

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche
Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté de Technologie



Département Métallurgie

جامعة باجي مختار عنابة.

كلية التكنولوجيا

قسم التعدين

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT (LMD)

Doctorat Troisième Cycle

Filière : Métallurgie

Spécialité : Technologie de
fonderie

Par :

BENDRISS HOUCEME

Thème :

**Élaboration et caractérisation d'un superalliage à
base de
nickel**

Thèse soutenue le date de soutenance Juin 2026 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	TOUHAMI Med Ezzine	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	BOUDEBANE Said	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	FELLAH Mamoun	Prof.	Université Abbas Laghrour-Khenchla	Examineur
04	GHOUSS Haoues	MCA	Département de G.M et de la M. Matériaux, ENSTI-Annaba	Examineur
05	BOUZID Kheireddine	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur

Résumé :

Un alliage de type Udimet 720, spécialement enrichi en aluminium, a été développé selon un frittage non conventionnel en deux étapes. La première étape s'est déroulée à 1380°C pendant 0,5 h, alors que la seconde à 1180°C durant 3h. Le matériau fritté ainsi obtenu, a ensuite été forgé à 1200°C, sous une charge de 50 kg et avec une hauteur de chute de 220 mm, afin de fragmenter les agrégats des composants durs. Après forgeage, un recuit d'homogénéisation a été réalisé à 800°C, pendant 1,5h. La technique de consolidation comprend une mise en solution à 1080 °C et un vieillissement à 800°C, selon différents temps de maintien. Les techniques d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et les observations au microscope électronique à balayage (MEB) avec analyses semi-quantitatives (EDS) ont permis de révéler l'impact des ajouts d'aluminium et du vieillissement, sur l'évolution microstructurale du matériau. L'alliage fritté contenant 5,25% Al présente une structure complexe composée d'une matrice métallique γ , du carbure de chrome Cr_{23}C_6 et d'une grande variété d'intermétalliques binaires. Malgré cela, la mise en solution a provoqué une dissolution presque complète de ces composés et, par conséquent, une saturation du réseau cubique du nickel. Une intensification du phénomène de précipitation, due à la formation de l'intermétallique γ' $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti})$, puis du carbure de chrome allié $(\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Ti})_{23}\text{C}_6$, a conduit à un durcissement notable de la matrice austénitique, atteignant une microdureté de 700 HV_{0,1}.

Mots clés : composites à base de Ni, frittage non conventionnel, désintégration, consolidation, microstructure, précipités, micro-dureté

Abstract :

The aluminum-enriched composite with the composition of Udimet 720 alloy was developed using an unconventional two-step sintering process. The first occurred at 1380°C for 0.5 h and the second at 1180°C for 3 h. The sintered material was then forged at 1200°C under a load of 50 kG and with a fall height of 220 mm, in order to achieve the clusters fragmentation of hard components, followed by the homogenization annealing at 800°C for 1.5 h. The consolidation technique included solution treatment at 1080°C and aging at 800°C with various holding times. The investigation techniques by X-ray diffraction analysis (XRD) and observations under a scanning electron microscope (SEM) with semi-quantitative analyses (EDS) have offered the possibility to reveal the aluminum addition's impact and the holding time aging on the material's microstructural evolution. The sintered alloy with a high Al content (5.25 %) exhibits a complex structure composed of metallic matrix γ , the chromium carbide Cr_{23}C_6 , and a large variety of binary intermetallics.

Despite this, the solution treatment caused an almost complete dissolution of these compounds, and consequently, a saturation of the nickel cubic lattice. An increase in precipitation phenomenon was, due to the formation of the intermetallic γ' $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti})$, and then, the alloyed chromium carbide $(\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Ti})_{23}\text{C}_6$, led to a noticeable hardening of the metal matrix, reaching a microhardness of 700 HV0.1.

Keywords: composite Ni based, unconventional sintering, disintegration, consolidation, microstructure, precipitates, microhardness

الملخص :

تم تطوير سبيكة 720 Udimet غنية بالألومنيوم باستخدام تليبيد غير تقليدي ذو مرحلتين. أقيمت المرحلة الأولى عند 1380°C لمدة 0.5 ساعة، بينما أقيمت المرحلة الثانية عند 1180°C لمدة 3 ساعات. ثم تم تشكيل المادة المدلدة الناتجة عند 1200°C ، تحت حمل 50 كجم وبارتفاع سقوط 220 مم، لتفكيك ركام المكونات الصلبة. بعد التشجير، تم إجراء عملية التلدين التجانسية عند درجة حرارة 800°C ، لمدة ساعة ونصف. تشمل تقنية التوحيد المحلول عند 1080 درجة مئوية والتعتيق عند 800 درجة مئوية، حسب أوقات التثبيت المختلفة. كشفت تقنيات تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) وملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) باستخدام التحليلات شبه الكمية (EDS) عن تأثير إضافات الألومنيوم والشيخوخة على التطور المجهرى للمادة. السبيكة المدلدة التي تحتوي على 5.25% أليومنيوم لها بنية معقدة تتكون من مصفوفة معدنية γ ، وكربيد الكروم Cr_{23}C_6 ، ومجموعة واسعة من المواد الثنائية بين المعادن. على الرغم من ذلك، تسبب المحلول في ذوبان شبه كامل لهذه المركبات، وبالتالي تشبع في شبكة النيكل المكعبة. أدى تكثيف ظاهرة الترسيب، نتيجة تكوين γ' بين المعادن $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ، ثم كربيد الكروم السبيكي $(\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Ti})_{23}\text{C}$ ، إلى تصلب ملحوظ للمصفوفة الأوستينيتية، ليصل إلى صلابة دقيقة تبلغ 700 0.1HV.

الكلمات المفتاحية: مركب قائم على النيلو، التليبيد غير التقليدي، التفكك، التماسك، البنية الدقيقة، الترسيبات، الصلابة الدقيقة

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu toute l'équipe pédagogique du département de génie des matériaux et métallurgie.

Monsieur BOUDEBANE SAID, sans vous je suis convaincue que je n'aurais jamais pu aboutir à terme de ce travail et cela grâce

à votre pédagogie objective, votre soutien inconditionnel et surtout vos conseils précieux. MERCI MILLE ET UNE FOIS.

Je m'incline avec gratitude devant ce jury honorable et je remercie ses membres pour leur lecture attentive de ma thèse et leurs remarques bénéfiques.

Un remerciement spécial à l'école nationale supérieure des mines et métallurgie.

Avec toutes mes reconnaissances, je vous prie de recevoir
madame LEMBOUB l'expression de ma considération
respectueuse pour votre collaboration et votre soutien.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance au personnel de l'URMA, à madame B.Khadija, G.AMEL et Mr kheriredine .

Je remercie le directeur des AMM ainsi toutes les personnes qui m'ont accueilli au sein de cette unité de traitement thermique et forgeage et qui ont collaboré à la réalisation d'une partie assez importante de ce travail notamment : AHMED, HARIRI, CHERIF et MADANI.

Mon frère Dr Aissa Benselhoub, je te dis grand merci. Tu m'as été d'une aide secourable.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à ma famille qui m'a dotée d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui, à mes parents en guise de reconnaissance et de gratitude pour les sacrifices qu'ils ont fait pour moi, à ceux qui, quels que soit les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

À ma femme et ma princesse Lili et prince Laith, qui m'ont vraiment aidé et encouragé pour foncer dans cette recherche ainsi leur support quotidien.

À mon PAPA chéri, mon précieux offre du dieu, la lumière illuminant mon itinéraire, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect.

À mon adorable maman qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse.

À ma belle famille qui fait de mon univers une merveille, je leur souhaite un avenir radieux et plein de promesses.

À mon frère Djalel, que dieu le préserve et le garde pour très longtemps encore et qui le donne ce qu'il en vœux.

À mon frère ami Djedaidi REDA.

Résumé

Abstract

Introduction générale

Aperçu sur l'histoire des superalliages

Chapitre I 5

I-Métallurgie des superalliages 6

I.1 Matrice austénitique γ 6

I.2 Précipités γ' 7

I.2.1 Précipités γ'' 8

I.3 Phase δ (parfois notée β) 11

I.4 Phase η 13

I.5 Phase α Cr et phase σ 14

I.5.1 Phase de Laves 15

I.5.2 Carbures et Carbonitrides 15

I.6 L'importance de l'aluminium et des composants réfractaires dans les alliages base Ni à durcissement structural 17

I.6.1 Rôle du Niobium 19

I.6.2 Rôle des éléments Al et Ti 22

I.6.3 Rôle du Cr 24

I.6.4 Rôle du Mo 25

Chapitre II	28
II. Conception de nouveaux alliages-techniques d'élaboration	29
II.1 Rôle des éléments d'alliage	29
II.2 Procédés d'élaboration	30
II.2.1 Élaboration des lingots	30
II.2.2 Étapes de transformation	31
II.2.3 Traitements thermiques	31
II.2.4 Traitement thermique de recuit	32
II.2.5 Traitement thermique de remise en solution	32
II.3 Développement par métallurgie des poudres	33
II.4 Fluage	34
Chapitre III	36
III-Matériaux et techniques d'élaboration et de caractérisation	37
III.1 Matériaux	37
III.2 Confection des pastilles	38
III.3 Frittage non conventionnel	38
III.4 Traitement thermomécanique	39
III.5 Traitements thermiques	39
III.6 Techniques de caractérisation	40
Chapitre IV	44
IV-RÉSULTATS ET DISCUSSION	45
IV.1. Etat fritté	45
IV.2 Etat forgé	49
IV.3 État trempé et vieilli	50

Conclusion générale	59
Références Bibliographiques	61

Liste des figures

Figure I Développement de la résistance thermique des alliages entre 1940 et 1990

Figure I.1 Mailles cristallines des phases γ , γ' et γ''

Figure I.2 La maille unitaire du précipité γ que l'on trouve dans les superalliages Fer-Nickel tels que l'IN718 et l'IN706

Figure I.3 Micrographie obtenue sur MEB-FEG illustrant la morphologie et la distribution des phases durcissantes γ' et γ'' dans l'alliage 720

Figure I.4 (a)- Morphologie de la co-précipitation $\gamma'' + \gamma'$. (b)- Schématisation de la morphologie compacte

Figure I.5 (a)- Phase δ précipitée aux joints de grains ; (b)- Phase δ globulaire et appauvrissement du durcissement structural ; (c) - Phase δ sous forme d'aiguilles

Figure I.6 Co-précipitation de la phase σ et η dans l'alliage 725

Figure I.7 Alignement de carbures primaires selon les joints de grains

Figure I.8 Evolution du paramètre de maille de la matrice austénitique de Ni en fonction de la solubilité de différents éléments d'alliage [60]

Figure I.9 Influence du Ti et du Nb sur les propriétés des superalliages. Diagramme tracé à partir d'alliages expérimentaux remis en solution et vieillis de composition de base 0,015%C, 59-63%Ni, 19%Cr, 0,25%Al, 9%Mo, bal.Fe (%pds) [61]

Figure I.10 Effet de la teneur en %pds de Nb sur la limite élastique de deux superalliages dans deux états microstructuraux : remis en solution et remis en solution puis vieillis

Figure I.11 Effet du Nb et du Ti sur la résistance à la déformation plastique de γ'

Figure I.12 Influence de la teneur en Al+Ti sur les propriétés mécaniques en traction d'un superalliage de composition 53Ni, 21Cr, Bal.Fe, 4Nb, 2Mo (%pds) après remise en solution et vieillissement [84]

Figure I.13 Influence de la teneur en Cr sur la vitesse de fluage sous argon à 360°C dans une matrice Ni-Fe

Figure I.14 (a) Courbes d'essais de fluage à 816°C, sous une charge de 52MPa pour différents alliages expérimentaux vieillis ayant pour base la composition de l'alliage 720 (b) Mise en évidence de l'influence du Nb, du Mo et du Cr sur la résistance au fluage (816°C/66MPa) d'un alliage vieilli à base de l'alliage 720

Figure I.15 Influence de Mo et du Cr sur les propriétés des superalliages. Diagramme tracé à partir d'alliages expérimentaux remis en solution et vieillis, de composition de base 0,015%C, 59-63%Ni, 3%Nb, 1,25%Ti, 0,25%Al, bal.Fe (%pds)

Figure II.1 Comparaison des propriétés mécaniques en traction en fonction de la température (a) et (b) et en fluage à 680°C/690MPa (c) pour différents alliages expérimentaux [10]

Figure II.2 Schéma de principe des procédés Vacuum Induction Melting (a), Electro Slag

Remelting (b) et Vacuum Arc Remelting (c)

Figure II.3 Diagramme TTT de l'alliage 720

Figure II.4 Procédé d'élaboration par métallurgie des poudres

Figure III.1 Vue de la presse de compactage à froid

Figure III.2 Régime de frittage, de traitement thermomécanique et de traitements

Figure III.3 Représentation schématisée du four de frittage non conventionnel

Figure III.4 Vue générale du microscope électronique à balayage

Figure III.5 Vue générale du duromètre Innovatest

Figure IV.1 Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur l'échantillon S₂, avec 4,25 %Pds Al

Figure IV.2 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et Cartographie X du Ni

Figure IV.3 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et cartographie X du Co, C et Ti

Figure IV.4 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et cartographie X du Cr, Al et Fe

Figure IV.5 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et cartographie X du W et Mo

Figure IV.6 Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage MEB, illustrant la fragmentation du carbure Cr₂₃C₆ (p) lors du forgeage (a) et résultats des analyses EDS ponctuelles enregistrés sur le carbure (b)

Figure IV.7. Texture du grain austénitique obtenu après forgeage (a) et résultats de l'analyse EDS enregistrés sur l'échantillon fritté S₂ (b)

Figure IV.8 Spectres de diffraction des RX de l'échantillon S₀ à l'état trempé (a) et à l'état trempé et vieilli pendant 24 h (b)

Figure IV.9 Spectres de diffraction des RX obtenus à partir de l'échantillon S₃ à l'état trempé (a), à l'état trempé et vieilli pendant 8 h (b), à l'état trempé et vieilli pendant 16 h (c) et à l'état et trempé et vieilli pendant 24 h (d)

Figure IV.10 Détails du carbure de chrome dans la microstructure de l'échantillon S₃ trempé et vieilli à 880°C pendant 16 h

Figure IV.11 Détails de la matrice dans la microstructure de l'échantillon S₃ trempé et vieilli à 880°C pendant 16 h

Figure IV.12 Évolution du paramètre de réseau de phase γ en fonction du temps de vieillissement des échantillons S₀ (a) et S₃ (b).

Figure IV.13 Évolution de la dureté Vickers en fonction du temps de vieillissement pour les échantillons S₀ (a) et S₃ (b)

Figure IV.14 Image référence : Micrographie obtenue sur MEB-FEG illustrant la morphologie et la distribution des phases durcissantes γ' et γ'' dans l'alliage 720

Figure IV.15 Micrographie de l'alliage S₃ contenant 5,25% Pds Al, à l'état et trempé et vieilli pendant 24 h

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Quelques propriétés physiques du Ni et des éléments métalliques en substitution dans le Ni (c.f.c)

Tableau I.2. Composition en éléments d'alliage des différentes phases contenant du Nb dans l'alliage 718 après vieillissement de 8h à 760°C

Tableau I.3. Effets d'Al et Ti sur les propriétés mécaniques en traction d'un superalliage 720 avec 5%pds de Nb après remise en solution et vieillissement

Tableau III.1. Caractéristiques des poudres utilisées

Tableau III.2. Composition en poids des alliages expérimentaux

INTRODUCTION GENERALE

Aperçu sur l'histoire des superalliages

Le progrès des superalliages a débuté dans les années 1930 en Europe (Royaume-Uni, France, Allemagne) et aux États-Unis, motivés par la nécessité d'alliages plus résistants à la chaleur pour les turbomachines [1]. Les superalliages peuvent être utilisés dans les réacteurs nucléaires, les sous-marins, les centrales à vapeur, et les usines chimiques, mais leur utilisation la plus courante se situe dans les turbines à gaz terrestres et aéronautiques. La création des superalliages a été surtout influencée par les exigences des turbines aéronautiques, qui imposent les normes les plus strictes en matière de propriétés mécaniques à haute température.

Le Nimonic 80 a été parmi les premiers superalliages développés à partir des alliages contenant 20% de nickel et de chrome, dans les années 1941-42. Ce superalliage est considéré comme l'ancêtre des alliages durcis à haute température de la série précipitation de la phase γ' , dont l'Udimet 720 fait partie. Il est renforcé par une solution solide de chrome dans le nickel et par du titane formant des carbures aux interfaces de grains, ainsi qu'une faible proportion de précipités γ' .

Les développements ultérieurs des superalliages se sont principalement concentrés sur l'augmentation de la quantité de précipités γ' en incorporant du titane, de l'aluminium, du tantale, du niobium et du cobalt, tout en diminuant la teneur en chrome comme dans la figure I [1].

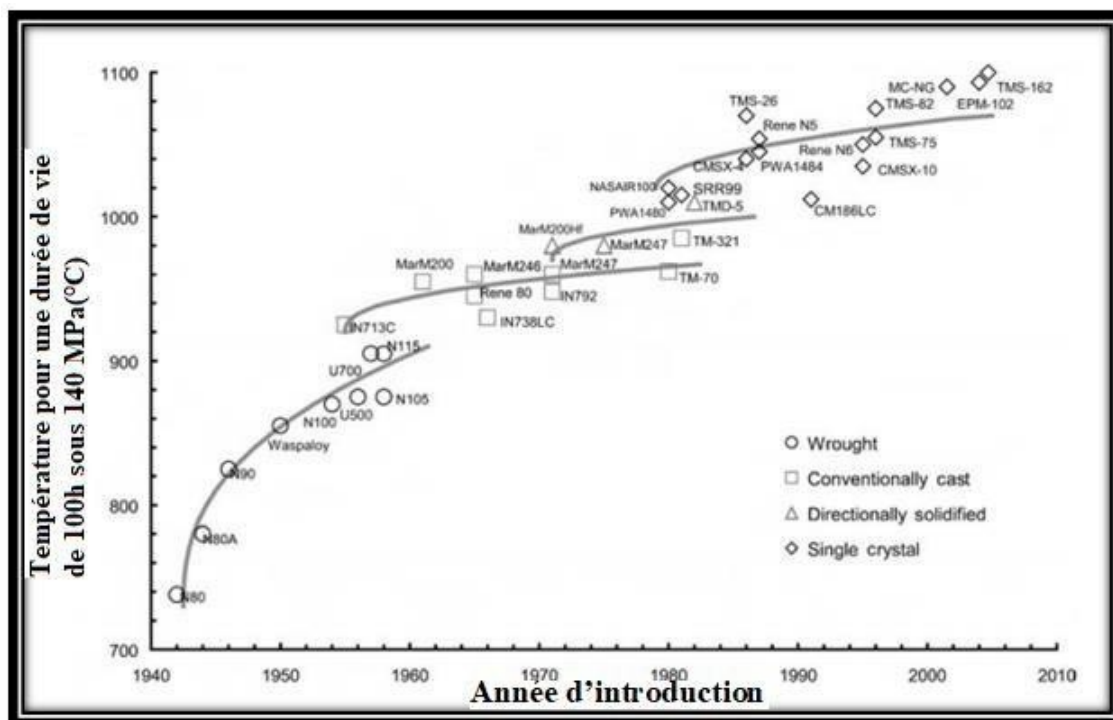


Figure I Développement de la résistance thermique des alliages entre 1940 et 1990

Introduction

Les superalliages sont des matériaux de composition complexe spécialement conçus pour fonctionner dans des environnements sévères tels que les hautes températures et les contraintes élevées. Par conséquent, ils doivent répondre à des critères spécifiques tels que la résistance au fluage. La stabilité dimensionnelle à haute température et la robustesse à l'oxydation à chaud.

Ils deviennent alors des matériaux de prédilection pour la production de pièces pour les turbines terrestres et aériennes ou pour d'autres mécanismes travaillant à chaud.

Des compositions spéciales sont nécessaires pour répondre à ces exigences, grâce à la formation d'une structure appropriée qui garantira, après des traitements adéquats, les propriétés souhaitées. Les principaux éléments entrant dans la composition de ces alliages sont le Ni, le Co ou le Ni + Co, qui forment la matrice métallique, enrichie d'ajouts tels que Cr, Mo, W, Ti, Al, etc.

Dans la plupart des cas, les caractéristiques requises sont obtenues par des compositions adaptées au procédé de fabrication et aux traitements thermomécaniques et thermiques appliqués. La gamme classique de fabrication, qui met en œuvre une première fusion sous arc électrique suivie d'une seconde fusion sous laitier électro-conducteur pour atteindre une pureté maximale, est l'une des méthodes les plus utilisées pour produire ces alliages spéciaux. La deuxième gamme, basée sur la métallurgie des poudres, utilise une poudre préalliée dont la particule possède la composition moyenne du superalliage.

Dans ce cas, les pièces sont obtenues par compression uniaxiale ou isostatique à froid. Les comprimés subissent ensuite un frittage en phase solide, suivi d'un forgeage, pour atteindre la densité souhaitée grâce au phénomène de cicatrization des pores. La consolidation de la matrice métallique γ repose d'abord sur la dissolution des additions dans le réseau cubique du nickel, avec pour effet la distorsion du réseau et le durcissement de la matrice. Le traitement standard, qui comprend la mise en solution suivie d'un vieillissement, assure la consolidation finale par précipitation de composés intermétalliques cohérents dans la matrice métallique.

La capacité des alliages à base de nickel à résister au fluage est influencée par la sorte d'intermétalliques, notamment Ni_3Al (γ'), ainsi que leur dimension et de leur dispersion dans la matrice métallique. De surcroît, les phases secondaires telles que le carbure Cr_{23}C_6 et les carbures de type MeC , tels que TiC , WC ou $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$, ont également un impact positif sur la résistance à haute température d'alliage.

On peut donc retenir que l'objectif principal de toutes ces études est la maîtrise et la compréhension des divers paramètres qui gouvernent la formation de la structure d'un superalliage, dans le dessein d'accroître la résistance au fluage et la durabilité des composants.

Toutefois, lorsque la teneur en aluminium du superalliage est augmentée, le rapport γ/γ' devient un paramètre important lors de la consolidation par précipitation d'intermétalliques.

Il convient également de noter que, parmi les recherches sur les superalliages à base de nickel, quelques études ont été consacrées à l'importance des traitements thermomécaniques dans la fragmentation d'agrégats de composés durs, tels que les intermétalliques ou les carbures, dans le cadre de l'évolution de la structure.

Par conséquent, l'objectif de cette étude de recherche est d'analyser des particularités microstructurales du superalliage Udimet 720, intentionnellement enrichi en aluminium et produit par un frittage non conventionnel, suivi d'un forgeage et des traitements thermiques adéquats.

Dans ce cas précis, la formation d'une phase liquide transitoire (Al) à basse température, pourrait palier aux insuffisances dues au frittage des comprimés de mélanges de poudres pures. Ce qui confère à cette thèse intitulée « *Elaboration et caractérisation d'un superalliage à base de nickel* », toute l'originalité recherchée.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres, accompagné d'une conclusion synthétisant les principaux résultats et d'une bibliographie.

Le chapitre I a été consacré à l'analyse bibliographique portant sur les superalliages tant du point de vue compositions, transformations, et particulièrement les transformations et phases qui en résultant, que des traitements thermomécaniques et thermiques appliqués.

Dans le chapitre II, on retrouve une présentation des nouvelles compositions de superalliages et leurs techniques d'élaboration, particulièrement la fusion sous laitier électro conducteur et la refusion sous vide. L'obtention des superalliages via les procédés de métallurgie des poudres a été abordée. Ce chapitre a été achevé par la présentation de la problématique ayant servi de base au choix du frittage non conventionnel pour l'élaboration d'un superalliage de type Udimet 720.

La description des propriétés des poudres utilisées en tant que matières premières, ainsi que des méthodes de frittage et d'analyse du produit fini, ont été présentées dans le chapitre 3.

Le chapitre IV a été consacré aux résultats expérimentaux et à leur discussion. Parmi ces conclusions, on souligne l'importance de l'amélioration de la composition de l'alliage Udimet 720 à base d'aluminium, dans l'intensification du phénomène de durcissement par

précipitation de l'intermétallique complexe (Al, Ti)₃(Ni, Co). Les principaux résultats ont été résumés dans une conclusion finale.

PROBLEMATIQUE

Depuis plusieurs années, l'Algérie a abordé la question de l'innovation et de l'industrialisation dans le but de se positionner au même niveau que les pays en développement. Cependant, atteindre cet objectif, exige la mise sur pied d'une industrie mécanique, véritable fer de lance des constructions automobile, ferroviaire, navale, aéronautique et autres. Aussi, les unités de montage des turbines terrestres pour les sociétés Sonelgaz et Sonatrach se doivent, à l'avenir, et par soucis d'économie, d'élaborer localement leurs alliages spéciaux, plus spécialement leurs superalliages. Malgré la complexité des technologies d'élaboration la fabrication de composants spécifiques tels que les pales de turbine ou les disques de turbine exige une expertise approfondie dans le processus de production des superalliages et des alliages spéciaux.

Par conséquent, nous estimons qu'une étude de recherche approfondie sur la fabrication de ces alliages, qu'elle soit éloignée ou proche, serait extrêmement bénéfique pour l'industrie émergente en Algérie. C'est sous cet angle que le thème de cette thèse intitulée « Elaboration et caractérisation d'un superalliage à base de nickel » a été abordé.

L'élaboration d'un superalliage à base de nickel volontairement enrichi en aluminium, via les technologies de la métallurgie des poudres, basée sur un frittage non conventionnel, sera d'un apport certain dans la connaissance et la maîtrise des microstructures, issues du frittage et des traitements thermomécaniques et thermiques.

Chapitre I

I. Métallurgie des superalliages

Dans cette partie nous mettons au jour les principales phases entrant dans la composition des superalliages à base de Ni.

I.1 Matrice austénitique γ

Il s'agit d'une solution solide dont la structure de son réseau est cubique à faces centrées A1 (fig I.1). En fonction de sa composition, les paramètres de maille peuvent varier de $a\gamma=3,523 \text{ \AA}$ pour le nickel pur [1], [2] à $a\gamma=3,61 \text{ \AA}$ pour la solution solide de l'alliage U720 [2].

Cependant, ce dernier est déformé en remplaçant le nickel par d'autres éléments métalliques tels que Fe, Cr, Mo et Al [3].

Les paramètres de maille "moyens" sont déterminés par la substitution des atomes de nickel par ceux d'autres éléments constitutifs de l'alliage. L'écart entre les rayons atomiques provoque une distorsion du réseau, cela contribue à renforcer la solution solide. La structure microscopique des superalliages à base de nickel repose sur cette matrice γ .

Avant de discuter de la microstructure des alliages examinés, nous allons aborder la métallurgie physique de l'alliage U720 en mettant en relation les éléments qui le composent avec les différentes phases présentes. Par la suite, l'impact d'une forte concentration d'aluminium dans cet alliage sera analysé.

En règle générale, la diminution de la taille des grains de la matrice conduit à une amélioration des caractéristiques mécaniques des alliages à base de nickel. Par exemple, des études ont démontré que l'alliage 720 ou 720Li soit précipité ou non, ses propriétés mécaniques suivent la relation de Hall et Petch [4]. Il est donc essentiel de surveiller la taille des grains de ces alliages afin d'ajuster cette première dimension de la microstructure aux caractéristiques souhaitées.

Pour les superalliages, la matrice est renforcée soit par la précipitation de phases de renforcement, soit par la précipitation de carbures.

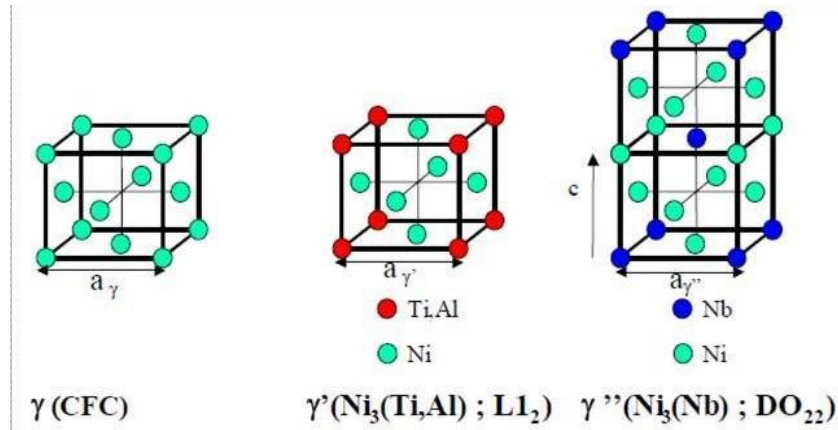


Figure I.1 Mailles cristallines des phases γ , γ' et γ''

I.2 Précipités γ'

La phase cristallographique de structure cubique simple, connue sous le type L_{12} (fig. 1.2), présente un paramètre de maille $a_{\gamma'}$ de 3,59 (+/-0,2) Å. Elle expose une composition chimique de type A_3B dans laquelle A est principalement du nickel et B est composé d'Al, Ti et Nb [4]. Les éléments titane et aluminium jouent un rôle déterminant dans la structure et la stabilité du précipité, tandis que le niobium, présent dans ces phases, se substitue à l'aluminium. Par ailleurs, la composition de cette phase sera grandement affectée par celle de l'alliage. Sa formule chimique moyenne est $\text{Ni}_3(\text{Al, Ti})$ [5].

C'est une phase stable et cohérente avec la matrice, dont la divergence paramétrique avec la réduction de celle-ci est due à la proximité des valeurs des paramètres de maille γ et γ' . Cependant, en fonction de la composition de l'alliage, de la nature du précipité et du traitement thermomécanique subi par l'alliage, cette variation peut s'étendre de 0,3% à 1% [5].

Dans l'alliage 720, cette phase se forme par précipitation à une température d'environ 650°C (cette valeur dépend de la composition spécifique de l'alliage). Elle émerge de la solution solide sous une forme sphérique ou cubique, en raison de l'arrangement chimique des éléments respectant les relations d'épitaxie suivantes [6]:

$$(111)_{\gamma'} // (111)_{\gamma}$$

$$[-110]_{\gamma'} // [-110]_{\gamma}$$

Les paramètres du traitement thermique (thermomécanique) auront une importance capitale dans la création des formes, des tailles et des dimensions de ces précipités [6]. Les paramètres du traitement thermique (thermomécanique) joueront

un rôle crucial dans la formation des morphologies, des quantités et des dimensions de ces précipités [7]. Dans des conditions de précipitation normées pour l'alliage U720, les précipités prennent généralement une forme sphérique.

Enfin, ces précipités sont qualifiés de durcissant car ils contribuent à l'amélioration des caractéristiques mécaniques des alliages. Toutefois, leur contribution au renforcement structural global ne dépasse pas 10 à 20 % [8, 9]. Le principal mécanisme de durcissement associé à ces précipités se rapporte à la formation de paroi d'antiphase est causée par le passage de déplacements partielles et les modifications de cohérence entre la matrice et les précipité [10-12]. Certains superalliages sont renforcés exclusivement par cette phase [13].

I.2.1 Précipités γ''

Cette phase présente une structure cristallographique d'ordre DO22 centrée quadratique (fig. I.2) avec des paramètres de maille : $a_{\gamma''}=3,59 \text{ \AA}$ et $c_{\gamma''}=7,40 \text{ \AA}$. La formule chimique générale, Ni_3Nb , peut varier en fonction du remplacement du Nb par du Ti, Ta ou Al, qui ont une solubilité supérieure dans γ'' comparativement à γ [13, 14]. Sa présence dans les alliages 720 et 625+ résulte d'une forte concentration en Nb.

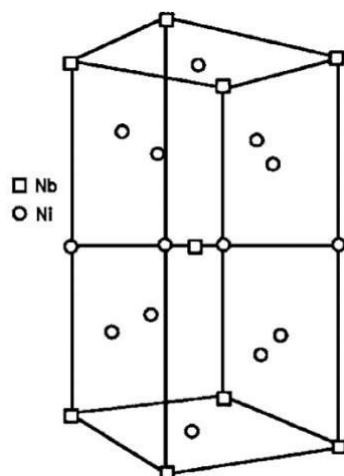


Figure I.2 La maille unitaire du précipité γ'' que l'on trouve dans les superalliages Fer-Nickel tels que l' IN718 et l' IN706

C'est une phase métastable, organisée et semi-cohérente qui montre une désorientation cristallographique significative par rapport à l'alignement de la matrice selon l'axe c. En raison des variations de paramètres le long des axes a et c, la phase γ'' émerge de la solution solide par un processus de réarrangement chimique, se présentant sous la forme de disques minces d'un

diamètre moyen de 60 nm et d'une épaisseur variant entre 5 et 15 nm (fig. I.3) [14]. Tout comme pour γ' , la morphologie, la taille et le taux de précipitations sont influencés par les paramètres du traitement thermique [15].

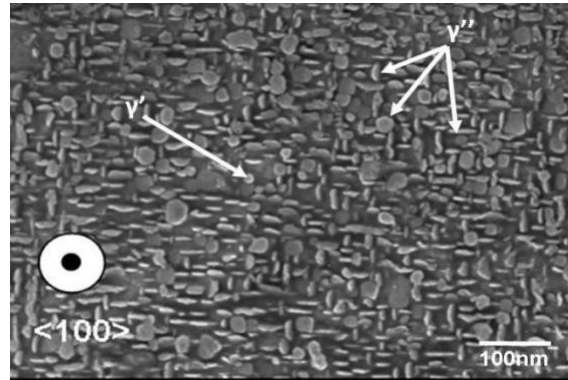


Figure I.3 Micrographie obtenue sur MEB-FEG mettant en lumière la morphologie et la distribution des phases de durcissement γ' et γ'' dans l'alliage 720 [15]

Au sein des conditions de précipitation habituelles pour l'alliage 718, sa part volumique s'élève à 10 % à 15 % (selon la proportion en fonction des autres phases) [16]. Par ailleurs, tout comme γ' , la progression des précipitations γ'' suit les relations d'orientation suivantes [17]:

$$\begin{aligned} (111)_{\gamma} // (112)_{\gamma''} \\ [-110]_{\gamma} // [-110]_{\gamma''} \\ \{001\}_{\gamma} // (001)_{\gamma''}; <100>_{\gamma} // [100]_{\gamma''} \end{aligned}$$

En raison de la structure des précipitations, on observe trois catégories ou variantes de phase γ' [17]. La figure I.3 présente une micrographie MEB-FEG qui met en lumière toutes ces trois variantes lenticulaires.

Cette phase joue un rôle crucial dans la stabilité mécanique des alliages 720. En effet, sa présence simultanée avec la phase γ' dans le film 720 ou isolément dans d'autres superalliages à base de nickel, par exemple l'alliage 625+ est la principale façon de durcir ces alliages (~80-95%) [18]. Le durcissement provoqué par ces précipitations est lié à la manière dont les précipités traversent les dislocations (cisaillement ou contournement) et à la formation des parois d'antiphases qui en découlent, tout comme une déformation de cohérence [19, 20].

La phase γ' , en tant que composé intermétallique isolé, reste stable jusqu'à des températures extrêmement hautes. Cependant, une fois précipitée dans la matrice γ , il est nécessaire de revoir sa stabilité à haute température. Effectivement, à température élevée, les mécanismes garantissant la cohérence du précipité et ceux qui le modifient et le dissocient sont

en concurrence. Des facteurs métallurgiques locaux comme l'écrouissage peuvent favoriser certains de ces processus.

L'impact de la discussion sur la stabilité énergétique de longue durée de la phase γ' est renforcé par l'apparition sur le marché d'un alliage basé sur l'alliage 720, ayant des propriétés similaires et résistant jusqu'à 700°C, qui ne précipite pas de γ'' .

Certains chercheurs dans les superalliages à base de Ni [21] ont révélé une structure de co-précipitation totalement inédite dans l'alliage 718. Effectivement, ils démontrent clairement que lorsque le ratio des éléments durcissants (Ti+Al)/Nb (% at.) est compris entre 0,9 et 1, des procédures thermiques particulières aboutissent à la précipitation des phases de durcissement qui se produisent dans une structure cristalline connue sous le nom de cubique compact.

Cette structure compact découle de la germination de la phase γ'' autour de la six faces d'un germe γ' . Même si cette structure de précipitation produit des caractéristiques mécaniques légèrement inférieures à celle de l'alliage traditionnel, il a été démontré qu'elle présente une stabilité notable en haut T (c).

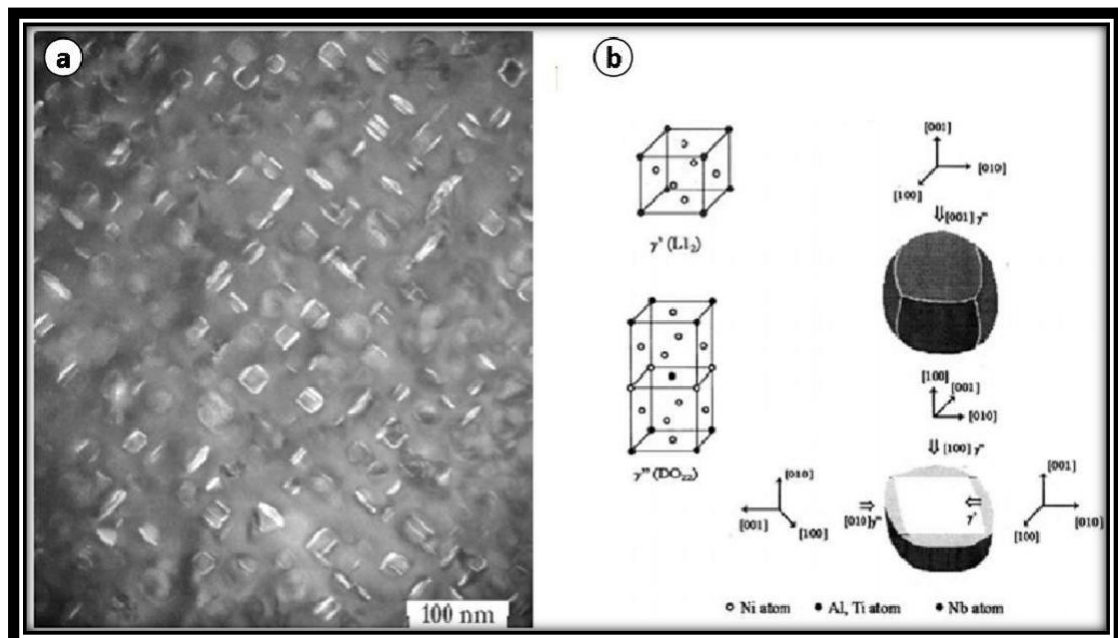


Figure I.4 (a)- Morphologie de la co-précipitation $\gamma'' + \gamma'$
(b)-Schématisation de la morphologie compact [22]

En réalité, la répartition des atomes d'aluminium et de titane, qui est cruciale pour le processus de précipitation et de croissance de la phase γ' , est impactée par la présence de la phase γ'' entourant le précipité γ' . La phase γ'' est généralement perçue comme un obstacle à la diffusion, ralentissant ainsi la croissance ou la dissolution de cette configuration dense.

I.3 Phase δ

La phase ordonnée δ exhibe une structure orthorhombique de type DO₁₉, avec les paramètres de maille suivants : $a\delta=5,14 \text{ \AA}$, $b\delta=4,23 \text{ \AA}$ et $c\delta=4,53 \text{ \AA}$. Cela la rend partiellement cohérente ou incohérente avec la matrice γ [23]. Sa composition chimique dans son ensemble est similaire à celle de la phase γ (Ni_3Nb), dont la forme est stable.

On a suggéré deux processus pour le développement de la phase δ . Le premier mécanisme repose sur la germination de cette étape en organisant géométriquement la séquence d'empilement de γ'' . Selon plusieurs auteurs [23-25] ce problème d'empilement est attribué au « cisaillement de γ » suite à une dislocation partielle du type $a/6\langle 1-21 \rangle$. Ces erreurs se produisent pendant le vieillissement thermomécanique de l'alliage, ou tout au long du processus d'élaboration avant son application (par exemple, lors d'un écrouissage).

Des spécialistes dans ce domaine [26] ont récemment dévoilé le second mécanisme, qui repose sur des observations en MET de haute résolution. Ils ont ensuite démontré que la phase δ pouvait précipiter directement depuis la matrice grâce à une organisation sans nécessité d'une structure métastable γ , ce qui souligne le rôle crucial des diversités compositionnelles dans le matériau. Ces deux processus de formation se complètent mutuellement. Cependant, les conditions de traitement thermique et thermomécaniques sont favorables à l'un et à l'autre.

On peut observer cette phase dans les alliages de base. Il peut être décrit de deux manières : une manière aciculaire (fig. I.5 -c), et une manière globulaire en galets (fig. I.5 a-b). La morphologie aciculaire se développe principalement aux jointures de grains, puis s'étend à l'intérieur du grain sous la forme d'aiguilles suivant les plans denses de la matrice $\{111\}$. Elle a également la capacité de germer aux interstices des grains, en fauchant la phase γ' à l'intérieur du grain [27, 28]. Voici les liens directeurs entre la matrice et ce type de phase δ [29] :

$$\begin{aligned} (111)_\gamma // (010)_\delta \\ [-110]_\gamma // [100]_\delta \end{aligned}$$

La structure universelle se forme principalement au niveau des joints de grains en raison des différences chimiques présentes au milieu du grain et les joints eux-mêmes.

Une autre source de cette forme est la fragmentation des aiguilles qui avaient été précipitées auparavant lors d'opérations thermomécaniques.

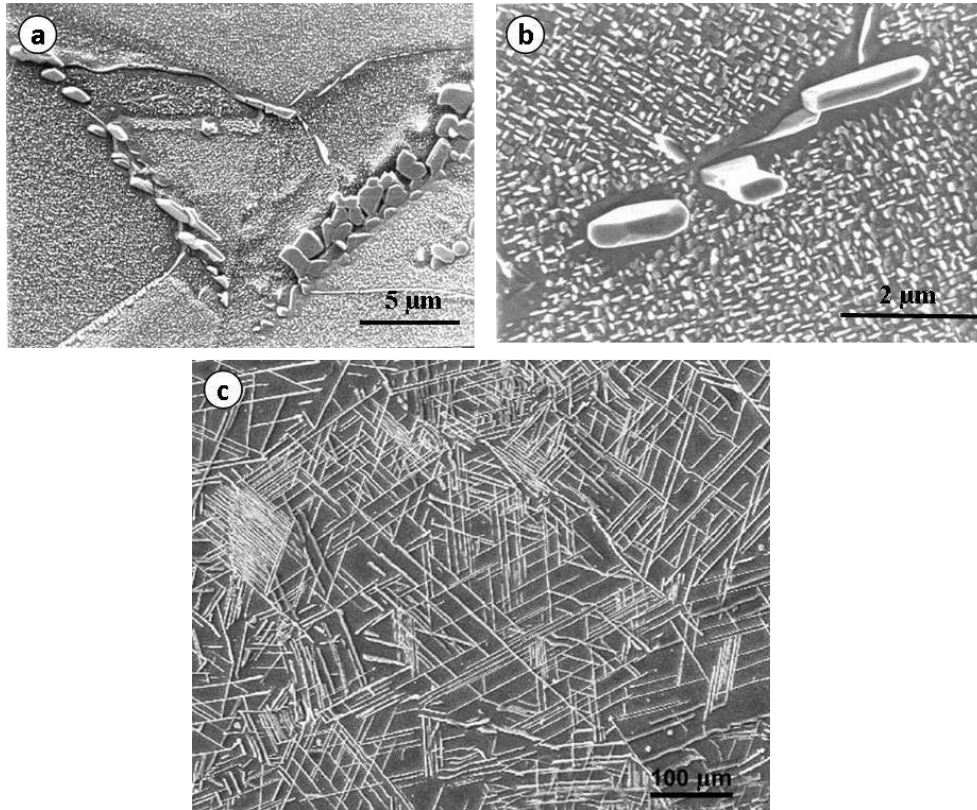


Figure I.5 (a) - Phase δ précipitée aux joints de grains ; (b) - Phase δ globulaire et appauvrissement du durcissement structural ; (c) - Phase δ sous forme d'aiguilles

En théorie, deux groupes de morphologies sont identifiées en fonction de la chaleur de formation : Pendant les périodes de surchauffe (900°C - $T_{\text{solvus}} \delta$), nous évoquons la phase δ_{ht} (haute température) qui se distingue par une structure principalement globulaire. Par contre, lors du vieillissement du matériau (températures variant entre 600 et 900°C), nous évoquerons la phase δ_{bt} (basse température) qui se manifeste par une structure principalement aciculaire [30, 31].

La phase δ subit une hausse au détriment de la phase γ' (fig. I.5 -b), qui se convertit en Nb pour sa formation. La délimitation de cette zone est déterminée par le fondement et la chaleur de précipitation de la phase [31]. Elle réduit les propriétés mécaniques locales du matériau en diminuant localement le pourcentage volumique de la phase γ' . En outre, sa présence pourrait influencer la résistance à la dégradation et à la dégradation sous contrainte de l'alliage [32].

Finalement, sous sa forme aciculaire, elle est considérée comme défavorable pour la résistance de l'alliage en provoquant une propagation de fissure [33]. Toutefois, en quantité réduite et discontinue précipitée aux joints de grains, cette étape permet de réguler la dimension d'un attachement mécanique des joints de grain peut conduire à un raffinement du grain dans cet alliage, ce qui pourrait potentiellement améliorer ses propriétés de fluage.

Dans le processus de conception et de fabrication des caractéristiques de fluage de cet alliage. Dans l'élaboration et la production de nombreuses pièces destinées au domaine nucléaire ou aéronautique, ces derniers attributs de la phase δ sont pris en considération pour maximiser les morphologies et les dimensions du grain [35].

I.4 Phase η

La phase η présente au dispositif cristallographique hexagonale ordonnée de type DO24. Sa composition chimique est Ni_3Ti . Elle se développe habituellement lors du vieillissement prolongé dans des alliages où le rapport Ti/Al est de manière significative, ou en raison de la solidification dans des alliages contenant des zones de ségrégation où ce taux est également considérable [36].

Sur les interfaces de grains fortement désorientées, l'initiation de la phase η se produit, suivie par sa propagation sous forme d'aiguilles en direction du coeur du grain ou le long des joints de grains [37]. La forme globulaire ne développe aucune liaison épitaxiale spécifique avec la matrice, alors que la forme aciculaire se forme selon les relations d'orientation mentionnées ci-dessous en lien avec la matrice.

$$\begin{aligned} (111)_\gamma // (0001)_\eta \\ \langle 1-10 \rangle_\gamma // \langle 11-20 \rangle_\eta \end{aligned}$$

Il précipite et se développe au détriment des phases γ'' et γ' , ce qui diminue les caractéristiques mécaniques de l'alliage. En outre, on la considère comme un endroit privilégié pour le début de fissures à haute température. Finalement, le Cr et le Mo présentant une solubilité limitée lors de cette phase seront repoussés vers la matrice et contribueront à enrichir les zones situées aux alentours de la phase η [38, 39]. Selon la composition chimique locale, souvent, une co-précipitation de composants structurellement compactes telles que les phases αCr ou σ peut également causer des problèmes à la résistance mécanique (fig. I.6).

La phase η ne précipite pas dans les alliages 720 contemporains. Toutefois, elle a la capacité de se constituer en plusieurs autres alliages, comme l'alliage 720Li.

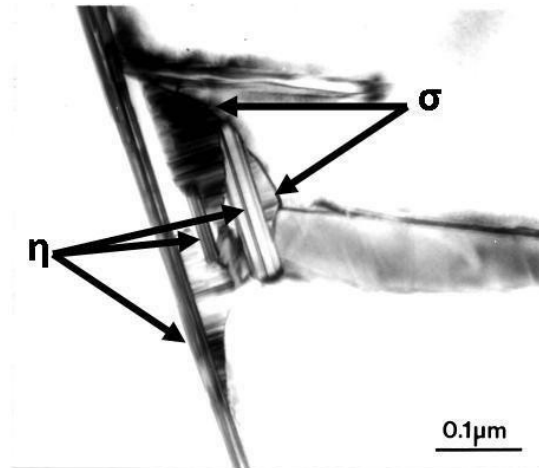


Figure I.6 Co-précipitation de la phase σ et η dans l'alliage 725 [39]

I.5 Phase α Cr et phase σ

La phase α Cr est une structure cristalline cubique dense dotée de faces centrées de manière topologique. Elle est riche en chrome et se manifeste lors de ségrégations intenses causées par la consolidation ou les processus de durabilité prolongée peuvent entraîner une modification de la composition locale de la matrice grâce à l'apparition des phases δ , γ' , γ'' , η . [40]. Elle s'accélère donc au niveau de ces phases où le Cr et le Mo présentent une minime solidité. Selon la composition locale de l'alliage, cette phase peut présenter une instabilité ou jouer le rôle de noyau pour l'évolution de la phase σ . La phase σ est également compact du point de vue topologique. Dans une structure cristallographique quadratique D8b, les paramètres des mailles sont $a=8,88 \text{ \AA}$ et $c=4,60 \text{ \AA}$. Cette phase présente une cohérence semi-ou non cohérente avec la matrice. Sa composition chimique peut varier, mais elle est caractérisée par $(\text{Cr}, \text{Mo})_x(\text{Ni}, \text{Co})_y$, où x et y peuvent se situer entre un et sept et où $x>y$ [41].

Les liens de direction liant la phase σ et la matrice ont été établies de la manière suivante[42] :

$$(111)_{\gamma} // (001)_{\sigma} ; [011]_{\gamma} // [110]_{\sigma}$$

Cette phase vulnérable affecte négativement la résistance mécanique à des températures élevées [42]. On a également observé que le contact entre la phase σ et la matrice constituait un endroit favorable pour une défaillance par fluage à énergie thermique élevée.

De plus, en retirant la matrice γ de Cr, elle restreint le processus de durcissement par solution solide [43]. Finalement, pendant la fabrication des superalliages, une quantité excessive de cette phase dans les lingots entravera le processus de forgeage. Une homogénéisation adéquate et un vieillissement approprié en fonction de la composition chimique contribuent à réduire l'existence de ces phases.

I.5.1 Phase de Laves

Typiquement, une phase de laves se manifeste lors du processus de solidification ou durant une période de vieillissement prolongée [44, 45]. Il s'agit d'une structure cristallographique hexagonale d'un type C14 (parfois de type C15) avec une formule générale $(Cr, Fe, Ni)_2(Si, Ti, Nb, Mo)$. Il est possible d'éviter cette phase si, par exemple, les concentrations en Si et en Nb sont faibles [45]. L'établissement de ces phases nuit aux caractéristiques du matériau, car il est intrinsèquement vulnérable, prive le matériau d'éléments d'alliage solidifiant et offre également une interface délicate avec la matrice. Ainsi, elle est un endroit privilégié pour le début et la progression des fissures [46]. Toutefois, en maîtrisant les méthodes d'élaboration et d'homogénéisation, on peut réduire la formation de ces phases.

I.5.2 Carbures et Carbonitrides

Les alliages analysés, qui contiennent environ 0,03% de C, sont parsemés de carbures intra ou intergranulaires. On distingue les carbures primaires et les carbures secondaires en se basant sur leur structure géométrique. Que les carbures soient de nature primaire ou secondaire, la fonction des superalliages est complexe. Ils sont de forme globulaire et se trouvent aux joints de grain, contribuant activement au blocage des interfaces, entravent la croissance des grains et peuvent augmenter la résistance en fluage en retardant le mouvement entre les granules [48].

Toutefois, une présence importante de ces substances a été considérée comme nuisible pour le matériau, comme en témoignent les recherches menées par certains chercheurs. [49, 50].

Leurs recherches démontrent qu'un film presque continu de carbures génère une route privilégiée pour la fissuration, particulièrement selon les joints de grains. D'autres recherches ont aussi révélé l'influence défavorable des carbures intergranulaires et subsurfaces sur la résistance à la dégradation sous contrainte de l'alliage 718 [51, 52]. L'oxydation de ces carbures provoquerait des limitations de croissance significatives à la liaison entre les carbures et la matrice, susceptibles de déclencher une fissure dans la matrice.

- **Carbures et carbonitrides primaires**

Au cours de la solidification, les carbures primaires se forment et coulent non seulement à partir des agglomérations interdendritiques accentuées par les indices de distribution des éléments d'alliage, mais aussi en raison des interactions entre le creuset et le lingot. [53, 54]. De forme cubique (B1), ils présentent une grande stabilité (jusqu'à 1250°C) et sont généralement insensibles aux traitements thermiques subis par l'alliage suite à son processus de fabrication [55]. L'indication MX (M = Ti, Nb, Mo, etc.) signale que la structure de ces phases est sphérique lorsque le taux de carbone est faible en azote, tandis qu'elle tend à devenir plus anguleuse quand sa concentration en azote augmente. Il est courant de faire la distinction entre les carbures de Nb et les carbonitrides de Ti et Nb. Selon Gao et ses collègues [56], ils ont souligné le lien entre la préférence pour les carbures NbC et la matrice austénitique γ suivante :

$$(001)_{\gamma} // (001)_{\text{NbC}} [020]_{\gamma} // [220]_{\text{NbC}}$$

- **Carbures secondaire**

Avec certains procédés thermiques, des carbures dits secondaires de formule M_6C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ peuvent précipiter [57]. Selon la composition de l'alliage, en particulier sa teneur en Mo, W et Cr, il est possible d'encourager la production de ces carbures. Leur concentration en Ni, Nb, Mo et Cr est souvent associée à une diminution significative de la matrice environnante en composants d'alliage comme le Cr et le Nb (par exemple pour l'alliage U720) [58]. Ils peuvent précipiter dans les joints de particules, dans les joints de macles ou dans la matrice et ont habituellement une forme globulaire. Une structure appelée « feuillets de carbures » de type $M_{23}C_6$, a été mise en exergue [59].

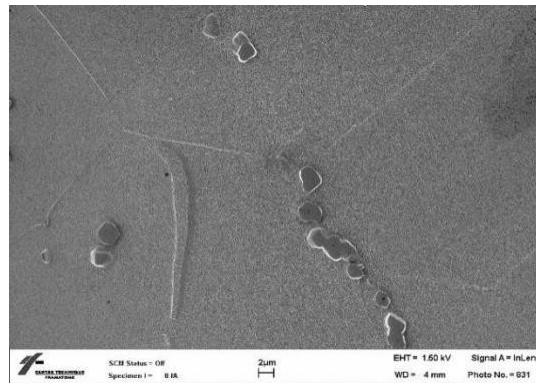


Figure I.7 Alignement de carbures primaires selon les joints de grains [58]. On retrouve fréquemment des phases de type M_6C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ dans les alliages 625 et 720, mais il est peu courant de voir ces phases précipiter dans U720

I.6 L'importance de l'aluminium et des composants réfractaires dans les alliages base Ni à durcissement structural

Il est nécessaire d'ajuster la composition chimique de ces alliages afin qu'ils répondent non seulement aux exigences en matière de microstructure mentionnées précédemment, mais aussi en matière de propriétés. Dans ce cas, les composants résistants sont des composants chimiques essentiels dans le domaine des superalliages, car ils jouent un rôle crucial dans la stabilité mécanique des superalliages soumis à des températures élevées et basses.

Leur premier rôle dans le comportement de ces alliages réside dans l'amélioration de la matrice par une solution solide. Conformément au tableau I.1, le volume de ces atomes substituant les atomes de Ni entraîne une modification de la maille cubique à faces centrées de la matrice. Le renforcement en solution solide ne résulte pas exclusivement de l'effet stérique, il est également nécessaire de considérer le degré d'oxydation (valence).

	Ni	Nb	Al	Ti	Cr	Mo
Masse volumique g/cm ³	8,9	8,4	2,69	4,51	7,51	10,2
Rayon atomique pm	162	208	182	200	185	201
Limite de solubilité %atm à la température de solubilité maximale	-	14	21	15	50	27
Température de la solubilité maximale °C	-	1270	1385	1287	1345	1315

Tableau I.1. Certaines caractéristiques physiques du nickel et des composants métalliques substitués dans la structure cubique à faces centrées du nickel [59].

La figure I.8 illustre l'évolution du paramètre de la maille de nickel (γ), suite à la

présence d'un élément d'alliage en solution. Des atomes comme le Nb, le Mo... modifient rapidement ce paramètre et peuvent être plus ou moins solubles, tandis que le Co ne fait qu'une modeste évolution par rapport aux volumes en solution qu'il est capable d'atteindre. Pour illustrer cette figure, on peut mentionner les recherches menées par GUO et son équipe [60] qui ont expliqué que dans un alliage Ni-20Cr, le paramètre de maille de la matrice subissait des changements de 0,3563nm en présence d'0% pds de Nb à 0,3571nm en présence de 2,46% pds de Nb.

Cette augmentation du paramètre se manifeste par une hausse d'environ 44 MPa d'élasticité, sur un total de 750 MPa.

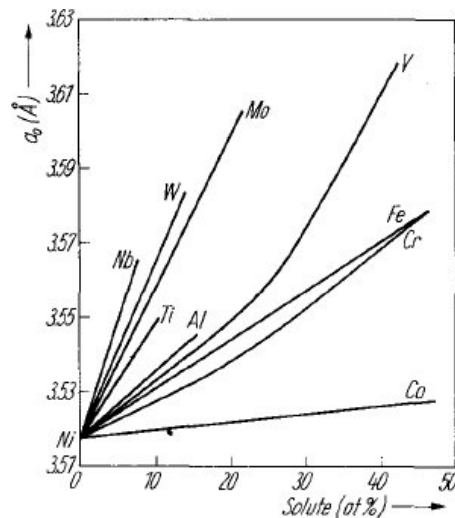


Figure I.8 Variation du paramètre de maille de la structure austénitique du nickel en relation avec la solubilité de divers éléments d'alliage [60]

L'importance des éléments résistants englobe également d'autres attributs. Par exemple, la figure I.9 met en évidence les zones de concentration du Ti et du Nb qui confèrent aux superalliages à base de Ni leurs propriétés mécaniques et environnementales les plus séduisantes, ainsi que les zones où des processus de dégradabilité pourraient réduire leur durée de vie.

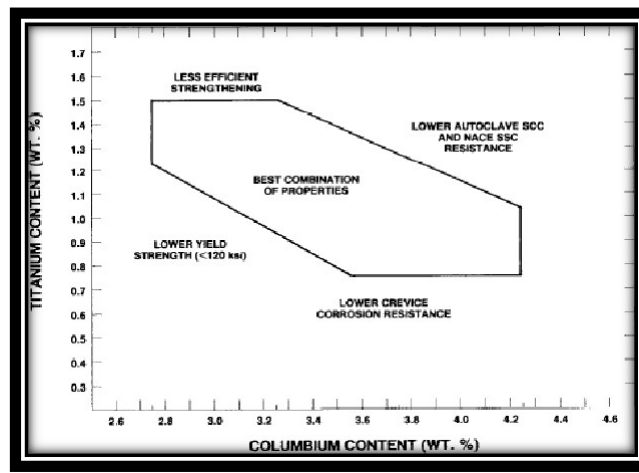


Figure I.9 Effet du titane et du niobium sur les caractéristiques des superalliages

Le diagramme a été élaboré à partir d'échantillons d'alliages expérimentaux qui ont été mis en solution puis vieillis, et qui ont une composition de base donnée. La composition chimique de l'alliage est la suivante : 0,015% de carbone, 59-63% de nickel, 19% de chrome, 0,25% d'aluminium, 9% de molybdène, le reste étant du fer (% en poids) [61].

Dans cette partie, nous aborderons la fonction des composants contribuant au durcissement structural des superalliages, à savoir l'aluminium, le titane et le niobium, en se basant sur leurs quantités et/ou rapports Al/Ti (% at). et (Al+Ti)/Ni (% at).

I.6.1 Rôle du Niobium

Le Niobium est un élément résistant, principalement employé dans les superalliages (fig. I.10) [62]. L'effet de l'addition de niobium sur l'élasticité de la solution solide (état hypereffort) est peu significatif pour les deux alliages 720. Par contre, une fois un seuil de composition atteint et suite à un processus de vieillissement effectué, l'impact de la proportion volumique de la phase précipitée devient notable.

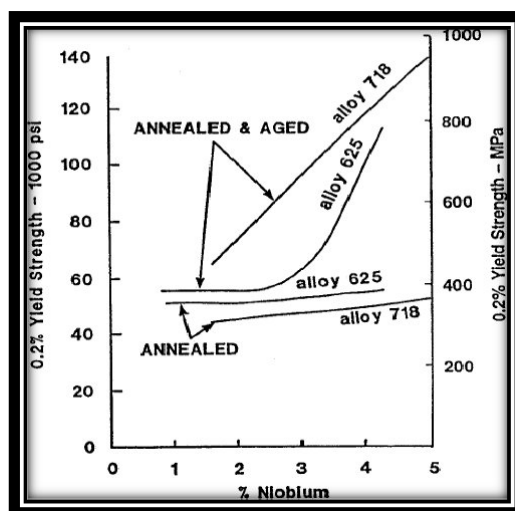


Figure I.10 Effet de la teneur en %pds de Nb sur la limite élastique de deux superalliages dans deux états microstructuraux : remis en solution et remis en solution puis vieillis [62]

- **Effets du Niobium sur la microstructure**

Tableau I.2 illustre la quantité de Nb dans les phases précipitées dans l'alliage 720, suite à un vieillissement de 8 heures à 760°C [64]. La distribution du niobium à travers les différentes étapes met en lumière la complexité de la microstructure de l'alliage, en particulier ses caractéristiques métallurgiques spécifiques. (solvus, caractéristiques de maille, caractéristiques mécaniques, stabilité thermique).

Phase	Nb %atm	Al %atm	Ti %atm	Fe %atm	Cr %atm	Mo%atm	Si %atm
γ	1,97	0,74	0,52	23,8	22,0	2,41	0,64
γ'	10,2	8,00	9,40	2,15	0,5	0,49	0,35
γ''	25,1	0,44	4,92	0,86	0,76	1,05	0,01
δ	20,4	0,8	3,00	5,30	3,4	2,2	0,1
Laves	18,8	0,10	0,6	15	15,3	10,2	4,5
MC*	14,6	0,1	80	0,9	1,90	0,50	1,90

* Certains carbures contiennent de l'azote en solution dans la phase d'insertion.
Certains ont un élément métallique jusqu'à 84%atm de Nb.

Tableau I.2. La composition en éléments d'alliage des diverses phases contenant du niobium dans l'alliage 718 après un traitement de vieillissement de 8 heures à 760°C [64].

- **Effets du Niobium sur la précipitation des phases durcissantes**

La proportion volumique de la phase γ' est fondamentalement liée à la fraction massique du Nb présent dans l'alliage. Si le taux de Nb dans l'alliage est trop faible, seuls la phase γ' et la solution solide peuvent assurer le durcissement structural. De plus, Sims et ses collaborateurs [65] démontrent que pour les alliages à base de Ni, une quantité minimale de Nb, située entre 3% et 3,5%pds est requise pour la formation de ces précipitations.

D'autre part, même si le Nb n'intervient pas directement dans la précipitation de la phase γ' , sa présence pourrait favoriser l'augmentation de sa proportion et améliorer sa stabilité. Guo et ses collaborateurs [66] démontrent que la présence de Nb dans la matrice austénitique γ diminue la solubilité des espèces Ti et Al, ce qui les pousse préférentiellement à se précipiter sous forme γ' . Il convient également de souligner que le Nb va aussi accroître la différence paramétrique entre γ' et la matrice, ce qui renforcera le rôle de cette phase [67].

Dans leur recherche sur la phase γ' , des chercheurs [68] démontrent également l'impact de la teneur en Nb sur sa stabilité, notamment par des changements dans sa température solvus. La figure I.11 illustre clairement l'impact du Nb sur la résistance à la déformation plastique.

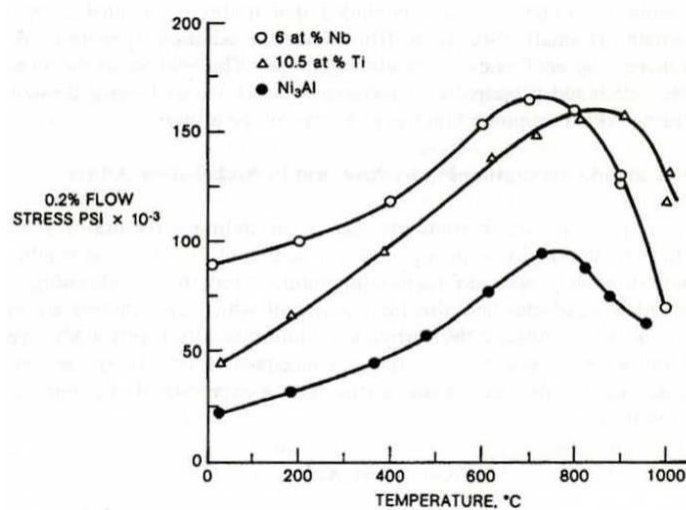


Figure I.11 Effet du Nb et du Ti sur la résistance à la déformation plastique de γ' [69]

- **Effets du Niobium sur la stabilité des carbures**

Comme indiqué auparavant, les carbures jouaient un rôle important dans la composition des alliages de base. Ils contribuent à la régulation de la taille des grains lors des opérations de forgeage et de procédés thermiques. Habituellement, ces carbures ou carbonitrides contiennent une forte teneur en Ti et se combinent avec le Nb. Ce Nb assure la stabilité des carbures primaires, en retardant leur transformation en carbure secondaire [70, 71]. Cela permet une maîtrise efficace de la dimension du grain si les carbures sont utilisés dans cette optique.

- **Effets indésirables du Nb sur la microstructure**

Une trop grande quantité de Nb pourrait entraver le renforcement structurel des superalliages à base de Ni et influencer leur réaction dans les environnements corrosifs. En réalité, des concentrations excessives de niobium favorisent la formation des phases de Laves, ainsi que de la phase δ et de la phase η dans certains alliages. Ceci entraîne une perte des éléments d'alliage essentiels de la matrice, ce qui diminue les propriétés et la durabilité du matériau [72, 73].

Finalement, l'un des impacts d'une concentration élevée en niobium est la sensibilité de la température de solution des phases riches en niobium. Par exemple, Coste [74] met en évidence une augmentation significative de la température du solvus dans la phase δ en relation avec la quantité de Nb. Ainsi, pour obtenir une microstructure uniforme, il est essentiel d'ajuster les procédés énergétiques et les transformations à chaud effectués sur le solvus des phases concernées en fonction de la teneur en Nb de l'alliage.

- **Effets du Niobium sur le comportement à l'oxydation**

Bien que la matière ait subi des traitements thermiques homogènes lors de son élaboration et de sa transformation, les recherches de [75, 76] ont souligné une sélectivité du Nb aux joints de grain. Il a été démontré par un expert que la quantité en Nb autour des joints de grain est quatre fois plus élevée que celle au centre du grain, ce qui indique une précipitation des phases contenant le plus de Nb aux alentours de ces derniers.

Dans les phases riches en Nb, il est considéré comme responsable de la fissuration intergranulaire, soutenue par l'oxydation à haute température (500-700°C) du mélange 720. Effectivement, les carbures NbC et d'autres composants contenant du Nb dans les joints de grains vont se décomposer ou se réoxyder pour créer un film d'oxyde délicat de type Nb₂O₅, responsable de la formation de fissures est favorisée par l'interaction des contraintes mécaniques [77].

I.6.2 Rôle des éléments Al et Ti

Pour les alliages à base de Ni à durcissement structurel, le couple Al-Ti est largement examiné [78-84]. Dès l'élaboration des alliages de durcissement structurel contenant du Nb, un chercheur a montré leur influence sur l'amélioration des caractéristiques mécaniques [84]. La figure I.12 et le Tableau I.3 soulignent l'importance de contrôler leur concentration pour les caractéristiques mécaniques de l'alliage 720 à température ambiante. Par exemple, si une hausse du couple Al+Ti conduit à une augmentation de la résistance mécanique, un couple trop fort tend à diminuer la ductilité du composant.

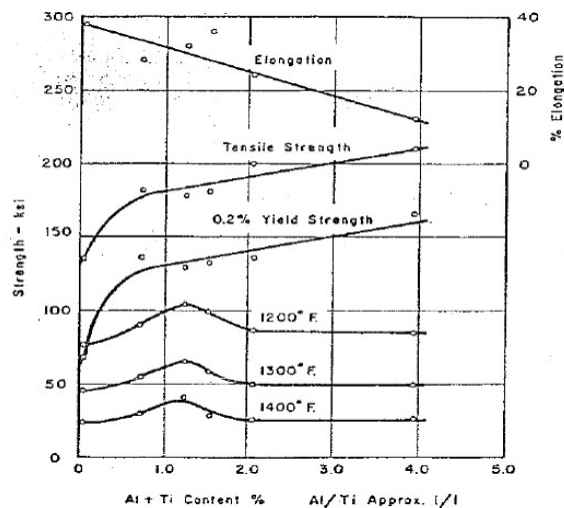


Figure I.12 L'impact de la concentration en Al+Ti sur les caractéristiques mécaniques en traction d'un superalliage de composition 53Ni, 21Cr, Bal.Fe, 4Nb, 2Mo(%pds) après remise en solution et vieillissement [84]

	0,15%Al 0,65%Ti	0,15%Al 1,45%Ti	0,75%Al 0,65%Ti	0,75%Al 1,45%Ti
Rm (MPa)	1399	1516	1447	1503
Rp0,2% (MPa)	1141	1258	1110	1227
A _{rupture} %	39,0	24,0	27,0	9,5

Tableau I.3. Effets d'Al et Ti sur les propriétés mécaniques en traction d'un superalliage 720 avec 5%pds de Nb après remise en solution et vieillissement [84].

- **Effets de Al et Ti sur la microstructure**

L'intérêt majeur de ce couple réside dans la création de la phase γ' , stable et durcissante, avec l'aluminium (Al) comme composant principal et le titane (Ti), comme composant supplémentaire (fig. I.11). Cependant, Al et Ti contribuent également à la stabilité du durcissement total en influençant les précipitations γ' ainsi que les précipitations γ'' [85, 86]. C'est la raison pour laquelle de nombreuses recherches ont été menées au cours des trente dernières années, dans le but d'accroître les températures d'utilisation de ces alliages ou d'étendre leur longévité aux conditions actuelles [87].

Avant les travaux de certains chercheurs [88, 89] les études ont déjà démontré que le rapport (Al+Ti)/Nb (% at.) influence l'évolution des précipités, la formation de la structure compact $\gamma' + \gamma''$ et la stabilité des propriétés lors du vieillissement.

- **Effets de Al et Ti sur le comportement à l'oxydation**

L'ajout de Ti vise essentiellement à optimiser les caractéristiques mécaniques, l'ajout d'Al dans les superalliages base Ni vise aussi à préserver ou intensifier la résistance de ces alliages face à la corrosion sèche en créant une strate protectrice d'oxyde Al_2O_3 [90]. Dans l'industrie aéronautique ou aérospatiale, les superalliages constituant ce revêtement protecteur sont couramment employés à des températures élevées et sont optimisés pour renforcer les caractéristiques de l'oxyde (comme sa nature, sa vitesse de croissance et son adhésion). Les alliages à base de nickel doivent contenir une quantité suffisante d'aluminium pour permettre leur utilisation dans ces applications.

I.6.3 Rôle du Cr

De plus, il est important de maintenir ou d'augmenter l'endurance de ces alliages à la dégradation. Conformément à des spécialistes dans les superalliages à base de nickel [91], le Cr présent dans une matrice Ni-Fe a la capacité de diminuer les taux de déformation et d'endommagement lorsqu'il est soumis à une sollicitation de fluage (fig. I.13).

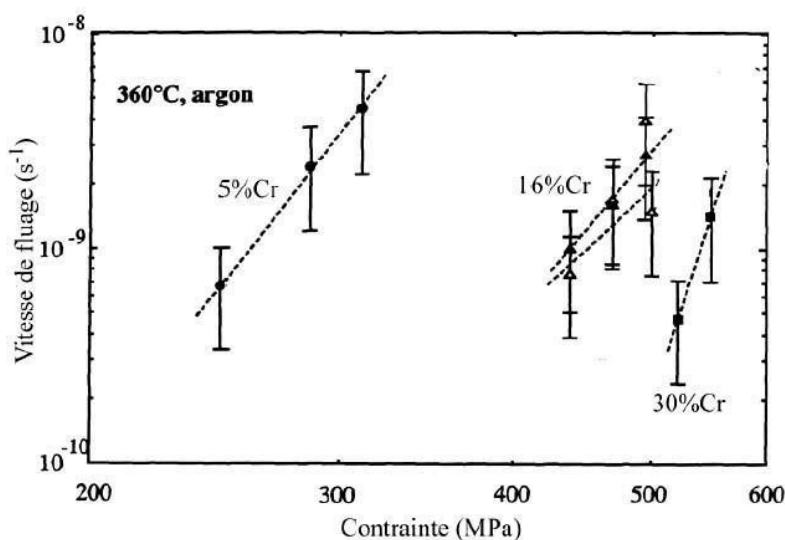


Figure I.13 Influence de la teneur en Cr sur la vitesse de fluage sous argon à 360°C dans une matrice Ni-Fe [91]

- **Impacts de l'addition de chrome sur la microstructure**

En dépit de ses caractéristiques, l'ajout du Cr dans un superalliage à base de nickel, exige une attention particulière. Effectivement, comme mentionné auparavant, l'addition du Cr dans l'alliage peut engendrer la création de phases secondaires, les situations de ce type sont souvent fragilisantes. Pendant les étapes de fabrication et de procédé thermique, les dissociations de chrome peuvent conduire à la formation de phases de type laves et de phases σ (ou α Cr), qui se distinguent par leur fragilité accrue. Les carbures comme le Cr_7C_3 ou le Cr_{23}C_6 peuvent également servir à ancrer les joints de grains et réduire ainsi le mouvement intergranulaire.

Pendant le processus de vieillissement en service, il se produit la coalescence de la phase γ' et/ou la précipitation de la phase δ , où le chrome est peu soluble, peuvent provoquer une surabondance en Cr et Ni dans les régions autour de ces précipitations. Ce renforcement peut, par conséquent engendrer la création des phases σ (ou αCr), altérant de ce fait les caractéristiques mécaniques et électrochimiques de l'alliage.

Par ailleurs, le Cr est reconnu pour diminuer la différence paramétrique entre les précipités durcissants γ'/γ'' et la matrice γ . De plus, il diminue l'énergie de paroi antiphase de ces mêmes précipités, réduisant par conséquent, leurs effets de durcissement [92].

- **Effets du Cr sur l'oxydation**

Le rôle crucial du chrome dans les alliages de nickel est de renforcer leur résistance à la corrosion, qu'elle soit sèche ou humide et à l'oxydation. En effet, lorsqu'elle est exposée à un environnement oxydant, sa présence encourage la formation d'une couche d'oxyde de chrome qui est à la fois compact, protectrice, adhésive et passive. Concernant les alliages dérivés de l'alliage 625, une composition d'environ 20% assure une stabilité idéal est atteint lorsque la pérennité structurelle et l'endurance à la dégradation sont simultanément assurées dans les conditions de fonctionnement habituelles [93].

I.6.4 Rôle du Mo

L'incorporation de Mo a été considérée comme favorable pour la résistance mécanique tant à température ambiante qu'à haute température, que ce soit dans le domaine de la traction, du fluage [94] ou de la relaxation. On a démontré son rôle dans la hausse de l'énergie en cas d'empilement (fig. I.14-a et b) [95]. Certains soulignent de manière nette l'influence du Nb, du Mo et, à un degré moindre du Cr sur les caractéristiques de fluage des alliages à base de nickel.

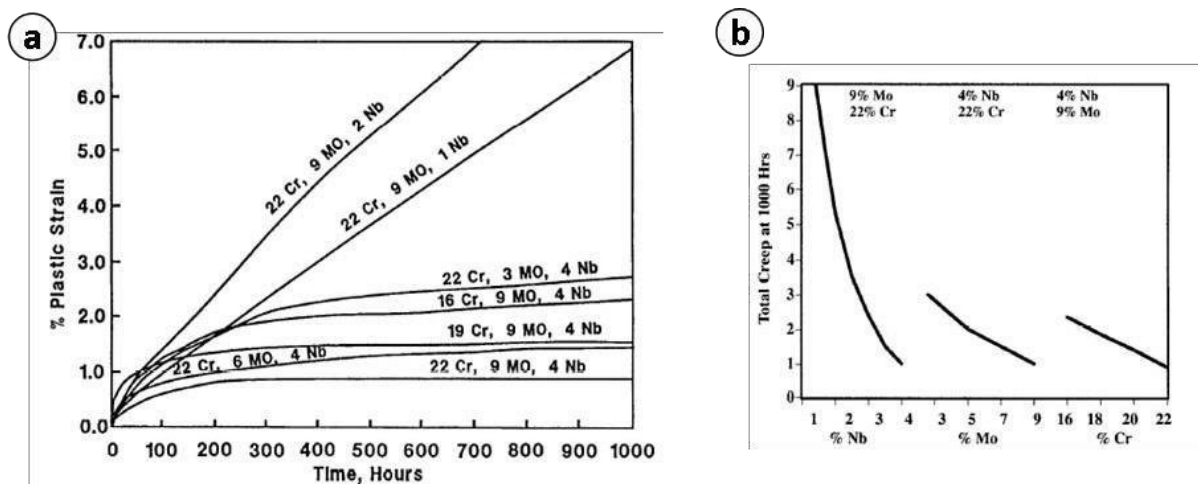


Figure I.14 (a) Courbes d'essais de fluage à 816°C, sous une charge de 52MPa pour différents alliages expérimentaux vieillis ayant comme base la composition de l'alliage 720 ; (b) Mise en évidence de l'influence du Nb, du Mo et du Cr sur la résistance au fluage (816°C/66MPa) d'un alliage vieilli à base de l'alliage 720 [95]

- **Effets du Mo sur la microstructure**

Le Molybdène présente une microstructure similaire à celle du Chrome en ce qui concerne la formation des phases de laves et σ (ou αCr), ainsi que la génération des carbures tels que le Mo_{23}C_6 . Cependant, la similarité entre le chrome (Cr) et le molybdène (Mo) se limite à la réduction de l'écart paramétrique entre les particules consolidant γ'/γ'' et la matrice γ [96]. Il est en effet reconnu que la différence entre le Cr et le Mo contribue à renforcer la capacité de durcissement de la phase γ' en remplaçant les atomes de Ni, tout en améliorant l'énergie de barrière antiphase. Ce remplacement entraînera une hausse du solvus de la phase γ' , ce qui renforcera sa stabilité thermique et améliorera les propriétés mécaniques en fluage [96, 97].

- **Effets du Mo sur le comportement à l'oxydation**

Outre cela, le Mo est intégré aux alliages à base de nickel, en raison de sa faculté d'élargir leur champ d'application à une variété de milieux corrosifs [97]. C'est pourquoi il est présent dans les alliages employés en chimie, en pétrochimie et en énergie. Néanmoins, il convient de noter que l'effet bénéfique du Mo se limite à une zone de concentration pour laquelle il n'y a pas de formation de phases préjudiciables d'un point de vue électrochimique

[98]. La figure I.15 illustre les zones de concentrations en Mo et aussi en Cr qui confèrent aux superalliages à base de nickel U720, le changement des propriétés.

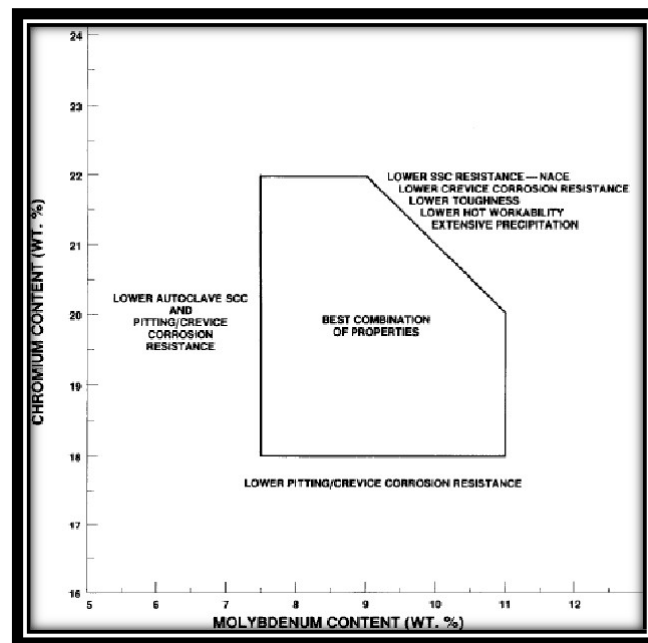


Figure I.15 Influence de Mo et du Cr sur les propriétés des superalliages. Diagramme tracé à partir d'alliages expérimentaux remis en solution et vieillis, de composition de base 0,015%C, 59-63%Ni, 3%Nb, 1,25%Ti, 0,25%Al, bal.Fe (%pds) [98]

Chapitre II

II. Conception de nouveaux alliages-techniques d'élaboration

II.1- Rôle des éléments d'alliage

Le développement des alliages et superalliages utilisés aujourd'hui, est largement influencé par les éléments réfractaires. Malgré une compréhension limitée, l'influence de ces facteurs a fortement élargi le champ d'application de ces matériaux.

Il apparaît logique de se focaliser sur les travaux actuels visant à créer de nouveaux alliages ou à réviser ceux déjà existants. On peut décrire les principales méthodes pour optimiser la structure des superalliages polycristallins en modifiant leur composition chimique en agissant sur : Le couple Al-Ti, le couple Mo-W et autres...

Selon les recherches récentes de J. A Haynes [99], le W pourrait jouer un rôle avantageux en plus des effets de l'aluminium sur la résistance mécanique du fluage. L'impact de ce genre de changement sur les caractéristiques mécaniques d'un alliage de base 720 en traction et en fluage est résumé par la figure II.1. Néanmoins, dans ces recherches, on a constaté la formation d'une phase contenant beaucoup de Mo/W et la réaction de cette phase face à son environnement demeure à déterminer.

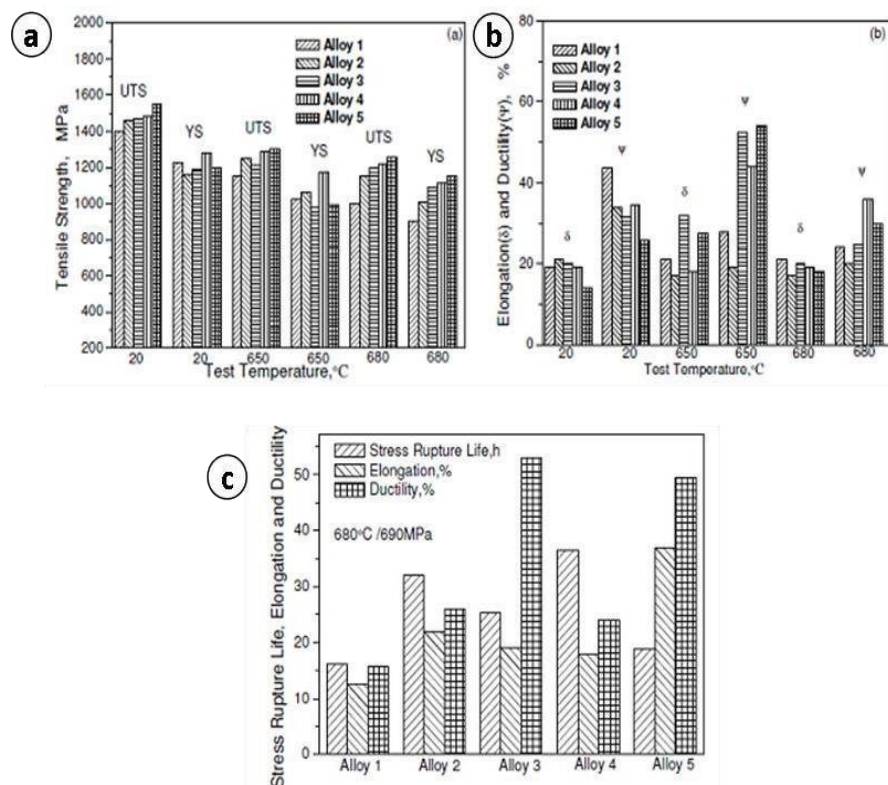


Figure II.1 Comparaison des propriétés mécaniques en traction en fonction de la température (a) et (b) et en fluage à 680°C/690MPa (c) pour différents alliages expérimentaux [99]

L'Al et les composants résistants jouent un rôle crucial dans la fabrication des superalliages au Ni. L'amélioration de leur concentration permettra d'obtenir des alliages de grande valeur, dotés de microstructures contrôlées et de caractéristiques mécaniques appropriées. Cependant, le concept de coût de revient n'a pas été traité, mais demeure un facteur crucial pour les

industriels lorsqu'ils concevaient des alliages.

Le Ti et l'Al, parmi ces composants, jouent un rôle crucial en ce qui concerne leurs caractéristiques mécaniques. Le Mo, qui influence légèrement ces dernières, joue également un rôle dans le comportement de la corrosion dans divers milieux. On évalue principalement le rôle du Cr en ce qui concerne son comportement en milieu corrosif.

II.2 Procédés d'élaboration

Les phases observables dans les superalliages basede nickel ont la composition chimique issue du processus de précipitation. Par conséquent, bien que la distribution et les volumes d'alliages jouent un rôle majeur, la présence ou l'absence de certaines phases dans les produits, ainsi que l'influence des méthodes de production sur la microstructure des produits, restent des facteurs prédominants. Il est également essentiel, avant d'aborder la caractérisation des matériaux en question, de cerner leur hitorique de la mécanique thermique.

II.2.1 Élaboration des lingots

Les bobines de superalliage à base de nickel polycristallin sont habituellement produits en deux étapes de fusion, bien que parfois en trois. Cette double fusion du lingot permet de réduire le taux d'impuretés. Ainsi, il est essentiel de prendre des mesures pour prévenir divers problèmes pouvant découler des processus de ségrégation, qu'ils soient majeurs ou mineurs, ainsi que d'autres imperfections associées à la solidification(White spots) [97].

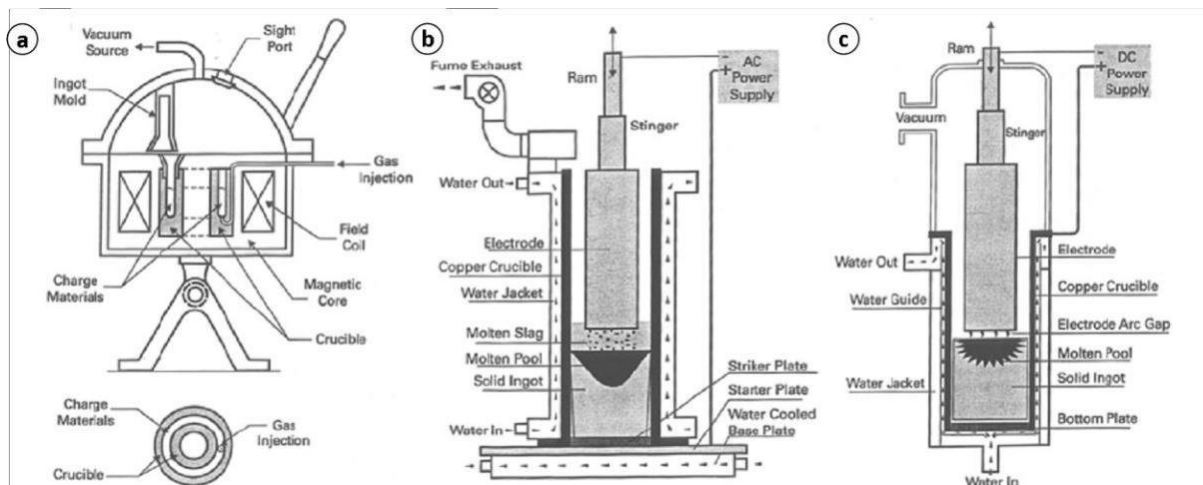


Figure II.2 Schéma de principe des procédés Vacuum Induction Melting (a), Electro Slag Remelting (b) et Vacuum Arc Remelting (c) [97]

La première phase de fusion consiste en une méthode VIM (Vacuum Induction Melting), utilisée en creuset, visant à préparer le matériau sous forme d'électrode (fig. II.2-a). On procède ensuite à la refonte de cette électrode, que ce soit via le processus ESR (Electro Slag Remelting) sous un laitier électroconducteur (fig. II.2-b), ou via le processus VAR (Vacuum Arc Remelting(c)) à l'arc (fig. II.2).

Dans certains cas, on opte pour le mécanisme ESR puis VAR. Chaque méthode a été

améliorée de manière à assurer un contrôle adéquat non seulement de la composition chimique, mais aussi de la microstructure. En surveillant attentivement le processus de fusion du métal dans le bain chaud, ainsi que les interactions complexes qui se produisent entre le métal en fusion et les matériaux résistants qui y sont ajoutés pour contrôler la température et la composition. Le procédé VIM permet d'adapter la composition de l'alliage tout en retirant certains composés volatils indésirables comme le plomb ou le magnésium. De son côté le procédé ESR contribue à diminuer les ségrégations son objectif est de minimiser les ségrégations d'éliminer les inclusions importantes tout en produisant une densité accrue de petites inclusions.

De plus, la réaction avec le laitier permet d'affiner la composition de l'alliage. Finalement, le procédé VAR est employé parce qu'il aide à affiner la microstructure et à diminuer la quantité d'hydrogène, d'azote et d'oxygène présentes dans le lingot. Malgré l'amélioration générale de la propreté du lingot par ce processus, il est possible que des larges inclusions se manifestent localement en fin de processus [89, 94].

II.2.2 Étapes de transformation

Une fois que le lingot a été conçu et rendu homogène, il est ensuite soumis à divers processus de transformation afin de produire des articles semi-finis tels que des plaques, des billettes et des barres. Ces étapes de transformation permettent de donner au lingot la forme et les caractéristiques nécessaires pour la fabrication des produits finaux. Les premières phases de métamorphose effectuées en température incluent le forgeage et/ou le laminage à chaud. Des étapes de transformation à froid sont les suivantes :

II.2.3 Traitements thermiques

Après les phases issues des traitements thermomécaniques, on procède à des traitements thermiques pour fixer la microstructure finale des matériaux qui leur attribuera les caractéristiques recherchées. On peut distinguer des traitements thermiques tels que le recuit, la remise en solution (ou hypertrempe) et le vieillissement ou renouvellement. On peut différencier les traitements thermiques par le recuit, la remise en solution (ou hypertrempe) et le vieillissement (ou renouvellement).

Tous ces traitements thermiques ont été configurés en se basant sur les diagrammes TTT et TRC des alliages employés. Toutefois, il est important de prendre en compte les différences de composition chimique et de structure métallurgique qui existent entre les alliages génériques et ceux qui sont utilisés. Ces variations peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés et les performances des matériaux, et il est donc essentiel de les analyser en détail pour garantir la qualité et la fiabilité des produits finaux. Pour illustrer, la Figure 19 regroupe les recherches de divers chercheurs et souligne le lien entre le diagramme TTT de l'alliage 718 et sa composition chimique [65, 73, 76].

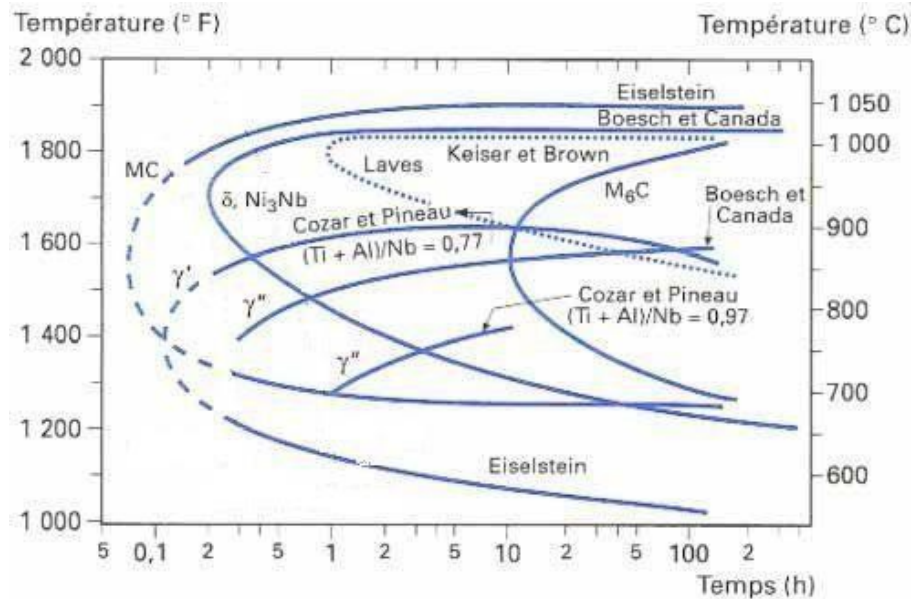


Figure II.3 Diagramme TTT de l'alliage 720 [76]

II.2.4 Traitement thermique de recuit

Ces procédures thermiques sont généralement des phases de passage entre diverses méthodes de formage dans le but de simplifier ces dernières. Les procédures thermiques de recuit, également appelées traitements d'adoucissement, visent à éliminer les défauts structuraux et de déformation causés lors des processus de formation.

D'après les critères du traitement de recuit, il sera possible de restaurer ou de recristalliser le matériau [77]. Habituellement, la température de traitement est constamment supérieure à celle des phases intermétalliques durcissantes γ' , γ'' et se rapproche souvent des températures de traitements nécessaires à la redissolution de la phase δ .

Cela étant, il est impératif de prendre en compte lors de la configuration de ce traitement l'énergie stockée lors du processus initial et la microstructure souhaitée, en particulier les dimensions des particules, tout en tenant compte de la composition de départ et de la microstructure visée, notamment la taille des particules. Une fois la métamorphose achevée, une ultime étape de recuit, baptisée procédé de mise en solution, parachève généralement le processus.

II.2.5 Traitement thermique de remise en solution

L'hypertrempe est réalisée pour obtenir une microstructure fine et uniformisée, dépourvue de phases et d'anomalies indésirables. Par conséquent, la température de remise en solution (qui varie entre 955°C et 1095°C pour l'alliage U 720) est déterminée par le solvus des diverses phases en présence, lequel est fortement tributaire de la composition chimique de la matrice.

Il est essentiel de noter que la chaleur et la période du procédé thermique sont finement ajustées pour optimiser à la fois la dissolution des phases et la taille des particules désirées. En réalité, en dépit de la capacité des carbures présents dans les joints de grains à garantir leur fixation mécanique, en cas de traitement prolongé ou de températures trop hautes, les grains peuvent se développer rapidement et altérer les caractéristiques mécaniques du matériau.

Selon l'utilisation de l'alliage, la mise en solution sera effectuée au-dessus ou sous la température solvus de la phase δ . Pour stabiliser l'état microstructural, l'alliage est rapidement refroidi en dehors du four. Un processus thermique de vieillissement est réalisé, pour clore le cycle de traitements.

L'objectif du traitement thermique de vieillissement est de précipiter les phases durcissantes qui donneront au matériau les meilleures caractéristiques mécaniques. Plusieurs recherches ont été effectuées pour identifier les critères de ce traitement thermique sur l'alliage 720, dans le but d'améliorer ses caractéristiques mécaniques et de garantir sa stabilité thermique.

Le procédé thermique le plus couramment employé est celui du vieillissement comprend deux étapes en température sous gaz neutre :

- chauffage à 30°C/min jusqu'à la température de 880°C
- maintien pendant 2 à 16h à 880°C
- refroidissement lent (four éteint).

La première étape de chauffe, à 880 °C, orchestre la formation massive et simultanée des précipités γ' .

Comme mentionné auparavant, d'autres méthodes de vieillissement thermique pour les superalliages, leur confèrent des caractéristiques distinctes. L'option d'un traitement thermique de vieillissement dépend constamment du compromis entre le mode de sollicitations, l'environnement d'utilisation et la capacité du matériau à respecter toutes les exigences.

II.3 Développement par métallurgie des poudres

Pour doper les capacités des superalliages, des formules inédites, enrichies d'un éventail croissant d'éléments, ont vu le jour. L'accroissement des propriétés mécaniques des nouveaux matériaux, notamment la réduction de la ductilité, rendent le forgeage plus ardu. À cette contrainte s'ajoutent des problèmes de séparations chimiques. L'usinage via la métallurgie des poudres s'est révélé comme l'une des rares stratégies pour remédier à ces enjeux. Les métaux issus de cette méthode profitent d'une augmentation de l'homogénéité chimique diminuant ainsi la variation des caractéristiques mécaniques. Ils montrent aussi une meilleure ductilité et sont plus simples à réaliser.

Les diverses phases de ce processus de fabrication sont expliquées ci-après (fig. II.4) [77]. La poudre est obtenue soit par atomisation au moyen d'un gaz inerte (souvent l'argon), soit par infusion centrifuge. Le métal liquide se transforme en petites gouttes qui se figent durant leur parcours dans la tour d'atomisation. Étant donné que la rapidité de solidification est importante la séparation chimique est restreinte.

Un criblage des poudres des granulats est alors opéré, afin d'éliminer la grande majorité des résidus de céramique provenant des creusets et outils utilisés lors des phases précédentes. Ces éléments agissent effectivement comme des imperfections au sein des éléments diminuant considérablement leur capacité à encaisser les épreuves répétées. Le mélange permet fréquemment d'obtenir des poudres d'une granulométrie avoisinant les 75 μ m..

Pour éviter toute contamination, les poudres sont conservées dans des conteneurs en

acier inoxydable scellés de manière étanche. L'action conjuguée de la pression et de la température métamorphose les poudres en matériaux compacts dans des cuves, avant leur transformation finale par une presse conventionnelle.

On se procure un matériau plus ductile possédant une microstructure uniforme. En outre, le filage contribue à répartir les inclusions céramiques et les résidus organiques tout en restreignant leur dimension.

Le forgeage isotherme sculpte la pièce dans sa forme définitive. Cette méthode exploite une fourchette de température et de taux de déformation spécifiques, caractéristiques du forgeage extrêmement plastique, grâce à la finesse du grain. Cette approche ingénieuse permet de recourir à des presses d'une puissance étonnamment modeste (de 5 000 à 8 000 tonnes), comparativement aux mastodontes de 30 000 à 50 000 tonnes requis par le forgeage traditionnel. Le palet obtenu affichera un gabarit similaire à celui du disque définitif.

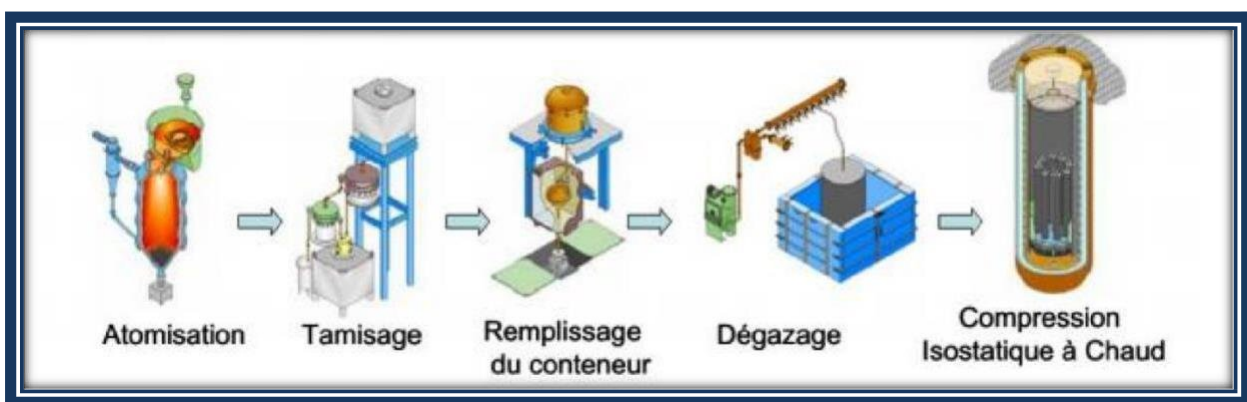


Figure II.4 Procédé d'élaboration par métallurgie des poudres [77]

La métallurgie des poudres : une longueur d'avance sur le moulage-forge en matière d'avantages.

- Réduction des hétérogénéités chimiques ;
- Microstructure homogène ;
- Affinement de la taille des grains ;
- Optimisation des ressources ;
- Amélioration de la limite d'élasticité
- Bonne résistance à la fatigue ;
- Résistance à la diffusion de fractures

II.4-Fluage

Les examens de fluage sont généralement réalisés sous charge statique constante, à l'aide de machines d'une capacité de 20 ou 30 kN. Le chauffage repose sur un système résistif, et la gestion précise de la température est assurée par trois thermocouples placés au plus près de l'éprouvette. L'échauffement est amorcé en appliquant une précharge représentant approximativement 10% de la masse totale.

Une fois la température optimale parvenue, le four est stabilisé pendant une heure, puis

les tests sont lancés avec une charge de 4 MPa/s. Cette caractéristique assure un ajustement rapide et continu des poids, explorant ainsi tout le spectre des contraintes possibles sans la moindre interruption. L'extensomètre fixé aux collerettes, doté d'un capteur LVDT ultra-précis ($0,15\ \mu\text{m}$ pour un déplacement de $\pm 5\ \text{mm}$), assure un suivi pointu de l'allongement de l'éprouvette. Deux ordinateurs enregistrent les données transmises par cet extensomètre et par le sonde thermique central. .



Figure II.5 Schéma d'une machine de fluage [77]

Chapitre III

III. Matériaux et techniques d'élaboration et de caractérisation

III.1 Matériaux

Le tableau III.1 présente les caractéristiques des poudres utilisées pour la confection des compactés à vert.

Poudre	Granulométrie (µm)	Pureté (%)	Origine
Ni	3-7	99,0	Good Fellow
Co	3-7	99,5	Good Fellow
Cr	<45	99,0	Good Fellow
W	100	99,95	Good Fellow
Mo	2	99,99	Good Fellow
Ti	<40	99,0	Alfa Aesar
Al	45	99,5	Alfa Aesar
Fe	45	99,0	Alfa Aesar
Graphite	1-2	-	Alfa Aesar

Tableau III.1 Caractéristiques des poudres utilisées

Les compositions expérimentales, caractérisées par un enrichissement en aluminium et faisant l'objet de cette étude, sont présentées par le tableau III.2.

Tableau III.2: Composition en poids des alliages expérimentaux

Elément (%Pds)	Code	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Fe	Graphite	Ni
Composition 1 (standard)	S ₀	18,0	14,8	1,25	3,0	5,0	2,25	0,2	0,03	reste
Composition 2	S1	18,0	14,8	1,25	3,0	5,0	4,25	0,2	0,03	reste
Composition 3	S2	18,0	14,8	1,25	3,0	5,0	5,25	0,2	0,03	reste

Tableau III.2 Composition en poids des alliages expérimentaux

III.2 Confection des pastilles

Les comprimés destinés au frittage ont été obtenus selon la procédure suivante :

-Les poudres constituant les différentes compositions (tabl. III.1) ont été séchées à 70–80°C pendant 24 h pour éliminer les molécules d'eau et d'oxygène adsorbées à la surfaces ces particules. Les mélanges ont été pesés et homogénéisés dans un mélangeur à billes pendant 8 h (tabl. III.2).

-Des pastilles de 20 mm de diamètre et 25 mm de hauteur ont été façonnées en soumettant les assemblages expérimentaux à une contrainte uniaxiale de 800 MPa dans un moule en carbure de tungstène. Les comprimés crus présentent une densité relative oscillant autour de 50 à 55 %.

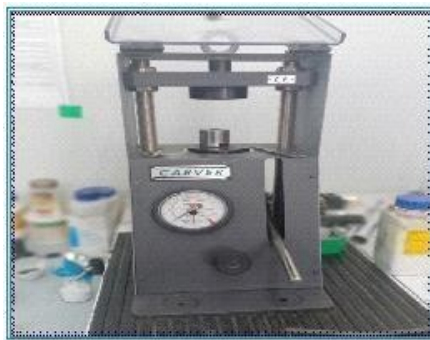


Figure III.1 Vue de la presse de compactage à froid

La figure III.1 présente une vue d'ensemble de la presse de compactage à froid utilisée pour confection des pastilles à partir des mélanges de poudres.

III.3 Frittage non conventionnel

Le frittage a été réalisé selon un régime non conventionnel (fig. III.1). Les échantillons ont été préalablement maintenus à 1380°C pendant 0,5 h. Compte tenu de la température de fusion de l'aluminium (663°C), une phase liquide transitoire apparaît au cours de cette première étape du frittage (fig. III.2).

Lors d'un second palier à 1180°C, durant 3 h, l'aluminium liquide réagit avec les autres composants du mélange pour former de nouvelles phases plus réfractaires. Le frittage est achevé par refroidissement lent des échantillons, à l'intérieur du four. Afin d'éviter l'oxydation de la surface des pastilles, un flux d'argon a été maintenu dans la chambre tubulaire du four, durant toutes les étapes du frittage.

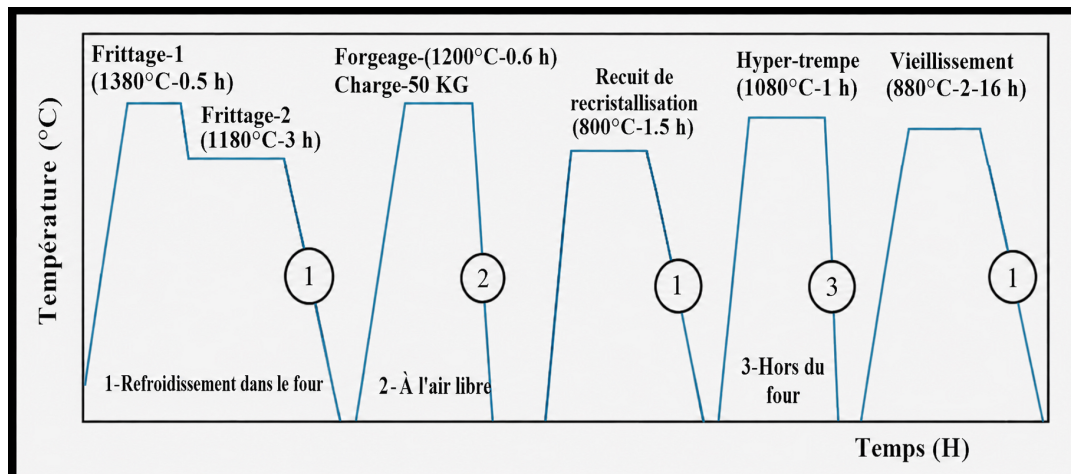


Figure III.2 Régime de frittage, de traitement thermomécanique et de traitements thermiques des échantillons

La figure III.3 présente un schéma simplifié du dispositif de frittage non conventionnel utilisé dans la présente étude. Le mouvement horizontal du tube facilite le passage du premier maintien à température de 1380 °C (T_1) au second maintien à 1180 °C (T_2).

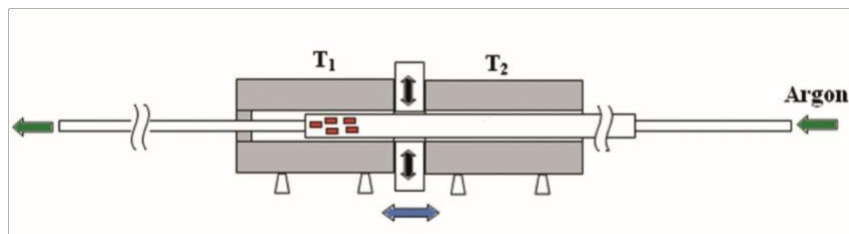


Figure III.3 Représentation schématique du four de frittage non conventionnel

III.4 Traitement thermomécanique

Les échantillons frittés subissent par la suite, un forgeage libre à 1200 °C sous une charge contrôlée de 50 kg, tombante à partir d'une hauteur de 220 mm. Cette opération a été réalisée dans le but de fragmenter les agrégats des composants durs tels que les carbures ou les intermétalliques et affiner ainsi la structure de l'alliage.

Cette étape s'accompagne également d'une densification supplémentaire du matériau grâce à la fermeture des pores par écoulement visqueux de la matrice métallique. De plus, ce traitement conduit à une meilleure répartition des différents composés dans la matrice métallique.

III.5 Traitements thermiques

Les échantillons forgés sont soumis à un recuit à 800°C pendant 1,5 h, afin d'assurer la recristallisation de la structure du matériau et de réduire autant que possible les hétérogénéités chimiques.

Lors de l'étape finale du processus, les échantillons recuits sont consolidés par des

traitements thermiques, en deux étapes :

- Hypertrempe à 1080°C pendant 1 h, suivie d'un refroidissement rapide hors four sous flux d'argon jusqu'à 150°C, avec une vitesse de refroidissement de 80°C/min. Cette étape a pour objectif la mise en solution d'un pourcentage maximal d'éléments d'addition, particulièrement l'aluminium et le titane dans le but d'assurer la formation des intermétalliques de type A₃B. Cette processus favorise également la dissolution, au sein de la matrice γ , des éléments réfractaires et carburigènes tels que le chrome, le molybdène et le tungstène, essentiels pour conférer à ces alliages la résistance au fluage qu'on leur demande.

- Vieillissement des échantillons à 880°C, avec différents temps de maintien (2, 4, 6, 8, 16 et 24 h), suivi d'un refroidissement contrôlé dans le four sous atmosphère d'argon, avec une vitesse de 2 à 3°C/min.

La structure finale de l'alliage sera alors déterminée par le résultat du phénomène de précipitation des intermétalliques et autres carbures consolidant à chaud la matrice austénitique.

La figure III.2 donne une représentation graphique du cycle global, comprenant le frittage, le traitement thermomécanique et les thermiques appliqué aux échantillons matériaux étudiés dans ce travail.

III.6 Technique de caractérisation

Les échantillons frittés et traités ont été préparés en suivant les procédures de polissage nécessaires à l'analyse métallographique par microscope optique, microscope électronique à balayage (MEB) et analyse semi-quantitative (EDS).

Afin de réaliser cela, les échantillons destinés à l'analyse d'image ont subi un polissage mécanique graduel sur une polisseuse dont la vitesse de rotation oscillait entre 75 et 600 tours/min, utilisant des papiers abrasifs à granulométrie variée de carbure de silicium, allant de 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000 jusqu'à 4000. Pour achever le processus, une suspension d'alumine (1 μ m) a été dispersée sur un papier feutré.

L'usage du sulfate de cuivre et de l'acide sulfurique dans l'attaque chimique a révélé la structure microscopique des échantillons de superalliage.

Les observations détaillées à fort grossissement ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage environnemental FEI-Quanta 250 (fig. III.4). Pour les analyses par diffraction des rayons X (DRX), destinées à identifier les phases formées après frittage et leur évolution lors des différents traitements thermiques, un diffractomètre Philips de type X' Pert a été utilisé.

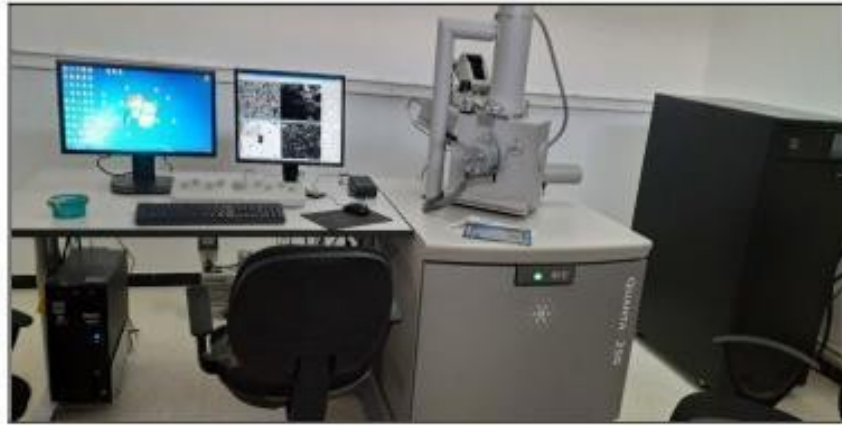


Figure III.4 Vue générale du microscope électronique à balayage

Cette analyse a été réalisée dans les conditions suivantes : rayonnement Cu K α de longueur d'onde de 0,154 nm entre 10° à 100°, avec un pas de 0,08°.

L'analyse des données de diffraction a été facilitée grâce à l'exploitation du logiciel HighScore destiné à l'analyse de diffraction des rayons X.

Ces examinations ont levé le voile sur la nature des phases en présence lors du frittage non conventionnel, et leur évolution, durant les différents traitements thermiques appliqués.

Le phénomène de précipitation, sur lequel est basée la consolidation de la matrice austénitique des superalliages est étroitement liée au taux d'éléments d'additions mis en solution dans la maille cubique de nickel.

De ce fait, toute dilatation de cette maille signifie une augmentation de la quantité d'éléments dissouts dans γ (c.f.c.). Ce qui se traduit par une intensification de la précipitation des phases consolidantes à chaud tels que les intermétalliques et les carbures, engendrant une amélioration de la tenue au fluage de ce type d'alliages. Ce qui justifie le calcul du paramètre « a » de la maille cubique du nickel.

L'incidence de la période de maturation sur le paramètre de maille cubique à faces centrées du nickel a donc été déterminée à l'aide des pics de diffraction (111), (200) et (220). Le paramètre a, a été déterminé sur la base des écarts des valeurs de 2Θ .

La distance interréticulaire est calculée selon l'équation de Bragg (1) :

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (1)$$

Où : θ - angle de diffraction, (degrés)

λ - longueur d'ondes, (Å) d - distance interréticulaire

Pour la maille cubique, le paramètre cristallographique « a » est lié à la distance interréticulaire « d » par la relation (2) :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

La détermination du paramètre de la maille c.f.c. de la matrice et son évolution durant le cycle d'élaboration, et de traitements des alliages expérimentaux enrichis en aluminium, permettra d'apprécier le phénomène de précipitation des phases dures en fonction de la teneur d'aluminium introduites dans le mélanges de départ et, par conséquent d'évaluer la durcissement du matériau.

L'effet du durcissement des échantillons après vieillissement a été à mis au jour par des mesures de dureté Vickers.

La procédure de l'essai de dureté Vickers est basée sur les mesures des diagonales de l'empreinte et l'introduction la valeur de la charge appliquée dans les calculs selon les formules ci-dessous :

$$HV = 0.1854 \cdot \frac{F}{d^2}$$

⇒ HV : Dureté Vickers

⇒ F : Force appliquée en N

⇒ d : moyenne des diagonales de l'empreinte en mm

$$HV = 2F \cdot \frac{\sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g} \cdot d^2$$

⇒ Hv : Dureté Vickers

⇒ F : Force appliquée en N

⇒ d : Moyenne des diagonales de l'empreinte en mm

⇒ g:9.806651



Figure III.5 Vue générale du duromètre Innovatest

Les essais de dureté Vickers ont été réalisés sur un appareil Innovatest (fig. III.5), sous une charge de 0,1 kg. Afin de réduire les effets de l'hétérogénéité de la structure sur les valeurs de dureté, 10 mesures ont été effectuées sur chaque échantillon.

Chapitre IV

IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. ETAT FRITTE

La formation de nouvelles phases lors du frittage non conventionnel est régie par l'apparition d'une phase liquide transitoire (Al). Lors de la montée en température, l'aluminium fond à 663°C et réagit avec les composants solides du composite, ce qui entraîne la formation de particules intermétalliques solides. L'aluminium liquide, alors considéré comme une phase de transition, disparaît progressivement au fur et à mesure que de nouveaux composés intermétalliques se forment.

Plusieurs facteurs influencent l'apparition de ces nouvelles phases. La possibilité d'interaction entre l'aluminium et les éléments d'alliage tels que le Ni, Cr, Co et Ti, conduit à la formation des solutions solides limitées. En conséquence, il y a développement de composés intermétalliques, lorsque les limites de solubilité sont atteintes, comme le montrent les diagrammes d'équilibre binaires (Al-Ni), (Al-Co), (Al-Ti) et (Al-Cr).

L'apparition de ces composés intermétalliques est souvent favorisée par le caractère exothermique des réactions à la base de ces nouvelles phases. Outre cela, la présence d'éléments ayant une forte affinité pour le carbone, comme le titane (Ti), favorise la synthèse du carbure TiC. L'étude de l'état fritté a été réalisée sur l'échantillon S₂, contenant une teneur intermédiaire en aluminium de 4,25 % (Tabl. III.2).

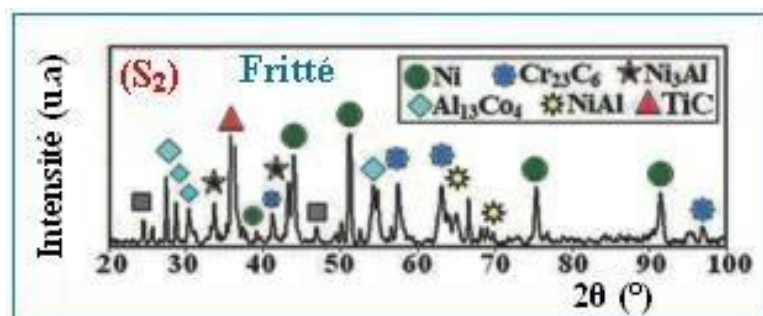


Figure IV.1 Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur l'échantillon S₂, avec 4,25 %Pd Al

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon S₂, présentés dans la figure IV.1, ont clairement révélé des pics proéminents attribués à la matrice métallique à base de nickel. Bien que relativement moins intenses, des pics Cr₂₃C₆ ont été également identifiés. Cependant, diverses phases intermétalliques résultant des contacts particule-particule formés lors de l'arrangement aléatoire des particules dans le comprimé à vert, ont été également révélées. Il s'agit de plusieurs pics de plus faible intensité, correspondant à des intermétalliques, tels que Ni₃Al et Al₁₃Co₄ formés durant le frittage (fig. IV.1).

Les résultats de l'analyse semi-quantitative EDS, réalisée au sein de la matrice métallique de l'échantillon fritté S₂ sont présentés par les figures IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5.

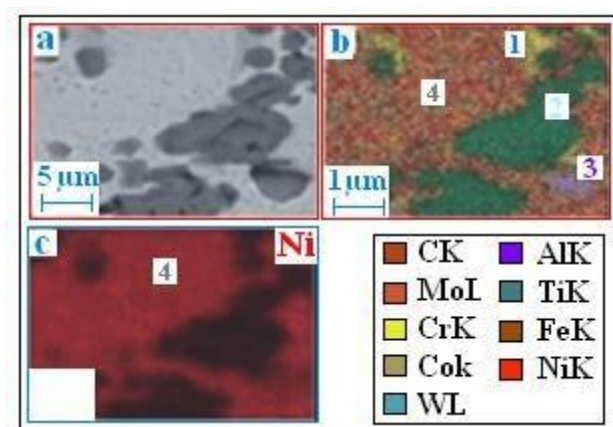


Figure IV.2 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et Cartographie X du Ni

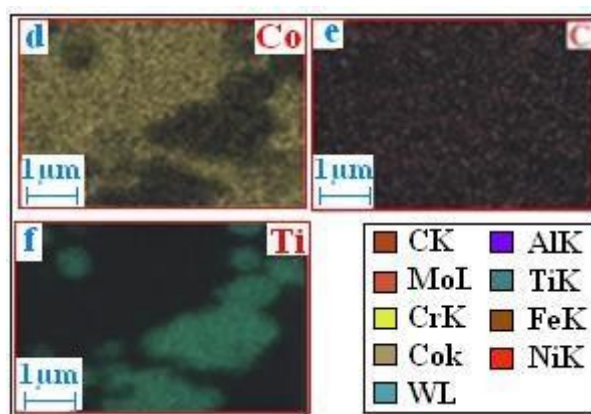


Figure IV.3 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et cartographie X du Co, C et Ti

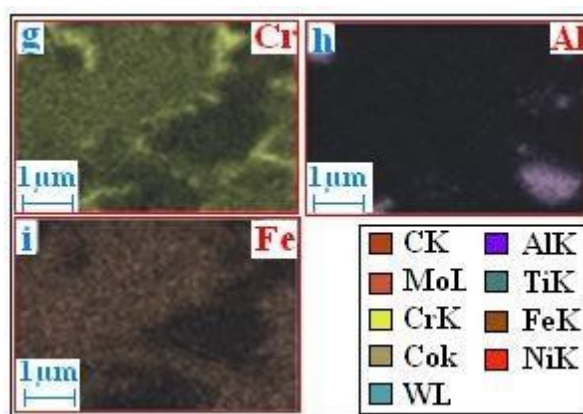


Figure IV.4 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et cartographie X du Cr, Al et Fe

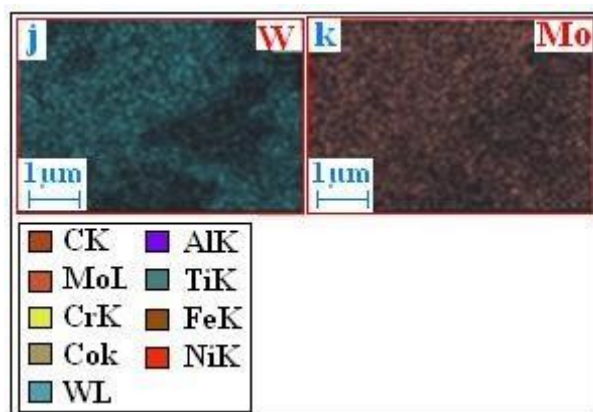


Figure IV.5 Micrographie de l'échantillon S₂ obtenue au microscope électronique à balayage et cartographie X du W et Mo

On peut constater qu'une partie des éléments d'alliage, à savoir Cr, Co, Ti, Al et Mo, est uniformément distribuée dans la matrice basée Ni. Cela suggère que pendant le processus de frittage non conventionnel, ces éléments se sont fondus au cœur de la structure cubique à face centrée (C.F.C) de la phase γ . La proportion de chaque constituant dissous dans la structure métallique est fonction de sa concentration initiale dans l'alliage et de son seuil de soluble dans le nickel.

Pour valider les résultats de DRX, une cartographie des rayons X a été réalisée sur les agglomérats de composés générés au sein de la matrice métallique (fig. IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5). La figure IV.2b confirme la distribution globale de tous les éléments présents dans la composition du composite étudié, soit en substitution dans le réseau c.f.c. du nickel, soit sous forme de composés au sein de la matrice métallique.

La formation d'une solution solide totale entre le nickel et le cobalt est bien visible à travers la distribution uniforme du Co dans la matrice à base de nickel (fig. IV.3d). D'autre part, la teneur accrue en aluminium dans les compositions de départ favorise le développement des interfaces Al-Co dans l'édifice des particules du comprimé à vert. Ce qui favorise, durant le frittage, l'émergence ultérieure des intermétalliques Co_xAl_y , tels que le composé $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (fig. IV.1).

Le carbone, élément léger et présent à faible quantité dans la composition initiale, n'a pas été clairement révélé par les analyses EDS (fig. IV.3e). En revanche, la présence de titane a été clairement établie (fig. IV.3f). Bien que les résultats l'analyse par diffraction des rayons X (fig. IV.1) n'indiquent pas explicitement la présence de carbure de titane, sa synthèse lors du frittage ne peut être exclue.

La teneur importante en chrome, ainsi que sa bonne solubilité dans la phase γ , assurent une distribution uniforme dans la matrice métallique. Qui plus est, la diffraction des rayons X révèle sans équivoque l'existence de carbure de chrome Cr_{23}C_6 (fig. IV.1). De plus,

la cartographie X révèle une disposition spécifique des régions riches en chrome et contenant du titane (fig. IV.2).

Ceci suggère l'hypothèse d'une première formation de TiC, agissant comme sites de nucléation primaire pour le carbure de chrome Cr_{23}C_6 . Cette proposition est renforcée par les enthalpies de formation des composés respectifs. Plus précisément, TiC présente une enthalpie de formation de $\Delta H_{f298\text{K}} = -184,4 \text{ kJ/mole}$, comparée à $\Delta H_{f298\text{K}} = -81,5 \text{ kJ/mole}$ pour le carbure Cr_{23}C_6 [18] (Pierson HO,1996), offrant un avantage thermodynamique à la formation préliminaire de TiC, comme support de germination nécessaire au développement du carbure de chrome.

En conséquence, on observe une morphologie spécifique, où il y a superposition du carbure de chrome (Cr_{23}C_6) et du carbure de titane (TiC), comme le montre clairement la figure IV.4g. Ceci explique l'absence de pics du carbure de titane sur les spectres de diffraction (fig. IV.1).

La figure IV.4h illustre la distribution de l'aluminium dans la matrice métallique. A l'état fritté, une partie de l'aluminium reste en solution solide au sein du réseau c.f.c. du nickel. Cependant, l'aluminium est également retrouvé sous forme de ségrégations au sein de la matrice de nickel. Ces observations ont été confirmées par les résultats de diffraction des rayons X où on note la présence de pics correspondant à l'intermétallique Ni_3Al (fig. IV.1).

La cartographie X du molybdène et du tungstène révèle une distribution homogène en solution solide au sein de la matrice métallique (fig. IV.5j et IV.5k). Cependant, cela n'exclut pas leur contribution à la formation de carbures complexes, tels que (Ti, Mo, W)C. Le fer étant présent en faible quantité dans les compositions expérimentales (Tabl. III.2), il est entièrement dissous dans la matrice métallique (fig. IV.4i).

De plus, il faut noter l'importance des possibilités de substitution entre les différents éléments composant l'alliage. Ainsi, la solubilité totale ou partielle entre le nickel et d'autres éléments, ainsi que les interactions entre les éléments d'addition, peuvent conduire à des substitutions au sein des réseaux cristallographiques.

Ainsi, des composés complexes, tels que les carbures de type Me_{23}C_6 ou (Cr, Ni, Co) $_{23}\text{C}_6$, les carbures de type MeC ou (Ti, W, Mo)C et les intermétalliques de type A_3B comme (Ni, Co) $_3(\text{Al, Ti})$, peuvent potentiellement se former. Cette possibilité a déjà été confirmée par des recherches antérieures.

IV.2 ETAT FORGÉ

Le traitement thermomécanique des échantillons frittés qui a été décrit dans les techniques d'élaboration a plusieurs objectifs. Parmi les objectifs de cette opération, il y a la fragmentation des amas de composants durs tels que les carbures ou les intermétalliques. La figure IV.6a montre la morphologie d'un amas de carbure Cr_{23}C_6 fragmenté, où l'effet du forgeage est clairement illustré. Les résultats des analyses EDS ont confirmé la nature de ce composé et ont permis d'établir qu'il s'agit du carbure de chrome allié $(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$.

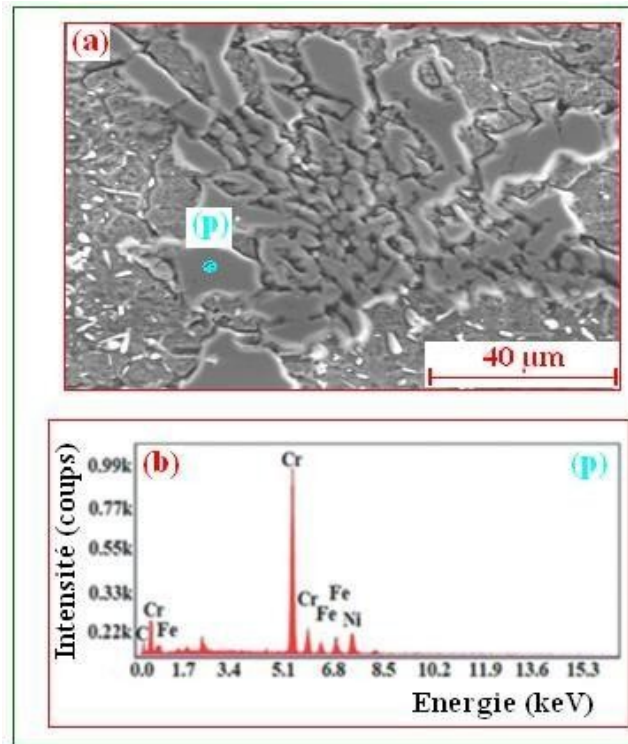


Figure IV.6 Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage MEB, illustrant la fragmentation du carbure Cr_{23}C_6 (p) lors du forgeage (a) et résultats des analyses EDS ponctuelles enregistrés sur le carbure (b)

On peut noter que le processus de forgeage favorise l'apparition d'une texture spécifique caractérisée par une déformation plastique et un allongement du grain austénitique dans la direction normale à celle de la charge appliquée. Les colonies de carbure de chrome situées aux joints de grains présentent une morphologie en "squelette" (fig. IV.7a). L'analyse EDS révèle que la plupart des éléments constitutifs de la matrice métallique à base de nickel sont bien intégrés en solution solide. (fig. IV.7b).

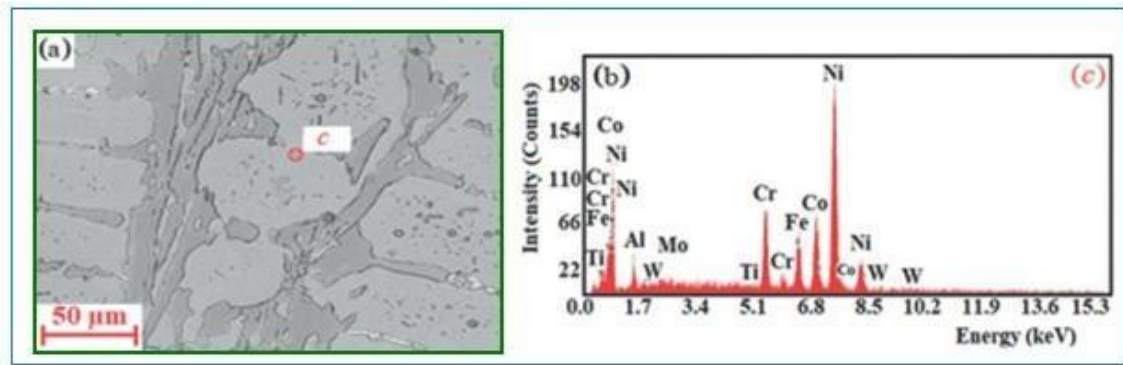


Figure IV.7 Texture du grain austénitique obtenu après forgeage (a) et résultats de l'analyse EDS enregistrés sur l'échantillon fritté S₂ (b)

Par la suite, les échantillons forgés subissent un traitement de recuit de recristallisation à 800°C pendant 1,5 h, visant à atténuer les hétérogénéités chimiques. Il convient toutefois de noter que ce traitement a un impact limité sur la texture acquise lors du processus de forgeage.

IV.3 ÉTAT TREMPÉ ET VIEILLI

Le traitement thermique ou traitement de consolidation des échantillons d'alliages à base de nickel, obtenus par frittage non conventionnel, consiste en premier lieu en la dissolution des éléments d'addition dans la matrice à base de nickel. Cette phase est déterminante pour conférer au matériau les propriétés recherchées lors des procédés thermomécaniques et thermiques ultérieurs, en s'appuyant sur les métamorphoses structurales qu'il subit.

L'étude de l'état trempé a été réalisée sur la composition S₀. La figure IV.8a présente les diagrammes de DRX de l'échantillon S₀ à l'état trempé et à l'état trempé et vieilli pendant 24 h (fig. IV.8b).

Il apparaît clairement que pour l'état trempé de l'échantillon S₀, les principales phases formellement identifiées sont la solution solide de substitution à base de nickel, dans laquelle la majorité des éléments sont dissous.

En comparaison avec l'état fritté (fig. IV.1), les pics correspondant aux intermétalliques n'ont pas été détectés après trempe, probablement en raison de leurs dimensions et de leur dispersion au sein de la matrice métallique.

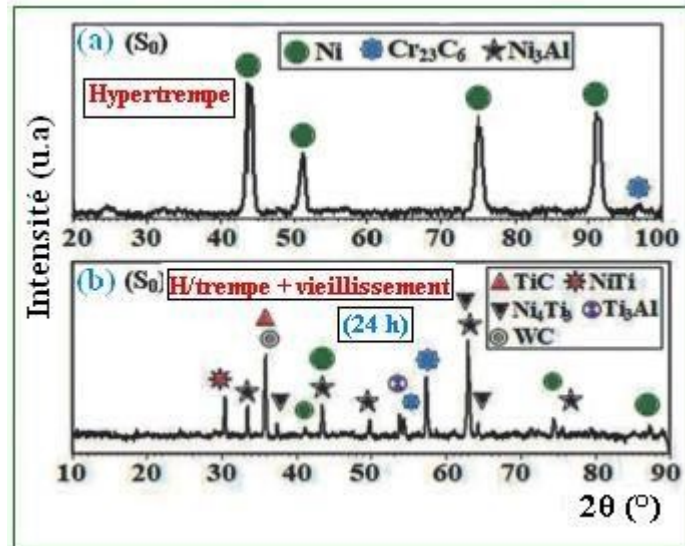


Figure IV.8 Spectres de diffraction des RX de l'échantillon S_0 à l'état trempé (a) et à l'état trempé et vieilli pendant 24 h (b)

Néanmoins, bien qu'une partie significative des composés soit dissoute dans le nickel, il est pratiquement impossible d'avoir une dissolution complète pendant la période de la température constante. Par conséquent, la présence d'intermétalliques dans la matrice sous forme de particules non dissoutes, reste plausible, du fait que le processus de trempe implique deux phénomènes simultanés et opposés :

- la décomposition des intermétalliques due à la rupture des liaisons et à la dissolution des atomes dans le réseau c.f.c. du nickel,
- la réduction de l'énergie de surface des composés intermétalliques, conduisant au phénomène classique de coalescence de fines particules d'intermétalliques.

Sur les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon S_0 trempé et vieilli (fig. IV.8b), les pics correspondant au nickel persistent mais s'accompagnent de l'émergence de nouveaux pics de Ni_3Al . Le carbure de titane (TiC) et le carbure de tungstène (WC) n'ont pas été formellement identifiés. Il est également important de noter que les composés Al_xCo_y , souvent à l'origine de la fragilisation des matériaux, ne se forment pas dans ce cas.

L'effet des ajouts d'aluminium a été étudié sur l'échantillon S_3 , contenant 5,25% Pds Al (Tabl. III.2).

Les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon trempé, présentés par la figure. 4.9a, révèlent les pics les plus intenses correspondant à la solution solide à base de nickel et au carbure $Cr_{23}C_6$.

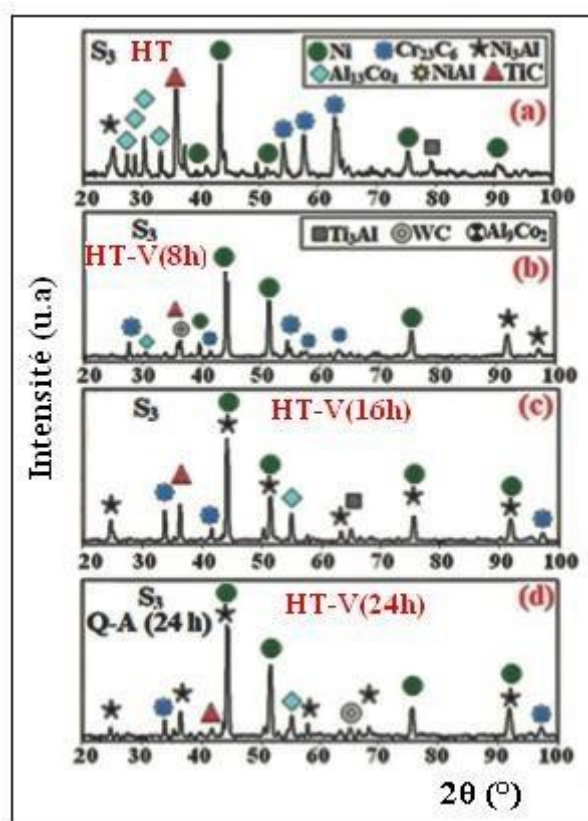


Figure. IV.9 Spectres de diffraction des RX obtenus à partir de l'échantillon S₃ à l'état trempé (a), à l'état trempé et vieilli pendant 8 h (b), à l'état trempé et vieilli pendant 16 h (c) et à l'état et trempé et vieilli pendant 24 h (d)

Un vieillissement de 16 h (fig. 9c) a révélé la présence de la solution solide à base de nickel, du carbure Cr₂₃C₆ et du composé intermétallique Ni₃Al. Le composé intermétallique Ni₃Al est particulièrement recherché en raison de son impact positif sur la tenue au fluage ou résistance à haute température de l'alliage.

Les composés intermétalliques nocifs résultant de l'interaction aluminium-cobalt n'ont pas été détectés. Enfin, les mêmes phases à savoir la solution solide à base de nickel, le carbure Cr₂₃C₆ et l'intermétallique Ni₃Al persistent dans la structure de l'échantillon S₃, après une trempe et un vieillissement de 24 h (fig. 9d).

La figure IV.10 présente les résultats de l'analyse microstructurale sous microscope électronique à balayage (MEB) avec une analyse semi-quantitative de l'échantillon S₃, soumis à une trempe et un vieillissement à 880°C pendant 16 h. Sur la micrographie obtenue au MEB,

les carbures de chrome, nettement révélés aux joints de grains de la matrice austénitique, apparaissent sous forme d'amas fragmentés.

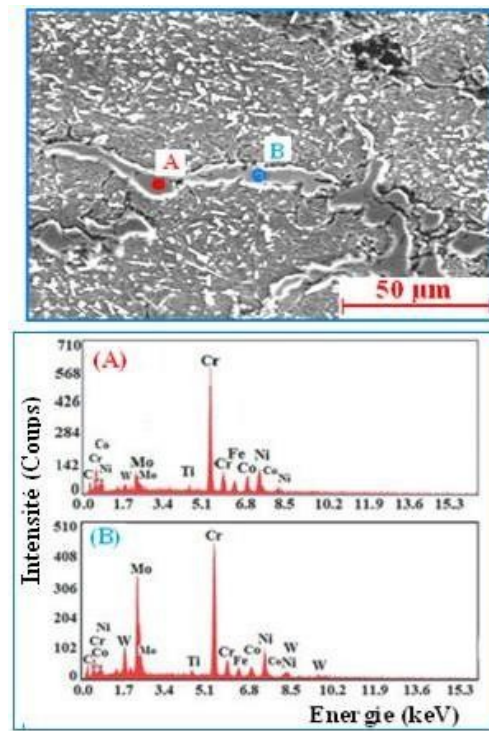


Figure IV.10 Détails du carbure de chrome dans la microstructure de l'échantillon S₃ trempé et vieilli à 880°C pendant 16 h

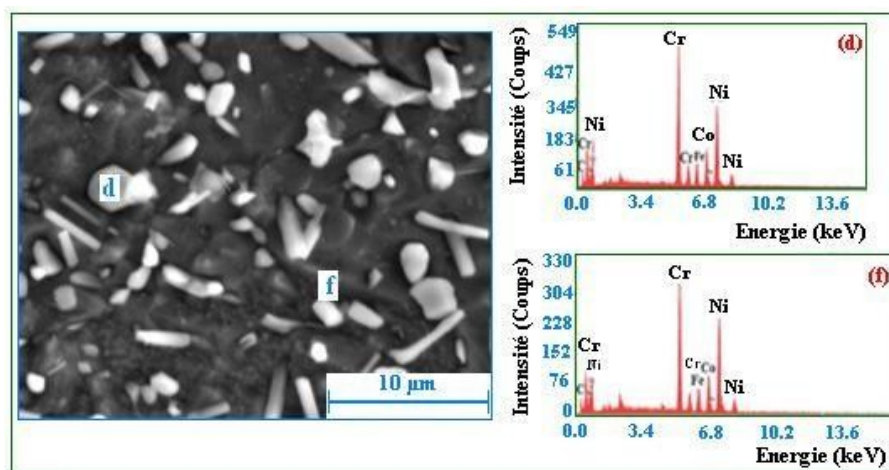


Figure IV.11 Détails de la matrice dans la microstructure de l'échantillon S₃ trempé et vieilli à 880°C pendant 16 h

Par la suite, des analyses ponctuelles à des endroits précis révèlent la présence de deux variantes distinctes du carbure de chrome Cr_{23}C_6 . À l'emplacement A (fig. IV.10), le carbure de chrome présente une dissolution partielle d'éléments tels que Ni, Co, Fe, Mo, W et Ti.

À l'inverse, à l'emplacement B, une augmentation notable de la concentration des éléments d'alliage en solution est observée, en particulier Mo, W et Ti. Ces résultats ont formellement établi le rôle du mécanisme de la substitution dans la formation du carbure de chrome complexe $(Cr, Co, Ni, Fe, Mo, W, Ti)_{23}C_6$.

La matrice métallique à base de nickel, siège de la précipitation au cours du processus de vieillissement, a été examinée sous microscope électronique à balayage (MEB), avec analyse ponctuelle semi-quantitative.

L'analyse a mis en lumière deux incarnations distinctes du carbure de chrome : d'une part, des fragmentations massives ou des conglomérats localisés aux joints de grains, et d'autre part, sous forme de précipités fins dispersés dans la matrice métallique.

Les micrographies MEB ont révélé que les précipités présentent des formes sphériques ou « en forme de bâtonnets ».

L'analyse ponctuelle semi-quantitative aux points (d) et (f) (fig. IV.11) a confirmé la nature du carbure de chrome complexe $Cr_{23}C_6$. Ces fins précipités de carbure de chrome contribuent de manière significative au renforcement de la matrice austénitique au cours du vieillissement du matériau, améliorant la dureté de la matrice γ et la résistance au fluage.

Outre cela, il est à noter que les intermétalliques complexes de type A_3B , tels que $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$, dont la présence a été formellement établie par diffraction des rayons X, n'ont pas été localisés par notre analyse microscopique électronique à balayage, probablement en raison de leurs dimensions à l'échelle nanométrique.

La figure IV.12 illustrées par des courbes éloquentes, les fluctuations du paramètre « a » de la maille c.f.c. de la phase γ , sont révélées en fonction du temps de vieillissement, pour les échantillons S0 (+2,25% Pds. Al) et S3 (+5,25%Pds. Al) issus d'un frittage non conventionnel.

Il est visible que, quelle que soit la concentration d'aluminium de départ, les courbes générées montrent une diminution du paramètre de réseau avec l'augmentation du temps de vieillissement. Cependant, la valeur maximale ($a = 3,6081 \text{ \AA}$) a été enregistrée après la trempe de l'échantillon S₃ qui présente un enrichissement significatif en aluminium de 5,25 %Pds. (Tabl. III.2). Au fur et à mesure que la période de vieillissement s'allonge, le réseau tend à revenir à un état plus équilibré, caractérisé par le rejet d'éléments mis précédemment en solution et par la précipitation de nouvelles phases (phénomène de précipitation).

Les valeurs les plus élevées du paramètre de maille ont été observées après la trempe de l'échantillon S₃ contenant 5,25 % Pds. d'Al. Après le maintien la trempe, le paramètre de maille c.f.c. atteint 3,6081 Å, soit une augmentation de 2,5 % par rapport au paramètre de référence du réseau c.f.c. du nickel pur dont la valeur est de 3,52 Å.

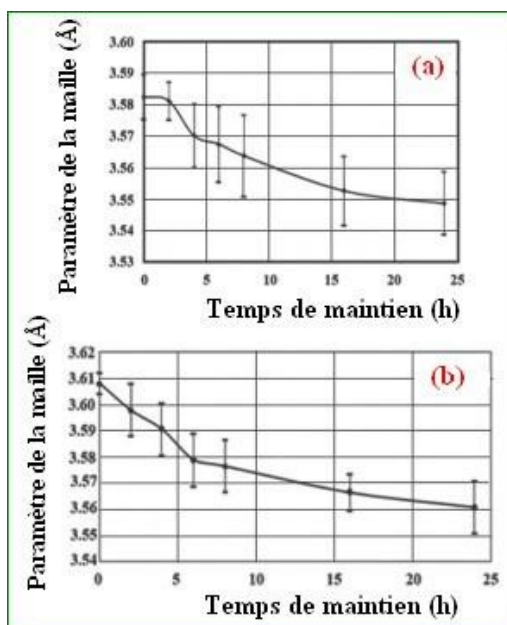


Figure IV.12 Évolution du paramètre de réseau de la phase γ en fonction du temps de vieillissement des échantillons S₀ (a) et S₃ (b)

Pour l'échantillon S₀, qui présente une teneur minimale en aluminium de 2,25 % Pds., l'expansion du réseau atteint 1,77 %.

Ce phénomène suggère que l'enrichissement en aluminium du mélange de départ conduit à une augmentation proportionnelle de la quantité d'aluminium mise en solution dans le réseau c.f.c. du solvant durant l'étape de maintien. Dans l'intervalle de vieillissement de 2 à 24 h, le paramètre « a » présente une diminution monotone avec l'augmentation de la durée de vieillissement (fig. IV.13).

Cette contraction du réseau peut être attribuée au rejet d'atomes en excès de la matrice métallique, conduisant à la précipitation de nouveaux composés. Pour l'échantillon S₃ fortement enrichi en aluminium, le précipité dominant est l'intermétallique Ni₃Al ou γ' (fig. IV.9).

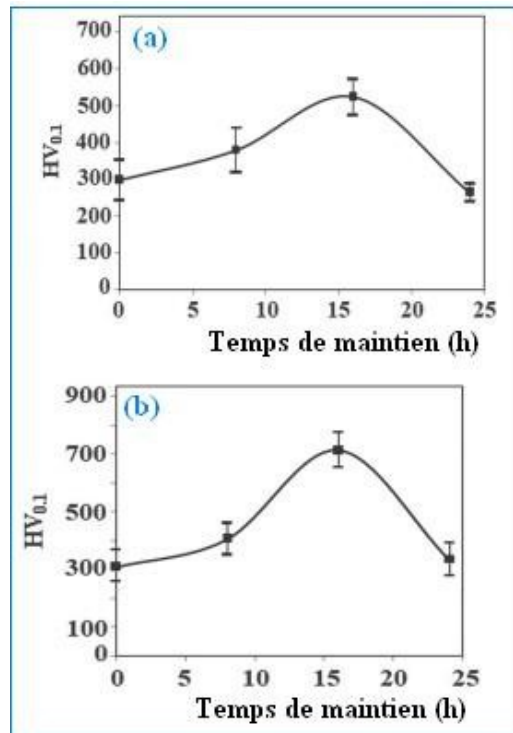


Figure IV.13 Évolution de la dureté HV en fonction du temps de vieillissement pour les échantillons S₀ (a) et S₃ (b)

Cependant, compte tenu du potentiel de substitution partielle du Ni par le Co et de l'aluminium par le titane, cet intermétallique pourrait prendre la formule (Ni,Co)₃(Al,Ti). La précipitation est invariablement corrélée à une évolution des propriétés mécaniques, en particulier de la dureté..

La figure IV.13 illustre les variations de dureté Vickers en fonction du temps de vieillissement des échantillons S₀ à teneur standard de 2,25 % en Al et des échantillons S₃ enrichis en aluminium avec une teneur de 5,25.

A premier abord, les deux alliages présentent une augmentation importante de la dureté, après un processus de vieillissement de 16 h, attribuée à la précipitation des intermétalliques, notamment Ni₃Al ou (Ni, Co)₃(Al, Ti), ainsi que des carbures. Néanmoins, il est évident que l'alliage S₃, caractérisé par une teneur en aluminium plus élevée, présente des valeurs de dureté sensiblement plus élevées.

Ces résultats sont conformes à l'évolution du paramètre de réseau de la matrice austénitique observé précédemment.

La concentration élevée en aluminium induit une expansion significative du réseau, entraînant, par conséquent une augmentation notable du volume des précipités A_3B ou $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$, contribuant ainsi à un effet de durcissement par précipitation plus intense.

Au-delà de la durée de vieillissement de 16 h, le phénomène de coalescence entre précipités s'intensifie, conduisant à une diminution de la dureté du matériau.

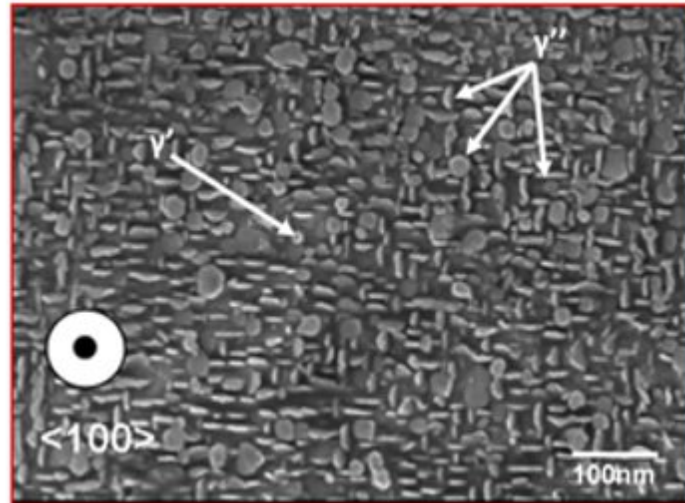


Figure IV.14 Image référence : Micrographie obtenue sur MEB-FEG illustrant la morphologie et la distribution des phases durcissantes γ' et γ'' dans l'alliage 720 [15]

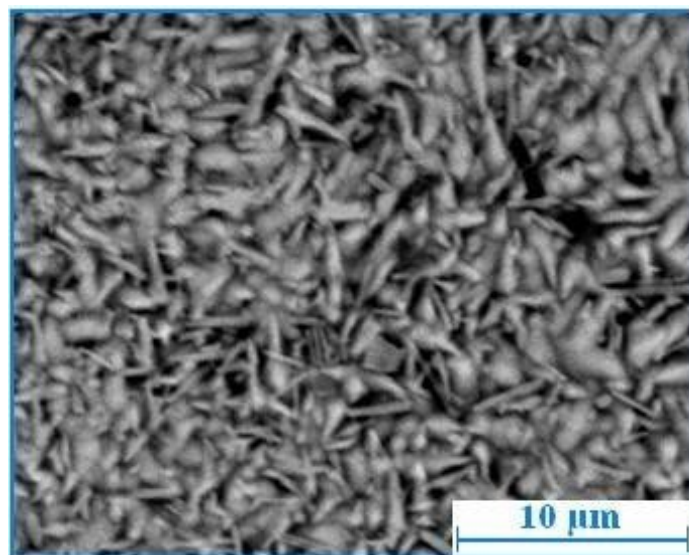


Figure IV.15 Micrographie de l'alliage S_3 contenant 5,25% Pds Al, à l'état et trempé et vieilli pendant 24 h

La figure IV.14 présente la microstructure de l'alliage S_3 enrichi en aluminium, à l'état et trempé et vieilli pendant 24 h. On peut nettement observer que les particules d'intermétalliques

sont de l'ordre du micromètre et plus, comparées à la microstructure révélée par J. M. Cloué et autres (fig. I.3) où l'état nanométrique des précipités est bien visible. De ce fait, la chute de dureté sur la courbe illustrant l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps de vieillissement est entièrement confirmée (fig. IV.13).

Conclusion générale

Après le frittage non conventionnel, l'alliage de composition Udimet 720 présente une structure complexe basée sur une matrice métallique constituée d'une solution solide de nickel (γ), contenant des éléments d'alliage en substitution et du carbure de chrome Cr_{23}C_6 situé aux joints de grains. Plusieurs intermétalliques, tels que Ni_3Al et $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, ont été révélés dans la matrice métallique, notamment dans la composition à haute teneur en Al (5,25%Pds.).

Après forgeage libre, la structure du matériau se distingue par une texture spécifique caractérisée par un allongement des grains austénitiques dans le sens de l'écoulement du métal, ainsi que par une forte fragmentation des amas de carbure de chrome Cr_{23}C_6 .

Après forgeage, le recuit d'homogénéisation réalisé à 800°C pendant 1,5 h, n'entraîne aucun changement notable de la forme des composants du matériau.

Lors de la trempe, la structure est le siège d'importantes modifications ont lieu :

- concernant l'alliage avec une teneur standard en aluminium (2,25%), le maintien isotherme à 1080°C conduit à la dissolution de la quasi-totalité des composés, révélés après le frittage ;
- après trempe, la structure est constituée de la solution solide à base de nickel (γ) ;
- cependant, l'incorporation de 5,25% Pds Al dans la composition de départ induit une expansion significative du paramètre de la maille c.f.c. du nickel, du fait de sa saturation en aluminium. Des traces du composé $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ persiste dans la structure de l'alliage trempé.

L'effet du vieillissement à 880°C est observable après 8 h. La précipitation de Ni_3Al (γ') devient prédominante après 16 h. La structure sera alors essentiellement constituée de la solution solide à base de nickel (γ), du carbure Cr_{23}C_6 aux joints de grains et de précipités de Ni_3Al dans la matrice métallique.

Un durcissement maximal de la matrice métallique (700 HV0,1) est enregistré sur l'alliage enrichi en Al (5,25%Pds.) et vieilli pendant 16 h. Cette dureté est due au renforcement de la matrice métallique par des précipités nanométriques de type Ni_3Al et des carbures micrométriques tels que Cr_{23}C_6 . Le phénomène de coalescence de ces précipités débute après un maintien isotherme de 16 h.

Les études métallographiques SEM et les analyses semi-quantitatives (EDS) ont révélé

que l'effet de substitution est responsable de la formation de divers composés complexes dans la matrice austénitique, tels que:

- le carbure de chrome a été identifié sous deux formes, non allié (Cr_{23}C_6) et allié ($\text{Ni, Co, Cr, Ni, Co}_{23}\text{C}_6$);
- l'intermétallique Ni_3Al (γ') apparaît en fait sous la forme complexe de $(\text{Ni, Co})_3(\text{Al, Ti})$.

Références

- [1] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, eds, *Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (New York: John Wiley and Sons, 1987).
- [2] M. Durand-Charre, *The Microstructure of Superalloys* (Amsterdam: Gordon & Breach Science Publishers, 1997).
- [3] P. Nash, ed., *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* (Materials Park, OH: ASM International, 1991).
- [4] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *Calphad*, **15** (1991).
- [5] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams* (New York: Academic Press, 1970).
- [6] J. O. Andersson, T. Helander, L. Hoglund, P. F. Shi and B. Sundman, Thermo-Calc and DICTRA: computational tools for materials science, *Calphad*, **26** (2001).
- [7] N. Saunders, Phase diagram calculations for high-temperature materials, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, **351** (1995).
- [8] K. J. Blobaum, D. Van Heerden, A. J. Gavens and T. P. Weihs, Al/Ni formation reactions: characterisation of the metastable Al₉Ni₂ phase and analysis of its formation, *Acta Materialia*, **51** (2003).
- [9] S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki, Alloying behaviour of Ni₃Al, *Acta Metallurgica*, **32** (1984).
- [10] K. Hono, Private communication, The National Institute of Materials Science, Tsukuba Science City, Japan (2003).
- [11] R. W. Cahn, P. A. Siemers and J. E. Geiger, The order-disorder transformation in Ni₃Al and Ni₃Al - Fe alloys: 1. Determination of the transition temperatures and their relation to ductility, *Acta Metallurgica*, **35** (1987).
- [12] F. J. Bremer, M. Beyss and H. Wenzl, The order-disorder transition of the intermetallic phase Ni₃Al, *Physica Status Solidi*, **110A** (1988).
- [13] S. V. Prikhodko and A. J. Ardell, Coarsening of gamma prime in Ni-Al alloys aged under uniaxial compression: III. Characterisation of the morphology, *Acta Materialia*, **51** (2003).
- [14] R. A. Ricks, A. J. Porter and R. C. Ecoh, The growth of gamma prime precipitates in nickel-base superalloys, *Acta Metallurgica*, **31** (1983).
- [15] E. E. Brown and D. R. Muzyka, Nickel-iron alloys, in C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, eds, *Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (New York: John Wiley and Sons, 1987).
- [16] J. W. Brooks and P. J. Bridges, Metallurgical stability of Inconel 718, in D. N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich, C. Lund and S. Reichman, eds, *Superalloys 1988* (Warrendale, PA: The Metallurgical Society, 1988).
- [17] R. Cozar and A. Pineau, Morphology of gamma prime and gamma double prime precipitates and thermal stability of Inconel 718 type alloys, *Metallurgical Transactions*, **4** (1973).
- [18] R. C. Reed, M. P. Jackson and Y. S. Na, Characterisation and modelling of the precipitation of the sigma phase in Udimet 720 and Udimet 720Li, *Metallurgical and Materials Transactions*, **30A** (1999).
- [19] A. K. Sinha, Topologically close-packed structures of transition metal alloys,

Progress in Materials Science, **15** (1972).

- [20] S. Tin, T. M. Pollock and W. T. King, Carbon additions and grain boundary formation in high refractory nickel-base single crystal superalloys, in T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Bowman *et al.*, eds, *Superalloys 2000* (Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2000).
- [21] Q. Z. Chen and D. M. Knowles, The microstructures of base/modified RR2072 SX superalloys and their effects on creep properties at elevated temperatures, *Acta Materialia*, **50** (2002).
- [22] A. Kelly, G. W. Groves and P. Kidd, *Crystallography and Crystal Defects*, revised edn (Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2000).
- [23] F. A. Mohamed and T. G. Langdon, The transition from dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloys, *Acta Metallurgica*, **30** (1974).
- [24] P. C. J. Gallagher, The influence of alloying, temperature and related effects on the stacking fault energy, *Metallurgical Transactions*, **1** (1970).
- [25] L. Delehouzee and A. Deruyttere, The stacking fault density in solid solutions based on copper, silver, nickel, aluminium and lead, *Acta Metallurgica*, **15** (1967).
- [26] W. Wycisk and M. Feller-Kniepmeier, Quenching experiments in high purity Ni, *Journal of Nuclear Materials*, **69/70** (1978).
- [27] R. O. Simmons and R. W. Balluffi, Measurements of equilibrium vacancy concentrations in aluminum, *Physical Review*, **117** (1960).
- [28] B. Jonsson, Assessment of the mobilities of Cr, Fe and Ni in binary FCC Cr-Fe and Cr-Ni alloys, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **24** (1995).
- [29] M. S. A. Karunaratne, P. Carter and R. C. Reed, Interdiffusion in the FCC-Al phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300 deg C, *Materials Science and Engineering*, **A281** (2000).
- [30] M. S. A. Karunaratne and R. C. Reed, Interdiffusion of the platinum group metals in nickel at elevated temperatures, *Acta Materialia*, **51** (2003).
- [31] C. L. Fu, R. C. Reed, A. Janotti and M. Krcmar, On the diffusion of alloying elements in the nickel-base superalloys, in K. A. Green, T. M. Pollock, H. Harada, *et al.*, eds, *Superalloys 2004* (Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2004).
- [32] A. Janotti, M. Krcmar, C. L. Fu and R. C. Reed, Solute diffusion in metals: larger atoms can move faster, *Physical Review Letters*, **92** (2004).
- [33] P. A. Flinn, Theory of deformation in superlattices, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **218** (1960).
- [34] B. H. Kear, A. F. Giamei, J. M. Silcock and R. K. Ham, Slip and climb processes in gamma prime precipitation hardened nickel-base alloys, *Scripta Metallurgica*, **2** (1968).
- [35] B. H. Kear, A. F. Giamei, G. R. Leverant and J. M. Oblak, On intrinsic/extrinsic stacking fault pairs in the L12 lattice, *Scripta Metallurgica*, **3** (1969).
- [36] D. P. Pope and S. S. Ezz, Mechanical properties of Ni₃Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ , *International Metals Reviews*, **29** (1984).
- [37] F. R. N. Nabarro and H. L. de Villiers, *The Physics of Creep* (London: Taylor and Francis, 1995).
- [38] B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf, Dislocation configurations in plastically deformed Cu₃Au alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **224** (1962).

- [39] K. Aoki and O. Izumi, Defect structures and long-range order parameters in off-stoichiometric Ni₃Al, *Physica Status Solidi*, **32A** (1975).
- [40] H. Numakura, N. Kurita and M. Koiwa, On the origin of the anelastic relaxation effect in Ni₃Al, *Philosophical Magazine*, **79A** (1999).
- [41] A. J. Bradley and A. Taylor, An x-ray analysis of the nickel-aluminium system, *Proceedings of the Royal Society of London*, **A159** (1937).
- [42] A. Mourisco, N. Baluc, J. Bonneville and R. Schaller, Mechanical loss spectrum of Ni₃(Al, Ta) single crystals, *Materials Science and Engineering*, **A239-240** (1997).
- [43] B. Reppich, Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ precipitating Ni-Base alloys – I Theoretical concept, *Acta Metallurgica*, **30** (1982).
- [44] B. Reppich, P. Schepp and G. Wehner, Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ precipitating Ni-Base alloys – II Experiments, *Acta Metallurgica*, **30** (1982).
- [45] E. Nembach, K. Suzuki, M. Ichihara and S. Takeuchi, In-situ deformation of the gamma prime hardened superalloy Nimonic PE16 in high-voltage electron microscopes, *Philosophical Magazine*, **51A** (1985).
- [46] E. Nembach, *Particle Strengthening of Metals and Alloys* (New York: John Wiley and Sons, 1997).
- [47] T. Kruml, E. Conforto, B. Lo Piccolo, D. Caillard and J. L. Martin, From dislocation cores to strength and work hardening: a study of binary Ni₃Al, *Acta Materialia*, **50** (2002).
- [48] A. J. Ardell, Precipitation hardening, *Metallurgical Transactions*, **16A** (1985).
- [49] W. Huth and B. Reppich, Interaction of dislocations with coherent, stress-free, ordered precipitates, *Zeitschrift für Metallkunde*, **69** (1978).
- [50] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4th edn (Sevenoaks: Butterworth-Heinemann, 2001).
- [51] M. P. Jackson and R. C. Reed, Heat treatment of Udimet 720Li: the effect of microstructure on properties, *Materials Science and Engineering*, **A259** (1999).
- [52] B. Reppich, Particle strengthening, in R. W. Cahn, P. Haasen and E. T. Kramer, eds, *Materials Science and Technology, Volume 6: Plastic Deformation and Fracture* (Weinham, Germany: VCH, 1993).
- [53] R. G. Davies and N. S. Stoloff, On the yield stress of aged Ni-Al alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **233** (1965).
- [54] B. J. Pearcey, B. H. Kear and R. W. Smashey, Correlation of structure with properties in a directionally solidified nickel-base superalloy, *Transactions of the American Society for Metals*, **60** (1967).
- [55] P. Beardmore, R. G. Davies and T. L. Johnston, On the temperature dependence of the flow stress of nickel-base alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **245** (1969).
- [56] M. H. Yoo, On the theory of anomalous yield behaviour of Ni₃Al – effect of elastic anisotropy, *Scripta Metallurgica*, **20** (1986).
- [57] B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf, Dislocation configurations in plastically deformed polycrystalline Cu₃Au alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **224** (1962).
- [58] A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings, The deformation behaviour of single crystal Ni₃(Al, Ti), *Physica Status Solidi*, **29A** (1975).
- [59] P. Veyssi re, Yield stress anomalies in ordered alloys: a review of microstructural

- findings and related hypotheses, *Materials Science and Engineering*, **A309–310** (2001).
- [60] P. Veyssiere and G. Saada, Microscopy and plasticity of the L12 γ phase, in F. R. N. Nabarro and M. S. Duesbery, eds, *Dislocations in Solids, Volume 10: L12 Ordered Alloys* (Amsterdam: Elsevier, 1996).
- [61] R. A. Mulford and D. P. Pope, The yield stress of $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{W})$, *Acta Metallurgica*, **21** (1973).
- [62] P. H. Thornton, R. G. Davies and T. L. Johnston, The temperature dependence of the flow stress of the γ phase based upon Ni_3Al , *Metallurgical Transactions*, **1** (1970).
- [63] S. S. Ezz, D. P. Pope and V. Paidar, The tension compression flow-stress asymmetry in $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb})$ single crystals, *Acta Metallurgica*, **30** (1982).
- [64] D. P. Pope and S. S. Ezz, Mechanical properties of Ni_3Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ , *International Metals Reviews*, **29** (1984).
- [65] S. S. Ezz, D. P. Pope and V. Vitek, Asymmetry of plastic-flow in Ni_3Ga single crystals, *Acta Metallurgica*, **35** (1987).
- [66] D. C. Chrzan and M. J. Mills, Dynamics of dislocation motion in L12 compounds, in F. R. N. Nabarro and M. S. Duesbery, eds, *Dislocations in Solids, Volume 10: L12 Ordered Alloys* (Amsterdam: Elsevier, 1996).
- [67] X. Shi, Doctoral Thesis, University Paris-Nord, France (1995).
- [68] P. B. Hirsch, A model of the anomalous yield stress for (111) slip in L12 alloys, *Progress in Materials Science*, **36** (1992).
- [69] W. D. Jenkins, T. G. Digges and C. R. Johnson, Creep of high purity nickel, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **53** (1954).
- [70] A. H. Clauer and B. A. Wilcox, Steady-state creep of dispersion-strengthened nickel, *Metal Science*, **1** (1967).
- [71] H. J. Frost and M. F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics* (Oxford: Pergamon Press, 1982).
- [72] A. K. Mukherjee, J. E. Bird and J. E. Dorn, Experimental correlations for high-temperature creep, *Transactions of the American Society for Metals*, **62** (1969).
- [73] J. P. Poirier, *Creep of Crystals: High Temperature Deformation Processes in Metals, Ceramics and Minerals* (Cambridge: Cambridge University Press, 1985).
- [74] J. Weertman, Creep of indium, lead and some of their alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **218** (1960).
- [75] J. Weertman and J. R. Weertman, Mechanical properties, strongly temperature dependent, in R. W. Cohn ed., *Physical Metallurgy* (New York: John Wiley & Sons, 1965).
- [76] G. S. Daehn, H. Brehm, H. Lee and B-S. Lim, A model for creep based on microstructural length scale evolution, *Materials Science and Engineering*, **387** (2004).
- [77] H. Brehm and G. S. Daehn, A framework for modeling creep in pure metals, *Metallurgical and Materials Transactions*, **32A** (2001).
- [78] J. J. Gilman, *Micromechanics of Flow in Solids* (New York: McGraw-Hill, 1969).
- [79] J. W. Martin and R. D. Doherty, *Stability of Microstructure in Metallic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press, 1976).
- [80] M. Winning, G. Gottstein and L. S. Shvindlerman, On the mechanisms of grain

- boundary migration, *Acta Materialia*, **50** (2002).
- [81] R. W. Evans and B. Wilshire, *Creep of Metals and Alloys* (London: The Institute of Metals, 1985).
- [82] J. P. Dennison, R. J. Llewellyn and B. Wilshire, The creep and fracture behaviour of some dilute nickel alloys at 500 and 600 °C, *Journal of the Institute of Metals*, **94** (1966).
- [83] J. P. Dennison, R. J. Llewellyn and B. Wilshire, The creep and fracture properties of some nickel-chromium alloys at 600 °C, *Journal of the Institute of Metals*, **95** (1967).
- [84] O. D. Sherby and P. M. Burke, The mechanical behaviour of crystalline solids at elevated temperatures, *Progress in Materials Science*, **13** (1967).
- [85] C. M. Sellars and A. G. Quarrell, The high temperature creep of gold-nickel alloys, *Journal of the Institute of Metals*, **90** (1962).
- [86] W. R. Cannon and O. D. Sherby, High temperature creep behaviour of class I and class II solid solution alloys, *Metallurgical Transactions*, **1** (1970).
- [87] F. A. Mohamed and T. G. Langdon, The transition from dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloys, *Acta Metallurgica*, **22** (1974).
- [88] T. B. Gibbons and B. E. Hopkins, Creep behaviour and microstructure of Ni-Cr base alloys, *Metal Science*, **18** (1984).
- [89] M. McLean, Nickel-based alloys: recent developments for the aero-gas turbine, in H. M. Flower, ed., *High Performance Materials for Aerospace* (London: Chapman & Hall, 1995).
- [90] B. F. Dyson, M. S. Loveday and M. J. Rodgers, Grain boundary cavitation under various states of applied stress, *Proceedings of the Royal Society A*, **349** (1976).
- [91] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford: Clarendon Press, 1957).
- [92] P. Caron, D. Cornu, T. Khan and J. M. de Monicault, Development of a hydrogen resistant superalloy for single crystal blade application in rocket engine turbopumps, in R. D. Kissinger, D. J. Daye, D. L. Anton *et al.*, eds, *Superalloys 1996* (Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 1996).
- [93] J. M. Oblak, D. F. Paulonis and D. S. Duvall, Coherency strengthening in Ni-base alloys hardened by DO₂₂γ precipitates, *Metallurgical Transactions*, **5** (1974).
- [94] M. P. Brady, B. A. Pint, P. F. Tortorelli, I. G. Wright and R. J. Hanrahan, High temperature oxidation and corrosion of intermetallics, in M. Schutze, ed., *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Vol. II: Corrosion and Environmental Degradation* (Weinham, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2000).
- [95] B. A. Pint, J. R. Martin and L. W. Hobbs, The oxidation mechanism of θ-Al₂O₃ scales, *Solid State Ionics*, **78** (1995).
- [96] J. C. Yang, E. Schumann, I. Levin and M. Ruhle, Transient oxidation of NiAl, *Acta Materialia*, **46** (1998).
- [97] M Rafeeq, S Parvez, Wire electrical discharge machining performance during the machining of superalloys: a comprehensive review, (2025).
- [98] C Salsi, J Lesseur, D Monceau, C Desgranges, Time evolution of Kirkendall porosity in single-phase Ni-based diffusion couples, (2025).

- [99] J. A. Haynes, B. A. Pint, K. L. More, Y. Zhang and I. G. Wright, Influence of sulphur, platinum and hafnium on the oxidation behaviour of CVD NiAl bond coatings, *Oxidation of Metals*, **58** (2002).
- [100] R. Prescott, D. F. Mitchell, M. J. Graham and J. Doychak, Oxidation mechanisms of β -NiAl + Zr determined by SIMS, *Corrosion Science*, **37** (1995).
- [101] Y Bai, Y Nie, W Guo, J Kou, D Wang, X Bai, Effect of cooling rate on the microstructure stability and creep properties of Ni-Cr-Mo-Co alloy for 700° C A-USC large-scale rotors, (2025).
- [102] J. L. Smialek, Oxide morphology and spalling model for NiAl, *Metallurgical Transactions*, **9A** (1978).
- [103] B. A. Pint, On the formation of interfacial and internal voids in α -Al₂O₃ scales, *Oxidation of Metals*, **48** (1997).