système. Cela nous mène à la composition D-34Nb51Ti15Al.

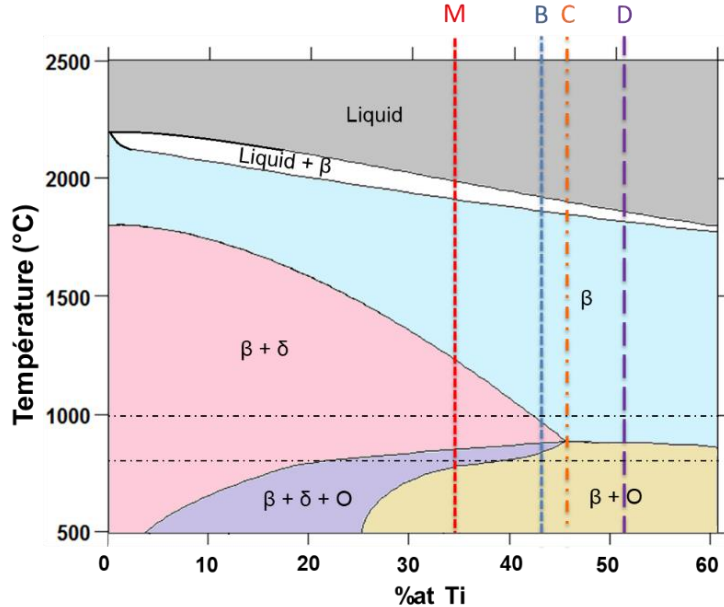


Figure II. 8 : Diagramme pseudo-binaire à X(Al)=0,15

Pour la suite, la nomenclature des alliages est R- x Si, avec R le nom de l'alliage (M, A, B, C ou D) et x la teneur en silicium variant de 0 à 2 %_{at}. Le silicium est substitué à la fois au niobium et au titane.

2.2. Évolution quantitative des phases en températures

Afin d'évaluer l'influence des compositions des alliages A, B, C et D sur les transformations de phase, les évolutions en température des phases ont été simulées par Thermo-Calc. Plusieurs tendances ont pu être décelées. Les diagrammes pseudo-binaires précédents permettent d'identifier les domaines d'existence des phases en température, mais ne renseignent pas sur les fractions de phases présentes. Les simulations effectuées représentent à présent les fractions atomiques de chaque phase présente en fonction de la température. De plus, dans la partie précédente, le silicium n'était pas pris en compte. Dans cette partie, l'influence du silicium sur les transformations de phase sera étudiée.

2.2.1. Impact du taux d'aluminium

Parmi les nouvelles compositions étudiées, les alliages A et les alliages B possèdent le même rapport Nb/Ti et diffèrent par leur teneur en aluminium : 10 %_{at} pour A et 15 %_{at} Al pour B.

2.2.1.1. Système sans silicium

La présence de différentes phases, leur fraction de phase à l'équilibre et leur évolution en fonction de la température permet donc de situer l'influence de l'aluminium sur les transformations de phase (Figure II. 9).

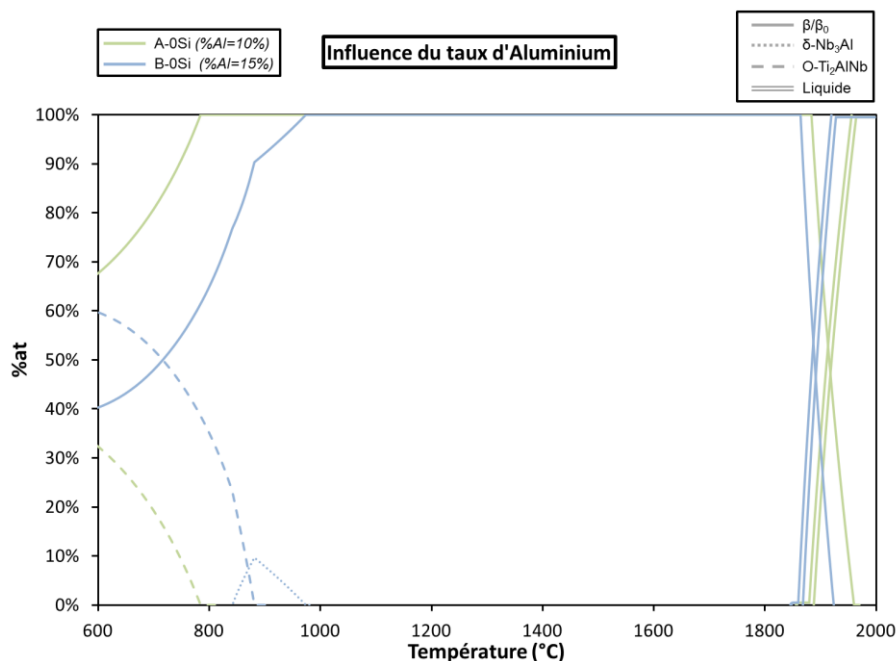


Figure II. 9 : Influence de l'aluminium sur les transformations de phases dans les alliages A et B

L'augmentation du taux d'aluminium de 10 à 15 %_{at} entraîne une diminution de la température du solidus : de 1883 °C à 1863 °C, soit un écart de 20 °C. Suivi par une diminution plus importante de la température du liquidus : de 1960 °C à 1923 °C, soit un écart de 37 °C.

Avec un rapport Nb/Ti égal à 1, 10 %_{at} Al n'est pas suffisant pour entraîner la précipitation de la phase δ-Nb₃Al. A contrario, l'alliage B-0Si, avec 15 %_{at} Al, la phase δ-Nb₃Al précipite sur un petit domaine de température, entre 844 et 960 °C et pouvant atteindre les 10 %_{at}.

L'impact du taux d'aluminium est très important sur le domaine d'existence de la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb. En effet, pour l'alliage A-0Si, avec seulement 10 %_{at} Al, la phase orthorhombique présente une température de dissolution inférieure à 800 °C. De plus, la quantité de phase précipitante diminue grandement avec le taux d'aluminium. A 600 °C, seulement 33 %_{at} de l'alliage A-0Si est composé de la phase O-Ti₂AlNb contre 62 %_{at} pour l'alliage B-0Si.

2.2.1.2. Ajout de silicium : Précipitation et stabilité des siliciures

L'évolution de la fraction atomique des différents siliciures est représentée en fonction de la température sur la Figure II. 10. Afin d'apprécier l'influence de l'aluminium, les courbes respectives des alliages A et B ont été superposées. De même, l'effet de la teneur en silicium est évalué en traçant les courbes pour 1 et 2 %_{at} Si.

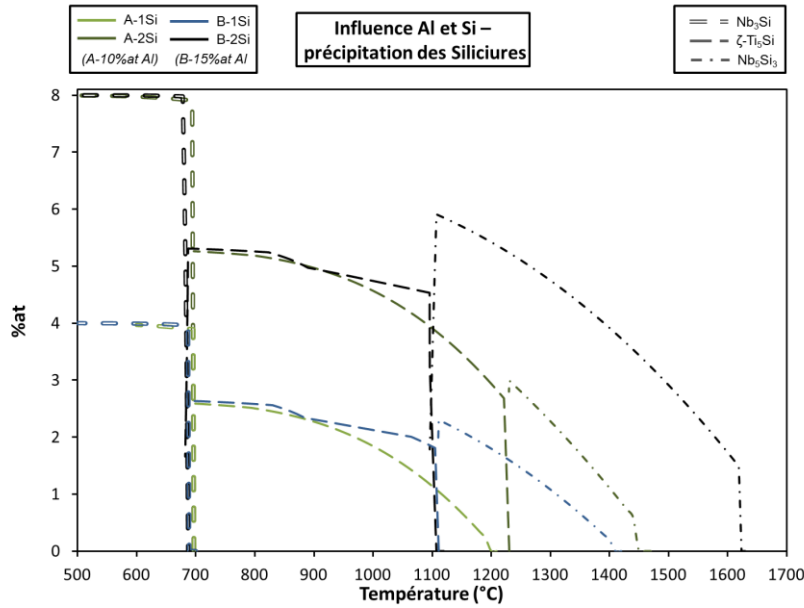


Figure II. 10 : Influence de l'aluminium et du silicium sur la précipitation des siliciures

Trois types de siliciures peuvent se former dans les alliages étudiés : la phase quadratique Nb_3Si , la plus stable à basse température ; aux températures intermédiaires se forment les siliciures de titane, phase hexagonale $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$; et à haute température le siliciure de niobium de type $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{-}\alpha$ avec une structure quadratique.

Température de précipitation

Pour une même composition et quelle que soit la teneur en silicium, les températures de transformation des phases $\text{Nb}_3\text{Si} \rightarrow \zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ et $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Nb}_5\text{Si}_3$ restent inchangées.

La phase Nb_3Si semble précipiter dans les mêmes proportions quel que soit le taux d'aluminium, et dépend donc de la teneur en silicium. Soit 8 %_{at} pour A-2Si et B-2Si ; et 4 %_{at} pour A-1Si et B-1Si. De plus, la température de transformation de phase $\text{Nb}_3\text{Si} \rightarrow \zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ est inchangée pour les deux taux d'aluminium, soit proche de 700 °C. La Figure II. 10 montre également que sur la gamme de températures de 800 à 1000 °C, il ne devrait pas y avoir la précipitation de phase Nb_3Si dans les alliages étudiés.

D'après ces calculs, le domaine d'existence de la phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ est plus étendu pour les alliages à faible teneur en aluminium. En effet, la température de dissolution de $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ est de 1110 °C pour les alliages B-1Si et B-2Si contre 1230 °C pour l'alliage A-2Si. Entre 700 et 900 °C, les fractions de siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ entre les alliages A-1Si et B-1Si sont similaires et sont estimées à environ 2,5 %_{at}. La même tendance a été observée pour les alliages A-2Si et B-2Si à la même température, avec une teneur en siliciure doublée à 5 %_{at}. A 1000 °C, les alliages à 1 %_{at} Si présentent des fractions de siliciures légèrement différentes selon le taux d'aluminium considéré. En effet, pour l'alliage A-1Si, la fraction de siliciure est estimée à 1,8 %_{at}, alors que l'alliage B-1Si présente une fraction de siliciures de 2,3 %_{at} environ. La différence de fractions en siliciures pour les alliages à 2 %_{at} Si est beaucoup plus faible. Ainsi, le taux de précipitation des siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ dépend à la fois de la teneur en silicium, mais également de celle en aluminium.

En ce qui concerne le domaine d'existence de la phase Nb_5Si_3 , cette phase est présente seulement pour des températures supérieures à 1100 °C quelle que soit la composition chimique de l'alliage. Pour l'alliage B-1Si, cette phase de siliciure Nb_5Si_3 existerait entre 1100 °C et 1425 °C environ et sa fraction maximale serait de 2,3 %_{at} environ. Tandis que pour l'alliage B-2Si, le domaine de températures d'existence de la phase Nb_5Si_3 s'étend au-delà des 1600 °C et sa fraction maximale est estimée à 6 %_{at}. Avec seulement 10 %_{at} Al, la phase Nb_5Si_3 est inexistante pour l'alliage avec 1 %_{at} de Si, tandis qu'avec 2 %_{at} Si, la phase Nb_5Si_3 précipite à partir de 1225 °C et peut avoir une fraction jusqu'à 3 %_{at}. Ainsi, l'ajout de silicium et d'aluminium entraînent donc un élargissement du domaine d'existence de la phase Nb_5Si_3 .

2.2.2. Impact du rapport Nb/Ti

L'influence du rapport Nb/Ti a été étudié à taux d'aluminium constant soit 15 %_{at}, illustré en Figure II. 11. Les alliages étudiés sont :

- M-0Si avec un rapport Nb/Ti > 1, composition modèle
- B-0Si avec un rapport Nb/Ti = 1, base niobium
- C-0Si avec un rapport Nb/Ti = 0,88, pour éviter la précipitation de $\delta-Nb_3Al$
- D-0Si avec le rapport Nb/Ti = 0,66, base titane pour évaluer le système

2.2.2.1. Systèmes sans silicium

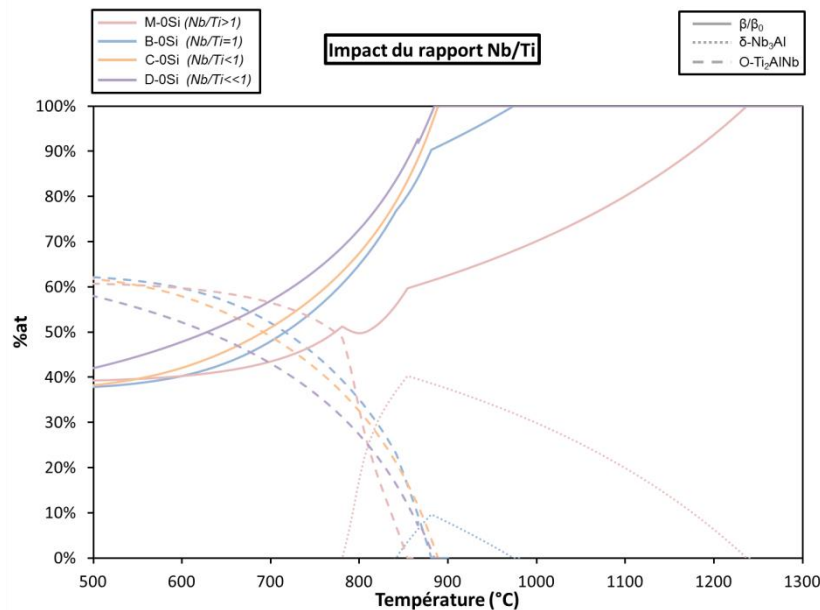


Figure II. 11 : Influence du rapport Nb/Ti sur les transformations de phase

Le rapport Nb/Ti a une influence tout d'abord sur le domaine de précipitation de la phase $\delta-Nb_3Al$. En effet, pour les alliages C-0Si et D-0Si à faible teneur en niobium, les calculs thermodynamiques ne prédisent pas la précipitation de la phase $\delta-Nb_3Al$. En revanche, les alliages M-0Si et B-0Si, les moins alliés au titane, présentent une précipitation de la phase $\delta-Nb_3Al$. Pour l'alliage M-0Si, à haute teneur en niobium, la phase $\delta-Nb_3Al$ est présente sur un large domaine de températures, de 780 °C à 1236 °C et précipite de façon importante, jusqu'à 40 %_{at}. L'alliage B-0Si, avec une teneur égale en niobium et titane, présente un domaine de précipitation de la phase

δ -Nb₃Al beaucoup plus restreint, entre 840 et 980 °C, et une précipitation maximale de seulement 10 %_{at}. Or, le domaine d'utilisation de ces alliages est dans une gamme de température comprise entre 800 et 1000 °C, ce qui est très proche du domaine de précipitation de δ -Nb₃Al dans B-0Si. Les vérifications expérimentales (i.e. traitement thermique pour précipiter la phase δ -Nb₃Al suivi d'essais mécaniques comme des essais de compression) sont donc nécessaires pour voir si la fraction δ -Nb₃Al pouvant précipiter est réellement nuisible aux propriétés mécaniques.

Le rapport Nb/Ti ne semble pas être très influent sur la précipitation de la phase orthorhombique. La température de dissolution est la même pour les alliages B-0Si, C-0Si et D-0Si, de 880 °C. Seul l'alliage modèle présente une température de dissolution plus faible, mais cela est plus dû à la précipitation importante de la phase δ -Nb₃Al qu'à la teneur en niobium.

La diminution du rapport Nb/Ti est visible sur les températures de solidus et de liquidus (Figure II. 12). Le niobium étant un élément réfractaire, plus sa teneur est faible plus les températures de fusion diminuent.

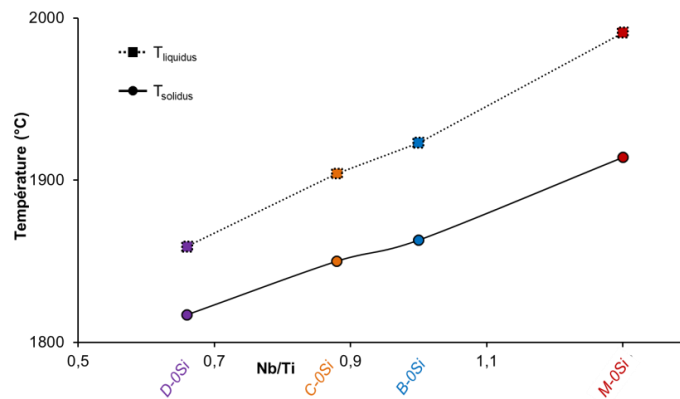


Figure II. 12 : Influence du rapport Nb/Ti sur les températures de solidus et liquidus

2.2.2.2. Système avec silicium : Précipitation et stabilité des siliciures

La précipitation des siliciures est étudiée pour un taux de 1 %_{at} Si (Figure II. 13).

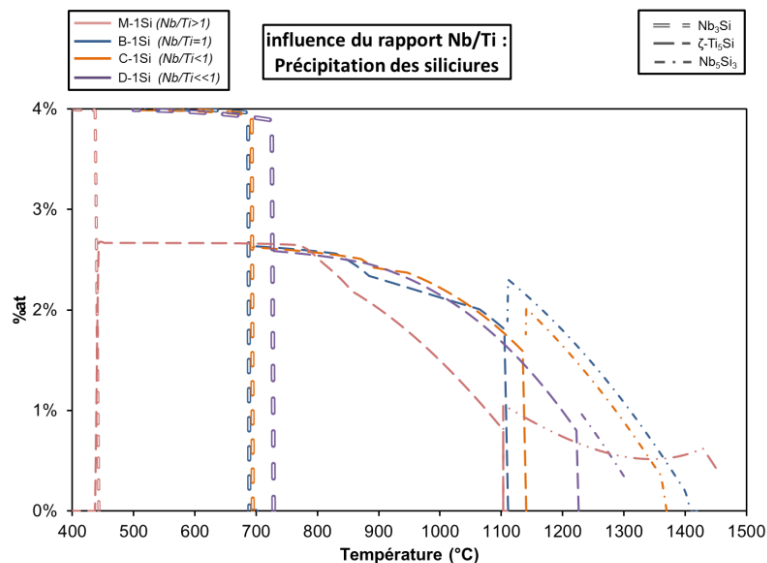


Figure II. 13 : Influence du rapport Nb/Ti sur la précipitation des siliciures

La quantité de phase Nb_3Si qui précipite à basse température ne semble pas être influencée par le rapport Nb/Ti, elle reste constante à 4 %_{at}. L'intégralité du silicium est présente dans les siliciures : les calculs ne prédisent pas de siliciures en solution solide. Cependant, son domaine d'existence en température varie. En effet, l'alliage M-1Si présente une précipitation de la phase Nb_3Si jusqu'à la transformation de phase en $\zeta-Ti_5Si_3$ à 437 °C. L'alliage B-1Si qui a le deuxième rapport Nb/Ti le plus élevée présente la deuxième température de transition de phase la plus basse, de 688 °C. Il en va de même pour l'alliage C-1Si et D-1Si respectivement troisième et quatrième avec des températures de transition de 692 et 728 °C. Alors, plus le rapport Nb/Ti est important, plus la phase Nb_3Si est déstabilisée à plus hautes températures.

Ce phénomène est également observable pour la transition de phase $\zeta-Ti_5Si_3 \rightarrow Nb_5Si_3$. Le taux de titane le plus élevé permet d'avoir le domaine d'existence de la phase $\zeta-Ti_5Si_3$ le plus important. Finalement, plus le rapport Nb/Ti est élevé, plus le domaine de précipitation des siliciures Nb_5Si_3 est important.

Ainsi pour le domaine de température étudié, à savoir entre 800 et 1000 °C, quel que soit l'alliage considéré, les seuls siliciures attendus sont les $\zeta-Ti_5Si_3$. Ensuite, les calculs thermodynamiques permettent de prédire que, pour solubiliser le silicium dans la matrice β , un traitement thermique à haute température est nécessaire. Comme la température de dissolution de Nb_5Si_3 augmente avec le rapport Nb/Ti, le traitement thermique nécessaire de solubilisation sera plus élevé pour les alliages M puis B, puis C et enfin D.

2.2.3. Impact du taux de silicium

2.2.3.1. Solidus et liquidus

Dans un premier temps, l'étude s'intéresse à l'influence du silicium sur la fusion des matériaux étudiés. Pour cela, la Figure II. 14-b représente l'évolution des températures de liquidus, et de solidus (Figure II. 14-a), dans les cinq familles d'alliage en fonction de la teneur en silicium.

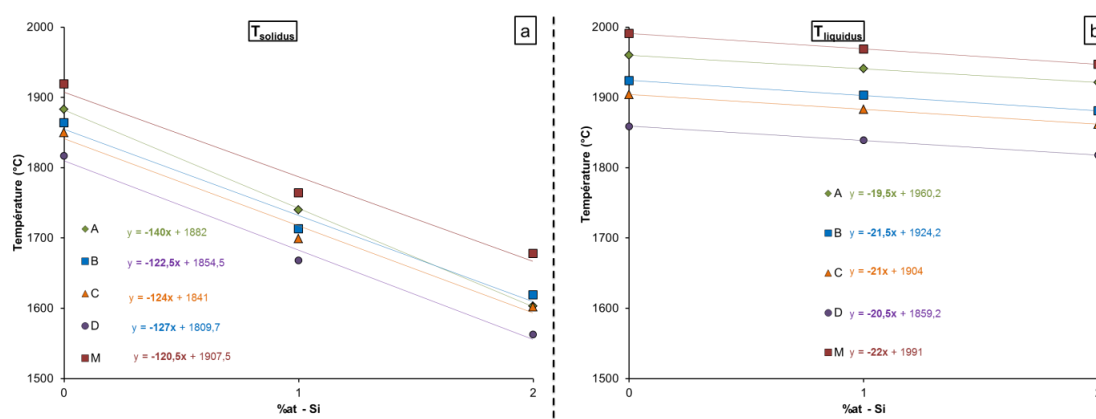


Figure II. 14 : Evolutions des différentes températures en fonction du taux de silicium :
 a) température de solidus et b) température de liquidus

Sur la Figure II. 14-a, il est observable que quelle que soit la catégorie d'alliage considérée, la température de solidus décroît avec l'ajout de silicium. Par exemple, elle est de 1883 °C dans A-0Si, 1740 °C pour A-1Si et décroît jusqu'à 1603 °C pour A-2Si. Ainsi, dans les alliages A, l'ajout de 2 %_{at} Si entraîne une diminution de la température de solidus de 280 °C. Cependant, l'écart de

T_{solidus} , entre les alliages non dopés et ceux avec 2 %_{at} Si dans les autres alliages, est de l'ordre de 245 °C. Alors, l'ajout de silicium entraîne donc une diminution importante de T_{solidus} , mais cet effet est d'autant plus important que la teneur d'aluminium diminue. Cet effet d'aluminium est également mis en valeur en considérant que les points à 0, 1 et 2 %_{at} Si permettent une régression linéaire. Il est observable que le coefficient directeur de la droite est plus important pour l'alliage A : de -140, que pour les autres alliages, de l'ordre de -125. La température de solidus diminue alors plus fortement dans les alliages A, ceux à faible teneur en aluminium.

Concernant l'évolution de T_{liquidus} , ici en Figure II. 14-b, il est observable que cette dernière diminue avec l'ajout de silicium dans tous les alliages étudiés. Cependant, cette diminution est très petite en comparaison de la diminution de T_{solidus} . En effet, entre A-0Si et A-2Si, il y a un écart de T_{liquidus} de 39 °C. Cet écart reste de l'ordre de 40 °C pour les autres alliages. L'effet du silicium sur T_{liquidus} est donc moins important que sur T_{solidus} . Cependant, il est observable que, à l'opposé de la Figure II. 14-a, le coefficient directeur de la droite correspondant aux alliages A est plus faible que celui des autres alliages. L'effet de silicium est dans ce cas plus important pour les alliages à haute teneur en aluminium.

Ensuite, en s'intéressant à l'évolution en fonction du rapport Nb/Ti, il est observable que pour T_{solidus} , plus le rapport Nb/Ti est important, plus le coefficient directeur de la droite de régression est faible. En effet, il est de -120 dans les alliages M, où Nb/Ti > 1, et de -127 pour les alliages D, avec Nb/Ti = 0,66. A taux d'aluminium constant, l'effet du silicium sur T_{solidus} est donc plus important avec la diminution de Nb/Ti. L'effet inverse est observé sur T_{liquidus} . En effet, le coefficient directeur est plus élevé dans les alliages M que dans les alliages D. A taux d'aluminium constant, l'effet du silicium sur T_{liquidus} est donc plus faible avec la diminution de Nb/Ti.

Pour conclure, il a donc été vu que, globalement, l'ajout de silicium entraîne une diminution de T_{liquidus} et T_{solidus} quel que soit l'alliage étudié. Cependant, cet effet de diminution de T_{solidus} est plus important pour une faible teneur en aluminium et quand Nb/Ti diminue. A l'opposé, l'effet est plus important pour T_{liquidus} à haut taux d'aluminium et quand le rapport Nb/Ti augmente. L'ajout de niobium entraîne une augmentation significative de la température de solidus. La température de liquidus représente la fusion de l'aluminium. Elle diminue donc avec l'ajout d'aluminium dans l'alliage.

2.2.3.2. Précipitation des phases

L'influence du silicium sur l'évolution des transformations de phase a été évaluée sur les alliages C (Figure II. 15). Les alliages A, B, D et M présentent les mêmes tendances que l'alliage C (Annexe B). Cependant, les alliages A et D ne présentent pas de précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$.

Pour les alliages C, la précipitation des siliciures varie avec le taux de silicium. La quantité de siliciure précipitant est proportionnelle à la fraction atomique de silicium ajouté. En effet, entre 1 %_{at} et 2 %_{at} Si, la quantité de siliciure précipitant double, de 2 à 4 %_{at} pour Nb_3Si : tout le silicium est supposé être dans les siliciures. Les températures de transition $\text{Nb}_3\text{Si} \rightarrow \zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ et $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Nb}_5\text{Si}_3$ restent inchangées. En revanche, la température de dissolution de la phase Nb_5Si_3 augmente avec l'ajout de Si. Elle est de 1330 °C pour C-1Si contre 1602 °C, soit la température de solidus pour C-2Si. Il est donc beaucoup plus difficile de dissoudre les siliciures par un traitement d'homogénéisation en augmentant le taux de Si.

Pour la précipitation de la phase orthorhombique, il est notable que la température de dissolution de cette phase est inchangée avec l'ajout de silicium, d'après la Figure II. 15. En revanche, à une même température, par exemple 800 °C, la quantité de phase précipitante est sensiblement plus élevée avec l'ajout de silicium : de 31,3 %_{at} pour C-0Si, 35 %_{at} pour C-1Si à 37,4 %_{at} pour C-2Si. L'ajout de silicium augmente donc la quantité de phase orthorhombique précipitante.

Enfin, sur la précipitation de la phase δ -Nb₃Al, le rôle du silicium est important. En effet sans silicium, pour C-0Si, la phase δ -Nb₃Al ne présente pas de domaine de précipitation. Avec l'ajout de 1 %_{at} Si, la phase δ -Nb₃Al précipite entre 880 °C et 946 °C avec un pic de 4 %_{at} à 891 °C. L'ajout de 2 %_{at} de silicium entraîne l'expansion du domaine de précipitation de la phase δ -Nb₃Al, de 880 °C à 985 °C, avec un pic de 7 %_{at} à 900 °C. L'ajout de silicium favorise donc la précipitation de la phase δ -Nb₃Al.

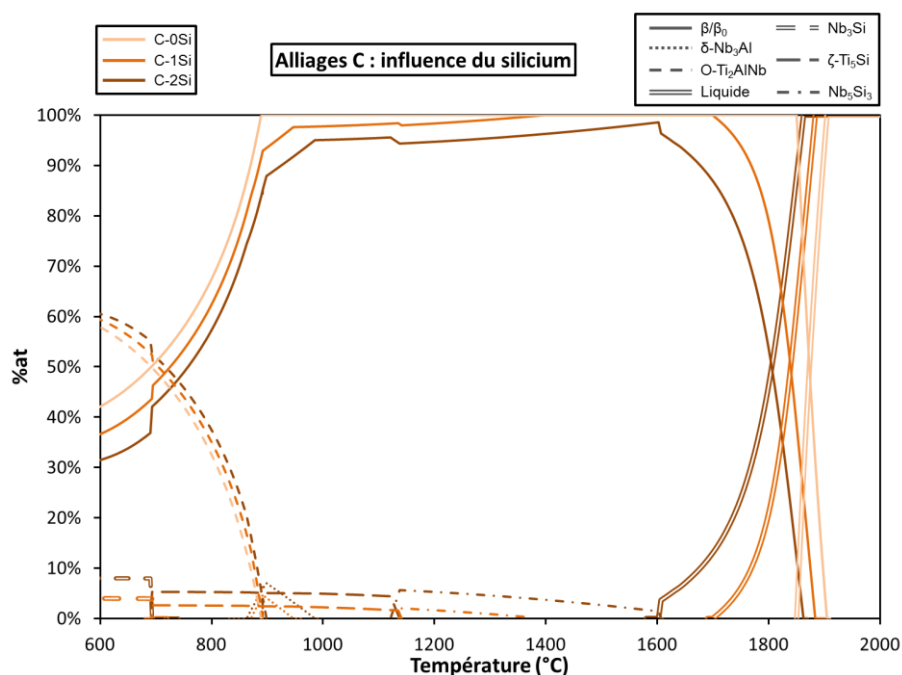


Figure II. 15 : Evolution des précipitations de phase en températures des alliages C

Afin de confirmer les prédictions thermodynamiques, les alliages étudiés dans le précédent paragraphe ont été élaborés puis traités thermiquement et observés au microscope électronique à balayage. La comparaison des évolutions microstructurales observées aux prédictions faites par les calculs Thermo-Calc devrait permettre de déterminer les alliages les plus adaptés pour la suite de l'étude, à savoir ceux qui présenteraient la meilleure stabilité microstructurale en température tout en évitant la précipitation d'aluminure de niobium.

3. Étude microstructurale

3.1. État brut et homogénéisation

3.1.1. État brut des alliages sans silicium

La microstructure des alliages non dopés au silicium est semblable pour toutes les compositions. Les lingots présentent une structure de solidification dendritique (Figure II. 16), typique des alliages élaborés par fusion à arc.

La partie basse de l'échantillon est composée de grains équiaxes, dus au refroidissement rapide. En effet le bas du lingot est en contact direct avec le creuset qui est refroidi par un circuit d'eau. La partie haute du lingot se refroidit plus lentement, ce qui permet la diffusion des éléments chimiques, et une variété de fronts de solidification, ce qui conduit à la formation de dendrites.

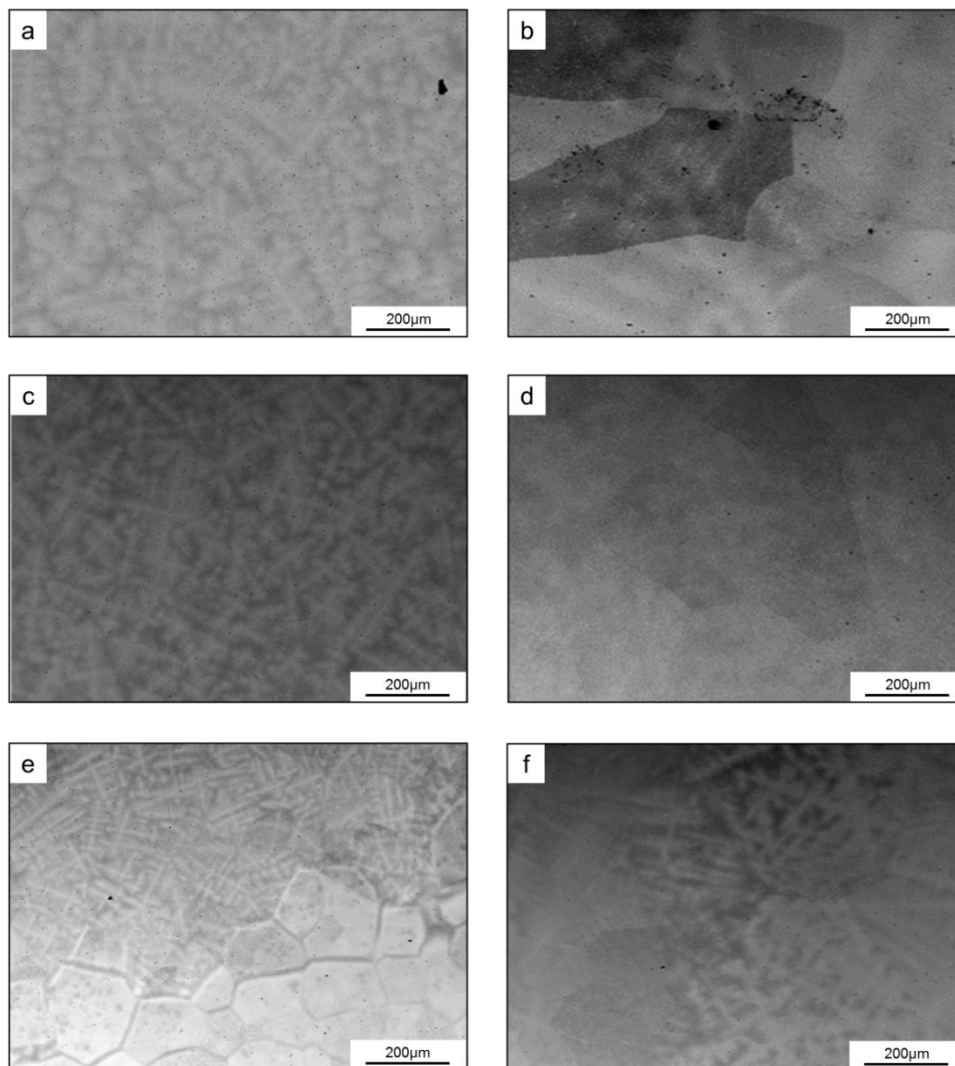


Figure II. 16 : Micrographies MEB-BSE des alliages brut d'élaboration a) A-0Si – haut lingot, b) A-0Si – bas lingot, c) B-0Si – haut lingot, d) B-0Si – bas lingot, e) C-0Si et f) D-0Si

Une cartographie a été réalisée au MEB-BSE afin d'identifier les ségrégations des éléments dans les dendrites et les espaces interdendritiques. Les résultats sont semblables pour toutes les compositions. La cartographie spectrale présentée en Figure II. 17 est celle de l'alliage A-0Si. Les images spectrales obtenues montrent que les dendrites sont enrichies en niobium, élément le plus lourd et ayant le plus haut point de fusion. Les espaces interdendritiques sont quant à eux enrichis en titane et en aluminium, les éléments les plus légers.

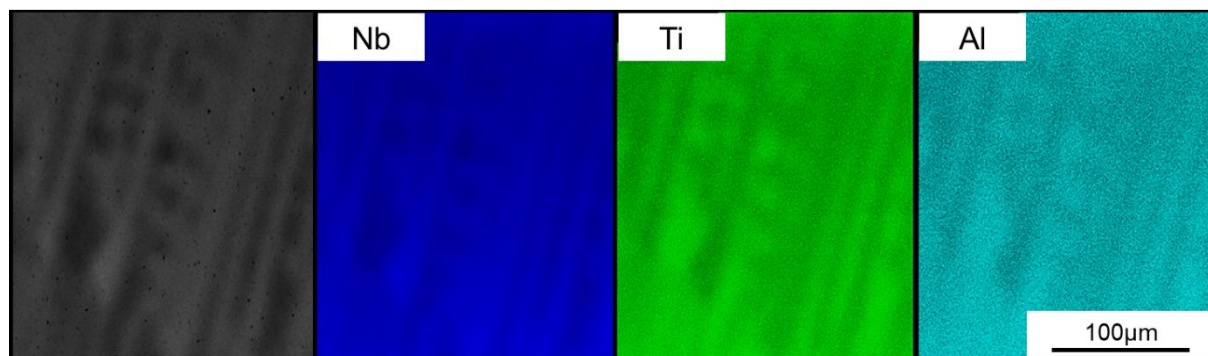


Figure II. 17 : Cartographie MEB-BSE de l'alliage A-0Si, brut

3.1.2. État brut des alliages avec silicium

Les résultats présentés sont ceux des alliages dopés avec 1 %_{at} Si. La microstructure de ces alliages est semblable pour toutes les compositions, c'est-à-dire une structure de solidification.

A l'état brut de solidification, la présence de siliciures est observable sur tous les échantillons, comme le montre la Figure II. 18, image MEB-BSE de l'alliage B-1Si. Ces siliciures se localisent à deux endroits préférentiels : dans le bas du lingot au niveau des joints des grains équiaxes, et dans le haut du lingot dans les espaces interdendritiques.

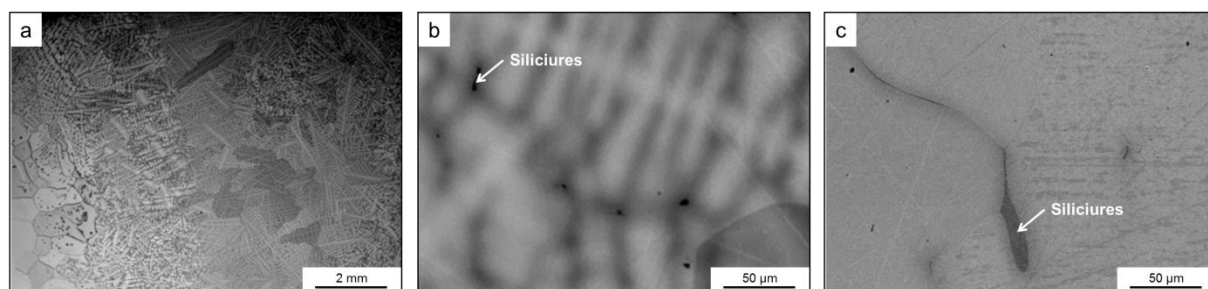


Figure II. 18 : Microstructure MEB-BSE de l'alliage B-1Si brut, b) haut du lingot, c) bas du lingot

Un profil de concentration (Figure II. 19) a été effectué pour localiser la ségrégation des éléments. Ainsi, on observe que le silicium ségrégé dans les interdendrites entraîne la précipitation de siliciures. Une micro-analyse EDX de cette phase de siliciure a montré qu'elle est de type $(\text{Ti,Nb})_3(\text{Si,Al})$. Lors du refroidissement, il existe une forte ségrégation du silicium autour des dendrites de niobium lors de leur formation. Localement, la teneur en silicium dépasse la composition de l'eutectique, ce qui se traduit par la formation de siliciures de type M_3Si . Cependant, la réaction eutectoïde conduisant à la décomposition des siliciures M_3Si n'a pas lieu car la diffusion à l'état solide est insuffisante par rapport à la vitesse de refroidissement du lingot. La phase $(\text{Ti,Nb})_3(\text{Si,Al})$ est donc métastable à température ambiante.

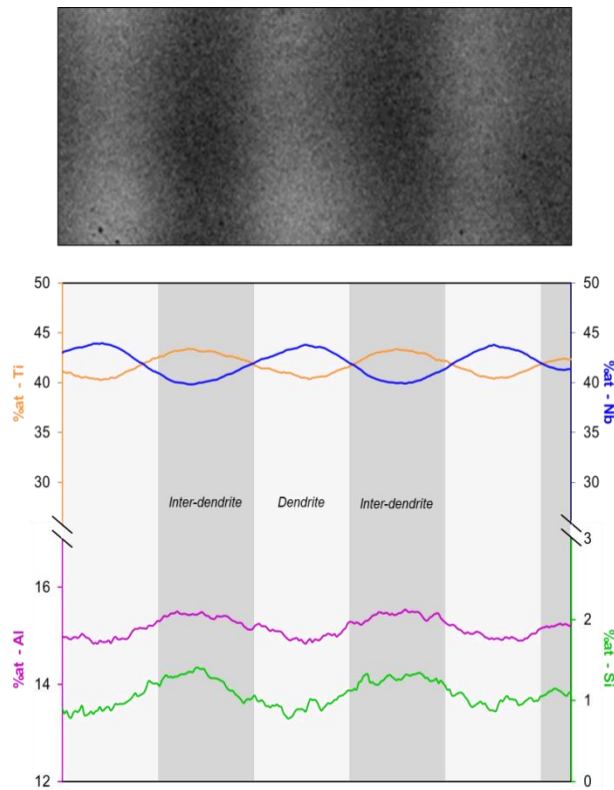


Figure II. 19 : Profil de concentration des éléments d'alliage dans B-1Si

3.1.3. Traitement d'homogénéisation

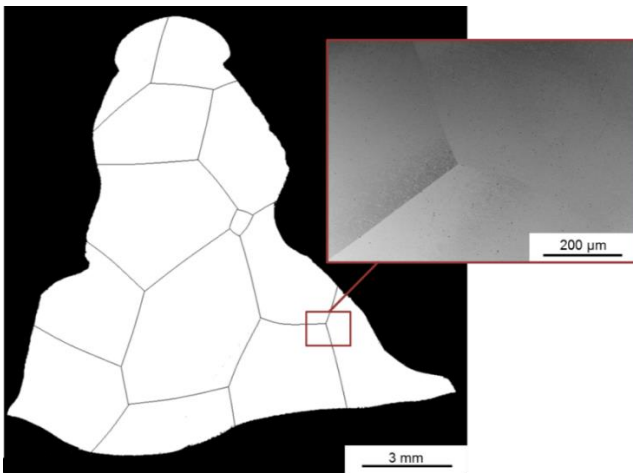


Figure II. 20 : Taille de grain et microstructure de B-1Si homogénéisé

Dans un premier temps, les échantillons ont été homogénéisés par le même traitement thermique que pour les alliages modèles, 1400 °C/12 h et 1600 °C/12 h, suivi d'un refroidissement four. Ce traitement entraîne une croissance de grains importante, de l'ordre de plusieurs millimètres, comme le montre la Figure II. 20. Les analyses au MEB-BSE ne montrent pas la présence de siliciures ayant pu précipiter. Le traitement d'homogénéisation semble adapté pour les alliages étudiés, dopés à 1 %_{at} Si.

Par la suite, un autre traitement d'homogénéisation a été testé sur les alliages A et B : 1420 °C/24 h. Il conduit à une taille de grains similaire et à l'absence de siliciure. Ce traitement est alors valide pour les alliages à faible teneur en silicium, inférieure ou égale à 1 %_{at}. Les alliages homogénéisés ont par la suite été vieillis aux températures d'utilisation visées soit 800 °C et 1000 °C pendant une semaine afin d'étudier la stabilité microstructurale à ces températures.

3.2. Vieillessement à 800 °C

3.2.1. Microstructures observées au MEB-BSE

3.2.1.1. Résultats expérimentaux

Les alliages vieillis à 800 °C/168 h présentent la même microstructure que les alliages modèles. C'est-à-dire qu'au sein de la matrice β , la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb a précipité sous forme de plaquettes, visibles ci-dessous en Figure II. 21.

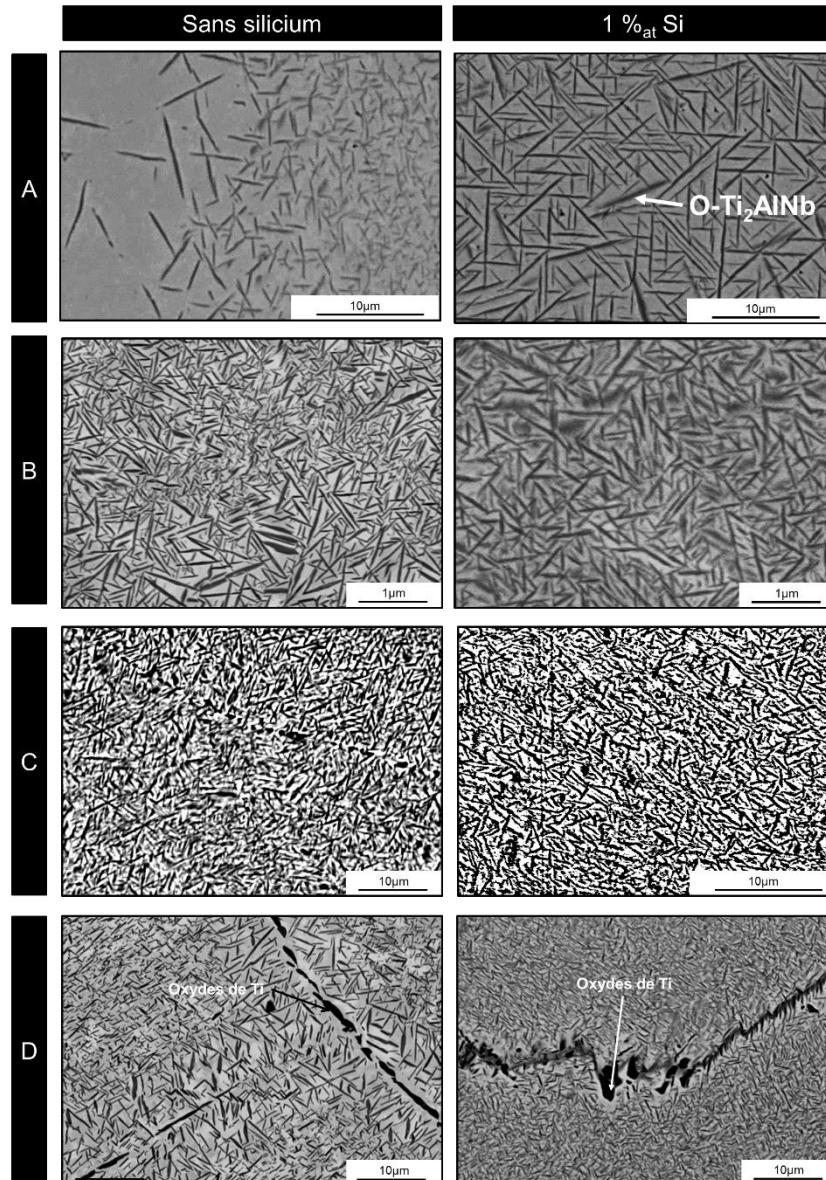


Figure II. 21 : Micrographies MEB-BSE des alliages A, B, C et D avec et sans silicium, vieillis à 800 °C/168 h

Les analyses EDX menées sur les alliages mettent en avant la précipitation de la phase orthorhombique sous forme de plaquettes dans la matrice. Pour des hauts taux de titane, soient les alliages C et D, des pointés EDX ont été effectués sur les joints de grain. Ces pointés révèlent un taux d'oxygène et de titane supérieur à la matrice. Il peut donc s'agir d'une oxydation préférentielle qui a eu lieu aux joints de grains lors du vieillissement des alliages.

3.2.1.2. Comparaisons résultats expérimentaux et simulations thermodynamiques

Quelle que soit la composition de l'alliage, la précipitation de la phase orthorhombique est observée, même pour les alliages A, pour lesquels les calculs thermodynamiques avaient prévu une température de dissolution inférieure à 800 °C (Figure II. 7). De plus, les observations MEB-BSE n'ont pas révélé la présence de siliciures de type ζ -Ti₅Si₃ à cette échelle, pourtant prédite par Thermo-Calc, dans les alliages contenant 1 %_{at} Si. Il y a donc une contradiction entre calculs et résultats expérimentaux. Cependant, comme vu en § 2.2.1.2., les simulations considèrent que très peu de silicium est en solution solide dans β/β_0 ce qui conduit à la précipitation théorique de ζ -Ti₅Si₃

La fraction volumique des précipités de phase O-Ti₂AlNb a été mesurée par analyse d'image (Cf. § 3.2.2.). Les résultats obtenus sont présentés en Tableau II. 1. La fraction simulée est la fraction atomique, car il n'est pas possible sur Thermo-Calc de calculer la fraction volumique. Ces résultats suivants permettent alors de vérifier les tendances de précipitation de la phase orthorhombique. Il est visible pour les alliages M (Annexe B.IV.), qu'à 800 °C, que les simulations prédisent la précipitation de la phase δ -Nb₃Al. Or, expérimentalement, après vieillissement à 800 °C, cette phase n'a pas été observée dans les alliages M-0Si et M-1Si. Alors, pour comparer les résultats, d'autres simulations ont été effectuées sur la précipitation de la phase orthorhombique à 800 °C, en excluant la précipitation de δ -Nb₃Al.

Tableau II. 1. : Fraction volumique de phase O-Ti₂AlNb dans les alliages vieillis 800 °C/ 168 h, comparaison avec les simulations thermodynamiques

		% _{vol} O-Ti ₂ AlNb (Expérimental)	% _{at} O-Ti ₂ AlNb (Simulation)	% _{at} O-Ti ₂ AlNb (Simulation - sans δ -Nb ₃ Al)
B (Nb/Ti=1)	0Si	40%	27%	27%
	1Si	44%	30%	30%
C (Nb/Ti=0,8)	0Si	39%	31%	31%
	1Si	43%	35%	35%
D (Nb/Ti=0,6)	0Si	35%	36%	36%
	1Si	38%	38%	38%
M (Nb/Ti=1,3)	0Si	47%	33%	50%
	1Si	49%	31%	55%

Les Figures II. 22-a et II. 22-b ont été tracées à partir des données du tableau précédent.

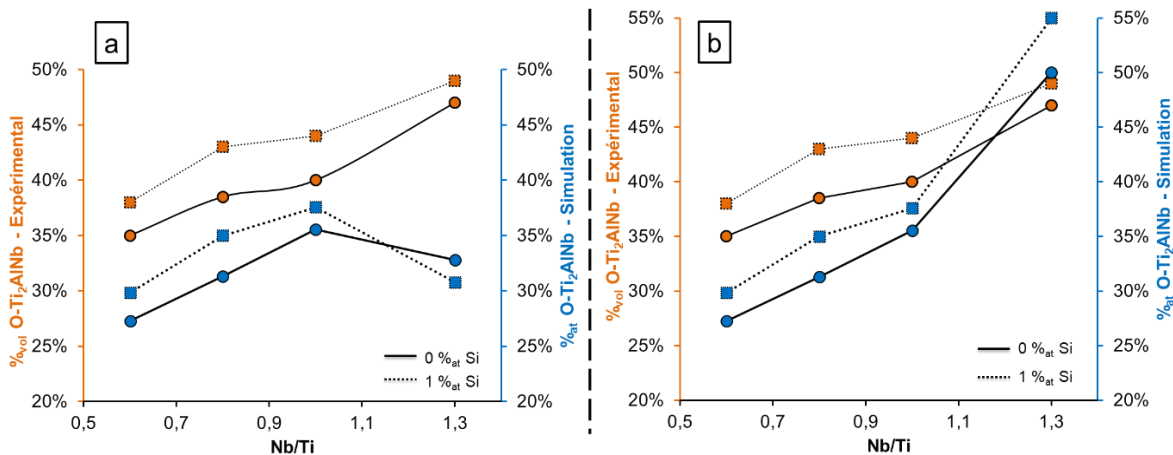


Figure II. 22 : Evolution de la fraction volumique expérimentale et fraction atomique simulée de la phase O-Ti₂AlNb en fonction du rapport Nb/Ti à 800 °C : a) Avec précipitation de δ -Nb₃Al et b) Sans δ -Nb₃Al

La Figure II. 22-a représente l'évolution de la fraction volumique expérimentale de la phase O-Ti₂AlNb en fonction du rapport Nb/Ti (+Si). Il est observable que cette fraction augmente de façon continue avec le rapport Nb/Ti. La précipitation de la phase O-Ti₂AlNb à 800 °C est donc plus importante dans les alliages contenant plus de niobium. De plus, sur cette même figure, il est observable que la fraction volumique de phase orthorhombique est plus importante dans les alliages avec silicium que ceux sans. Ainsi, l'ajout de silicium entraîne une précipitation plus importante de phase O-Ti₂AlNb.

Sur la Figure II. 22-a apparaît également les fractions atomiques de phase O-Ti₂AlNb simulées. L'évolution de la fraction atomique est croissante jusqu'à Nb/Ti = 1, ce qui cohérent avec les résultats expérimentaux. Cependant, la fraction atomique décroît pour Nb/Ti = 1,3. Cela est dû, selon les simulations, à la précipitation de la phase δ-Nb₃Al, ce qui conduit à une incohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations. En revanche, sur la Figure II. 22-b, la fraction atomique évolue de façon croissante avec le rapport Nb/Ti, ce qui corrèle les résultats expérimentaux. On peut donc voir expérimentalement et par simulation que la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb à 800 °C est donc plus importante dans les alliages contenant plus de niobium. Les résultats des simulations montrent également que la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb est plus importante avec l'ajout de silicium.

Ainsi, la comparaison des résultats expérimentaux et des simulations permet de dire que les simulations rendent bien compte de l'influence de la composition chimique sur l'aspect quantitatif de la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb.

3.2.2. Précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

3.2.2.1. Aspect bibliographique

Chemin de précipitation [Banerjee1997]

Dans les alliages Ti-Al-Nb avec une haute teneur en niobium, supérieure à 11 %_{at}, la réaction $\beta_0 \rightarrow \beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ peut se produire lors d'un traitement de vieillissement. Il peut se produire alors soit une transformation massive conduisant à la formation de grains équiaxes de phase O-Ti₂AlNb, soit une précipitation de type Widmanstätten qui entraîne la formation de plaquettes de phase O-Ti₂AlNb proche d'une structure martensitique. Par analyse des relations groupes et sous-groupes entre les phases β (A2), β_0 (B2), α_2 (DO19) et O-Ti₂AlNb (Cmcm), Bendersky *et al.* [Bendersky1994] ont montré que plusieurs chemins de précipitation de la réaction $\beta/\beta_0 \rightarrow \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ sont possibles. Ces chemins sont illustrés en Figure II. 23 ci-dessous. Chaque transition est issue d'une modification de la structure par un ou toute combinaison des trois éléments suivants :

- une distorsion de réseau par cisaillement de la maille ;
- un déplacement de sites atomiques sans modification de la forme de la maille (shuffle) ;
- une mise en ordre chimique (changement dans l'occupation des sites atomiques).

La réduction ou augmentation de symétrie est indiquée par les flèches. L'indice de réduction de symétrie entre deux sous-groupes voisins est indiqué sur ces flèches. Ces indices donnent le nombre de variants de symétrie inférieure qui peuvent être générés lors de la transition. Les flèches inclinées indiquent les changements de symétries dus aux changements de nature displacive (cisaillement et/ou

shuffle). Les flèches verticales indiquent des variations de symétrie dues à des changements d'occupation du site atomique (mise en ordre chimique).

Les groupes d'espace $Cmcm$ (A20) et $Pmma$ (B19) peuvent être obtenus, par exemple, par un remaniement hétérogène des plans (110) de la phase mère cubique, ordonnée ou non. L'amplitude du déplacement (shuffle) est reflétée par les coordonnées de Wyckoff selon y : $4c$ (0, y , $1/4$) pour $Cmcm$ et $2e$ ($1/4$, $y1$, 0); $2f$ ($1/4$, $y2$, $1/2$) pour $Pmma$.

Pour des valeurs particulières de position de Wyckoff selon y , et/ou de paramètres de maille, une structure de plus haute symétrie peut être générée. Ainsi, la phase hexagonale $P6_3/mmc$ est formée à partir de la forme désordonnée $Cmcm$ lorsque le rapport entre les paramètres de maille b_0/a_0 atteint la valeur $\sqrt{3}$. Une augmentation de symétrie semblable, i.e. variation des positions de Wyckoff, n'est pas possible pour l'orthorhombique $Pmma$ (B19) à cause de l'ordre chimique hérité de la structure B2. La structure DO19 est obtenue par mise en ordre de l'aluminium de la phase A3. Il peut alors s'agir d'une phase intermédiaire métastable. On peut noter que le chemin reliant les trois phases désordonnées A2, A20 et A3 est tout à fait analogue à ce qui est observé dans les alliages de titane β -métastables où, en fonction de la composition chimique de la phase mère, le cisaillement de la transformation martensitique conduit à une martensite α'' orthorhombique s'il est incomplet ou une martensite α' hexagonale s'il est complet [Morniroli1972].

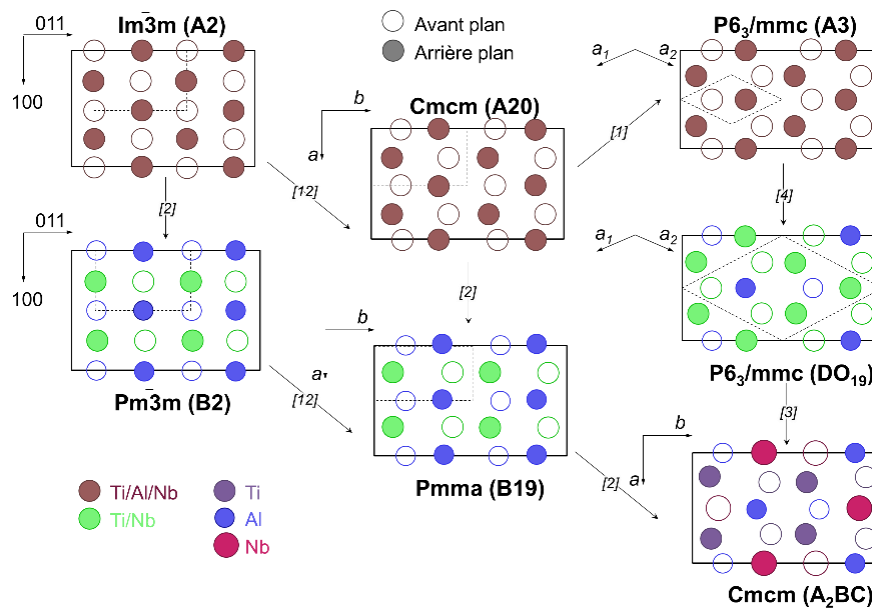


Figure II. 23 : Chemins de précipitation β -A2 \rightarrow O-Ti₂AlNb [Bendersky1994]

La structure avec le moins de symétrie, la phase O-Ti₂AlNb, présente un groupe d'espace $Cmcm$ et une répartition des trois éléments chimiques sur trois sous-réseaux différents repérés par les positions de Wyckoff $4c1$, $4c2$ et $8g$. La phase orthorhombique peut être obtenue par mise en ordre du niobium et titane, soit de la phase $Pmma$ (B19), soit à partir d'une structure $P6_3/mmc$ (DO19). Dans un alliage monophasé O-Ti₂AlNb ces différents chemins conduisent à des microstructures différentes qui se distinguent par l'organisation et la nature des interfaces séparant les différents variants cristallographiques. En analysant les interfaces dans les précipités, on pourrait éventuellement voir s'ils sont le résultat de la coalescence de plusieurs précipités ou d'une seule croissance. Cette étude des interfaces nous donnerait des indications quant à la coalescence et croissances des précipités.

Relation d'orientation

Dans les systèmes cohérents, les précipités et la matrice sont sur un même réseau. C'est le cas pour la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans la matrice cubique centrée. Les relations d'orientation entre les deux phases sont :

$$(001)_O // (110)_{\beta/\beta_0} \quad \text{et} \quad [110]_O // [1-11]_{\beta/\beta_0}$$

La relation entre ces deux mailles est alors illustrée ci-dessous en Figure II. 24.

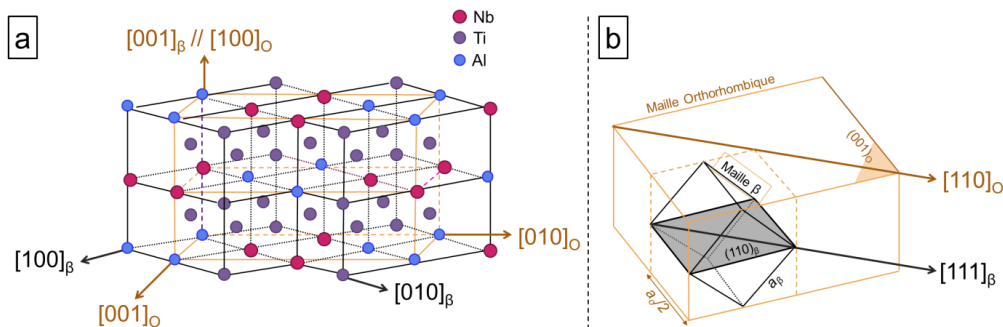


Figure II. 24 : Relation d'orientation entre les phases O-Ti₂AlNb et β/β₀ [Settefrati2012]

A partir de ces relations, il est possible d'exprimer les paramètres de la maille orthorhombique à partir du paramètre de la phase β. Nous obtenons alors les relations suivantes :

$$a_O = 2 a_\beta \quad b_O = 2 a_\beta \sqrt{2} \quad c_O = a_\beta \sqrt{2} \quad \text{Equation II. 1}$$

A partir de ces trois relations, il est possible d'apprécier les éventuelles distorsions induites par le changement de phase. Ainsi, le rapport b_O/a_O permet d'évaluer un cisaillement qu'aurait subi la maille. En l'absence de distorsion par rapport à la phase mère cubique ce rapport vaut $\sqrt{2}$. Pour atteindre la symétrie hexagonale A3, ce rapport devrait atteindre $\sqrt{3}$.

On peut s'attendre à un écart paramétrique entre précipités et matrice dans notre système. Or, une différence de paramètre cristallin entre précipité et matrice entraîne l'apparition d'une énergie élastique. L'énergie d'interface n'est alors plus la seule force motrice du système lors de la coalescence. Durant celle-ci, ces systèmes cohérents minimisent à la fois l'énergie interfaciale mais aussi l'énergie élastique. Cette énergie élastique est en général anisotrope suivant la structure du réseau considéré, ce qui influence l'évolution de la morphologie du précipité au cours sa formation. Ainsi, pour le cas de la croissance de la phase O-Ti₂AlNb, l'énergie élastique est probablement minimisée par la formation de plaquettes qui grandissent selon les interfaces non cohérentes.

Il a été vu dans l'état de l'art (Chapitre I. 2.3.2.), que les précipités de phase orthorhombique peuvent être sous forme de grains équiaxes. Mais pour des hautes teneurs en niobium comme c'est le cas ici, la forme des précipités est plutôt en plaquette. Cette forme est qualifiée de précipitation de figure de Widmanstätten en hommage au minéralogiste du même nom qui en découvrit le premier exemple dans une météorite ferreuse [Vanderesse2008]. Ce type de précipitation existe dans les alliages de titane avec la précipitation de la phase hexagonale compacte α dans une matrice cubique centrée β-Ti [Vanderesse2008][Settefrati2012]. Les plaquettes peuvent être groupées en plaquettes parallèles entre elles. La structure est dite en colonie. Selon l'importance des colonies et la complexité de leur enchevêtrement, la microstructure est dite en plaquettes parallèles : colonies larges, peu d'enchevêtrements ; ou en vannerie : colonies fines, enchevêtrements nombreux. Dans nos alliages, la finesse des précipités et leur enchevêtrement s'approche plus d'une microstructure en vannerie.

3.2.2.2. Morphologie 3D

Il a été vu précédemment que la germination et la croissance des précipités O-Ti₂AlNb étaient semblables à une précipitation de Widmanstätten telle que la précipitation de la phase hexagonale α dans une matrice de β -Ti. La précipitation de Widmanstätten conduit à des précipités sous forme de plaquette.

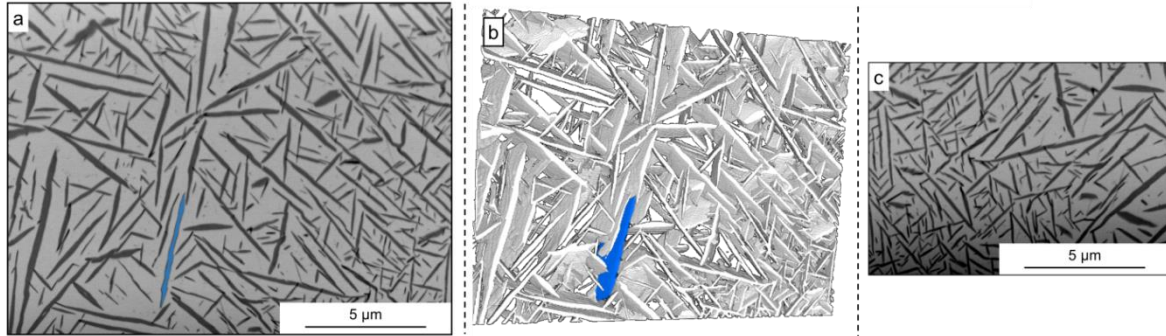


Figure II. 25 : Reconstruction FIB-3D de B-1Si traité 900 °C/4 h
a et c) micrographie MEB-BSE et b) reconstruction 3D

L'alliage B-1Si, recuit 900 °C/4 h, a été étudié par FIB-3D, pour s'assurer entre autres de la morphologie de nos précipités. Cette expérience a également pour objectif de confronter la fraction volumique 2D mesurée par analyse d'image et celle réelle mesurée par reconstruction 3D. La Figure II. 25 ci-dessous illustre alors en a) la micrographie MEB-BSE en 2D de l'alliage étudié. Et en b) sa reconstruction 3D après étude MEB-FIB. La lamelle bleue est mise en valeur pour pouvoir se repérer entre 2D et projection 3D.

Concernant la morphologie des précipités, chaque lamelle dans la micrographie 2D correspond à une plaquette dans le volume de la morphologie 3D. La plaquette surlignée en bleu sert de point de repère. Les fractions volumiques et surfaciques sont mesurées par analyse d'image. Les résultats sont exposés en Tableau II. 2. Ils présentent les proportions de phase O-Ti₂AlNb dans B-1Si recuit 900 °C/4 h pour une seule image MEB-BSE, 10 et 100 images, ainsi que la fraction volumique mesurée pour deux reconstitutions 3D contenant 100 images chacune dans deux endroits de l'échantillon (Figures II. 26-a et II. 26-c).

Tableau II. 2 : Evolution de la fraction de phase O-Ti₂AlNb selon les conditions de mesures

	Proportion O-Ti ₂ AlNb
1 image	37,56 % _{surf}
10 images	39,63 % _{surf}
100 images	39,81 % _{surf}
3D zone (a)	39,59 % _{vol}
3D zone (c)	40,02 % _{vol}

La mesure surfacique d'une seule image présente un écart de plus de 2 %_{vol} avec la mesure volumique réelle. La moyenne sur 10 images présente des résultats beaucoup plus proches. En effet, il y a un écart de 0,2 %_{surf} entre 10 images et la fraction volumique que la zone (a). Cet écart est de 0,5 %_{vol} avec la zone (c), où les précipités sont plus rapprochés. Cette différence étant inférieure à 1 %_{surf} reste donc acceptable. Alors, en faisant seulement une dizaine de micrographies MEB-BSE,

la moyenne des fractions surfaciques mesurées est donc suffisamment proche de la fraction volumique « réelle » du matériau. Il est donc possible dans notre étude d'assimiler la fraction surfacique aux fractions volumiques grâce à la morphologie plaquettaire des précipités de phase orthorhombique.

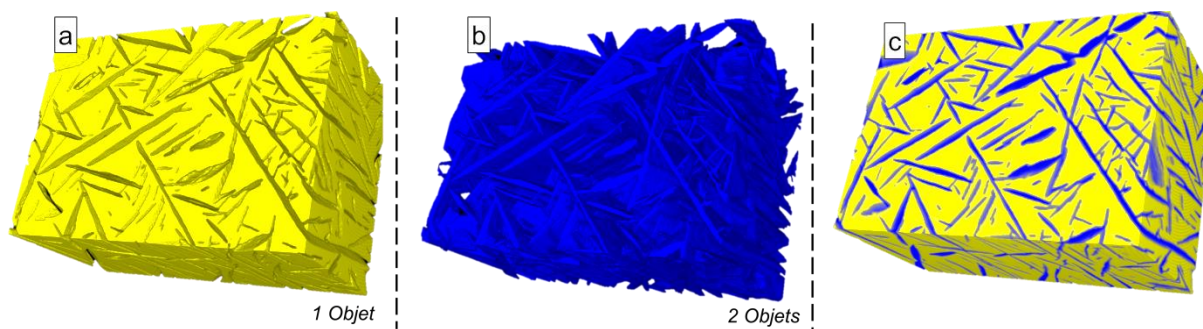


Figure II. 26 : Reconstitution 3D 300 images a) phase β , b) Phase O-Ti₂AlNb, c) Phase β + O-Ti₂AlNb

De plus, les coupes 2D de la phase O-Ti₂AlNb présentées au paragraphe précédent laissent à penser que les plaquettes de précipité sont continues : chaque plaquette ne semble pas être isolée par de la matrice β/β_0 . Pour vérifier cela, plusieurs reconstitutions 3D ont été réalisées. La Figure II. 26-a présente sur une zone de 300 images, soit une profondeur de 3 μm de la matrice cubique centrée β/β_0 . La Figure II. 26-b illustre, quant à elle, les précipités de phase O-Ti₂AlNb sur cette même zone. Et la Figure II. 26-c, représente la reconstruction globale de la microstructure de cette zone.

Sur cet exemple, l'analyse d'image a été utilisée pour compter le nombre d'objets présents. C'est-à-dire, pour la phase β/β_0 isolée, le logiciel va connecter les structures pour former l'objet et compter combien d'objets sont présents. Dans le cas de la Figure II. 26-a, seul un objet est dénombré. Cela signifie que dans cet exemple la phase β/β_0 est continue. Pour la phase O-Ti₂AlNb, le logiciel compte deux objets. Cela signifie que dans cette zone les plaquettes de précipités sont globalement continues sur deux endroits. Cependant, il s'agit uniquement d'une zone de l'échantillon. Alors, ces deux objets peuvent tout à fait se rejoindre dans une autre zone de l'échantillon. Cette expérience a été reproduite dix fois sur plusieurs zones de l'échantillon pour couvrir un maximum de volume. Dans tous les cas la phase β/β_0 est continue. Pour la phase O-Ti₂AlNb, elle se découpe entre un et trois objets. Cela prouve également que les plaquettes de précipité sont continues.

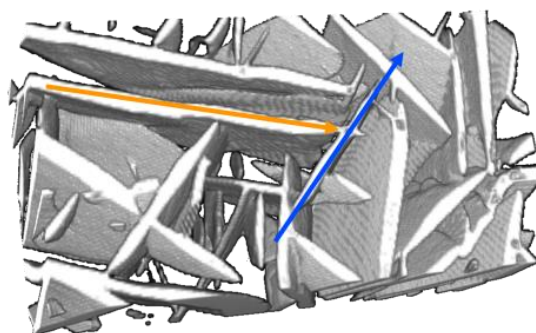


Figure II. 27 : FIB3D – Intersection de deux précipités

Enfin, la Figure II. 27 met en évidence qu'à l'intersection de deux précipités, seul un des deux est continu (\rightarrow) alors que l'autre s'arrête à l'intersection (\rightarrow). Cela indique que durant la croissance des précipités, quand deux plaquettes se rejoignent, seule l'une continue de croître. Il y a ainsi une sélection d'un des variants par rapport à l'autre.

3.2.2.3. Relations d'orientation β et O-Ti₂AlNb

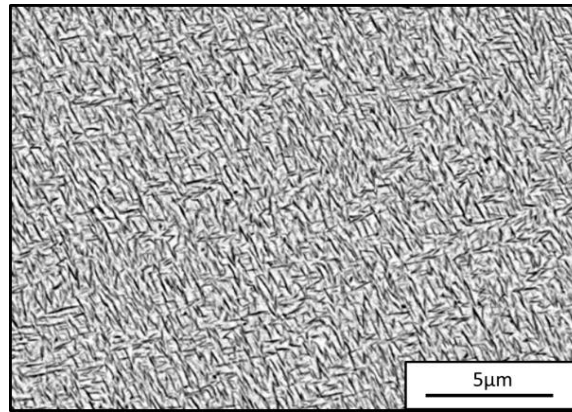


Figure II. 28 : Micrographie MEB-BSE de l'alliage B-1Si traité 900 °C/2 h

Il a été vu qu'il existait une relation d'orientation entre les précipités O-Ti₂AlNb et la matrice β/β_0 . Une étude au microscope électronique en transmission a donc été effectuée pour confirmer d'une part la présence de phase orthorhombique et d'autre part les relations d'orientation existant entre le précipité et la matrice. Pour cela, l'étude a été réalisée sur l'alliage B-1Si traité à 900 °C/2 h + TH dont la micrographie MEB-BSE est présentée ci-après (Figure II. 28).

Observations selon la direction $[001]_\beta$

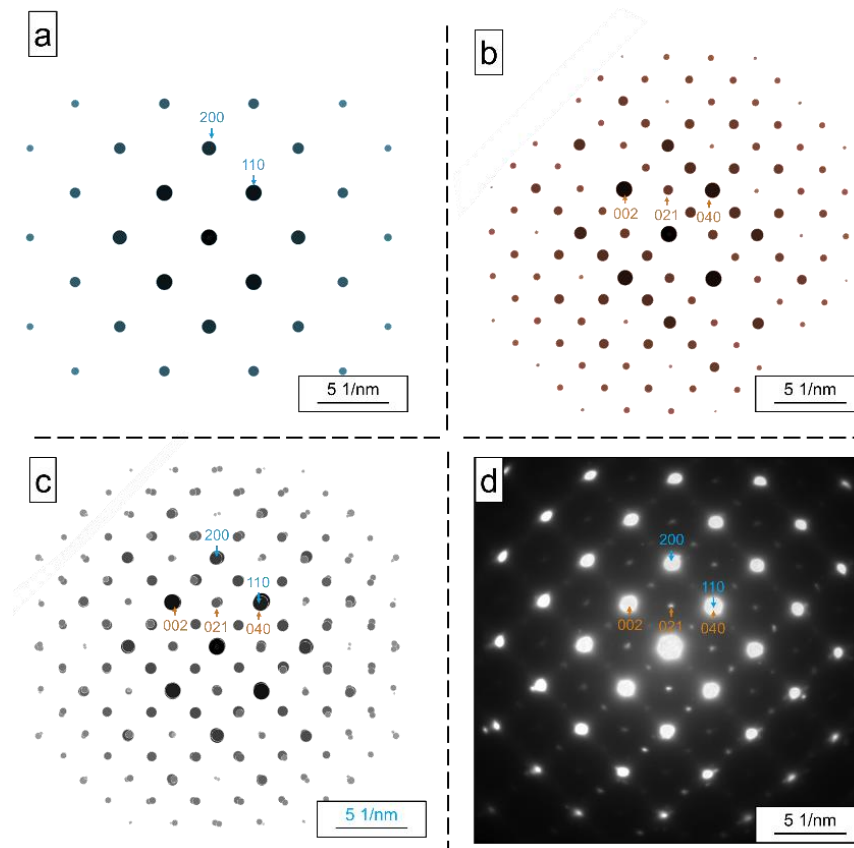


Figure II. 29 : Simulation JEMS des clichés de diffraction a) phase β selon l'axe de zone $[001]_\beta$, b) phase O-Ti₂AlNb selon l'axe $[100]_o$, c) superposition des deux simulations et d) cliché expérimental observé dans l'alliage B-1Si traité 900 °C/2 h

La littérature prévoit que l'axe de zone $[001]_{\beta}$ de la phase β doit être parallèle à l'axe de zone $[100]_{\text{O}}$ de la phase orthorhombique. La Figure II. 29 présente les différents clichés de diffraction expérimentaux et simulés des deux phases. Les Figures II. 29-a et II.29-b sont respectivement les clichés de diffraction simulés des axes de zone $[001]_{\beta}$ et $[100]_{\text{O}}$. En Figures II. 29-c et II. 29-d, sont présentés les clichés respectivement simulé et expérimental. La coïncidence entre les deux axes de zone et entre les taches 040 de phase O-Ti₂AlNb et 110 de la phase β confirme la relation d'orientation $[001]_{\beta} // [100]_{\text{O}}$ et $(010)_{\text{O}} // (1-10)_{\beta}$ en accord avec la Figure II. 24.

Observations selon la direction $[110]_{\beta}$

La relation d'orientation $[001]_{\text{O}} // [011]_{\beta/\beta\text{O}}$ est également vérifiée expérimentalement (Figure II. 34-c). Cet axe sera utilisé ultérieurement pour déterminer les désorientations possibles. De plus, ces caractérisations au MET ont permis de confirmer que les précipités formés dans l'alliage sont bien de la phase O-Ti₂AlNb.

Observations selon $[111]_{\beta/\beta\text{O}}$

La Figure II. 30 présente la relation d'orientation $[110]_{\text{O}} // [111]_{\beta/\beta\text{O}}$. Il s'agit de la même image que la Figure II. 31-a(2), à plus fort grossissement, pour mieux illustrer toutes les taches de diffraction appartenant à la phase β et les nombreuses taches de plus faible intensité dues aux différents variants de précipités de phase O-Ti₂AlNb.

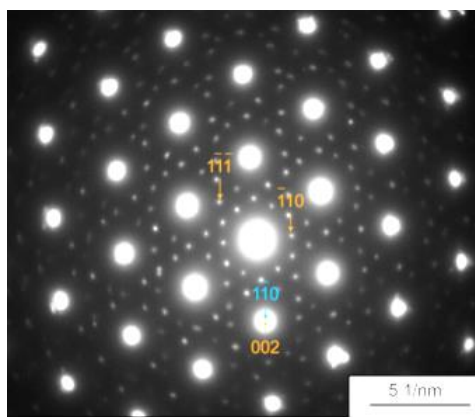


Figure II. 30 : Cliché de diffraction selon $[111]_{\beta/\beta\text{O}}$ et $[110]_{\text{O}}$

La Figure II. 31 représente le travail au microscope électronique en transmission sur l'alliage B-0Si vieilli 800 °C/168 h. Une image en champ clair a été prise où on distingue de nombreux précipités de phase O-Ti₂AlNb dans la matrice β . Des images en champ noir ont été réalisées afin d'identifier les différents variants de phase O-Ti₂AlNb qui diffractent lorsque l'échantillon est observé selon cette direction (Figures II. 31-b(1), II. 31-c(1) et II. 31-d(1)). Pour chacun des variants identifiés, nous avons également enregistré un cliché de diffraction en mode microdiffraction afin d'établir une corrélation entre morphologie de la particule et orientation du réseau orthorhombique (Figures II. 31-b(2), II. 31-c(2) et II. 31-d(2)).

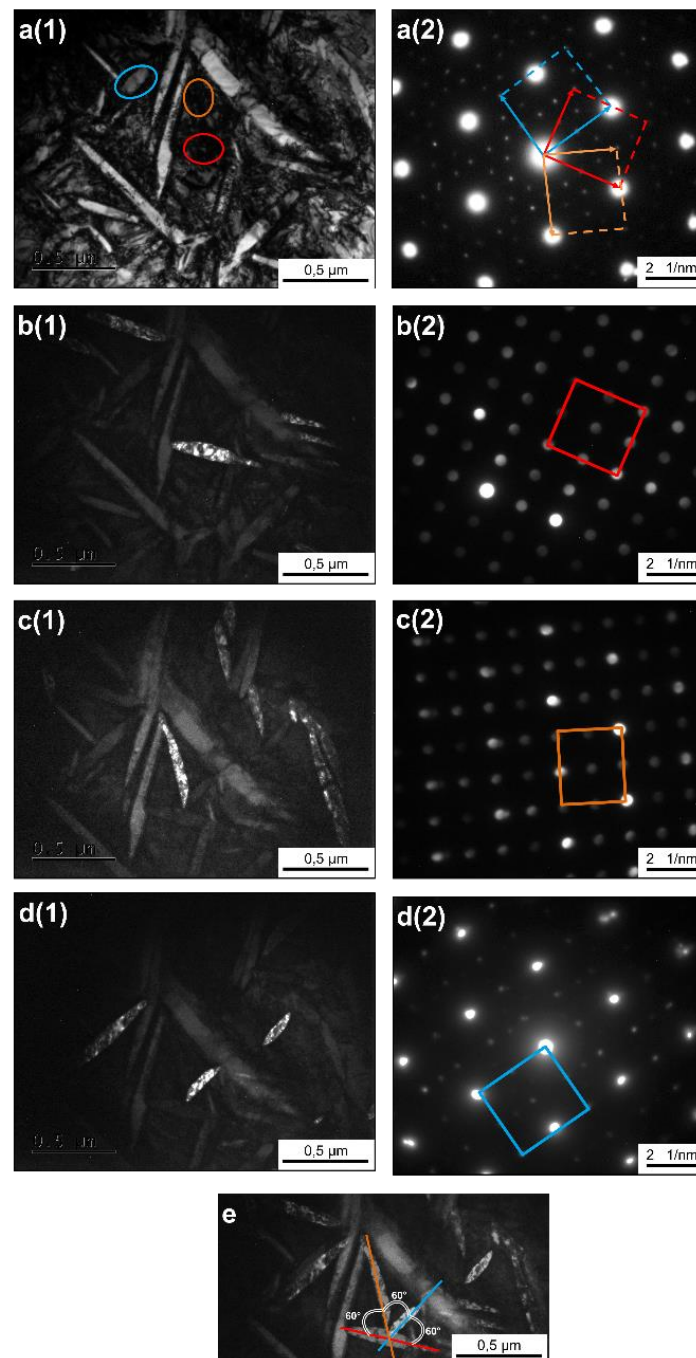


Figure II. 31 : B-0Si vieilli 800 °C/168 h. a) image champ clair de la matrice + précipité (1), cliché de diffraction selon l'axe de zone $[110]_o$ (2), illustrant la relation $(001)_o // (011)_\beta$ et $[110]_o // [111]_\beta$. b) image champs sombre du variant 1 (1), cliché de diffraction associé (2) c) image champs sombre du variant 2 (1), cliché de diffraction associé (2). d) image champs sombre du variant 3 (1), cliché de diffraction associé (2) e) image champs sombre : reconstruction des trois variants

L'utilisation de ces clichés de diffraction a permis de remonter aux distances inter-réticulaires des deux phases pour différentes familles de plans. Ainsi, il a été possible de remonter au paramètre de maille de la phase β avec $a_\beta = 0,323$ nm et de la phase orthorhombique :

- $a_o = 0,600$ nm
- $b_o = 0,944$ nm
- $c_o = 0,459$ nm

Ces valeurs sont très proches de celle de la littérature [Banerjee1997], de $a = 0,610$ nm, $b = 0,956$ nm et $c = 0,466$ nm. Issues de clichés de diffraction électronique, ces valeurs ne sont toutefois pas précises dans l'absolu, mais permettent d'apprécier les écarts paramétriques avec la matrice. A partir des relations entre les paramètres de maille des deux phases, on peut évaluer les écarts paramétriques suivant les trois directions principales du réseau orthorhombique.

$$\text{Selon } [100]_O : \frac{a_O - 2 a_\beta}{2 a_\beta} \approx -7 \%$$

$$\text{Selon } [010]_O : \frac{b_O - 2 a_\beta \sqrt{2}}{2 a_\beta \sqrt{2}} \approx +3,4 \%$$

$$\text{Selon } [001]_O : \frac{c_O - a_\beta \sqrt{2}}{a_\beta \sqrt{2}} \approx +0,5 \%$$

Ces écarts varient considérablement d'une direction à l'autre ce qui est en accord avec la morphologie des précipités.

Enfin, la reconstruction des trois variants en image champs sombre, Figure II. 31-e, montre que ces plaquettes se développent selon la direction $[110]_{\beta/\beta_0}$ et sont écartées les unes des autres d'un angle de 60° . A partir des images en champ noir et des clichés de diffraction, nous avons pu relier les directions cristallines à la morphologie de ces précipités. Ainsi, les plaquettes se développent dans les plans de type $(1-10)_O$ et selon la direction $[001]_O$ comme résumé sur le schéma Figure II. 32.

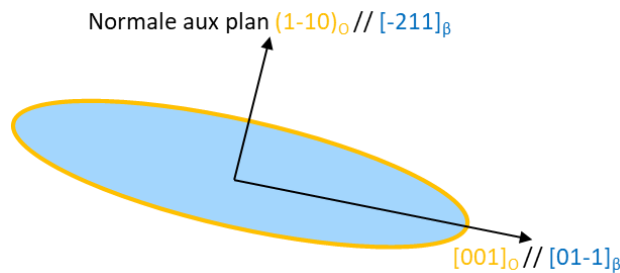


Figure II. 32 : Schéma de croissance des plaquettes de la phase O-Ti₂AlNb

De même, lorsque ces précipités sont observés selon la direction $[110]_\beta$, la corrélation entre image et diffraction permet de retrouver cette coïncidence entre épaisseur des plaquettes et normale au plan (110) de la phase orthorhombique Figure II. 33.

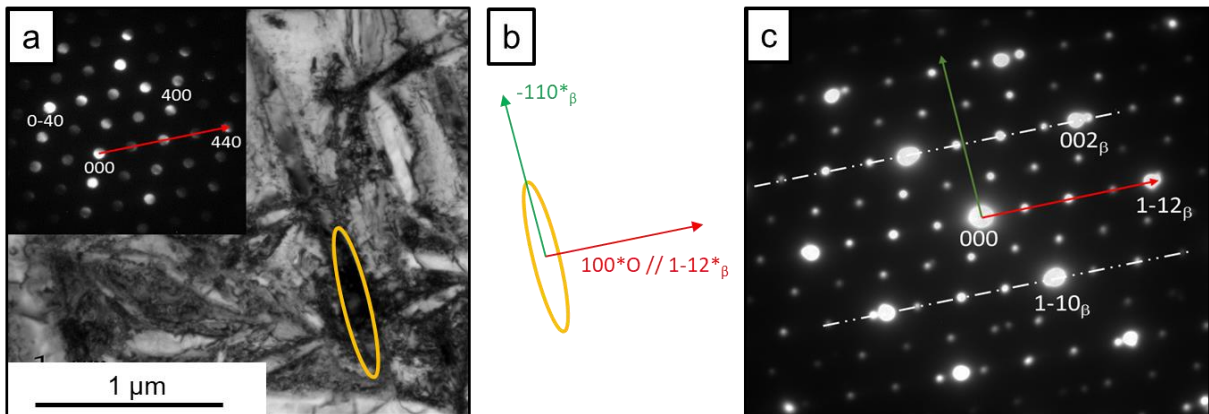


Figure II. 33 : a) Image champs claire et cliché de microdiffraction associé à la plaquette orange, b) schéma d'orientation de la plaquette orange et c) cliché de diffraction de l'alliage B-0Si vieilli $900^\circ\text{C}/2$ h selon l'axe de zone $[011]_\beta$

On constate sur le cliché de la Figure II. 33-c que les relations d'orientation ne sont pas vérifiées rigoureusement, mais que le réseau orthorhombique subit une légère rotation de quelques degrés autour de l'axe $[001]_O$. Les taches de diffraction 400_O et 002_β ne sont plus parfaitement alignées. En revanche, cette rotation conduit à un alignement de toutes les rangées de taches des deux réseaux symbolisé sur la figure par les tirets blanc. Cet alignement des rangées parallèles aux directions $1-12^*_\beta$ et 440^*_O permet d'annuler l'écart paramétrique entre les deux structures dans la direction perpendiculaire (\rightarrow). Ainsi, dans cette direction, le développement du précipité ne conduit à aucun champ de déformation élastique. Cette direction ne correspond pas à une direction simple du réseau orthorhombique, mais coïncide avec la direction $[-111]_\beta$. La correspondance avec l'image en champ clair montre que cette direction correspond bien à l'axe selon lequel les plaquettes se développent.

L'alliage B-0-Si traité 900 °C/168 h présente donc bien la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. Cette identification par microscopie en transmission a également été effectuée pour les alliages A, qui confirme la présence de phase O-Ti₂AlNb orientée dans la matrice β/β_0 . Les différentes relations mises en évidence permettent de remonter aux différents variants de la phase O-Ti₂AlNb.

Différents variants et désorientation

Après avoir considéré les relations d'orientation, il s'agit ici de dénombrer les variants d'orientation engendrés par l'abaissement de symétrie entre les deux phases. La Figure II. 34 représente la projection stéréographique des éléments de symétrie de la phase O-Ti₂AlNb (Figure II. 34-a) et β (Figure II. 34-b) selon les directions $[100]_O$ et $[001]_{\beta/\beta_0}$ afin de respecter les relations d'orientation. La multiplicité du groupe ponctuel $m\bar{3}m$ de la phase β est de 48 alors que celle du groupe ponctuel de la phase orthorhombique mmm est de huit. On peut donc s'attendre à avoir $48/8 = 6$ variants d'orientation. Ceux-ci peuvent se déduire simplement en considérant que chaque axe 2 de la phase O-Ti₂AlNb est unique alors que les six axes 2 du cube sont tous équivalents. Ainsi, l'axe $[001]_O$ parallèle à une direction $\langle 110 \rangle_\beta$ conduit à six orientations potentielles. D'après les relations d'orientation, un deuxième axe 2 de la structure orthorhombique, en l'occurrence la direction $[100]_O$ doit être parallèle à un axe 4 de la phase β . Or chaque axe 2 du cube n'est orthogonal qu'à un seul axe 4. Chacune des six orientations potentielles devrait donc être unique.

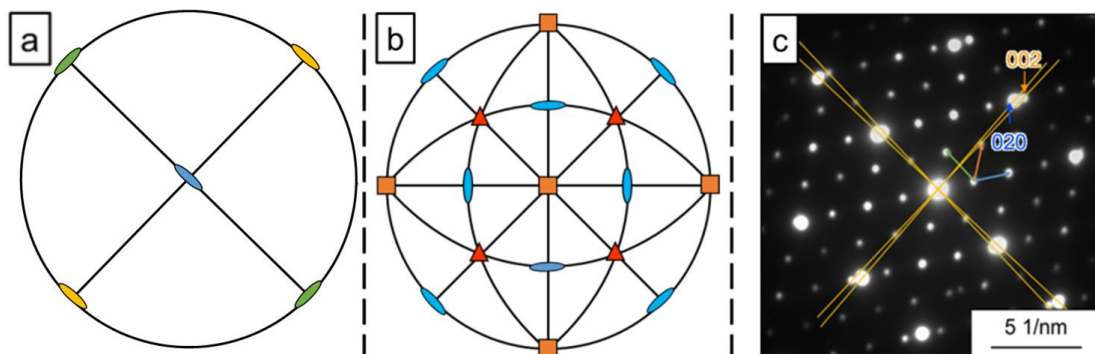


Figure II. 34 : Projection stéréographique a) de la phase O-Ti₂AlNb selon $[100]_O$ b) β selon $[001]_{\beta/\beta_0}$ c) cliché de diffraction de l'alliage B-0Si vieilli 800 °C/168 h selon l'axe de zone $[011]_\beta$

Toutefois, nous avons vu qu'il existe une légère désorientation entre les deux réseaux afin de minimiser les écarts paramétriques entre les deux structures et donc l'énergie élastique. Ceci se traduit par une légère rotation autour de l'axe $[001]_O$ de façon à amener l'un des deux pôles 110_O parallèle à une des deux directions de type $\langle 112 \rangle_\beta$ comme illustré Figure II. 34-c. La désorientation conduit à

un dédoublement de chaque variant. Nous avons donc finalement deux possibilités pour chacune des six orientations potentielles, ce qui nous amène à distinguer deux familles de six variants soit douze au total. La déclinaison de ces douze variants est présentée en Tableau II. 3.

Tableau II. 3 : Différents variants et projections stéréographiques de la phase O-Ti₂AlNb

Variant	Projection
$[100]_O // [001]_{\beta/\beta_0}$ & $[001]_O // [110]_{\beta/\beta_0}$	
$[100]_O // [001]_{\beta/\beta_0}$ & $[001]_O // [1-10]_{\beta/\beta_0}$	
$[100]_O // [010]_{\beta/\beta_0}$ & $[001]_O // [101]_{\beta/\beta_0}$	
$[100]_O // [010]_{\beta/\beta_0}$ & $[001]_O // [10-1]_{\beta/\beta_0}$	
$[100]_O // [100]_{\beta/\beta_0}$ & $[001]_O // [011]_{\beta/\beta_0}$	
$[100]_O // [100]_{\beta/\beta_0}$ & $[001]_O // [01-1]_{\beta/\beta_0}$	

Finalement, par reconstruction 3D, il a donc été possible d'isoler onze des douze variants de la phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage B-1Si traité 900 °C/4 h, illustré dans la Figure II. 35 ci-dessous. Pour isoler les douze variants, il aurait probablement fallu travailler sur une image avec plus de profondeur car le douzième doit avoir une orientation proche du plan de coupe.

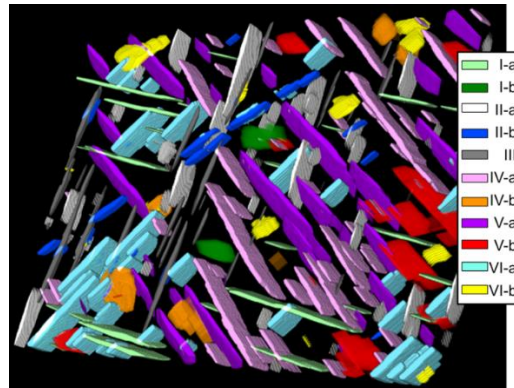


Figure II. 35 : Illustration 3D de 11 variants de la phase O-Ti₂AlNb dans B-1Si, traité 900 °C/4 h

Chaque variant a donc été identifié par rapport à un autre pour que l'écart de direction de croissance soit le plus faible possible. Ainsi, les six variants originaux ont été retrouvés.

3.3. Vieillessement 1000 °C/168 h

3.3.1. Microstructures observées au MEB-BSE

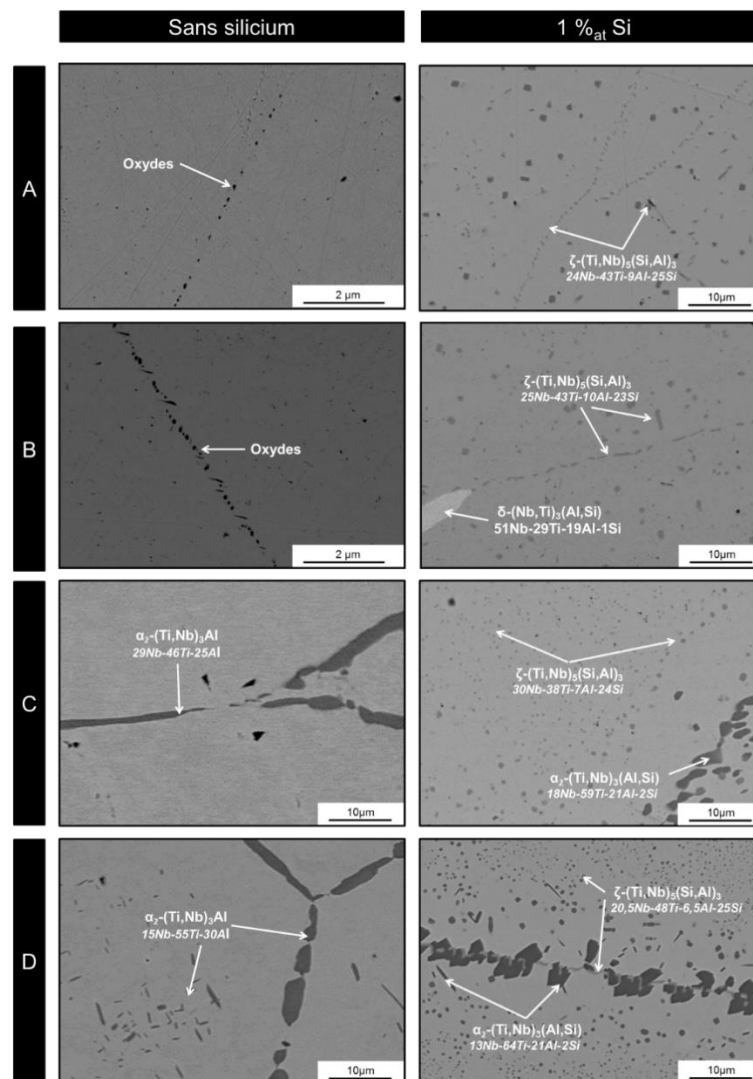


Figure II. 36 : Micrographies MEB-BSE des alliages A, B, C et D avec et sans silicium, vieillis à 1000 °C/168 h

Les alliages homogénéisés ont été vieillis à 1000 °C pendant une semaine (Figure II. 36). La phase orthorhombique n'est plus une phase stable à cette température. Cependant, d'autres phases se forment, tels que des siliciures et aluminures. Le Tableau II. 4 récapitule les phases présentes ainsi que leur localisation dans les alliages vieillis à 1000 °C/168 h.

Tableau II. 4 : Intermétalliques précipitant dans les alliages vieillis 1000 °C/168 h

		Sans silicium	1 % _{at} Si
A	Matrice	β -(Ti,Nb)	β -(Ti,Nb)
	Précipités	-	ζ -(Ti,Nb) ₅ (Si,Al) ₃
	Joints de grain	Oxyde Ti	ζ -(Ti,Nb) ₅ (Si,Al) ₃
B	Matrice	β -(Ti,Nb)	β -(Ti,Nb)
	Précipités	-	ζ -(Ti,Nb) ₅ (Si,Al) ₃
	Joints de grain	Oxyde Ti	ζ -(Ti,Nb) ₅ (Si,Al) ₃ δ -(Nb,Ti) ₃ (Al,Si)
C	Matrice	β -(Ti,Nb)	β -(Ti,Nb)
	Précipités	-	ζ -(Ti,Nb) ₅ (Si,Al) ₃
	Joints de grain	α_2 -(Ti,Nb) ₃ Al	α_2 -(Ti,Nb) ₃ Al
D	Matrice	β -(Ti,Nb)	β -(Ti,Nb)
	Précipités	α_2 -(Ti,Nb) ₃ Al	ζ -(Ti,Nb) ₅ (Si,Al) ₃ α_2 -(Ti,Nb) ₃ Al
	Joints de grain	α_2 -(Ti,Nb) ₃ Al	ζ -(Ti,Nb) ₅ (Si,Al) ₃ α_2 -(Ti,Nb) ₃ Al

Les vieillissements à 1000 °C pendant une semaine entraînent donc la précipitation de nouvelles phases, dont la localisation, la quantité et la composition varient selon la composition du matériau, comme vu en Tableau II. 4. Quel que soit l'alliage, les compositions avec silicium présentent une précipitation de la phase ζ -(Ti,Nb)₅(Si,Al)₃ intragranulaire.

Alliages A

Les alliages A présentent une légère oxydation aux joints de grain en formant des oxydes de titane pour l'alliage sans silicium. L'ajout du silicium permet d'éviter cette formation d'oxyde en formant un film continu aux joints de grains : le siliciure ζ -Ti₅Si₃, comme le montre la Figure II. 36. Ce siliciure précipite également dans la matrice, formant des précipités d'apparence sphérique d'un diamètre de l'ordre de 2 à 3 μ m.

Alliages B

Les alliages B sont semblables aux alliages A. Ils présentent une légère oxydation aux joints de grain en formant des oxydes de titane pour l'alliage sans silicium. Cependant, ponctuellement aux joints de grains, une seconde phase est observable. Cette phase est identifiée comme la phase δ -(Nb,Ti)₃(Al,Si). Elle n'est toutefois présente que sur une petite partie des joints de grain. Ces observations sont donc conformes aux simulations thermodynamiques (Figure II. 9), qui prévoient la précipitation d'une faible fraction de phase δ -Nb₃Al à 1000 °C.

Alliage C

L'étude de la microstructure de l'alliage C-1Si traité à 1000 °C révèle la présence de deux types de précipités : la phase ζ -Ti₅Si₃ sous forme de globules de 2-3 μ m dans la matrice, et la phase α_2 -Ti₃Al au niveau des joints de grains formant un film continu. Cette précipitation semble avoir consommé le titane disponible aux alentours, c'est pourquoi entre le joint de grain et le cœur du grain, une zone de déplétion de précipités ζ -Ti₅Si₃, est observée. La précipitation de la phase α_2 -Ti₃Al se produit également dans l'alliage C-0Si au joint de grains. Cette phase étant un intermétallique fragile [Sastry1977], sa présence aux joints de grain est nuisible pour la tenue mécanique. Il est également remarquable que la précipitation de la phase α_2 -Ti₃Al n'est pas prédite par les simulations thermodynamiques (Figure II. 14). Deux phénomènes peuvent expliquer cela. En effet, la base de données est une base maison encore incomplète. Elle a été construite à partir des données de Witusiewicz *et al* [Witusiewicz2009]. Or, cette base est construite pour les alliages à haute teneur en titane. Elle est beaucoup moins précise pour les hautes teneurs en niobium comme dans notre étude. Il se peut que les données manquent pour la phase α_2 -Ti₃Al. Sinon, la phase α_2 -Ti₃Al n'est pas une phase d'équilibre mais une phase intermédiaire. Or, les calculs Thermo-Calc par la méthode Calphad prédisent uniquement les microstructures d'équilibre. Ainsi, pour vérifier cette hypothèse, il faudrait soit traiter le matériau à des temps plus long, soit simuler les phénomènes de diffusion.

Alliages D

Les alliages D présentent des similarités avec les alliages C. En effet, sans silicium, l'alliage D-0Si présente une précipitation aux joints de grain et dans la matrice de la phase α_2 -Ti₃Al. Cette phase est présente sous forme de plaquettes dans la matrice, et tout le long du joint de grain. L'ajout du silicium entraîne une précipitation supplémentaire de la phase ζ -Ti₅Si₃ dans la matrice et dans le joint de grain. Une zone de déplétion de précipités entre le joint et la matrice est également observable. Il semble également que le titane ait diffusé aux joints de grains, entraînant ainsi la précipitation des siliciures et de l'aluminure.

Afin de confirmer l'identification des phases intermétalliques précipitantes, une étude au microscope en transmission et EBSD a été effectuée. Cependant, seuls les siliciures ont pu être analysés. En effet, les autres phases étant trop fragiles, la préparation de lame mince n'as pas été réalisable.

3.3.2. Précipitation des siliciures

L'identification des siliciures a été faite sur deux échantillons, tout d'abord sur l'alliage A-1Si vieilli à 1000 °C durant une semaine. L'étude EBSD a été faite sur l'échantillon B-1Si vieillis 1000 °C/168 h. La Figure II. 37 représente les différents clichés de diffraction possibles. Les Figures II. 37-a et II. 37-b représentent les clichés de diffraction respectifs de $[111]_{\beta/\beta_0}$ et $[0001]_{\zeta}$. En Figures II. 37-c et II. 37-d, les clichés simulés et expérimentaux de la relation d'orientation. Dans un premier temps, il est observable que le cliché simulé correspond au cliché expérimental. Alors, la Figure II. 37-d permet donc de vérifier la relation $[0001]_{\zeta} // [111]_{\beta/\beta_0}$. L'alliage A-1-Si vieilli 1000 °C/168 h présente donc bien une précipitation cohérente de la phase ζ -Ti₅Si₃. On retrouve donc les même résultats que dans la littérature [Paris2015][Hsu1995].

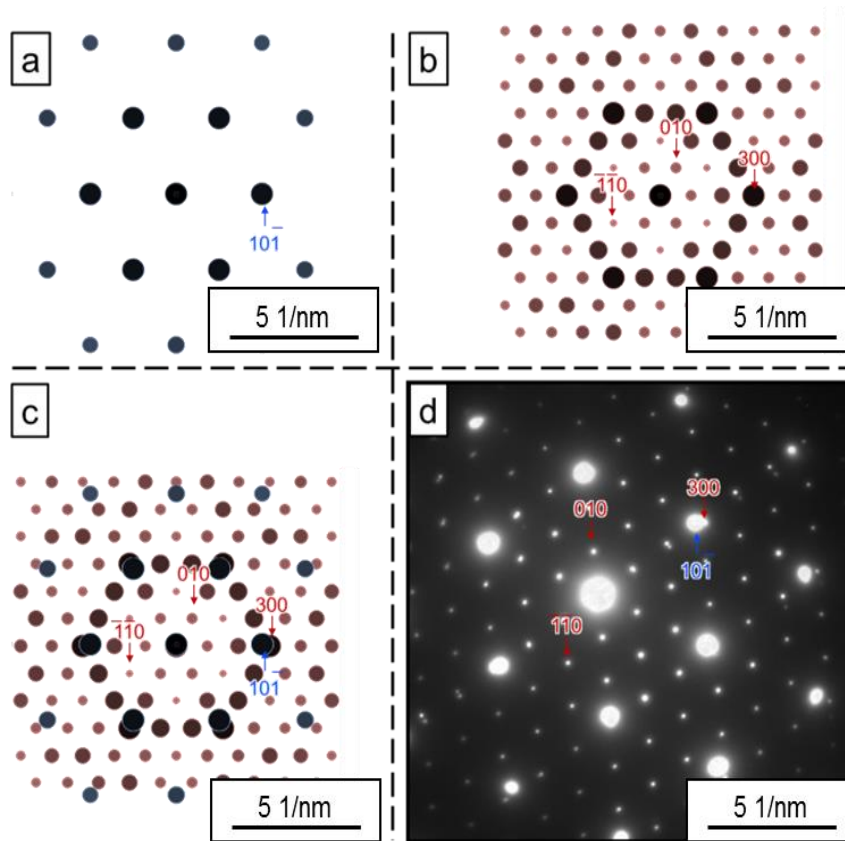


Figure II. 37 : Simulation JEMS des clichés de diffraction
 a) phase β selon l'axe de zone $[111]_{\beta/\beta_0}$, b) phase ζ - Ti_5Si_3 selon l'axe $[0001]_{\zeta}$, c) $[0001]_{\zeta} // [111]_{\beta/\beta_0}$ et d) cliché expérimental observé dans l'alliage A-1Si traité $1000\text{ }^\circ\text{C}/168\text{ h}$

Les différents variants possibles de cette phase ont été mis en évidence par EDBS dans l'alliage B-1Si vieilli à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durant une semaine. La Figure II. 38-a représente donc la cartographie d'inversion des pôles obtenue par EBSD. On peut déjà observer que les siliciures apparaissent sous quatre couleurs distinctes, et donc quatre orientations différentes dans un même grain de phase β . La précipitation de cette phase est donc bien cohérente et quatre variants d'orientation sont attendus. Les Figures II. 38-b et II. 38-c sont les figures de pôles respectives de la matrice β/β_0 et des précipités ζ - Ti_5Si_3 .

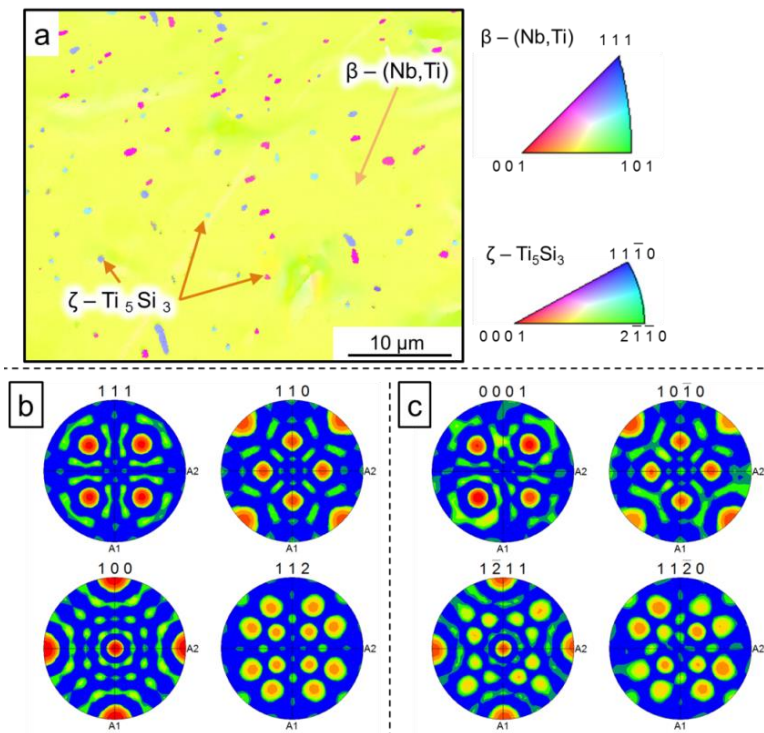


Figure II. 38: a) EBSD sur les siliciures ζ - Ti_5Si_3 et la matrice β/β_0 b) figure de pôle associée à la matrice et c) figure de pôle des siliciures

Dans un premier temps, en comparant les figures de pôles des deux phases, on peut remarquer que les quatre figures de pôle de β/β_0 présentent une grande similitude avec les quatre figures de pôle de $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$. Les pôles $[0001]_\zeta$ uniques pour chacun des variant de phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ coïncident remarquablement avec les quatre pôles $\{111\}$ de la phase β . Il en va de même pour les trois pôles $[10\text{-}10]_\zeta$ de chaque variant du siliciure et les six pôles $\{110\}$ de la matrice β . Ainsi, les quatre relations d'orientation peuvent être déduites :

$$[111]_{\beta/\beta_0} // [0001]_\zeta \quad | \quad [110]_{\beta/\beta_0} // [10\text{-}10]_\zeta \quad | \quad [100]_{\beta/\beta_0} // [1\text{-}211]_\zeta \quad | \quad [112]_{\beta/\beta_0} // [11\text{-}20]_\zeta$$

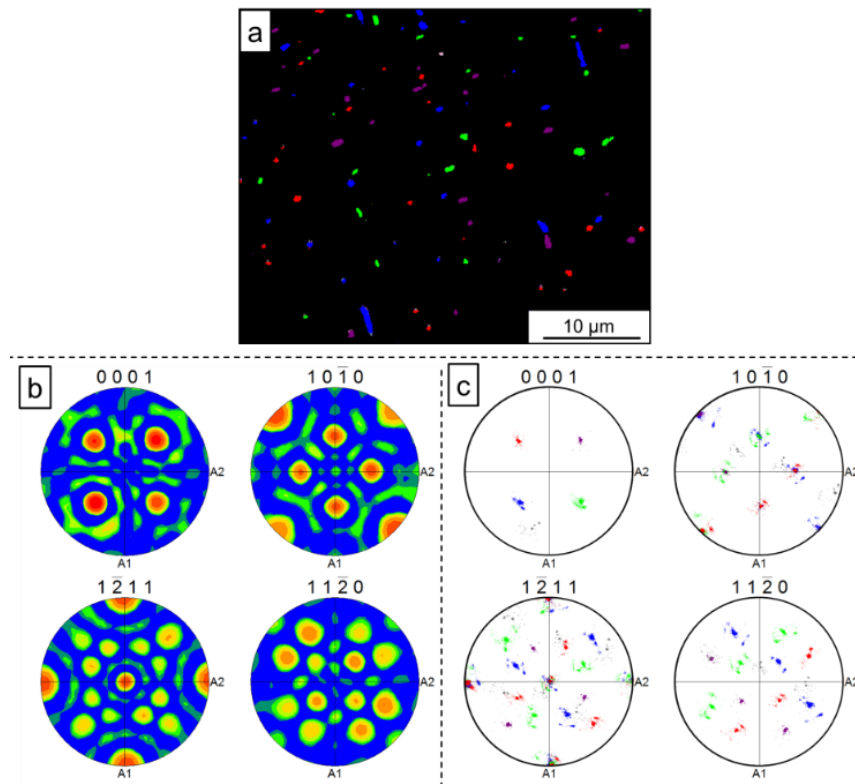


Figure II. 39 : a) EBSD sur les siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ b) figure de pôle associée et c) figure de pôle de chaque variant

Enfin, la reconstruction EBSD a été effectuée pour essayer de dénombrer les différents variants. Ainsi, la Figure II. 39-a représente la reconstruction de l'orientation de chacun des grains de siliciures. La Figure II. 39-b est la figure de pôle des siliciures. Et la Figure II. 39-c a pour but d'identifier chaque variant sur la figure de pôle.

La carte de pôle inversée permet de visualiser que les siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ précipitent selon quatre variants d'orientation possibles : rouge, bleu vert et violet. Ces quatre variants sont alors identifiables sur la Figure II. 39-c et contribuent tous les quatre à la figure de pôle générale.

Il y a donc quatre variants de la phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ quand celle-ci précipite dans une matrice β/β_0 . Ils correspondent aux plans diagonaux du cube et sont conformes à la littérature [Hsu1995] [Burgers1934].

4. Conclusions

Le but de cette partie de l'étude était de déterminer plus exhaustivement les nouvelles compositions à étudier. Celles-ci ont été choisies grâce aux simulations thermodynamiques sur le logiciel Thermo-Calc. Les compositions choisies ont ensuite été homogénéisées puis vieilles aux températures d'utilisation visées. C'est à partir de l'étude microstructurale des alliages vieillis qu'ont été choisies les compositions finales.

Comparaison simulations - expérimental

Les observations microstructurales présentent parfois des divergences avec les calculs thermodynamiques. La Figure II. 40 sert à illustrer les différences entre simulations et les résultats expérimentaux dans les alliages ne contenant pas de silicium.

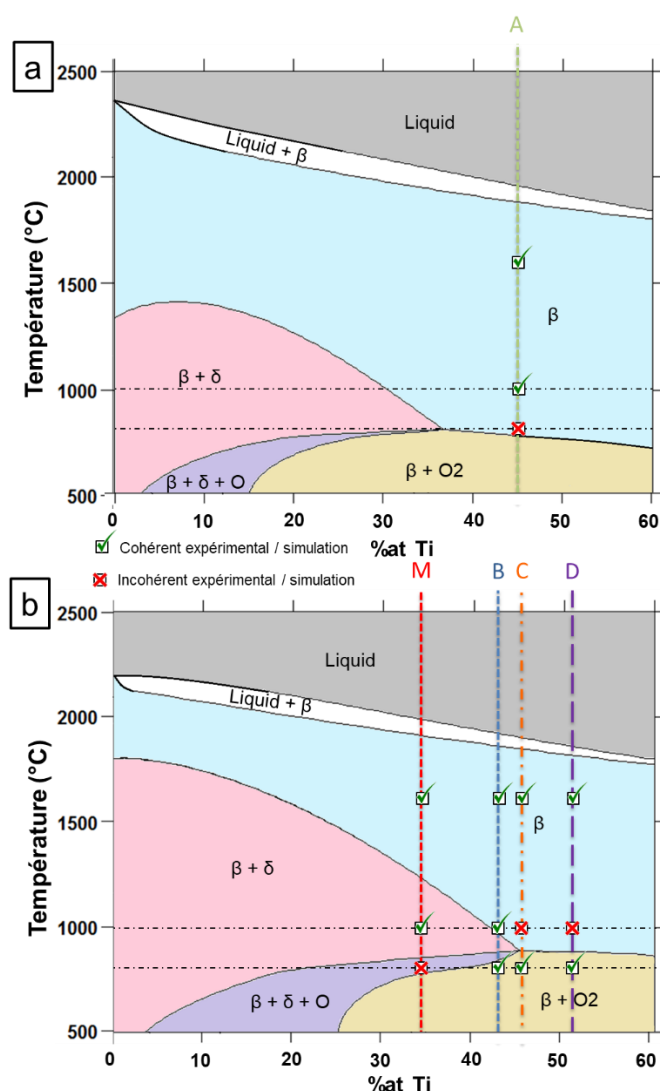


Figure II. 40 : Comparaison expérimentale et simulations thermodynamique des alliages sans silicium a) 10 %_{at} Al et b) 15 %_{at} Al

Les alliages bruts ont tout d'abord été homogénéisés à 1400 °C/12 h + 1600 °C/12 h. Il a été vu que tous les alliages, dopés ou non au silicium, présentent à cette température une microstructure monophasés β/β_0 . Cela est cohérent avec les calculs Thermo-Calc qui prédisent

également qu'à 1600 °C, les alliages sont monophasés β/β_0 . Concernant l'alliage A-0Si, le vieillissement à 1000 °C/168 h a bien entraîné une microstructure monophasée β/β_0 . Cependant, contrairement aux prévisions, après traitement à 800 °C/168 h, la microstructure est biphasée $\beta/\beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. Le domaine de précipitation de la phase orthorhombique en température est ici sous-évalué par les calculs thermodynamiques. Pour l'alliage M-0Si, les prédictions sont cohérentes avec l'expérience après traitement d'homogénéisation et vieillissement à 1000 °C. Cependant, le vieillissement à 800 °C/168 h, n'a pas engendré la formation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, l'alliage étant biphasé $\beta/\beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. Dans cette situation, il semble que le domaine $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ soit également sous-évalué en température par les calculs.

Les microstructures obtenues après tous les traitements thermiques dans l'alliage B-0Si sont cohérentes avec les simulations Thermo-Calc. Cependant, dans l'alliage B-1Si, à 800 °C, les simulations prédisent la formation de siliciures. Or, cela n'est pas observé expérimentalement. Cette incohérence est récurrente dans tous les autres alliages dopés à 1 %_{at} Si. Or, il a été vu que les simulations considèrent qu'il n'y a pas de silicium en solution solide. Ces incohérences montrent donc que, contrairement à ce qui est prédit, le silicium, à hauteur de 1 %_{at}, peut rester en solution à 800 °C dans les alliages étudiés. Finalement, dans les alliages C-0Si et D-0Si, les comparaisons entre expérience et simulation sont cohérentes pour des traitements d'homogénéisation à 1600 °C et de vieillissement à 800 °C. Néanmoins, à 1000 °C, les simulations prédisent des microstructures monophasées β/β_0 . Or, expérimentalement, la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ précipite. De façon intergranulaires pour C-0Si et intra et intergranulaires dans D-0Si. Il en va de même pour C-1Si et D-1Si où la précipitation intergranulaire de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ est observée après vieillissement à 1000 °C. Alors, soit la précipitation de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ est mal évaluée par les calculs Thermo-Calc, soit il s'agit d'une phase intermédiaire car la méthode Calphad ne permet que de calculer les états d'équilibres.

Choix des compositions : influence de la composition chimique

L'étude des différents rapports Nb/Ti a donc montré qu'un rapport supérieur à 1 entraîne la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, précipitation d'autant plus importante avec l'ajout du silicium. Les essais mécaniques ont montré que cette précipitation est trop néfaste, le rapport Nb/Ti dans les alliages doit alors être inférieur ou égal à 1. Quand le rapport est faible, pour les alliages D (Nb/Ti = 0,66), le vieillissement à 800 °C des alliages entraîne une légère oxydation aux joints de grains due à la haute teneur en titane. Le vieillissement à 1000 °C quant à lui entraîne la précipitation de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ également néfaste pour la tenue mécanique aux joints de grain. Aussi les alliages D ne semblent pas convenir pour des températures d'utilisation dans la gamme 800 - 1000 °C. Le vieillissement des alliages C (Nb/Ti = 0,88) et D entraîne également à 1000 °C la précipitation de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. Le rapport Nb/Ti inférieur à 1 n'est alors pas adapté car il favorise la précipitation de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. Enfin, les alliages A et B présentent un rapport Nb/Ti égal à 1. L'étude microstructurale montre une légère oxydation à 1000 °C pour les alliages A-0Si et B-0Si. La précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ pour l'alliage B-1Si reste locale et en très faible quantité. Le rapport Nb/Ti égal à 1 semble être le plus approprié pour l'étude.

Les alliages A et B sont alors conservés pour la suite de l'étude. Ces alliages se différencient par leurs teneurs en aluminium et leur dopage au silicium. Il est alors intéressant d'étudier l'influence de l'aluminium et du silicium sur les évolutions microstructurales des alliages, en particulier sur le pseudo binaire $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$.

III.

Etude du pseudo binaire

$Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}$

L'étude des nouvelles compositions d'alliages dans le système Nb-Ti-Al a conduit aux deux compositions qui semblent être les plus intéressantes, à savoir celles qui présentent le moins de modifications microstructurales en température, en limitant au maximum la précipitation d'aluminures type α_2-Ti_3Al et/ou $\delta-Nb_3Al$. Il s'avère que ces deux compositions possèdent la particularité de contenir la même proportion de niobium et de titane. Il est alors intéressant d'étudier le diagramme pseudo-binaire, qui fait varier la teneur en aluminium au détriment non pas d'un seul élément mais du niobium et du titane simultanément. Ce genre de pseudo-diagramme n'existe pas dans la littérature. En revanche, il est possible de le calculer par simulation thermodynamique via le logiciel Thermo-Calc®. Ainsi le premier objectif de ce chapitre est de construire ce diagramme $Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}$, afin d'évaluer l'influence de l'aluminium sur la précipitation des phases intermétalliques. Il sera également intéressant de regarder l'influence du dopage au silicium sur les domaines de précipitation de ces phases. Les calculs Thermo-Calc® ont été réalisés en utilisant une base de données développée en interne à l'Onera. Les résultats calculés peuvent différer des observations du fait de la non prise en compte de l'aspect cinétique. Pour cela, une étude expérimentale a été réalisée en parallèle sur les alliages A (10 %_{at} Al) et B (15 %_{at} Al) à différentes températures de traitement thermique. L'objectif est ainsi de pouvoir qualifier et quantifier les phases précipitantes, de voir l'influence réelle du silicium et de l'aluminium sur les microstructures, et de comparer les résultats expérimentaux aux simulations. Finalement, les propriétés mécaniques qui découlent des différentes microstructures obtenues seront évaluées par essais de compression et de microdureté.

1. Simulations thermodynamiques	78
1.1. Système sans silicium.....	78
1.2. Système dopé au silicium (1, 2 et 0,5 % _{at})	80
2. Étude expérimentale des transformations de phases du $Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}$	82
2.1. Matériaux étudiés	82
2.2. Vieillessement 800 °C : précipitation de la phase O-Ti ₂ AlNb	83
2.3. Vieillessement 1000 °C.....	92
2.4. Etude de la mise en ordre A2/B2.....	95
2.5. Comparaison simulations thermodynamiques/ résultats expérimentaux.....	108
3. Propriétés mécaniques	110
3.1. Alliages homogénéisés	110
3.2. Alliages β + O-Ti ₂ AlNb	114
3.3. 1000 °C/168 h.....	116
4. Conclusions	118

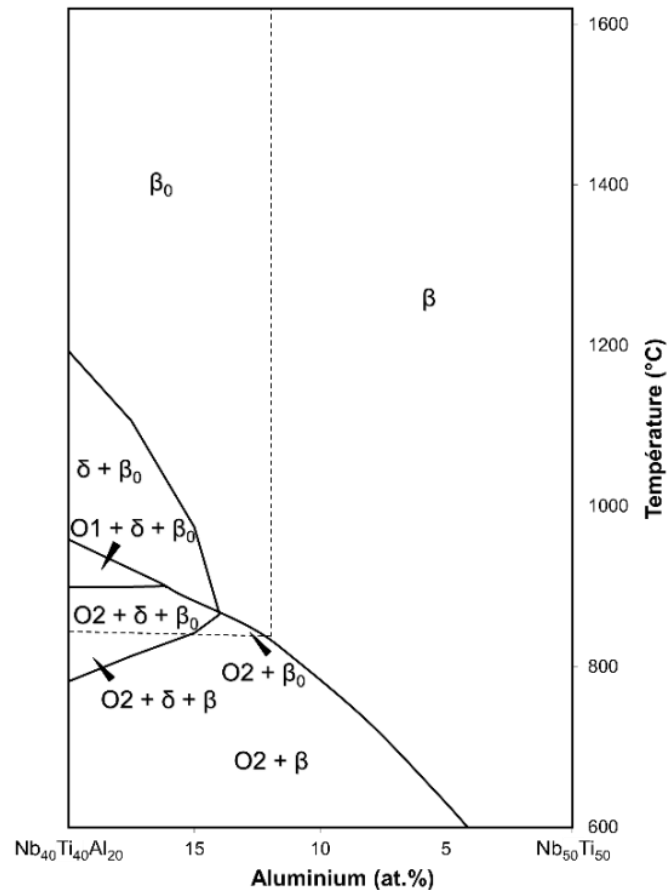
1. Simulations thermodynamiques

La simulation des diagrammes de phases a été accomplie à l'aide de la méthode Calphad via le logiciel Thermo-Calc. Ce logiciel permet de calculer entre autres des diagrammes ternaires à températures fixes, et des diagrammes binaires. Le calcul de diagrammes pseudo-binaires à n éléments est également possible en faisant varier deux éléments, et en fixant les $n-2$ autres. Par exemple, la Figure I. 18 (Cf. Chapitre I. 2.3.2.2.) présente le pseudo-diagramme $\text{Ti}_{50}\text{Nb}_x\text{Al}_{50-x}$ pour une teneur en titane fixée à 50 %_{at}. Ici, le système étudié est un peu plus complexe car ce n'est pas une quantité d'un élément qui est fixée, mais le rapport Nb/Ti qui est fixé à 1. Ainsi, il s'agit de calculer le diagramme $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$ avec $50-x$ la fraction molaire de niobium et de titane. Comme le logiciel ne permet pas de calculer directement un tel diagramme, ce dernier a été calculé par discrétisation des points. Cela permet alors de visualiser les variations des domaines d'existence de chaque phase pour une composition donnée. De plus, la transition ordre-désordre de la matrice β n'est pas prise en compte par la base de données utilisée pour des trop faibles teneurs en aluminium comme c'est le cas dans notre étude. Pour faire apparaître le domaine ordonné de la phase β_0 sur le pseudo-binaire, nous avons repris le critère proposé par Boehlert *et al* [Boehlert1999-1] qui proposent, pour des alliages similaires, une teneur minimale de 12 %_{at} Al de la phase β pour avoir une mise en ordre de cette phase. Ce critère, imposé de façon arbitraire, ne tient pas compte d'une température critique de transition.

Ces calculs ont été menés dans un premier temps sur le système ternaire, puis dans un second temps en prenant en compte l'ajout de silicium.

1.1. Système sans silicium

Le système $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$ a d'abord été étudié sans présence de silicium pour évaluer l'effet de la teneur en aluminium sur la précipitation des phases intermétalliques. Le pseudo-binaire calculé est présenté en Figure III. 1. L'axe des abscisses représente la quantité en %_{at} Al comprise entre 0 et 20 %_{at}. La mise en ordre $\beta \rightarrow \beta_0$ est fixée pour 12 %_{at} Al dans la matrice cubique centrée, conformément à ce que Boehlert [Boehlert2001] a prédit sur la mise en ordre de la matrice β dans un système Ti-Al-Nb avec un taux minimum d'aluminium compris entre 12 et 17 %_{at}. Différents auteurs, en particulier Chaumat-Jacob [Chaumat1996], ont répertorié des températures de mise en ordre du système. Globalement, les données de la littérature semblent montrer que plus la teneur en aluminium est faible, plus la température de mise en ordre diminue. Cependant, les températures de mise en ordre n'ont jamais été déterminées avec précision dans ce système, vers les hautes teneurs en niobium. Par conséquent, le domaine de mise en ordre tracé sur la Figure III. 1 est donc le domaine maximal et reste indicatif. La teneur en aluminium est celle de 12 %_{at} et la température de mise en ordre n'est pas indiquée. Cela conduit à une ligne verticale dans le domaine β séparant les teneurs inférieures et supérieures à 12 %_{at} Al. Dans le domaine $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ et $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb} + \delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, la séparation est faite dès que la teneur en aluminium dépasse les 12 %_{at}. Comme les phases $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ et $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ consomment de l'aluminium, la matrice est alors appauvrie en cet élément. En conséquence, la composition chimique de la matrice dépend de la quantité de précipité de phases $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ et $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$. Plus il y a de précipités, plus la matrice est appauvrie en aluminium, ce qui entraîne la perte de l'ordre chimique de la matrice β .

Figure III. 1 : Diagramme pseudo-binaire $Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}$ simulé

Pour rappel les phases indiquées sur le pseudo-diagramme sont :

- β phase cubique centrée désordonnée (A2) et β_0 la phase cubique centrée ordonnée (B2) ;
- O la phase orthorhombique Ti_2AlNb avec O2 sa version ordonnée stœchiométrique, et O1 la version désordonnée avec une sur-stœchiométrie en niobium. Pour ces travaux de thèse, on ne distinguera pas la différence entre les phases O1 et O2.
- δ l'alumine Nb_3Al de structure A15.

En fonction de la quantité d'aluminium dans les compositions considérées et de la température, quatre domaines principaux sont observables. Pour des teneurs très faibles en aluminium, inférieure à 4 %_{at} et pour $T > 600$ °C, la microstructure est monophasée β . Entre 4 et 14 %_{at} Al, il y a présence soit d'un domaine biphasé $\beta/\beta_0 + O2-Ti_2AlNb$, phase orthorhombique ordonnée pour $T < 860$ °C, soit d'un domaine monophasé β/β_0 pour $T > 860$ °C. A partir de 14 %_{at} Al, la phase $\delta-Nb_3Al$ commence à précipiter à partir de 860 °C, elle est en coexistence avec la matrice β_0 -ordonnée et la phase orthorhombique ordonnée O2- Ti_2AlNb . A partir de 16 %_{at} Al et pour des températures supérieures à 885 °C, la phase orthorhombique ordonnée O2 se désordonne en phase O1 orthorhombique $(Ti,Nb)_2AlNb$.

1.2. Système dopé au silicium

L'objectif de cette partie est, dans un premiers temps, d'apprécier l'effet du silicium sur les transformations de phase dans le pseudo-binaire. Dans un second temps, on s'intéresse aux domaines d'existence des différents types de siliciures susceptibles d'apparaître.

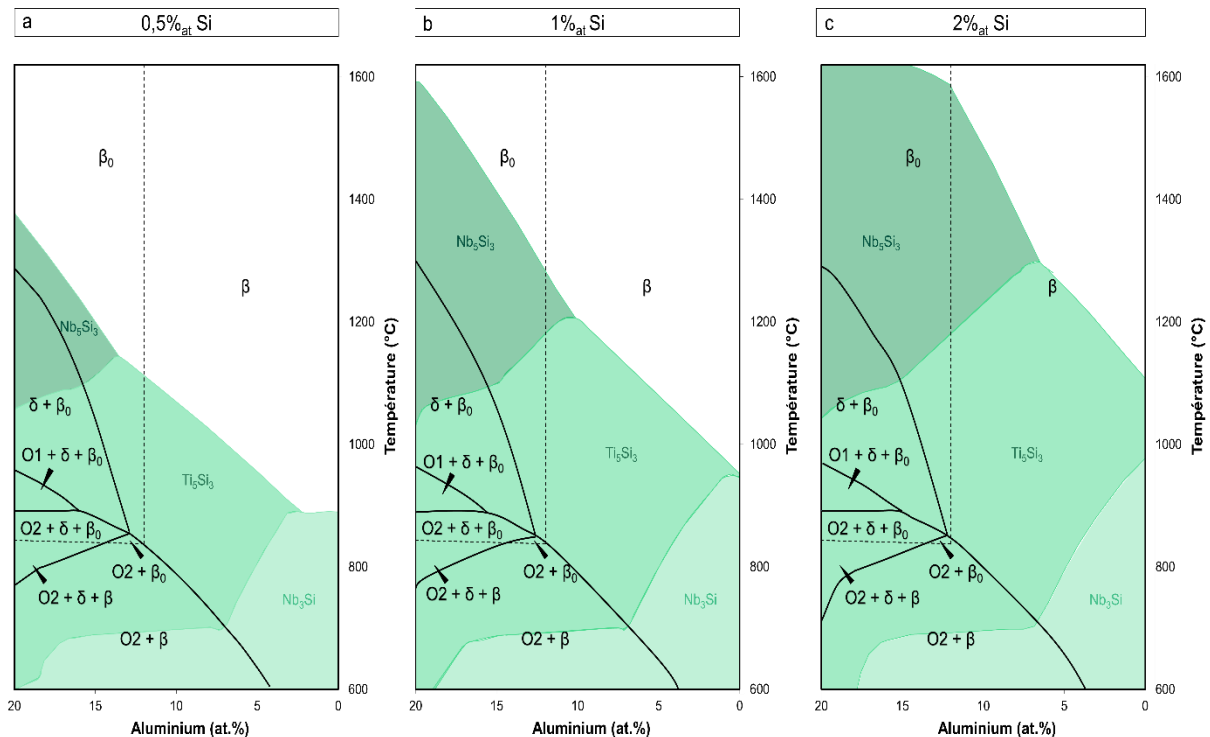


Figure III. 2 : Diagramme pseudo-binaire $Nb_{50-x-y/2}Ti_{50-x-y/2}Al_{2x}Si_y$ calculé avec a) $y = 0,5$, b) $y = 1$ et c) $y = 2$

Précipitation des siliciures

Trois types de siliciures sont susceptibles se former dans les alliages étudiés (Figure III. 2). La phase quadratique Nb_3Si , est la phase la plus stable à basse température. Aux températures intermédiaires se forment le siliciure de titane ζ - Ti_5Si_3 de structure hexagonale. Enfin, à haute température le siliciure de niobium de type Nb_5Si_3 peut précipiter.

Le diagramme pseudo-binaire montre que le siliciure Nb_3Si est stable à basse température. Une augmentation notable du transus $Nb_3Si \rightarrow \zeta$ - Ti_5Si_3 est observable avec la teneur en silicium pour de faible teneur en aluminium, inférieure à 4 %_{at}. Tandis que pour une teneur donnée en silicium, on dénote une forte diminution du transus avec l'augmentation de la quantité d'aluminium jusqu'à un point remarquable à 6 %_{at} Al. Il y a également une réduction du domaine d'existence des Nb_3Si à des fortes teneurs en aluminium avec l'augmentation de la teneur en silicium.

La phase ζ - Ti_5Si_3 précipite aux moyennes températures. A faible teneur en silicium, 0,5 %_{at}, il est à noter que la phase ζ - Ti_5Si_3 ne précipite pas pour les faibles teneurs en aluminium, en deçà de 3 %_{at}. Cependant, l'ajout de silicium supplémentaire élargit le domaine de ζ - Ti_5Si_3 autant vers les très faibles teneurs en aluminium que vers les plus hautes températures. Les mêmes tendances sont observées pour le siliciure Nb_5Si_3 . En effet, à 0,5 %_{at} Si, la teneur minimale d'aluminium pour précipiter Nb_5Si_3 est de 14 %, alors que cette teneur minimale est de 6 %_{at} à 2 %_{at} Si.

Ainsi, l'ajout croissant de silicium dans le système $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$ entraîne un élargissement des domaines d'existence des siliciures Nb_3Si , $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ et Nb_5Si_3 . Il est également observable que plus le taux d'aluminium augmente, plus les températures de transition $\beta/\beta_0 \rightarrow \beta/\beta_0 + \text{siliciures}$ augmentent. Le silicium semble pouvoir alors se substituer plus facilement à l'aluminium dans la matrice β/β_0 quand cette dernière est pauvre en aluminium. Finalement, il apparaît que l'aluminium diminue la solubilité du silicium dans la matrice β/β_0 .

Influence sur le domaine d'existence des autres phases

A 600 °C, la phase orthorhombique ordonnée O2-Ti₂AlNb existe à partir de 4,2 %_{at} Al. L'ajout de 2 %_{at} Si entraîne un domaine d'existence dès 3,5 %_{at} Al. L'ajout de silicium augmente donc le domaine de précipitation d'O2-Ti₂AlNb vers les basses teneurs en aluminium. Par ailleurs, la température de dissolution de la phase O2-Ti₂AlNb est plus élevée avec l'ajout de silicium et ce quelle que soit la teneur en aluminium. L'augmentation est de l'ordre d'une quinzaine de degrés pour 2 %_{at} Si par rapport au diagramme sans silicium. Ainsi, l'ajout de silicium augmente le domaine d'existence de la phase O2-Ti₂AlNb vers les hautes températures. En ce qui concerne la phase O1-Ti_{2-x}AlNb_{1+x}, qui est la phase orthorhombique désordonnée, l'ajout de silicium ne change pas la température de transition O2-Ti₂AlNb \rightarrow O1-Ti_{2-x}AlNb_{1+x} qui reste à 880 °C. En revanche, avec l'ajout de silicium, le domaine O1-Ti_{2-x}AlNb_{1+x} commence pour des teneurs en aluminium légèrement plus faibles. En effet, elle est de minimum 16 %_{at} Al sans silicium contre 15 %_{at} Al avec 2 %_{at} Si. Il semblerait donc que le silicium puisse facilement remplacer l'aluminium dans la phase O-Ti₂AlNb (O1-Ti_{2-x}AlNb_{1+x} ou O2-Ti₂AlNb) permettant alors l'élargissement des domaines d'existence de cette phase vers de plus faibles teneurs en aluminium.

Ces tendances sont semblables pour le domaine de précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$. En effet, l'ajout de silicium entraîne un élargissement du domaine d'existence de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ vers les basses teneurs en aluminium. Le minimum d'aluminium nécessaire pour précipiter la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ est de 13,9 %_{at} sans silicium alors qu'elle est de 12,3 % avec l'ajout de 2 %_{at} Si. De plus, la température de précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ diminue avec l'ajout de silicium.

Finalement, la transition $\beta \rightarrow \beta_0$ étant calculée dès que la matrice a atteint 12 %_{at} Al, l'ajout de silicium ne change pas les simulations et le domaine reste inchangé. Les simulations thermodynamiques ont donc montré les tendances des domaines de précipitation des différentes phases en fonction du taux d'aluminium et de silicium dans le pseudo binaire $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$. La suite du chapitre s'intéresse donc à la validation expérimentale de ces simulations. Pour cette partie, la mise en ordre de la phase orthorhombique ne sera pas prise en compte. La phase orthorhombique est noté O-Ti₂AlNb qu'elle soit ordonnée ou non.

2. Étude expérimentale des transformations de phases dans le système $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$

2.1. Matériaux étudiés

Les alliages étudiés sont ceux sélectionnés à la fin du Chapitre II. Leur composition chimique après analyse ICP est présentée en Tableau III. 1, ainsi que leur densité mesurée par pycnométrie hélium.

Tableau III. 1 : Nomenclature, composition chimique (%_{at}) et densité des alliages étudiés

Nomenclature	Nb	Ti	Al	Si	Densité
A-0Si	45,54	44,58	9,88	0	6,22
A-1Si	44,11	44,52	10,36	1,01	6,13
B-0Si	42,47	42,26	15,27	0	6,01
B-1Si	41,46	42,4	15,08	1,06	5,94

Ces valeurs sont proches des compositions visées, les deux alliages varient principalement par leur taux d'aluminium et leur dopage au silicium. De là, l'objectif de cette partie de l'étude est d'évaluer les évolutions microstructurales en température de ces alliages afin de pouvoir les comparer aux diagrammes pseudo-binaires calculés présentés dans le précédent paragraphe.

Les diagrammes pseudo-binaires calculés étant des diagrammes d'équilibre, les traitements thermiques appliqués sont alors des traitements d'une durée de 168 h pour s'approcher le plus possible de l'équilibre thermodynamique. Ces alliages sont prévus pour des températures d'utilisation comprises entre 800 et 1000 °C, c'est donc dans cette gamme de températures que les échantillons ont été vieillis après homogénéisation. Les traitements thermiques effectués sont présentés en Tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Traitements thermiques appliqués aux matériaux étudiés

Alliages	Type de traitement	Température (°C)	Temps (h)	Refroidissement
Tous	Homogénéisation	1420	24 h	Trempe huile
Tous	Vieillissement	800	168 h	Trempe huile
Tous	Vieillissement	1000	168 h	Trempe huile
B-0Si	Vieillissement	900	2 h	Trempe huile

Les microstructures des alliages étudiés après traitement d'homogénéisation et de vieillissement ont été étudiées par MEB en mode BSE : les différences chimiques entre les différentes phases sont ainsi mises en évidence en utilisant les électrons rétrodiffusés. Les différentes phases présentes ont été identifiées par leur composition chimique estimée par analyse EDX et par diffraction des rayons X. La mise en ordre potentielle du système A2/B2 est quant à elle a été étudiée par diffraction des électrons au MET. Enfin, l'analyse d'images par le logiciel ImageJ (Annexe A.), a été utilisée pour quantifier les phases présentes ainsi que la taille des précipités.

État homogénéisé

Les traitements d'homogénéisation ont déjà été étudiés en Chapitre II. 3.1.3. Pour rappel, les alliages bruts de coulée présentent une microstructure dendritique avec, des grains équiaxes en bas des lingots, i.e. la partie directement en contact avec le creuset du four à arc. Quant au haut des lingots, ils présentent tous une structure dendritique (Figure III. 3-a). Par la suite, le traitement d'homogénéisation a permis de mettre en solution le silicium et ne fait pas précipiter d'autres phases : les échantillons sont alors homogènes (Figure III. 3-b).

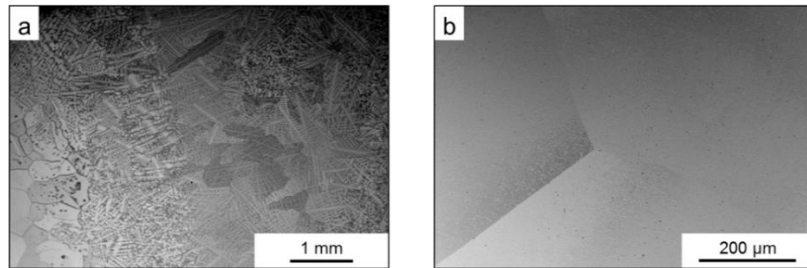


Figure III. 3 : Micrographies MEB-BSE de l'alliage B-1Si a) brut de coulée et b) après traitement d'homogénéisation 1420 °C/24 h + TH

2.2. Vieillessement 800 °C : précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

Après homogénéisation, les alliages ont été vieillis à 800 °C durant 168 h afin pour s'assurer de l'équilibre microstructural. Les micrographies MEB-BSE des quatre alliages sont présentées en Figure III. 4. De fins précipités sous forme de plaquettes et de contraste foncé sont observables en mode d'électrons rétrodiffusés. Il y a donc précipitation d'une phase moins dense au sein de la matrice β/β_0 des alliages étudiés. Cette phase a été identifiée au Chapitre II. 3.2.2. par cliché de diffraction au MET comme la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb.

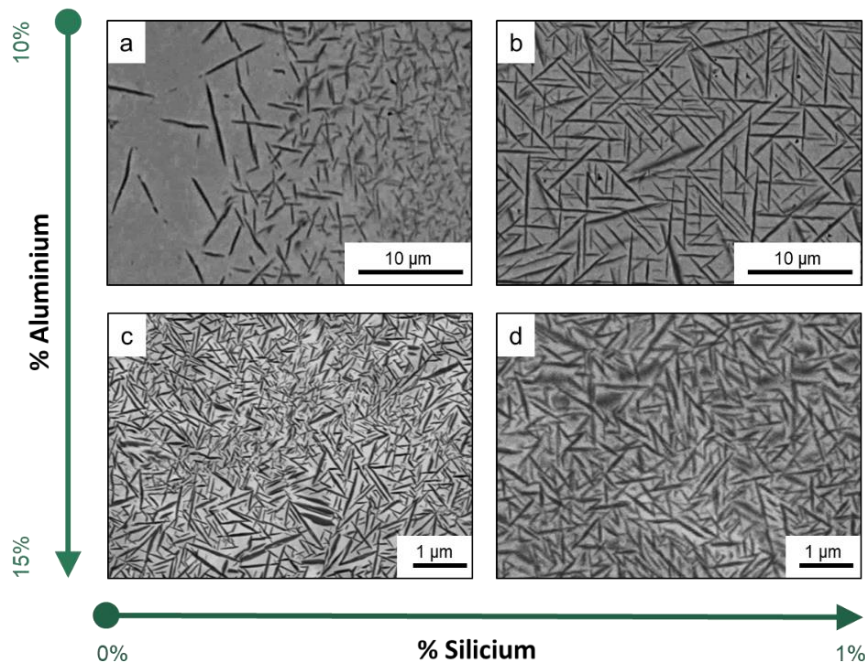


Figure III. 4 : Micrographies MEB-BSE des alliages vieillis 800 °C/168 h + TH en fonction de leur teneur en aluminium et silicium, a) A-0Si, b) A-1Si, c) B-0Si et d) B-1Si

La taille des précipités et la fraction de phase orthorhombique précipitante varient d'un alliage à l'autre. Les caractéristiques de la précipitation de la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, telles que la fraction volumique, l'homogénéité de la microstructure et la taille des précipités, sont dépendantes de la composition chimique. Deux tendances sont alors visibles : l'effet de la teneur en aluminium et en silicium.

2.2.1. Influence du taux d'aluminium

2.2.1.1. Alliages sans silicium

Alliages A-0Si

La Figure III. 5-a présente la microstructure de l'alliage A-0Si vieilli durant une semaine à $800\text{ }^\circ\text{C}$ ainsi que la cartographie EDX des éléments niobium, titane et aluminium autour du joint de grains (Figure III. 5-c). La microstructure à faible grandissement (Figure III. 5-a) est biphasée avec une précipitation de phase orthorhombique au sein de la matrice.

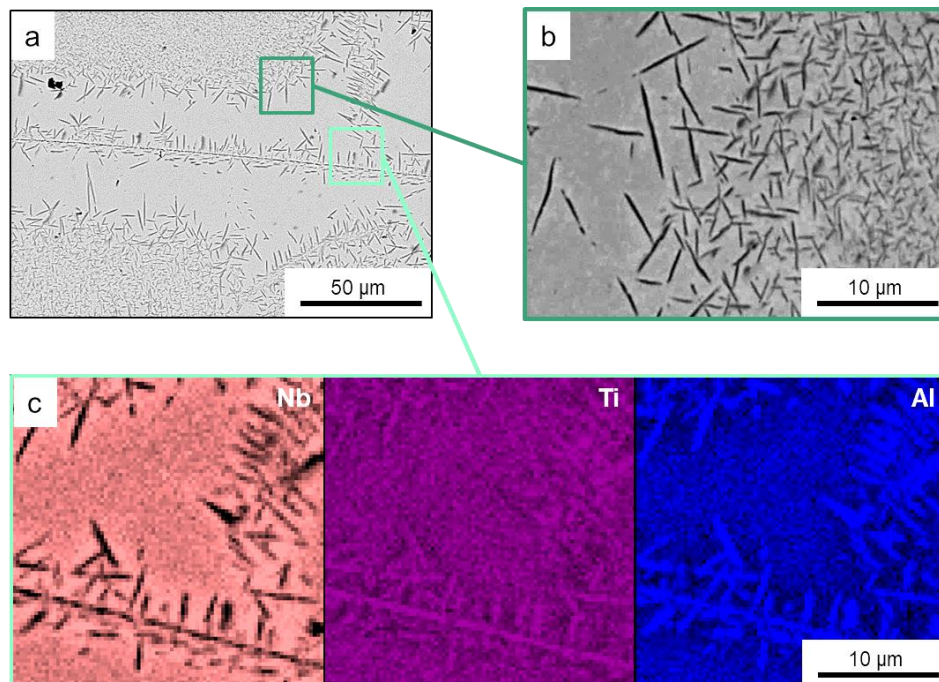


Figure III. 5 : Micrographies MEB-BSE faible (a) et fort (b) grandissement de l'alliage A-0Si vieilli $800\text{ }^\circ\text{C}/168\text{ h} + \text{TH}$, c) cartographie EDX en niobium, titane et aluminium

Cependant, cette précipitation est hétérogène, formant de grandes plaquettes le long du joint de grains et de fins précipités dans la matrice (Figure III. 5-b), avec entre les deux une zone de déplétion. La cartographie EDX (Figure III. 5-c) révèle un enrichissement important en aluminium au sein des plaquettes, et dans une plus faible mesure en titane. En effet, l'alliage de base est composé de $10\text{ \%}_{\text{at}}\text{ Al}$ et la phase orthorhombique stœchiométrique en contient 25 \%_{at} , ce qui entraîne un enrichissement en cet élément des précipités $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ par rapport à la matrice. La teneur en titane passe quant à elle de 45 \%_{at} à 50 \%_{at} , donc un enrichissement moins prononcé sur la cartographie. L'appauvrissement en niobium dans les précipités est également visible sur la cartographie EDX par la couleur noire des précipités, tandis qu'aux abords des précipités, il y a une zone de ségrégation du niobium.

Alliage B-0Si

La Figure III. 6 présente la microstructure de l'alliage B-0Si dans la matrice et aux joints de grains. La cartographie EDX n'a pu être réalisée car la poire d'interaction du faisceau est largement supérieure à la taille des précipités.

La précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage B-0Si est présente sous deux tailles et orientations différentes comme illustré dans la Figure III. 6-a. Elles sont différenciées par le lieu de précipitation, i.e. aux joints de grains et au cœur des grains. Au niveau des joints de grains, Figure III. 6-b, les précipités sont orientés parallèlement entre eux. L'orientation des précipités par rapport aux joints de grains est propre à chaque grain et probablement dépendant de l'orientation du grain.

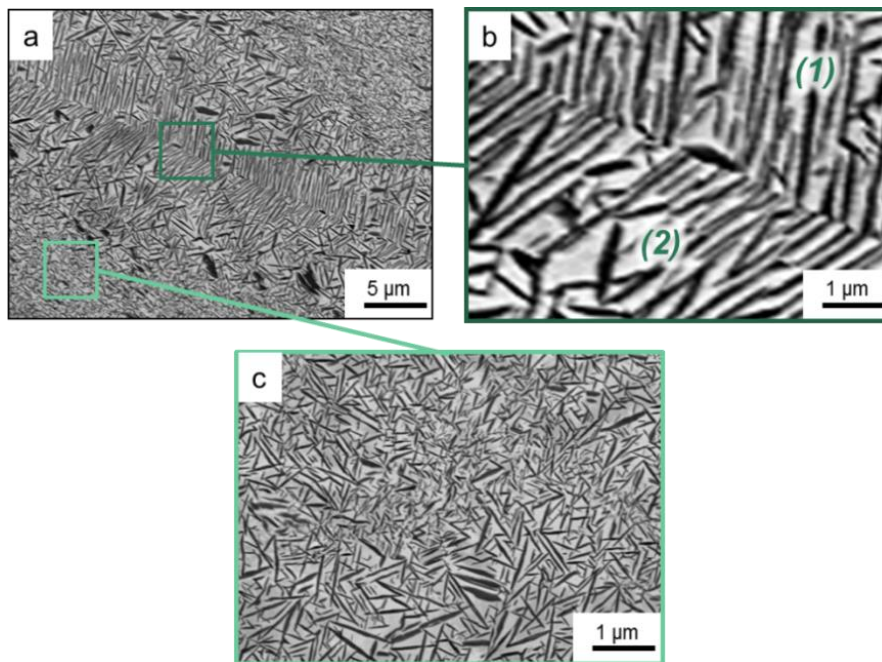


Figure III. 6 : Micrographies MEB-BSE de l'alliage B-0Si vieilli 800 °C/168 h + TH, a) faible grandissement du joint de grain, b) fort grandissement du joint de grains et c) précipitation intragranulaire

Les caractéristiques morphologiques des précipités aux joints de grains (Figure III. 6-b), et intragranulaires (Figure III. 6-c), sont présentées dans le Tableau III. 3. La taille des précipités intragranulaires est quatre à cinq fois plus petite que celle des précipités aux joints. Ils ne se présentent pas sous forme de précipités alignés parallèlement les uns aux autres, mais présentent une des relations d'orientation avec la matrice (Cf. Chapitre II. 3.2.2.1.). Enfin, leur distribution en taille est beaucoup plus étendue. La taille des précipités varie entre 0,17 et 1,9 µm avec un coefficient de variation ($Cv^{(1)}$) de 46 % soit deux fois plus élevé que celui des précipités au niveau du joint de grains. Ces écarts de coefficient mettent donc bien en avant la répartition de taille plus hétérogène pour les précipités intragranulaires.

$$^{(1)} Cv (\%) = \frac{Ecart\ type}{Moyenne} \cdot 100$$

Le coefficient de variation est une mesure relative de la dispersion des données autour de la moyenne. Il se calcule comme le ratio de l'écart-type rapporté à la moyenne, et s'exprime en pourcentage. Il permet de comparer le degré de variation d'un échantillon à un autre, même si les moyennes sont différentes.

La Précipitation Free Zone (PFZ) observée dans l'alliage A-0Si est révélatrice du rôle joué par les lacunes dans la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. Celle-ci est hétérogène sur le joint de grains d'une part, et sur des amas de lacunes dans le cœur du grain d'autre part. Dans la PFZ, il n'y a pas de précipitation car celle-ci n'a pas pu germer faute de lacunes, ces dernières ayant diffusées vers le puits que constitue le joint de grains. Par ailleurs, dans l'alliage B-0-Si, il n'y a plus de PFZ. La germination de la phase orthorhombique semble alors plus aisée dans l'alliage à plus haute teneur en aluminium.

Tableau III. 3 : Valeurs statistiques de la taille des précipités O-Ti₂AlNb dans B-0Si (800 °C/168 h + TH)

	Moyenne (µm)	Min (µm)	Max (µm)	Cv
Joint de grains (1)	2,5	1,9	4,1	20 %
Joint de grains (2)	2,1	1,5	3,9	24 %
Intragranulaire	0,44	0,17	1,9	46 %

Influence de l'aluminium

Une influence du taux d'aluminium sur la microstructure peut être mise en évidence par la comparaison des caractéristiques microstructurales des alliages A-0Si et B-0Si, présentée en Tableau III. 4. A faible taux d'aluminium, la précipitation de la phase orthorhombique est fortement hétérogène, favorisée par la présence de défauts tels que les joints de grains. En effet, les précipités aux joints de grains présentent des tailles plus conséquentes tandis que la précipitation est beaucoup plus fine en intragranulaire (Figure III. 6-a). L'augmentation de 5 %_{at} Al rend la précipitation des plaquettes beaucoup plus homogène avec des précipités de taille et de répartition beaucoup plus régulière dans la microstructure.

Tableau III. 4 : Caractéristiques microstructurales de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages sans silicium - influence de l'aluminium

Alliage	Microstructure	O-Ti ₂ AlNb	
		% _{vol}	Taille (µm)
A-0Si	Hétérogène	-	0,5 - 10
B-0Si	Homogène	40	0,1 - 2

La fraction volumique de la phase orthorhombique dans l'alliage A-0Si est difficile à estimer par analyse d'image, à cause de l'hétérogénéité de la précipitation. Cependant, dans les zones denses en précipités intragranulaires (Figure III. 5), la fraction précipitante atteint 17 %_{vol}. Etant donné la taille très importante des grains dans nos échantillons, cette fraction mesurée au cœur du grain est peu affectée par les zones de déplétion en précipités le long des joints de grains et peut donc être comparée à celle mesurée dans l'alliage B-0Si. Or, la fraction mesurée dans cet alliage contenant 15 %_{at} Al est de 40 %_{vol}. On peut conclure que l'ajout d'aluminium entraîne donc une précipitation plus importante. La teneur en aluminium influe donc sur la répartition des précipités dans la microstructure et sur leur taille. Ainsi, plus la teneur en aluminium est élevée, plus les précipités sont fins et répartis de manière homogène.

Alors, plus l'alliage est riche en aluminium, plus la germination de la phase O-Ti₂AlNb est facile et donc plus les précipités sont nombreux, petits et répartis de façon homogène. Ce haut taux d'aluminium rend la composition de l'alliage plus proche de celle de la phase O-Ti₂AlNb stœchiométrique. Cela entraîne une fraction volumique qui précipite plus importante.

2.2.1.2. Alliages avec silicium

Alliage A-1Si

L'alliage A-1Si, à faible teneur en aluminium, après vieillissement d'une semaine à 800 °C, présente une microstructure biphasée $O\text{-Ti}_2\text{AlNb} + \beta/\beta_0$, illustrée en Figure III. 7. La Figure III. 7-a présente la microstructure intragranulaire de l'échantillon après traitement thermique. Les plaquettes de phase orthorhombique sont observables au sein de la matrice β/β_0 .

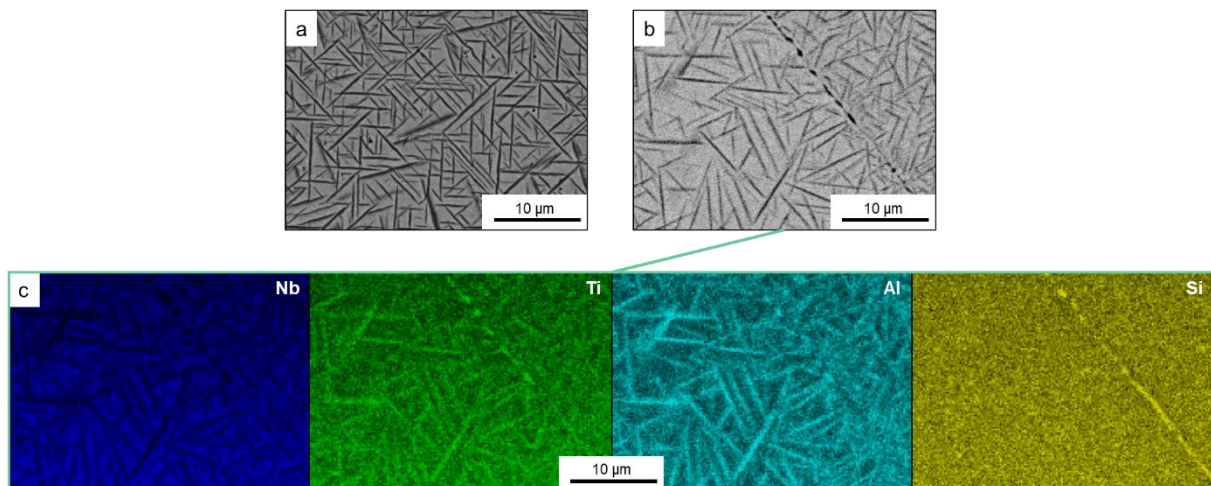


Figure III. 7 : Micrographies MEB-BSE de l'alliage A-1Si 800 °C/168 h + TH a) intragranulaire, b) au joint de grains et c) cartographie EDS en niobium, titane, aluminium et silicium

Les plaquettes d'orthorhombique présentent une taille importante comprise entre 2 à 10 μm , réparties de façon homogène dans l'échantillon. La Figure III. 7-b présente la micrographie autour du joint de grains, et la cartographie EDX associée est exposée en Figure III. 7-c. L'orientation sous forme de plaquettes parallèles est toujours présente au niveau des joints de grains. Les précipités sont enrichis en aluminium et titane avec un appauvrissement en niobium, comme ce qui a été observé dans les alliages sans silicium. Un enrichissement en titane et en silicium aux joints de grains est également visible. La teneur en silicium par EDX est de 2,5 %_{at}, soit une teneur suffisamment faible pour considérer qu'il s'agit plus d'une ségrégation de silicium, à l'échelle du microscope électronique à balayage, plutôt que la précipitation de siliciures.

Alliage B-1Si

L'alliage B-1Si, à haute teneur en aluminium, après vieillissement d'une semaine à 800 °C, présente également une microstructure biphasée $O\text{-Ti}_2\text{AlNb} + \beta/\beta_0$, présentée en Figure III. 8.

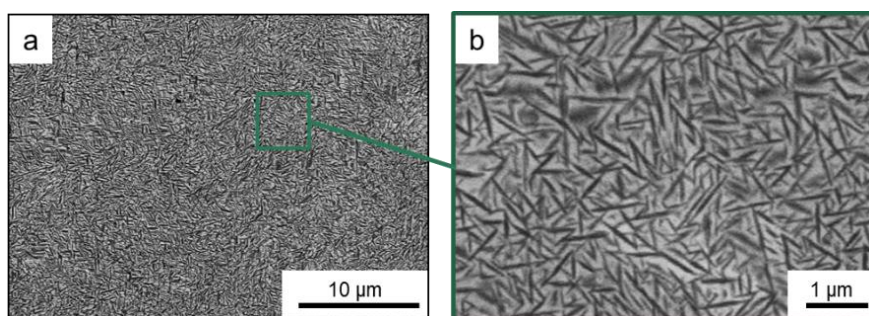


Figure III. 8 : Micrographies MEB-BSE de l'alliage B-1Si vieilli 800 °C/168 h + TH à faible (a) et fort (b) grandissements

La précipitation de la phase orthorhombique est homogène dans tout l'échantillon comme il est observable sur la Figure III. 8-a. A un plus fort grossissement, il est observable que les plaquettes sont très fines, d'une taille comprise entre 0,1 à 2 µm, et sont réparties uniformément dans le matériau. La cartographie EDX n'a pas pu être réalisée du fait de la taille trop fine des précipités.

Influence de l'aluminium

Le taux d'aluminium dans les alliages avec silicium influe également sur la précipitation de la phase orthorhombique. La Figure III. 9 présente l'histogramme de répartition des précipités par taille pour les alliages A-1Si et B-1Si après vieillissement à 800 °C durant 168 h. Dans l'alliage B-1Si la distribution présente un maximum autour de 1 µm, et plus de 90 % en nombre des précipités ont une taille inférieure à 2 µm. La répartition en taille des précipités dans l'alliage A-1Si est plus dispersée.

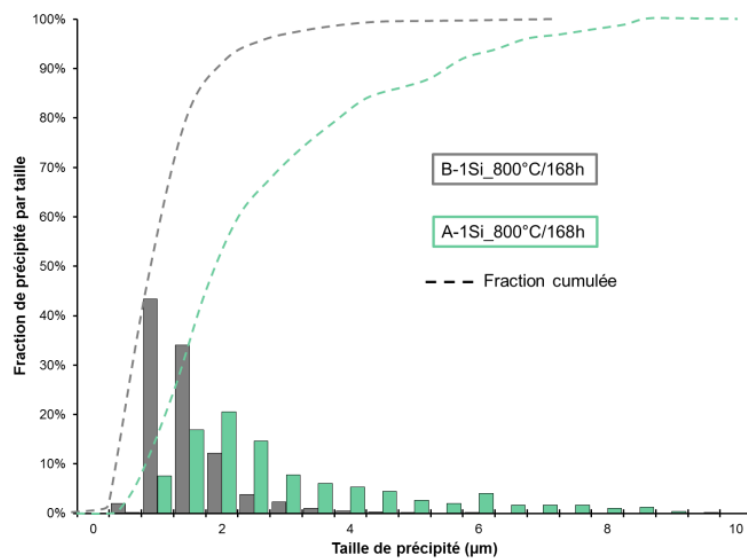


Figure III. 9 : Répartition de la taille de précipité O-Ti₂AlNb dans A-1Si et B-1Si vieilli 800 °C/168 h + TH

Le Tableau III. 5 indique les différents paramètres statistiques sur les tailles des précipités dans les deux alliages dopés au silicium. La taille moyenne des précipités de phase orthorhombique est plus élevée dans l'alliage A-1Si que dans l'alliage B-1Si, une caractéristique également observable sur la Figure III. 9. L'ajout d'aluminium a donc entraîné un amincissement des précipités. De plus, le coefficient de variation de l'alliage A-1Si est très important, de 80 % contre seulement 37 % pour l'alliage B-1Si. Cela confirme la tendance déjà illustrée en Tableau III. 4, celle d'une distribution de taille des précipités O-Ti₂AlNb plus étendue dans le cas de l'alliage à plus faible teneur en aluminium. Finalement, la fraction volumique des précipités est également influencée par la teneur en aluminium. En effet, à 15 %_{at} Al il y a plus de 44 %_{vol} de précipités dans l'alliage contre 25 %_{vol} à 10 %_{at} Al.

Tableau III. 5 : Valeurs statistique de la taille des précipité O-Ti₂AlNb dans A-1Si et B-Si (800°/168 h + TH) – Influence de l'aluminium

	Moyenne (µm)	Min (µm)	Max (µm)	Cv	d ₉₀	% _{vol}
A-1Si	3,1	0,9	9,9	81 %	6 µm	25 %
B-1Si	1,2	0,3	2,8	37 %	2,5 µm	44 %

Conclusion et hypothèses sur l'influence de l'aluminium

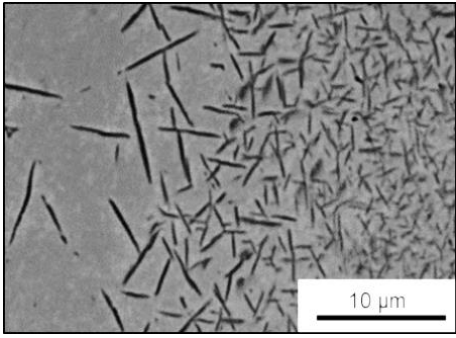
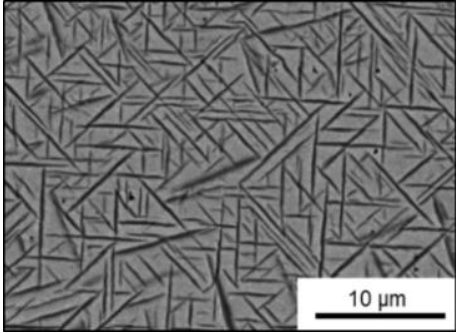
Les observations précédentes ont montré que le passage de 10 à 15 %_{at} Al sur les alliages vieillis 800 °C/168 h entraîne, quelle que soit la teneur en silicium, une augmentation de la fraction de phase orthorhombique précipitante, ainsi qu'une diminution de la taille de ces précipités et une distribution de taille de précipités plus homogène. Nous avons de plus vu que l'aluminium semblait jouer sur la précipitation de la phase orthorhombique en améliorant la germination des précipités.

2.2.2. Influence du taux de silicium

Alliages A (10 %_{at} Al)

Les alliages A sont à faible teneur en silicium. Il a été vu précédemment que dans les alliages A-0Si (Figure III. 5-a), la précipitation de la phase orthorhombique est hétérogène avec la présence de zone de déplétion aux joints de grains, et des précipités intragranulaires plus fins dans la matrice. L'ajout de 1 %_{at} Si, dans l'alliage A-1Si, conduit à une précipitation plus homogène avec des précipités bien répartis dans tout le matériau. La phase orthorhombique précipitante représente 25 %_{vol} avec une distribution de taille assez large, comprise entre 1 et 10 µm (Tableau III. 6).

Tableau III. 6 : Evolution microstructurale et précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages A-0Si et A-1Si après vieillissement 800 °C/168 h + TH – Influence du silicium

Alliage	Microstructure	O-Ti ₂ AlNb	
		% _{vol}	Taille (µm)
A-0Si	Hétérogène 	-	0,5 - 10
A-1Si	Homogène 	25	1 - 10

Ainsi, il semblerait que le silicium ait un effet notable sur la précipitation de la phase orthorhombique. Afin de comprendre comment le silicium agit sur le mécanisme de précipitation de la phase orthorhombique, l'échantillon A-1Si a été étudié par microscopie électronique en transmission. La résolution du MET permet d'obtenir des cartographies EDX sur les objets qui sont inférieurs au micron tels que les plaquettes de phase orthorhombique. La Figure III. 10 représente la cartographie de la répartition du silicium dans l'alliage A-1Si vieilli à 800 °C/168 h. L'intensité des couleurs sur cette cartographie montre que le silicium est plus présent dans les précipités de phase orthorhombique. Ce point sera détaillé au Chapitre IV.

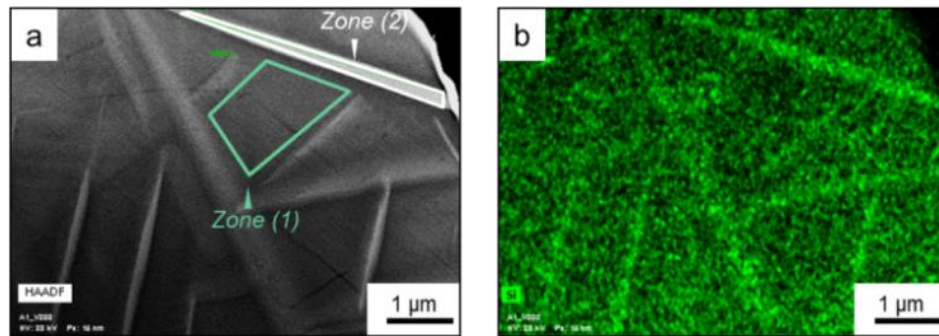


Figure III. 10 : Micrographie MET de l'alliage A-1Si (800 °C/168 h + TH)
a) champ clair et b) cartographie EDX en silicium

Le Tableau III. 7 présente la composition chimique locale des zones considérées, à savoir la zone (1) qui ne contient que de la matrice β/β_0 (Figure III. 10-a), et une zone (2) prenant en compte un précipité de phase O- Ti_2AlNb . Ces compositions chimiques sont comparées à la composition de l'alliage brut d'élaboration obtenue par ICP.

Tableau III. 7 : Compositions chimiques par ICP et EDX-MET de l'alliage A-1Si (800 °C/168 h + TH)

	Nb (% _{at})	Ti (% _{at})	Al (% _{at})	Si (% _{at})
IPC	44,11	44,52	10,36	1,01
Zone (1) - matrice	47,22	45,02	7,06	0,7
Zone (2) - précipité	30,69	50,52	17,36	1,4

En comparant la matrice avec les valeurs nominales de l'alliage, on observe que la teneur en niobium a légèrement augmenté dans la matrice, et que la teneur en aluminium a diminué, passant de 10 à 7 %_{at}. L'aluminium a bien été consommé par la précipitation de la phase O- Ti_2AlNb . Il est également intéressant de constater que la teneur en silicium a également diminué de plus de 30 % de sa valeur initiale, passant de 1 à 0,7 %_{at} dans la matrice. La précipitation des plaquettes de phase orthorhombique a également consommé du silicium. La zone (2) contenant le précipité présente une teneur en niobium appauvrie de 30 % par rapport à la matrice. Le titane, avec une composition à 50 %_{at}, est proche de la stœchiométrie de la phase orthorhombique. L'aluminium est légèrement en sous-stœchiométrie. Ces valeurs sont à prendre avec précaution car elles sont en partie faussées du fait de la finesse du précipité et la probable inclinaison des interfaces matrice/précipité. La matrice en périphérie du précipité est en partie comptée dans l'analyse EDX ce qui entraîne un sur-évaluation de la teneur en niobium et une sous-évaluation de la teneur en aluminium. L'information importante qui ressort ici est la différence de teneur en silicium entre la matrice et le précipité, passant de 0,7 à 1,4 %_{at}, ce qui confirme la ségrégation du silicium dans les plaquettes de phase orthorhombique O- Ti_2AlNb . Ces résultats sont semblables à ceux de Paris *et al* [Paris2015], qui présentent une teneur en aluminium très élevée dans leurs siliciures. Ces éléments semblent se substituer facilement.

Alliages B (15 %_{at} Al)

La Figure III. 11 présente les micrographies des alliages B, riches en aluminium, avec et sans silicium après traitement à 800 °C durant 168 h. La taille des précipités d'orthorhombique dans l'alliage B-0Si semble être plus fine que dans l'alliage B-1Si, par observation des images des microstructures des deux alliages.

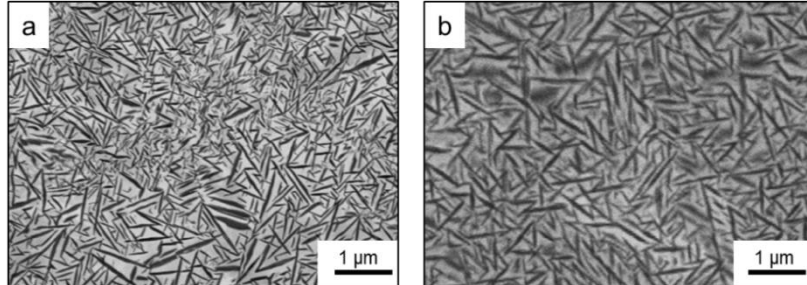


Figure III. 11 : Micrographies MEB-BSE intragranulaire des alliages
a) B-0Si et b) B-1Si après vieillissement 800 °C/168 h + TH – Influence du silicium

L'analyse d'image a permis d'obtenir la répartition des tailles des précipités pour les deux alliages (Figure III. 12). Les données statistiques issues de cette analyse sont présentées en Tableau III. 8. Les tailles moyennes, minimales et maximales des précipités sont plus faibles dans l'alliage B-0Si (respectivement 0,44 µm, 0,17 µm et 1,9 µm), qu'avec du silicium dans l'alliage B-1Si (1,2 µm, 0,3 µm, et 2,8 µm). Les tailles des précipités sont cependant plus dispersées dans l'alliage sans silicium, entraînant un coefficient de variation de 9 % plus élevé que celui de l'alliage contenant du silicium. Finalement, la fraction volumique des précipités est sensiblement plus élevée dans l'alliage dopé au silicium, elle est estimée à 44 %_{vol} au lieu de 40 %_{vol} pour l'alliage B-0Si.

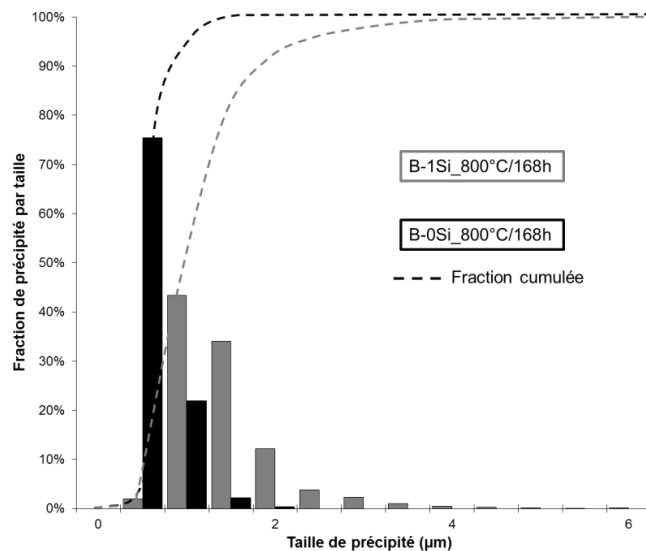


Figure III. 12 : Répartition de la taille de précipité dans B-0Si et B-1Si vieilli 800 °C/168 h + TH

La comparaison de la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages à haute teneur en aluminium permet de voir que le silicium peut induire plusieurs effets sur la précipitation de la phase orthorhombique. Ainsi, le dopage par le silicium semble conduire à une augmentation de la fraction volumique de la phase orthorhombique avec une répartition plus homogène de ces derniers au sein de la microstructure. De plus, l'ajout de silicium semble également entraîner une taille moyenne de précipité plus élevée.

Tableau III. 8 : Caractéristiques macrostructurales de la taille des précipités O-Ti₂AlNb dans B-0Si et B-Si (800°/168 h + TH) – Influence du silicium

	Moyenne (µm)	Min (µm)	Max (µm)	Cv	d ₉₀	% _{vol}
B-0Si	0,44	0,17	1,9	46 %	1 µm	40
B-1Si	1,2	0,3	2,8	37 %	2,5 µm	44

Conclusion sur l'influence du silicium

Ainsi, l'ajout de 1 %_{at} Si a conduit à une répartition plus homogène des plaquettes de phase O-Ti₂AlNb au sein de la microstructure, signe que les atomes de silicium pourraient jouer un rôle durant la phase de nucléation des précipités O-Ti₂AlNb. En effet, les atomes de silicium en solution solide dans la matrice, pourraient être des sites de nucléation privilégiés des précipités d'orthorhombique. Ceci permettrait d'expliquer la disparition des colonies de précipités de phase O-Ti₂AlNb aux joints de grains. D'autre part, l'augmentation de la taille moyenne des précipités dans l'alliage B-1Si semble montrer que le dopage au silicium aurait un effet bénéfique sur la cinétique de croissance des plaquettes d'orthorhombique (Cf. Chapitre IV. 2.3.3.). La composition chimique en termes d'aluminium et de silicium est alors un facteur très influent sur la microstructure à 800 °C des alliages étudiés. Pour rappel, cette catégorie d'alliages est étudiée pour une application pour les turbines basse pression, visant à un fonctionnement à des températures comprises entre 800 et 1000 °C. C'est pourquoi les alliages ont également été vieillis à 1000 °C durant une semaine afin d'étudier la stabilité microstructurale des alliages à cette température.

2.3. Vieillessement 1000 °C

Pour évaluer l'évolution microstructurale des alliages étudiés à la température de fonctionnement visée, les alliages ont été vieillis durant une semaine à 1000 °C suivis d'une trempe à l'huile. Les micrographies des alliages prises au MEB-BSE sont présentées en Figure III. 13. Cette étude au MEB-BSE a été couplée avec des analyses EDX afin d'évaluer la composition locale des phases présentes dans les alliages. Pour les alliages A-0Si et B-0Si, respectivement Figures III. 13-a et III. 13-c, à faibles grossissements, leurs microstructures semblent être constituées de grains homogènes. Cependant, à fort grossissement, de fins précipités ont été détectés le long des joints de grains. Ces précipités sont trop fins pour être analysés par EDX. Cependant, les cartographies EDX effectuées sur ces échantillons révèlent une forte teneur en titane et en oxygène au niveau du joint de grains. Ces petits précipités noirs sont alors assimilés à des oxydes de titane

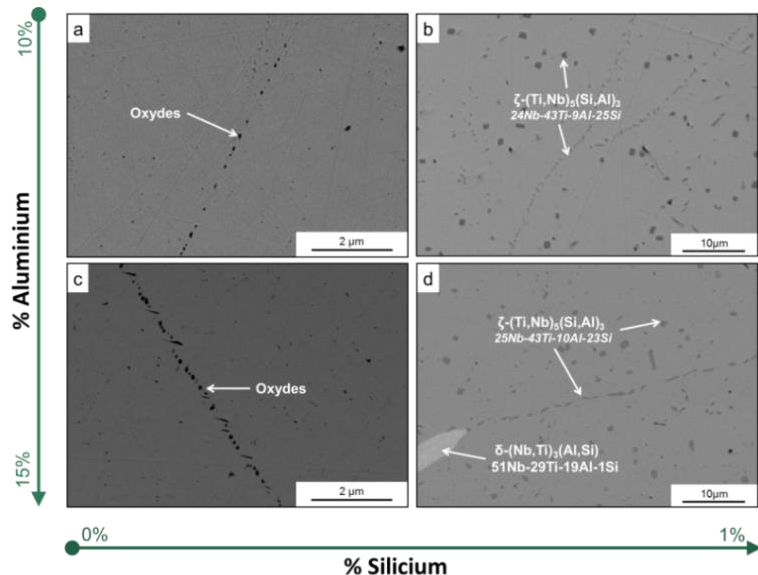


Figure III. 14 : Micrographies MEB-BSE des alliages vieillis 1000 °C/168 h + TH en fonction de leur teneur en aluminium et silicium, a) A-0Si, b) A-1Si, c) B-0Si et d) B-1Si

Pour les alliages dopés au silicium, plusieurs phases intermétalliques ont pu être observées : des siliciures de titane de type $\zeta\text{-(Ti,Nb)}_5\text{(Si,Al)}_3$ et des aluminures de niobium de type $\delta\text{-(Nb,Ti)}_3\text{(Al,Si)}$. Plusieurs effets de la composition sur ces précipitations sont observés ici.

2.3.1. Précipitation des siliciures

Identification des phases précipitées

Les alliages dopés au silicium, A-1Si et B-1Si, après vieillissement à 1000 °C durant une semaine, présentent une microstructure polyphasée. La micrographie de ces alliages traités est présentée en Figure III. 14. Sur ces micrographies, deux phases sont observables : la matrice β/β_0 en gris clair dans laquelle ont précipité des intermétalliques de façon uniforme. Ces précipités sont identifiés via EDS (Figure III. 14-c), comme des siliciures de titane $\zeta\text{-(Ti,Nb)}_5\text{(Si,Al)}_3$.

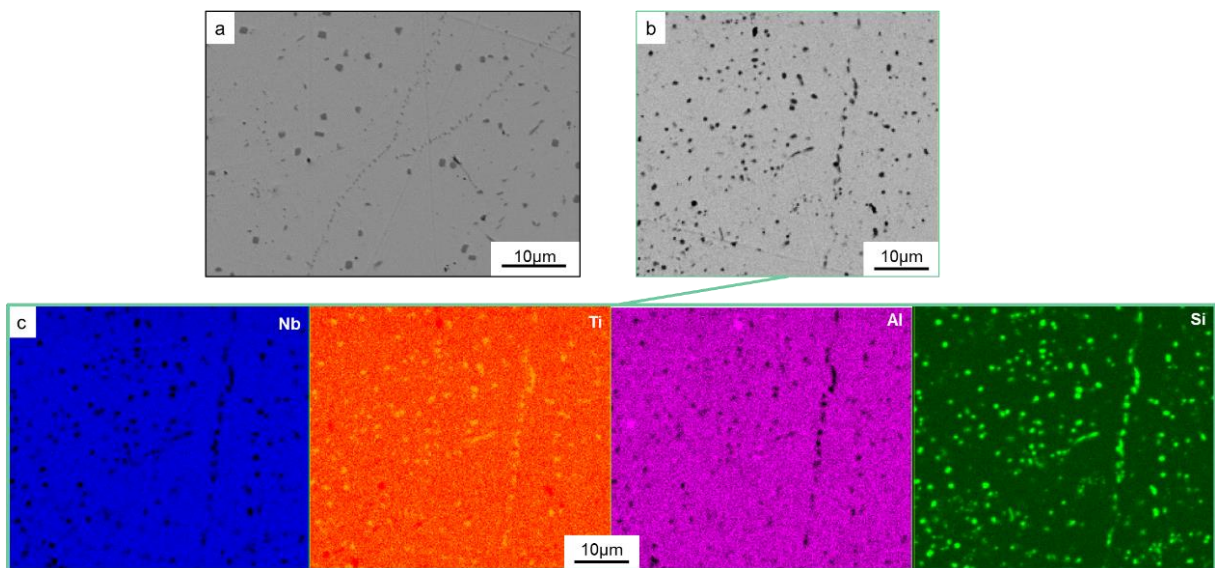


Figure III. 14 : a) Micrographie MEB-BSE de l'alliage A-1Si vieilli 1000 °C/168 h + TH
b et c) cartographie EDS associée en niobium, titane, aluminium et silicium

Les alliages B-1Si et A-1Si présentent tous deux ces précipités. L'analyse d'image est utilisée pour voir si l'aluminium présente un effet sur la précipitation de ces siliciures. Le Tableau III. 9 ci-dessous indique alors la taille moyenne des précipités de phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ intragranulaire, ainsi que la fraction volumique correspondante. Les mesures ont été faites sur dix micrographies MEB-BSE, ce qui représente plus de 5000 précipités, pour obtenir des résultats statistiquement cohérents.

Tableau III. 9 : Taille moyenne et %_{vol} des précipités $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$

	Taille (μm)	% _{vol}
A-1Si	0,92	3,1
B-1Si	0,96	2,5

La différence de taille moyenne des précipités de siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ entre l'alliage A-1Si et B-1Si est très faible. Les précipités sont en moyenne légèrement plus gros pour B-1Si. Cependant, cette différence est tellement faible qu'il n'est pas possible de conclure quant à un effet de l'aluminium sur la taille des précipités $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$.

A contrario, la fraction volumique des précipités de phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ évolue davantage entre A-1Si et B-1Si. En effet, la fraction qui précipite est plus importante dans A-1Si que dans B-1Si. Cette observation indique qu'un faible taux d'aluminium favorise la précipitation de la phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$. Or, dans le Chapitre II. 2.1.2.2., les simulations thermodynamiques avaient indiqué l'effet inverse. En effet, les calculs prédisaient une fraction de phase plus faible en précipité $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ dans A-1Si que dans B-1Si. Pour comprendre cette différence, une nouvelle simulation a été effectuée. La Figure III. 15 représente l'évolution de la composition chimique de la phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ en fonction de la température dans A-1Si et B-1Si.

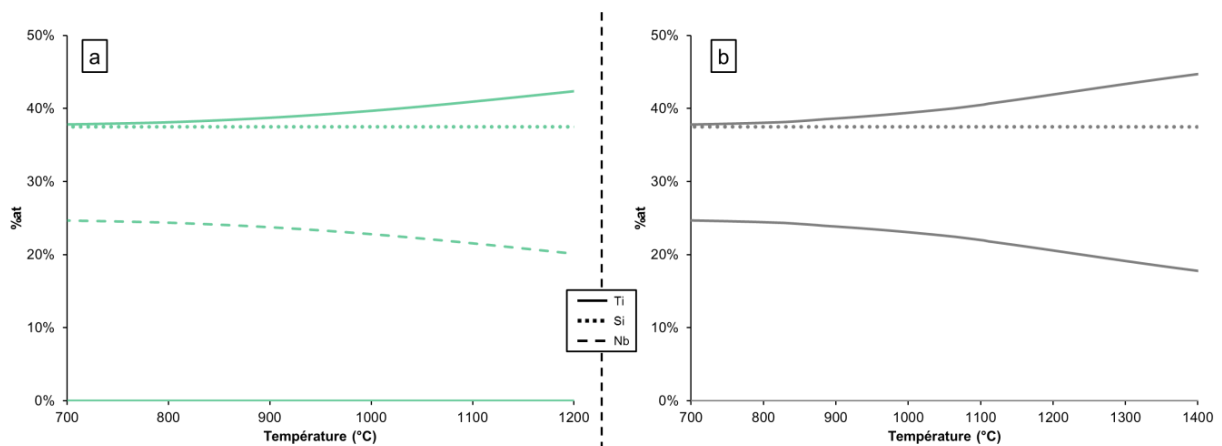


Figure III. 15 : Evolution de la composition chimique de la phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ en fonction de la température dans a) A-1Si et b) B-1Si

Tout d'abord, il est observable que les deux Figures III. 15-a et III. 15-b sont semblables sur la température d'existence de $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ dans A-1Si : entre 700 et 1200 °C. Les simulations indiquent donc que la phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ a la même composition chimique dans les alliages A et B. Ce qui est principalement remarquable sur cette figure est que, dans A-1Si comme dans B-1Si, la phase $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ ne fait pas intervenir l'élément aluminium. Les simulations ne prennent pas en compte le fait que l'aluminium puisse se substituer au silicium dans $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$. Or, les analyses EDX ont montré qu'expérimentalement, il y a substitution partielle du silicium par de l'aluminium. Il s'agit donc en réalité de la phase $\zeta\text{-(Ti,Nb)}_5\text{(Si,Al)}_3$. Ceci peut expliquer les différences entre les résultats de simulations et expérimentaux.

2.3.2. Influence du silicium et de l'aluminium sur la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$

La Figure III. 13 précédente montre que l'alliage sans silicium, B-0Si, ne présente pas de précipité. Cela est en accord avec les simulations Thermo-Calc, car le domaine de précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ à 15 %_{at} Al et sans silicium, est compris entre 840 et 980 °C. La température de traitement de 1000 °C est donc hors de ce domaine de précipitation. En outre, l'ajout de 1 %_{at} Si provoque non seulement la précipitation des siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$, mais en plus, localement dans le joint de grains, celle de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$. La précipitation est faible sur une partie du joint seulement. La fraction de phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ précipitant est faible, conformément aux simulations (Cf. Chapitre II. 2.2.3.2.). Pour aller plus loin sur l'effet du silicium, un autre alliage, 41,5Nb-41,5Ti-15Al-2Si a été élaboré, homogénéisé (1600 °C/24 h) puis vieilli à 1000 °C/168 h. La Figure III. 16 illustre une micrographie de cet alliage.

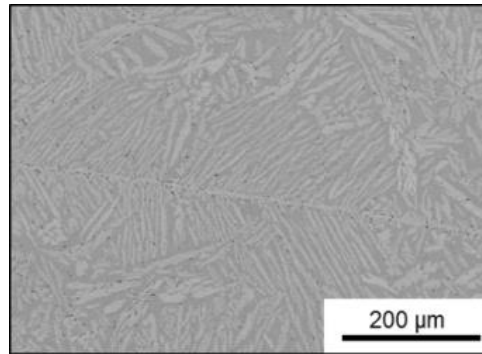


Figure III. 16 : Micrographies MEB-BSE de l'alliage 41,5Nb-41,5Ti-15Al-2Si vieilli 1000 °C/168 h

A faible grandissement, la microstructure obtenue est biphasée : il y a précipitation de 37 %_{vol} de phase δ -Nb₃Al dans la matrice β/β_0 . Enfin, à fort grandissement, de petits précipités foncés ont été observés dans la matrice entre les précipités de phase δ -Nb₃Al. Les analyses EDX révèlent que les précipités dans la matrice sont des siliciures ζ -Ti₅Si₃.

L'ajout de silicium supplémentaire a donc favorisé la précipitation de la phase δ -Nb₃Al. Ce résultat expérimental est en accord avec les prédictions thermodynamiques présentées dans le début du chapitre (Figure III. 2). Cependant, à trop haut taux de Si, supérieur à 1 %_{at}, la précipitation devient très importante et devrait conduire à une grande fragilisation du matériau [Kong2015].

L'effet d'aluminium est visible en comparant la précipitation dans les alliages A à celle dans les alliages B. En effet, sur la Figure III. 13-a, l'alliage A-0Si ne présente aucun précipité intermétallique. L'alliage A-1Si présente quant à lui des siliciures uniquement. Il n'y a pas de précipitation d'intermétallique de type aluminure δ -Nb₃Al. Le faible taux d'aluminium dans les alliages A n'entraîne donc pas la formation de la phase δ -Nb₃Al à 1000 °C, et ce que l'alliage soit dopé ou non au silicium. De plus, ces observations sont en accord avec le pseudo-binaire (Figure III. 1), qui prédit l'absence de précipitation d'aluminure à cette teneur d'aluminium.

L'étude s'est pour l'instant axée sur les évolutions microstructurales du système via l'observation des précipités intermétalliques. Or, le système Nb-Ti-Al est connu pour pouvoir présenter une cristallographie cubique centrée ordonnée dans certaines conditions de composition chimique et température. La suite du chapitre s'intéresse alors aux conditions de cette mise en ordre dans le cas des alliages étudiés. On s'intéressera notamment à l'influence de la teneur en niobium et en silicium sur cette température de transition désordre-ordre.

2.4. Etude de la mise en ordre A2/B2

2.4.1. Rappels bibliographiques sur la mise en ordre

Dans le Chapitre I. 2.1.1.2., il a été montré que la matrice β (A2-cubique centrée) du système Nb-Ti-Al peut subir une transition type ordre-désordre du second d'ordre. Une transition de phase type désordre-ordre s'accompagne généralement d'un abaissement du degré de symétrie. Ainsi, le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique, c'est-à-dire la phase ordonnée, est alors un sous-groupe de symétrie de la phase la plus symétrique : la phase désordonnée. Plusieurs familles de sites, qui étaient auparavant équivalentes dans le système désordonnée, deviennent alors des sous-réseaux. Pour la phase ordonnée, l'occupation des sous-réseaux se fait préférentiellement par un

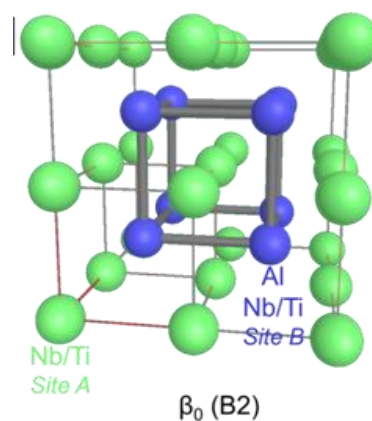
des éléments de l'alliage, ce qui provoque un abaissement du degré de symétrie [Chaumat1996] [Naka1993]. Ces pertes de symétrie de translation ou de rotation, issues de la mise en ordre entraînent le fractionnement de la phase ordonnée en plusieurs domaines de translation ou de rotation appelés variants. Ces variants sont séparés, soit par une paroi de macles d'orientation dans le cas d'une symétrie de rotation, soit par des parois de domaine, appelés des parois d'antiphase, souvent noté APB : Antiphase Boundaries, dans le cas d'une symétrie de translation. Dans le cas de la transition A2/B2, il s'agit d'une perte de symétrie de translation. Par conséquent, la transition peut être étudiée via l'observation des parois d'antiphase à l'échelle du MET.

Par diffraction au MET, un système cubique centré ordonné se distingue du système désordonné par la présence de tâches dites de sur-structure sur les clichés de diffraction enregistrés selon les axes de zone $[001]_{\beta}$ ou $[011]_{\beta}$ de la matrice β (Cf. Chapitre I. 2.1.1.2.). Ces observations permettent de déterminer si l'alliage est ordonné ou non, mais elles ne sont pas suffisantes pour conclure sur la température de mise en ordre T_c . Lors de la détermination de la température de mise en ordre à une composition choisie, plusieurs cas sont possibles. Soit les alliages sont traités au-dessus de la température de mise en ordre. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement doit être rapide pour que la croissance des zones B2 soit incomplète et donc conduite à la formation de domaines ordonnés de faible taille. Ces domaines sont caractérisés par la présence des parois d'antiphase à l'échelle du MET. Ou bien le traitement de recuit T_R est effectué dans le domaine ordonné, alors le domaine B2 observé est de grande taille, malgré une vitesse de rapide. Dans ce cas, les parois d'antiphase ne sont alors plus observées (Tableau III. 10).

Tableau III. 10 : Conditions de mise en ordre selon les observations MET

Tâche de sur-structure	Paroi d'antiphase	Ordre	Température recuit
Non	Non	Désordonné	NA
Oui	Non	Ordonnée	$T_R > T_C$
Oui	Oui	Désordonnée	$T_R < T_C$

Pour rappel, les études menées par Chaumat-Jacob [Chaumat1996] et Sikora [Sikora1996] ont montré qu'à haut taux de niobium, les atomes de titane se positionnent sur les sites A et B alors que les atomes d'aluminium se situent sur les sites B, les atomes de niobium pouvant se substituer sur les deux sites. Comme les atomes d'aluminium sont situés uniquement sur le site B, la mise en ordre est alors dépendante de la teneur en aluminium des alliages, et le domaine B2 est très étendu vers les hautes teneurs en niobium et titane.

Figure III. 17 : Mailles cristalline β_0 (B2) montrant les sites A (en vert) et B (en bleu)

Afin d'étudier l'influence de la teneur en aluminium et en silicium dans le système Nb-Ti-Al à l'échelle du MET, des lames minces ont été préparées à partir des quatre alliages étudiés (A-0Si, A-1Si, B-0Si et B-1Si) et dans les états thermiques suivants :

- à l'état d'homogénéisation : 1420 °C / 24 h + TH
- à l'état de vieillissement à 800 °C : homogénéisé + 800 °C/168 h + TH
- à l'état de vieillissement à 900 °C : homogénéisé + 900 °C/2 h + TH ⁽²⁾
- à l'état de vieillissement à 1000 °C : homogénéisé + 1000 °C/168 h + TH

Une trempe à l'huile systématique a été réalisée pour cette série d'échantillons afin d'étudier entre autres le phénomène de mise en ordre de la matrice β via l'observation des parois d'antiphase.

2.4.2. Résultats expérimentaux

2.4.2.1. Alliages A (10 %_{at} Al)

Homogénéisation 1420 °C/24 h + TH

Les premiers alliages étudiés sont les alliages A-0Si et A-1Si après traitement d'homogénéisation à 1420 °C durant 24 h. Quel que soit l'échantillon, il n'y a pas de précipité dans la matrice remarquable au MET. Les deux échantillons présentent donc une matrice β/β_0 , et le silicium est bien en solution solide dans A-1Si. La Figure III. 18-a présente le cliché de diffraction de la matrice β de l'alliage A-0Si selon l'axe $[001]_\beta$ après traitement d'homogénéisation. La Figure III. 18-b est le cliché de diffraction de la matrice de l'alliage A-1Si homogénéisé selon l'axe $[1-10]_\beta$.

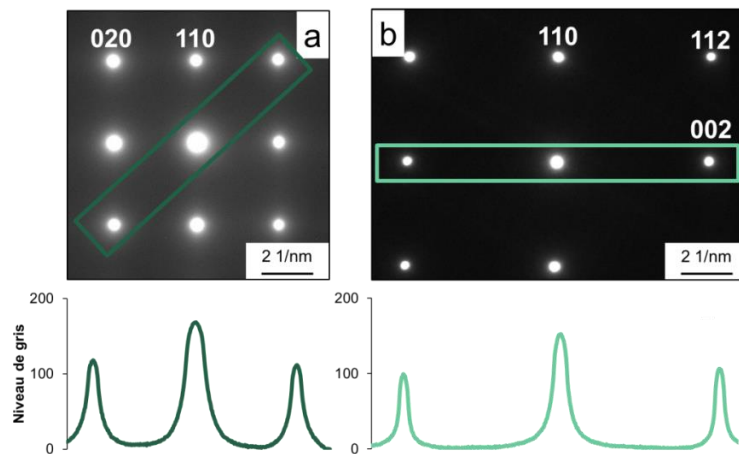


Figure III. 18 : Cliché de diffraction de la matrice β des alliages homogénéisés 1420 °C/24 h
a) A-0Si selon l'axe $[001]_\beta$ et b) A-1Si selon l'axe $[1-10]_\beta$

Les clichés de diffraction des deux alliages ne présentent pas de tâche de substructure. Cela est confirmé par analyse d'image. En effet, le profil d'intensité, selon la rangée 001, montre qu'il n'y a pas de tâche non visible à l'œil nu. De plus, les études au microscope en transmission ont montré l'absence de parois d'antiphase dans les deux matériaux. Les alliages contenant 10 %_{at} Al ne sont donc pas ordonnés à la température de 1420 °C.

⁽²⁾ Traitement uniquement appliqué sur les alliages B. Ce traitement a été effectué entre 1000 °C et 800 °C pour situer T_c . La mise en ordre étant un phénomène rapide, un traitement de 2h est suffisant pour ordonner le système.

Vieillessement 1000 °C/168 h + TH

La Figure III. 19-a présente le cliché de diffraction de la matrice β de l'alliage A-0Si selon l'axe $[001]_{\beta}$ après traitement d'homogénéisation + vieillissement 1000 °C/168 h + trempe huile. La Figure III. 19-b(1) présente la micrographie en champ clair de l'alliage A-1Si traité à 1000 °C et la Figure III. 19-b(2) est le cliché de diffraction associé selon l'axe $[1-10]_{\beta}$.

Les clichés de diffraction des deux alliages ne présentent pas de tâche de sur-structure. De plus, aucune présence de parois d'antiphase n'a été détectée dans les deux matériaux. Les alliages contenant 10 %_{at} Al ne sont donc pas ordonnés à 1000 °C.

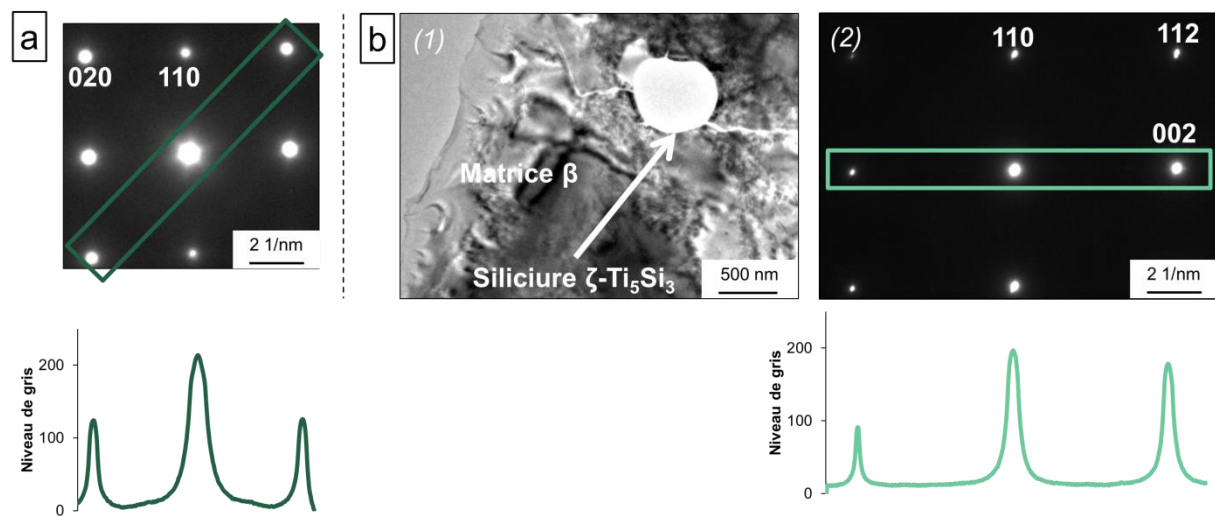


Figure III. 19 : Micrographies MET de la matrice β des alliages vieillis 1000 °C/168 h

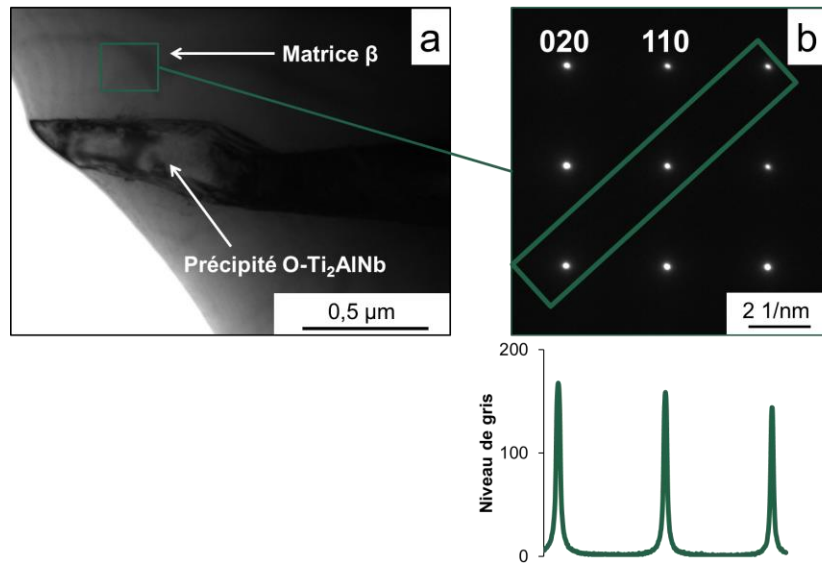
a) cliché de diffraction de l'alliage A-0Si selon l'axe $[001]_{\beta}$
 et b-1) micrographie en champ clair de l'alliage A-1Si et b-2) cliché de diffraction associé selon l'axe $[1-10]_{\beta}$

Il est également observable que dans ce cas, le silicium ne semble pas avoir d'influence sur la mise en ordre de la matrice β (A2). De plus, contrairement à la micrographie MEB-BSE de l'échantillon A-1Si vieilli 1000 °C/168 h + TH (Figure III. 13), montrant la présence de siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$, ces derniers n'ont pas été observés au MET. En revanche, plusieurs zones plus fines et circulaires ont été repérées dans les lames minces étudiées. Les clichés de diffraction permettent d'identifier ces zones très minces comme des siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ (Cf. Chapitre II. 3.3.2.).

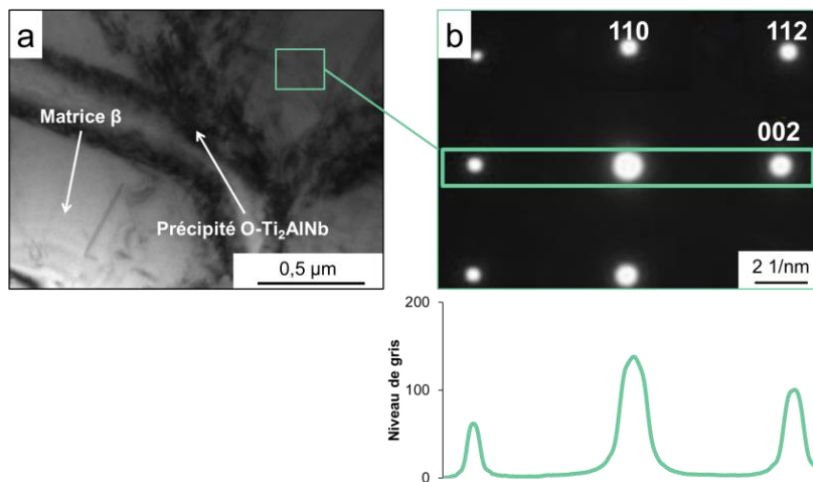
Vieillessement 800 °C/168 h + TH

Les alliages A vieillis 800 °C/168 h ont également été étudiés par la microscopie en transmission. La Figure III. 20 présente une micrographie en champ clair de l'alliage A-0Si ainsi que le cliché de diffraction de la matrice selon l'axe $[001]_{\beta}$.

La micrographie MET en champ clair (Figure III. 20-a), montre que l'alliage A-0Si est biphasé β + $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. Le cliché de diffraction de la matrice (Figure III. 20-b) révèle par l'absence de tâche de sur-structure et de parois d'antiphase que la matrice est désordonnée de structure A2



Les mêmes observations ont été obtenues sur l'alliage A-1Si, où une microstructure biphasée a été mise en évidence ainsi que la nature désordonnée de la matrice (Figure III. 21). Les deux alliages A-0Si et A-1Si présentent donc une matrice désordonnée β (A_2) à 800 °C.



L'étude MET sur les alliages A a donc montré que la mise en ordre du système $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$ n'a pas eu lieu pour une teneur d'aluminium de 10 %_{at}. Ces résultats sont cohérents avec la littérature, qui montre que la mise en ordre est dépendante de la teneur en aluminium, et que le minimum d'aluminium pour avoir une matrice ordonnée β_0 devrait d'être supérieur à 12 %_{at} Al, selon Boehlert [Boehlert1999-1]. De plus, cette étude a également mis en évidence que le dopage de 1 %_{at} Si n'a aucune incidence sur la transition désordre-ordre de la matrice.

2.4.2.2. Alliages B (15 %_{at} Al)

L'étude de la mise en ordre A2 → B2 sur les alliages A a entre autres montré que l'ajout de 1 %_{at} Si ne semble pas avoir d'influence sur la mise en ordre. Ainsi, l'étude au MET menée sur les alliages B a été réalisée sans prendre en compte le dopage au silicium. L'influence de la teneur en aluminium sur la mise en ordre ainsi que la température de mise en ordre ont été étudiées dans le cas des alliages B, après traitement d'homogénéisation à 1420 °C durant 24 h, puis différents traitements de vieillissements suivis de trempe à l'huile.

Homogénéisé 1420 °C/24 h + TH

Après le traitement d'homogénéisation, l'étude MET n'a pas révélé de présence de silicium, ni d'orthorhombique dans la matrice β/β₀ : le silicium est bien en solution solide dans B-1Si. La Figure III. 22-b présente le cliché de diffraction de la matrice β de l'alliage B-1Si selon d'axe [1-10]_{β0}. Ce cliché est caractéristique de celui d'une structure cubique centré, cependant la présence de tâches de sur-structures est observable. Cela indique que le système est alors ordonné B2. Cette observation a été confirmée par la Figure III. 22-a, qui met en avant la présence des parois d'antiphase dans le matériau. Ce cliché en champ sombre a été réalisé avec la tâche 001 de la phase β.

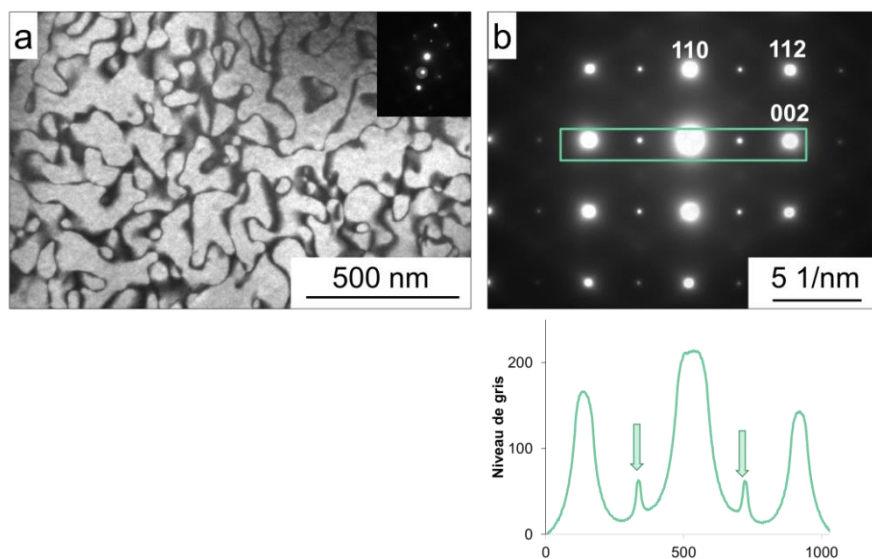


Figure III. 22 : Imagerie MET de B-1Si homogénéisé 1420 °C/24 h
 a) parois d'antiphase - champ sombre réalisé avec la tâche 001 de la phase β
 et b) cliché de diffraction de la matrice β₀ selon l'axe [1-10]_{β0}

La présence de parois d'antiphase indique que la mise en ordre a eu lieu lors du refroidissement de l'échantillon depuis la température de recuit jusqu'à la température ambiante. La taille moyenne de ces parois d'antiphase est de 126 nm. L'alliage B-1Si n'est donc pas dans un état ordonné à la température de 1420 °C. La température de mise en ordre doit alors être inférieure à 1420 °C. Ainsi, à 15 %_{at} Al, le système Nb-Ti-Al présente une matrice ordonnée à basse température. Afin de déterminer la température de mise en ordre, plusieurs traitements de recuit ou de vieillissement ont alors été testés : à 1000 °C, 900 °C et 80 0°C.

Vieillissement 1000 °C/168 h + TH

Les échantillons vieillis à 1000 °C/168 h ont également été étudiés en microscopie en transmission. La Figure III. 23-a présente une micrographie en champ clair de l'alliage B-1Si traité à 1000 °C et la Figure III. 23-b est le cliché de diffraction associé selon l'axe $[001]_{\beta_0}$.

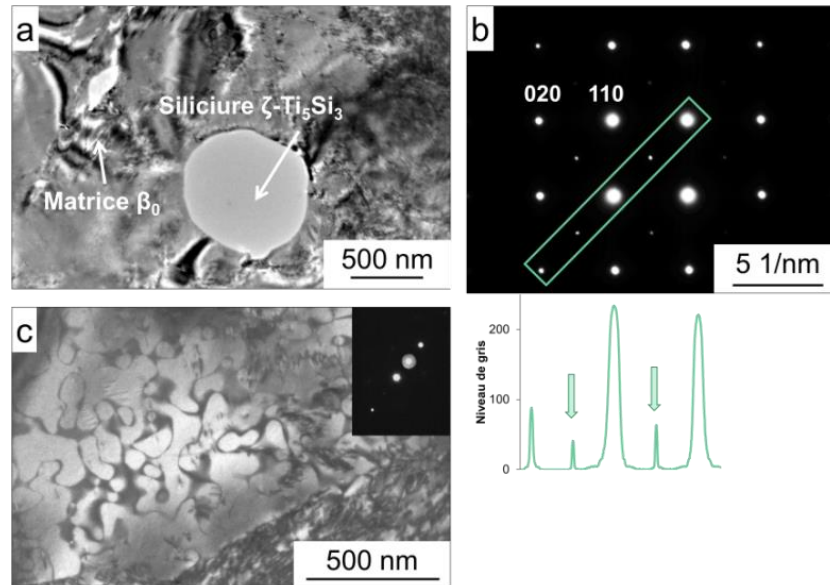


Figure III. 23 : Images MET de l'alliage B-1Si vieillis 1000 °C/168 h
a) champ clair et b) diffraction de la matrice β_0 selon l'axe $[001]_{\beta}$

Le cliché de diffraction est caractéristique d'une structure cubique centré, cependant la présence de tâches de sur-structures (Figure III. 23-b) indique que le système est ordonné B2. De plus, la présence de parois d'antiphase a été observée (Figure III. 23-c). Une telle présence indique alors que la mise en ordre a eu lieu lors du refroidissement de l'échantillon depuis la température de vieillissement jusqu'à la température ambiante. La taille moyenne de ces parois d'antiphase est de 120 nm, soit une taille moyenne comparable à celle de l'alliage homogénéisé. L'alliage B-1Si n'est donc pas dans un état ordonné à la température de 1000 °C. La température de mise en ordre doit alors être inférieure à 1000 °C.

Traitement de recuit à 900 °C/2 h + TH

La dépendance de la mise en ordre à la teneur en aluminium a été montrée dans les deux paragraphes précédents.

L'alliage B-1Si traité à 900 °C pendant 2 h présente la précipitation de la phase orthorhombique à hauteur de 40 %_{vol}. La Figure III. 24 présente d'une part la micrographie en champ clair de l'alliage B-1Si et d'autre part le cliché de diffractions selon l'axe $[1-10]_{\beta}$ de la matrice. Ce cliché a été obtenu par la technique de la microdiffraction.

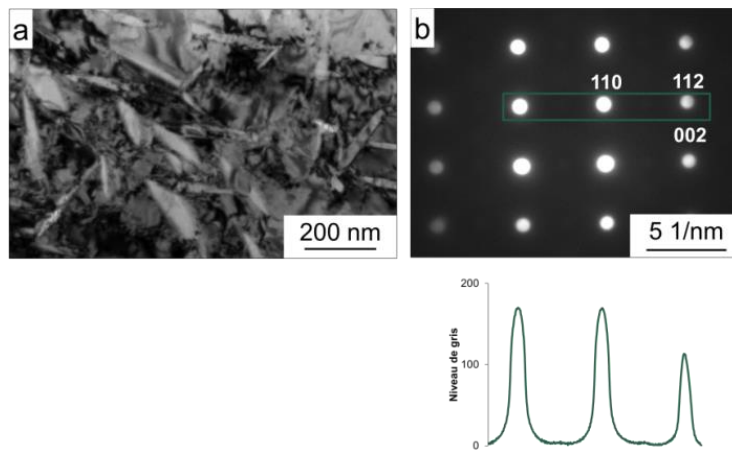


Figure III. 24 : Micrographie MET de l'alliage B-0Si vieillis 900 °C/2 h
a) champ clair et b) cliché de microdiffraction de la matrice β selon l'axe $[1-10]_{\beta}$

En effet, la présence de nombreux précipités, y compris dans le volume, rend la diffraction en aire sélectionnée impossible, d'où le choix de la technique de microdiffraction dont la faible taille de sonde permet de s'assurer qu'on soit bien dans la matrice. Le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[011]_{\beta}$ ne présente pas de tâche de sur-structure, révélant ainsi une matrice désordonnée β (A2). Or, il a été vu que la mise en ordre dépend de la teneur en aluminium. Ainsi, la formation de la phase O- Ti_2AlNb a entraîné une transition ordre-désordre de la matrice. En effet, la précipitation de la phase orthorhombique doit conduire à un appauvrissement de l'aluminium dans la matrice. De ce fait, à partir d'une certaine fraction volumique de phase d'orthorhombique précipitée, la quantité d'aluminium restante dans la matrice ne doit plus être suffisante pour que cette dernière soit encore ordonnée.

Vieillissement 800 °C/168 h

L'alliage B-0Si traité à 800 °C pendant 168 h présente une précipitation de la phase orthorhombique à hauteur de 40 %_{vol}. La Figure III. 25-a présente une micrographie en champ clair de l'alliage B-1Si, montrant des précipités d'orthorhombique enchevêtrés dans une matrice β/β_0 . Le cliché en champ sombre (Figure III. 25-b) montre un meilleur contraste entre les précipités et la matrice. Enfin, le cliché de microdiffraction selon l'axe $[1-10]_{\beta}$ associé à la matrice (Figure III. 25-c) met en évidence la structure cubique centrée de la matrice.

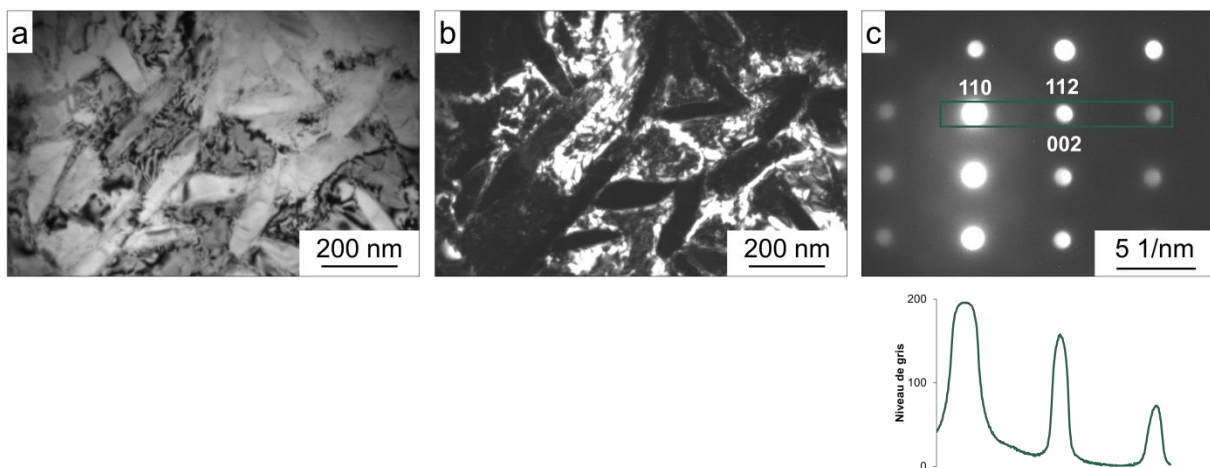


Figure III. 25 : Images MET de l'alliage B-0Si vieillis 800 °C/168 h
a) champ clair, b) champ sombre en axe de zone matrice β et c) diffraction de la matrice β selon l'axe $[1-10]_{\beta}$

Le cliché de microdiffraction selon l'axe de zone $[011]_{\beta}$ ne présente pas de tâche de sur-structure, révélant ainsi une matrice désordonnée β (A2). Comme pour l'alliage vieilli à 900 °C, la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb a été suffisamment importante pour appauvrir la matrice β_0 en aluminium. La quantité restante d'aluminium ne doit plus être suffisante pour que le système soit encore ordonné.

2.4.3. Discussion sur la mise en ordre

Il a été montré dans les expériences précédentes que, quelle que soit la température de recuit ou de vieillissement, l'alliage A, contenant 10 %_{at} Al, ne présente jamais de matrice ordonnée B2. La matrice est alors toujours cubique centrée désordonnée A2. Deux autres phénomènes se distinguent pour les alliages B, contenant 15 %_{at} Al. Quand la température de recuit ou de vieillissement est au-dessus du domaine de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, la matrice est ordonnée. Cet ordre est mis en évidence par la présence de tâche de sur-structure sur les clichés de diffraction. Néanmoins, la présence de parois d'antiphase indique que la mise en ordre a eu lieu lors du refroidissement. Autrement-dit, le traitement n'a pas été réalisé dans le domaine d'ordre. Enfin, quand la microstructure est biphasée avec $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, l'absence de tâche de sur-structure indique que la matrice est à présent désordonnée A2. Ces observations montrent que la mise en ordre dans le système Nb-Ti-Al est très dépendante de la composition chimique. Deux cas se distinguent alors :

- L'influence de la composition chimique pour les alliages monophasés β/β_0 , notamment la teneur en aluminium,
- La compétition entre la mise en ordre et la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb.

2.4.3.1. Influence de la composition chimique de la matrice (sans précipitation de phase O-Ti₂AlNb)

Influence de l'aluminium

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de la teneur en aluminium dans nos alliages sur la mise en ordre. Nous avons vu précédemment que le diagramme pseudo-binaire étudié était Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x}, c'est-à-dire que les alliages sont composés de la même quantité de niobium et de titane. Pour cette partie, on néglige la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, ce point sera développé ci-après en § 2.4.3.2. Dans les alliages B (15 %_{at} Al), il a été montré que la température de mise en ordre est inférieure à 1000 °C. Dans les alliages A (10 %_{at} Al), la mise en ordre n'a pas lieu lors du refroidissement, et ce, quelle que soit la température étudiée, (800, 1000 ou 1420 °C). Enfin, pour compléter ce diagramme pseudo-binaire, Perepezko *et al* [Perepezko1989] ont étudié la température de mise en ordre d'un alliage de composition 37,5Ti-37,5Nb-25Al. Ils montrent qu'avec ce taux d'aluminium, la mise en ordre de l'alliage étudié est supérieure à 1200 °C. La Figure III. 26 ci-après est un schéma illustrant l'évolution de la température de mise en ordre en fonction de la teneur en aluminium pour une même quantité de niobium et de titane. Les deux schémas restent seulement indicatifs pour les températures. Il faut surtout tenir compte de l'évolution des courbes présentée.

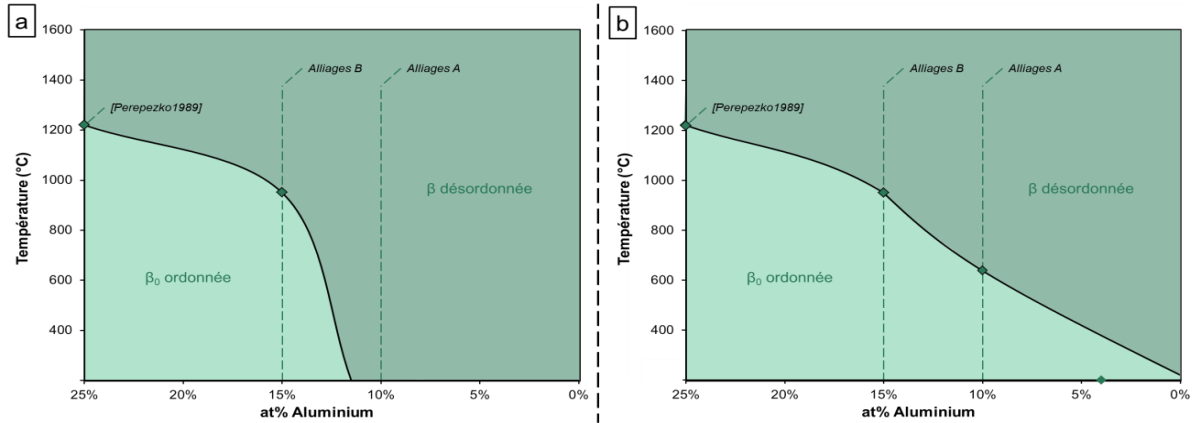


Figure III. 26 : Schémas décrivant l'évolution de la température de mise en ordre dans le pseudo binaire $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$

Il a été vu dans le Chapitre I. 2.1.1.2. que la mise en ordre $A2 \rightarrow B2$ est dite du second ordre. C'est-à-dire qu'une telle transition se caractérise par une enthalpie de transformation nulle à la température de transition T_C . Dans une transition du second d'ordre, le passage de la maille ordonnée à désordonnée est continu, soit par élévation de la température à la composition fixée, soit par modification de la composition. Ainsi, l'évolution de T_C en fonction de la teneur en aluminium dans les alliages $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$ est décroissante et continue sur $\%_{\text{at}} \text{Al}$.

Or, on sait que l'alliage $37,5\text{Ti}-37,5\text{Nb}-25\text{Al}$ se met en ordre au-delà de 1200°C , que T_C est inférieure à 1000°C pour les alliages B. De plus, nous n'avons pas observé de phase ordonnée dans les alliages A. Ainsi, deux hypothèses sont envisageables quant à la mise en ordre pour les alliages à faible teneur en aluminium.

- La première, schématisée en Figure III. 26-a, est que la température de transition décroît quand la teneur en aluminium diminue. De plus, elle atteint son minimum entre 10 et 15 $\%_{\text{at}} \text{Al}$. Cela entraîne alors que, quelle que soit la température de revenu, les alliages A ne peuvent pas présenter une matrice cubique centrée ordonnée B2. Cette hypothèse fait alors que la température T_C ne décroît pas linéairement avec la diminution du taux d'aluminium. On constate une baisse très forte entre 15 et 10 $\%_{\text{at}} \text{Al}$.
- La seconde hypothèse, illustré en Figure III. 26-b, montre que la température de transition décroît également quand la teneur en aluminium diminue. Toutefois, le minimum de T_C est atteint pour en deçà de 10 $\%_{\text{at}} \text{Al}$. Cela sous-entend alors que les alliages A ont la capacité de s'ordonner $A2 \rightarrow B2$. Cependant, la température de transition T_C pour cette catégorie d'alliage est plus faible que pour des valeurs de $\%_{\text{at}} \text{Al}$ supérieur. De plus, on sait qu'après un revenu à 800°C , ces alliages ne présentent pas de tâche de sur-structure. Alors, si $T_C(A)$ est faible, il est envisageable que le temps de maintien passé dans le domaine ordonné durant la trempe n'entraîne pas la diffusion nécessaire des atomes pour mettre en ordre le système.

Afin de déterminer laquelle de ces deux hypothèses est valable, il faudrait traiter les alliages A à des températures basses, inférieures à 800°C , durant des temps longs pour faire un traitement dans le domaine B2 si cela est possible. Alors, si après un traitement long à basse température la phase B2 est observable, il sera possible de dire que les alliages A peuvent être ordonnés. Cependant, l'absence de tâche de sur-structure continuera d'indiquer que soit la diffusion n'est pas possible à cette température, soit à 10 $\%_{\text{at}} \text{Al}$, on est hors du domaine de mise en ordre B2.

Pour aller plus loin : effet de niobium/titane

On sait, par l'étude bibliographique, et par les résultats précédents, que la mise en ordre A2 → B2 dépend du taux d'aluminium. En effet, la maille cristalline de β_0 présente deux sous-réseaux et l'aluminium se positionne majoritairement sur un seul des deux sous réseaux. Chaumat-Jacob *et al* [Chaumat1996] ont également discuté de la position des atomes de niobium et titane sur les sites A ou B. Ils montrent alors que :

- Les atomes d'aluminium et de niobium se situent majoritairement sur les sites A et le titane sur les sites B ;
- En cas de sur-stœchiométrie en niobium, les atomes de niobium se substituent au titane sur les sites B ;
- En cas de sur-stœchiométrie en titane, les atomes de titane se substituent au niobium sur les sites A ;
- En cas de sur-stœchiométrie en aluminium, ce sont à nouveaux les atomes de niobium qui se substituent sur les sites B. Les atomes d'aluminium ne peuvent pas aller sur les sites B. Alors, les atomes d'aluminium sont prédominants sur les sites A mais le niobium et le titane se positionnent quand même sur des sites préférentiels.

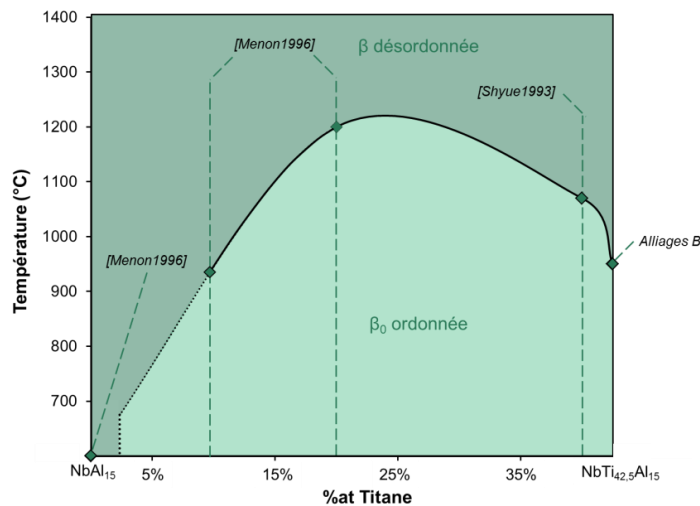


Figure III. 27 : Evolution de la température de mise en ordre en fonction du taux de niobium et titane à 15 %_{at} Al

Leurs calculs montrent que lorsqu'il y a substitution d'atomes, la température de transition A2 → B2 diminue. Pour comparer avec les valeurs expérimentales, la Figure III. 27 ci-contre illustre les variations de T_C en fonction de la composition chimique avec 15 %_{at} Al fixe. Sur ce graphe nous avons également placé les résultats des études de Menon [Menon1996] sur les alliages Nb-15Al, Nb-15Al-10Ti et Nb-15Al-20Ti, et de l'étude de Shyue [Shyue1993] sur l'alliage Nb-15Al-40Ti, ainsi que les résultats de notre étude sur l'alliage B-0Si (Nb-15Al-42,5Ti).

Tout d'abord, pour Nb-15Al, soit l'alliage de Menon sans titane, la mise en ordre A2 → B2 n'a jamais lieu. La présence de titane est nécessaire à la mise en ordre. Pour l'alliage Nb-15Al-10Ti, la mise en ordre se produit en dessous de 1000 °C. En effet, cet alliage traité à 1000 °C présente des tâches de sur-structure sur le cliché de diffraction et des parois d'antiphase. L'ajout de 10 %_{at} Ti permet donc d'ordonner le système. Pour l'alliage Nb-15Al-20Ti, Menon situe T_C vers 1200 °C. Ainsi, l'ajout supplémentaire de titane augmente encore le domaine β_0 . De plus, pour l'alliage Nb-15Al-40Ti, la température de mise en ordre trouvée par Shyue est de 1120 °C. L'évolution de T_C en fonction de la quantité de niobium et de titane à 15 %_{at} Al commence à décroître. Cette décroissance est confirmée par nos alliages B qui présentent une température de mise en ordre inférieure à 1000 °C.

La Figure III. 27 montre donc que, à taux d'aluminium fixe, la température T_C augmente avec l'ajout de titane. Elle atteint un maximum entre 10 et 40 %_{at} Ti, puis décroît pour des teneurs de titane plus élevées. Cela montre d'ores et déjà que la température de mise en ordre dépend aussi du ratio Nb/Ti. Cependant, cela contredit Chaumat-Jacob [Chaumat1996] car, à 15 %_{at} Al, le maximum de T_C aurait été atteint pour 50 %_{at} Ti. C'est-à-dire que tous les atomes de titane se situent sur le site B et qu'il n'y a substitution que des atomes de Al par ceux de Nb sur le site A. Cependant, la décroissance de la courbe de T_C indique alors que l'occupation des sites A et B est plus complexe que ce qu'avait calculé Chaumat-Jacob. Le taux d'occupation optimal de chaque site par chaque atome permet donc de jouer sur la température de mise en ordre.

On a donc montré ici que l'aluminium n'est pas le seul élément influençant la température de mise en ordre. Cependant, il reste prédominant car il ne peut occuper uniquement les sites A.

2.4.3.2. Compétition mise en ordre et précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

Ce paragraphe ne s'intéresse plus à la température de mise en ordre T_C . L'alliage est considéré comme ordonné s'il présente une maille B2 même si la température de traitement est supérieure à T_C et qu'elle s'est ordonnée durant la trempe. On s'intéresse uniquement à la teneur en aluminium nécessaire pour entraîner la mise en ordre, qu'elle se fasse durant le traitement thermique ou durant la trempe à l'huile.

Faits relatés et hypothèses

Il a été vu précédemment que la mise en ordre était dépendante de la teneur en aluminium. Cependant, la précipitation de la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb entraîne une modification de la composition chimique de la matrice β/β_0 . En effet, si l'alliage considéré présente une composition chimique de base avec moins de 25 %_{at} Al, alors la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb entraîne un appauvrissement en aluminium de la matrice. Or, cet appauvrissement peut faire en sorte que le système ne puisse plus se mettre en ordre même durant la trempe.

En effet, pour l'alliage B-0Si, il a été vu que la mise en ordre se faisait en dessous de 1000 °C. Or, après traitement à 900 °C, ou 800 °C, les clichés de diffraction ont montré que la matrice était désordonnée (Figures III. 24 et III. 25). De plus, à cette température, l'alliage était biphasé $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. Ainsi, la précipitation de la phase orthorhombique a appauvri la matrice β , ce qui fait que la mise en ordre n'a pas eu lieu durant la trempe. On observe donc une compétition entre mise en ordre et précipitation de la phase orthorhombique.

Dans la bibliographie [Boehlert1999-1], il a été vu que pour un traitement d'homogénéisation, dès 12 %_{at} Al, la mise en ordre peut se produire lors du refroidissement. Ainsi, dans cet alliage, la température critique de mise en ordre est suffisamment haute pour que la diffusion se fasse durant la trempe. On va donc prendre pour hypothèse que la limite minimale de la teneur en aluminium pour avoir une mise en ordre du système est de 12 %_{at}. En considérant cette valeur, il est alors possible de relier l'état d'ordre de la matrice avec la teneur en aluminium de l'alliage.

Précipitation maximale théorique

Un alliage contenant $Al_{tot}\%$ d'aluminium est considéré, avec $n_o\%$ le pourcentage volumique de phase orthorhombique précipitante. Cette dernière sera considérée comme stœchiométrique, donc composée de 25 %_{at} Al. La relation suivante est basée sur la conservation de la matière. Pour cela, on considère que le nombre d'atomes d'aluminium total dans l'alliage est la somme du nombre d'atomes d'aluminium dans β , que multiplie la fraction atomique de β dans l'alliage, et du nombre d'atomes d'aluminium dans O-Ti₂AlNb, multiplié par sa fraction atomique. On peut faire l'hypothèse que la fraction volumique d'une phase équivaut à sa fraction atomique. Cette hypothèse est possible car les phases O-Ti₂AlNb et β sont composées d'atome aux rayons atomiques proches. La maille orthorhombique contient 16 atomes, pour un volume de 266 Å³. Soit un volume par atome de 16,7 Å³. La maille β contient deux atomes par maille pour un volume de 33,7 Å³, soit un volume par atome de 16,8 Å³. On obtient alors la relation :

- $Al_{tot}\%$: teneur en aluminium dans l'alliage global, ou monophasé β/β_0
- $n_o\%$: fraction volumique de phase orthorhombique
- $n_\beta\%_{vol} = 1 - n_o\%$: quantité volumique de matrice β/β_0
- $n_o = 25\%$: quantité atomique d'aluminium dans la phase orthorhombique
- n_β : quantité atomique d'aluminium dans la phase β/β_0

$$n_\beta \cdot n_\beta \%_{vol} + n_o \cdot n_o \%_{vol} = Al_{tot} \%$$

Equation III. 1

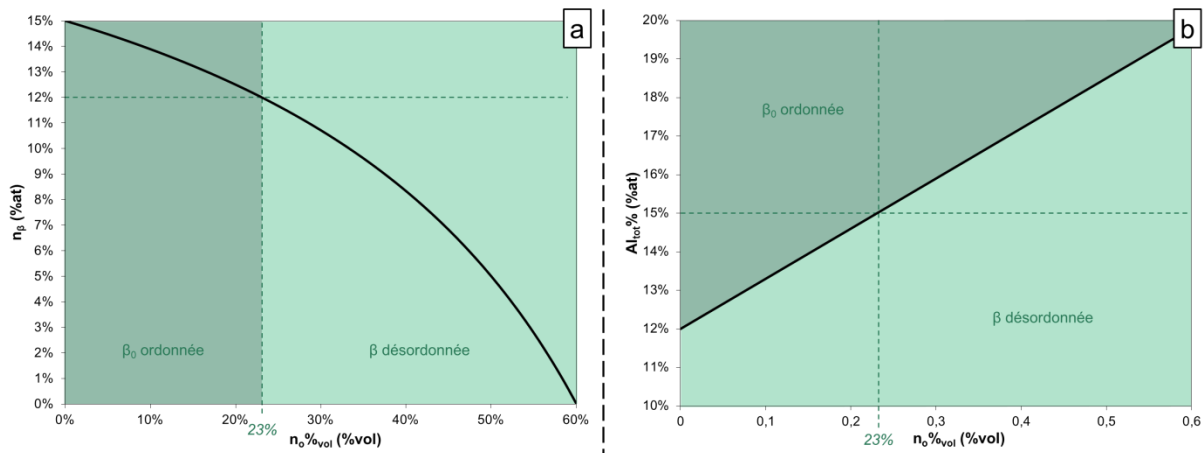


Figure III. 28 : a) évolution de la quantité d'aluminium présente dans la phase β/β_0 en fonction du taux de phase orthorhombique, pour $Al_{tot}\% = 15\%$

b) évolution de $Al_{tot}\%$ minimal nécessaire pour avoir une matrice β_0 en fonction du taux de phase O-Ti₂AlNb

Ainsi, plusieurs minimas peuvent être mis en évidence à partir de la relation précédente. La Figure III. 28-a représente l'évolution de la quantité d'aluminium présente dans la matrice β/β_0 en fonction de la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb pour un alliage contenant 15 %_{at} Al à l'origine. La Figure III. 28-b représente l'évolution de l' $Al_{tot}\%$ en fonction de la fraction volumique de la phase orthorhombique.

Pour l'alliage contenant 15 %_{at} Al, la précipitation de la phase orthorhombique entraîne un appauvrissement en aluminium dans la matrice β . L'aluminium est en effet consommé par la précipitation de la phase orthorhombique qui contient 25 %_{at} Al. Ainsi, les conditions de mise en

ordre dans l'alliage $\beta/\beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ peuvent être reliées à la proportion de phase orthorhombique précipitante. En effet, il a été vu précédemment que la mise en ordre est dépendante de la teneur en aluminium dans la matrice β . En deçà de cette teneur minimal, la matrice est désordonnée. Au-delà, elle est ordonnée. En observant la Figure III. 28-a, et en considérant le minimum donné par Boehlert [Boehlert1999-1] de 12 %_{at} Al, la précipitation maximale de phase orthorhombique est de 23 %_{vol} pour que la teneur en aluminium dans la matrice reste supérieure à 12 %_{at}. Or, comme 12 %_{at} est la limite basse, alors 23 %_{vol}- Ti_2AlNb est une limite haute pour un alliage à 15 %_{at} Al initial. Alors, pour les alliages B biphasés $\beta/\beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, la matrice cubique centrée est désordonnée dès que 23 %_{vol} $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ ont précipité.

En considérant que la mise en ordre nécessite au minimum 12 %_{at} Al dans la phase cubique centrée, alors la teneur en aluminium dans l'alliage nécessaire pour ordonner le système augmente avec la précipitation de la phase orthorhombique (Figure III. 28-b). Il est également visible sur ce graphe que pour un alliage avec 15 %_{at} Al, ce maximum de 23 %_{vol} de phase orthorhombique est retrouvé, au-delà duquel la matrice β est désordonnée. On peut observer sur cette figure que l'augmentation de la teneur en aluminium permet d'obtenir un domaine β_0 plus étendu.

Il est cependant remarquable que cette fraction de phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ de 23 %_{vol} est faible. En effet, il sera montré au § 3.2.1. que dans l'alliage A-1Si, 25 %_{vol} de précipité ne suffisent pas à entraîner un effet de durcissement structural satisfaisant. Il sera également montré aux Chapitre IV. 3.1.1. que, dans B-0Si, 25 %_{vol} de précipités ne permet pas non plus de durcir le matériau. Ainsi cette étude sur la mise en ordre et la compétition mise en ordre / précipitation $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, montre qu'il n'est pas possible de renforcer nos alliages par effet de mise en ordre et en même temps par effet de durcissement structural via la précipitation de $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$.

Il faut prendre ces chiffres comme des tendances. En effet, la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ ne se présente pas forcément avec une composition chimique stœchiométrique. Dans nos alliages la teneur en aluminium est plus faible. Ce qui permet alors de précipiter plus de phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$.

2.4.4. Conclusion sur la mise en ordre

Les études au microscope en transmission sur les alliages A et B ont donc permis de déterminer si la matrice β/β_0 cubique du système présentait un ordre chimique en fonction des températures de traitement thermique. Dans un premier temps, il a été observé que la mise en ordre ou non semblait indépendante du silicium pour la faible quantité de silicium présente dans les alliages : 1 %_{at}. L'étude des alliages A montre que, quelle que soit la température de traitement étudiée, la matrice β est toujours désordonnée. La mise en ordre étant dépendante de la teneur en aluminium, 10 %_{at} Al n'est donc pas suffisant pour ordonner le système. En revanche, les alliages B présentent dans une certaine gamme de température, un ordre B2 de la matrice cubique. Le minimum d'aluminium nécessaire à la mise en ordre $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$ aux températures étudiées est alors compris entre 10 et 15 %_{at}. Enfin, l'étude de la mise en ordre dans les alliages B a montré que la température de transition est comprise en deçà de 1000 °C. Cependant, à basse température, la matrice β n'est pas ordonnée du fait de la précipitation de la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ qui consomme l'aluminium disponible.

2.5. Comparaison simulations thermodynamiques et résultats expérimentaux

Pour comparer les simulations thermodynamiques avec les résultats expérimentaux, les points expérimentaux ont été placés sur les diagrammes pseudo-binaires Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x} sans silicium et dopé à 1 %_{at} Si (Figure III. 29). Les points qui présentent des incohérences entre simulation et expérience sont représentés en rouge. Sur les évolutions microstructurales concernant la précipitation des phases intermétalliques. Les résultats expérimentaux obtenus sur les alliages homogénéisés (1420 °C/24 h) et vieillis 1000 °C/168 h sont cohérents avec les simulations thermodynamiques. Les quatre alliages après homogénéisation présentent bien une microstructure monophasé β ou β_0 selon la teneur en aluminium. A 1000 °C, les simulations ne prévoyaient pas de précipitation en l'absence de silicium, ce qui a été confirmé par analyse MEB-BSE des alliages A-0Si et A-1Si. Pour l'alliage A-1Si seule la précipitation de la phase ζ -Ti₅Si₃ a été observée, et pour B-1Si la phase ζ -Ti₅Si₃ a été observée ainsi que la précipitation de δ -Nb₃Al ce qui est cohérent avec les calculs thermodynamiques.

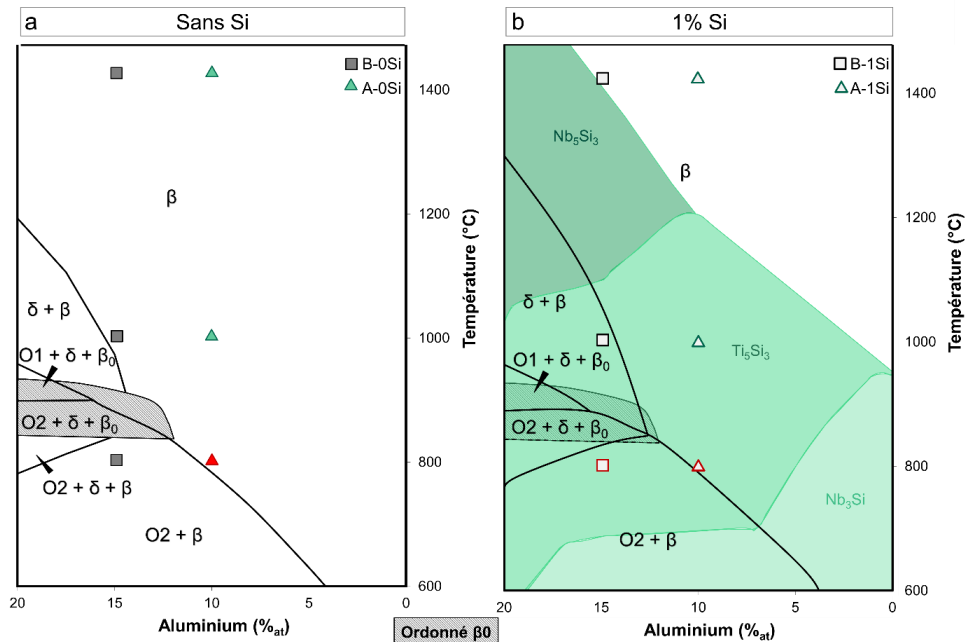


Figure III. 29 : Diagramme pseudo-binaire Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x} calculée a) sans silicium, b) 1 %_{at} Si, et les points expérimentaux reportés

Concernant le vieillissement à 800 °C, seul l'alliage B-0Si présente une microstructure en accord avec les simulations ThermoCalc. Il y a bien une microstructure biphasée O-Ti₂AlNb + β . En revanche pour l'alliage A-0Si, à 800 °C les simulations prédisent une microstructure monophasée. Or, la présence de phase O-Ti₂AlNb a été constatée expérimentalement. La température de dissolution de la phase orthorhombique est donc sous-évaluée par le logiciel pour 10 %_{at} Al. Il en va de même pour l'alliage A-1Si (Figure III. 29-b). Enfin, les simulations prédisent une précipitation de siliciures ζ -Ti₅Si₃ pour les alliages A-1Si et B-1Si à 800 °C ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. Alors, il est pensable que soit la cinétique de précipitation des siliciures est très lente à cette température, et donc qu'avec 168 h de maintien, l'équilibre thermodynamique du système est encore loin. Soit les précipités de phase O-Ti₂AlNb sont suffisamment riches en silicium, comme le montre la Figure III. 10, pour que le silicium résiduel dans la matrice soit en quantité inférieure à la limite de solubilité du silicium à 800 °C dans ces alliages, soit le logiciel sous-estime la limite de solubilité du silicium dans les alliages étudiés.

3. Propriétés mécaniques

La partie précédente a été consacrée à l'étude des alliages A et B en termes d'évolutions et de stabilité microstructurales en température. Il s'agit dans ce présent paragraphe de s'intéresser à une évaluation rapide de l'influence des microstructures sur les propriétés mécaniques des alliages étudiés, via des essais de microdureté menés à la température ambiante et des essais de compression réalisés à la fois à température ambiante et à 800 °C.

3.1. Alliages homogénéisés

3.1.1. Essais de microdureté

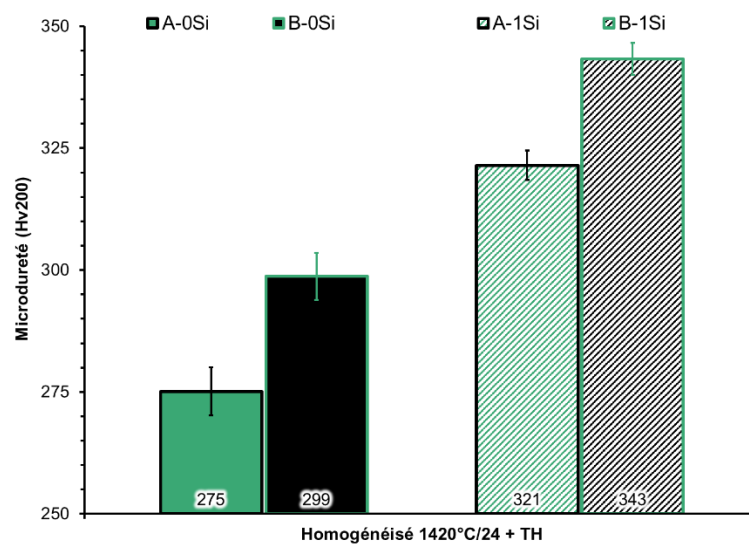


Figure III. 30 : Evolution de la microdureté à température ambiante des alliages homogénéisés 1420 °C/24 h + TH

Influence du silicium sur la solution solide

Les alliages homogénéisés présentent une microstructure homogène, il n'y a pas de précipitation de siliciures, ni d'orthorhombiques dans la matrice β/β_0 . La comparaison des alliages avec et sans silicium à taux d'aluminium constant, permet donc de mettre en évidence l'influence du silicium en solution solide sur la dureté du matériau. La Figure III. 30 présente les écarts des microduretés des alliages A et B avec et sans silicium. Sans silicium, l'alliage A-0Si présente une dureté de 275 Hv. L'ajout de silicium en solution solide dans l'alliage A-1Si, entraîne une augmentation de la dureté de 46 Hv par rapport à l'alliage A-0Si. Un écart de dureté comparable a été observé pour les alliages à haute teneur d'aluminium B-0Si et B-1Si. En effet, l'ajout de silicium en solution solide fait passer la dureté de 299 Hv (B-0Si), à 343 Hv (B-1Si), soit un écart de 44 Hv.

L'effet du silicium en solution solide est donc bien mis en avant dans les alliages homogénéisés. Une augmentation de 45 Hv en moyenne a été enregistrée dans les alliages A et B, à l'état homogénéisé. De plus, l'écart-type entre les alliages avec et sans silicium ne varient pas, il reste de l'ordre de 6 Hv soit inférieur à l'incertitude sur la mesure du microduremètre. Cela traduit bien une bonne homogénéité de la microstructure des alliages homogénéisés.

Influence de la mise en ordre

Il a été vu précédemment que la composition chimique a une influence sur la mise en ordre $\beta \rightarrow \beta_0$ du système. Les alliages B à 15 %_{at} Al présentent donc un réseau cristallin ordonné B2, l'ordre s'étant fait lors du refroidissement, tandis que les alliages A (10 %_{at} Al) ont une structure cubique centrée désordonnée A2. Comme le montre la Figure III. 30, les alliages A-0Si et B-0Si présentent des mesures de duretés relativement différentes, ce qui met en évidence l'influence de la mise en ordre sur la dureté des matériaux étudiés. Ainsi, B-0Si présente une dureté supérieure de 24 Hv par rapport à A-0Si, tandis qu'un écart similaire de dureté est constaté, entre les alliages A et B contenant du silicium.

La mise en ordre $\beta \rightarrow \beta_0$ entraîne donc une amélioration des propriétés mécaniques via les mesures de microdureté. Comme précédemment, il est observable que les écarts types restent inférieurs à l'incertitude de mesure de la machine.

3.1.2. Essais de compression

Les essais de compression ont été réalisés sous une charge de 100 kN, avec une vitesse de 0,036 mm/min. L'essai est arrêté à 20 % de déformation (Annexe A.IV.b).

3.1.2.1. A température ambiante

La Figure III. 31-a présente les courbes de compression à température ambiante des quatre alliages homogénéisés à 1420 °C/24 h. La Figure III. 31-b met en avant les limites d'élasticité des alliages obtenues via essai de compression, et les résistances mécaniques calculées par la loi de Tabor [Francois2005].

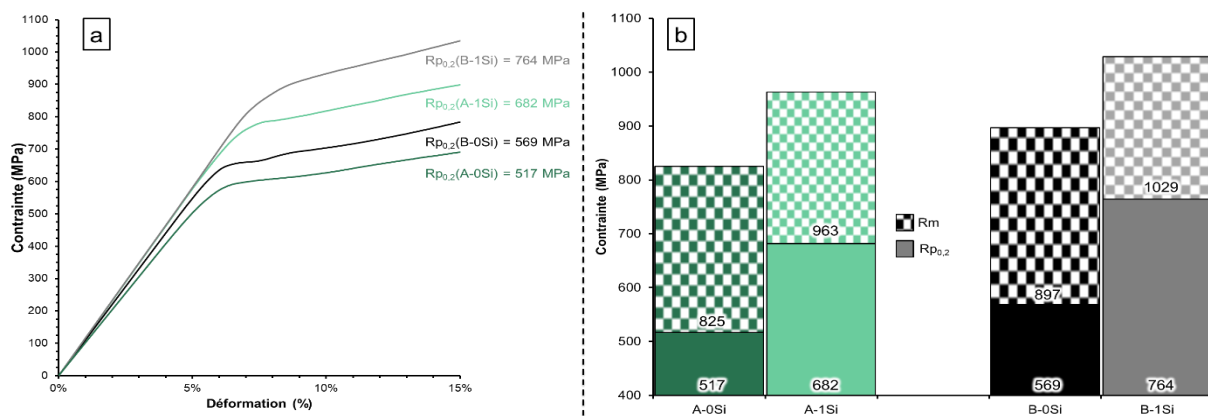


Figure III. 31 : Propriétés mécaniques des alliages homogénéisés 1420 °C/24 h + TH
a) compression à température ambiante et b) comparaison des $R_{p0,2}$ et R_m

En comparant les limites d'élasticité des différents alliages, plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, pour les alliages sans silicium, la limite d'élasticité de l'alliage B-0Si est supérieure de 50 MPa à celle d'A-0Si (de 517 à 569 MPa). Or, l'alliage B-0Si présente une matrice β_0 ordonnée contrairement à l'alliage A-0Si. La mise en ordre influe donc également sur la limite d'élasticité du matériau. Cette même tendance est constatée sur les alliages dopés au silicium, A-1Si et B-1Si (de 682 à 764 MPa).

Enfin, concernant le silicium en solution solide, celui-ci influe également sur les limites d'élasticité. En effet, il y a un écart de $R_{p0,2}$ de 195 MPa entre B-0Si et B-1Si, signe de l'effet du silicium en solution solide, et un écart de 165 MPa entre A-0Si et A-1Si. Bien que ces valeurs des limites d'élasticité présentent des écarts significatifs, elles sont à prendre avec précaution car les échantillons présentent une grande anisotropie du fait de la taille des grains (Cf Chapitre II. 3.1.3.), et seul deux essais ont été réalisés pour chaque nuance d'alliage.

Conclusion : influences respectives de la mise en ordre et du silicium

Il a été vu via les essais de compression et de dureté sur les alliages homogénéisés que le silicium en solution solide permet un renfort du matériau visible sur les limites d'élasticité et sur les duretés. De plus, la mise en ordre permet également un renforcement du matériau. Finalement, l'effet de la solution solide semble être plus important que celui de la mise en ordre.

3.1.2.2. Compression à 800 °C

Résultats expérimentaux

Les essais de compression ont également été effectués en température, à 800 °C. La Figure III. 32-a présente les courbes de compression des quatre alliages avec leur limite d'élasticité associée. Les Figures III. 32-b et III. 32-c présentent respectivement les micrographies MEB-BSE des alliages B-1Si et B-0Si après compression à 800 °C

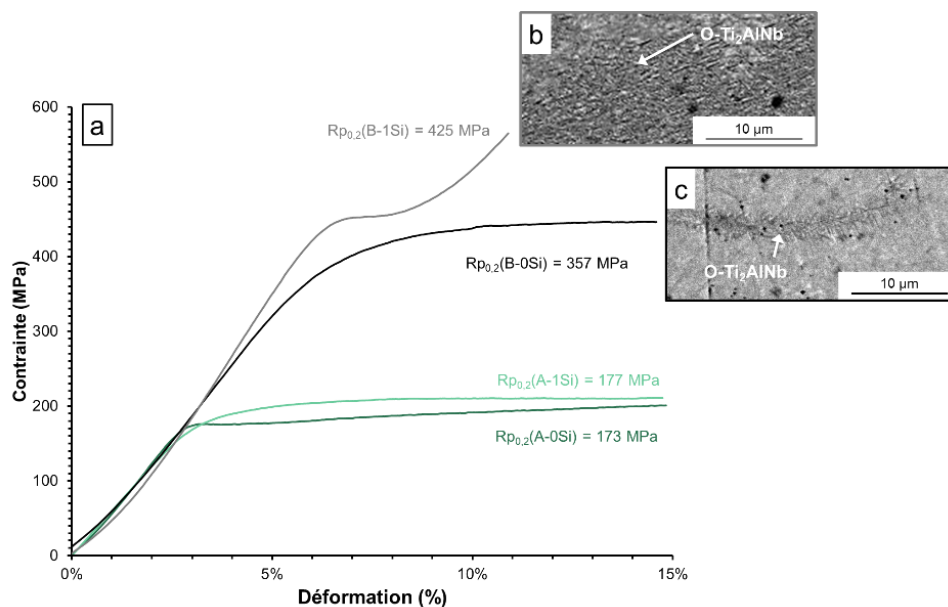


Figure III. 32 : a) compression 800 °C des alliages homogénéisés 1420 °C/24 h + TH
b) microstructure post-mortem de l'alliage B-1Si et c) B-0Si

Les alliages A présentent une limite d'élasticité comparable d'environ 170 MPa. Il semble donc qu'à 800 °C, l'effet de solution solide du silicium ne soit plus effectif pour les alliages A. De par la taille des grains souvent millimétrique, les essais ont alors été menés seulement sur deux ou trois grains par échantillon. De ce fait, l'anisotropie peut être très importante. Il n'est donc pas possible de conclure sur l'effet ou non du silicium à 800 °C. Il faudrait lancer plus d'essais de compression pour avoir des résultats statistiques fiables sur un non renfort par solution solide. Il y a dans ce cas une

perte d'efficacité des atomes de silicium en solution dans le blocage des dislocations à haute température. On peut aussi penser qu'à 800 °C, les atomes de silicium sont plus mobiles et présentent une vitesse de diffusion telle que les dislocations ne peuvent plus interagir avec eux, d'où l'absence de signes de renforcement par solution solide.

En revanche, il existe pour les alliages B une différence de 68 MPa entre la limite d'élasticité de l'alliage dopé et celle de l'alliage non dopé au silicium. L'étude des faciès de rupture des éprouvettes de compression post-mortem, Figures III. 32-b et III. 32-c, montre que la phase orthorhombique a commencé à précipiter dans les deux alliages durant l'essai de compression. De plus, la fraction de phase orthorhombique est beaucoup plus importante dans l'alliage B-1Si que dans l'alliage B-0Si, ce qui explique une limite d'élasticité plus importante du fait d'un durcissement structural par la précipitation de la phase orthorhombique.

Il est également remarquable qu'il persiste une différence de 185 MPa entre la limite d'élasticité d'A-0Si et celle de B-0Si. De plus, la micrographie MEB-BSE de l'éprouvette compressée montre seulement un début de précipitation de la phase orthorhombique, insuffisante pour entraîner un tel durcissement structural. Ainsi, il est possible que cette amélioration des propriétés mécaniques soit due à la mise en ordre de la matrice. Cela sous-entend que la matrice soit encore ordonnée à 800 °C et donc que T_C soit au-dessus de 800°C. L'hypothèse est alors que T_C se trouve entre 1000 et 800 °C. Il faudrait pour cela faire un recuit d'un échantillon B à 800 °C, mais très court pour éviter la compétition entre mise en ordre et précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. La visualisation par étude MET de domaines ordonnés pourrait alors confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Ainsi, les résultats des compressions en température sur les alliages homogénéisés ne permettent pas d'apprécier les effets de solution solide du silicium ou de la mise en ordre de la matrice. Mais ils mettent en évidence l'apport bénéfique de la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb sur les propriétés mécaniques en température. En effet, entre A-0Si et A-1Si, on n'observe pas de différence sur les limites d'élasticité. De plus, la différence de $R_{p0,2}$ entre B-0Si et B-1Si peut également être due au début de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans B-1Si durant l'essai. Il n'est pas possible de distinguer les deux effets (solution solide et durcissement structural) dans ces essais de compression.

Atmosphère de Cottrel

Un décrochement de contrainte au début du domaine plastique est observable sur la courbe de compression de l'alliage B-1Si. Ce décrochement est caractéristique des matériaux ductiles et a déjà été observé dans des alliages à base de niobium [Fries1973]. Il s'agit d'un phénomène de plasticité, lorsque les dislocations en mouvement se heurtent à des obstacles.

La dislocation est une zone de perturbation dans le matériau. Alors, en considérant un atome étranger de type solution solide, l'énergie de cet atome est plus faible si celui-ci se trouve au niveau de la dislocation. Deux phénomènes entrent alors en jeu :

- Les atomes étrangers ségrégent vers la dislocation. Ces derniers entourent alors la dislocation et forment un nuage (ou atmosphère) de Cottrel ;
- Si la dislocation est liée à l'un des atomes étrangers, elle aura du mal à s'en détacher, il y a alors phénomène d'épinglage.

Dans le cas de l'étude, le phénomène de décrochement est rencontré seulement sur l'essai de compression à 800 °C de l'alliage B-1Si homogénéisé. La microstructure de l'alliage révèle une microstructure biphasée $\beta + O-Ti_2AlNb$. Ainsi, le phénomène d'épinglage dans ce cas peut être dû soit aux atomes de silicium, car le phénomène n'est pas présent dans l'alliage B-0Si, soit aux précipités $O-Ti_2AlNb$, très présents dans B-1Si contrairement à B-0Si (Figure III. 32-b).

3.2. Alliages $\beta + O-Ti_2AlNb$

3.2.1. Essais de microdureté à température ambiante

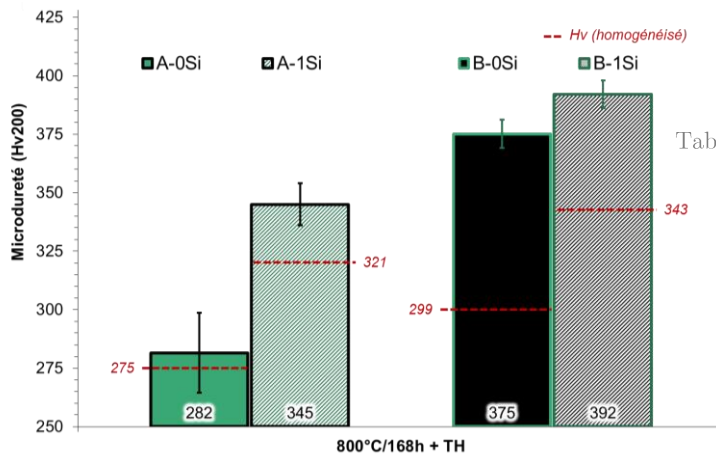


Tableau III. 11 : Caractéristiques microstructurales des alliages vieillis 800 °C/168 h + TH

	Microstructure	Taille précipités
A-0Si	Hétérogène	-
A-1Si	$\beta + 25\%_{vol} O-Ti_2AlNb$	1 - 10 μm
B-0Si	$\beta + 40\%_{vol} O-Ti_2AlNb$	0,1 - 2 μm
B-1Si	$\beta + 44\%_{vol} O-Ti_2AlNb$	0,3 - 2,8 μm

Figure III. 33 : évolution de la microdureté sur les alliages vieillis à 800 °C/168 h + TH – Influence de la précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$

Les essais de microdureté ont été menés sur les alliages qui ont en premier lieu été homogénéisé 1420 °C/24 h, puis vieillis à 800 °C durant 168 h suivi d'une trempe huile. Les micrographies de ces échantillons ont été présentées en Figure III. 4. La Figure III. 33 résume les résultats des essais de dureté sur les quatre alliages à température ambiante et le Tableau III. 11 présente les évolutions des microduretés reliées aux caractéristiques microstructurales de ces alliages.

Dans un premier temps, les mesures de microdureté sur les alliages B sont analysées. L'alliage B-1Si présente une amélioration par rapport à son état homogénéisé de 49 Hv, et par rapport à l'alliage B-0Si de 76 Hv. Les deux alliages ont une microstructure biphasée $\beta + O-Ti_2AlNb$ après le vieillissement à 800 °C/168 h. Les valeurs de microdureté mettent donc ici en avant l'effet de durcissement structural induit par la précipitation de la phase orthorhombique. La microdureté de l'alliage B-1Si est meilleure que celle de B-0Si. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'alliage B-1Si présente une précipitation de la phase orthorhombique légèrement plus importante (Tableau III. 11) que l'alliage B-0Si, et que l'alliage B-1Si est dopé au silicium. Alors, que l'alliage B-1Si est renforcé à la fois par le durcissement structural de la précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$ et par un effet de solution solide du silicium, l'alliage B-0Si ne bénéficie que de l'effet du renforcement par la précipitation de 40 %_{vol} de phase orthorhombique.

L'alliage A-1Si vieilli à 800 °C/168 h ne présente une amélioration de sa microdureté que de 24 Hv par rapport à son état homogénéisé. L'effet de durcissement structural est moins efficace sur l'alliage A-1Si. En effet, les plaquettes de phase orthorhombique sont plus larges, de 1 à 10 μm , soit un facteur dix par rapport aux précipités orthorhombiques des alliages B (de 0,1 à 2 μm pour B-0Si).

De plus, la fraction de phase O-Ti₂AlNb précipitante est plus faible : 25 %_{vol}. Alors, une fraction minimale de phase O-Ti₂AlNb comprise entre 25 à 40 %_{vol}, ou bien des précipités plus fins sont nécessaires pour entraîner un effet de renforcement efficace par durcissement structural. Enfin, l'alliage A-0Si ne présente pas de meilleures valeurs de duretés après vieillissement du fait de la microstructure très hétérogène avec une plus faible fraction de phase orthorhombique. De plus, ces caractéristiques rendent l'incertitude sur les mesures de dureté plus grandes.

3.2.2. Essais de compression

Résultats des essais

La Figure III. 34-a présente les courbes de compression à température ambiante des alliages vieillis à 800 °C/168 h ($\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$), ainsi que la comparaison avec les alliages homogénéisés.

Après le vieillissement à 800 °C, les alliages B présentent une amélioration de la limite d'élasticité. L'alliage B-1Si présente une amélioration de 241 MPa, et le B-0Si de 286 MPa. De plus, l'alliage B-1Si présente toujours une meilleure limite l'élasticité que B-0Si, il y a un écart de 150 MPa. Cependant, cet écart est moins important que l'écart entre les deux alliages homogénéisés qui était de 195 MPa. L'effet du silicium en solution solide est donc moins important que le renforcement apporté par la précipitation.

La Figure III. 34-b présente les courbes de compression à 800 °C des alliages vieillis $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, ainsi que la comparaison avec les alliages homogénéisés.

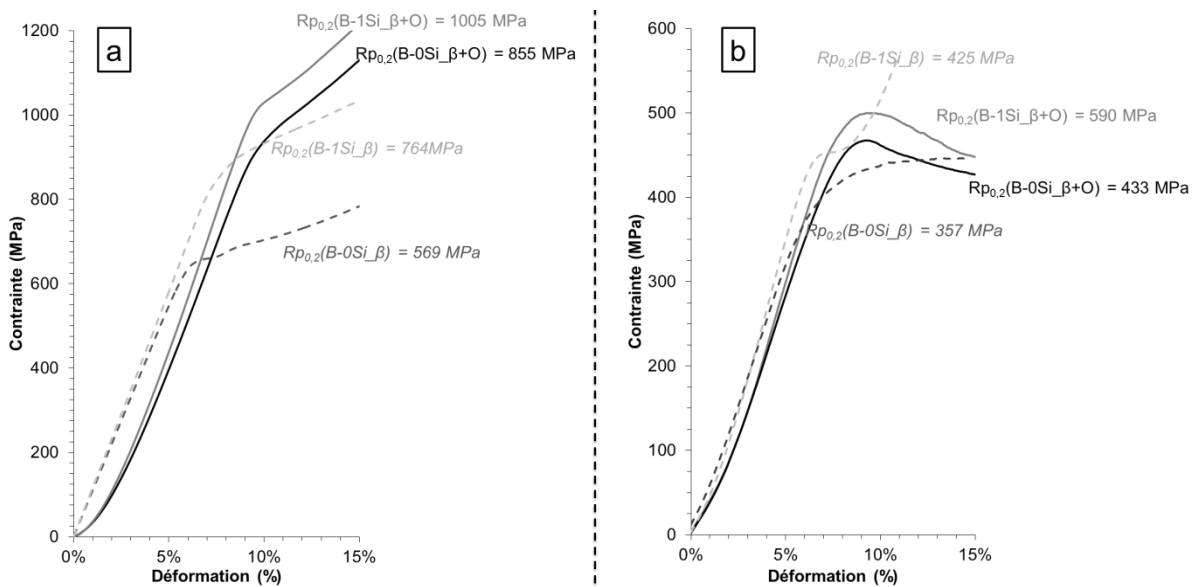


Figure III. 34 : Courbe de compression des alliages B-0Si et B-1Si biphasé $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, comparaison avec les alliages homogénéisés monophasés β a) à température ambiante et b) à 800 °C

Après cette température d'essais, les alliages B biphasés ont une meilleure limite d'élasticité par rapport aux alliages homogénéisés. L'alliage B-1Si présente une amélioration de 165 MPa, et le B-0Si de 76 MPa. De plus, l'alliage B-1Si présente toujours une meilleure limite d'élasticité que

B-0Si, avec un écart de 157 MPa, valeur comparable à l'écart enregistré entre les deux alliages à l'état homogénéisé. Ainsi, à cette température d'essai, l'effet du silicium en solution solide est alors aussi important que l'effet de durcissement structural.

L'objectif initial de l'ajout du silicium était d'obtenir un renforcement par solution solide, particulièrement pour les hautes températures. L'effet voulu est donc observé dans l'alliage B-1Si.

Phénomène d'épinglage

Un décrochement de contrainte est également observable sur les courbes de compression à 800 °C des alliages B-0Si et B-1Si après vieillissement à 800°C. Comme déjà évoqué précédemment pour la compression des alliages homogénéisés, ce phénomène d'épinglage peut être dû à la présence de précipités et/ou d'atomes étrangers faisant obstacle au mouvement des dislocations.

Ainsi, la présence de ce phénomène en compression à 800 °C peut être due pour l'alliage B-1Si vieilli à la présence de précipité O-Ti₂AlNb et/ou du silicium en solution. Ce résultat est le même pour l'essai de compression à 800 °C de B-1Si homogénéisé, car la phase O-Ti₂AlNb avait déjà commencé à précipiter. En revanche, l'alliage B-0Si présente également ce phénomène d'épinglage, or il ne présente que des précipités de phase orthorhombique. Le phénomène d'épinglage en compression à 800 °C est donc au moins dû à la présence des précipités de phase O-Ti₂AlNb qui font obstacle au mouvement des dislocations.

3.3. 1000 °C/168 h

Comme déjà évoqué dans § 2.3., les alliages A et B après vieillissement à 1000 °C durant une semaine présentent une microstructure homogène pour A-0Si et B-0Si, la précipitation de siliciures intra et inter-granulaire de type $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ pour A-1Si et B-1Si, ainsi qu'une faible précipitation de phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ aux joints de grains pour B-1Si (Figure III. 13-d). Des profils de microdureté ont été effectués sur ces échantillons. La Figure III. 35 présente les valeurs de microdureté obtenues sur les quatre alliages vieillis 1000 °C/168 h, ainsi que la comparaison avec les valeurs de microdureté des alliages A-1Si et B-1Si homogénéisés.

L'alliage A-1Si a une dureté de 274 Hv, ce qui est comparable à son état homogénéisé qui présentait une dureté de 275 Hv. Le vieillissement effectué n'a pas influé sur la microstructure et la dureté du matériau. L'alliage B-0Si présente également une dureté semblable entre l'état homogénéisé et l'état vieilli à 1000 °C/168 h : de 299 à 302 Hv, ce qui est compris dans la barre d'erreur de la mesure. La différence entre l'alliage A-0Si et B-0Si est de 27 Hv après le vieillissement à 1000 °C/168 h, contre 25 Hv pour l'état homogénéisé. De plus, il a été vu qu'à l'état homogénéisé comme à l'état vieilli à 1000 °C, l'alliage A-0Si présente une matrice cubique désordonnée A2 tandis que l'alliage B-0Si a une matrice ordonnée B2. Ainsi, l'effet bénéfique de mise en ordre de la matrice est toujours observable à 1000 °C.

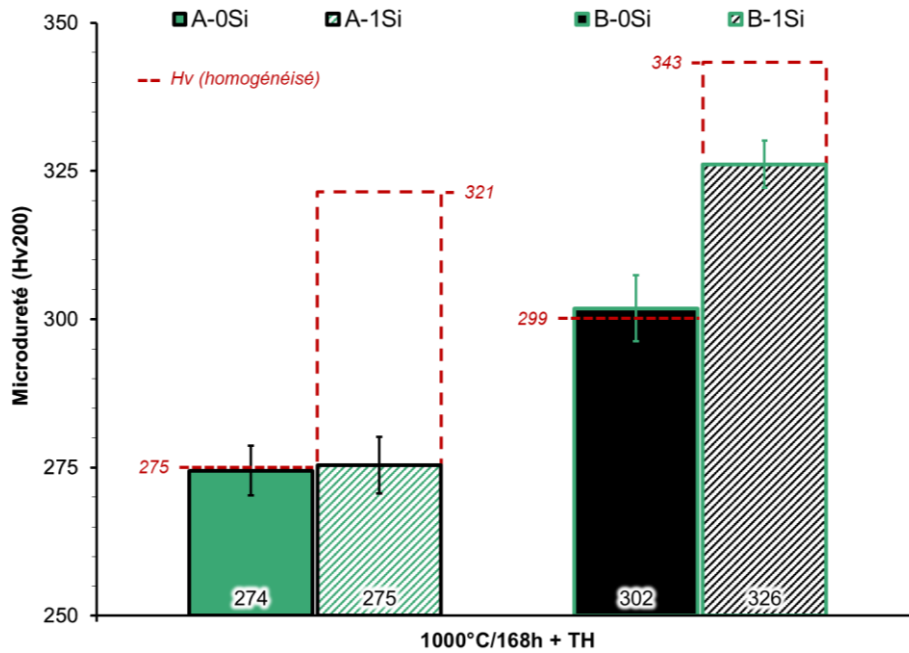


Figure III. 35 : Evolution de la microdureté à température ambiante sur les alliages vieillis 1000 °C/168 h + TH

La microdureté de l'alliage A-1Si est de 275 Hv, semblable à l'échantillon A sans silicium A-0Si. Sa microstructure présente une matrice désordonnée A2 et la présence de siliciure ζ -Ti₅Si₃. Il n'y a plus d'effet de renforcement par solution solide avec l'ajout du silicium. Les précipités de siliciures sont de l'ordre de 1 μ m et répartis aléatoirement dans la matrice (Figure III. 13), ce qui ne permet pas un renforcement par durcissement structural. Le vieillissement à 1000 °C a donc entraîné la perte de l'effet de solution solide, via la précipitation des siliciures.

Une baisse de microdureté entre l'état homogénéisé et l'état vieilli 1000 °C est également observable, passant de 343 à 236 Hv après vieillissement. Cette diminution de dureté est cohérente avec la précipitation des siliciures ζ -Ti₅Si₃ observée en Figure III. 13. En effet, le nombre d'atomes de silicium disponibles dans la matrice pour provoquer un effet de durcissement par solution solide a diminué du fait de la précipitation des siliciures ζ -Ti₅Si₃. Cependant, contrairement à l'alliage A-1Si, la microdureté de l'alliage B-1Si reste supérieure à celle de B-0Si, il y a donc toujours un effet de solution solide. Pour cela, la fraction de précipités ζ -Ti₅Si₃ a été mesurée par analyses d'images. Il en ressort qu'il y a 3,1 %_{vol} de phase ζ -Ti₅Si₃ dans A-1Si contre 2,5 %_{vol} dans B-1Si. Les siliciures ont donc plus précipité dans l'alliage A-0Si. Il semble que plus la teneur en aluminium est importante, plus le silicium peut être maintenu en solution solide. Il est donc possible que du silicium soit encore en solution solide dans B-1Si, entraînant le renforcement de la matrice β_0 .

4. Conclusions

Influence du taux d'aluminium

Les études thermodynamiques, complétées par les études expérimentales, ont montré que le taux d'aluminium influence les évolutions microstructurales du système Nb-Ti-Al en température. L'ajout d'aluminium entraîne une augmentation du domaine de précipitation de la phase orthorhombique, avec des plaquettes de phase O-Ti₂AlNb plus fines et réparties de façon plus homogènes. Cependant, à haute température telle que 1000 °C, une trop haute teneur en aluminium, à partir de 15 %_{at} par exemple, entraîne la précipitation de la phase intermétallique $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ nocive pour les propriétés mécaniques. Il faut noter qu'à 1000 °C, on est en dehors du domaine d'existence de la phase orthorhombique, tel qu'ont prédit les calculs thermodynamiques (Figure III. 1). Le renforcement par durcissement structural via la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb n'est pas possible à cette température.

La précipitation de la phase orthorhombique permet d'obtenir un effet de durcissement structural conduisant ainsi à un renforcement des propriétés mécaniques de l'alliage. Cependant, cet effet de renforcement nécessite une fraction minimale de phase orthorhombique, avec une taille de précipité fine. Ces caractéristiques microstructurales sont obtenues par ajout d'aluminium. L'effet de durcissement structural est d'autant plus efficace à température ambiante et à 800 °C.

La teneur en aluminium est également un facteur décisif de la mise en ordre A2 \rightarrow B2 du système. Dans le cas du pseudo binaire $\text{Nb}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_{2x}$, ce minimum est situé entre 10 et 15 %_{at} Al. De plus, à 15 %_{at} Al, la température de mise en ordre est inférieure à 1000 °C, et potentiellement supérieure à 800 °C comme le laisse penser les essais de compression à 800 °C. Il est également notable que la composition chimique en niobium/titane est également influente sur la température de mise en ordre. De plus, pour les alliages non ordonnés, il n'est pas possible de dire si à cette composition chimique l'alliage est hors du domaine B2 quelle que soit la température, ou si la mise en ordre A2 \rightarrow B2 se produit à trop basse température pour que la diffusion ait lieu durant la trempe. Enfin, les essais de dureté sur les alliages homogénéisés et vieillis à 1000 °C ont montré que la mise en ordre du système entraîne une amélioration des propriétés mécaniques à température ambiante.

Influence de l'ajout du silicium

L'ajout du silicium dans le système nécessite un traitement d'homogénéisation à haute température, 1420 °C pour l'alliage contenant 15 %_{at} Al. Ce résultat est cohérent entre l'expérience et les simulations thermodynamiques. L'ajout du silicium entraîne une augmentation en température du domaine d'existence de la phase O-Ti₂AlNb, mais aussi une augmentation vers les basses teneurs en aluminium du domaine d'existence de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$.

Le silicium en solution solide permet d'obtenir un renforcement des matériaux visible via les essais de compression et de dureté à température ambiante et à 800 °C. La combinaison d'un alliage biphasé $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ et dopé au silicium permet d'avoir à 800 °C un effet de durcissement structural couplé à un renforcement par solution solide. Cependant, la précipitation des siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ après traitement thermique à 1000 °C entraîne la perte de l'effet de solution solide du silicium. En effet, le traitement d'homogénéisation permet de mettre tout le silicium en solution solide et donc

d'entraîner le renforcement. Traité à 1000 °C, nous avons observé qu'à cette température, le silicium n'est plus en solution dans la matrice β/β_0 . Finalement, à plus basse température, telle que 800 °C, on devrait s'attendre à ce que le silicium soit également sous forme précipitée dans les siliciures. Cependant, nous avons vu qu'il se substitue à l'aluminium dans les précipités de phase orthorhombique, limitant ainsi la précipitation de siliciures. De plus, les précipités de siliciures sont trop éloignés les uns des autres dans la matrice pour renforcer le matériau par durcissement structural. Ce résultat a également montré que, à plus haut taux d'aluminium, moins de siliciures précipitent, ce qui permet de garder un peu de l'effet de durcissement par solution solide.

Ce chapitre a donc montré l'intérêt du système pour des applications à haute température, particulièrement via la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. La phase orthorhombique est donc présente massivement dans les alliages étudiés même à faible taux d'aluminium dans la gamme de températures étudiée. La précipitation de cette phase est dépendante de la composition. En effet, l'augmentation de la teneur en aluminium entraîne la précipitation d'une fraction volumique plus importante de la phase orthorhombique avec une morphologie en fines plaquettes. Il a été également vu que le silicium joue un rôle dans la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb en ségrégant dans les précipités. Il induit une précipitation légèrement plus importante avec des plaquettes de phase orthorhombique réparties de manière plus régulière dans la matrice.

L'intérêt de la phase orthorhombique a donc été montré en particulier pour ses effets bénéfiques sur les propriétés mécaniques en température. Il a cependant été vu que les fractions et taille des plaquettes dépendaient de la composition chimique. On se demande alors si ces variations de composition entraînent également des modifications sur la cinétique et mécanisme de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb.

IV.

PRECIPITATION DE LA PHASE ORTHORHOMBIQUE Ti_2AlNb

Les précédents chapitres ont mis en évidence l'intérêt de la phase orthorhombique pour les propriétés mécaniques, en particulier pour les propriétés d'emploi à haute température. Ce chapitre s'intéresse à la cinétique de précipitation de la phase O- Ti_2AlNb dans la matrice cubique centrée β . Dans un premier temps, ce chapitre s'attardera à décrire le mécanisme de précipitation de la phase orthorhombique dans les alliages étudiés. Cela mettra en avant l'influence de la composition chimique, en particulier du taux d'aluminium et du dopage au silicium sur la cinétique de précipitation. Le second objectif de ce chapitre est de déterminer le diagramme Temps-Température-Transformation des alliages étudiés. Pour cela, le domaine de température de la précipitation sera étudié dans les alliages B. Ensuite, le diagramme T-T-T sera simulé via l'équation d'Avrami-Erofe'ev. Cela permettra également de comparer des diagrammes T-T-T des alliages B-1Si et B-0Si, ce qui permet de confirmer et de quantifier l'effet du silicium sur la cinétique de précipitation.

1. Etude de la précipitation	122
1.1. Etude du mécanisme de précipitation de la phase O- Ti_2AlNb	122
1.2. Influence de la composition chimique sur la précipitation de la phase O- Ti_2AlNb	126
2. Diagramme T-T-T	129
2.1. Essais de traitements thermiques	130
2.2. Essais d'analyses thermiques différentielles	132
2.3. Diagramme Temps-Température-Transformation	140
2.4. Conclusion sur la cinétique de précipitation.....	158
3. Conclusion du chapitre	159

1. Etude de la précipitation

1.1. Etude du mécanisme de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

1.1.1. Mécanisme de précipitation de l'orthorhombique dans B-0Si

Afin de pouvoir évaluer le mécanisme de précipitation de la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb dans une matrice β/β_0 , tous les alliages ont été traités à 800 °C durant des temps de maintien compris entre 0,5 h et 168 h. Le mécanisme étant semblable pour tous les alliages quelle que soit la composition chimique, il sera illustré ci-dessous en Figure IV. 1 seulement dans l'alliage B-0Si.

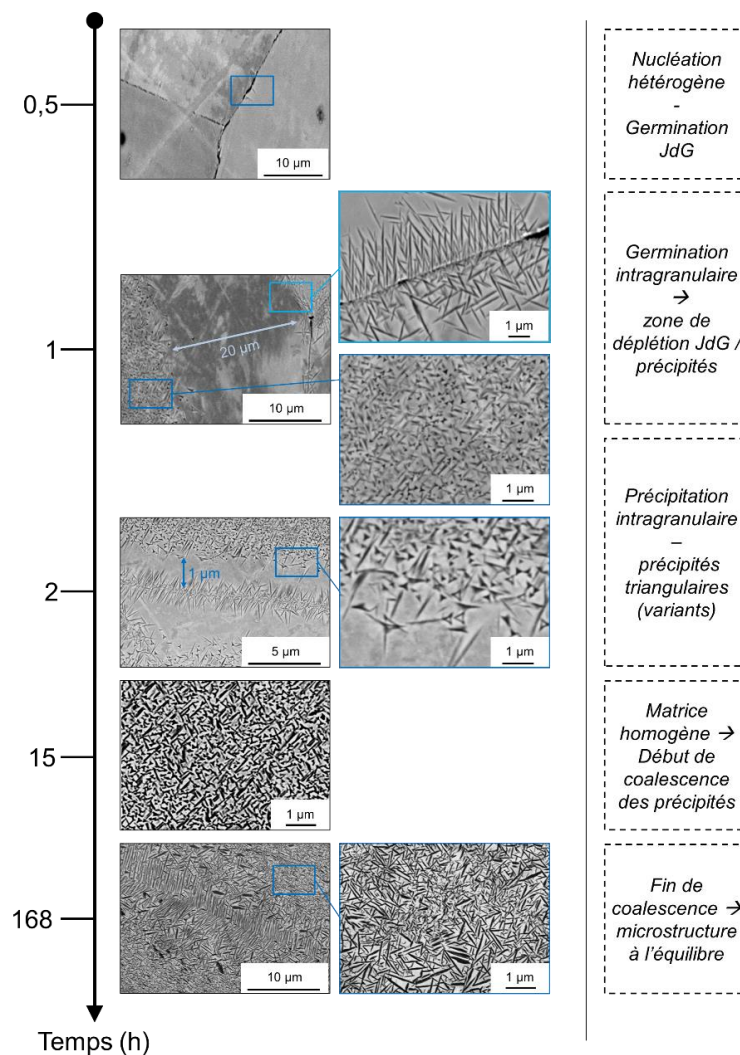


Figure IV. 1 : Mécanisme de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans β , illustration à travers l'alliage B-0Si

Le premier état considéré est l'état homogénéisé. La matrice est monophasée β_0 . Les grains sont de l'ordre du millimètre (Cf. Chapitre II. 3.1.3.). Après une demi-heure de traitement à 800 °C, la micrographie MEB-BSE présente un cœur de grain qui semble encore homogène. Aux joints de grains, très ponctuellement, on peut noter la présence de petits précipités sous forme de lattes. Il s'agit de petits précipités de phase orthorhombique qui commencent à se former aux joints de grains. La nucléation des germes de phase O-Ti₂AlNb est donc hétérogène. Ainsi, elle se produit majoritairement à partir des défauts du cristal et, dans le cas présent, aux joints de grains.

Après une heure de traitement, deux phénomènes ont été observés sur la micrographie MEB-BSE. Tout d'abord, la croissance des précipités est observée aux joints de grains. De plus, leurs orientations varient selon l'orientation de chaque grain, indiquant ainsi qu'il existe une relation d'orientation entre la matrice et le précipité. Ensuite, dans le cœur du grain, le début de la nucléation homogène est observé. En effet, sur la micrographie MEB-BSE, de petits germes de précipités sont observés dans la matrice. De plus, la forme adoptée par ces précipités n'est pas anodine. Ces précipités sont en partie sous forme de plaquettes, mais certains forment un triangle (Figure IV. 1). On peut observer ce type de configuration en triangle dans les premiers stades de précipitation de la phase α dans la matrice β des alliages de titane [Settefrati2012]. Cette particularité sera développée en § 1.1.2. Ainsi, les différents variants de la phase orthorhombique sont mis en évidence dans ce début de précipitation. Finalement, toujours à une heure de traitement à 800 °C, la micrographie met en avant la présence d'une zone de déplétion de précipités, sur une largeur d'environ 20 μm , de part et d'autre des joints. Cette zone de déplétion est due à la germination hétérogène aux joints de grains. En effet, cette germination hétérogène aux joints de grains consomme l'aluminium disponible autour du joint de grain. En outre, l'aluminium est l'élément en plus faible quantité dans l'alliage, il peut donc être assimilé à un réactif limitant. Alors, il ne reste donc plus assez d'aluminium sur une certaine distance du joint de grain pour initier d'autres germes de phase orthorhombique, ce qui entraîne l'existence de la zone de déplétion. Ainsi, il semblerait qu'à 800 °C/1 h, la vitesse de diffusion des atomes d'aluminium n'est pas suffisamment élevée pour compenser la croissance de la phase orthorhombique aux joints de grains. La fraction volumique de phase O-Ti₂AlNb mesurée par analyse d'image a été estimée à 25 %_{vol}.

À deux heures de précipitation, la micrographie correspondante montre toujours des précipités orientés aux joints de grains. Il y a également toujours la présence d'une zone de déplétion. Cependant, cette dernière a diminué et est de l'ordre du micron. Ainsi, l'augmentation du temps de maintien à 800 °C a contribué à la diffusion des atomes vers les joints de grains, d'où la diminution de la zone de déplétion. La germination homogène est toujours en cours. Les précipités intragranulaires sont visibles et présentent toujours une forme de triangle, relatif à chaque variant de phase orthorhombique précipitant. Cependant, par rapport à une heure de traitement, les précipités sont plus grands dans le sens de la longueur. Il y a donc eu croissance des précipités en même temps que l'apparition de nouveaux germes. De plus, certaines directions de croissance semblent être plus avantagées que d'autres. Elles sont repérables par une taille de précipité plus grande (Figure IV. 1, →). Cette observation sera davantage étudiée dans le paragraphe suivant. La fraction volumique mesurée pour 2 h de maintien à 800 °C est de 36 %_{vol}.

Au bout de quinze heures de traitement, la matrice présente une précipitation homogène en tout point du matériau. Les précipités sont toujours orientés aux joints de grains. On ne décèle plus la configuration en triangle, les précipités sont uniquement sous forme de petites plaquettes. Ainsi, les précipités de phase orthorhombique croissent selon une des trois directions privilégiées du triangle. La taille des précipités est très fine et régulière, avec une longueur moyenne de 0,35 μm . Enfin, la fraction volumique des précipités a été estimée à 38 %_{vol}, i.e. une augmentation relativement faible par rapport à deux heures de traitement qui traduit que l'on est proche de la fin de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb et d'un potentiel début de coalescence. En effet la fraction volumique d'équilibre est de 40 %_{vol}.

En outre, après 168 h de traitement, la précipitation de la phase orthorhombique atteint les 40 %_{vol} (Cf. Chapitre III. 2.2.1.2.). Les précipités ont une longueur moyenne de 0,44 μm. Il y a donc eu croissance des précipités aux longs temps de maintien. Il est notable qu'au bout de 15 h de temps de recuit, la fraction de précipités est de 38 %_{vol}, alors qu'au bout de 168 h elle a évolué de seulement 2 %_{vol} pour atteindre 40 %_{vol}. La précipitation de la phase O-Ti₂AlNb présente donc un plateau, signe que l'on a atteint l'équilibre de précipitation.

1.1.2. Comparaison avec la précipitation de α dans β

La précipitation de la phase O-Ti₂AlNb présente un certain nombre d'analogies avec la précipitation de la phase α dans les alliages de titane que nous allons développer ici.

Le titane pur présente une transformation allotropique. A basse température, la phase α de structure hexagonale pseudo compacte est stable tandis qu'à haute température, c'est la phase β cubique centrée qui est présente. Cette phase β est la même dans les alliages Nb-Ti-Al. La transformation β → α a lieu à 882 °C dans le titane pur, température dite de transus β (T_β). Ces phases présentent, d'un point de vue cristallographique des relations d'orientation (Figure IV. 2). Il existe alors 24 variants possibles de α.

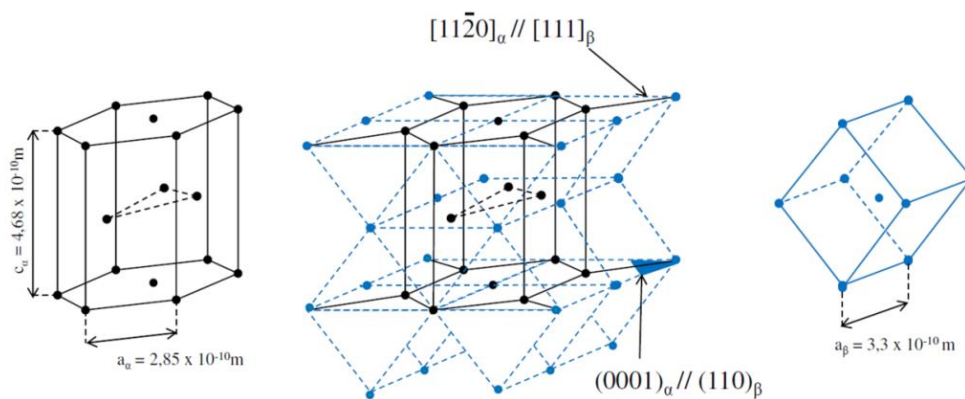


Figure IV. 2 : Mailles α et β du titane et leur relation d'orientation [Settefrati2012]

Les alliages de titane se déclinent alors en trois catégories. Les alliages α, qui présentent une microstructure entièrement α à température ambiante. Les alliages β sont alliés avec des éléments β-gènes en quantité suffisante pour stabiliser la phase β à température ambiante. Et les alliages α + β, qui nous intéressent ici. Les alliages α + β ont été largement étudiés, et l'on s'intéresse donc à la précipitation de la phase α dans une matrice β. Settefrati [Settefrati2012] a étudié la précipitation β → β + α dans l'alliage Ti5553 qui est un alliage quasi-β. Cet alliage est particulier car il présente une concentration importante en éléments β-gènes ce qui retarde le début de la précipitation de la phase α. Une grande diversité de microstructures peut être obtenue dans l'alliage Ti-5553 en contrôlant les paramètres de traitement thermique. Settefrati s'est, en l'occurrence, intéressé au mécanisme de précipitation de la phase α. Il obtient une morphologie finale lamellaire, dite de Widmanstätten, de plaquettes α selon les traitements thermiques appliqués.

Il a donc appliqué divers traitements thermiques à l'alliage afin d'évaluer l'influence du traitement sur la morphologie des précipités α. La Figure IV. 3 ci-après présente les microstructures obtenues selon trois traitements thermiques différents. En fonction de la vitesse de chauffe, les échantillons présentent des microstructures différentes.

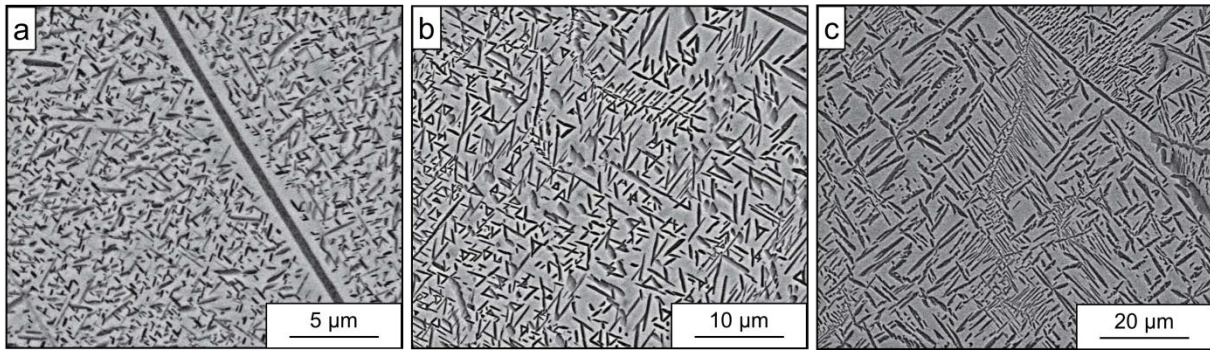


Figure IV. 3 : Microstructures obtenues après traitement thermique 675 °C/2 h avec une rampe de chauffe de a) 0,14 °C/s, b) 1,4 °C/s et c) 3 °C/s [Settefrati2012]

A faible vitesse de chauffe, 0,14 °C/s, la microstructure a des précipités α très petits et répartis de façon homogène dans la matrice β . Le long du joint de grain précipite également la phase α , et il existe une zone de déplétion de précipités entre le joint et la matrice. Cette microstructure est semblable à ce que nous observons au début de la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans nos alliages (Figure IV. 1).

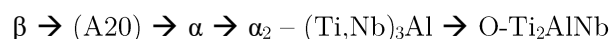
En augmentant la vitesse de chauffe à 1,4 °C/s (Figure IV. 3-b), des précipités α sont sous forme aciculaire avec une orientation bien définie. En effet, la microstructure observée est sous forme de triangles représentant trois variants de la phase α . Ce type d'arrangement sous forme de triangles selon le plan de coupe est associé à une sélection de variants cristallographiques des précipités afin d'accommoder les déformations. Ces mêmes précipités arrangés sous forme de triangles sont observés dans nos alliages à plus long temps de traitement (Figure IV. 1).

Enfin, à haute vitesse de chauffe de 3 °C/s, la microstructure finale de l'alliage Ti5553 présente des précipités α sous forme de plaquettes allongées (Figure IV. 3-c). Cette morphologie est semblable à la morphologie du précipité de phase O-Ti₂AlNb en fin de précipitation.

Settefrati *et al* [Settefrati2012] affirment alors que les morphologies résultantes de ces traitements thermiques sont la signature des séquences de transformation. La Figure IV. 3-a est représentative de la naissance des germes de phase α . La Figure IV. 3-b, avec la présence des triangles, met en avant l'accommodation des déformations locales dues à la précipitation de la phase α par la sélection des variants. Et la Figure IV. 3-c montre la fin de précipitation après croissance des précipités selon les douze variants possibles.

En comparant la précipitation de la phase α dans β à celle de la phase O-Ti₂AlNb, on peut constater que les mécanismes de précipitation sont semblables. Ces deux phases présentent douze variants.

Il y a donc une forte similarité entre la phase α et la phase O-Ti₂AlNb. De plus, il a été vu qu'un chemin de précipitation possible de phase O-Ti₂AlNb donnait (Cf. Chapitre II. 3.2.2.1.) :



Ce chemin de précipitation permet de penser que la phase O-Ti₂AlNb est une forme ordonnée et légèrement déformée de la phase α . Ce qui conduit à un mécanisme de précipitation semblable.

1.2. Influence de la composition chimique sur la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

Afin d'étudier la séquence de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages A et B, des échantillons homogénéisés de chaque alliage ont été traités à 800 °C avec différentes durées : 1 heure, 15 heures et 168 heures suivies d'une trempe à l'huile. Pour rappel, il existe cinq étapes dans la séquence de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, elles sont classiques d'une précipitation hétérogène.

- (1) Précipitation non commencée ;
- (2) Début de précipitation par germination hétérogène aux joints de grains ;
- (3) Début de précipitation par germination homogène dans les grains, et présence d'une zone de déplétion aux abords des joints de grains ;
- (4) Croissance des précipités ;
- (5) Fin de croissance, microstructure à l'équilibre et coalescence des précipités

Ces numéros d'étapes serviront de nomenclature dans la suite de l'étude.

1.2.1. Influence du taux d'aluminium

Dans un premier temps, l'influence de la composition chimique sur la cinétique de précipitation O-Ti₂AlNb est étudiée en prenant en compte uniquement la teneur en aluminium.

1.2.1.1. Nuances sans silicium

L'influence du taux d'aluminium est d'abord étudiée sur les alliages ne contenant pas de silicium, soit A-0Si et B-0Si. La Figure IV. 4 ci-après représente les micrographies MEB-BSE de ces deux alliages après traitement à 800 °C après les trois temps de maintien.

Après une heure de traitement, les micrographies MEB-BSE mettent en évidence que l'alliage A-0Si est clairement au stade (1), c'est-à-dire pas de signe de précipitation, tandis que l'alliage B-0Si présente déjà un stade (3), autrement dit une précipitation inter et intragranulaire de précipités. Au bout de 15 h de traitement à 800 °C, l'alliage A-0Si montre une précipitation de très fins précipités de phase O-Ti₂AlNb aux joints de grains et la précipitation intragranulaire n'est pas encore détectée. Pour l'alliage B-0Si en revanche, une précipitation homogène de phase orthorhombique est clairement détectée. Ce dernier est visiblement au stade (4), i.e. dans la phase de croissance des précipités.

Enfin, après une semaine de maintien à 168 h, l'alliage A-0Si a seulement atteint le stade (3) avec un début de précipitation intragranulaire, une précipitation hétérogène favorisée par les joints de grains et la présence d'une zone de déplétion. Pendant ce temps, l'alliage B-0Si semble, quand à lui, avoir atteint son état d'équilibre thermodynamique. Ainsi, un plus haut taux d'aluminium dans le système Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x} permettrait donc d'accélérer la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique à 800 °C.

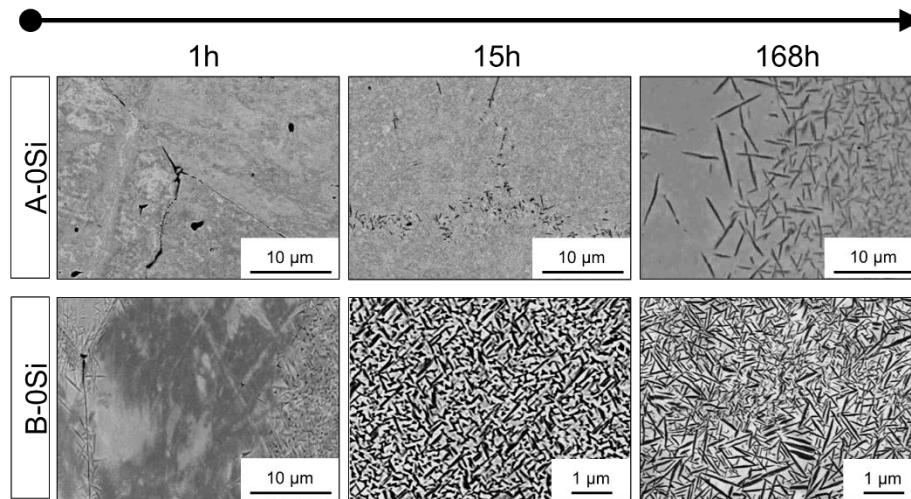


Figure IV. 4 : Influence de l'aluminium sur la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages sans silicium A-0Si et B-0Si

1.2.1.2. Avec 1 %_{at} Si

A présent l'intérêt porte sur l'influence de la teneur en aluminium sur la cinétique de précipitation dans les alliages dopés au silicium, soit A-1Si et B-1Si. Les micrographies de ces alliages après traitement à 800 °C durant 1 h, 15 h et 168 h sont présentées en Figure IV. 5.

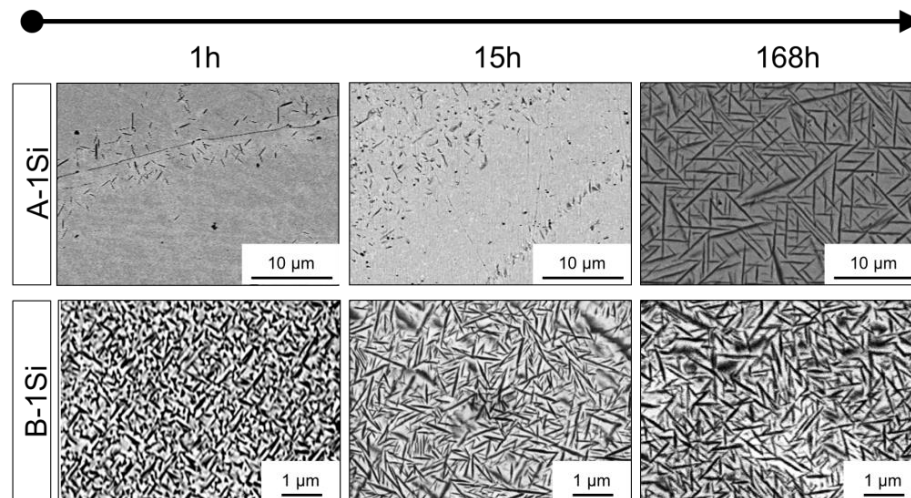


Figure IV. 5 : Influence de l'aluminium sur la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages avec silicium, A-1Si et B-1Si

Dans un premier lieu, les étapes de précipitation dans l'alliage A-1Si sont étudiées. Après 1 h de traitement à 800°C, de fins précipités de phase O-Ti₂AlNb sont visibles aux joints de grains. Il n'y a toujours pas de précipité intragranulaire visible. Alors à ce stade, la précipitation a atteint l'étape (2) à savoir le début de germination hétérogène aux joints de grains. Ensuite, après un traitement de 15 h, les précipités aux joints de grains sont toujours présents. Une précipitation intragranulaire et une déplétion entre ces précipités et le joint de grain sont observés. Il s'agit de l'étape (3) de la précipitation. Enfin, le traitement d'une semaine présente une micrographie avec les précipités à l'équilibre. La précipitation de la phase O-Ti₂AlNb est terminée, il s'agit alors de l'étape (5).

Parallèlement, l'alliage B-1Si présente au bout d'une heure de traitement une microstructure homogène avec des précipités fins, avec une taille moyenne inférieure au micron. L'absence de zone de déplétion entre grain et joint de grain permet de dire que dès une heure de traitement, la précipitation est au stade (4) pour l'alliage B-1Si. Par la suite, les deux micrographies de B-1Si après 15 et 168 h de traitement sont très similaires. Pour confirmer cette observation, la taille des précipités a été mesurée par analyse d'image. La Figure IV. 6 présente l'histogramme de répartition de taille des précipités dans B-1Si après traitement à 800 °C de 1 h, 15 h et 168 h.

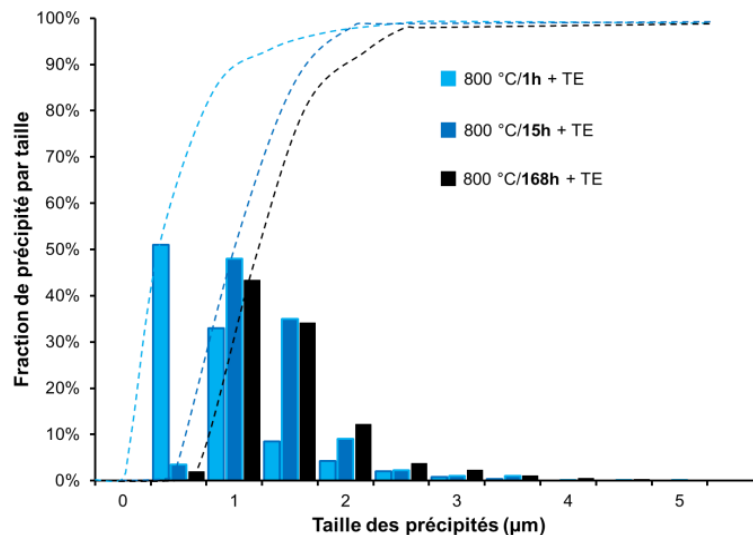


Figure IV. 6 : Distribution de taille des précipités de phase O-Ti₂AlNb dans B-1Si en fonction du temps de maintien à 800 °C

En premier lieu, l'histogramme du traitement de 168 h, en noir, présente un maximum pour des tailles de précipités comprises entre 1 à 1,5 µm. Les précipités plus fins sont en faible quantité, inférieure à 5 %, tandis que la répartition est plus étendue vers les précipités de tailles plus grandes. Cependant, 90 % des précipités sont compris entre 1 et 2,5 µm. L'histogramme des précipités dans B-1Si recuit à 800 °C/15 h présente également un maximum entre 1 et 1,5 µm, avec très peu de précipités plus fins et plus de 90 % des précipités compris entre 1 et 2,5 µm. Les deux histogrammes sont donc très proches laissant alors supposer que l'état de précipitation n'a pas changé entre 15 et 168 h de traitement. Ainsi, pour l'alliage B-1Si, l'équilibre de précipitation a donc été atteint dès 15 h de traitement thermique à 800 °C. Parallèlement, la répartition des précipités dans l'alliage recuit seulement une heure est bien différente des deux autres échantillons. En outre, le maximum est compris entre 0,5 et 1 µm, et 90 % des précipités ont une taille inférieure à 1,5 µm. Les précipités sont donc plus fins après seulement une heure de traitement. Il y a donc eu croissance des précipités entre 1 h et 15 heures de traitements.

L'analyse d'image de la taille des précipités a donc confirmé qu'au bout de 15 h de traitement, la précipitation de la phase orthorhombique a atteint l'étape (5) avant 15 h.

Ces tendances sont donc les mêmes dans les alliages avec et sans silicium. Elles montrent donc que la teneur en aluminium influe sur la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique. Plus le taux d'aluminium est élevé, plus la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique serait rapide.

1.2.2. Influence de l'ajout de silicium sur la vitesse de précipitation

Nous venons de discuter l'influence de l'aluminium sur la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. La suite de l'étude de l'influence de la composition chimique se porte donc sur le dopage au silicium. Pour cela, il faut comparer les étapes de précipitation dans les alliages ayant la même teneur en aluminium. Ainsi, le Tableau IV. 1 ci-dessous présente les différentes étapes de précipitation des alliages en fonction du temps de maintien à 800 °C.

Tableau IV. 1 : Influence du silicium sur la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

	1 h	15 h	168 h
A-0Si	(1) – Pas de précipité	(2) – Précipités aux JdG	(3) – Germination homogène + déplétion JdG
A-1Si	(2) – Précipités aux JdG	(3) – Germination homogène + déplétion JdG	(5) – Fin de précipitation / croissance
B-0Si	(3) – Germination homogène + déplétion JdG	(4) – Matériaux homogène, début de croissance	(5) – Fin de précipitation / croissance
B-1Si	(4) – Matériaux homogène, début de croissance	(5) – Fin de précipitation / croissance	(5) – Fin de précipitation / croissance

Pour commencer, les différences entre A-0Si et A-1Si, contenant tous deux 10 %_{at} Al, sont étudiées. Les différentes étapes de précipitation dans ces alliages sont détaillées dans le paragraphe précédent. Au bout d'une heure, A-0Si est à l'étape (1) alors que l'alliage A-1Si est déjà à l'étape (2). L'écart d'une étape est gardé à 15 h de traitement dans les alliages A. Il en va de même dans les alliages B à 1 h et 15 heures de traitement. L'ajout du silicium a donc accéléré la cinétique de précipitation quelle que soit la teneur en aluminium.

Conclusion sur l'influence de la composition chimique sur la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb

Ainsi, la comparaison des deux séries d'alliages A-0Si / A-1Si et B-0Si / B-1Si montre que l'ajout de 1 %_{at} Si améliore significativement la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique. Néanmoins, par comparaison avec A-1Si et B-0Si, il semblerait que l'augmentation de 5 %_{at} Al aurait un effet plus prononcé sur la cinétique de précipitation que celui de 1 %_{at} Si. Pour la suite de l'étude, l'objectif est d'établir le diagramme T-T-T de nos alliages. Cependant, seulement les alliages présentant la cinétique la plus rapide ont été étudiés, soit les alliages B avec et sans silicium. Le but est ici de quantifier l'influence du silicium.

2. Diagramme T-T-T

Cette partie a pour premier objectif de déterminer le domaine de précipitation de la phase orthorhombique dans les alliages B. Une fois le domaine de précipitation déterminé, il est alors intéressant d'essayer d'établir un début de diagramme T-T-T dans la gamme de température concernée. Le but final est de mettre en avant l'influence du silicium sur la cinétique de précipitation, et donc sur les diagrammes T-T-T.

2.1. Essais de traitements thermiques

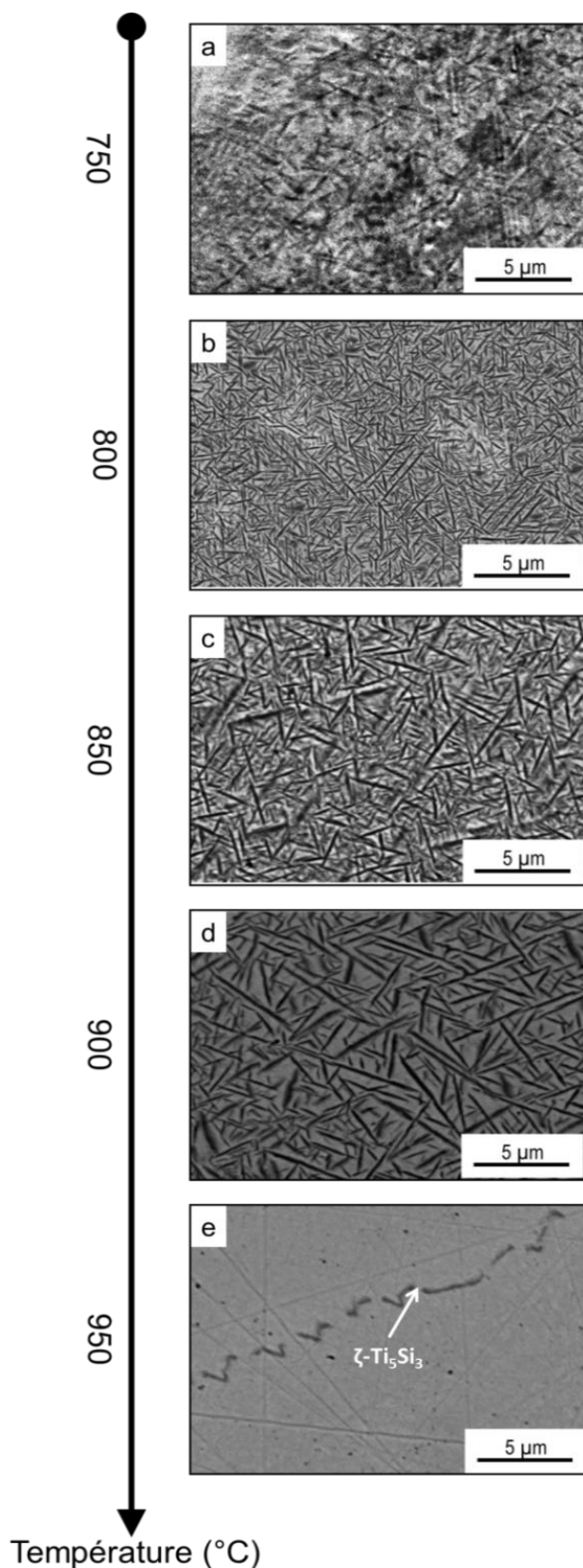


Figure IV. 7 : Evolution de la microstructure en température dans l'alliage B-1Si

Dans un premier temps, le domaine de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb a été évalué par traitement thermique en faisant varier la température. L'alliage B-1Si a été recuit pendant 4 h suivi d'une trempe à l'huile à 750, 800, 850, 900 et 950 °C. Les différentes microstructures obtenues sont présentées en Figure IV. 7. Le Tableau IV. 2 complète cette figure en indiquant les caractéristiques microstructurales telles que la fraction de phase O-Ti₂AlNb précipitée et la taille des précipités correspondants, selon la température de recuit.

À 750 °C, la micrographie MEB-BSE de l'échantillon (Figure IV. 7-a), présente une microstructure qui ne paraît pas homogène. En effet, des zones de ségrégations chimiques sous forme de plaquettes sont discernables sur la micrographie MEB-BSE. Cependant, les bords ne sont pas nets, ce qui indique une certaine fluctuation de la chimie locale, prémisses à une précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. Il semble alors qu'à cette température la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb soit possible, mais il est probable que les précipités soient déjà présents mais trop petits pour qu'on puisse détecter clairement leurs contours.

La microstructure de l'échantillon traité à 800 °C/4 h (Figure IV. 7-b) présente des précipités de phase orthorhombique répartis de façon homogène. La fraction volumique et la taille des précipités sont semblables à ceux des échantillons traités pendant 15 et 168 h, (Cf. Chapitre III. 2.2.1.2.). Cela montre que la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage B-1Si à 800 °C est quasiment achevée dès 4 h de recuit.

Après un recuit à 850 °C (Figure IV. 7-c), l'alliage B-1Si présente de nouveau une microstructure homogène avec des précipités dont la taille moyenne, comme l'indique le Tableau IV. 2, est plus importante. Celle-ci atteint 2,5 µm. L'échantillon recuit à 900 °C présente également une microstructure biphasée $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ (Figure IV. 7-d). Cependant, la taille des précipités est encore plus importante avec une moyenne de 4,6 µm. De plus, la microstructure est moins homogène, car la taille des précipités varie beaucoup, entre 0,7 et 10,6 µm. Ceci se traduit par une augmentation du coefficient de variation par rapport aux deux autres températures. Le domaine de précipitation de la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ s'étend donc jusqu'à 900 °C. Cependant, la fraction volumique de phase orthorhombique a diminué et la dimension des plaquettes est moins homogène. Cette disparité est due au fait qu'à ce stade du traitement thermique, les précipités sont en pleine phase de coalescence, les plus petits étant en train de se dissoudre au profit des plus grands.

L'élévation de la température entraîne un rapprochement de la limite du domaine d'existence de la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. La quantité de phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ commence à décroître dès 850 °C, et continuera de décroître aux températures plus élevées (Figure IV. 7-d). Ceci limite le domaine d'application de ces alliages. Par contre, la cinétique de coalescence semble lente ce qui est favorable.

Finalement, le traitement de l'alliage B-1Si à 950 °C durant 4 h entraîne une microstructure qui ne présente plus de précipité orthorhombique (Figure IV. 7-e). En effet, l'intérieur du grain est complètement monophasé β/β_0 . Aucun changement chimique n'est observable au MEB-BSE. Par ailleurs, aux joints de grains la présence de fins précipités a été détectée. Ces précipités ont été étudiés par analyse EDS. Il s'agit de siliciures $\zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$. Ainsi, à 950 °C, la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ ne précipite plus dans B-1Si. Nous avons franchi la limite du domaine d'existence de cette phase pour entrer dans le domaine de précipitation des siliciures.

Tableau IV. 2 : Caractéristiques des précipités $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ dans B-1Si en fonction de la température de traitement

Température de traitement (°C)	% _{vol}	Moyenne (µm)	Min. (µm)	Max. (µm)	Cv
750	<i>Cinétique plus lente</i>				
800	44	1,18	0,4	2,1	38 %
850	40	2,5	0,7	5,3	35 %
900	38	4,6	0,7	10,6	54 %
950	<i>Hors domaine de précipitation</i>				

Ainsi, les essais de traitements thermiques à différentes températures ont permis de déterminer le domaine d'existence de la phase orthorhombique dans le système étudié. Les résultats d'observation montrent que les limites du domaine d'existence de la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ se situent en dessous de 750 °C pour la limite inférieure, et entre 900 et 950 °C pour la limite supérieure.

Il est intéressant de noter qu'à 800 °C, après un maintien d'une semaine, la phase de coalescence des précipités d'orthorhombique ne semble pas avoir débuté.

2.2. Essais d'analyses thermiques différentielles

Les essais de traitements thermiques ont mis en évidence le domaine d'existence de la phase O-Ti₂AlNb au sein de l'alliage B-1Si. Afin de compléter ces informations et de les affiner, des essais d'analyses thermiques différentielles ont été effectués sur les alliages B. Le but de ces analyses est de déterminer le domaine d'existence précis de la phase O-Ti₂AlNb en température pour un taux d'aluminium de 15 %_{at}. L'exploitation des courbes d'ATD des alliages B-1Si et B-0Si a également pour but de mettre en relief l'effet du silicium sur la précipitation de la phase orthorhombique.

Cette technique d'analyse présente cependant une limite majeure. En effet, si la cinétique de précipitation d'une phase est trop lente, alors il se peut que la réaction ne se produise pas ou peu dans la durée de l'essai. Cela entraîne alors l'absence de pic sur les courbes d'ATD. C'est, semble-t-il, le cas pour les alliages à 10 %_{at} Al pour lesquels aucun signal exploitable dû à la précipitation n'a pu être exploité. Nous avons vu précédemment que la teneur en aluminium semblait accélérer la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. Il semble donc que les alliages A ne contenant que 10 %_{at} Al présentent une cinétique de précipitation trop lente pour provoquer un pic sur les courbes d'ATD.

2.2.1. Températures caractéristiques de précipitation de la phase orthorhombique

2.2.1.1. Simulations thermodynamiques des courbes d'ATD

Dans un premier temps, la variation du flux de chaleur en fonction de la température a été calculée par le logiciel Thermo-Calc afin par la suite d'identifier sur les courbes d'ATD expérimentales les pics de chaleur correspondants aux différentes précipitations et dissolutions des phases intermétalliques dans les alliages B. Cependant, ces simulations présentent plusieurs limites :

- Les calculs sont effectués en considérant une mole d'alliage. La présence d'un pic sur la simulation ne signifie pas qu'il ait une amplitude suffisante pour être détectable expérimentalement ;
- Les simulations obtenues ne prennent pas en compte la vitesse de rampe lors d'un cycle d'ATD. Les calculs sont effectués comme si la vitesse de chauffe était nulle. Les pics obtenus sont alors très fins et il y a peu, voire pas, de différence entre les températures d'onset⁽¹⁾ et d'offset⁽²⁾ ;
- Finalement, les courbes simulées sont attribuables à des échantillons ayant déjà une microstructure β + O-Ti₂AlNb. En effet, les calculs thermodynamiques prédisent la formation de la phase O-Ti₂AlNb dès 500 °C (Cf. Chapitre II. 2.1.). Cependant, ces calculs ne prennent pas en compte l'aspect cinétique de la précipitation. Ils permettent de savoir seulement si, thermodynamiquement, la phase O-Ti₂AlNb est stable ou non à cette température. Ainsi, les simulations des flux de chaleur prennent comme hypothèse l'existence d'une microstructure biphasée β + O-Ti₂AlNb dès 500 °C. La température où la cinétique est suffisamment rapide pour entraîner la précipitation de la phase orthorhombique ne sera alors déterminée que par les résultats expérimentaux.

⁽¹⁾ Température d'onset : température de début du pic de précipitation/dissolution, par rapport à une ligne de base

⁽²⁾ Température d'offset : température de fin du pic de précipitation/dissolution, par rapport à une ligne de base

Les simulations sont calculées entre 500 et 1200 °C, car il s'agit de la même gamme de température qui sera étudiée de manière expérimentale. De plus, la précipitation possible des siliciures n'est pas prise en compte du fait de la faible teneur en silicium. En effet, la teneur en silicium est trop faible pour entraîner une précipitation importante de siliciures, suffisamment importante pour être détectable par ATD.

La Figure IV. 8 présente alors les courbes simulées de l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour les alliages B-0Si (Figure IV. 8-a), et B-1Si (Figure IV. 8-b).

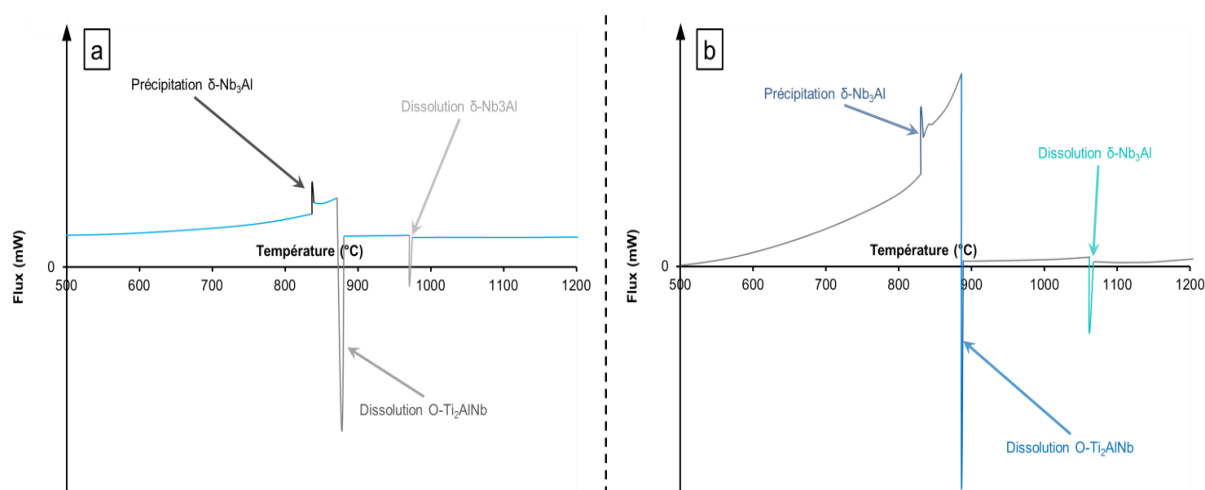


Figure IV. 8 : Courbes simulées par Thermo-Calc de l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température dans a) B-0Si et b) B-1Si

Dans l'alliage B-0Si (Figure IV. 8-a), on observe que la phase δ -Nb₃Al précipite à 838 °C, et se dissout à 973 °C. La réaction de précipitation est exothermique, alors que la dissolution est endothermique. Tandis que dans l'alliage B-1Si, la précipitation de la phase δ -Nb₃Al se produit à 830 °C et elle se dissout à 1044 °C. Le domaine de précipitation de la phase δ -Nb₃Al est donc plus important avec l'ajout de silicium. Les simulations Thermo-Calc permettent donc d'estimer que sur les courbes d'ATD devraient être observables :

- Un pic exothermique de précipitation de la phase δ -Nb₃Al vers 830 °C pour B-0Si et B-1Si ;
- Un pic endothermique vers 880 °C pour les deux alliages, correspondant à la dissolution de la phase O-Ti₂AlNb
- Un autre pic endothermique, plus important que les deux pics précédents, à 960 °C pour B-0Si et 1060 °C pour B-1Si représentant la dissolution de la phase δ -Nb₃Al.

2.2.1.2. ATD : identification des pics de précipitation - dissolution

Les essais d'ATD ont été menés sur les deux alliages B-0Si et B-1Si. En premier lieu, afin de déterminer la température de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, les premiers alliages caractérisés sont les alliages homogénéisés présentant une microstructure monophasée β_0 . Dans un second temps, afin de déterminer la température de dissolution de la phase orthorhombique, les essais ont été menés sur des échantillons biphasés $\beta + O-Ti_2AlNb$. Il s'agit alors des échantillons traités à 800 °C durant 168 h. La fraction volumique de phase O-Ti₂AlNb dans ces échantillons est de respectivement 40 et 44 %_{vol} pour B-0Si et B-1Si.

B-0Si

La Figure IV. 9 représente les variations du flux de chaleur en fonction de la température, i.e. courbe d'ATD, de l'alliage B-0Si. Le cycle d'ATD est une rampe de chauffage simple entre 500 et 1200 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Deux courbes sont alors présentées : la courbe sur l'échantillon monophasé β_0 et la courbe correspondant à l'échantillon biphasé $\beta + 40\%_{\text{vol}}$ O-Ti₂AlNb.

Par la suite, la courbe correspondant à l'échantillon monophasé β_0 sera nommée comme la courbe de précipitation, et l'autre courbe comme celle de dissolution. Il en va de même pour l'alliage B-1Si.

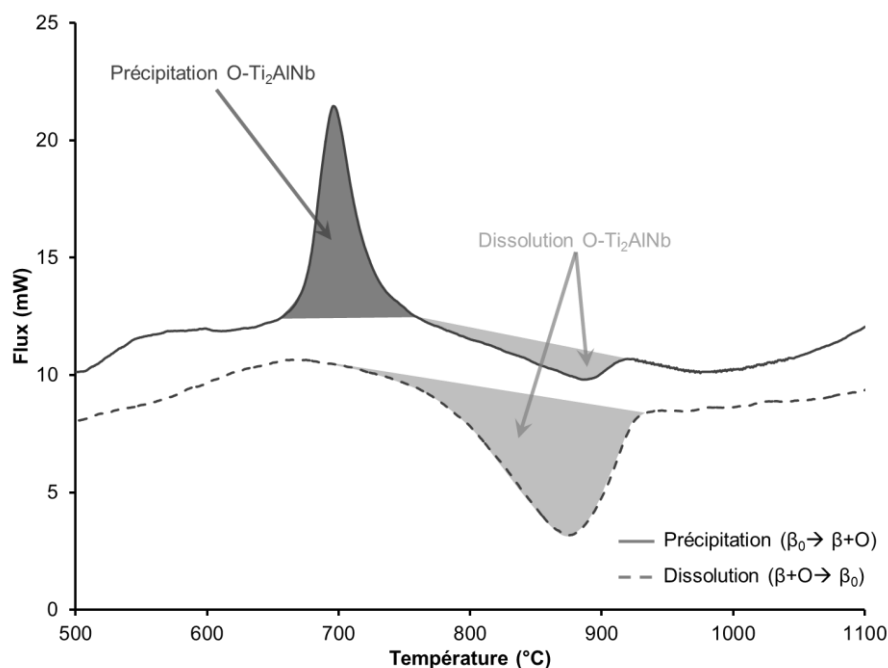


Figure IV. 9 : Courbes d'ATD de l'alliage B-0Si sur échantillon monophasé β_0 et biphasé $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$

Sur la courbe de précipitation, deux pics sont observables : un premier pic exothermique avec une température de pic de 696 °C, et un second pic endothermique moins important présentant une température à son sommet de 889 °C. Subséquemment, et par analogie avec les simulations thermodynamiques précédentes, ce deuxième pic est assimilable à la dissolution de la phase orthorhombique. Ainsi, si la phase O-Ti₂AlNb se dissout vers 890 °C, sachant que l'échantillon est à l'origine monophasé β_0 , alors la phase orthorhombique a dû précipiter à une température inférieure à 890 °C. Par conséquent, le premier pic exothermique est alors attribué à la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb lors de la chauffe.

Il est également observable que la température d'offset de la dissolution de la phase orthorhombique est difficilement détectable. En outre, le pic de dissolution semble chevaucher celui de précipitation. Par ailleurs, la courbe de dissolution présente un seul et unique pic endothermique. Ce pic est compris entre 792 et 936 °C, avec un maximum à 871 °C. L'échantillon testé est dans ce cas une microstructure biphasée $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. Alors, en faisant également une analogie à la simulation numérique, ce pic correspond à la dissolution de la phase O-Ti₂AlNb. Il est également notable que la température d'onset de ce pic, de 792 °C, est inférieure à la température d'offset du pic de précipitation dans l'alliage monophasé β_0 , de 796 °C. Il y a ainsi un recouvrement entre les pics

de précipitation et de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb. Enfin, les simulations numériques prédisent la présence d'un pic exothermique vers 840 °C correspondant à la précipitation de la phase δ-Nb₃Al. Or, le pic de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb commence à 792 °C. Alors, s'il y a précipitation de la phase δ-Nb₃Al, le pic de précipitation correspondant est caché par la dissolution de la phase O-Ti₂AlNb. De plus, le pic endothermique théorique de dissolution de δ-Nb₃Al vers 980 °C n'est pas observé expérimentalement. Par conséquent, il est possible que, durant l'essai d'ATD, la phase δ-Nb₃Al n'ait pas précipité. Ou alors la précipitation de δ-Nb₃Al a eu lieu, mais dans des proportions si faibles que cela n'a pas été détectée par l'ATD. De plus, quel que soit le traitement thermique appliqué entre 800 et 1000 °C, la précipitation de la phase δ-Nb₃Al n'a pas été observée dans l'alliage B-0Si. De plus, les traitements ont été menés entre 838 et 973 °C, soit sur le domaine de température théorique d'existence de la phase δ-Nb₃Al dans B-0Si. Cependant, ces traitements ont été menés à des temps courts, de deux heures maximum (§ 3.1.). Ainsi, il est également envisageable que la cinétique de précipitation de la phase δ-Nb₃Al soit également suffisamment lente à ces températures pour ne pas être détectée par l'ATD.

En vu d'une extrapolation des résultats à vitesse nulle, des essais d'ATD ont été également menés avec des vitesses de chauffe de 5 et 20 °C/min. Les mêmes pics de précipitation et de dissolution sont observables. Les résultats sont présentés ci-dessous en Tableau IV. 3. La température de précipitation est celle déterminée à partir de la température d'onset sur la courbe de précipitation. La température de dissolution est celle d'offset sur la courbe de dissolution (Annexe C.I.).

Tableau IV. 3 : Résultats d'ATD - température de précipitation et de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage B-0Si

Rampe	T _{précipitation} (°C)	T _{dissolution} (°C)
5 °C/min	668	933
10 °C/min	674	937
20 °C/min	680	946

B-1Si

La Figure IV. 10 représente les courbes d'ATD de l'alliage B-0Si. Le cycle d'ATD est également une rampe simple entre 500 et 1200 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les deux mêmes courbes sont représentées : la courbe sur l'échantillon monophasé β₀ et la courbe correspondant à l'échantillon biphasé β + 44 %_{vol} O-Ti₂AlNb.

Sur la courbe de précipitation, deux pics sont observables : un premier pic exothermique avec une température de sommet de 792 °C, et un second pic endothermique moins important en terme de flux de chaleur mais plus étendu sur la plage des températures. Le second pic présente une température à son sommet de 895 °C. Ces observations sont semblables à celles décrites ci-dessus dans l'alliage B-0Si. Le pic exothermique est donc associé à la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb, tandis que le pic endothermique représente la dissolution de cette dernière.

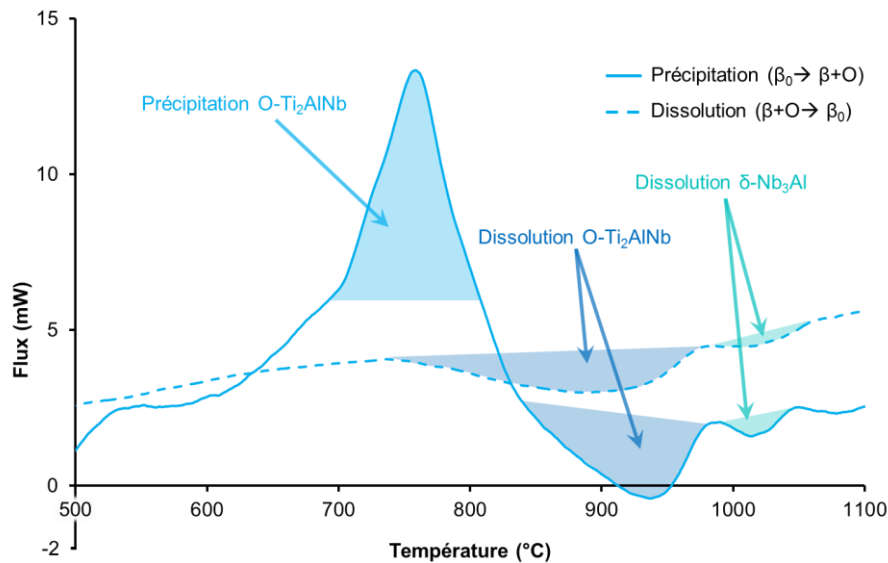


Figure IV. 10 : Courbes d'ATD de l'alliage B-0Si sur échantillon monphasé β_0 et biphasé $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$

Tout comme l'alliage B-0Si, la comparaison des courbes de précipitation et de dissolution met en évidence le chevauchement des pics de précipitation et de dissolution de la phase orthorhombique. En effet, la température d'offset de précipitation est de 813 °C, alors que la température d'onset de la dissolution est de 779 °C. Les simulations numériques prédisent la présence d'un pic exothermique vers 830 °C correspondant à la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$. Or, le pic de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb commence à 780 °C. Alors, tout comme dans B-0Si, s'il y a précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, le pic de précipitation correspondant est caché par la dissolution de la phase O-Ti₂AlNb. Cependant, l'expérience a montré qu'après traitement de 800 °C/168 h, la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ n'était pas observable dans B-1Si.

En revanche, les courbes d'ATD de l'alliage B-1Si présentent un pic supplémentaire qui n'est pas observé sur les courbes de B-0Si. En outre, il y a présence d'un second pic endothermique sur la courbe de précipitation, tout comme celle de dissolution, à des températures supérieures à 1000 °C. Pour rappel, les simulations numériques prévoient un pic endothermique à 1040 °C correspondant à la dissolution de $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$. Alors, le pic observé expérimentalement peut correspondre à la dissolution de cette phase. La phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ a donc précipité durant l'essai d'ATD. Cela est cohérent avec l'expérience, car comme vu au Chapitre III. 2.3., la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ a précipité dans l'alliage B-1Si vieilli une semaine à 1000 °C. Expérimentalement, l'existence de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ n'a pas été prouvée sur cette gamme de températures pour B-0Si. De plus, les courbes d'ATD ne permettent pas de confirmer la précipitation de cette phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$ dans cet alliage contrairement à B-1Si. Par conséquent, cette phase intermétallique doit avoir une cinétique de précipitation trop lente sur cette gamme de température pour être décelable au MEB-BSE ou encore sur les courbes d'ADT. Cette cinétique de précipitation semble être accélérée avec l'ajout du silicium.

Les essais d'ATD ont été également menés avec des vitesses de chauffe de 5 et 20 °C/min. Les mêmes pics de précipitation et de dissolution sont observables. Les résultats sont présentés ci-dessous en Tableau IV. 4. La température de précipitation est celle déterminée à partir de la température d'onset sur la courbe de précipitation. La température de dissolution est celle d'offset sur la courbe de dissolution (Annexe C.II.).

Tableau IV. 4 : Résultats d'ATD - température de précipitation et de dissolution des phases O-Ti₂AlNb et δ-Nb₃Al dans l'alliage B-1Si

	Rampe	T _{précipitation} (°C)	T _{dissolution} (°C)
O-Ti ₂ AlNb	5 °C/min	656	955
	10 °C/min	693	969
	20 °C/min	738	987
δ-Nb ₃ Al	5 °C/min		1015
	10 °C/min		1020
	20 °C/min		1033

2.2.2. Extrapolation à vitesse nulle

Les diverses mesures d'ATD menées précédemment ont été en premier lieu exploitées en identifiant les pics de transformation. Cependant, les cycles d'ATD présentent une rampe de température avec une certaine vitesse de chauffe ou de refroidissement, ce qui a pour conséquence de décaler les pics de flux de chaleur vers les plus hautes températures. Plus la vitesse de chauffe est élevée, plus le décalage sera important. Les températures de début et de fin de précipitation sont alors surestimées avec une seule vitesse de chauffe. L'extrapolation à vitesse nulle est une solution pour obtenir une température caractéristique plus proche de la réalité tout en minimisant l'effet dynamique des rampes de températures. Pour cela, il faut faire à minima trois essais d'ATD avec trois vitesses de chauffe différentes. On trace alors la température d'onset des trois essais en fonction de la vitesse de chauffe et par extrapolation linéaire. La droite obtenue coupe donc l'axe des abscisses pour une vitesse de chauffe théoriquement nulle. Il est également possible d'extrapoler les températures d'offset pour obtenir les fins de transformation.

Dans le cadre de l'étude, trois vitesses de chauffe ont été effectuées : 5, 10 et 20 °C/min. Ces essais d'ATD ont été faits sur les quatre échantillons : B-0Si et B-1Si monophasé β₀ et biphasé β + O-Ti₂AlNb.

2.2.2.1. Température de précipitation

Le but de ce chapitre est de déterminer le domaine d'existence de la phase orthorhombique dans les alliages à 15 %_{at} Al. L'étude se porte d'abord sur la température de précipitation de la phase selon la réaction β₀ → β + O-Ti₂AlNb. Comme vu précédemment, la réaction de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb est exothermique. Elle correspond au premier pic observable sur les courbes (Figures IV. 9 et IV. 10), celui à plus basse température. La Figure IV. 11 ci-contre représente les différentes températures d'onset de la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages B-0Si et B-1Si monophasés β₀, à trois vitesses de chauffés différentes : 5 °C, 10 °C et 20 °C/min.

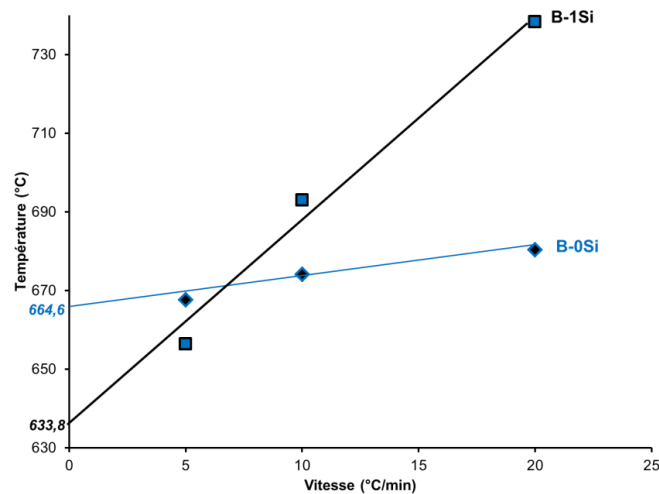


Figure IV. 11 : Extrapolation à vitesse nulle du début de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages B-0Si et B-1Si

Pour l'alliage B-0Si, les températures d'onset sont respectivement de 667, 674, et 680 °C pour 5, 10 et 20 °C/min. Une vitesse de chauffe plus élevée a donc bien décalé les températures de précipitation vers le haut. Il en va de même pour B-1Si avec des températures de 656, 693 et 738 °C. Par extrapolation à vitesse nulle, la température de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage B-0Si est de 665 °C. Cette température de précipitation est de 634 °C pour l'alliage B-1Si. La précipitation de la phase orthorhombique semble commencer à une température 30 °C plus basse dans B-1Si par rapport au B-0Si. Ainsi, l'ajout de 1 %_{at} de silicium entraînerait un élargissement du domaine de précipitation de la phase orthorhombique. La température de fin de précipitation n'est pas exploitable dans ce cas. En effet, comme les pics de précipitation et de dissolution se recoupent, il est impossible d'obtenir une température d'offset fiable, c'est-à-dire non faussée par le début de dissolution.

2.2.2.2. Température de dissolution

Dissolution de la phase O-Ti₂AlNb

Les courbes d'ATD sur les alliages biphasés $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ permettent de déterminer les températures de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb, car le pic observé représente les variations des flux de chaleur issues de la réaction $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb} \rightarrow \beta_0$. La Figure IV. 12-a ci-après présente les différentes températures d'onset de la dissolution de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages B-0Si et B-1Si biphasés $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, à trois vitesses de chauffe. La Figure IV. 12-b quant à elle représente la température de fin de dissolution de cette même phase.

Pour l'alliage B-0Si, les températures d'onset de dissolution sont respectivement de 767, 792 et 812 °C pour 5, 10 et 20 °C/min. Une vitesse de chauffe plus élevée a donc bien décalé les températures de début de dissolution vers le haut. Il en va de même pour B-1Si. Par extrapolation à vitesse nulle, la température de début de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb dans l'alliage B-0Si est de 758 °C. Cette température de dissolution est de 761 °C pour l'alliage B-1Si. Ces deux températures sont semblables. Le début de dissolution est très difficile à apprécier sur les courbes d'ATD. Cela est mis en avant par la grande dispersion des points qui sont peu alignés. La régression par les moindres

carrés présente donc une grande incertitude. Les deux températures d'extrapolation à vitesse nulle sont proches. Il paraît ici, malgré l'incertitude, que l'ajout de silicium dans les alliages B ne semble pas influencer le début de dissolution de la phase.

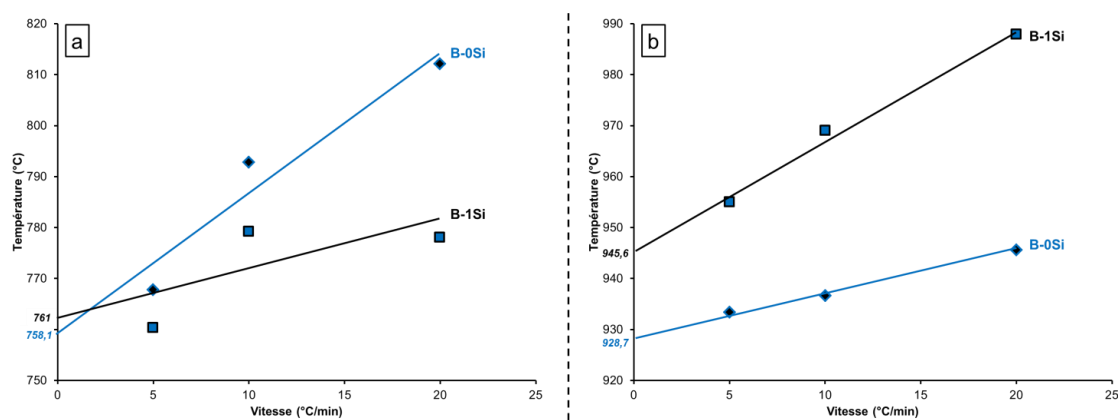


Figure IV. 12 : Extrapolation à vitesse nulle a) du début de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb et b) de la fin de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages B-0Si et B-1Si

En revanche, l'extrapolation à vitesse nulle de la fin de dissolution de O-Ti₂AlNb donne une température de 929 °C pour B-0Si contre 946 °C pour B-1Si, soit un écart de près de 20 °C avec l'ajout du silicium. Ainsi, l'ajout de 1 % Si permet de maintenir la présence d'orthorhombique à de plus hautes températures. Par ailleurs, cette température de fin de dissolution de la phase orthorhombique est bien corroborée par les observations expérimentales des essais de traitement thermique, où on a noté la disparition des précipités d'orthorhombique à 950 °C.

Dissolution de la phase δ -Nb₃Al

Les courbes d'ATD précédemment étudiées mettent également en avant, dans l'alliage B-1Si, un pic endothermique à plus hautes températures correspondant à la dissolution de la phase δ -Nb₃Al. Il est alors également possible de déterminer la température de dissolution de la phase δ -Nb₃Al par extrapolation à vitesse nulle. Ainsi, la Figure IV. 13 représente l'extrapolation à vitesse nulle, calculée à partir des points d'offset des différents pics pour les trois rampes de températures.

Dans l'alliage B-1Si, les températures d'offset sont respectivement de 1015, 1020, 1033 °C pour 5, 10 et 20 °C/min. Ce qui donne, par extrapolation à vitesse nulle, une température de fin de dissolution de 1008 °C. Pour rappel, l'alliage B-1Si vieilli une semaine à 1000 °C présente une microstructure triphasée avec une matrice β_0 , des précipités de siliciures ζ -Ti₅Si₃ et partiellement le long du joint de grains des précipités de phase δ -Nb₃Al (Cf. Chapitre III. 2.3.). Ces résultats d'ATD sont donc cohérents avec la précipitation visible sur les micrographies.

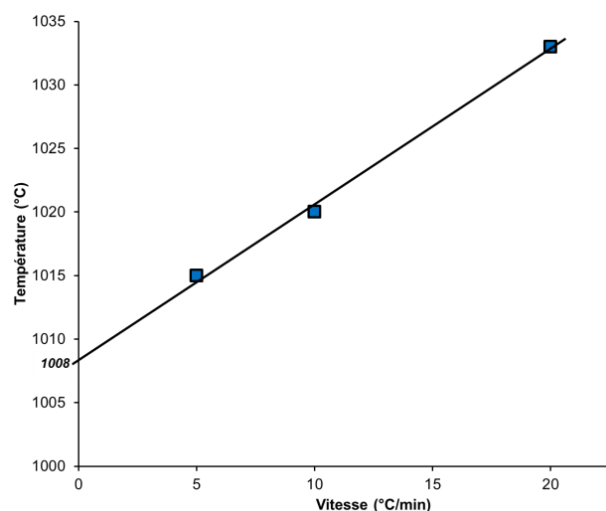


Figure IV. 13 : Extrapolation à vitesse nulle de la fin de dissolution de la phase δ -Nb₃Al dans l'alliage B-1Si

2.2.2.3. Conclusion et influence du silicium

L'étude de la précipitation de la phase d'orthorhombique par les mesures d'ATD a permis de mettre en avant l'effet du silicium dans les alliages B. En effet, l'ajout du silicium fait passer la température de début de précipitation de la phase orthorhombique de 650 à 633 °C. Le début de dissolution ne varie pas avec l'ajout de silicium, cependant la fin de précipitation est décalée de 20 °C vers les plus hautes températures avec l'ajout du silicium. Il est alors possible de conclure que, dans tous les cas, l'ajout du silicium entraîne un élargissement du domaine de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb.

Pour la variation de température du début de précipitation, deux hypothèses sont possibles :

- Soit le silicium augmente la cinétique de réaction quelle que soit la température alors, vers 630 °C, la cinétique est suffisamment rapide pour que le signal soit visible en ATD pour B-1Si. En outre, il n'est pas possible de savoir avec ces résultats si le domaine de précipitation de la phase orthorhombique commence à 630 °C ou si en deçà la cinétique est trop faible pour être détectée par la technique de l'ATD ;
- Soit le domaine de précipitation est effectivement élargi vers les basses températures également par l'ajout de silicium.

2.3. Diagramme Temps-Température-Transformation

2.3.1. Procédé expérimental

2.3.1.1. Aspect bibliographique

Facteur n et morphologie des précipités

Au début du 21^e siècle, Vasudevan *et al* [Vasudevan2000] publient un rapport intitulé « A Study of the Kinetics of Phase Transformations in Nb-Ti-Al Alloys ». Ce rapport, très complet, s'intéresse aux transformations de phase dans les domaines σ -Nb₂Al + γ -TiAl, β + σ -Nb₂Al, β + δ -Nb₃Al et particulièrement β + O-Ti₂AlNb. Par suite, la cinétique de la précipitation β/β_0 à β/β_0 + O-Ti₂AlNb a fait l'objet d'un article [Mishurda2001] et a pour but d'établir l'ordre de la transformation, ainsi que la relation avec la morphologie des précipités. Pour déterminer la cinétique de précipitation, ils ont effectué des maintiens isothermes à intervalles de temps différents. Il faut noter que les échantillons qu'ils ont observés ont une haute teneur en aluminium, de minimum 25 %_{at}.

La relation supposée entre la fraction volumique transformée et le temps est donnée par l'équation d'Avrami-Erofe'ev [Brown1988] :

$$\xi = 1 - e^{-k.t^n}$$

Où

- ξ = fraction volumique transformée
- t = temps (s)
- k = donnée par la loi d'Arrhenius $k = A e^{-Q/RT}$
- n = constante qui peut être reliée au mécanisme de germination [Shewmon1978][Verhoven1975]. Cette constante qui vaut 1, 2, et 3 pour une croissance, sans variation de composition, à une, deux et trois dimensions. Si la croissance est contrôlée par la diffusion, alors $n= 1,5$, 1 ou 0,5 selon une morphologie des précipités en sphère, bâtonnet ou en plaquette respectivement. La valeur de n permet donc de relier la cinétique de croissance à la morphologie des précipités.

Ainsi, à partir de l'Equation IV. 1, il est possible d'en déduire la valeur du paramètre n de manière suivante :

$$1 - \xi = e^{-k.t^n}$$

$$\ln(1 - \xi) = -k.t^n$$

$$\ln(-\ln(1 - \xi)) = \ln(k.t^n)$$

$$\ln(-\ln(1 - \xi)) = \ln(k) + n.\ln(t)$$

Equation IV. 2

Selon l'Equation IV. 2, on peut tracer la droite $\ln(-\ln(1-\xi))$ en fonction de $\ln(t)$, dont la pente donnera la valeur du paramètre n et l'ordonnée à l'origine sera déterminée par $\ln(k)$.

Détermination du diagramme Temps-Température-Transformation

Les valeurs des facteurs k et n sont donc déterminées par la droite dont l'équation est présentée ci-dessus. Il est cependant à noter que ces valeurs sont dépendantes de la température. En effet, le facteur k découle de la loi d'Arrhenius, qui est facteur de la température. Ainsi, en reprenant la loi d'Avrami-Erofe'ev à une température T_1 fixée, il est possible d'exprimer le temps t nécessaire pour faire précipiter la fraction ξ .

$$\xi = 1 - e^{-k.t^n}$$

$$-k.t^n = \ln(1 - \xi)$$

$$t^n = \frac{\ln(1 - \xi)}{-k}$$

$$n.\ln(t) = \ln\left(\frac{\ln(1 - \xi)}{-k}\right)$$

$$\ln(t) = \frac{1}{n}\ln\left(\frac{\ln(1 - \xi)}{-k}\right)$$

$$t = e^{\left[\frac{1}{n}\ln\left(\frac{\ln(1-\xi)}{-k}\right)\right]}$$

Equation IV. 3

Les auteurs ont utilisé ces calculs pour prédire le diagramme T-T-T de plusieurs alliages du système Ti-Al-Nb. En particulier, ils ont recuit l'alliage Ti-30Al-35Nb à différentes températures comprises entre 600 et 850 °C, et avec divers temps de maintien. Ils ont ensuite mesuré la fraction de la phase orthorhombique ζ , ainsi obtenue. La Figure IV. 14-a illustre alors la droite reliant la fraction ζ et le temps t , et permettant de retrouver les valeurs de n et k pour la température considérée. La Figure IV. 14-b représente quant à elle le diagramme T-T-T calculé du même alliage en partant des valeurs de k et n qu'ils avaient trouvées précédemment.

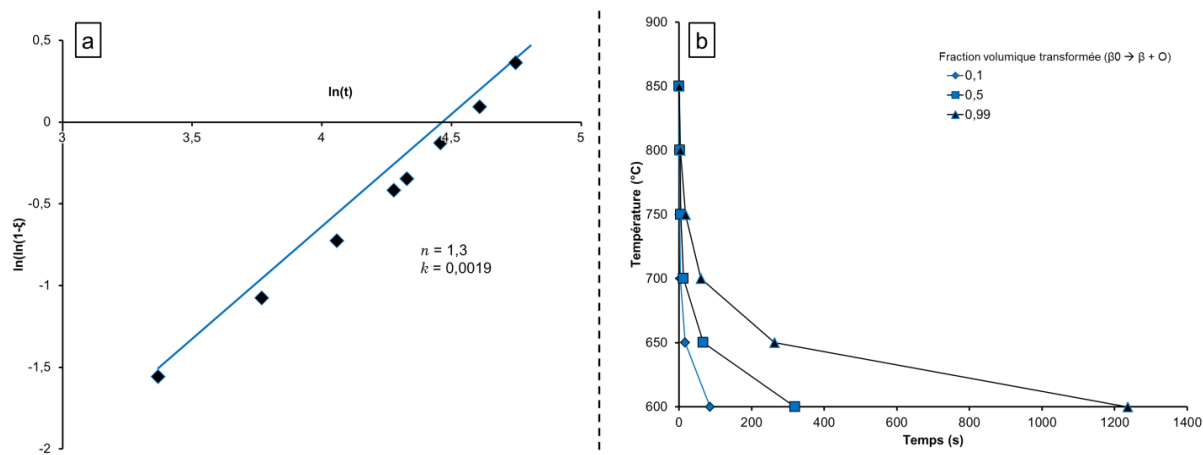


Figure IV. 14 : Cinétique de l'alliage Ti-30Al-35Nb [Mishurda2001]
a) courbe représentative de $\ln(-\ln(1-\zeta))$ vs $\ln(t)$ et b) diagramme T-T-T calculé

La valeur de n de 1,3 est cohérente avec une croissance de précipités à peu près sphériques. De plus, la cinétique de précipitation est très élevée dans l'alliage considéré : à 600 °C, quasiment toute la phase orthorhombique est transformée dès 1236 secondes, soit légèrement plus de 20 minutes. Et à 850 °C, le diagramme calculé montre que la transformation est quasiment complète aux temps très courts, inférieurs à 10 secondes. Ils montrent ici que la vitesse de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb augmente alors avec la température. Les expériences menées par Mishurda *et al* ne mettent pas en évidence le nez de précipitation. Alors, soit les températures testées n'ont pas été suffisamment élevées pour faire apparaître le nez, soit ce nez n'existe pas et la cinétique de précipitation augmente jusqu'à la température de dissolution de la phase O-Ti₂AlNb.

Le modèle mis en œuvre par Mishurda *et al* en se basant sur la loi d'Avrami-Erofe'ev possède cependant des limites. L'utilisation de cette méthode nécessite la connaissance préalable de certaines caractéristiques du matériau étudié. Une connaissance du domaine d'existence en température de la phase étudiée est nécessaire pour obtenir des courbes T-T-T correctes. La simulation du diagramme T-T-T par cette méthode ne prend pas en compte le domaine d'existence en température de la phase orthorhombique. C'est à dire que l'on peut simuler les courbes d'iso-précipitation à 1000 °C, alors que la phase O-Ti₂AlNb ne précipite pas à cette température. La connaissance de la fraction volumique d'équilibre de l'alliage étudié est nécessaire, toujours dans l'idée d'obtenir des résultats cohérents avec le système considéré. Enfin, les valeurs de n doivent être déterminées lors de la germination et croissance homogène mais sur des temps courts. Les temps pendant lesquels la vitesse de précipitation la plus importante : la germination et le début de coalescence des précipités. Quand la fraction volumique des précipités varie peu ou pas, alors il n'est plus possible d'extraire les valeurs de n par perte de la linéarité.

2.3.1.2. Mise en œuvre expérimentale

L'établissement du diagramme T-T-T par la méthode mise en œuvre par Mishurda *et al*, requiert alors de traiter les alliages étudiés à des temps courts pour déterminer le facteur n . Or, il a été vu précédemment que les alliages à faible taux d'aluminium, soit les alliages A, ne présentent pas une cinétique de précipitation de la phase orthorhombique suffisante pour la présente étude. C'est pourquoi cette méthode ne sera appliquée que pour les alliages B-0Si et B-1Si. Cela permettra toutefois d'évaluer les diagrammes T-T-T à 15 %_{at} Al, et l'influence du silicium sur la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique.

Il a également été vu précédemment que la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb était dépendante de la température (Figure IV. 7). En effet, au bout de 4 h de traitement thermique, la phase orthorhombique a à peine commencé à précipiter pour un traitement à 750 °C. Alors qu'à 950 °C, il n'y a plus de phase O-Ti₂AlNb. Ainsi, trois températures de traitement ont été choisies : 800, 850 et 900 °C pour des temps de maintien courts de 30 min, 1 h et 2 h suivis d'une trempe à l'huile. Les fractions de la phase orthorhombique sont mesurées par analyse d'image. Les résultats correspondants aux différents essais sont reportés ci-après en Tableaux IV. 5 et IV. 6.

2.3.2. Élaboration des diagrammes

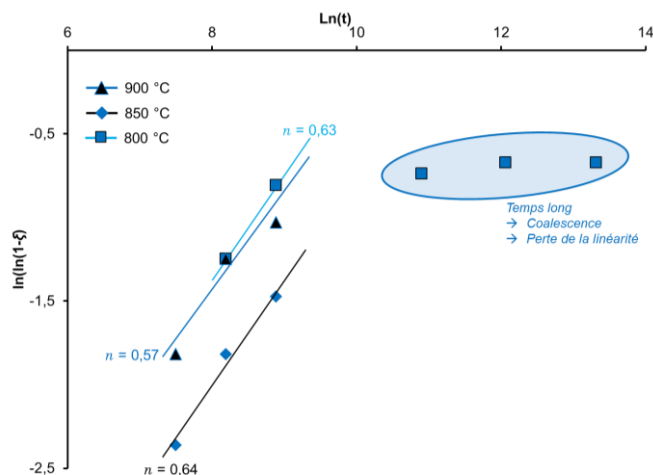
2.3.2.1. B-0Si

Les résultats correspondants aux différents essais pour l'alliage B-0Si sont reportés ci-dessous dans le Tableau IV. 5. Pour établir le diagramme T-T-T, les fractions volumiques ont été mesurées uniquement à cœur du grain. Cela représente uniquement la germination homogène. Ainsi, dans le cadre de l'étude, nous nous intéressons uniquement à la précipitation homogène à cœur.

Tableau IV. 5 : Proportion de phase O-Ti₂AlNb (%_{vol}) précipitante en fonction du traitement thermique dans l'alliage B-0Si

T (°C)	t (h)	0,5	1	2	15	48	168
800		0	25	36	38	40	40
850		9	15	20,5	-	-	-
900		15	25	30	-	-	-

Dans un premier temps, l'étude cinétique s'intéresse à l'alliage B-0Si pour s'affranchir des effets potentiels du silicium sur la cinétique de précipitation. Le calcul du facteur n a donc été fait via des traitements thermiques ci-dessus. La Figure IV. 15 représente alors l'évolution de la fonction $\ln(-\ln(1-\xi))$, avec ξ la fraction de phase orthorhombique ayant précipité, en fonction de $\ln(t)$ où t représente le temps en seconde.

Figure IV. 15 : Courbe représentative de $\ln(-\ln(1-\xi))$ en fonction de $\ln(t)$ dans B-0Si

Comme trois températures de traitement ont été étudiées à 800, 850, et 900 °C, trois droites ont pu être tracées. Tout d'abord, pour les traitements à 900 °C, les trois points correspondant à des temps de maintien de 30 min, 1 h et 2 h semblent être alignés. Cet alignement confirme donc qu'entre 30 min et 2 h, la germination est homogène avec une croissance régulière : il n'y a pas de palier de fin de précipitation. Alors le temps étudié dans ce cas semble être suffisamment court pour déterminer le diagramme T-T-T à l'aide du modèle de Mishurda. Le facteur n , le coefficient directeur de la droite, est alors obtenu par régression linéaire et vaut 0,57 (Figure IV. 15). Comme évoqué précédemment, le facteur n caractérise la morphologie des précipités, mais indique également que la croissance des précipités de phase O-Ti₂AlNb est contrôlée par la diffusion. Quand ce facteur est de l'ordre de 0,5, cela signifie que les précipités sont sous forme de plaquettes et que la croissance de ces plaquettes se fait par diffusion des éléments. Ce résultat est en cohérence avec les observations MEB-BSE des précipités de phase orthorhombique en forme de plaquette. La courbe issue des traitements à 850 °C est semblable à celle de 900 °C. En effet, les trois points correspondant aux trois temps de maintien sont alignés avec un coefficient directeur $n = 0,64$. Ce coefficient, proche de 0,5, confirme également la morphologie en plaquette des précipités.

Enfin deux choses sont notables sur les courbes issues des essais à 800 °C. Dans un premier temps, la fraction de phase O-Ti₂AlNb précipitant au bout de 30 min est bien trop faible (0,05 %_{vol}) pour être prise en compte pour la détermination du facteur n . Une telle valeur de ξ indique que l'on n'a pas atteint le régime de germination homogène. En revanche, à partir de 2 h de traitement, le taux de précipités de phase O-Ti₂AlNb semble stagner. En outre, il est de 38 %_{vol} à 2 h pour 40 %_{vol} après 168 h de traitement. La faible évolution de la fraction volumique montre ici que l'on a atteint la fraction d'équilibre thermodynamique de la phase O-Ti₂AlNb au bout de 2 h de maintien à 800 °C. Ainsi, les temps de maintien supérieurs sont inutiles pour la détermination du facteur n . De ce fait, seuls les points à 1 et 2 h de traitement sont exploitables. Il en ressort un facteur n de 0,63, toujours conforme à des précipités en plaquette.

Il est remarquable qu'au mieux le facteur n soit déterminé par l'alignement de trois points ce qui est très faible. Pour obtenir des résultats plus fiables, il faudrait effectuer des traitements thermiques complémentaires entre 30 min et 2 h. Ainsi, le diagramme T-T-T de l'alliage B-0Si a été tracé en utilisant les trois valeurs de n respectives aux trois températures étudiées. Le facteur k a été déterminé pour les trois températures de traitement par l'ordonnée à l'origine des trois droites précédentes.

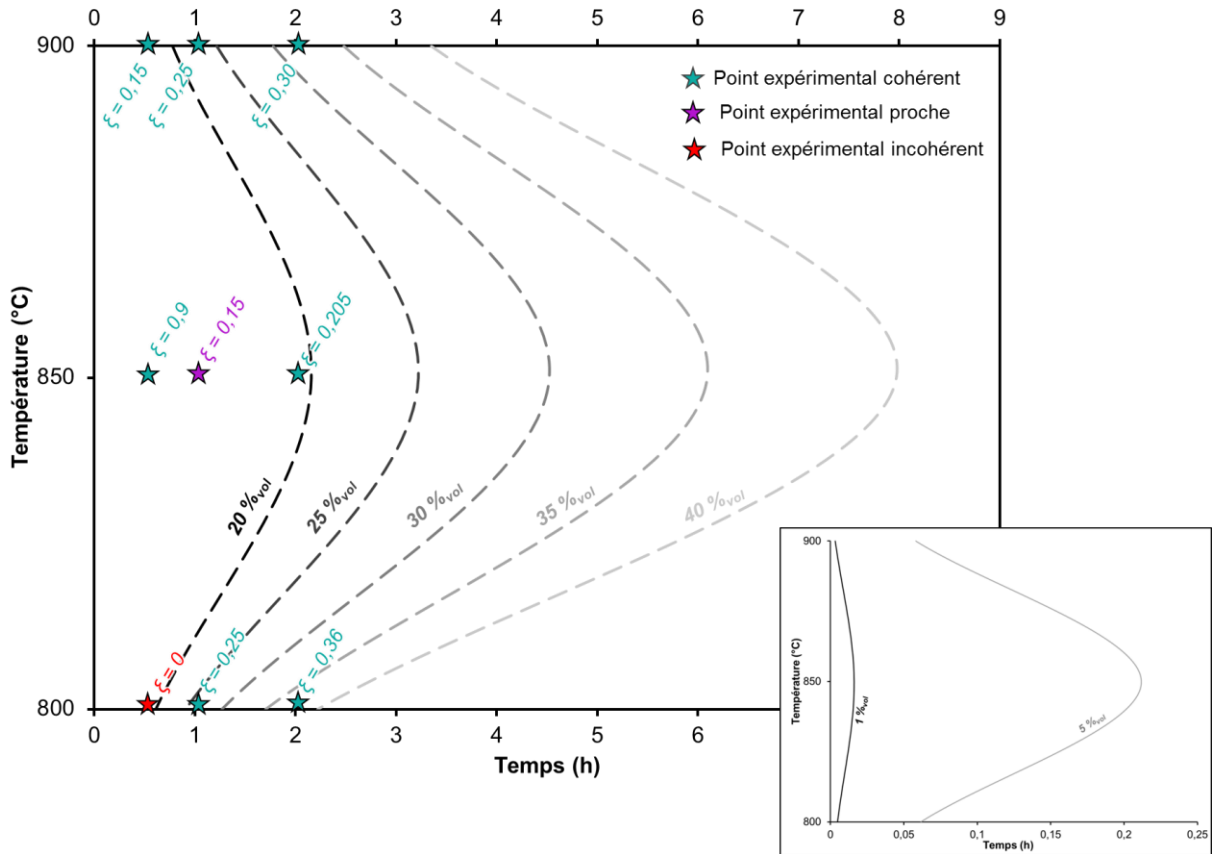


Figure IV. 16 : Diagramme T-T-T calculé de l'alliage B-0Si

La Figure IV. 16 est donc le résultat de la méthode de Mishurda, elle représente la simulation du diagramme T-T-T de l'alliage B-0Si. Sur cette figure sont représentés le domaine β_0 , en gris, et le domaine $\beta/\beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, en blanc. Il n'est pas possible par le modèle de déterminer le temps exact de début de précipitation, la courbe séparant les deux domaines a donc été tracée arbitrairement pour un $\xi = 0,01$ afin d'évaluer le nez de précipitation. La figure illustre aussi les lignes d'iso-précipitation entre 20 et 40 %_{vol} O-Ti₂AlNb. Les points expérimentaux ont été placés sur le graphe pour pouvoir les comparer avec la simulation. Ces points sont considérés comme cohérents si le temps de précipitation pour obtenir la fraction de phase calculée est de plus ou moins 15 minutes par rapport au temps réel.

Il est visible sur les courbes simulées que le début de précipitation est plus rapide à 900 °C et 800 °C qu'à 850 °C. De même entre 800 et 900 °C, le début de précipitation est plus rapide à plus haute température. Ces résultats ne sont pas compatibles avec la présence d'un seul nez de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. En effet, en considérant que la fraction d'équilibre de O-Ti₂AlNb soit de 40 %_{vol}, alors cette fraction a été atteinte au bout d'un peu plus de 2 h à 800 °C, de presque 8 h à 850 °C et de 3h20 pour un traitement à 900 °C. La précipitation semble être avantagée pour une température de 800 °C, proche d'un nez de précipitation. A 850 °C la courbe s'écarte du nez, mais à 900 °C la cinétique de précipitation augmente de nouveau. Le diagramme T-T-T de l'alliage B-0Si présente alors deux nez. Il y a donc plusieurs régimes de précipitation distincts : un régime avec un nez vers 900 °C et un régime dont le nez est autour de 800 °C. Ces résultats expérimentaux seront détaillés en § 2.3.2.3.

La comparaison des points expérimentaux avec les courbes calculés montre qu'une grande partie de l'expérimental est cohérent avec les simulations. Après il faut être conscient que le modèle a été construit via ces points expérimentaux. Il est donc normal que les courbes simulées recoupent au maximum les points expérimentaux.

Enfin sur le graphique (Figure IV. 16), seuls deux points sont sensiblement décalés par rapport aux expériences. En effet, pour un traitement d'une heure à 850 °C, il y a 15 %_{vol} O-Ti₂AlNb précipitante. Le modèle prédit un temps légèrement plus long de 1h18 min. De plus, à 800 °C, il faut une demi-heure pour précipiter 5 %_{vol} O-Ti₂AlNb, alors que le modèle prédit seulement trois minutes. Or, ce modèle ne prend pas compte de l'aspect de germination hétérogène aux joints de grain avant d'entamer la précipitation homogène intragranulaire. Il est également notable que le modèle de prédiction du T-T-T ne prend pas en compte la limite maximale de précipitation induite par l'appauvrissement en aluminium de la matrice lors de la précipitation de phase O-Ti₂AlNb. En outre, dans l'alliage B-0Si, la fraction précipitante de phase O-Ti₂AlNb ne varie plus au-delà d'une certaine durée de traitement. Par exemple, comme l'indique le Tableau IV. 5, entre 48 et 168 h dans les traitements à 800 °C, la fraction qui précipite reste stable à 40 %_{vol}. Or, le modèle permet de prédire au-delà de 40 %_{vol} de précipitation. Ce modèle ne prend donc pas en compte la chimie du matériau. Ainsi, la limite de précipitation doit se déterminer expérimentalement.

2.3.2.2. B-1Si

Les résultats correspondants aux différents essais pour l'alliage B-1Si sont reportés ci-dessous en Tableau IV. 6.

Tableau IV. 6 : Proportion de phase O-Ti₂AlNb (%_{vol}) précipitant en fonction du traitement thermique dans l'alliage B-1Si

T (°C)	t (h)	0,5	1	2	4	15	48	168
800		19	32	40	44	44	44	44
850		16	22	32	40	-	-	-
900		23	32,5	38	38	38	-	-

L'étude se porte à présent sur l'élaboration du diagramme T-T-T de l'alliage B-1Si, afin d'estimer de façon plus précise l'effet du silicium sur la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique. Comme pour l'alliage B-0Si, la détermination du facteur n a été réalisée à l'aide des données expérimentales collectées à partir des traitements thermiques présentés dans le Tableau IV. 6. La Figure IV. 17 représente alors l'évolution de la fonction $\ln(-\ln(1-\xi))$, avec ξ la fraction de phase orthorhombique ayant précipité, en fonction de $\ln(t)$ où t représente le temps en seconde.

Comme trois températures de traitement ont été étudiées : 800, 850, et 900 °C, trois droites ont alors été tracées. Tout d'abord, pour les traitements à 850 °C, les quatre points correspondant à des temps de maintien de 30 min, 1 h, 2 h et 4 h semblent être alignés. Comme pour l'alliage B-0Si, cet alignement confirme qu'entre 30 min et 4 h, la germination est homogène et la croissance est régulière : il n'y a pas de palier de fin de précipitation, ce qui confirme que les temps sont suffisamment courts pour déterminer le diagramme T-T-T via le modèle de Mishurda. Le facteur n a été estimé à 0,5, ce qui indique une morphologie en plaquette des précipités de phase orthorhombique. Cette prédiction est encore une fois confirmée par les observations expérimentales.

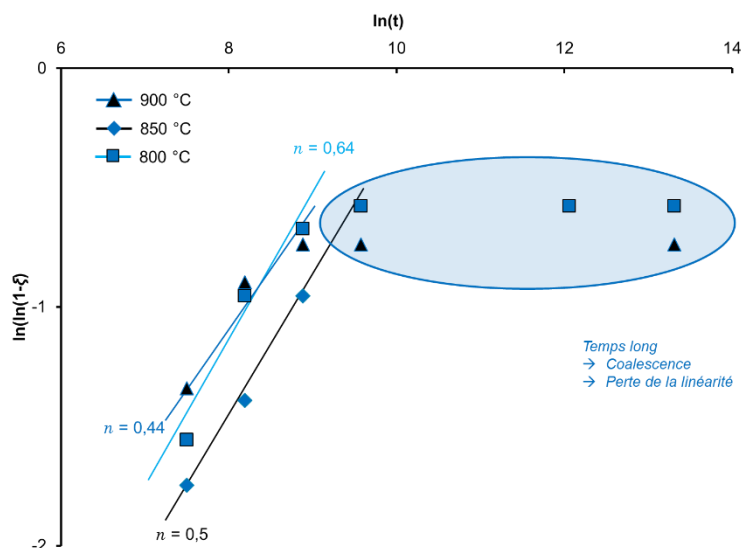


Figure IV. 17 : Courbe représentative de $\ln(-\ln(1-\xi))$ en fonction de $\ln(t)$ dans B-1Si

Sur les points représentant le traitement à 900 °C, il est notable que les trois premiers points, correspondant respectivement à 30 min, 1 h et 2 de traitement ; sont alignés. Le facteur n sur ces points est de 0,44 correspondant encore une fois à une croissance en plaquette contrôlée par la diffusion. Au-delà de 2 h de traitement, la fraction de phase ne varie presque plus, restant à 38 %_{vol}. Alors, par analogie avec l'alliage B-0Si, au-delà de 2 h de traitement, la variation de la fraction volumique de phase O-Ti₂AlNb évolue très peu. Le même phénomène est observé à 800 °C, où seuls les points à 30 min, 1 h et 2 h sont alignés et donne un facteur $n = 0,64$, confirmant ainsi la morphologie en plaquettes.

Ainsi, le diagramme T-T-T de l'alliage B-1Si a pu être tracé en utilisant les trois valeurs de n respectives aux trois températures étudiées. Les valeurs du facteur k ont été déduites par l'ordonnée à l'origine des droites précédentes (Figure IV. 18).

L'étude du T-T-T des alliages B a été détaillée pour l'alliage B-0Si. On peut noter quelques similitudes entre les deux T-T-T. Comme dans l'alliage B-0Si, il est visible sur le graphe qu'à faible taux de précipitation, de l'ordre de 1 %_{vol} de précipité, la cinétique est plus rapide à 900 °C qu'à 850 °C, elle-même plus rapide qu'à 800 °C. La germination homogène est donc plus rapide avec une augmentation de la température.

Cependant, à plus haute fraction de précipités, dès 5 %_{vol}, les vitesses de précipitation varient. Ainsi, à 850 °C la courbe s'écarte du nez, mais à 900 °C, la cinétique augmente de nouveau. Il semble alors que la croissance des précipités soit plus rapide à 800 et 900 °C, alors que le taux de germe augmente avec la température.

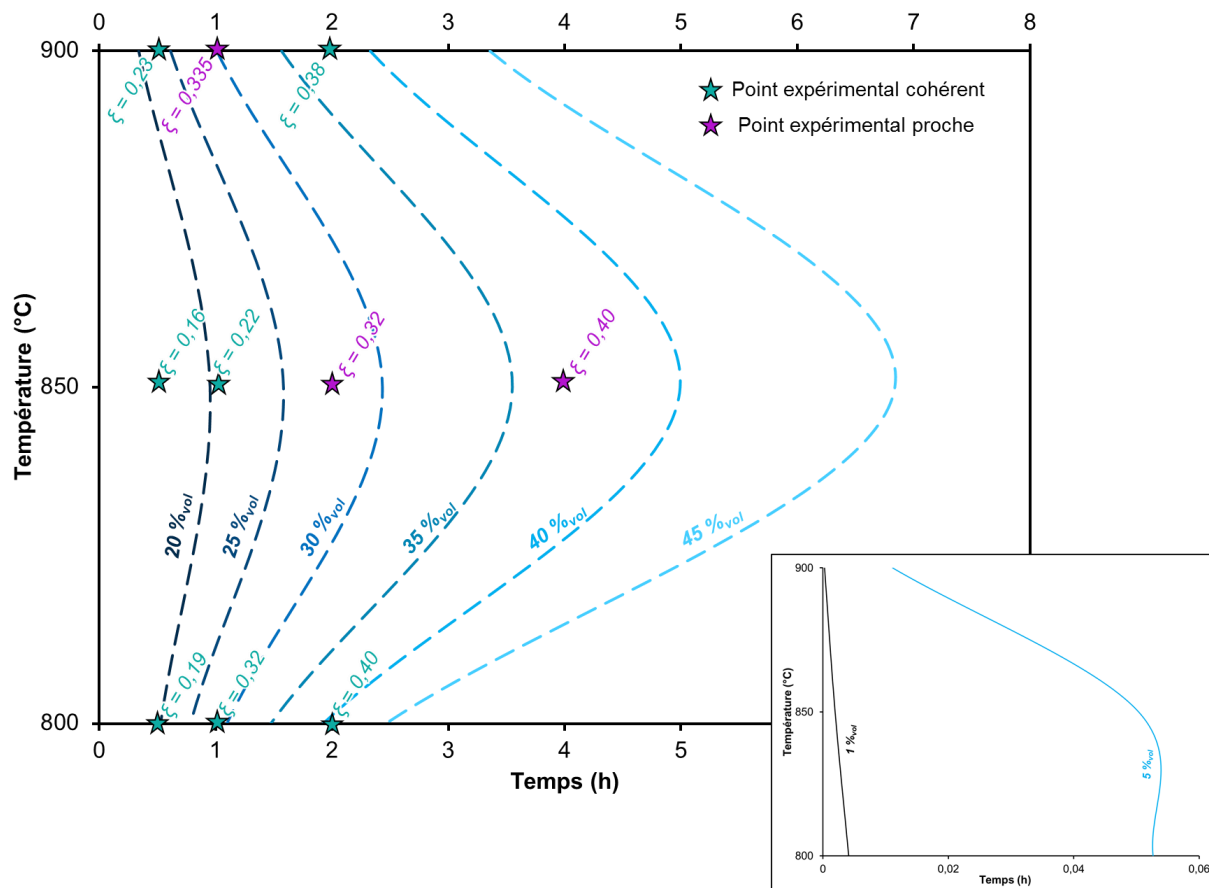


Figure IV. 18 : Diagramme T-T-T calculé de l'alliage B-1Si

La comparaison des points expérimentaux avec les courbes calculées montre qu'une grande partie de résultats expérimentaux corroborent les prédictions faites par les simulations. Enfin, sur le graphique (Figure IV. 18), seuls trois points sont sensiblement décalés par rapport aux expériences. En effet, pour un traitement d'une heure à 900 °C, il y a 33,5 %_{vol} de phase orthorhombique précipitante. Le modèle prédit un temps légèrement plus long de 1h20 min. De plus, à 850 °C, le temps nécessaire pour faire précipiter 32 %_{vol} O-Ti₂AlNb est de deux heures alors que le modèle prédit un temps de 2 h 50 min. Et à cette même température, il suffit de quatre heures pour entraîner la précipitation de 40 %_{vol} O-Ti₂AlNb bien que le modèle prédise la nécessité de cinq heures. Alors, à 850 °C, il semble que le modèle prédise une cinétique plus lente que la réalité. Des ajustements de paramètres supplémentaires, en faisant par exemple plus de points avec différents temps de maintien, pourraient permettre d'affiner le modèle.

2.3.2.3. Allure du diagramme T-T-T

Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb dans les alliages B-0Si et B-1Si est plus importante à 900 °C et 800 °C qu'à 850 °C. Cela sous-entend alors que le diagramme T-T-T de ces alliages présente deux nez de précipitations distincts. La Figure IV. 19 représente alors l'allure schématique des deux diagrammes T-T-T.

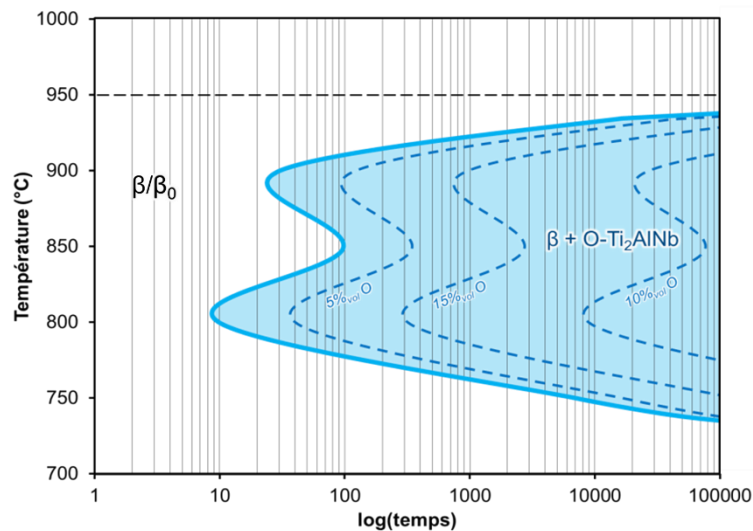


Figure IV. 19 : Allure du diagramme T-T-T des alliages B

Généralement, les diagrammes T-T-T ne présentent qu'un seul nez de précipitation. Cependant, la présence de plusieurs nez existe dans certains cas particuliers.

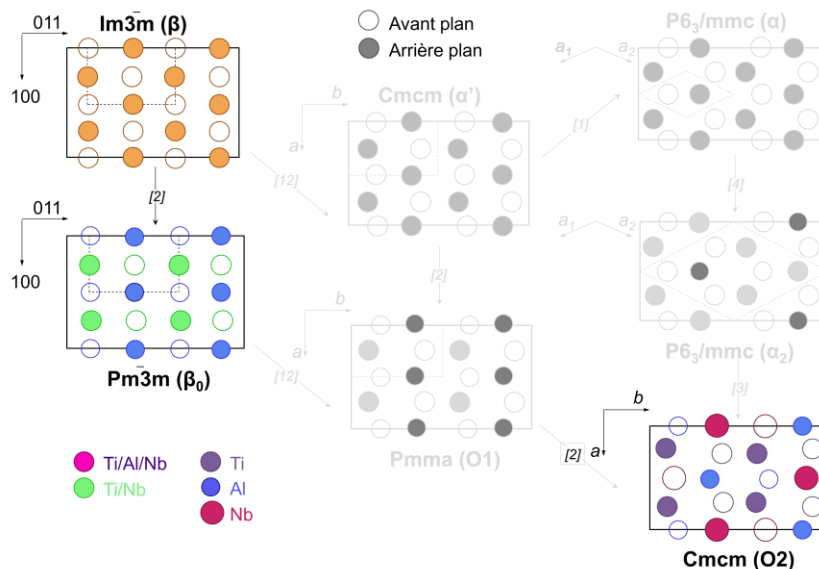
Dans un premier cas, chaque nez est représentatif de deux transformations différentes. Par exemple, le premier nez correspond à la transformation $A \rightarrow A + B$, et le second nez à la transformation $A \rightarrow A + B + C$. Le deuxième cas est un cas très courant dans la métallurgie des aciers. Dans ce cas, chaque nez est associé à un mécanisme de précipitation différent. Ce cas est également observé dans les alliages Pu-Ga, [Oudot2007] où l'auteur attribue le premier nez à haute température à une transformation massive. Tandis que le second nez est dû à un mécanisme de précipitation martensitique.

Pour trouver des hypothèses qui pourraient expliquer ce double nez, nous nous sommes intéressés aux différents chemins de précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$ à partir de la phase β/β_0 (Cf. Chapitre II. 3.2.2.1.). On suppose alors que chaque chemin de précipitation est possible et que chaque nez de précipitation correspond à un chemin, différent de celui de second nez. En considérant ces chemins, nous proposons trois hypothèses.

Effet de la mise en ordre de la matrice β

Le premier cas (Figure IV. 20) pourrait être une hypothèse possible pour les transformations de phase dans les alliages B. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que ces alliages pouvaient être ordonnés β_0 ou désordonné β . Nous avons également vu que la température de mise en ordre T_C était inférieure à 1000 °C. L'étude des microduretés nous a également laissé supposer que, avant précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$, la matrice est ordonnée à 800 °C (Cf. Chapitre III. 3.1.2.2.). Nous aurions alors dans ce cas deux précipitations différentes :

- $\beta \rightarrow \beta + O-Ti_2AlNb$, cette réaction correspondrait au nez de précipitation à 900 °C
- $\beta_0 \rightarrow \beta + O-Ti_2AlNb$, cette réaction correspondrait au nez de précipitation à 800 °C

Figure IV. 20 : Double nez - Chemins de précipitation β -A2 / β_0 -B2 \rightarrow O-Ti₂AlNb [Bendersky1994]

Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait s'assurer de l'ordre ou non de la matrice aux températures considérées. Pour cela, il faudrait traiter les échantillons un temps court à 800 et 900 °C pour éviter la compétition entre mise en ordre et précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. L'étude MET de ces échantillons nous renseignerait ainsi sur la mise en ordre de la matrice. Si l'échantillon traité à 900 °C présente une matrice désordonnée et celui traité à 800 °C, une matrice ordonnée, alors cela confirmerait l'hypothèse que les deux nez de précipitation sont dus à deux réactions de précipitation différentes.

Phase O2 ordonnée et O1 désordonnée

Il existe une mise en ordre complexe de la phase intermétallique O-Ti₂AlNb. La littérature s'est très peu intéressée à cette mise en ordre [Wu2002][Banerjee1998][Muraleedharan1994], et uniquement dans les alliages à haute teneurs en aluminium, de l'ordre de 25 %_{at}, et à faible teneur en niobium, telle que 25 %_{at}. Deux formes cristallographiques sont alors possibles pour cette phase, en fonction du degré d'ordre. La première, désignée comme O2, présente une maille ternaire ordonnée dans laquelle 4 sites d'occupation du niobium peuvent être identifiés. Pour la seconde structure, O1, le niobium occupe de façon aléatoire les sites du titane (8g et 4c2). Muraleedharan *et al* [Muraleedharan1994] sont les premiers à mettre en avant cette différence d'ordre chimique. Le diagramme pseudo-binaire Nb_{50-x}Ti_{50-x}Al_{2x} (Cf. Chapitre III. 1.1.) montre que la phase O1 se forme à plus haute température la phase ordonnée. Par rapport au diagramme T-T-T, nous pourrions également supposer que le nez à 900 °C correspond donc à la précipitation de la phase O1. Tandis que le nez à 800 °C correspond à la précipitation de la phase O2. Les chemins de précipitation sont illustrés en Figure IV. 21, à haute température, la mise en ordre O1 \rightarrow O2 ne se fait pas et explique la formation du deuxième nez.

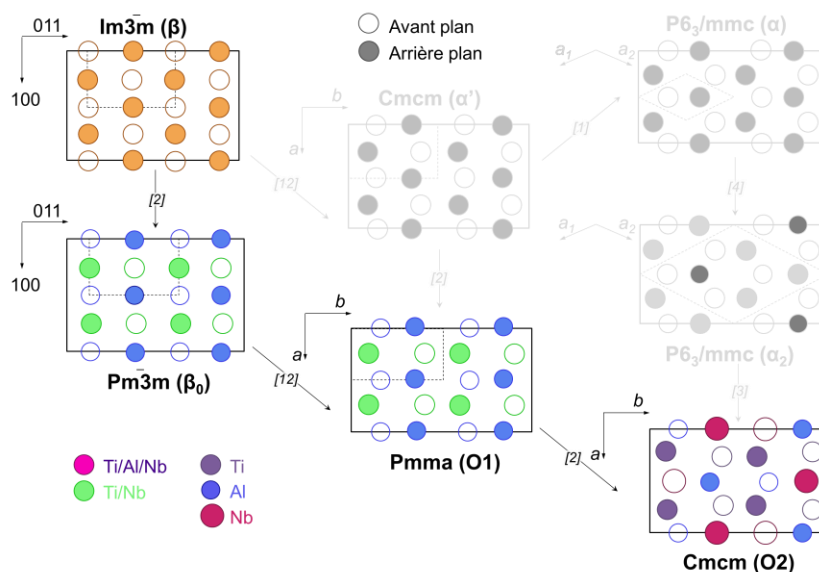


Figure IV. 21 : Double nez - Chemins de précipitation β -A2 \rightarrow O2-Ti₂AlNb / O1-Ti₂AlNb [Bendersky1994]

La phase O1 peut être distinguée de la phase O2 en faisant des clichés de diffraction sur des lames minces. Les intensités des réflexions 110 et 020 sont quasi similaires dans O1 alors que la différence d'intensité est plus importante dans O2. La simulation et les clichés expérimentaux de diffraction selon l'axe [001] en faisceau convergent obtenue dans le cadre des travaux de Bendersky sont présentés en Figure IV. 22.

Ainsi, pour vérifier cette hypothèse, il faudrait également étudier les clichés de diffraction selon l'axe [001] en faisceau convergent de nos alliages après traitement à 800 et 900 °C. Si l'on constate des différences d'intensité précédemment décrite, alors nous pourrions confirmer que les deux nez sont bien dus à deux précipitation différentes : celle de la phase O1 et celle de la phase O2.

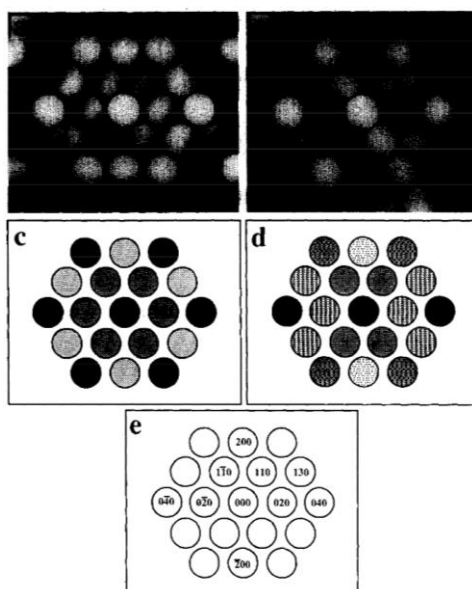


Figure IV. 22 : Clichés de diffraction selon l'axe [001]₀ de la phase O-Ti₂AlNb a) et c) phase désordonnée O1, b) et d) phase ordonnée O2 [Bendersky1997]

Mécanisme de précipitation

Finalement, la deuxième possibilité de l'apparition de plusieurs nez de précipitation est une conséquence de plusieurs mécanismes de précipitation. Pour étudier cette possibilité, nous faisons une analogie avec la précipitation de la phase α dans β dans les alliages de titane. Pour cela, nous nous intéressons aux travaux de Settefrati [Settefrati2012] qui ont permis d'élaborer le diagramme T-T-T de l'alliage Ti5553 représenté ci-dessous en Figure IV. 23.

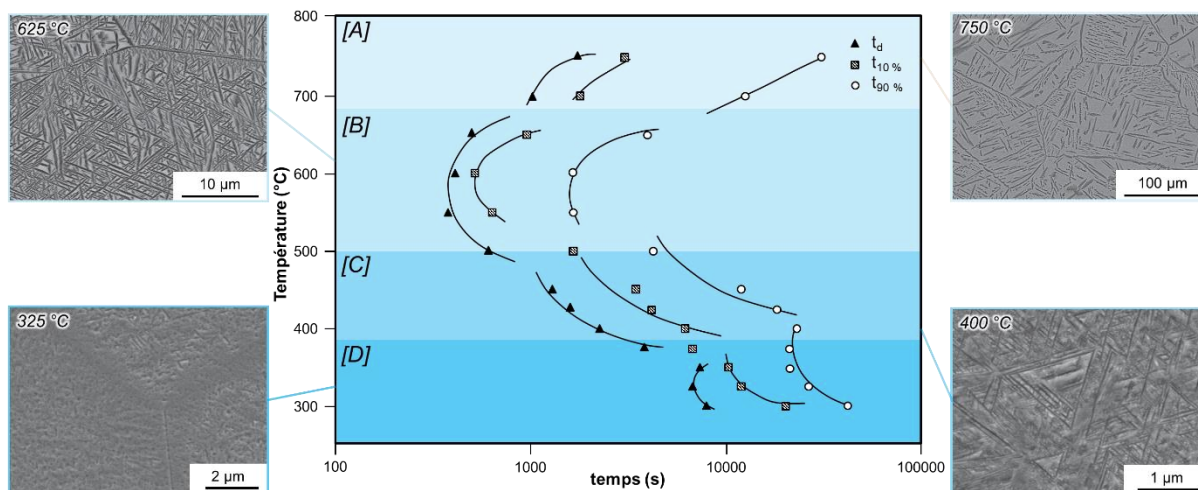


Figure IV. 23 : Diagramme T-T-T de l'alliage Ti5553 [Settefrati2012]

Le diagramme T-T-T met en évidence quatre zones distinctes de précipitation en fonction de la température de revenu. Chaque zone conduit à une microstructure différente. Nous nous intéressons seulement aux zones [A] et [B], aux plus hautes températures.

[A] Cette zone de température est proche du transus β . La phase α précipite dans les joints de grains sous forme de liseré continu, ces précipités sont dits α_{GB} . La précipitation se produit sur les sites les plus favorables. Cela est dû à la force motrice de germination qui est faible. Des colonies de plaquette croissent à partir des joints de grains. Ces plaquettes sont dites α_{WGB} pour α -Widmanstätten Grain Boundaries. Ces plaquettes sont parallèles entre elles. Elles croissent progressivement vers le centre du grain par un mécanisme de croissance diffusionnel [Laude1997]. Un recuit dans la zone [A] entraîne donc la précipitation des phases α_{GB} et α_{WGB} .

[B] Dans ce domaine, la transformation se produisant à plus basse température, la force motrice de transformation augmente. Cela conduit à l'activation de nouveaux sites de germination, essentiellement intragranulaires, et entraîne la formation de précipités α_{WI} pour « Widmanstätten Intergranular ». Cette morphologie est plus aciculaire et se présente sous forme de lamelles indépendantes et enchevêtrées. La morphologie α_{WI} présente à la fois les caractéristiques d'un mécanisme displacif et celles d'un mécanisme diffusionnel, et est souvent appelée morphologie en vannerie. Les lamelles α_{WI} sont plus fines que les lamelles α_{WB} et leur épaisseur augmente avec la température de transformation. Enfin, ces lamelles vérifient la relation de Burgers avec la matrice β .

Par analogie, on peut remarquer que les microstructures finales obtenues par Settefrati sont proches de celles des alliages B. En effet, la microstructure de l'alliage traité à 650 °C présente une microstructure de Widmanstätten semblable aux alliages B traités à 800 °C. Leur alliage traité à 750 °C présente des plaquettes α plus importantes tout comme les plaquettes O-Ti₂AlNb dans nos alliages traités à 900 °C. De plus, les similitudes entre les transformations $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ et

$\beta_0 \rightarrow \beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ avaient été montrées au § 1.1.2. Finalement, il est vu dans la littérature que dans les alliages Ti-Nb, il existe une transformation de type martensitique α'' [Inamura2007] [Masumoto2006], cette martensite est orthorhombique mais non ordonnée. Cette même transformation martensitique se retrouve dans les chemins de précipitation possibles de la phase orthorhombiques (Figure IV. 24).

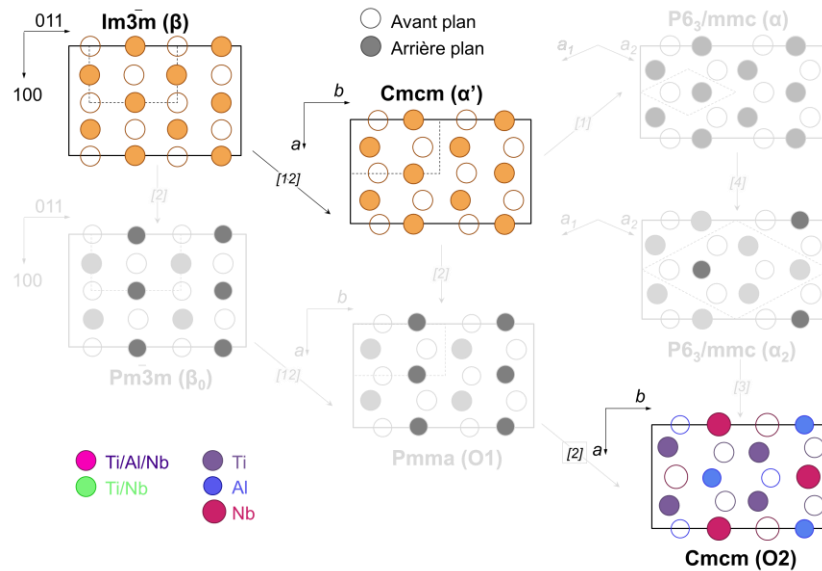


Figure IV. 24 : Double nez - Chemins de précipitation $\beta\text{-A2} \rightarrow \text{O}_2\text{-Ti}_2\text{AlNb}$, via la transformation martensitique [Bendersky1994]

On peut noter que la formation de cette martensite par trempe est possible à haute teneur de niobium. En effet, Inamura *et al* montrent la formation de la phase α'' pour des teneurs en niobium comprises entre 10 et 30 %_{at}. Nous avons vu que précipitation de la phase α dans β dans les alliages de titane peut se faire assister par un mécanisme displacif dans certain régime. La possibilité de cette transformation martensitique dans les alliages Ti-Nb peut laisser supposer qu'une transformation diffusionnelle avec une part displacive est envisageable dans nos alliages. On peut alors supposer qu'à 900 °C, la précipitation de la phase $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ est semblable à celle de la phase α dans la zone [A], soit avec un mécanisme uniquement diffusionnel, tandis que la précipitation de $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ à 800 °C est plus proche de la zone [B], soit en combinant un mécanisme diffusionnel et displacif.

Ces deux mécanismes distincts pourraient être à l'origine des deux nez de précipitation observés dans les diagrammes T-T-T des alliages B.

2.3.3. Influence du silicium sur la cinétique de précipitation de $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$

2.3.3.1. Comparaison des diagrammes T-T-T modélisés

Les deux diagrammes T-T-T des alliages B-0Si et B-1Si ont été établis et présentés précédemment. La Figure IV. 25 ci-dessous présente les courbes iso-précipitation de la phase orthorhombique, à 20 et 40 %_{vol} $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$, pour les alliages B-0Si et B-1Si. La Figure IV. 25-b présente les courbes d'iso précipitation à 1 %_{vol} $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ dans les deux alliages, afin d'illustrer le début de précipitation de $\text{O-Ti}_2\text{AlNb}$. Pour rappel, ce modèle ne prend pas en compte la germination hétérogène, il considère que la germination est tout le temps homogène.

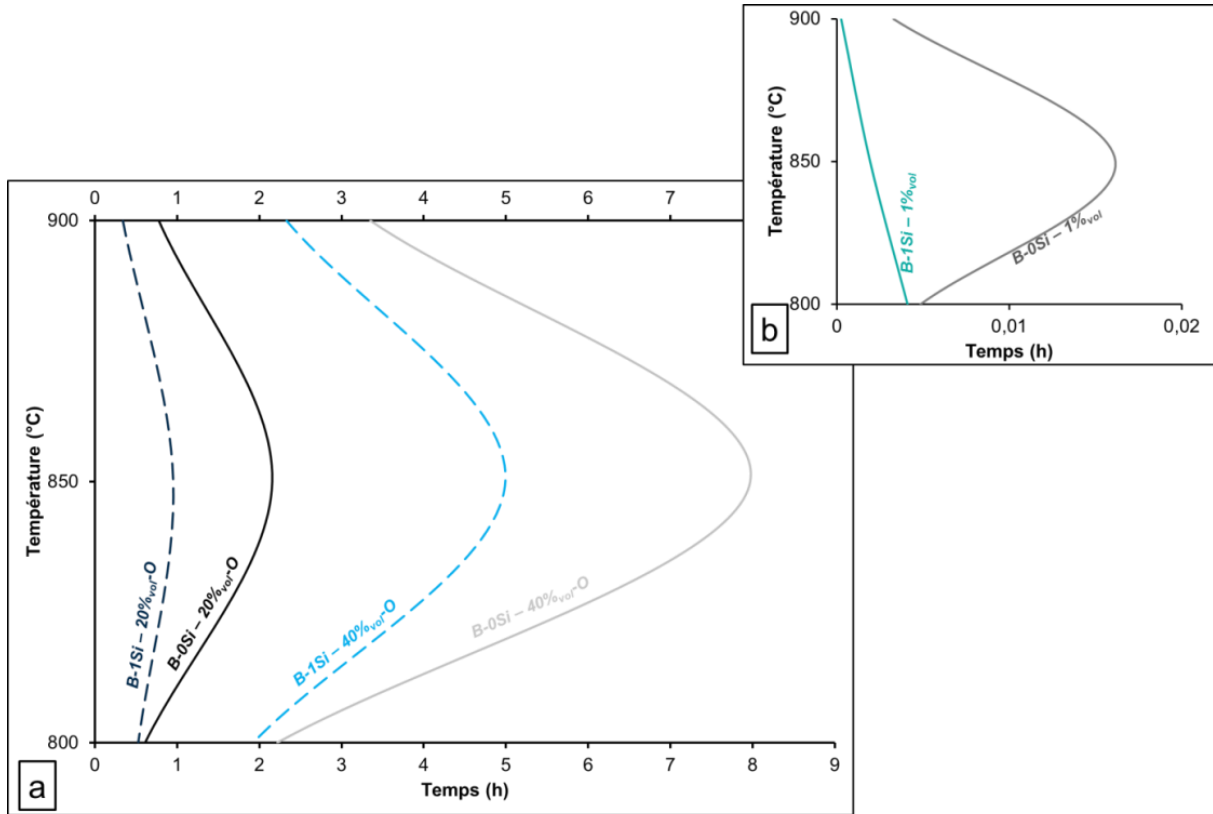


Figure IV. 25 : Comparaison des diagrammes T-T-T simulés de B-0Si et B-1Si : influence du silicium

Sur la Figure IV. 25-a, les observations se font en premier lieu sur les courbes d'isoprécipitation à 20 %_{vol} O-Ti₂AlNb. Le temps nécessaire pour précipiter 20 %_{vol} O-Ti₂AlNb est plus faible pour B-1Si que pour B-0Si et ce, quelle que soit la température. De manière plus générale, il est observable que quel que soit le taux de phase orthorhombique, le temps nécessaire pour précipiter ce taux est toujours plus faible pour l'alliage dopé au silicium. Ainsi, le modèle permet également de mettre en avant l'aspect bénéfique du silicium sur la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. À 800 °C, l'écart entre B-0Si et B-1Si est le moins important. Il faut 30 min pour précipiter 20 %_{vol} O-Ti₂AlNb dans B-1Si contre 36 min pour B-0Si.

À 900 °C, l'écart est plus grand : il faut 20 min pour B-1Si et 45 min pour B-0Si. Enfin, à 850 °C, l'écart est le plus important: de 57 min avec silicium à 2h09 min sans silicium. L'effet positif du silicium sur la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique est observable dans ce cas. En effet, quelle que soit la température, la précipitation de 20 %_{vol} O-Ti₂AlNb est plus rapide avec silicium. Néanmoins, l'effet est dépendant de la température. Pour 20 %_{vol} O-Ti₂AlNb, la vitesse est accélérée :

- à 800 °C d'un facteur $\tau^{(3)}_{(20\%_{vol}; 800\text{ °C})} = 1,16$,
- d'un facteur $\tau_{(20\%_{vol}; 850\text{ °C})} = 2,23$ à 850 °C
- et le facteur augmente jusqu'à $\tau_{(20\%_{vol}; 900\text{ °C})} = 2,3$ à 900 °C

A cette fraction volumique considérée, le silicium augmente plus la vitesse de précipitation à 900 °C qu'à 800 et 850 °C.

⁽³⁾ Pour une fraction ξ_1 et à une température donnée, $\tau = \frac{t_1(B-0Si)}{t_1(B-1Si)}$ avec $t_1(B-xSi)$ le temps nécessaire pour faire précipiter la fraction ξ_1 dans l'alliage B-xSi

A 40 %_{vol} O-Ti₂AlNb, le facteur τ est de :

- τ (40 %_{vol} ; 900 °C) = 1,43 ,
- τ (40 %_{vol} ; 850 °C) = 1,60 ,
- τ (40 %_{vol} ; 800 °C) = 1,15 .

L'amélioration de la cinétique de précipitation est alors pour $\zeta = 0,4$ plus importante à 850 °C. Dans l'autre sens, pour 5 %_{vol} O-Ti₂AlNb (Figure IV. 25-b), le facteur τ est de :

- τ (5 %_{vol} ; 900 °C) = 13,07 ,
- τ (5 %_{vol} ; 850 °C) = 8,37 ,
- τ (5 %_{vol} ; 800 °C) = 1,18 .

Le facteur τ a donc augmenté avec la diminution de ζ . Pour aller plus loin et visualiser les tendances, la Figure IV. 26 représente l'évolution du facteur τ , en fonction de la fraction ζ . Le maximum de ζ est fixé à 0,4, car il s'agit du maximum de précipitation observé expérimentalement dans B-0Si.

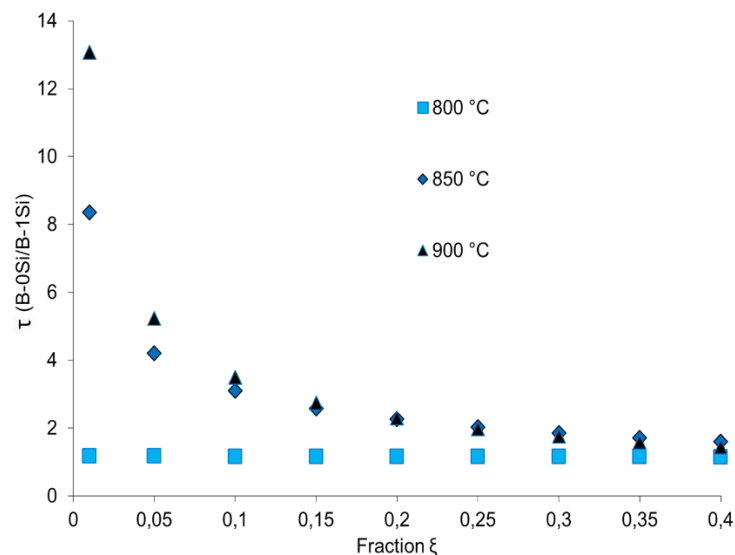


Figure IV. 26 : Influence du silicium sur la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb en température

Dans un premier temps, l'analyse se porte sur la courbe correspondant à 800 °C. La variation de τ en fonction de ζ à 800 °C est très faible. Cela évolue pour $\zeta = 0,01$ de τ (1 %_{vol} , 800 °C) = 1,18 à τ (40 %_{vol} , 800 °C) = 1,15 pour $\zeta = 0,4$. Globalement, pour une température de 800 °C, la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb est augmentée d'un facteur 1,15 avec l'ajout de 1 %_{at} Si dans les alliages B.

Dans un second temps, il s'agit de comparer les courbes de $\tau = f(\zeta)$ à 850 et 900 °C. Il est déjà remarquable que ces deux courbes sont décroissantes en fonction de ζ . Ainsi, plus la fraction précipitante est importante, plus l'amélioration de la cinétique de précipitation diminue. L'influence du silicium est donc plus importante à faible fraction de précipitation, soit en début de précipitation. Le silicium semble jouer particulièrement sur la germination des précipités de phase O-Ti₂AlNb. Par conséquent, l'action du silicium est donc plus importante pour la germination que pour la coalescence des précipités. De plus, pour $\zeta = 0,4$, τ est toujours supérieure à 1. Alors, même si son action est moindre par rapport à la germination, le silicium accélère également la croissance des précipités.

Finalement, en comparant les courbes de $\tau = f(\xi)$ à 850 et 900 °C, il est observable que, à faible ξ , on a $\tau(\xi)_{850^\circ\text{C}}$ qui est inférieure à $\tau(\xi)_{900^\circ\text{C}}$. Cet écart se réduit avec l'augmentation de ξ . Puis passé $\xi = 0,2$, le phénomène inverse se produit. C'est-à-dire que l'écart entre $\tau(\xi)_{850^\circ\text{C}}$ et $\tau(\xi)_{900^\circ\text{C}}$ augmente mais avec $\tau(\xi)_{850^\circ\text{C}} > \tau(\xi)_{900^\circ\text{C}}$. Or, au-delà d'un certain ξ , ce n'est plus le phénomène de germination qui prédomine, mais celui de coalescence. Durant le phénomène de germination, le silicium semble influencer plus sur la cinétique à plus haute température. Tandis que lors de l'étape de coalescence des précipités, l'influence du silicium est sensiblement plus importante pour les températures plus faibles.

Cependant le modèle ne reflète que la phase de germination et début de croissance des précipités. Afin de comprendre sur quel paramètre agit le silicium pour accélérer la cinétique de précipitation, il faut s'attarder sur les résultats expérimentaux.

2.3.3.2. Silicium et précipitation de phase O-Ti₂AlNb

L'effet du silicium est mis en évidence en comparant la fraction volumique de phase O-Ti₂AlNb qui précipite au cours du temps dans B-0Si et B-1Si. Pour cela, le Tableau IV. 7 recense les différentes fractions volumiques de phase orthorhombique dans ces deux alliages sur tous les échantillons traités à 800 °C. La Figure IV. 27 illustre l'évolution de la taille moyenne des précipités d'orthorhombique (μ) et la fraction volumique des précipités, en fonction du log₁₀ du temps.

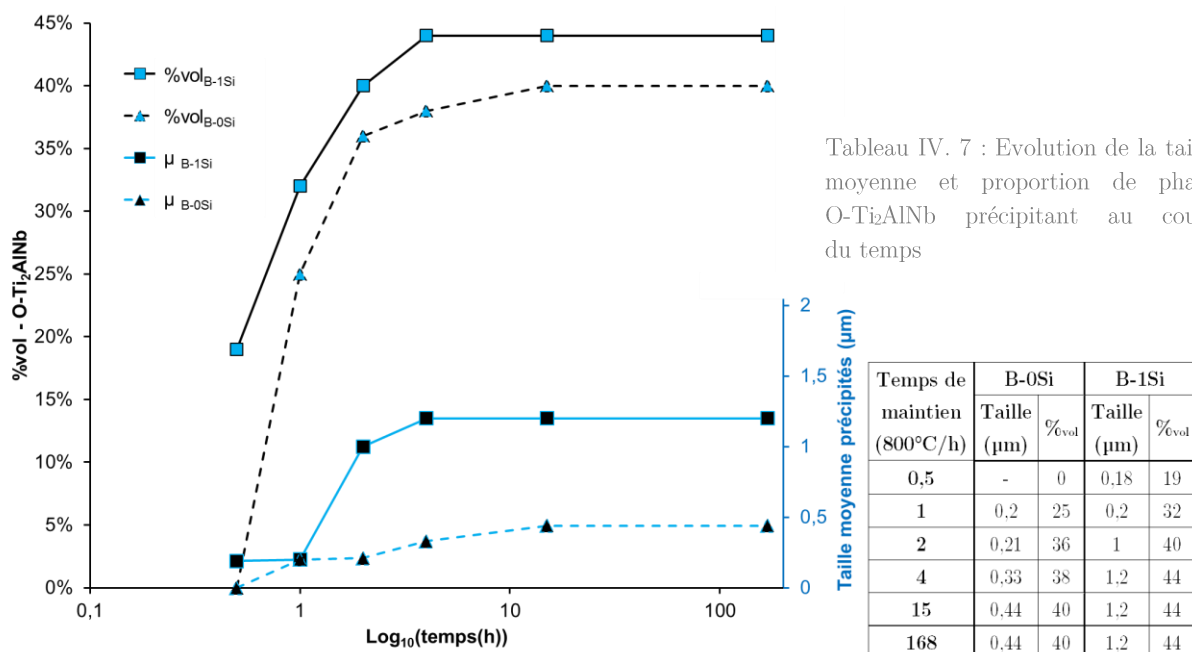


Figure IV. 27 : Evolution de la taille moyenne et proportion de phase O-Ti₂AlNb précipitant au cours du temps

Pour l'alliage B-1Si, entre 0,5 et 1 h, la fraction volumique de précipité augmente alors que la taille moyenne de ces précipités n'évolue que très peu. On est dans le stade de germination, développement des germes. Entre 1 h et 2 h de maintien, la taille et la fraction des précipités augmentent simultanément. On est alors dans le stade mixte croissance de précipités et germination en parallèle jusqu'à 4 h où la fraction n'évolue plus, signe que la germination est terminée et que les précipités débutent tous leur croissance et/ou état d'équilibre. Ce qui est notable ici, c'est la relative stabilité en taille des précipités O-Ti₂AlNb. Entre 4 et 168 h, les précipités n'ont pas commencé à coalescer.

Ces mêmes observations sont visibles dans l'alliage B-0Si. Seulement, le développement des germes se situe entre 1 et 2 h avec la taille des précipités qui n'évolue pas de façon significative. Le stade mixte de croissance de précipité et de germination, entraînant l'augmentation de la fraction et de la taille des précipités, se situe entre 2 et 15 h. Enfin, au-delà de 15 h, les fractions volumiques et taille de précipités n'évoluent plus. Il est également observable que, comme pour l'alliage B-1Si, entre 15 et 168 h, les précipités n'ont pas commencé à coalescer.

Germination

Tout d'abord, il a été vu au Chapitre III. 2.2.2., par cartographie EDX, que le silicium est ségrégré dans le précipité de phase O-Ti₂AlNb (Figure IV. 28). De plus, on peut également observer sur la Figure IV. 22 précédente que l'accélération de la cinétique grâce au silicium est observable dès l'étape de germination. Aussi il semblerait que le silicium augmente le taux de germination de la phase O-Ti₂AlNb. De plus, comme il a été vu que le silicium ségrégré dans ces précipités, il est alors envisageable que les atomes de silicium servent de sites de germination hétérogènes pour la précipitation des plaquettes de phase orthorhombique. De ce fait, le silicium contribue à augmenter le taux de germination de la phase O-Ti₂AlNb via le mode de germination hétérogène sur des atomes de soluté.

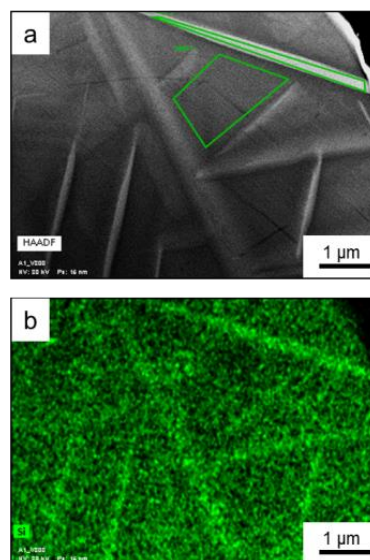


Figure IV. 28 : Micrographie MET de l'alliage A-1Si (800 °C/168 h + TH)
a) champ clair et b) cartographie EDX en silicium

Cela sous-entend alors que l'étape (3) de précipitation (§ 1.1.1.) n'est pas uniquement une étape de germination homogène. Il semblerait qu'il y ait également une germination hétérogène assistée par les solutés de silicium dans le cas des alliages dopés. Les atomes de silicium, de par la distorsion du réseau qu'ils impliquent, sont donc des sites de germination privilégiés pour la formation plus rapide de germes de phase orthorhombique.

Effet de coalescence

La coalescence des plaquettes de phase O-Ti₂AlNb a déjà été étudiée par Zhang *et al* [Zhang2014]. Ils ont montré qu'aux courts temps de maintien, la croissance des plaquettes était rapide, due à une grande force motrice de diffusion. Aux temps plus long, cette force motrice diminue car il s'établit un équilibre chimique local entre la matrice et le précipité. Les deux phases tendent vers leur composition d'équilibre. La diminution de la force motrice de diffusion fait que la coalescence des plaquettes est difficile. On peut également observer que la taille moyenne des plaquettes de B-1Si est plus importante que celle qui précipite dans B-0Si : de 1,2 µm à 0,44 µm. On peut alors supposer de ces observations, que l'ajout silicium entraîne un abaissement de l'énergie d'activation de l'étape de croissance. Cela entraînerait des précipités plus grands. Il aurait été intéressant de faire un traitement thermique à des temps très longs, de l'ordre de 1000 h, pour voir s'il y avait coalescence des précipités.

2.4. Conclusion sur la cinétique de précipitation

La cinétique de précipitation a été étudiée sur les alliages contenant 15 %_{at} Al. Il a d'abord été vu par ATD que l'ajout du silicium entraînait un élargissement du domaine de précipitation en température de la phase O-Ti₂AlNb. Des traitements thermiques à température et temps de maintien variables ont été utilisés pour établir le diagramme T-T-T des deux alliages. Dans un premier temps il a été vu que le facteur n corroborait la morphologie en plaquette des précipités. La comparaison des deux diagrammes montre l'amélioration de la cinétique de précipitation avec l'ajout de silicium dans B-1Si. Cependant, le modèle utilisé pour établir les diagrammes T-T-T présente des limites.

Limites du modèle

Les limites du modèle mis en place par Mishurda ont déjà été précédemment citées :

- La phénomène de germination hétérogène n'est pas considéré. La précipitation est supposée intragranulaire dès le début.
- Au plus, trois points ont été utilisés pour déterminer le facteur n respectif ce chaque température. Il faudrait des données supplémentaires pour obtenir des valeurs de n plus fiables. Pour cela, il serait intéressant de réaliser plus d'essais avec des temps de maintien entre 30 min est 2 h.
- Seulement trois températures ont été étudiées, à savoir 800, 850 et 900 °C. Ainsi, le nez de précipitation ne peut pas être situé précisément. Les données numériques couplées aux résultats expérimentaux montrent juste que le nez est compris entre 850 et 750 °C.

Le modèle a surtout permis de montrer les tendances de précipitation et l'influence bénéfique du silicium sur la cinétique de précipitation de la phase orthorhombique quelle que soit la température. La comparaison de la précipitation de phase O-Ti₂AlNb entre B-0Si et B-1Si montre alors que les atomes de silicium servent de sites de germination hétérogènes. De plus, il a donc été vu qu'en fonction de la température et du temps de maintien, la fraction de phase O-Ti₂AlNb ainsi que la taille des plaquettes varient.

3. Conclusion du chapitre

Nous avons pu voir à travers ce chapitre que la cinétique de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb est encore bien méconnue. En effet, il semble qu'en fonction de la température, plusieurs mécanismes de précipitation soient possibles. Cela se caractérise par la présence d'un double nez de précipitation sur le diagramme T-T-T. Trois hypothèses ont été émises pour comprendre ce double nez, toutes découlant des chemins de précipitation possibles de la phase O-Ti₂AlNb. La première part de la transformation martensitique possible dans la précipitation de la phase orthorhombique. Cela permet d'envisager deux mécanismes de précipitation possibles, l'un exclusivement diffusif, et l'autre en partie displacif grâce la formation de la martensite α' . Les autres hypothèses se basent sur des réactions de précipitation différentes, la formation de O1 ou O2 et/ou en partant d'une matrice β ou β_0 . Ces trois possibilités ne sont pas indépendantes. Il est possible que le doublez nez s'explique par des effets combinés.

Il a été également vu l'influence du silicium sur cette cinétique. En effet, les diagrammes T-T-T de B-0Si et B-1Si ont montré une cinétique plus rapide avec le silicium. Or, on a vu que le silicium ségrégait dans les plaquettes de précipité, ce qui permet de penser que le silicium permet d'accroître le taux de germination des précipités en tant que défaut pour favoriser la germination hétérogène.

CONCLUSION GENERALE

L'allègement des structures est un enjeu stratégique pour les motoristes. De nouveaux matériaux sont en cours d'étude dans le but de remplacer les superalliages base nickel notamment au niveau des aubes de turbine basse pression. Ces nouveaux matériaux, plus légers, doivent aussi pouvoir être utilisés à plus hautes températures. Aussi, l'une des solutions étudiée par l'Onera est le renforcement des alliages Nb-Ti-Al par une faible quantité de silicium. L'objectif de ce travail de thèse est alors d'évaluer le système Nb-Ti-Al+Si via l'étude des transformations de phase et des différentes voies de durcissement du système pour des températures comprises entre 800 et 1000 °C. Pour cela, nous avons répondu à trois questions distinctes, qui nous emmène à voir les poursuites possibles du sujet.

Les alliages de niobium peuvent-ils être utilisés à haute température ? C'est-à-dire présenter des propriétés acceptables dans la gamme de température d'utilisation voulue, tout en gardant une bonne ductilité à température ambiante pour faciliter la mise en forme à froid.

Pour faire fonctionner des pièces des turboréacteurs à plus haute température tout en utilisant des matériaux plus légers, il faut faire appel à des matériaux qui sortiront des alliages métalliques classiques et conventionnels comme le sont les superalliages base nickel. Plusieurs voies sont aujourd'hui étudiées, comme des intermétalliques réfractaires, des composites à fibres et matrices céramiques, ou même des céramiques structurales à base de mélanges d'oxydes plus ou moins complexes contenant des terres rares. Ainsi, pour une application visant les aubes de turbine basse pression, le matériau idéal doit présenter une bonne limite d'élasticité à haute température, tout en gardant une bonne ductilité à température ambiante pour pouvoir être mis en forme à froid. Alors, à travers une étude bibliographique approfondie, il a été montré que les alliages Nb-Ti-Al semblent être les plus prometteurs pour une application aubes de turbines basse pression. En effet, ils peuvent combiner effet de durcissement structural par la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb tout en évitant la précipitation de phases intermétalliques fragiles comme α_2 -Ti₃Al et/ou δ -Nb₃Al. Pour déterminer le rapport idéal Nb/Ti, nous avons réalisé des simulations thermodynamiques et une étude expérimentale des phases présentes entre 800 et 1000 °C pour quatre rapports de Nb/Ti. Le rapport Nb/Ti inférieur à 1 n'est alors pas adapté du fait de la précipitation de la phase α_2 -Ti₃Al. De même, Nb/Ti supérieur à 1 n'est alors pas adapté du fait de la précipitation de la phase δ -Nb₃Al. Nous en avons donc conclu que les alliages avec la même teneur en niobium et titane semblent être les meilleurs candidats.

Cependant, les alliages monophasés β/β_0 présentent une très faible limite d'élasticité à haute température. Il est nécessaire de renforcer ces alliages par solution solide et/ou par précipitation d'une seconde phase : O-Ti₂AlNb. Ainsi, il a été vu que les alliages A, avec seulement 10 %_{at} Al, ne présentent pas une précipitation de phase orthorhombique suffisante pour entraîner un effet de durcissement satisfaisant. Tandis que les alliages B, contenant 15%_{at} Al, présentent un taux de précipitation de phase orthorhombique suffisant pour générer un durcissement du matériau. Ainsi, les alliages B semblent être les plus prometteurs pour les applications à haute température. Néanmoins, la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb est limitée en température. En particulier, d'après la

littérature, nous avons vu que les alliages avec légèrement plus de titane présentent un effet de durcissement structural limité à 700 °C maximum. Il est donc important de voir s'il existe des solutions pour augmenter le domaine de précipitation de la phase O-Ti₂AlNb. Pour cela, nous avons vu que l'ajout de silicium le permettait. L'ajout d'autres éléments d'alliage pourrait également être utilisé, tel que le chrome pour améliorer la résistance à l'oxydation, ou bien le hafnium ou le molybdène qui peuvent modifier le domaine de précipitation de δ -Nb₃Al et conduire à une modification des propriétés mécaniques. En effet, une limitation très importante des alliages de niobium est leur très faible tenue en oxydation [Murayama2002]. L'ajout de chrome est une solution mais uniquement pour améliorer sensiblement la tenue à l'oxydation. Ces alliages ont besoin d'un revêtement protecteur. Aujourd'hui l'Onera travaille donc sur des revêtements de type Pt_xAl_y qui en trois ans ont permis et passer de 10 h à 80 h de tenue à l'oxydation à 1000 °C [Mercier2015].

Est-ce que toutes les possibilités de renforcement des alliages Nb-Ti-Al entre 800 et 1000 °C se sont avérées efficaces ?

Tout d'abord, par essais de compression et de microdureté sur les alliages B, il a été vu que le silicium en solution solide permet d'obtenir un renforcement à température ambiante et à 800 °C. La combinaison d'un alliage biphasé β + O-Ti₂AlNb et dopé au silicium permet d'avoir à 800 °C un effet de durcissement structural par précipitation couplé à un renforcement par solution solide. Le renfort par précipitation de la phase O-Ti₂AlNb est très intéressant car cette phase est cohérente avec la matrice ce qui permet d'entraîner un renforcement sans induire la fragilité dû à l'intermétallique [Boelherth1999-4]. De plus, il a été vu que la mise en ordre A2 \rightarrow B2 est dépendante de la teneur en aluminium. Une teneur de 10 %_{at} Al n'est pas suffisante pour ordonner le système. Néanmoins, les alliages B présentent, pour une température supérieure à 1000 °C, un ordre B2 de la matrice cubique obtenu lors de la trempe. Enfin, l'étude de la mise en ordre dans les alliages B a montré que la température de transition est comprise entre 1000 et 1200 °C. La comparaison des propriétés mécaniques entre les alliages A-désordonnés et B-ordonnés à température ambiante a mis en avant l'effet bénéfique de la mise en ordre.

Cependant, dans les alliages B, à basse température la matrice β n'est pas ordonnée du fait de la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb qui consomme l'aluminium disponible. Il n'est alors pas possible à 800 °C de combiner effet de durcissement structural par la précipitation de la phase O-Ti₂AlNb et renfort par mise en ordre. A 1000 °C, la précipitation des siliciures ζ -Ti₅Si₃ entraîne la perte, en partie, de renfort par effet de solution solide du silicium. De plus, on observe la dissolution de la phase O-Ti₂AlNb à cette température. De ce fait, le système étudié ne peut donc pas être un bon candidat pour une utilisation à 1000 °C, il faut le restreindre vers les 800 °C. Enfin, les échantillons étudiés présentaient des grains de taille millimétrique. Cela entraîne la nécessité de traitement de mise en forme à chaud. Pour pallier à ce problème, plusieurs solutions peuvent être envisagées en jouant particulièrement sur les procédés de mise en forme.

Finalement, les propriétés mécaniques des échantillons ont été évaluées uniquement par essais de compression et de microdureté. Or les aubes de turbines subissent des effets de température associés à des contraintes centrifuges élevées qui entraînent le fluage de la pièce. Elles subissent également des efforts cyclés principalement d'origine thermique générant des endommagements en fatigue oligocyclique. Ainsi, la poursuite de l'étude des alliages B serait intéressante d'un point de vue mécanique. En faisant en particulier des tests de fluage-compression en température après traitement de mise en forme.

Les alliages biphasés $\beta/\beta_0 + O-Ti_2AlNb$ permettent un bon renfort en température par effet de durcissement structural. Ainsi, quels sont les différents facteurs en termes de composition et température qui influent sur la précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$?

Nous avons vu que l'ajout d'aluminium entraîne une augmentation du domaine de précipitation en terme de température de la phase orthorhombique, avec des plaquettes de phase $O-Ti_2AlNb$ plus fines et réparties de façons plus homogènes. Nous avons également mis en évidence que l'ajout du silicium entraîne un élargissement en température du domaine d'existence de la phase $O-Ti_2AlNb$. L'étude de la cinétique de précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$ a montré que cette dernière est accélérée avec l'ajout de silicium. En effet, nous avons mis en évidence que le silicium semblait jouer le rôle de défaut pour accélérer la germination hétérogène des précipités. L'établissement du diagramme T-T-T des alliages B a mis en évidence deux nez de précipitation. Nous avons pu faire trois hypothèses sur ce point en se basant sur les chemins de précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$ en partant de la phase β . Les deux premières hypothèses concernent les mises en ordre respectives des phases $O-Ti_2AlNb$ et β qui laissent penser à deux précipitations différentes. La troisième hypothèse fait l'analogie avec la précipitation de α dans β dans les bases titane, ce qui sous-entend deux mécanismes de précipitation, l'un diffusif et l'autre diffusif et displacif. Pour vérifier ces hypothèses, plusieurs études MET seraient nécessaires. Il serait notamment intéressant de déterminer la température de mise en ordre O1/O2 dans les alliages B et A également.

Enfin, nous avons vu plusieurs fois l'analogie avec la phase α , il pourrait également être envisagé de procéder à des simulations de la précipitation de la phase $O-Ti_2AlNb$ par champs de phase tels que ceux de Settefrati *et al* [Settefrati2012].

Cette thèse est donc une première approche exploratoire et expérimentale d'étude des transformations de phase dans le système Nb-Ti-Al (+ Si) pour des hautes températures. Nous avons montré que ce système d'alliage semblait alors être prometteur pour des utilisations aux alentours de 800 °C.

RÉFÉRENCES

- [Banerjee1997] D. Banerjee, “The intermetallic Ti_2AlNb ,” *Progress in Materials Science*, vol. 42, no. 1, pp. 135–158, Jan. 1997.
- [Bendersky1988] L. A. Bendersky and W. J. Boettinger, “High temperature ordered intermetallic alloys III,” Boston, Massachusetts, USA, 1988.
- [Bendersky1994] L. A. Bendersky, “Use of crystallographic space group in analysis of phase transformations in the Ti-Al-Nb system,” *Advance in physical metallurgy*, pp. 216–227, 1994.
- [Bin2016] S. Bin, Z. Yingying, V. Daosheng, T. Yingtao, and S. Debin, “Investigation of the phase transformations in Ti–22Al–25Nb alloy,” *Materials Characterization*, vol. 114, pp. 75–76, 2016.
- [Boehlert1996] C. J. Boehlert, B. S. Majumdar, and V. Seetharaman, “Proceeding and heat treatment effect on the phase evolution, tensile and creep behavior of orthorhombic Ti-25Al-25Nb,” presented at the Deformation and fracture of ordered intermetallics material III, Cincinnati, Ohio, USA, 1996.
- [Boehlert1999-1] C. J. Boehlert, B. S. Majumdar, V. Seetharaman, and B. D. Miracle, “Ti-Al-Nb O + BCC orthorombic alloys: Part I. The microstructural evolution,” *Metallurgical and materials transactions*, vol. 30A, pp. 2305–2323, 1999.
- [Boehlert1999-2] C. J. Boehlert and B. D. Miracle, “Ti-Al-Nb O + BCC orthorombic alloys: Part II. the creep behaviour,” *Metallurgical and materials transactions*, vol. 30A, pp. 2349–2367, 1999.
- [Boehlert1999-3] C. J. Boehlert, “The phase evolution and microstructural stability of an orthorhombic Ti-23Al-27Nb alloy,” *Journal of Phase Equilibria*, vol. 20, no. 2, p. 101, 1999.
- [Boehlert1999-4] C. J. Boehlert, “Microstructure, creep, and tensile behavior of a Ti-12Al-38Nb (at.%) beta+orthorhombic alloy,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 267, no. 1, pp. 82–98, 1999.
- [Boehlert2001] C. J. Boehlert, “Ti-Al-Nb O + BCC orthorombic alloys: Part III. The tensile behaviour,” *Metallurgical and materials transactions*, vol. 32A, pp. 1977–1987, 2001.
- [Boehlert2005] 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*, vol. 25, no. 3, pp. 263–275, 2005.
- [Boehlert2010] C. J. Boehlert, “Ti, Al and Nb alloys,” US7682473 B2, 2010.
- [Brown1988] M. E. Brown, “Introduction to thermal analysis techniques and applications,” presented at the Chapman and Hall, New-York, New-York, USA, 1988.

- [Burgers1934] W. G. Burgers, "On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium," *Physica*, vol. 1, no. 7, pp. 561–586, 1934.
- [Chaumat1996] V. Chaumat-Jacob, "Equilibres de phases et microstructures d'alliages Nb-Ti-Al élaborés par mécanosynthèse," Université de Grenoble Rhône-Alpes, 1996.
- [Cowen2006] C. J. Cowen and C. J. Boehlert, "Microstructure, creep, and tensile behavior of a Ti-21Al-29Nb(at.%) orthorhombic+B2 alloy," *Intermetallics*, vol. 14, no. 4, pp. 412–422, avril 2006.
- [Cowen2007] C. J. Cowen and C. J. Boehlert, "The Microstructure, Creep, and Tensile Behavior for Ti-5Al-45Nb (Atomic Percent) Fully- β Alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, no. 11, pp. 2747–2753, 2007.
- [Davis1997] J. R. Davis, *Heat-resistant materials*. ASM international, 1997.
- [DeGelas1976] B. De Gélès, M. Armand, L. Séraphin, and R. Tricot, "Titane et alliages de titane," *Techniques de l'ingénieur*, 1976.
- [Dimiduk1995] D. M. Dimiduk, D. R. Subramanian, and M. G. Mendiratta, "Exploration of Nb-based advanced intermetallic materials," *Acta metallurgica sinica*, vol. 8, no. 46, pp. 519–530, 1995.
- [François2005] D. François, "Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté," *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [Fries1973] J. F. Fries, B. Houssin, G. Cizeron, and P. Lacombe, "Mécanismes de déformation du niobium non allié à basse température (20 K à 300 K)," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 33, no. 1, pp. 117–152, 1973.
- [Gnanamo1996] R. Gnanamoorthy and S. Hanada, "Microstructure and strength of binary and tantalum alloyed two-phase Nbss/Nb₃Al base alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 207, no. 1, pp. 129–134, 1996.
- [Gogia1992] 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 Ti₃Al+Nb alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 159, no. 1, pp. 73–86, 1992.
- [Guan2002] D. L. Guan, C. R. Brooks, and P. K. Liaw, "Microstructure and mechanical properties of as-cast and aged Nb-15at%Al-10at.%Ti, -25at.%Ti and -40at.%Ti alloys," *Intermetallics*, vol. 10, no. 5, pp. 441–458, 2002.
- [Guedou2014] J.-Y. Guedou, "Des matériaux incontournables pour les turboréacteurs aéronautiques : les super-alliages base nickel," SF2M, 2014.
- [Hanada1994] S. Hanada, Y. Murayama, and Y. Abe, "High-temperature deformation of Nb₃Al alloys," *Intermetallics*, vol. 2, no. 3, pp. 155–165, 1994.
- [Hanada1997] S. Hanada, "Niobium aluminides," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 2, no. 3, pp. 279–283, 1997.
- [Hao1999] Y. L. Hao, D. S. Xu, Y. Y. Cui, R. Yang, and D. Li, "The site occupancies of alloying elements in TiAl and Ti₃Al alloys," *Acta Materialia*, vol. 47, no. 4, pp. 1129–1139, 1999.

- [Holtzer2012] L. Holzer and M. Cantoni, "Review of FIB-tomography," *Oxford University Press*, vol. 11, pp. 410–435, 2012.
- [Hsu1995] F.-Y. Hsu, G.-X. Wang, and H.-J. Klaar, "Orientation relationships between silicides and other phases in a Ti-45at.%Al-2.7at.%Si alloy," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, no. 4, pp. 597–601, 1995.
- [Inamura2007] T. Inamura, J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima & S. Miyazaki "Composition dependent crystallography of α'' -martensite in Ti-Nb-based β -titanium alloy", *Philosophical Magazine*, vol. 87, No. 23, pp. 3325–3350, 2007
- [Jamieson1963] J. C. Jamieson, "Crystal Structures of Titanium, Zirconium, and Hafnium at High Pressures," *Science*, vol. 140, no. 3562, p. 72, 1963.
- [Kestner1989] H. T. Kestner-Weykamp, C. H. Ward, T. F. Broderick, and M. J. Kaufman, "Microstructures and phase relationships in the Ti₃Al + Nb system," *Scripta Metallurgica*, vol. 23, no. 10, pp. 1697–1702, 1989.
- [Kong2015] B. Kong, L. Jia, L. Su, K. Guan, J. Weng, and H. Zhang, "Effects of minor Si on microstructures and room temperature fracture toughness of niobium solid solution alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 639, pp. 114–121, 2015.
- [Laude1997] E. Laude, "Etude expérimentale et calcul des cinétiques de transformation de phase d'alliages de titane beta-métastables en fonction des traitements thermomécaniques.," Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997.
- [Louchet1998] F. Louchet, J.-L. Verger-Gaugry, J. Thibault-Desseaux, and P. Guyot, "Microscopie électronique en transmission conventionnelle et balayage en transmission," *Techniques de l'ingénieur*, 1988.
- [Paris2015] A. Paris, "Étude des transformations de phase dans les alliages TiAl faiblement alliés en silicium," Université de Lorraine, 2015
- [Masumoto2006] K. Masumoto, Y. Horiuchi, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, H. Y. Kim, S. Miyazaki "Effects of Si addition on superelastic properties of Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloys" *Materials Science and Engineering A* vol. 438–440, pp. 835–838, 2006
- [Menon1996] E. S. K. Menon, P. R. Subramanian, and D. M. Dimiduk, "Phase Transformations in Nb-Al-Ti alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, no. 6, pp. 1647–1659, 1996.
- [Mercier2015] S. Mercier, M-P. Bacos, A. Morel et C. Sanches "Prime : Protection et réparation des intermétalliques WPA1 – Oxydation et protection des alliages base niobium développées dans le cadre de Sibear", Onera, Rapport technique interne 1/22789 DMSM, 2015
- [Mishurda2001] J. C. Mishurda and V. K. Vasudevan, "An estimate of the kinetics of the β_0 to orthorhombic phase transformation in the Nb-Ti-Al system," *Scripta Materialia*, vol. 45, no. 6, pp. 677–684, 2001.
- [Morniroli1972] J.P. Morniroli et M. Gantois, "Study of the martensites α' and α'' in Ti-Nb alloys", *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, vol.16, pp. 869-871, 1972

- [Naka1990] S. Naka, T. Khan, A. Bachelier, and P. Thevenin, “Recherche de microstructures biphasées dans les alliages à base niobium, analogues au type γ/γ' dans les super-alliages à base nickel.,” Onera, Rapport technique interne 1/3728M, 1990.
- [Naka1992] S. Naka, M. Thomas, and T. Khan, “Potential and prospects of some intermetallic compounds for structural applications,” *Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, vol. 213, pp. 645–662, 1992.
- [Naka1993] S. Naka, M. Thomas, M. Marty, G. Lapasset, and T. Khan, “Complex B2 aluminides of refractory metals: An attempt to explore novel alloy systems,” *Structural intermetallics*, vol. 26, no. 1, 1993.
- [Naka1995] S. Naka, M. Thomas, and T. Khan, “On the Very High Room Temperature Ductility Obtained in B2 and/or O based Titanium Aluminides,” presented at the 8th World Conference on Titanium, Birmingham, UK, 1995.
- [Oudot2007] B. Oudot, K. J. M. Blobaum, M. A. Wall, and A. J. Schwartz, “Supporting evidence for double-C curve kinetics in the isothermal $\delta \rightarrow \alpha'$ phase transformation in a Pu–Ga alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 444 Supplement C, pp. 230–235, 2007.
- [Perepezko1989] J. H. Perepezko *et al.* “High temperature aluminides and intermetallics,” Indianapolis, Indiana, USA, 1989.
- [Polak2009] C. Polak, “Métallurgie et recyclage du niobium et du tantale,” *Techniques de l'ingénieur*, 2009.
- [RollRoyce2015] Roll Royce, *The Jet Engine, 5th Edition*, Wiley. 2015.
- [Rowe1990] R. G. Rowe, D. G. Konitzer, A. P. Woodfield, and J. C. Chesnutt, “Tensile and Creep Behavior of Ordered Orthorhombic Ti_2AlNb -Based Alloys,” in *MRS Proceedings*, vol. 213, p. 703, 1990
- [Rowe1993] R. G. Rowe *et al.*, *Titanium 1992 Science and Technology*, 1993.
- [Ruste2013] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage- Principe et équipement,” *Techniques de l'ingénieur*, vol. P865 v3, 2013.
- [Sastry1977] S. M. L. Sastry and H. A. Lipsitt, “Ordering transformations and mechanical properties of Ti_3Al and Ti_3Al-Nb alloys,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 8, no. 10, p. 1543, 1977.
- [Schmitt2016] J-H. Schmitt, T. Iungu “ Durcissement des alliages métalliques - Impact de la microstructure sur la déformation plastique” *Techniques de l'ingénieur*, 2016
- [Sekido2006] N. Sekido, Y. Kimura, F. Miura, and Y. Mishima, “Fracture toughness and high temperature strength of unidirectionally solidified Nb–Si binary and Nb–Ti–Si ternary alloys,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 425, no. 1–2, 2006.
- [Settefrati2012] A. Settefrati, “Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable,” Université de Lorraine, 2012.

- [Shah1992] D. Shah and D. Anton, "Evaluation of refractory intermetallics with A15 structure for high temperature structural applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 153, no. 1, pp. 402–409, 1992.
- [Shewnom1989] P. Shewmon, "Diffusion in solids (Second ed.)," presented at the TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1989.
- [Shyue1993] J. Shyue, D.-H. Hou, M. Aindow, and H. Fraser, "Deformation mechanisms in intermetallic compounds based on Nb₃Al," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 170, no. 1, pp. 1–10, 1993.
- [Sikora1996] T. Sikora, G. Hug, M. Jaouen, and A.-M. Flank, "EXAFS Study of the Local Atomic Order in Ti₂AlX (X = Nb, Mo) B2 intermetallic Compounds," *Journal de la physique IV*, vol. 6, no. 2, 1996.
- [Soboyejo2006] W. O. Soboyejo and T. S. Srivatsan, *Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications*. CR press, 2006.
- [Syre1976] R. Syre, "Niobium," *Techniques de l'ingénieur*, no. m553, 1976.
- [Thomas2011] M. Thomas, "Les alliages intermétalliques à base de TiAl," *Techniques de l'ingénieur*, p. 22, 2011.
- [TJA2016] Federal Aviation Administration, "Transition to Jet powered Airplanes," *Airplane Flying Handbook*, vol. 15–2, 2016.
- [Vanderesse2008] N. Vanderesse, "Morphologie et déformation à chaud de microstructures lamellaires dans les alliages de zirconium et de titane," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint- Etienne, 2008.
- [Vasudevan2000] V. K. Vasudevan, K. J. Leonard, and J. C. Mishurda, "A Study of the Kinetics of Phase Transformations in Nb-Ti-Al Alloys," , internal report, 2000.
- [Verhnoven1975] J. D. Verhoven, "Fundamentals of physical metallurgy," presented at the Wiley, New-York, New-York, USA, 1975.
- [Witusiewicz2009] V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, and T. Y. Velikanova, "The Al-B-Nb-Ti system: Part IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti system," *Journal of alloys and compounds*, vol. 427, pp. 133–161, 2009.
- [Ye1998] 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*, vol. 29, no. 9, pp. 2361–2374, 1998.
- [Zhang2014] T-B. Zhang, G. Huang, R. Hu and J-S. Li, "Microstructural stability of long term aging treated Ti-22Al-26b-1Zr orthorhombic titanium aluminide", *Transactions of nonferrous metals society of China*, vol. 25, pp. 2549-2555, 2014
- [Zhao2004] 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*, vol. 372, no. 1–2, pp. 21–27, 2004.
- [Zhao2014] Z. Zhao, A. Denquin, S. Drawin, and J. Barreau, "NbTiAl Based Alloys Doped with Low Additions of Silicon," *Materials Science Forum*, vol. 783–786, pp. 1207–1212, 2014.

ANNEXES

A. Méthodes expérimentales	172
A.I. Préparation des alliages.....	172
A.I.a. Elaboration et traitement thermique.....	172
A.I.b. Analyses chimiques	173
A.II. Caractérisations microstructurales et cristallographiques.....	174
A.II.a. Microscopie électronique à balayage & micro-analyse EDS	174
A.II.b. Analyse d'image.....	177
A.II.c. FIB 3D – dual beam	180
A.II.d. Microscopie électronique en transmission	182
A.III. Précipitation et solidification	185
A.III.a. La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams).....	185
A.III.b. Analyses thermiques différentielles.....	186
A.IV. Propriétés mécaniques.....	187
A.IV.a. Microdureté	187
A.IV.b. Compression	187
B. Simulations thermodynamiques	188
B.I. Alliages A : effet de silicium.....	188
B.II. Alliages B : effet de silicium.....	188
B.III. Alliages D : effet de silicium.....	189
B.IV. Alliages M : effet de silicium	189
C. Résultats d'ATD	190
C.I. Alliages B-0Si.....	190
C.I.a. Précipitation.....	190
C.I.b. Dissolution.....	190
C.II. Alliages B-1Si.....	191
C.II.a. Précipitation.....	191
C.II.b. Dissolution.....	191

A. Méthodes expérimentales

A.I. Préparation des alliages

A.I.a. Elaboration et traitement thermique

Les alliages de l'étude, à base de niobium, titane, aluminium et silicium ont été élaborés à partir d'éléments pur d'une pureté de 99,99 %. La technologie choisie et courante à l'Onera est l'utilisation d'un four à arc à courant continu. Deux fours ont été utilisés. Un premier à Chimie Paris pour élaborer des boutons d'une dizaine de gramme. L'enceinte est d'abord mise sous vide primaire puis sous argon. Cette voie d'élaboration présente l'avantage d'être extrêmement rapide et a permis de sélectionner les compositions des alliages à élaborer par le four à arc de l'Onera.

Le four de l'Onera (Figure A. 1), permet l'élaboration de lingots plus importants. Nos matériaux ont donc été élaborés sous forme de lingots de 30 cm³, appelés aussi demi-savonnettes. La puissance du four est de 30 kW et il est d'abord mis sous vide secondaire de 10⁻⁶ mbar, puis la fusion est faite sous argon à la pression de 250 mbar. Une pointe de tungstène est alimentée par les générateurs de courant continu, c'est l'arc électrique créé entre le métal et cette pointe qui fournit la puissance de chauffe nécessaire à la fusion. L'enceinte du four, le creuset et la pointe sont refroidis par un circuit d'eau.

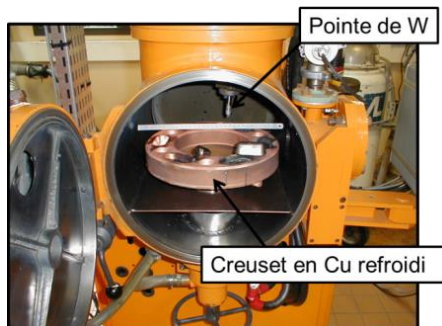


Figure A. 1 : Four à arc

La difficulté principale dans l'élaboration des alliages Nb-Ti-Al vient du fait que l'aluminium présente une température d'ébullition supérieure à la température de fusion du constituant majeur, le niobium. Il existe ainsi un risque de perte de l'aluminium lors de l'évaporation. La présence d'infondu de niobium dans certains de ces alliages et les difficultés d'homogénéisation ont conduit vers un mode opératoire plus stricte.

Lors de l'élaboration d'un alliage, la recherche d'un pallier eutectique avec l'existence d'une phase stable, accompagnée ou non d'une réaction thermique, est primordiale. La présence d'une grande disparité dans les températures de fusion entre deux éléments n'est alors pas un obstacle à l'homogénéisation ultérieure de l'alliage. Dans le diagramme Nb-Al (Figure A. 2), il existe plusieurs compositions ϵ -NbAl₃ (1705 °C), σ -Nb₂Al (2010 °C), δ -Nb₃Al (2060 °C) ainsi qu'un large palier eutectique à 1605 °C.

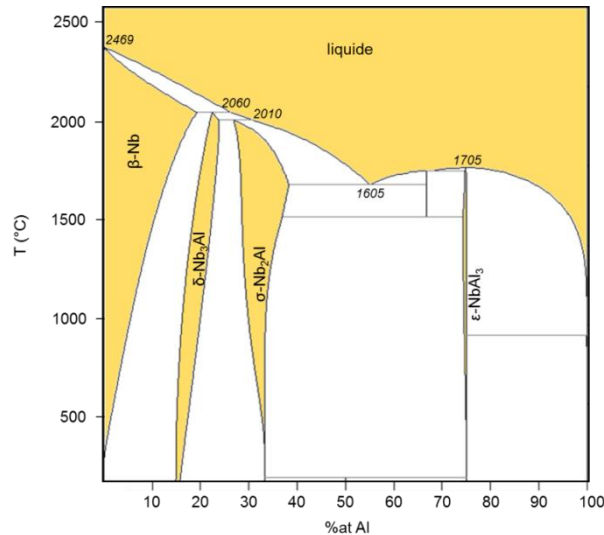


Figure A. 2 : Diagramme ternaire Nb-Al [Hanada1994]

Selon les expériences antérieures sur l'élaboration des alliages à base de niobium de type Nb-Al, l'élaboration d'un alliage mère Nb₃Al semble être le plus judicieux. En effet, le composé Nb₃Al possède une grande réactivité à l'élaboration. De plus, sa composition chimique implique une faible concentration en aluminium par rapport à la part de niobium, donc plus proche des alliages de l'étude. Le composé obtenu est fragile, et facilement réalisable dans le four à arc de l'Onera, ce qui permet un dosage facile et précis des éléments dans les alliages de niobium. Les éléments de titane et de silicium ont alors été ajoutés de manière progressive en évitant les infondus.

Les traitements thermiques sont effectués au sein de l'Onera dans un four sous vide secondaire vertical. Ce four permet de traiter jusqu'à 1420 °C sous vide ou sous atmosphère inerte tel que l'argon. Les traitements effectués varient de 30 min à 168 h et sont suivis d'une trempe à l'huile pour figer la microstructure tout en minimisant les contraintes introduites et l'oxydation de matériau.

A.I.b. Analyses chimiques

L'analyse chimique des éléments constituant les alliages étudiés a été réalisée par un spectromètre à plasma à couplage inductif, dit ICP pour *Inductively coupled plasma*.

Cette analyse consiste à ioniser un échantillon par son injection dans un plasma d'argon. Les atomes de l'échantillon sont ionisés par flamme. L'échantillon pénètre dans le plasma sous une forme solide. Il est alors fondu, puis évaporé et enfin ionisé. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma. Les analyses des solides passent alors par la transformation en fines particules. Les échantillons sont donc dissous dans un bain acide, puis après séparation, les particules les plus fines sont injectées dans le plasma et enfin dans l'analyseur. La mise en solution des alliages nécessite que les échantillons soient préalablement sous forme de copeaux pour faciliter la dissolution acide.

A.II. Caractérisations microstructurales et cristallographiques

A.II.a. Microscopie électronique à balayage & micro-analyse EDS

A.II.a.i. Principe de la microscopie à balayage

Les microscopes électroniques à balayage utilisés pour l'étude sont : le SCAN 100, le LEO 962 et le LEO 982 GEMINI. Ce dernier possède un canon à émission à effet de champ. Avec ce type de microscope, il est possible d'obtenir de forts grossissements pouvant aller jusqu'à $\times 100000$. La profondeur de champ est d'environ cent fois celle d'un microscope optique et permet la réalisation d'images sur des échantillons non plans.

Les deux types de signaux utilisés pour la réalisation d'images sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont issus d'une interaction inélastique des électrons incidents du faisceau primaire avec la matière et les électrons rétrodiffusés d'un choc élastique. Les deux types de signaux proviennent de profondeurs différentes dans le matériau (Figure A. 3).

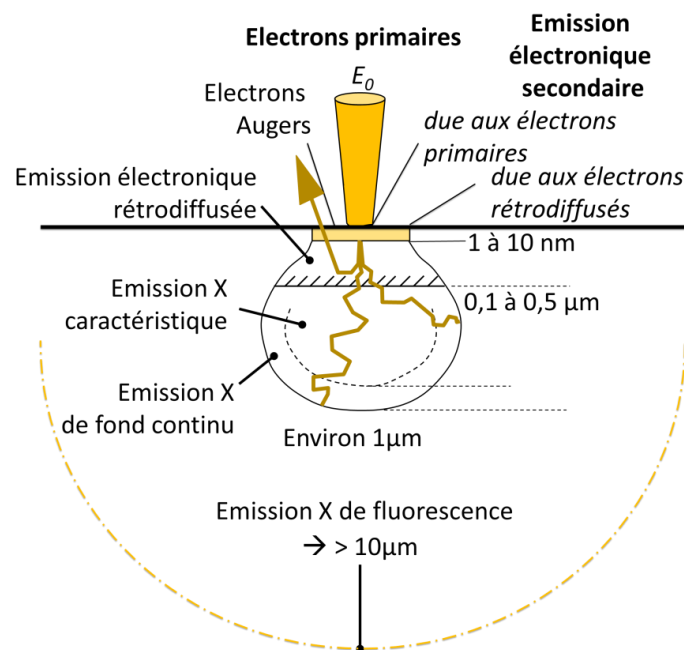


Figure A. 3 : Poire d'interaction du microscope électronique à balayage [Ruste2013]

Les électrons secondaires sont de faible énergie et leurs trajectoires sont courbées par la tension de polarisation de la grille du détecteur. Des zones a priori non visibles par le détecteur le sont mais apparaissent plus sombres : tout se passe comme si le détecteur était une lampe braquée vers la surface de l'échantillon. Le contraste obtenu avec ce type d'électrons est essentiellement un contraste topographique.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie cinétique élevée, leur trajectoire est peu déviée et donc les zones non visibles apparaissent noires (Figure A. 4).

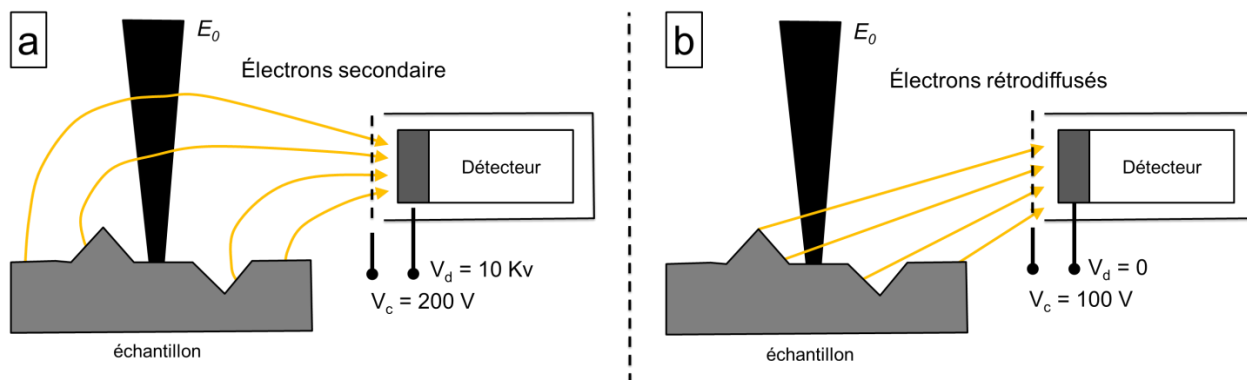


Figure A. 4 : Trajectoire des électrons entre l'échantillon et le détecteur

L'information supplémentaire provient des électrons rétrodiffusés à partir desquels on accède au contraste chimique. Le taux d'émission des électrons rétrodiffusés est une fonction croissante du numéro atomique des atomes. Plus celui-ci est élevé, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés est grand et plus l'image est claire. Ainsi dans les alliages Nb-Ti-Al-Si, le niobium apparaît très clair sur les clichés par rapport aux phases riches en autres éléments (Figure A. 5). Cependant, la résolution de l'image provenant de ce type d'électrons est plus faible car ils proviennent d'un volume plus grand que pour les électrons secondaires.

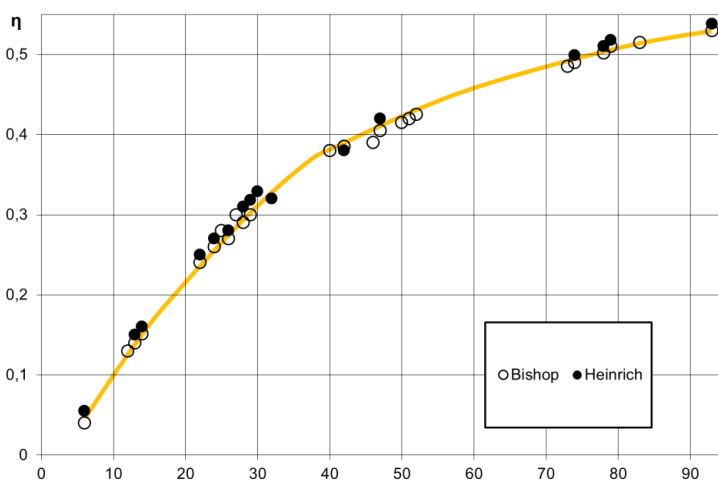



Figure A. 5 : Variation du coefficient de rétrodiffusion η en fonction du numéro atomique [Ruste2013]

A.II.a.ii. Microscopes électroniques à balayage utilisés à l'ONERA

L'ONERA est équipé de plusieurs MEB dont trois ont été utilisés, chacun pour des usages spécifiques (Tableau A. 1).

Tableau A. 1 : Différents microscopes électroniques à balayage utilisés

<p>ZEISS DSM962</p> 	<p>Colonne électronique conventionnelle avec canon à émission thermoélectronique (Cathode à filament W)</p> <p>Tension d'accélération : 1-30 kV</p> <p>Magnification : x 10 – x 50 000</p>	<p>2 détecteurs d'électrons (SE et BSE)</p> <p>Spectromètre EDS avec SDD (Silicon Drift Detector), qui permet une acquisition rapide des spectres EDS</p>
<p>Métallographie et analyses EDS</p>		
<p>ZEISS GEMINI</p> 	<p>Canon à émission de champ (type Schottky) → meilleure résolution spatiale</p> <p>Tension d'accélération : 200 V – 30 kV</p> <p>Magnification : jusqu'à x 200 000</p>	<p>2 détecteurs SE (conventionnel et In-Lens) et 2 détecteurs BSE</p> <p>Spectromètre EDS pour analyse chimique locale</p>
<p>Métallographie sur précipité O-Ti₂AlNb fins (< 5 μm)</p>		
<p>ZEISS MERLIN</p> 	<p>Canon à émission de champs</p> <p>Courant de sonde électronique : 10 pA - 300 nA</p> <p>Magnification : jusqu'à x 2000</p> <p>Haute résolution spatiale : de 0,6 à 3 nm (maximum)</p>	<p>2 détecteurs SE (conventionnel et In-Lens) et 1 détecteurs BSE</p> <p>Spectromètre EDS (détecteur SDD)</p> <p>Spectromètre WDS</p> <p>Système d'analyse cristallographique EBSD</p>
<p>Image haute résolution + EDS sur précipités O-Ti₂AlNb fin (épaisseur < 1 μm) EBSD sur échantillon β + O-Ti₂AlNb et β + ζ-Ti₅Si₃ (relation d'orientation)</p>		

A.II.b. Analyse d'image

Après l'acquisition des micrographies via MEB-BSE, la distribution et les dimensions des précipités tels que la phase $O\text{-Ti}_2\text{AlNb}$ ont été déterminés par analyse d'image. Pour cela, le logiciel libre ImageJ a été utilisé.

Seuillage

La même procédure a été utilisée pour obtenir des résultats semblables et comparables par analyse d'image. L'idée générale est de séparer l'image en deux par binarisation. Par exemple, pour la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$, il s'agit de séparer la matrice β et les précipités (Figure A. 6).

- Image \rightarrow Type \rightarrow 8-bit : Cette opération permet de convertir en niveaux de gris une image enregistrée comme couleur, même si au visuel elle apparaît en niveaux de gris. Cette opération est préalable à toutes les autres car certaines opérations suivantes ne sont réalisables que sur des images 8-bit. Smoothing Process \rightarrow Filter \rightarrow median (lissage) : minimise les irrégularités et le bruit de l'image.
- Contraste/brillance : le contraste est augmenté et la brillance ajustée pour faciliter la séparation des différentes phases.
- Threshold (seuillage) : Il s'agit de l'opération principale. Cela permet de transformer une image en niveau de gris par une image binarisée en noir et blanc. Chaque pixel de l'image est alors soit une particule, soit le fond.

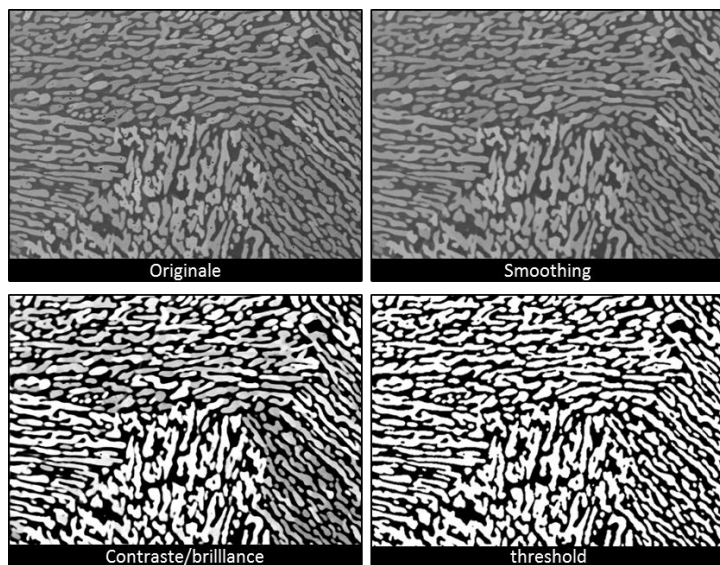


Figure A. 6 : Exemple d'analyse d'image sur la précipitation de la phase $\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$

Choix de la méthode de seuillage

L'opération threshold est définie par deux valeurs de brillance, de telle sorte que chaque pixel entre ces valeurs est considéré comme une particule. La partie délicate est de déterminer ces deux valeurs. Le logiciel propose 16 méthodes de seuillage qui se basent sur différents algorithmes :

- | | |
|---------------|------------------|
| 1- Default | 9- Minimum |
| 2- Huang | 10- Moments |
| 3- Intermodes | 11- Otsu |
| 4- IsoData | 12- Percentile |
| 5- Li | 13- RenyiEntropy |
| 6- MaxEntropy | 14- Shanbhag |
| 7- Mean | 15- Trianble |
| 8- MiError | 16- Yen |

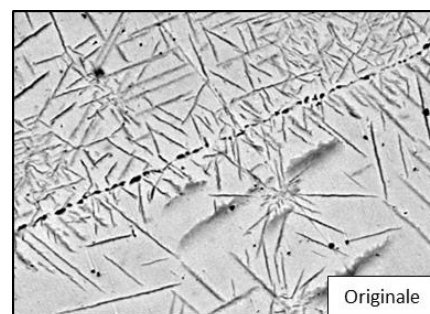


Figure A. 7 : Image MEB-BSE Originale

Le choix de la méthode de seuillage a été déterminé en sélectionnant la méthode qui montrait le résultat le plus proche de l'image originale (Figure A. 7) parmi toutes les méthodes. La Figure A. 8 présente les différentes images obtenues en utilisant toutes les méthodes de seuillage.

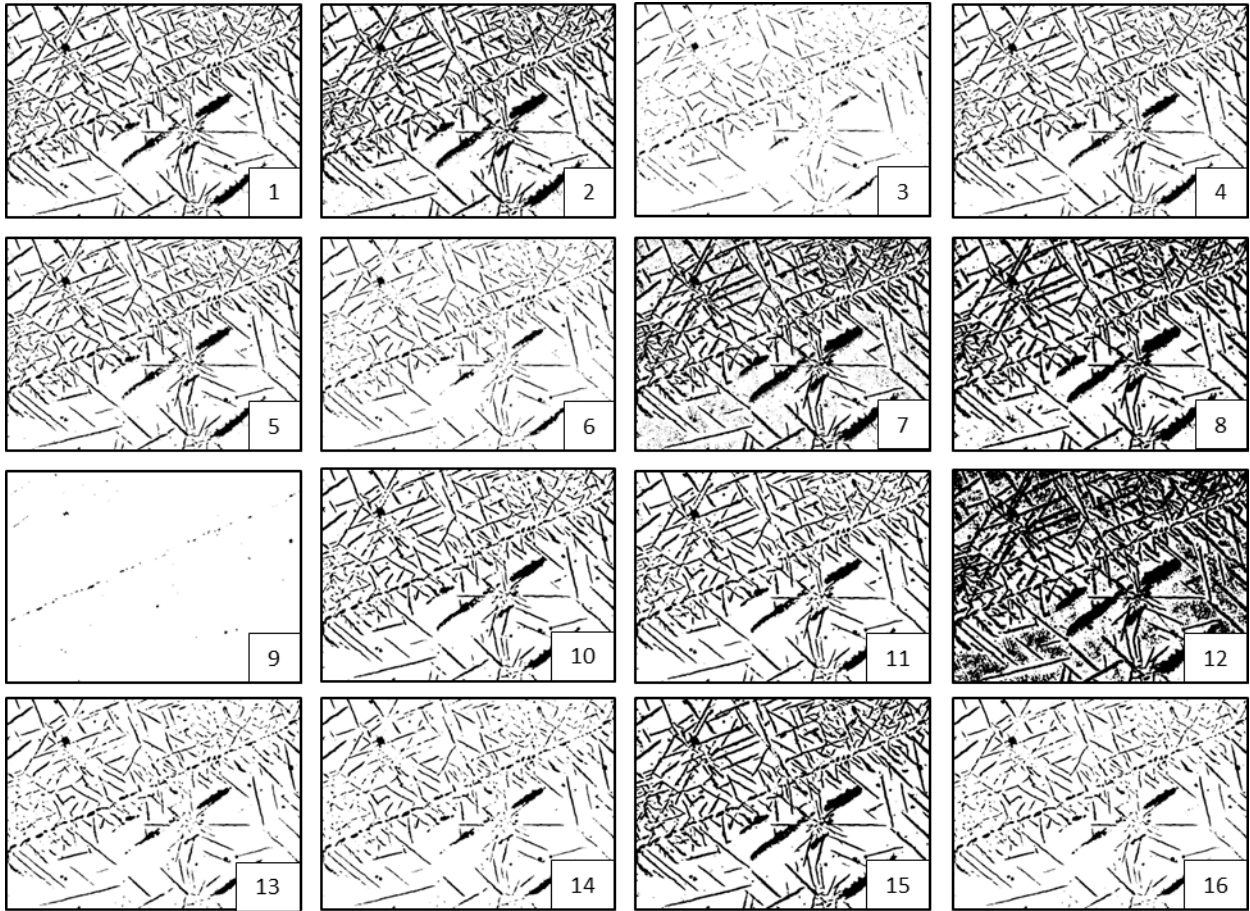


Figure A. 8 : Différentes méthodes de seuillage sur l'image originale

La méthode de seuillage choisie est celle qui évite au mieux une érosion trop importante et une trop forte dilatation des particules, et qui par ailleurs minimise les parties les plus sombres du fond pouvant être identifiées comme des particules dû à leur faible brillance comparée au fond clair. La méthode qui correspond le mieux à l'image originale est la méthode par défaut.

Il s'agit d'une méthode d'auto-seuillage propre à ImageJ, qui est une variation de l'algorithme IsoData. La méthode isoData, aussi connue sous le nom d'*iterative intermeans*, il s'agit d'une procédure itérative. Elle divise l'image entre les objets et l'arrière-plan en faisant un seuillage initial. Puis les moyennes des pixels sur ou au-dessous du seuil et les pixels au-dessus sont calculées. Les moyennes de ces deux valeurs sont calculées. Le seuil est incrémenté et le processus est répété jusqu'à ce que le seuil soit supérieur à la moyenne composite.

Le seuillage peut également être ajusté de façon manuelle si aucune des méthodes ne semble convenir à l'image analysée.

Séparation des précipités

Les précipités qui se chevauchent, typiquement la précipitation en plaquette de la phase orthorhombique, n'est pas faisable par l'utilisation de l'algorithme watershed si les précipités ne sont

pas sphériques. La technique utilisée est alors celle du plugin « morphological filter », qui permet d'éroder une image selon une direction choisie (Figure A. 9).

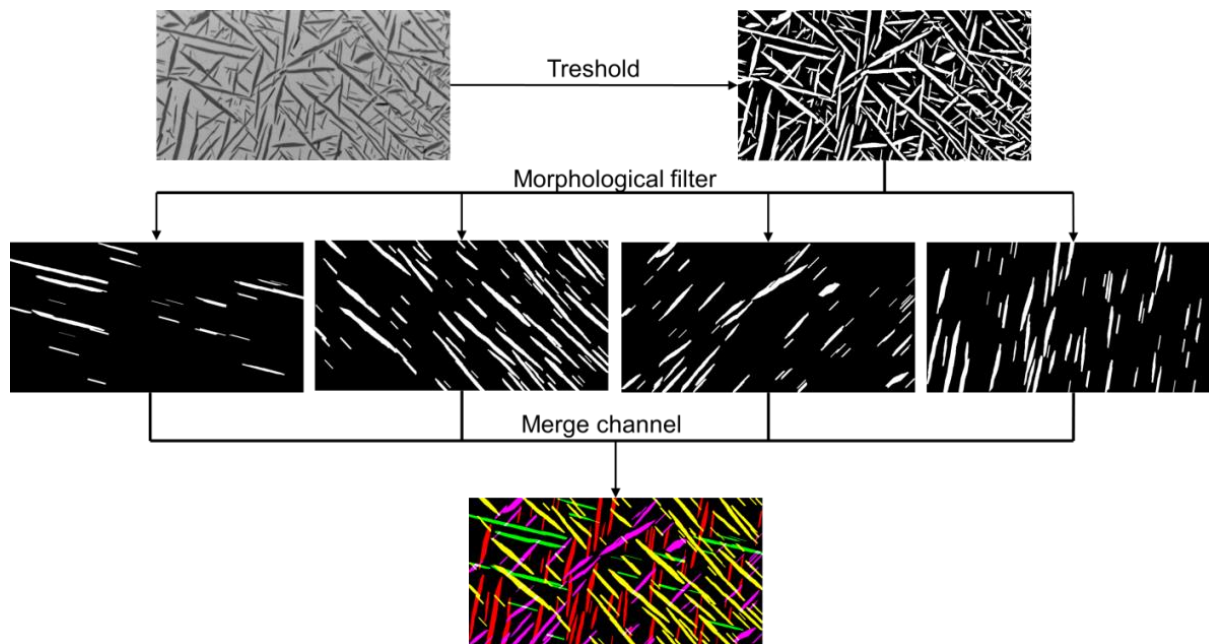


Figure A. 9 : Séparation des précipités

La séparation des précipités permet ensuite de remonter à leur distribution de taille en général et selon leur direction.

Analyse 3D

Les analyses des microstructures en 3D grâce au FIB-3D. Les images se constituent de tranches successives qu'il faut reconstruire.

- Ouvrir un stack avec les n images considérées (file → import → image sequence)
- Définir la zone d'intérêt (image → Crop)
- Binariser (Threshold)
- Réaligner les images (plugging → StackReg → RigidBody)
- Mettre à l'échelle en x/y (analyse → set measurement)
- Mettre l'échelle en z (images → properties)

La reconstitution 3d est alors prête à être dépouillée (Figure A. 10).

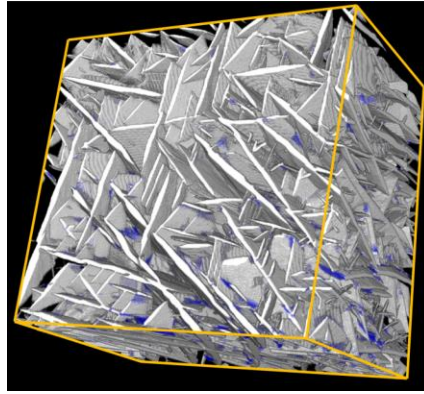


Figure A. 11 : Exemple de reconstitution 3D $\beta+O$

A.II.c. FIB 3D – dual beam

Les observations effectuées au MEB-BSE permettent d'obtenir des coupes en 2D d'une microstructure. Cependant, les arrangements dans l'espace des précipités ne sont pas parfois reflétés par une image d'une coupe en 2D. L'exemple le plus simple est la coupe 2D d'une sphère qui peut représenter un disque de diamètre parfois très loin du diamètre réel de la sphère. La tomographie permet de reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesures effectuées par tranche depuis l'extérieur de cet objet. Il existe plusieurs échelles de mesure tomographique demandant l'utilisation d'appareil différent (Figure A. 11). Pour l'étude des précipités d'une microstructure, la tomographie par FIB – 3D (ou dual beam) est adaptée à la taille des précipités.

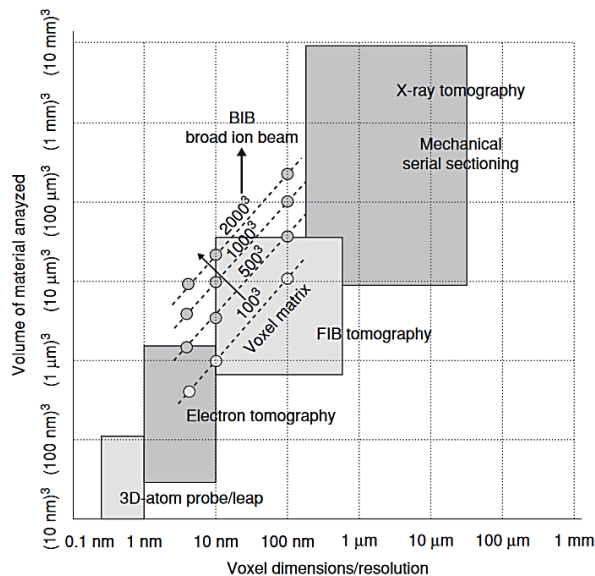


Figure A. 11 : Comparaison du FIB-3D avec d'autres méthodes d'analyse 3D [Holzer2012]

Un system dual-beam permet à la fois la préparation, l'imagerie et l'analyse d'un échantillon. Les faisceaux d'ion et d'électrons se complètent. Le faisceau électronique peut être utilisé pour visualiser la découpe de matière par le faisceau ionique. Le couplage de ces deux faisceaux permet la découpe par tranche fine de l'échantillon par le faisceau ionique, suivi de l'image rétrodiffusé de la microstructure par électrons rétrodiffusés. La reconstitution des multiples images permet d'obtenir la tomographie microstructurale de l'échantillon considéré.

Un FIB 3D est constitué d'une colonne à électron verticale et d'une colonne ionique inclinée. L'échantillon est incliné également à 52° , pour que le faisceau ionique soit rasant. L'image faite par faisceau d'électron ne contamine pas la surface de l'échantillon. Le faisceau ionique permet de découper la surface de l'échantillon, avec des pas d'une épaisseur de l'ordre de 50 nm. Il faut alors que la poire d'interaction du MEB-BSE soit la plus fine possible. L'acquisition d'une image nécessite alors de travailler à faible tension (Figure A. 12).

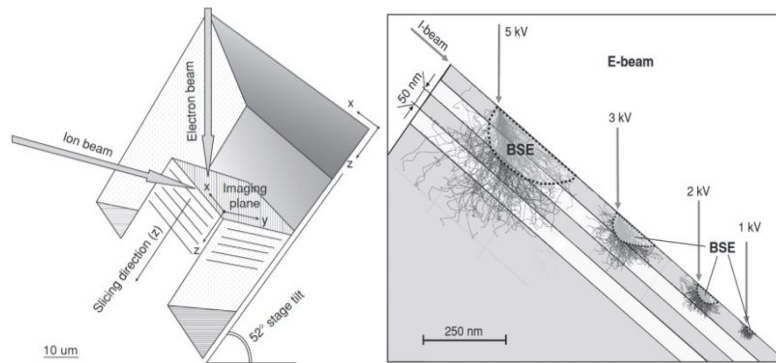


Figure A. 12 : Conditions d'obtention des images par MEB-FIB [Holzer2012]

Le FIB-3D utilisé est un microscope à double colonne MEB-FIB HELIOS 660 de la plateforme MatMeca à l'école Centrale Paris.

Préparation des échantillons

L'expérience de FIB-3D est une manipulation automatisée qui tourne seule durant un week-end. Cependant, la préparation de la manipulation est extrêmement importante pour obtenir une reconstruction 3D exploitable. Dans un premier lieu, un revêtement de platine est posé sur la future zone étudiée (Figure A. 13-a). La zone proche de la zone d'intérêt est ensuite excavée (Figure A. 13-b), à l'aide du faisceau d'ion. La phase plane à étudier est alors inclinée de 53° par rapport à la surface polie de l'échantillon pour être dans l'axe du détecteur microscope (Figure A. 13-c). Un nouveau dépôt de platine est fait au-dessus de la zone d'intérêt, puis une croix y est gravée (Figure A. 13-d). Cette croix sert alors de repère au microscope pour s'auto-recalibrer en cas de déviation. Finalement la mise au point sur l'image est faite pour obtenir la meilleure résolution possible au cours des érosions successives (Figure A. 13-e). Finalement la Figure A. 13-f représente l'échantillon final après toute l'érosion, à la fin de la manipulation. En comparant à la Figure A. 13-c, les érosions successives sur le matériau sont nettement visibles.

L'expérience de FIB-3D a été réalisée sur une microstructure $\beta + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$ pour visualiser la précipitation de cette dernière dans la matrice cubique centrée. Le pas d'érosion de 5 nm.

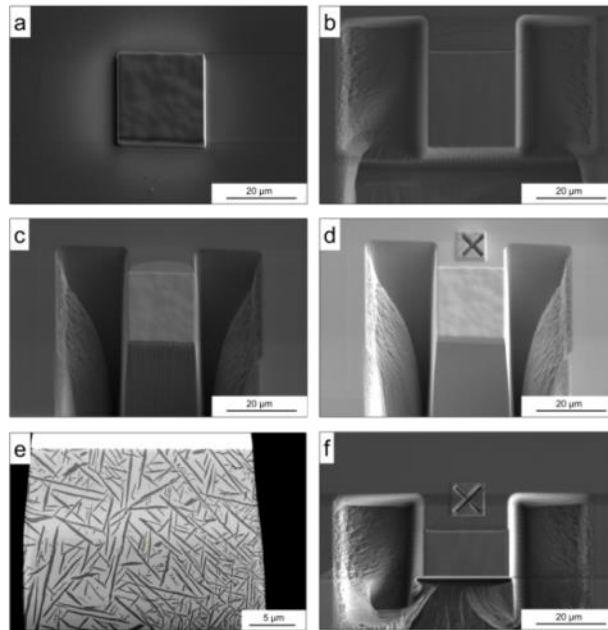


Figure A. 13 : Différents stades de la préparation de l'échantillon pour FIB-3D

A.II.d. Microscopie électronique en transmission

A.II.d.i. Principe

La microscopie en transmission permet d'observer les échantillons à une échelle plus fine, de vérifier les structures cristallographiques et de comprendre les potentielles relations d'orientation qui lient la matrice et les précipités intermétalliques. Les images obtenues dans l'espace réel permettent d'observer des précipités nanométriques, les groupes d'espace et relations d'orientation sont observés dans l'espace réciproque de par leur cliché de diffraction, enfin un détecteur EDX peut être utilisé pour estimer la composition chimique locale et la ségrégation d'un élément.

Un MET (Figure A. 14), peut être vu comme l'association de trois éléments principaux : une colonne optoélectronique, un système de vide et d'un dispositif de détection et conversion du signal en image. La colonne est constituée d'un dispositif de production d'un faisceau d'électron et d'un dispositif de focalisation des électrons.

Le dispositif de production est composé d'un filament qui est soit chauffé par un courant électrique, soit un champ électrique intense est appliqué à la pointe pour que les électrons franchissent la barrière de potentiel métal/vide. Les électrons produits sont ensuite accélérés par l'anode et focalisés grâce à un système de lentilles électromagnétiques, ou condenseurs, vers l'échantillon. Ces lentilles sont composées d'un assemblage de bobines électromagnétiques produisant un champ magnétique, de telle manière qu'il agisse sur le faisceau d'électrons pour le faire converger ou diverger. La première lentille condenseur permet de par l'image du crossover, de contrôler la taille de sonde. La deuxième lentille condenseur sert à focaliser le faisceau sur l'échantillon par différents modes : convergent ou parallèle.

L'échantillon est placé sur une platine possédant un déplacement plan ainsi que deux axes de rotation, dit double tilt, pour pouvoir orienter l'échantillon selon la direction cristallographique souhaitée. L'échantillon est aminci de telle sorte qu'il soit transparent aux électrons.

Les faisceaux transmis et diffractés passent alors à travers de la lentille objective, il se condense dans le plan focal de cette lentille permettant l'agrandissement de l'objet étudié. Enfin un système d'agrandissement, composée d'un ensemble de lentilles convergentes, dites lentilles intermédiaires, et d'une lentille de projection permettent d'agrandir l'image donnée par la lentille objective.

Le système est également composé de lentilles défectrices supplémentaires qui permettent de replacer le faisceau dans l'axe optique. Il existe des lentilles de shift qui permettent le déplacement parallèle à l'axe optique et des lentilles de tilts, permettant la rotation autour de l'axe optique.

Finalement le MET est équipé d'un détecteur qui peut être soit un écran fluorescent recouvert d'une poudre qui réémet la lumière sous l'impact des électrons, soit d'une caméra CCD (*charged coupled device*).

La microscopie électronique en transmission permet de recueillir des informations sur la microstructure des échantillons. En outre, l'obtention d'images de clichés de diffraction électronique des phases en présence renseigne sur la structure et l'orientation de ces phases.

Dans ce dernier cas, deux possibilités sont à envisager. Il est en effet possible de positionner un diaphragme, placé après la lentille objective, de façon à réaliser l'image de l'échantillon à partir du faisceau transmis dit champ clair ou d'un faisceau diffracté particulier dit champ sombre.

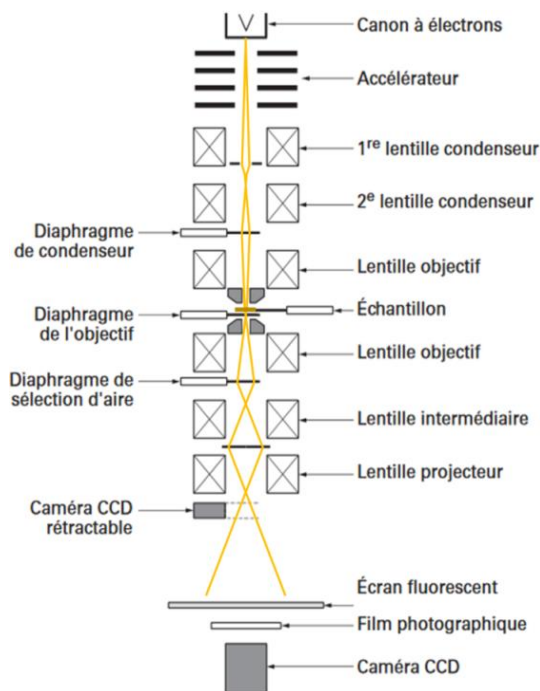


Figure A. 14 : Principe de fonctionnement du MET [Louchet1988]

Cliché de diffraction en aire sélectionné

L'étude cristallographique d'une phase en particulier nécessite d'isoler la diffraction à partir d'une région spécifique. Un diaphragme de sélection d'aire est alors utilisé pour sélectionner une zone de l'image, seuls les faisceaux transmis et diffractés issu de cette région de l'échantillon contribuent alors à l'image. Par conséquent, seuls les électrons issus de la zone sélectionnée peuvent contribuer à

la formation du cliché de diffraction dans le plan focal. La diffraction en sélection d'air a donc été utilisée dans l'étude pour obtenir les clichés de diffraction des précipités d'intermétallique et pour la matrice.

Imagerie : champ clair et champ sombre

On appelle cette imagerie le mode champ clair au sens où, sans échantillon, l'écran est illuminé. A l'inverse, si l'écran sans échantillon n'est pas éclairé, c'est le mode champ sombre. Pour former une image en champ clair, un diaphragme est inséré dans le plan focal de la lentille objectif pour intercepter les faisceaux diffractés et ne laisser passer que le faisceau transmis qui se trouve dans l'axe optique et le contraste est donc clair.

Ce même diaphragme peut être déplacé de l'axe optique pour, à l'inverse, masquer le faisceau transmis et permettre à un faisceau diffracté de former l'image en champ sombre avec un contraste sombre.

A.II.d.ii Expérimental

Présentation des MET utilisés

Le microscope Philips techni dit CM20 a été utilisé pour les observations les plus simples : cliché de diffraction conventionnel et champ clair sur les échantillons. Il possède une source de type LaB6, sa tension est réglée sur 200kv et il est équipé d'un détecteur EDX pour les analyses chimiques locales.

Le Libra 200 FE Omega, a été conçu et utilisé pour les applications hautes résolutions en TEM/STEM. Il est équipé d'un FEG Schottky, ZrO/W. Il comporte également dans la colonne un spectromètre de type Omega et des diagrammes de sélection en énergie de 2 à 500 EV. Il est équipé de détecteur HAADS, EDS, champ clair, champ sombre et d'une caméra CCD. Dans le cadre de l'étude, il a été utilisé pour faire des cartographies EDX de matrice/précipités, non faisable faire au MEB-BSE dû à la finesse des précipités.

Finalement le JEOL 2000EX de l'ICMPE est utilisé en complément du CM20 pour l'imagerie conventionnelle. Il est équipé d'une source à émission thermoélectrique. Le pote objet utilisé présente un double tilt de $\pm 35^\circ$. Il est également équipé d'une caméra CCD.

Préparation des échantillons : Amincissement électrochimique

Les lames minces d'observation pour le MET sont initialement préparées en partant du lingot de l'échantillon à observer. Il s'agit dans un premier temps obtenir des pastilles de 3 mm de diamètre sur 0,5 mm d'épaisseur. Ces pastilles sont soit obtenues par découpe de carré de 5x5 mm puis arrondissement manuel avec un papier à polissage SiC 600, soit par électroérosion.

L'aminçissement des lames est dans un premier temps mécanique, elles sont amincies graduellement au papier SiC 1200, en alternant les faces pour obtenir un échantillon homogène, jusqu'à une épaisseur comprise entre 100 et 150 μm .

L'amincissement final, ou perçage des lames est réalisé par polissage électrolytique. Il s'agit d'une méthode double jet durant laquelle les deux faces planes de la lame précédemment préparée sont attaquées simultanément jusqu'à la formation et détection automatique d'un trou. Les bords de ce trou sont censés être suffisamment fins pour être transparents aux électrons et donc observables par MET. La sauce d'attaque utilisé est composée de 14%_{vol} H₂SO₄ + MeOH. Les conditions d'utilisation varient selon la microstructure des échantillons (Tableau A. 2).

Tableau A. 2 : Conditions d'amincissement électrochimique

Microstructure	Température	Tension	Temps
β / β_0	-30°C	15 V	5 mn 30 s
$\beta / \beta_0 + \text{O-Ti}_2\text{AlNb}$	-30°C	25 V	7 mn
$\beta / \beta_0 + \zeta\text{-Ti}_5\text{Si}_3$	-30°C	15 V	6 mn 30 s

A.III. Précipitation et solidification

A.II.a. La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)

Généralité

La description thermodynamique des phases dans un système poly-constitué ne semble pas réalisable par des techniques purement expérimentales de par la longueur et du coût d'une telle approche. Le recours à la modélisation permet de répondre au besoin de caractérisation de ces systèmes thermodynamiques. La méthode CALPHAD, la plus répandue dans ce domaine, a été choisie pour l'étude. La caractérisation thermodynamique d'un système de phases correspond à l'étude de fonctions potentielles des différentes phases. En thermochimie, la fonction thermodynamique la plus importante est l'enthalpie libre de Gibbs car elle représente le rôle du potentiel lorsque la pression, la température et la composition sont les variables de contrôle du système. L'équilibre de phase est alors déterminé par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé. La description d'un système thermodynamique requiert alors la caractérisation complète des grandeurs thermodynamiques. Dès lors que le système est polyphasé, la modélisation du système provient de l'évolution en composition et température de l'enthalpie libre de chaque phase.

Pour illustrer le diagramme fictif A-B est tracé (Figure A. 15-a). A la température T, selon la composition, trois domaines d'équilibre coexistent. α est stable jusqu'à la composition x_1 , $\alpha + \beta$ entre x_1 et x_2 et β au-delà. Ces domaines biphasés sont liés à la minimisation de l'enthalpie libre du système sur le domaine de composition à la température T. La tangente commune aux deux fonctions G_α et G_β permet de déterminer le domaine biphasé et les compositions x_1 et x_2 résultantes.

La méthode mise en œuvre pour modéliser un système polyphasé est présentée en Figure A. 15-b. Les modèles sont réalisés via des formalismes mathématiques dépendant de paramètres ajustables. Le calcul rend compte de l'optimisation des paramètres pour exprimer les grandeurs thermodynamiques calculées les plus proches possibles des données expérimentales. Ces résultats forment la banque de données sur le système étudié, qui contient les différentes phases, le modèle mathématique utilisé et les valeurs numériques calculées. Ces grandeurs permettent alors de calculer l'équilibre thermodynamique permettant d'obtenir les valeurs et une représentation graphique du diagramme de phase.

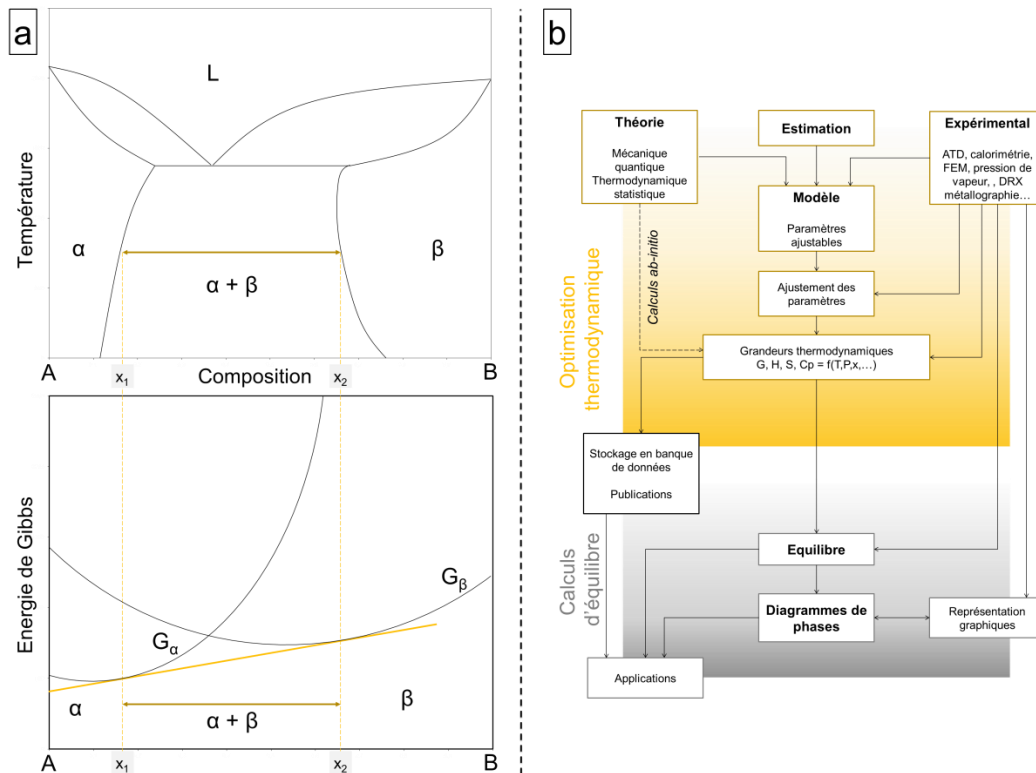


Figure A. 15 : Principe de la méthode Calphad

Cadre de l'étude

La méthode CALPHAD a été utilisée dans cette étude via le logiciel ThermoCalc. Elle est utilisée pour rendre compte de l'évolution du ternaire Nb-Ti-Al en température et de sa modification avec l'ajout de silicium, pour déterminer les domaines d'existence des intermétalliques précipitant, pour choisir les traitements thermiques d'homogénéisation, pour déterminer la teneur des constituants dans chaque phase. La base de données utilisée est une base interne à L'Onera et développée au DMSM. Elle est encore en construction. Les données sont extraites de [Witusiewicz2009].

A.III.b. Analyses thermiques différentielles

L'analyse thermique d'un matériau désigne toutes les techniques qui permettent de mesurer l'effet de la température sur une des propriétés du matériau testé. L'analyse thermique différentielle, ou ATD, mesure une différence de température entre l'échantillon et un matériau inerte thermiquement. Une différence de température négative résulte d'une réaction endothermique tandis qu'une différence positive résulte d'une réaction exothermique. L'ATD permet de donner des informations qualitatives sur la stabilité des matériaux en mettant en avant les changements de phase, transitions vitreuses, cristallisations ou fusions.

Les mesures de flux de chaleur se font à la surface entre le creuset et l'échantillon. Cette surface de contact est alors très importante. Les échantillons analysés sont donc tous identiques : un cylindre de diamètre 3 mm et de hauteur 7 mm. Les échantillons sont également recouverts d'yttrine via l'utilisation d'un aérosol, comme protection contre l'oxydation en température qui peut fausser le signal d'ATD.

A.IV. Propriétés mécaniques

A.IV.a. Microdureté

Les mesures de dureté Vickers ont été effectuées sur les matériaux massifs après polissage miroir par indentation à l'aide d'un microduromètre Ommimet, qui mesure automatiquement la taille de l'empreinte. Le microduromètre est automatisé pour pouvoir effectuer plusieurs points, un profil le long de l'échantillon. Le poinçon Vickers est constitué d'un diamant de forme pyramide à base carrée. La dureté Vickers est calculée à partir de la charge appliquée et de la longueur de la diagonale de l'empreinte selon l'équation :

$$Hv = 1,854 \frac{F}{D^2}$$

Avec Hv la dureté Vickers, F la charge appliquée en kilogramme et D la longueur de la diagonale en millimètres. Pour notre étude, une charge de 300 g est appliquée pendant 10 s. Des profils de cent points de dureté sont effectués pour assurer une bonne représentation statistique. La taille de l'empreinte moyenne est alors de 35 μm .

A.IV.b. Compression

Les échantillons massifs ont été caractérisés mécaniquement par compression à température ambiante et en température à l'aide d'une machine de traction-compression INSTRON 5582. Les éprouvettes se présentent sous forme de parallélépipède rectangle 3x3x6 mm, et sont usinées par électron-érosion et polis au papier SiC 600 pour enlever la couche d'oxyde tout en gardant les faces planes parallèles.

Les éprouvettes sont ensuite comprimées en imposant un déplacement à l'aide d'un moteur pas à pas. La vitesse de 0,036 mm/min, est contrôlée entre les deux supports, l'un étant mobile l'autre statique. Chaque test est répété plusieurs fois car les échantillons présentent des tailles de grain importants, le comportement est anisotrope, c'est à dire très dépendant de l'orientation cristallographique. Le capteur de force, d'une valeur principale de 100kN, mesure la résistance du matériau sous le déplacement du support. L'exploitation des courbes de compression permettent de déterminer la limite élastique du matériau et d'estimer s'il présente de la ductilité.

Connaissant la surface de contact S_0 , la contrainte σ est déduite selon la relation $\sigma = F/S_0$. Lors de cette étude, la section de contact est considérée comme invariante lors de l'essai. La déformation ε est définie comme la différence de hauteur sur la hauteur initiale. Les échantillons sont testés à température ambiante 500 °C et 800 °C jusqu'à 20 % de déformation (soit un temps de compression de 33 min) ou jusqu'à la limite de la cellule de compression.

B. Simulations thermodynamiques

B.I. Alliages A : effet de silicium

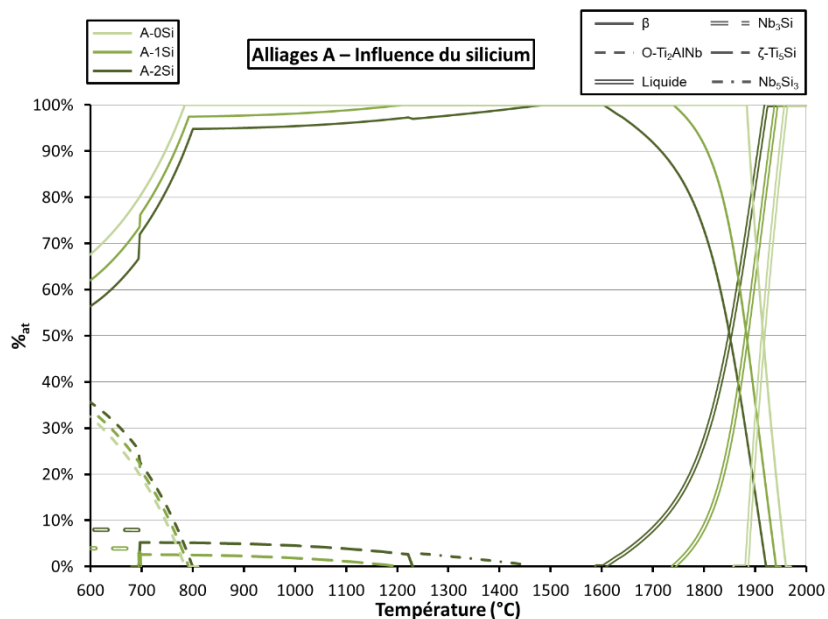


Figure B. 1 : Transformation de phases dans les alliages A-0Si, A-1Si et A-2Si

B.II. Alliages B : effet de silicium

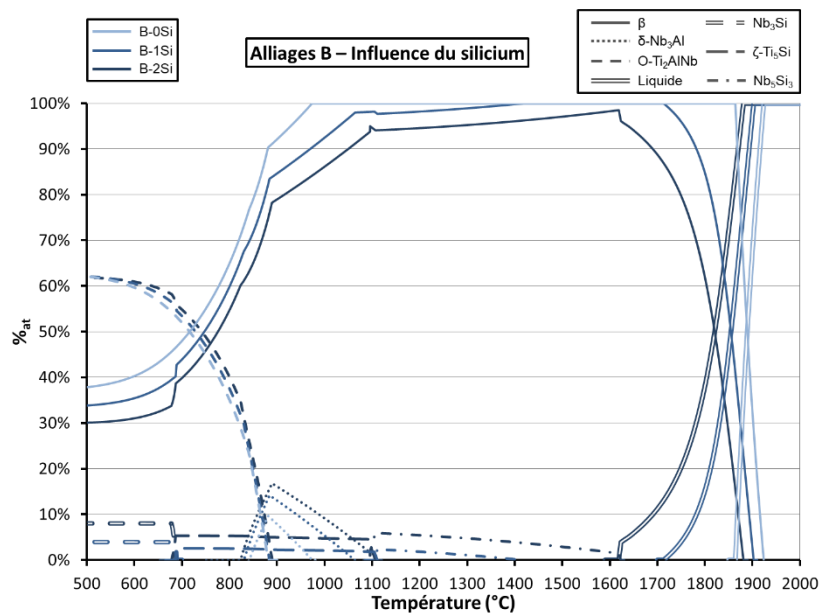


Figure B. 2 : Transformation de phases dans les alliages B-0Si, B-1Si et B-2Si

B.III. Alliages D : effet de silicium

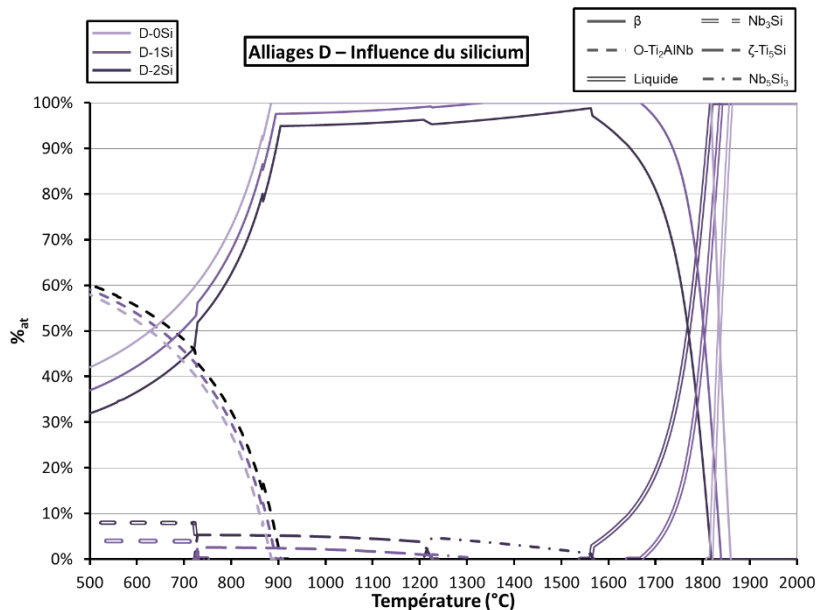


Figure B. 3 : Transformation de phases dans les alliages D-0Si, D-1Si et D-2Si

B.IV. Alliages M : effet de silicium

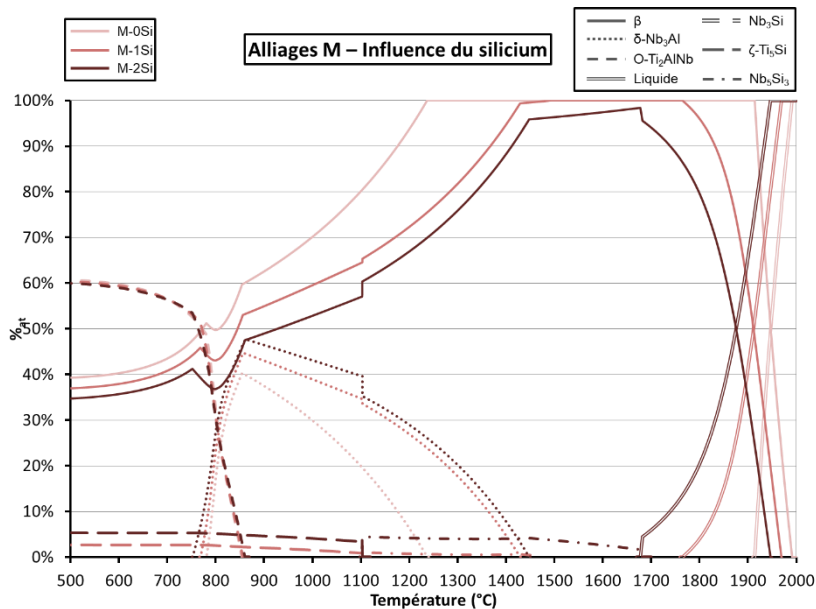


Figure B. 4 : Transformation de phases dans les alliages M-0Si, M-1Si et M-2Si

C. Résultats d'ATD

C.I. Alliages B-0Si

C.I.a. Précipitation

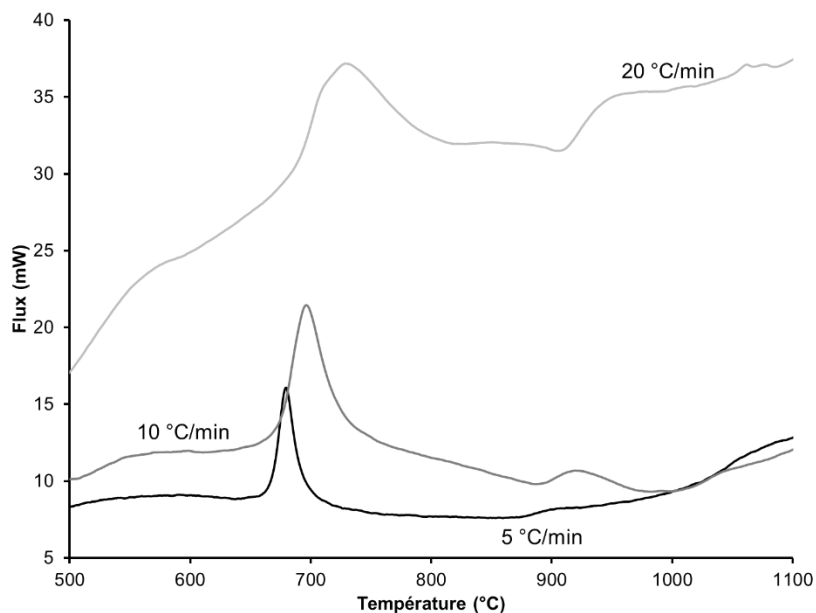


Figure C. 1 : Courbes d'ATD sur l'alliage B-0Si monophasé β_0

C.I.b. Dissolution

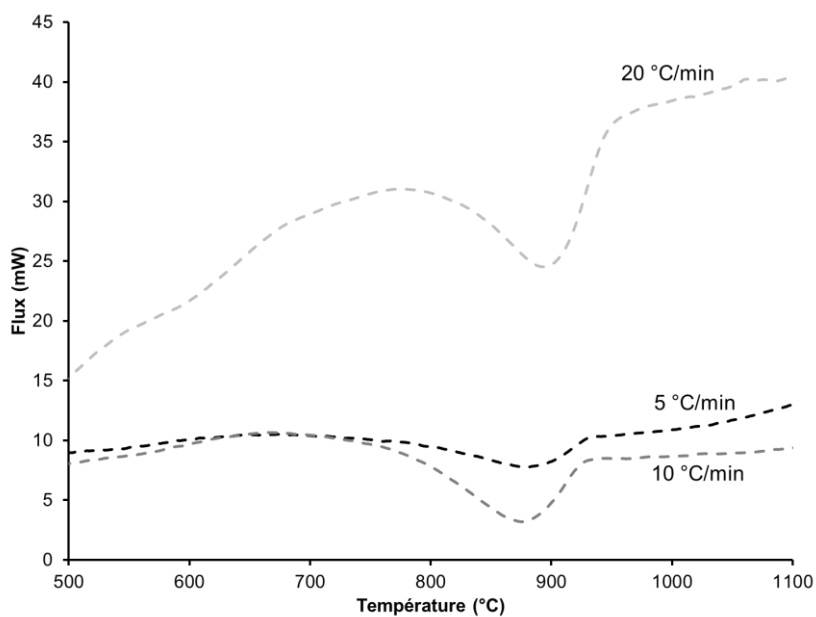


Figure C. 2 : Courbes d'ATD sur l'alliage B-0Si biphasé $\beta + O-Ti_2AlNb$

C.II. Alliages B-1Si

C.II.a. Précipitation

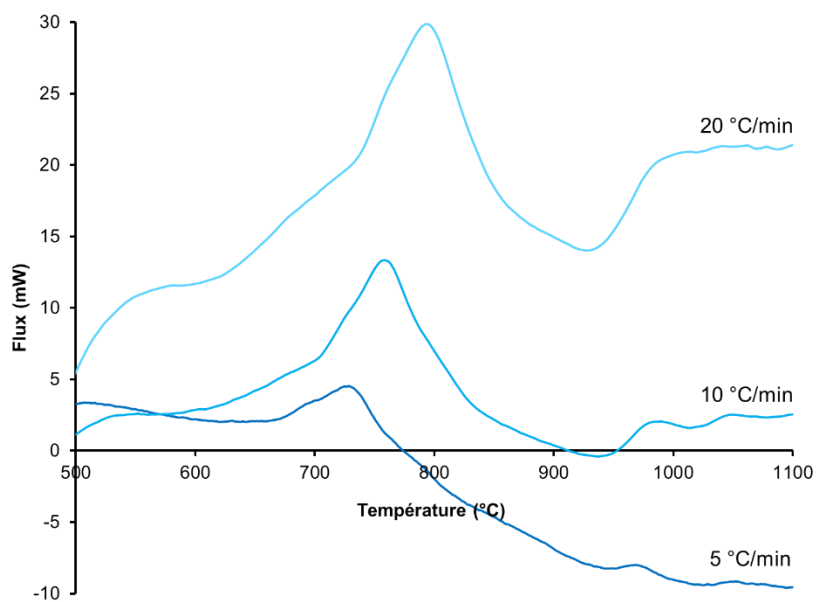


Figure C. 3 : Courbes d'ATD sur l'alliage B-1Si monophasé β_0

C.II.b. Dissolution

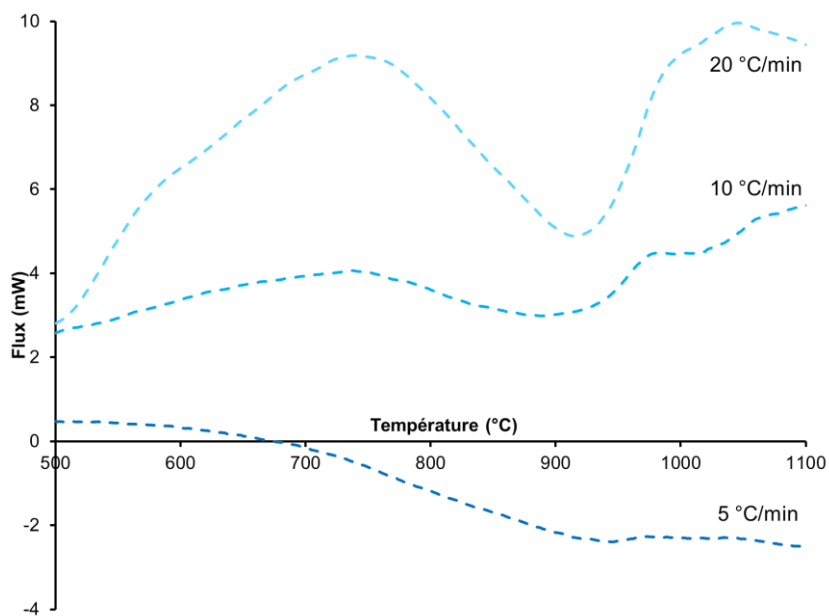


Figure C. 4 : Courbes d'ATD sur l'alliage B-1Si biphasé $\beta + O-Ti_2AlNb$

Les alliages intermétalliques réfractaires à base de niobium sont considérés comme ayant un bon potentiel pour les applications à haute température grâce à un bon compromis entre une bonne résistance à haute température et une bonne ductilité à température ambiante. En outre, cette famille d'alliages présente également un point de fusion élevé et une faible densité. De ce fait, ils sont de bons candidats pour les applications dans les aubes de turbine à basse pression pour une plage de température comprise entre 800 et 1000 ° C. Le but de cette étude est d'étudier les changements de composition chimique, en particulier la précipitation de phase O-Ti₂AlNb et les effets d'addition de silicium sur les microstructures et les propriétés mécaniques à haute température. L'étude commence par une première prospective sur les alliages montrant le plus de potentiel pour les applications visées. Les alliages étudiés doivent présenter un bon équilibre entre ductilité induite par le titane qui empêche la précipitation de la phase δ -Nb₃Al fragile, et une quantité élevée de niobium pour maintenir de bonnes propriétés mécaniques à haute température. Les alliages étudiés sont dopés avec 1 %_{at} Si pour améliorer la résistance aux températures élevées et maintenir une ductilité acceptable à température ambiante. Nous nous intéressons également à l'influence des teneurs en aluminium et silicium sur les transformations de phase. Le système est renforcé par mise en ordre A2 \rightarrow B2, par effet de solution solide ou par durcissement structural de la phase O-Ti₂AlNb. La cinétique de précipitation de cette phase O-Ti₂AlNb est dépendante de la composition chimique. En particulier l'ajout de silicium permet un élargissement du domaine de précipitation et accélère sa cinétique de précipitation.

Mots clés : Système Nb-Ti-Al, renforcement en température, simulation thermodynamiques, O-Ti₂AlNb, T-T-T

Niobium based refractory intermetallic alloys are considered as having great potentials for high temperature applications based on a good balance of high temperature strength and low-temperature damage tolerance. Moreover this family of alloys also exhibits a high melting point and a low density; hence they are good candidates for low pressure turbine blade applications over the temperature range of 800–1000 °C. The aim of this study is to investigate the chemical composition changes, especially the O-Ti₂AlNb phase precipitation and the silicon addition effects on the microstructures and high temperature mechanical properties. This study starts with a first prospective on the chemical compositions of alloys showing the highest potential for applications wanted. The studied alloys show a good balance between the ductility at room temperature induced by titanium which stopped the fragile intermetallic δ -Nb₃Al precipitation; and a high niobium content to maintain good high temperature mechanical properties. Two alloys are doped with 1 %_{at} Si to improve high temperature strength and keep an acceptable ductility at room temperature. The result indicates on the more promising alloy chemical composition. We also investigate the influence of aluminum and silicon content on phase transformation. The system is reinforced by chemical ordering A2 \rightarrow B2, by solid solution or by precipitation hardening of O-Ti₂AlNb. The kinetic of precipitation of this O-Ti₂AlNb relied on the chemical composition. In particular, the addition of silicon enlarges the O-Ti₂AlNb precipitation domain and accelerates the kinetic of precipitation.

Key words: Nb-Ti-Al system, high temperature reinforcement, thermodynamic simulation, O-Ti₂AlNb, T-T-T