PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

Comparaison des caractéristiques microstructurales et des propriétés en fluage de superalliages monocristallins à base de nickel de différentes générations

Soutenue par
Vincent HULEUX
Le 05/07/2019

Ecole doctorale n° 621
ISMME - Ingénierie des Systèmes, Matériaux, Mécanique, Energétique

Spécialité
Sciences et Génie des Matériaux

Composition du jury :

Alain HAZOTTE Professeur, LEM3, Université de Lorraine, Metz	*Président*
Florence PETTINARI-STURMEL Professeur, CEMES, Université Paul Sabatier, Toulouse	*Rapporteur*
Patrick VILLECHAISE Professeur, Institut P', ENSMA, Poitiers	*Rapporteur*
Mikael PERRUT Docteur, DMAS, ONERA	*Examinateur*
Virginie JAQUET Docteur, PFX, SafranTech	*Examinateur*
Loïc NAZÉ Maître-Assistant, Centre des Matériaux, Mines ParisTech	*Examinateur*
Vladimir ESIN Chargé de Recherche, Centre des Matériaux, Mines ParisTech	*Examinateur*
Vincent MAUREL Directeur de Recherche, Centre des Matériaux, Mines ParisTech	*Directeur de thèse*

MINES ParisTech | PSL

Vous ne savez ce dont vous êtes capable que si vous essayez.

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Centre des Matériaux des Mines de Paris, dans l'équipe anciennement appélée CHT (Comportement Haute température) puis renommée MIMEX (Microstructure, Mécanique et EXpérimentation) et avec l'équipe PFX (Plateforme d'aubes de turbines avancée) de SafranTech basée à Gennevilliers, sur le site de Safran Aircraft Engine.

Cette thèse a été possible grâce à mon directeur de thèse, Vincent Maurel, que je remercie pour son encadrement, son humour permanent et ses conseils pour valoriser mon travail. Je remercie tout particulièrement Loïc Nazé, mon maître de thèse, qui m'a transmis tout son savoir sur les monocristaux à base de nickel et ses compétences en microscopie en transmission couplés à toutes les discussions et points de culture générale qui me serviront peut-être un jour. De même, je souhaite vivement remercier Vladimir Esin, mon second maître de thèse, pour toutes les compétences en thermodynamique qu'il m'a transmise et son soutien moral et professionnel sans faille. Je remercie également Virginie Jaquet, mon encadrante de thèse côté Safran, pour sa vision industrielle qu'elle a su me transmettre, son dynamisme ainsi que son aide précieuse pour continuer ma carrière professionnelle. J'espère avoir l'occasion de pouvoir retravailler à ses côtés.

Je remercie Florence Pettinari-Sturmel et Patrick Villechaise pour avoir accepté de rapporter mon travail (ou plutôt ce pavé de 300 pages !) ainsi que Mikael Perrut d'avoir examiné ce rapport, de même pour Alain Hazotte qui a aussi présidé le jury.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes du Centre de Matériaux avec qui j'ai apprécié de travailler.

Tout d'abord Alain Köster pour le suivi de ma thèse sur la partie essais mécaniques ainsi que Matthieu Rambaudon pour leur mise en place.
Un grand merci à l'atelier pour l'usinage de mes nombreuses éprouvettes de fluage : René Cluzet, Christophe Meurin, Vasco Cabral-Lopes et Frédéric Coutard.
Je remercie vivement toutes les personnes de l'équipe Micro-Max pour leur aide, formation ou leur présence au cours de mes diverses caractérisations : Mohamed Sennour, Kevin Barrière, Fabrice Gaslain, Lynh-Thy Tran-Hoang, Gérard Brabant, Maria Simoes et Karine Vieillevigne.
Je remercie aussi tout le personnel technique et administratif du centre que j'ai eu l'occasion de côtoyer, pour leur aide tout au long de ces trois années.

J'en viens à remercier les différentes personnes que j'ai pu côtoyer à Safran, en particulier Jérémy Rame pour le suivi de ma thèse, puis Alice, Lorena, Philippe, Thomas...

Je souhaite remercier tout particulièrement le bureau B102 : Laurane (miss potin), Lenny (le PDG du bureau), Mariem (notre maman à tous), Manon et Hélène S, pour tous les bons moments passés dans ce bureau et les bonnes pâtisseries. Un merci tout particulier à Robin, le plus brillant des padawans.

Un grand merci aux différents doctorants et non doctorants du labo : William, Hélène G, Antoine, Mickaël, Raphaël, Victor, Juan… avec qui j'ai passé de bons moments, que ce soit autour d'une bière, à Paris ou à Evry, d'une embuscade à Caen, ou à visiter le Portugal.

Cette thèse a aussi été ce qu'elle est grâce à mon entourage, pour cela je souhaiterai donc remercier :
Les copains de l'IUT : Max, Yoyo, Gwendidou et François le chinois, pour avoir toujours gardé contact et passé de (trop) rares mais bons moments ensemble comme au bon vieux temps.

Les copains d'école d'ingé : Florent, compagnon de voyages, de jeux-vidéos et de week-ends caennais non-healthy, Thomas, pour ses répliques de films cultes, son humour inégalé et les week-ends exilés à Calais, sans oublier les CSU : Max, Flav Gros phaco, Loïc, Griveau, Totof, So et Renou (c'est tout comme un CSU), pour les soirées foot au QG Gentilly, les bars traquenards, et leurs compétences hors pair lors des crémaillères pour dévaster un appartement (et une voiture !).

Enfin, je terminerai en remerciant ma famille, en commençant par ma belle-famille : Sandrine, Françoise et Bernard pour les week-ends ensoleillés au bord de la piscine et du four à pizza. Je remercie également de tout mon cœur ma famille : ma sœur Karine, ma marraine Valérie et ma tante Jeanine pour les bons repas du Ch'Nord, ma mère pour sa présence et son soutien sans faille depuis toujours et ma petite Chloé, relectrice de la première heure, pour les cinq années déjà passées ensemble et toutes celles à venir.
Je terminerai par une pensée pour mon père parti trop tôt avant que je puisse finir et soutenir cette thèse.

Table des matières

Introduction **1**

Chapitre 1 : Etat de l'art **3**

1. Les superalliages à base nickel pour aubes de turbine 3
2. Comportement mécanique des superalliages base Ni 25
3. Effets des éléments d'alliage 41
4. Conclusion 58

Bibliographie du Chapitre 1 : 61

Chapitre 2 : Matériaux étudiés et techniques expérimentales **69**

1. Matériaux étudiés 69
2. Traitements thermiques 70
3. Essais de fluage 72
4. Observations et caractérisations avant et après fluage 79
5. Détermination du désaccord paramétrique 89

Bibliographie du Chapitre 2 : 90

Chapitre 3 : Caractérisations métallurgiques des alliages **92**

1. Etat initial 92
2. Détermination des températures de transformation de phases 109
3. Effets des éléments d'alliage 118
4. Synthèse 122

Bibliographie du Chapitre 3 : **124**

Chapitre 4 : Effets des traitements thermiques et des paramètres de solidification sur les propriétés en fluage du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus **126**

1. Optimisation du traitement de remise en solution 126
2. Effets des paramètres de solidification de l'alliage 144
3. Effet de la vitesse de refroidissement après remise en solution 156
4. Conclusion 174

Bibliographie du Chapitre 4 : 176

Chapitre 5 : Fluage à basse température et forte contrainte **179**

1. Essais de fluage à 760 °C et 800 MPa 179
2. Etude de la sensibilité à la désorientation primaire – cas du CMSX-4 Plus 201
3. Effet couplé de la désorientation et de la taille des précipités γ' 216
4. Conclusion 219

Bibliographie du Chapitre 5 : **221**

Chapitre 6 : Fluage à moyenne et haute température **223**

1. Classement des alliages 223

2. Examen des faciès de rupture 236
3. Evolution des singularités métallurgiques 239
4. Evolution de la microstructure 246
5. Evolution de la microstructure de dislocation 269
6. Compositions chimiques des phases 281
7. Evolution du misfit avec la température 284
8. Conclusion 288
Bibliographie du Chapitre 6 : 290
Conclusions et Perspectives : vers des critères de composition chimique 292
1. Critères de composition chimiques – Brevet Reed et al. (Juillet 2018) 292
2. Vers de nouveaux critères de compositions chimiques 295
3. Perspectives 302
Annexes 304

Liste des abréviations

APB : AntiPhase Boundary (paroi d'antiphase) ;

ATD : Analyse Thermique Différentielle

BSE : Back-Scattered Electrons (électrons rétrodiffusés)

CFC : Cubique à Faces Centrées ;

CSF : Complex Stacking Fault ;

DAS : Distance Arm Spacing (distance entre bras primaires de dendrites) ;

EB-PVD : Electron Beam Physical Vapor Deposition

EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy (spectrométrie à dispersion d'énergie)

LVDT : Linear Variable Differential Transformer ;

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique en Transmission

MO : Microscope Optique

PCC : Precision Castarts Corp.

SE : Secondary Electrons (électrons secondaires)

SESF : Superlattice Extrinsic Stacking Faults ;

SISF : Superlattice Intrinsic Stacking Faults ;

TCP : Topologically Closed Packed phases (Précipités de phases Topologiquement Compactes) ;

TET : Température à l'Entrée de la Turbine ;

Turbine HP : Turbine Haute Pression.

Introduction

L'augmentation du rendement des turboréacteurs aéronautiques nécessite l'élévation de la température des gaz à l'entrée de la turbine. Les parties les plus chaudes des moteurs, et en particulier les aubes de la turbine haute pression, doivent ainsi faire face à une amplification des sollicitations thermomécaniques. Industriellement, l'augmentation de la température d'utilisation permet une augmentation de la différence de température entre la partie froide et la partie chaude du moteur, ce qui se traduit par une augmentation de la puissance. L'augmentation de la limite en température permet de diminuer la quantité d'air nécessaire au refroidissement des aubes, ce qui se traduit par un volume d'air, utilisé pour la poussée, plus important. Afin que ces aubes atteignent les spécifications requises en fluage, elles sont réalisées par fonderie monocristalline en superalliages à base de nickel. Les compositions de ces superalliages monocristallins n'ont cessé d'évoluer depuis les années 1970 afin d'améliorer, à la fois leur résistance mécanique, leur stabilité microstructurale et leur résistance à l'oxydation et à la corrosion dans la large gamme de températures de service. Ces évolutions de composition se sont traduites en particulier par l'introduction du rhénium et du ruthénium dans les compositions de superalliages. Le Re offre une amélioration significative des propriétés en fluage à haute température mais la compréhension de son effet et des interactions avec les autres éléments d'alliage restent encore à clarifier.
D'un point de vue plus académique, de nombreuses études ont permis de préciser l'effet des divers éléments d'alliage et de leur concentration sur les différentes caractéristiques et propriétés du superalliage monocristallin. Ces études ont également permis d'interpréter les effets de ces éléments d'alliage en identifiant les phénomènes physiques ou chimiques mis en jeu en service. Elles fournissent ainsi la base de la conception de compositions adaptées à la réalisation de monocristaux présentant les caractéristiques microstructurales (fraction volumique de phase γ', taille des précipités de phase γ', misfit γ/γ'…) reconnues comme optimales pour permettre aux aubes d'atteindre de remarquables propriétés en fluage et en fatigue à haute température dans un environnement particulièrement oxydant et corrosif. Cependant les effets à identifier et à interpréter restent très nombreux et les gammes de composition suffisamment vastes à explorer. Il s'agit ainsi dans cette étude de compléter les connaissances sur le rôle de certains éléments d'alliage sur la stabilité microstructurale, les propriétés en fluage et les mécanismes de déformation sur toute la gamme de températures de sollicitation de l'aube.

L'acquisition de connaissances complémentaires sur le rôle d'éléments d'alliage dans les superalliages monocristallins sera basée sur la comparaison, d'une part, des caractéristiques microstructurales et, d'autre part, des propriétés mécaniques en fluage d'alliages de première, (AM1) de deuxième (René N5 et CMSX-4) et de troisième générations (CMSX-4 Plus et CMSX-10K) déjà industrialisés. Des essais de fluage à rupture aux plus hautes températures de service (> 1000 °C), ainsi qu'aux températures intermédiaires (950 °C) et basses températures (760 °C) auxquelles sont soumises les zones refroidies des aubes, seront réalisés de manière à déterminer le comportement des alliages. Ces essais serviront de référence au classement des alliages et de base de travail pour toutes les caractérisations d'évolution de la microstructure se produisant au cours du fluage. De même, les anomalies de comportement rencontrées seront étudiées.
Des essais de fluage dans les mêmes conditions de températures seront interrompus à des niveaux de déformation faible de manière à permettre l'analyse de la microstructure de dislocation dans l'objectif de corréler les mécanismes de déformation à la composition chimique des alliages.

La présente étude se concentre tout particulièrement sur un alliage de troisième génération, le CMSX-4 Plus, récemment développé (brevet déposé en 2015) aux propriétés mécaniques en fluage à haute température remarquables. Il sera donc comparé aux autres alliages de l'étude afin de déterminer quelles caractéristiques le différencient. Une partie a été consacrée à l'optimisation métallurgique de cet alliage afin d'améliorer ses propriétés en fluage en jouant sur les traitements thermiques.
En parallèle, les données microstructurales avant et après fluage pour tous les alliages étudiés, seront comparées aux valeurs issues des simulations thermodynamiques. Le logiciel Thermo-Calc (méthode Calphad) sera utilisé pour corréler les analyses microstructurales et les calculs portant sur les températures de transformation de phase, la nature et la composition chimique des phases en présence, leur fraction volumique respective en fonction de la température, le tout en fonction de la composition.
Des critères de composition chimique destinés à concevoir des superalliages présentant des propriétés en fluage améliorées seront définis sur la base à la fois des données publiées dans la littérature, de celles obtenues expérimentalement au cours de cette étude et de celles déterminées par les calculs thermodynamiques.

Dans le chapitre 1, une revue bibliographique des superalliages à base nickel est présentée, de leur élaboration à leur comportement mécanique en fluage, en passant par leur microstructure et leurs modes de déformation.
Dans le chapitre 2, les différentes méthodes expérimentales utilisées dans ce travail sont détaillées. En particulier, les techniques mises en œuvre pour les analyses et la comparaison des alliages : microscopie optique, microcopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), micro-sonde de Castaing (WDS) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) avant et après les différents essais de fluage.
Le chapitre 3 présente toutes les caractéristiques des superalliages de l'étude avant les essais de fluage : composition chimique, homogénéité chimique, microstructure. Les températures de transition de phases et les fractions de phases sont comparées aux calculs thermodynamiques.
Le chapitre 4 aborde trois sous parties qui ont pour objectif commun l'amélioration des propriétés en fluage. On retrouve :

- l'optimisation du traitement thermique afin de réduire les hétérogénéités chimiques apparues au cours de la solidification, de supprimer les singularités métallurgiques et d'obtenir une microstructure homogène ;
- l'identification des paramètres critiques du procédé de solidification ;
- l'optimisation de la vitesse de refroidissement après remise en solution afin de contrôler la taille et la distribution de précipités de phase γ'.

Le chapitre 5 et le chapitre 6 sont consacrés aux comparatifs détaillés des alliages après les essais de fluage réalisés à basse température (chapitre 5) et aux températures intermédiaires et hautes (chapitre 6) à partir de tous les résultats expérimentaux obtenus.
Enfin, la conclusion propose de nouveaux critères de composition chimique pour les superalliages à base de nickel pour les aubes monocristallines.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce chapitre consiste en un état de l'art sur les superalliages base Ni pour aubes monocristallines de turbine haute pression. En particulier, nous nous attacherons à retracer brièvement l'historique des alliages monocristallins, de leur élaboration à leur composition chimique en passant par leurs propriétés mécaniques, et plus précisément leurs propriétés en fluage. Une première partie reprendra quelques généralités sur ces alliages où il sera question de leur microstructure avant et après traitements thermiques, des différentes phases en présence et des singularités métallurgiques observables.
Une seconde partie se penchera sur le comportement de ces alliages sous diverses sollicitations mécaniques et sur les évolutions microstructurales se produisant. En particulier, les mécanismes de déformation et d'endommagement opérant à diverses températures d'essai seront traités.
Le but de ce chapitre est alors de disposer de toutes les notions nécessaires aux multiples comparaisons de superalliages qui seront décrites au fil des prochains chapitres.

1. Les superalliages à base nickel pour aubes de turbine

1.1. Historique du développement

Les motoristes étaient, et sont toujours, à la recherche du rendement moteur le plus élevé pour une masse la plus faible possible. Pour les parties du moteur les plus en amont, c'est-à-dire les parties les plus froides, de l'entrée d'air jusqu'au compresseur, des alliages de faible densité tels que des alliages d'aluminium ou de titane peuvent être utilisés (Figure 1.1). Plus légers encore, des matériaux composites à matrice polymère peuvent être rencontrés dans les dernières générations de moteurs (comme c'est le cas, par exemple, pour les moteurs LEAP de General Electric et de Safran).

En revanche, pour les parties les plus chaudes, allant du compresseur haute pression jusqu'à la turbine, le domaine de sollicitation se situe dans une gamme de température, de contrainte mécanique et d'environnement (en termes d'oxydation) particulièrement sévère. L'utilisation d'un matériau résistant dans ce domaine de sollicitation s'avère indispensable. C'est alors que les superalliages interviennent et trouvent toute leur place en remplacement des aciers qui n'étaient pas adaptés à un tel environnement. Ces alliages, rebaptisés « superalliages », en référence à leurs propriétés exceptionnelles et à leur bonne stabilité à des températures élevées, grâce à des combinaisons d'éléments chimiques spécifiques, se divisent en trois familles : les superalliages à base de nickel, de cobalt et de nickel-fer. Ces superalliages sont apparus dans les années 1920, par la découverte « accidentelle » de la phase γ', avec l'introduction des éléments tels que l'Al, le Ti ou encore le Nb par Pierre Chevenard dans des alliages à base fer (aciers austénitiques) ou à base nickel (alliage Ni-Cr 80-20, le Nimonic 80) [1]–[3]. Il observe une amélioration considérable de la tenue en fluage pour des températures de l'ordre de 600 °C. Cette découverte a alors révolutionné le monde des matériaux pour applications à hautes températures et n'a cessé d'évoluer et de s'améliorer.

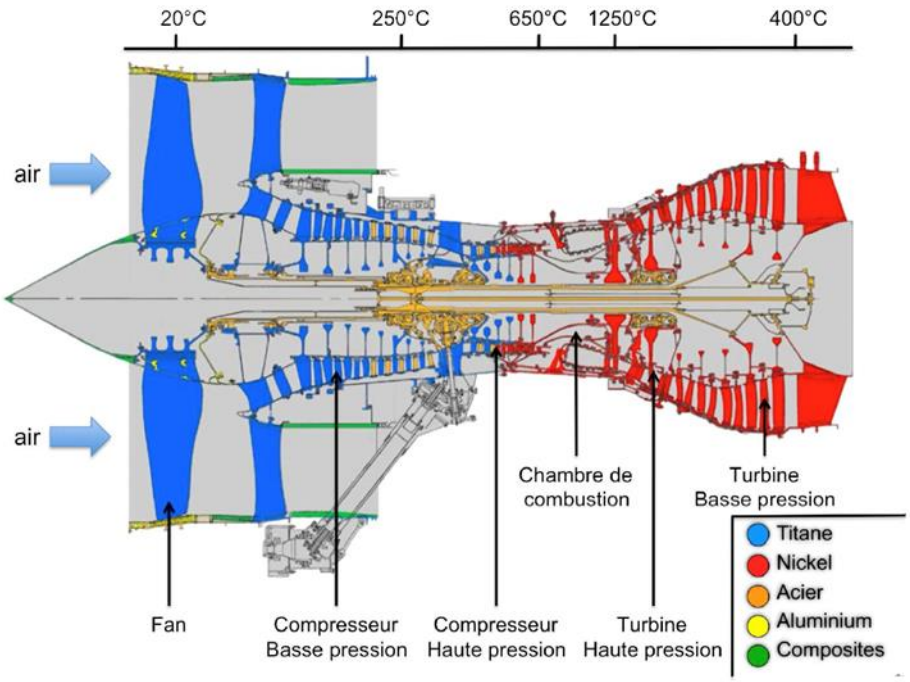


Figure 1.1 – Schéma en coupe d'un moteur d'avion civil (type CFM56) avec les différents alliages utilisés pour les différentes parties du turboréacteur [4]

Le développement des superalliages à base nickel a connu un essor très important dans les années 1950 et 1960 lorsque Versnyder démontre l'intérêt de ces matériaux pour les aubes de turbine haute pression de turbine à gaz [5]. Au même moment, Eiseltein développe un nouveau superalliage, l'Inconel 718, qui reste encore aujourd'hui le superalliage le plus utilisé dans le monde, et permet par la même occasion de mettre en évidence une autre phase aux propriétés durcissantes remarquables : la phase γ'' [6].

Les superalliages base nickel peuvent alors être présents dans les trois parties d'un turboréacteur les plus sollicitées en température (Figure 1.1) :

- les disques de compresseur haute pression et les disques de turbine, ainsi que certains arbres soumis à de hautes températures ;
- certaines aubes soumises à très haute température ;
- la chambre de combustion.

Ces alliages peuvent aussi être trouvés dans d'autres applications : fours à haute température, filament d'ampoule électrique, électrodes diverses (pour fusion du verre ou pour électroérosion), échangeurs thermiques, outils de coupe…
Ce sont les aubes de la turbine haute pression (Figure 1.1) qui font l'objet de notre étude. Les aubes sont soumises à des températures parfois extrêmes pouvant aller d'environ 600 °C en pied d'aube jusqu'à plus de 1200 °C au sommet de l'aube et sur certains points chauds critiques. Sous l'effet de la force centrifuge, le mode de sollicitation principal des aubes se traduit par du fluage. De la fatigue est également rencontrée en certains points de l'aube.

L'augmentation de la performance des moteurs d'avion nécessite inexorablement une résistance suffisante à des contraintes de plus en plus élevées à des températures de plus en plus élevées, comme illustré dans la Figure 1.2. L'augmentation de la Température à l'Entrée de la Turbine (TET) depuis plus de 40 ans reflète bien l'accroissement de la température dans l'ensemble du turboréacteur.

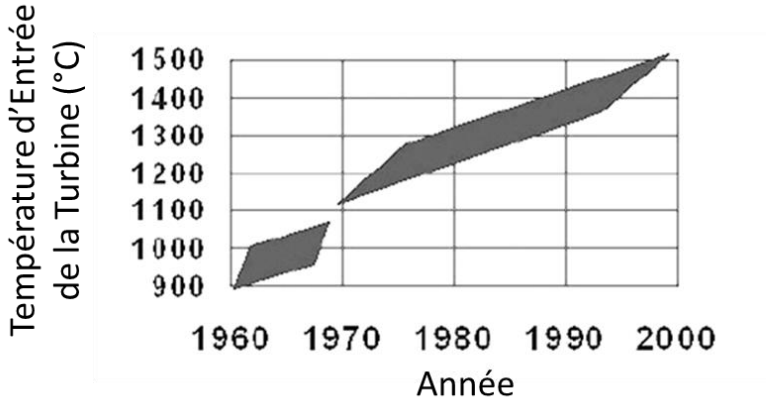


Figure 1.2 - Evolution de la température d'entrée de la turbine haute pression d'après [7]

Pour répondre à ces enjeux, des compositions chimiques différentes ont été testées pour la mise au point de disques ou d'aubes de turbine afin de répondre aux sollicitations thermiques et mécaniques de chacun de ces deux éléments de la turbine. La formulation de différentes compositions chimiques pour ces superalliages a été rendue possible par des connaissances métallurgiques approfondies sur le rôle des divers éléments d'alliage [1].
De plus, des améliorations considérables sur la résistance thermomécanique des superalliages pour aubes ont pu être obtenues grâce à des modifications de leur microstructure (Figure 1.3). Une première évolution, dans les années 1960, a pu voir le jour grâce à l'amélioration de la fonderie de précision avec l'introduction de la refusion et de la coulée de pièces sous vide. Ce procédé a permis de réaliser des aubes de turbine fixes ou mobiles avec des grains de grandes tailles dans le but de diminuer la vitesse de déformation en fluage (structure équiaxe, Figure 1.3 (a)) [1].

La solidification dirigée est apparue dans les années 1970 suite aux travaux réalisés par la société Pratt & Whitney [1]. Il s'agit ici de couler l'alliage dans un moule qui sera refroidi progressivement en formant des joints de grains parallèles à l'axe de la pièce (structure colonnaire, Figure 1.3 (b)). L'introduction de cette technique a permis de supprimer les joints de grains perpendiculaires à l'axe de sollicitation principal (effort centrifuge) qui constituaient des sites préférentiels d'amorçage de fissures. Il en résulte une baisse significative de l'endommagement en fatigue thermomécanique et une meilleure tenue en fluage.
Finalement, c'est dans les années 1970-1980, que Pratt & Whitney suppriment totalement les joints de grains et développent un superalliage monocristallin afin d'améliorer une fois de plus les propriétés en fluage à haute température (structure monocristalline, Figure 1.3 (c)) [1]. Afin d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques de ces alliages monocristallins, plusieurs compositions chimiques ont été développées en jouant sur les différents effets des éléments chimiques et leurs interactions entre eux. Cet axe de développement est traité par la suite.

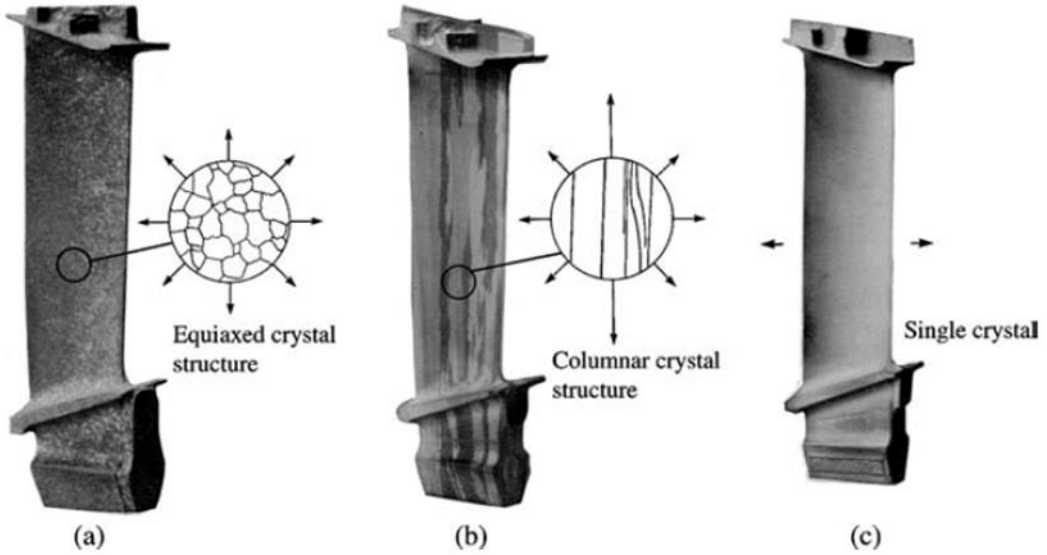


Figure 1.3 - Aubes de turbine présentant différentes microstructures : (a) équiaxe ; (b) colonnaire ; (c) monocristalline [1]

Les dernières innovations se sont concentrées sur l'abaissement de la température ressentie par l'alliage. Pour cela, des systèmes de refroidissement des aubes et des barrières thermiques à base de céramique réfractaire ont vu le jour. Conçu par Rolls Royce, le premier refroidissement interne par perçage de l'aube dans le sens de sa longueur est apparu dans les années 1960 (Figure 1.4 (a)). Le but est alors de créer un flux d'air dans l'aube afin de diminuer sa température. Dans les années 1970, en plus du refroidissement interne grâce à des canaux d'air, des micro-perforations vers l'extérieur ont été développées afin de créer un film d'air autour de l'aube (Figure 1.4 (b)). Les températures vues par l'alliage peuvent alors être réduites de plus d'une centaine de degrés Celsius. L'objectif industriel est donc de concevoir de nouvelles géométries d'aubes (comprenant de multiples circuits de refroidissement) afin de diminuer la température de l'aube tout en diminuant la quantité d'air nécessaire à ce refroidissement. En effet, le refroidissement de l'aube est créé par une déviation de l'air (encore froid) à proximité de l'entrée de moteur vers les parties chaudes. C'est donc autant d'air qui ne participera pas à la rotation de la turbine et donc à la poussée du moteur. L'enjeu est donc de concevoir une géométrie d'aube où aucune zone turbulente ou de « tourbillons » (zones sans écoulement où l'air ne va pas servir au refroidissement) ne va se créer tout en gardant les propriétés mécaniques requises (en particulier dans les zones minces) et en empêchant toute particule d'obstruer ces canaux de refroidissement (en particulier le sable) par des géométries et des tailles de canaux adaptées.

D'autres innovations ont conduit à des systèmes de protection dit « barrière thermique » couplés à des canaux de refroidissement internes et externes [8], [9]. Ces barrières thermiques ont permis de diminuer le gradient thermique entre les gaz et le superalliage et de protéger le superalliage de l'environnement agressif auquel il est soumis.
La barrière thermique est généralement à base de zircone yttriée (ZrO_2 - Y_2O_3) choisi pour sa faible conductivité thermique (de l'ordre de 2,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le matériau massif) et de son coefficient de dilatation élevé pour une céramique (de l'ordre de 10.10^{-6} K^{-1}). Elle est déposée sur les aubes haute pression par EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) ou par projection thermique (projection plasma). Cependant, la zircone yttriée est poreuse et ne protège pas les aubes contre l'oxydation et la corrosion à haute température. Un oxyde protecteur doit donc stopper l'oxygène avant qu'il n'attaque le superalliage. C'est pourquoi, la

couche de zircone yttriée est déposée sur une sous-couche métallique riche en aluminium. Cette sous-couche améliore, d'une part, l'adhérence de la céramique constituant la barrière thermique sur le superalliage. D'autre part, en développant à son interface avec la barrière thermique une fine couche passivante d'alumine, elle assure sa propre protection ainsi que celle du superalliage de l'oxydation et de la corrosion en service à haute température. On retrouve des sous-couches alumino-formeuses (β-(Ni, Pt)Al, γ-γ' ou MCrAlY). La teneur élevée en aluminium dans la sous-couche favorise la formation de l'oxyde α-Al_2O_3 protecteur. La durée de vie du système (superalliage et revêtement) est dépendante de l'écaillage de cette couche d'oxyde. Lors de l'écaillage, le superalliage n'est plus protégé contre l'oxydation et la corrosion et il s'ensuit l'endommagement du matériau et la ruine de la structure (aube en superalliage, sous-couche et barrière).
Le « système barrière thermique » est alors constitué de plusieurs couches (Figure 1.4 (c)) comprenant la zircone yttriée, la couche d'alumine, la sous-couche métallique et le substrat (le superalliage). Cependant, sous l'effet de la température, les éléments chimiques de la sous-couche et du superalliage peuvent migrer et créer une zone d'interdiffusion. Des transformations de phases peuvent alors survenir. Un des enjeux est donc de développer une sous-couche compatible avec le superalliage afin de ne pas favoriser la précipitation de phases néfastes à la durée de vie du revêtement (précipités de phases Topologiquement Compactes – TCP – par exemple). Le choix de l'alliage en corrélation avec celui de la barrière thermique fait partie des nouveaux éléments de conception à prendre en compte afin de diminuer toute instabilité et d'augmenter la durée de vie du système.
Par exemple, des superalliages dits SLS (Super Low Sulfur) sont produits pour favoriser la compatibilité avec la barrière thermique. Le soufre ségrége à l'interface oxyde/métal et diminue la résistance mécanique de l'interface oxyde/sous-couche. C'est pourquoi une majorité d'alliages commerciaux sont SLS, c'est-à-dire qu'ils ont subi un traitement supplémentaire visant à diminuer la teneur en soufre (de l'ordre de 1 ppm) [10].

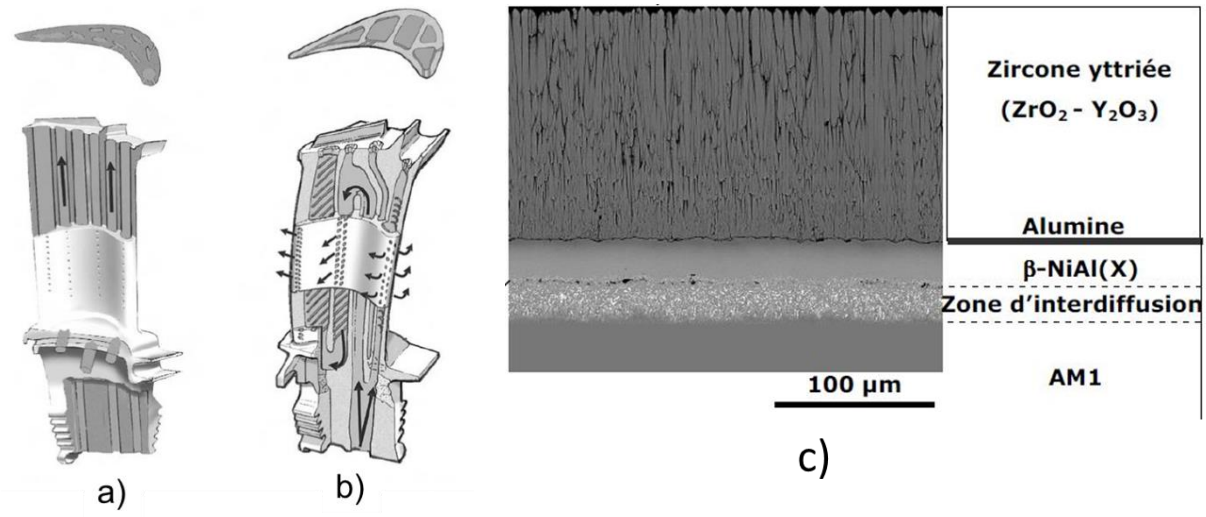


Figure 1.4 – Exemple d'une aube de turbine haute pression avec circuits de refroidissement (a) en interne ; (b) en interne et en externe [1] ; (c) Schéma d'un système barrière thermique [11]

1.2. Compositions chimiques des superalliages

La composition chimique des superalliages base Ni peut se baser sur le diagramme d'équilibre Ni-Al dans un premier temps (Figure 1.5). En première approche, la proportion de nickel et d'aluminium, éléments de base des superalliages étudiés, est adaptée de telle sorte que

l'alliage se situe dans le domaine biphasé : une matrice γ-CFC, riche en nickel contenant une forte fraction volumique (environ 70 %) de précipités de la phase γ'-Ni_3Al (Figure 1.5). La phase γ' précipite avec la mise en ordre des atomes de Ni et d'Al pour former une structure ordonnée de type $L1_2$ dans la notation du Strukturbericht (« rapport sur les structures ») [2].

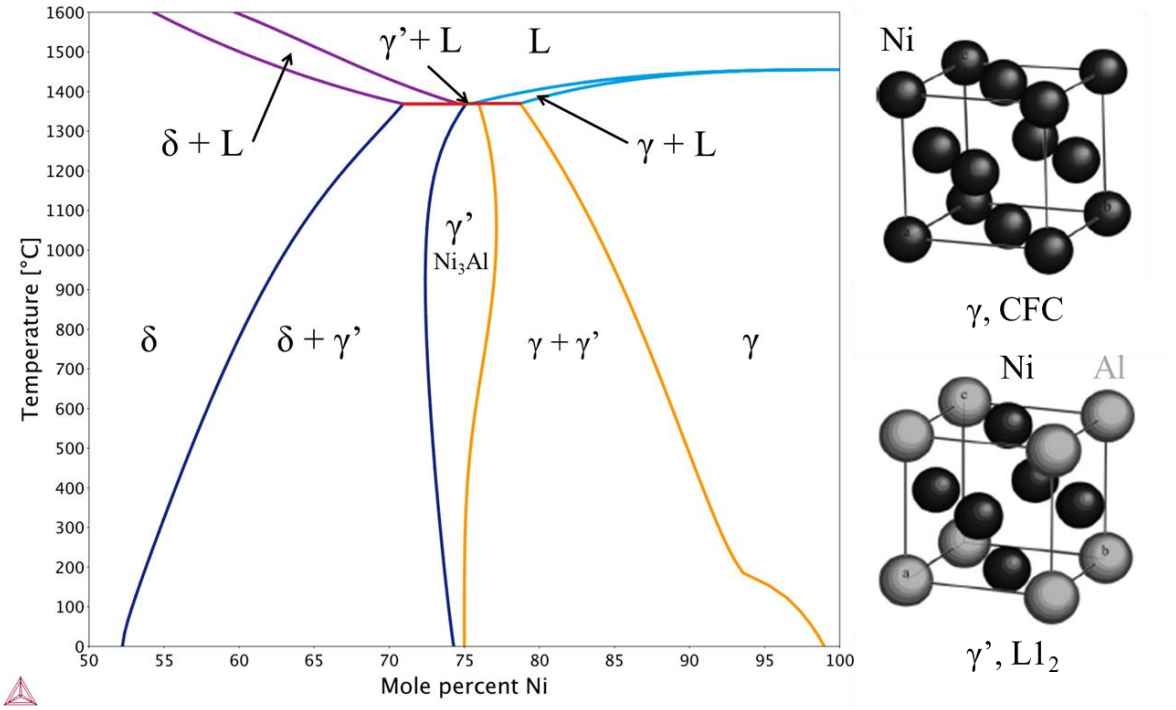


Figure 1.5 - Diagramme Ni-Al calculé avec Thermo-Calc (base TCNI7) avec les structures cristallines de la phase γ et de la phase γ' [7]

Depuis le développement des superalliages monocristallins, plusieurs générations ont vu le jour en fonction de leur composition chimique : la première génération, sans rhénium, la seconde génération, avec 3 % massique de rhénium, la troisième génération, avec plus de 3 % massique de rhénium et enfin la quatrième génération, apparue dans les années 2000, caractérisée par l'ajout de ruthénium. Le Tableau 1.1 recense différents superalliages développés industriellement en fonction de leur génération. Des générations de superalliages 5 et 6 peuvent être rencontrées dans la littérature [12], [13]. Aucun nouvel élément n'a été introduit mais ces alliages correspondent à des compositions chimiques optimisées des précédentes générations : très forte teneur en Re et/ou Ru, voir absence de Re pour diminuer le coût, la masse volumique et la difficulté d'approvisionnement en éléments rares. Ces alliages, majoritairement japonais, se caractérisent par une volonté de combiner d'excellentes propriétés en fluage à chaud et une très bonne résistance à l'oxydation.

Tableau 1.1 - Compositions chimiques (en % massique) de certains superalliages monocristallins en fonction de leur génération [1], [14]

	Nom	Al	Ti	Ta	Cr	Co	Mo	W	Re	Ru	Autres
1ère génération	Nasair 100	5,8	1,2	3,3	9,0	/	1,0	10,5	/	/	/
	CMSX-2	5,6	1,0	6,0	8,0	4,6	0,6	8,0	/	/	/
	PWA 1480	5,0	1,5	1,2	10,0	5,0	/	4,0	/	/	/
	SRR99	5,5	2,2	3,0	8,0	5,0	/	10,0	/	/	/
	RR 2000	5,5	4,0	/	10,0	15,0	3,0	/	/	/	1,0V
	René N4	3,7	4,2	4,0	9,0	8,0	2,0	6,0	/	/	0,5Nb
	MC2	5,0	1,5	6,0	8,0	5,0	2,0	8,0	/	/	/
	AM1	5,2	1,1	7,9	7,8	6,5	2,0	5,7	/	/	/
2ème génération	CMSX-4	5,6	1,0	6,5	6,5	9,0	0,6	6,0	3,0	/	0,1Hf
	PWA 1484	5,6	/	8,7	5,0	10,0	2,0	6,0	3,0	/	0,1Hf
	RR 2071	5,6	1,3	7,3	6,6	9,5	4,5	/	3,0	/	0,3Nb 0,1Hf
	René N5	6,2	/	7,0	7,0	8,0	2,0	6,0	3,0	/	0,2Hf
3ème génération	CMSX-10K	5,7	0,3	8,4	2,3	3,3	0,4	5,5	6,3	/	0,1Nb 0,3Hf
	René N6	5,8	/	7,2	4,2	12,5	1,4	6,0	5,4	/	0,2Hf 0,05C
	TMS 75	6,0	/	6,0	3,0	13,0	2,0	6,0	5,0	/	/
	CMSX-4 Plus	5,7	0,9	8,0	3,5	10,0	0,6	6,0	4,8	/	0,1Hf
4ème génération	MC-NG	6,0	0,5	5,0	4,0	/	1,0	5,0	4,0	4,0	0,1Si 0,1Hf
	TMS 138A	5,7	/	5,6	3,2	5,8	2,8	5,6	5,8	3,6	0,1Hf

Les superalliages présentés dans le Tableau 1.1 ont tous une microstructure caractéristique des superalliages monocristallins. Ils sont tous constitués d'une matrice, dénommée γ, ductile et durcie par des précipités d'une phase ordonnée dénommée γ' dont la fraction volumique est plus ou moins importante selon la composition chimique. Les alliages à base nickel monocristallins peuvent être composés de plus de dix éléments d'alliages qui confèrent au matériau ses propriétés remarquables. Parmi ces éléments, trois groupes peuvent être définis :

- les éléments participant préférentiellement à la formation de la phase γ, qualifiés de γ-gènes : Cr, Co, W, Mo et Re ;
- les éléments participant préférentiellement à la formation des précipités de la phase γ', qualifiés de γ'-gènes : Al, Ti, Ta ;
- les autres éléments participant à diverses propriétés physiques (tenue de la barrière thermique, stabilité des phases, coulabilité…) : Hf, Nb, Ru.

Un autre avantage de la structure monocristalline est la suppression des éléments censés renforcer les joints de grain (C, B, Zr…). Cela permet une élévation de 70 à 100 °C de la température de solidus de ces alliages par rapport à celle d'alliages aux structures équiaxes ou colonnaires, ce qui se traduit par une augmentation de leur température d'utilisation.

Les effets des différents éléments d'alliage seront rediscutés en détails par la suite. Il apparait évident qu'un bon équilibre des concentrations en éléments d'alliage est nécessaire pour ne pas provoquer d'instabilité entre les phases et donc éviter la précipitation d'autres phases indésirables. Par exemple, une concentration trop élevée en certains éléments d'alliage peut favoriser la précipitation de phases appelées phases topologiquement compactes (phases TCP pour Topologically Closed Packed phases en anglais), néfastes aux propriétés mécaniques [15]. De même des éléments d'alliage favorisent la bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion au vu du milieu agressif et des hautes températures dans lesquels les aubes sont sollicitées. Des éléments peuvent aussi intervenir pour modifier les propriétés de solubilité dans l'une ou l'autre des phases afin par exemple d'augmenter le durcissement de solution solide en évitant une précipitation d'une phase parasite due à la sursaturation.

1.2.1. Phase γ

La phase γ est la matrice des superalliages base nickel, de structure CFC (Figure 1.5), elle peut être constituée de nombreux éléments d'alliage.
On y retrouve des éléments tels que le Cr, le Co, le W, le Mo et le Re qui vont durcir la matrice par effet de solution solide. Cela a pour effet d'augmenter la résistance mécanique du matériau en renforçant sa résistance au mouvement des dislocations. Ce durcissement intervient grâce à la substitution d'atomes de nickel par d'autres atomes de rayons atomiques différents, ce qui produit une distorsion du réseau cristallin et permet d'augmenter la résistance au glissement des dislocations. Ce durcissement sera d'autant plus efficace que l'énergie de faute d'empilement sera abaissée par rapport à celle du nickel pur, qui possède une des énergies de faute d'empilement les plus élevées parmi les métaux CFC [16].

1.2.2. Phase γ'

Les phases γ et γ' sont construites toutes les deux sur les sites de la structure cubique à faces centrées du nickel et les précipités de phase γ', dont le paramètre est proche de celui de la matrice, se sont développés en parfaite épitaxie avec celle-ci. Il en résulte que les précipités sont élastiquement cohérents avec la matrice. Les structures des phases γ et γ' utilisant toutes les deux les mêmes sites atomiques, cette cohérence va au-delà de la simple concordance entre certains paramètres des réseaux des deux phases puisque, à la faible distorsion élastique résultant du faible désaccord paramétrique entre les deux phases près, il y a continuité entre les rangées et les plans atomiques de la matrice dans les précipités. Il y a donc continuité entre les plans de cisaillement de la matrice - qui sont les plans denses de la structure CFC - et les plans denses de la structure $L1_2$ de la phase γ'. Les vecteurs de Burgers des dislocations entières et des dislocations partielles dans la matrice sont des vecteurs de translation entre sites atomiques dans γ' et, à ce titre, sont des vecteurs de Burgers tout à fait plausibles dans γ'. D'une part le désaccord paramétrique entre γ et γ' et d'autre part la structure ordonnée de la phase γ' limitent les possibilités qu'ont les dislocations de la structure CFC de propager le cisaillement de la matrice à travers les précipités. La présence de ces précipités cohérents et ordonnés relève alors la limite d'élasticité de l'alliage par rapport à ce qu'elle serait pour une solution solide sans précipité et apporte alors à la matrice ce qui est communément appelé le durcissement par précipitation ou éventuellement durcissement structural.

Sur la base du système binaire Ni-Al, la phase γ' est un composé intermétallique de composition Ni_3Al, de structure de type $L1_2$ (Figure 1.5). On retrouve des atomes de nickel au centre des faces de la maille cubique, et des atomes d'aluminium aux sommets de la maille.
Sur la base des superalliages biphasés γ-γ', d'autres éléments d'alliage sont introduits et vont se substituer au Ni dans γ et au Ni ou Al dans γ'. On retrouve par exemple en substitution des atomes de nickel des éléments tels que le Cr, le Co, le Mo et le W, et en substitution des

atomes d'aluminium des éléments tels que le Ta et le Ti. Le rôle de chaque élément d'alliage sera développé ultérieurement.

1.2.3. Microstructure γ/γ' type

La Figure 1.6 présente la microstructure γ/γ' typique des superalliages monocristallins base Ni après toute une séquence de traitements thermiques. La séquence de traitements thermiques pour ces alliages sera détaillée par la suite. Dans cette microstructure, on retrouve donc les précipités de phase γ' (en gris foncé/noir sur la Figure 1.6) et la phase γ (couloirs entre les précipités, en gris clair/blanc sur la Figure 1.6). Le contraste provient de la topographie de l'échantillon. En fonction de l'attaque chimique, les précipités (comme c'est le cas sur la microstructure de la Figure 1.6) ou la matrice sont attaqués, ce qui créée des différences d'émission en imagerie en mode électrons secondaires. Dans la Figure 1.6, les précipités γ' attaqués sont donc plus creusés ressortent ainsi plus foncés. En imagerie en mode électrons secondaire, une partie du contraste peut aussi venir des électrons rétrodiffusés captés par le détecteur d'électrons secondaires. La matrice contient plus d'éléments lourds que les précipités donc la matrice émet plus d'électrons rétrodiffusés et apparaît plus claire. Sur la microstructure (Figure 1.6), des zones dépourvues de précipités où seule la matrice est visible peuvent être remarquées. Les larges zones où aucun précipité n'est visible sont liées à la découpe de l'échantillon analysé. La coupe traverse un couloir de matrice γ horizontal, des précipités de phase γ' sont donc présents en dessous et au-dessus.

Afin d'optimiser les propriétés mécaniques de ces alliages, plusieurs paramètres microstructuraux doivent être ajustés :

- la taille des précipités de phase γ' ;
- la taille des couloirs de phase γ (soit la distance entre précipités, directement liée à la taille des précipités de phase γ' pour une fraction volumique donnée) ;
- la fraction volumique de précipités de phase γ' ;
- l'organisation et la régularité (en forme et en taille) des précipités de phase γ'.

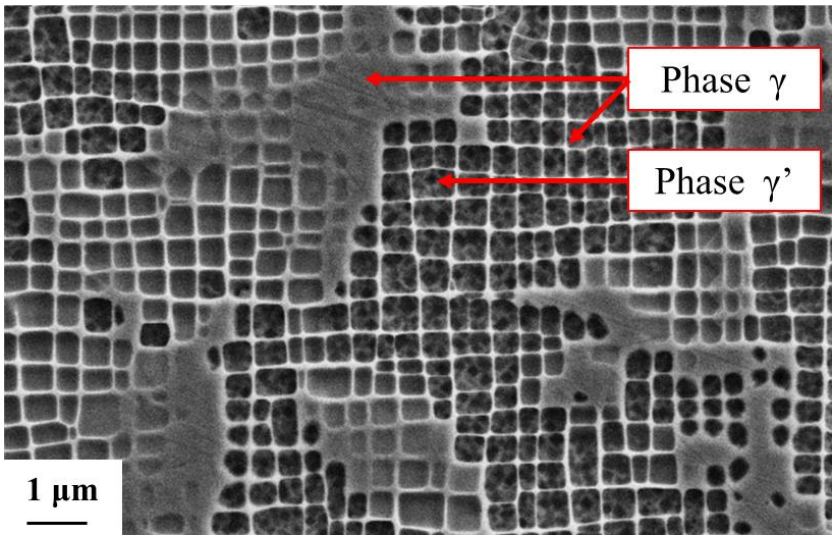


Figure 1.6 – Microstructure γ/γ' type après une séquence de traitements thermiques complète (alliage de CMSX-4 Plus) en MEB/SE. La phase γ' correspond aux précipités en forme de cubes gris foncé. La phase γ correspond aux couloirs gris clair entre les précipités et les zones dépourvues de précipités

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer les paramètres microstructuraux idéaux qui donnent les meilleures propriétés mécaniques. En particulier, Caron et al. ont démontré qu'une taille de précipités comprise entre 0,30 et 0,45 µm (taille de l'arrête pour des précipités γ' de morphologie cubique) est optimale pour les propriétés mécaniques en fluage à basse température (760 °C) et forte contrainte (750 MPa) selon une direction de chargement [001] (Figure 1.7 (a)) [17]. De la même manière, Wilson et al. ont démontré que pour le CMSX-4, une taille moyenne de précipités γ' de 0,45 µm est idéale pour les propriétés en fluage à 950 °C et 310 MPa [18].
De même, la fraction volumique de précipités est un paramètre clé pour la résistance au fluage. Murakumo et al. ont étudié l'effet de la variation de la fraction volumique de précipités sur les propriétés en fluage sur plusieurs alliages et plusieurs conditions de fluage [19]. Le maximum de durée de vie est alors obtenu pour une fraction volumique de précipités γ' comprise entre 60 et 70 %. La dépendance des propriétés mécaniques avec la fraction volumique de phase γ' peut s'illustrer par la Figure 1.7 (b), qui présente la limite d'élasticité du matériau en fonction de la température pour différentes fractions volumiques de précipités γ' [20].

La microstructure optimale recherchée correspond donc à un agencement régulier de précipités de phase γ', de taille moyenne de l'ordre de 0,40 µm pour une fraction volumique de l'ordre de 70 %. Cependant, plusieurs singularités métallurgiques (pores, agrégats eutectiques, phases indésirables) peuvent également être présentes dans la microstructure et nuire aux propriétés mécaniques. Ces singularités sont définies et décrites en détails par la suite. L'objectif recherché est d'obtenir la microstructure la plus régulière possible avec un minimum de singularités métallurgiques.

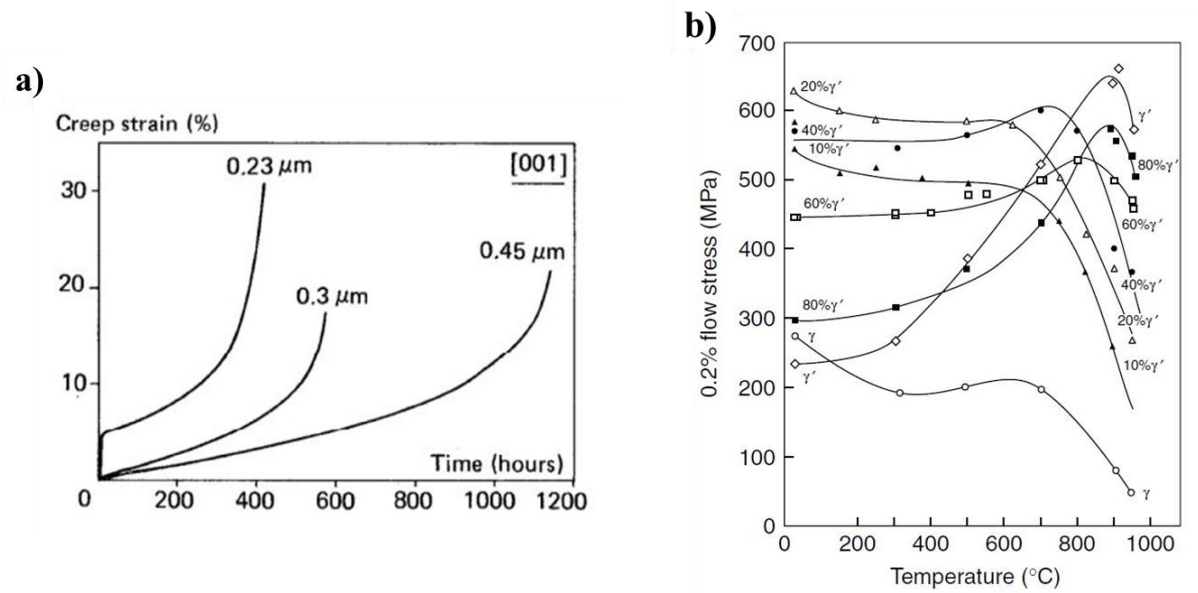


Figure 1.7 - (a) Effet de la taille des précipités γ' sur les propriétés en fluage à 760 °C/750 MPa sur du CMSX-2 [17] ;
(b) Variation de la limite d'élasticité en fonction de la température pour différente fraction volumique de précipités γ' [1],[20]

1.2.4. Désaccord paramétrique (« misfit »)

Les précipités de la phase γ' de morphologie cubique croissent en épitaxie avec la matrice. L'interface entre les précipités et la matrice correspond à des plans d'habitats de type {100} pour la phase γ' et {200} pour la phase γ. La phase γ' est élastiquement cohérente avec la

phase γ. Ces deux phases ont des paramètres de maille très proches suivant la composition chimique de l'alliage [1]. Le désaccord paramétrique (« misfit ») résulte de la différence relative entre les paramètres de maille (en l'absence de contrainte) des phases γ (a_γ) et γ' ($a_{\gamma'}$) (Eq. 1.1) :

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_\gamma)}{a_{\gamma'} + a_\gamma} \qquad \textit{Eq. 1.1}$$

Le désaccord paramétrique est essentiel : il créerait des distorsions élastiques qui participeraient à la résistance au glissement des dislocations. Cependant, un faible désaccord paramétrique négatif (de -1 à -3.10^{-3}) serait plus avantageux pour la durée de vie en fluage [1].

Le désaccord paramétrique varie peu jusqu'à 700 °C, puis il diminue (devient « plus négatif ») car le coefficient de dilatation thermique de la matrice γ augmente plus rapidement avec la température que celui de la phase γ', ce qui se traduit de la même manière sur les paramètres de mailles des deux phases [21], [22].
Plusieurs techniques existent pour déterminer le misfit à température ambiante ou en température : diffraction des rayons X conventionnelle ou de haute énergie, diffraction des électrons en faisceau convergent, imagerie des dislocations d'interfaces [23], [24].

1.3. Elaboration des alliages

Les aubes de turbine sont mises en forme grâce au procédé de fonderie « à cire perdue » [25], [26]. Ce procédé consiste à réaliser un moule en céramique (à base d'alumine), constitué de plusieurs couches de matériaux réfractaires, autour d'un modèle en cire de la pièce à exécuter, qui sera ensuite éliminé lors du frittage du moule, avant la coulée du métal en fusion. Toutes les étapes du procédé sont schématisées sur la Figure 1.8. On y retrouve notamment la fabrication par injection du modèle en cire, la création d'une grappe pour couler plusieurs aubes ou barreaux simultanément et la création du moule céramique par dépôts successifs de plusieurs couches de barbotine (trempage, égouttage, sablage et séchage). Ces étapes sont suivies du séchage final de la carapace puis du « décirage » (suppression du modèle en cire) et de la cuisson (frittage). Le métal peut alors être coulé dans ce moule céramique.
L'alliage mis en fusion par induction sous vide peut alors être coulé. L'ensemble est maintenu à très haute température (supérieure à la température de liquidus de l'alliage) dans un four type Bridgman (Figure 1.9 (a)). Le principe de ce procédé repose sur le gradient de température vertical au travers duquel le matériau se déplace. Le matériau est à l'état liquide au sommet du four puis se solidifie en traversant le gradient de température jusqu'à la partie refroidie en bas du four. Pour obtenir une structure monocristalline ou à plus proprement parler, un monograin, un sélecteur de grain, ou chicane, a été adapté afin qu'un seul grain ne subsiste en début de solidification de la pièce (Figure 1.9 (b)). Ce sélecteur permet, en théorie, grâce à sa géométrie, de maitriser l'orientation primaire et secondaire du grain sélectionné. Une sole refroidie au pied du moule permet de démarrer la solidification de l'alliage à partir du sélecteur de grain (plusieurs grains). Puis le sélecteur permet de ne laisser, pour la suite de la solidification, qu'un seul et unique grain (pour la solidification monocristalline) qui va se déplacer et s'extraire du four à une vitesse donnée. Plusieurs paramètres contrôlent cette solidification : la géométrie du four et du moule (diamètre et hauteur), la température du four, le gradient thermique, la vitesse de tirage et enfin la masse de métal coulée [25].
Dans le cas d'aubes monocristallines de turbine haute pression, la croissance du grain est réalisée selon une direction [001]. Cette direction de croissance est privilégiée car le module

d'Young dans cette direction est minimal, ce qui permet une diminution des contraintes d'origine thermique résultant des gradients de température (dilatation thermique différentielle) dans la pièce en service. Cette direction de croissance permet un compromis optimal en termes de propriétés mécaniques.

Après refroidissement, la pièce est démoulée en détruisant le moule (« décochage »), et les pièces sont soumises à quelques finitions par usinage (Figure 1.8). Cette technique de fonderie dite « de précision » permet de réaliser des pièces avec des spécifications dimensionnelles très élevées ainsi qu'un très bon état de surface. Cette technique est parfaitement adaptée aux alliages à très haut point de fusion tels que les superalliages base Ni grâce à une très bonne stabilité de la couche réfractaire. Pour créer les circuits de refroidissement et/ou des aubes creuses, des noyaux en céramique peuvent être incorporés dans le modèle. Ces inserts en céramique sont ensuite éliminés lors des finitions par une attaque acide qui va les dissoudre sans endommager la pièce en superalliage.

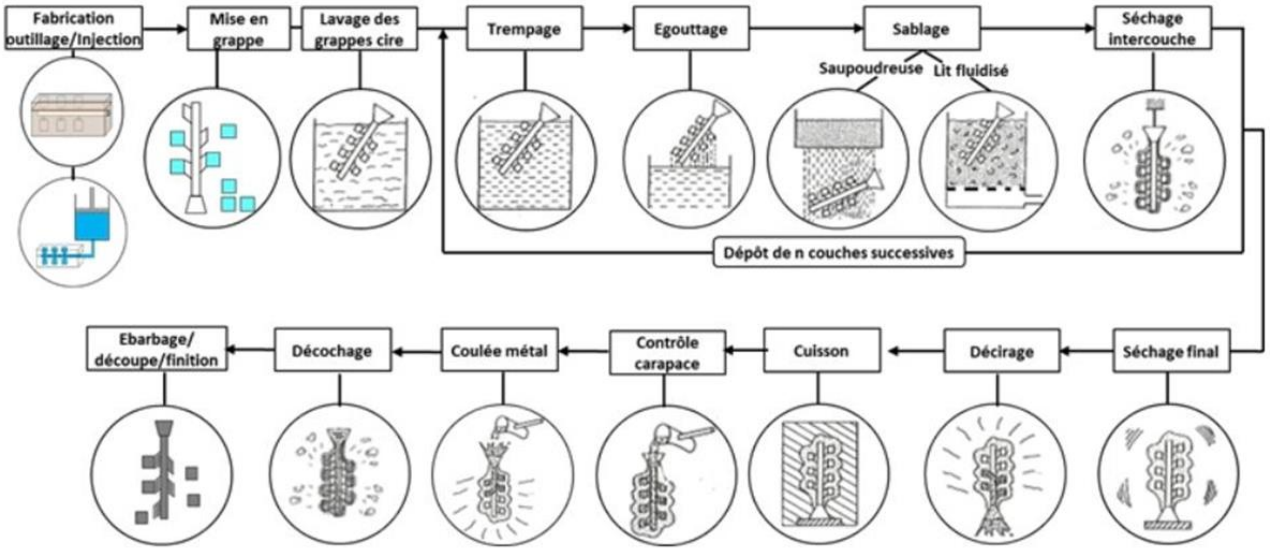


Figure 1.8 – Schéma de principe du procédé de fonderie à cire perdue [26]

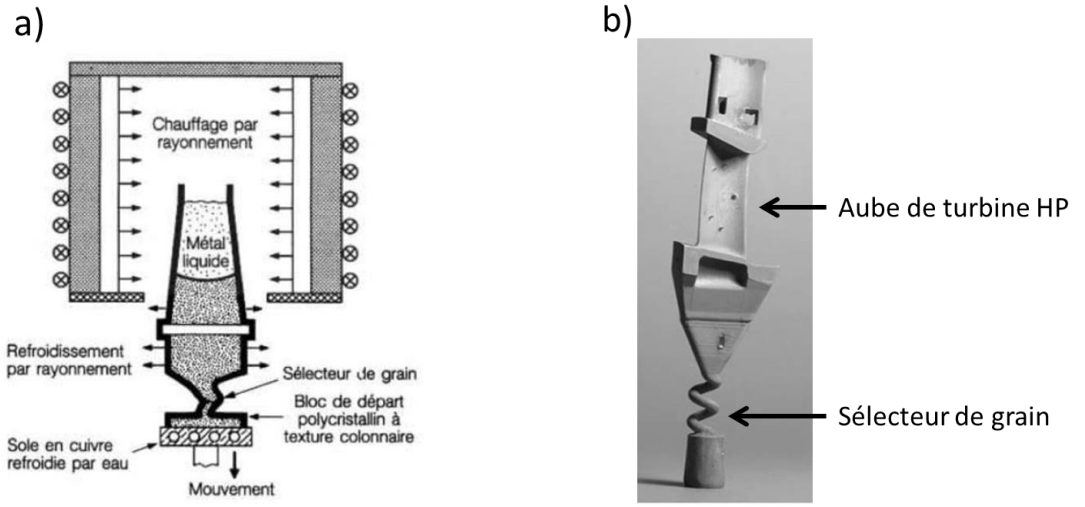


Figure 1.9 – (a) Schéma du principe de la solidification d'un alliage monocristallin dans un four Bridgman [1] ; (b) Exemple d'une aube de turbine haute pression monocristalline avec son sélecteur de grain après solidification [1]

1.4. Microstructure de solidification

Le procédé de fabrication entraine une solidification dendritique. Comme le présente la Figure 1.10, trois éléments sont clairement identifiables :

- les dendrites (en orange/marron), qui sont la matière solidifiée en premier ;
- les espaces interdendritiques (en bleu), qui se solidifient après les dendrites ;
- les agrégats eutectiques (en blanc), qui se solidifient en toute fin du procédé.

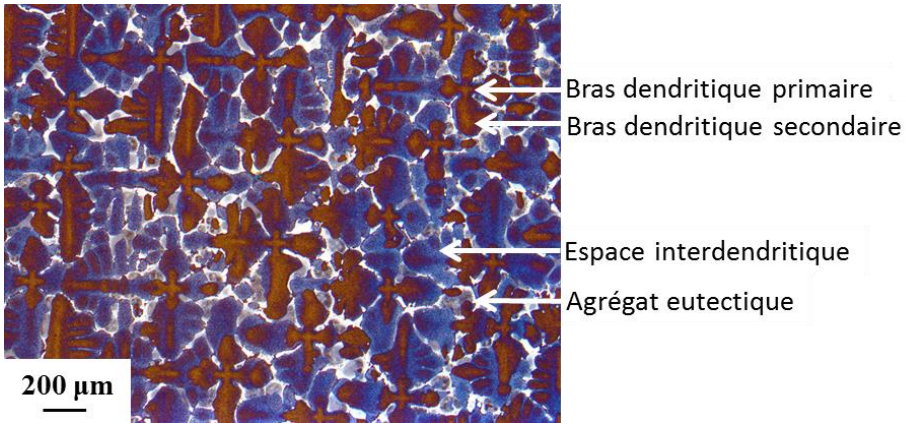


Figure 1.10 – Microstructure de solidification (CMSX-4 Plus état brut de fonderie) perpendiculaire à la direction de solidification en microscopie optique après attaque chimique à l'eau régale (dendrites en orange/marron, espaces interdendritiques en bleu et agrégats eutectiques en blanc)

Lors de la solidification, la composition chimique évolue entre le cœur des dendrites et leur périphérie car la diffusion est trop lente pour suivre les prédictions du diagramme d'équilibre. En fin de solidification, un point eutectique peut être atteint (Figure 1.5 pour le diagramme de phase et Figure 1.11 qui présente une image d'un agrégat eutectique en MEB/SE). On peut alors retrouver des compositions chimiques très variables entre ces différentes zones en fonction du caractère des diagrammes binaires Ni-X (X faisant référence aux différents éléments d'alliage). De manière générale, c'est la phase γ qui va se solidifier en premier au vu du diagramme de phase. La solidification démarre dans un état monophasé et la phase γ' apparait à l'état solide en traversant la paroi entre le domaine de la solution solide (phase γ) et le domaine biphasé (γ + γ'). On retrouve alors des dendrites plus riches en éléments γ-gènes (Co, Cr, Mo, Re, W). Les éléments γ'-gènes (Al, Ta, Ti) sont en partie rejetés dans la phase liquide. A la fin de la solidification, le liquide encore non solidifié est devenu très riche en ces éléments γ'-gènes et conduit à l'apparition de microstructures eutectiques pour des compositions chimiques où ils ne devraient pas apparaitre. Des agrégats eutectiques essentiellement constitués de phase γ' de forme quelconque sont alors formés (Figure 1.11). Ils sont cependant hors équilibre et peuvent être redissous à l'aide de traitements thermiques.

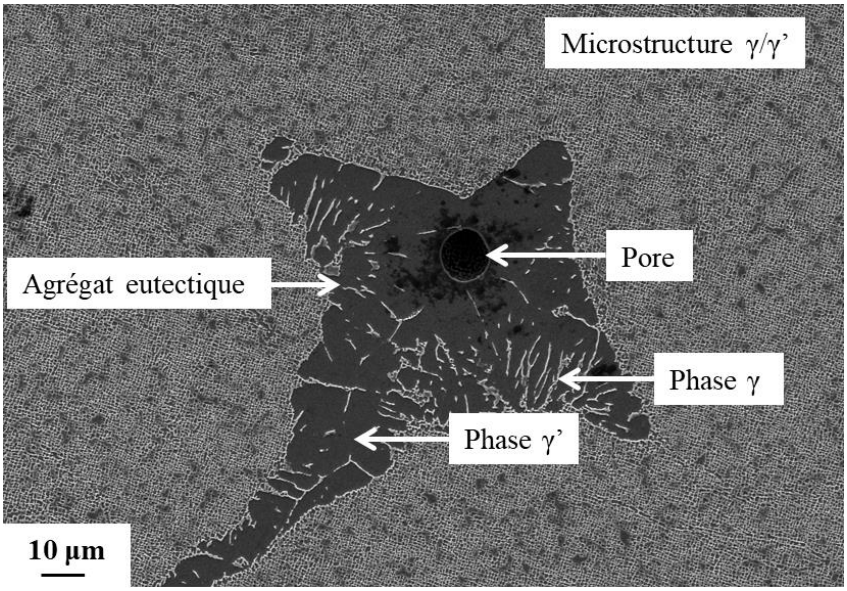


Figure 1.11 – Exemple d'un agrégat eutectique γ- γ' retrouvé dans le CMSX-4 Plus (brut de solidification) en MEB/SE

Les dendrites vont continuer de grossir jusqu'à la fin de la solidification, en comblant les espaces entre les bras de dendrites, mais avec la solidification d'un liquide de plus en plus riche en éléments γ'-gènes.

Un coefficient de partage des éléments, noté $k_i^{D/ED}$, va alors représenter la répartition des éléments entre la « première matière solidifiée » (les cœurs de dendrite) et la « dernière matière solidifiée » (les espaces interdendritiques, si on ne considère pas les agrégats eutectiques) [27]. La valeur de ce coefficient définit la ségrégation d'un élément dans les dendrites (k > 1) ou dans les espaces interdendritiques (k < 1) (Eq. 1.2) :

$$k_i^{D/ED} = C_i^{cœur\ de\ Dendrite} / C_i^{Espace\ interDendritique} \qquad Eq\ 1.2$$

La valeur du coefficient de partage est étroitement liée à l'historique thermique du superalliage et à sa composition nominale, mais elle reflète finalement le caractère γ ou γ'-gène de chaque élément d'alliage. Cette ségrégation chimique donne naissance à deux régions microstructurales distinctes présentant des compostions chimiques suffisamment éloignées pour que les microstructures γ/γ' diffèrent en termes de taille de précipités, de fraction volumique, de morphologie et d'agencement. Il est important de noter aussi que le désaccord paramétrique sera différent entre les zones dendritiques et interdendritiques du fait de la ségrégation chimique et que cela peut entrainer là aussi des différences en terme d'évolution de microstructure ou de microstructure de dislocation [28], [29].

A l'issue de la solidification, l'homogénéité chimique, la quantité de singularités métallurgiques (pores, agrégats eutectiques, phases indésirables) ainsi que la précipitation de la phase γ' ne sont pas optimales pour les propriétés en service. Afin d'améliorer les propriétés de ces alliages, tout une séquence de traitements thermiques est adaptée (en fonction de la chimie de l'alliage).

1.5. Singularités métallurgiques

Plusieurs types de singularités métallurgiques peuvent être présentes à l'état brut de solidification. Ces singularités métallurgiques pourront ou ne pourront pas être supprimées à l'aide des traitements thermiques. On retrouve en particulier les pores et les agrégats eutectiques.

1.5.1. Porosité

L'origine des pores peut être différenciée en trois catégories d'après Epishin et al. [30], [31] :

- les pores apparus au cours de la solidification, aussi appelés pores de fonderie (S-pores), sont des retassures. Entre deux dendrites solidifiées, se forme une cavité qui n'est plus alimentée en liquide car trop éloignée du front de solidification. Par contraction lors de la solidification, il en résulte des pores, généralement non sphériques épousant la forme des dendrites ou des agrégats eutectiques en fin de solidification et de taille allant jusqu'à 100 µm (Figure 1.12 (a) et (c)).

- les pores formés au cours des traitements thermiques, aussi appelés pores d'homogénéisation (H-pores) vont se former principalement lors de la remise en solution de ces alliages pendant l'homogénéisation chimique. Les divers éléments constituant l'alliage ayant des vitesses de diffusion très différentes, certains vont diffuser rapidement (en particulier l'Al et le Ti) contrairement à d'autres (le Mo, le W et le Re). Cette différence de vitesse de diffusion est à l'origine de l'effet Kirkendal (déplacement de l'interface). L'un des effets dérivés de cet effet Kirkendal est le développement de pores : la migration des lacunes qui se produit majoritairement dans le sens de la diffusion des éléments les plus lents - donc des dendrites qui sont les zones les plus riches en éléments à faible vitesse de diffusion dans le Ni vers les zones interdendritiques. Il en résulte, à terme, dans la formation de pores sphériques de quelques microns de diamètre dans les zones interdendritiques (Figure 1.12 (b) et (c)) [32].

- les pores issus de la déformation plastique aussi appelés pores de fluage ou de déformation (D-pores) qui se forment par accumulation de lacunes au cours du fluage par exemple. Une accumulation de lacunes a lieu lors du stade de fluage primaire, lorsqu'un réseau de dislocations a été établi pendant un essai à haute température et faible charge. Les lacunes vont se déplacer le long des interfaces γ/γ' et vont contribuer à la formation de nouveaux pores ou au grossissement de pores déjà existants et créés au cours de la solidification ou des traitements thermiques [33]. Par le même processus lacunaire, des pores peuvent se former au voisinage de précipités de phases TCP [33].

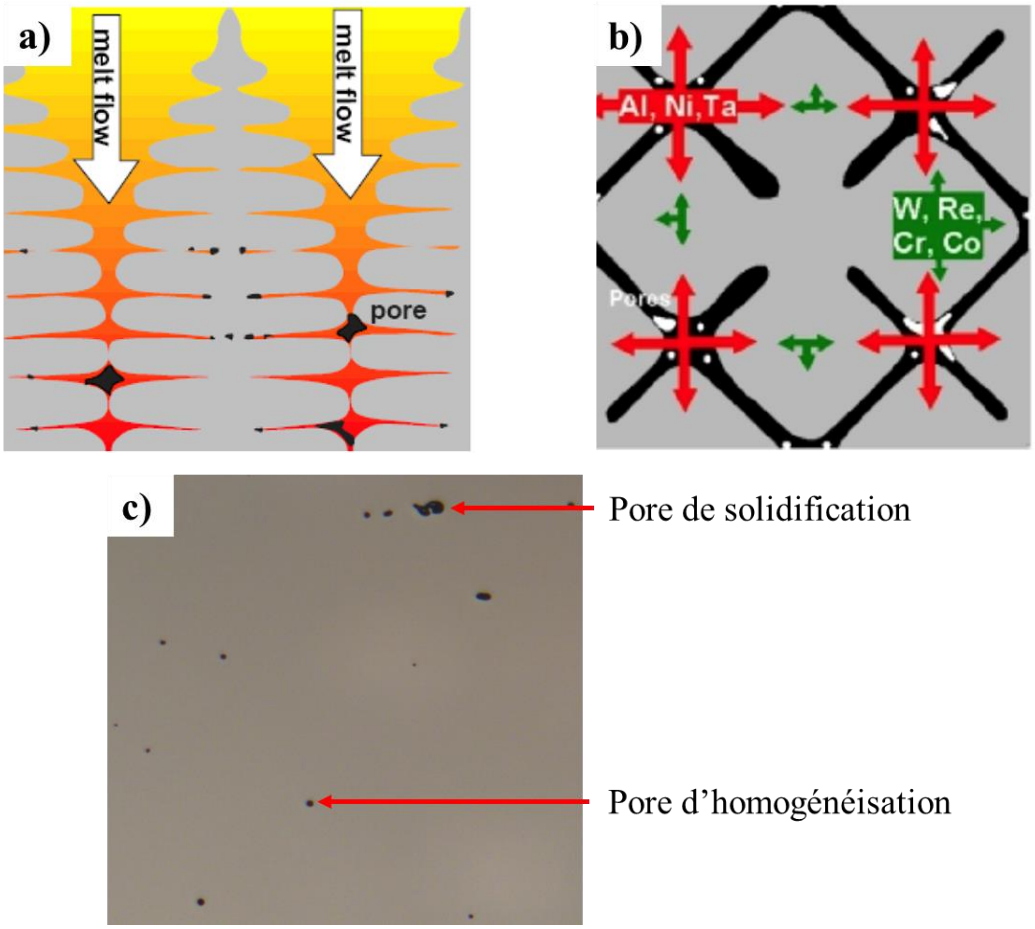


Figure 1.12 – Schémas explicatifs de la formation des pores (a) de solidification [32]; (b) d'homogénéisation [32] ; (c) Image en microscope optique sur du CMSX-4 Plus après traitement thermique révélant la présence de pores de solidification et d'homogénéisation

1.5.2. Agrégats eutectiques

Les agrégats eutectiques γ/γ', riches en phase γ', se forment en fin de solidification, une fois que les dendrites puis les espaces interdendritiques se sont solidifiés et que le liquide résiduel s'est enrichi en éléments γ'-gènes. Ce dernier se solidifie pour former une structure hétérogène, en termes de composition chimique et de morphologie (Figure 1.11). La fraction de ces agrégats eutectiques est donc très dépendante des conditions de solidification [34], [35]. Ils vont se retrouver uniquement dans les espaces interdendritiques.
Ces agrégats peuvent nuire aux propriétés mécaniques de plusieurs manières [36], [37] :

- ils sont essentiellement composés d'éléments γ'-gènes (Ni, Al, Ti et Ta), ce sont donc autant d'éléments qui ne participeront pas à la formation et au durcissement de précipités γ' de morphologie cubique dans le reste de la microstructure ;
- la composition chimique de ces agrégats peut entrainer une déstabilisation la microstructure γ/γ' autour d'eux (microstructure γ/γ' irrégulière) ;
- ce sont des particules singulières dans la microstructure sur lesquelles un amorçage de fissure sera facilité.

Un des buts de la séquence de traitements thermiques est donc de les remettre en solution afin d'homogénéiser et de redistribuer les éléments présents dans ces agrégats. Dans le cas d'alliages industriels, ces agrégats sont rarement complétement dissous mais une fraction

volumique maximale tolérable a été définie et fait partie des spécifications industrielles (confidentielles) à respecter pour la conformité d'une pièce.

1.6. Traitements thermiques et microstructure γ/γ'

Plusieurs paramètres influent sur la microstructure et les propriétés mécaniques des superalliages : la composition chimique, le mode d'élaboration et les traitements thermiques. En effet, les traitements thermiques jouent un rôle majeur à la fois sur l'homogénéité chimique des éléments mais aussi sur la microstructure. Cela implique une forte dépendance des propriétés mécaniques en fonction de ces traitements. Ils conditionnent la répartition des éléments, la taille, la forme et la fraction volumique des précipités γ'. A noter que trois populations de précipités de phase γ' peuvent coexister : on parle de précipités primaires, secondaires et tertiaires qui proviennent des trois étapes du traitement thermique :

- les précipités γ' primaires apparus au cours de la solidification peuvent subsister après une remise en solution de la phase γ' lorsque la température de remise en solution est inférieure à leur température de solvus, on parle alors de remise en solution partielle (Figure 1.13 (a)) ;
- les précipités γ' secondaires vont se former par précipitation lors du refroidissement après la remise en solution et vont croitre au cours des autres étapes du traitement thermique (Figure 1.13 (b) et (c)) ;
- les précipités γ' tertiaires, les plus fins, de quelques nanomètres en général, vont précipiter au cours du refroidissement à des températures plus basses que la température à laquelle les γ' secondaires précipitent. Ils croissent au cours des revenus, dans les couloirs de la phase γ où sont « absorbés » par mûrissement par les précipités γ' secondaires (Figure 1.13 (c)).

Dans cette étude, la remise en solution pour tous les alliages étant totale, les précipités γ' primaires ont disparu des microstructures étudiées, seuls les précipités γ' secondaires et éventuellement tertiaires seront présents.
Traditionnellement, la séquence de traitements thermiques comporte une remise en solution totale des précipités γ' puis deux revenus pour faire croitre les précipités γ' se formant lors du refroidissement après remise en solution (voir schéma explicatif sur la Figure 1.14).

La Figure 1.14 présente le traitement thermique utilisé industriellement pour l'AM1 avec les conditions précises des températures et des temps de maintien pour chaque étape du traitement thermique. L'effet de chaque étape est également illustré par les schémas des microstructures en fin de chaque étape. Les trois étapes majeures (RS : Remise en solution, et les deux revenus R1 et R2) et leurs effets sur la microstructure sont détaillés ci-dessous.

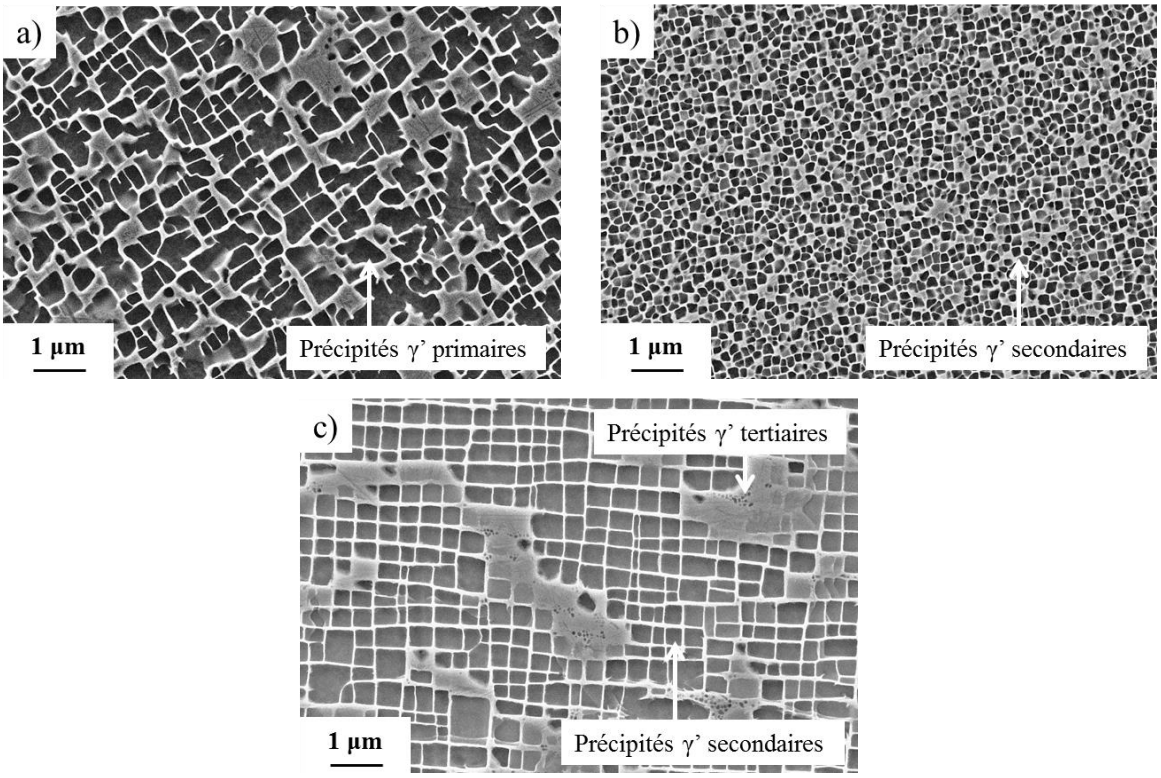


Figure 1.13 – Microstructures γ/γ' du CMSX-4 Plus dans différents états : (a) brut de fonderie ; (b) après remise en solution et trempe à l'air ; (c) après traitement de remise en solution suivie d'une trempe à l'air et de deux revenus à deux températures différentes (traitement thermique complet)

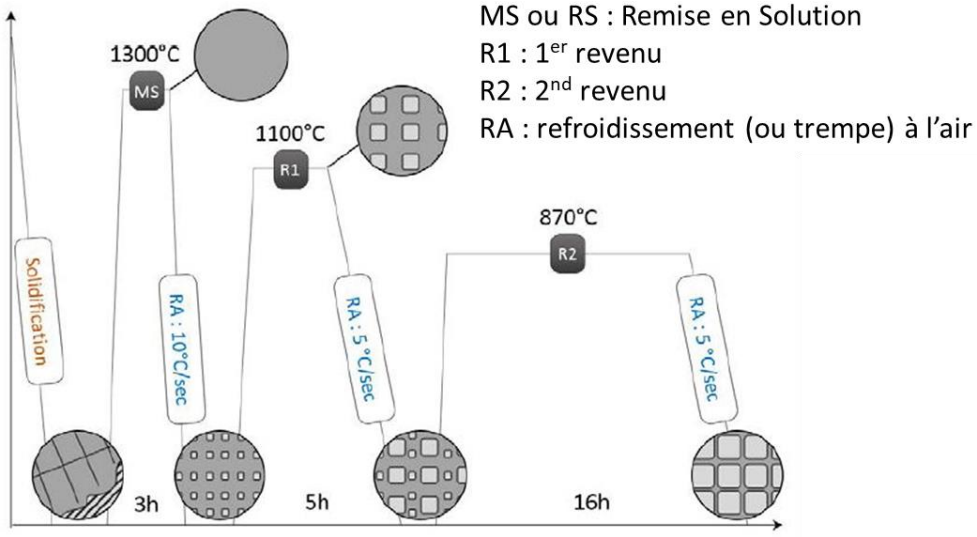


Figure 1.14 – Représentation du traitement thermique de l'AM1 avec schémas de microstructures associées aux différentes étapes [38]. Les schémas de microstructures sont volontairement exagérés

1.6.1. Remise en solution

Le traitement de remise en solution est la première étape du traitement thermique après la solidification. Il consiste à dissoudre tous les précipités de la phase γ' ainsi que les agrégats eutectiques γ/γ' et à homogénéiser la composition chimique entre les dendrites et les espaces

interdendritiques. Une composition chimique homogène entrainera une homogénéité de microstructure γ/γ'. On se retrouve alors avec un alliage monophasé γ. La température de remise en solution doit être assez élevée pour dissoudre l'intégralité des précipités γ' et des agrégats, mais doit être inférieure à la température de solidus de l'alliage. On parle alors de fenêtre de remise en solution. Cette fenêtre de remise en solution, entre la température de solvus de la phase γ' et la température de solidus, est de l'ordre de 20 °C pour les alliages de troisième génération et de l'ordre de 50 °C pour les alliages de première génération [14]. Il est préférable que cette fenêtre soit la plus grande possible pour éviter tout risque de brûlure de l'alliage. En effet, si la température du traitement venait à dépasser la température de solidus - éventuellement local - de l'alliage, on observerait une fusion locale de la matrice.
Cependant, l'alliage étant hors équilibre avec de fortes hétérogénéités chimiques, une montée en température trop rapide ne laisserait pas le temps à l'alliage de s'homogénéiser chimiquement, entrainant des brûlures des agrégats eutectiques ainsi qu'une dissolution incomplète des précipités γ'. Pour contourner cette difficulté résultant de ces ségrégations chimiques, le traitement de remise en solution s'effectue par paliers successifs jusqu'à atteindre la température désirée. Ces paliers de température permettent une homogénéisation progressive de l'alliage sans jamais dépasser la température de solidus (local) et ainsi éviter toute brûlure. Plus cette température de traitement sera élevée, plus l'homogénéisation sera efficace. A la fin de la remise en solution, qui est généralement réalisée sous vide ou sous balayage d'un gaz neutre pour limiter l'oxydation de l'alliage, un refroidissement rapide jusqu'à l'ambiante est effectué. Ce refroidissement entraîne alors la germination de la phase γ'. La taille des précipités ainsi formés va dépendre de la vitesse de refroidissement (Figure 1.13 (b)) [39].

La vitesse de refroidissement définit le nombre (par unité de volume) de précipités de phase γ' qui se créent initialement dans la phase γ : plus le refroidissement est lent, plus ce nombre de précipités sera faible [39].
Ces précipités de phase γ' vont ensuite croître au cours des traitements de revenu. Pour une fraction de phase γ' et une température données, la taille de ces précipités sera d'autant plus importante que le nombre de germes initial sera faible [39]. Une distance entre précipités γ' grande équivaut alors à des couloirs de matrice γ d'autant plus larges. Donc, plus le refroidissement après remise en solution est rapide, plus la taille des précipités de phase γ' est petite et plus les couloirs de matrice γ sont étroits.
En d'autres termes, un refroidissement rapide conduira à la précipitation de précipités γ' de petite taille, tandis qu'un refroidissement lent conduira à la précipitation de précipités γ' de taille plus grande pouvant aller jusqu'à une précipitation sous forme d'octocubes (Figure 1.15).

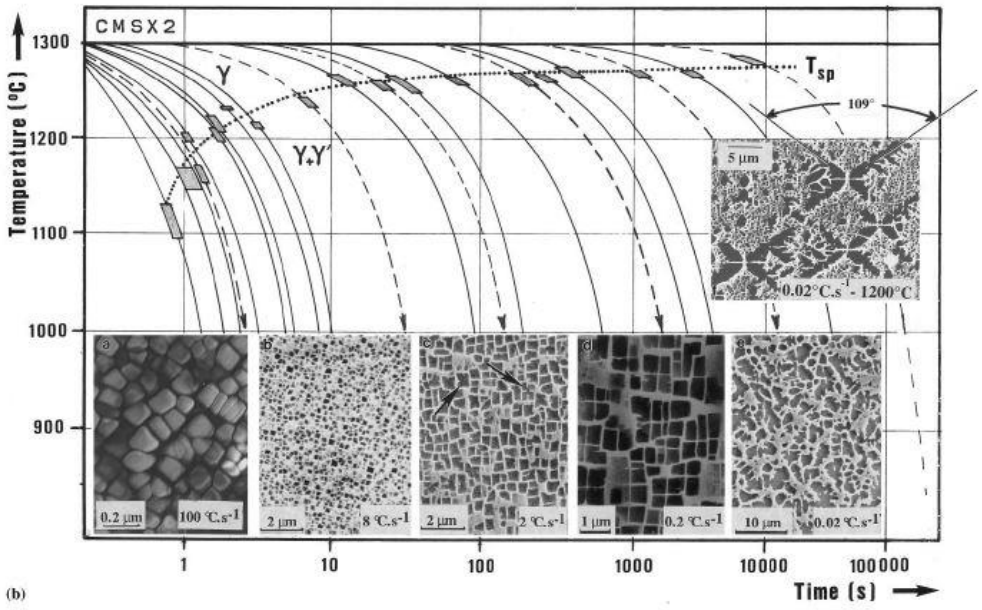


Figure 1.15 – Courbes TTT du CMSX-2 obtenues par dilatomètrie et micrographie correspondantes à différentes vitesses de refroidissement [39]

1.6.2. Revenus : Coalescence / Mûrissement

Le traitement de remise en solution incluant le refroidissement est alors suivi par deux autres étapes, dont le but est d'obtenir des précipités γ' de taille et de forme homogènes, architecturés de manière régulière par croissance des germes de précipités γ' [17], [19].
Le premier revenu, appelé R1, est un maintien isotherme de quelques heures à une température favorisant le grossissement des précipités γ', à une température de l'ordre de 1100 °C. C'est lors de ce traitement que les précipités adoptent leur morphologie cuboïdale en fonction de la valeur de l'écart paramétrique.

Lorsque l'échantillon est exposé à une température donnée, les processus de croissance et de murissement peuvent se produire (et ce, de manière simultanée) à partir des précipités de phase γ' apparus lors du refroidissement après la remise en solution. La croissance des précipités de phase γ' est contrôlée par la diffusion, c'est-à-dire que la diffusion des éléments à travers l'interface entre les précipités de phase γ' et la matrice γ : les éléments γ'-gènes veulent rejoindre le précipité et les éléments γ-gènes exclus de la phase γ veulent s'éloigner du précipité. Cette diffusion est le facteur limitant la transformation de phase. Ce phénomène commence lors du refroidissement après le traitement de remise en solution et continue au cours du premier revenu pendant lequel il est censé atteindre un état d'équilibre. Une fois que la fraction volumique de phase γ' précipitée est proche de sa valeur d'équilibre, l'alliage atteint un équilibre chimique. Cependant la microstructure d'un alliage à deux phases est toujours instable si l'énergie interfaciale n'est pas minimale. Le système continue à évoluer afin de minimiser son énergie libre globale. Le mûrissement d'Ostwald consiste alors en un grossissement d'une certaine fraction des précipités de grosse taille au détriment des précipités les plus petits qui se dissolvent, la fraction volumique précipitée totale restant constante. Ce phénomène conduit à une augmentation de la taille moyenne des précipités en fonction de la durée de revenu et de la température de celui-ci.
Ce premier revenu se termine par une trempe à l'air jusqu'à la température ambiante, ce qui fait germer et croitre de nouveaux petits précipités (les précipités γ' tertiaires) dans les

couloirs de la phase γ. Un refroidissement rapide est nécessaire afin de limiter la croissance de ces nouveaux précipités.

Le second revenu, appelé R2, est également un maintien isotherme à une température inférieure à R1, de l'ordre de 870 °C, pendant plusieurs heures. Le but de ce dernier traitement est de provoquer le mûrissement de la microstructure en faisant croitre les précipités γ' secondaires au détriment des petits précipités γ' tertiaires, formés lors du refroidissement de R1, qui se redissolvent, et de détensionner l'alliage. Ce revenu entraîne une légère augmentation de la fraction volumique de la phase γ', afin qu'elle s'approche de la valeur optimale de 70 %, en plus d'éliminer les précipités des couloirs de la phase γ. On essaye de s'approcher d'une microstructure dans un état stationnaire avec un minimum de contraintes internes.

1.6.3. Précipitation de phases TCP

Avec l'augmentation des températures d'utilisation des superalliages base nickel, de plus en plus d'éléments réfractaires comme Cr, Mo, W et Re ont été incorporés dans la composition chimique. C'est notamment le cas pour le Re qui apporte une très nette augmentation de la durée de vie en fluage à haute température [40]. L'effet du Re sur les propriétés en fluage reste encore discuté mais est indéniable. En revanche, il apporte divers inconvénients, en particulier ceux causés par sa ségrégation dans les cœurs de dendrites, même après traitement thermique complet, provoquant une diminution de la stabilité de l'alliage qui se traduit par la précipitation de phases topologiquement compactes (Figure 1.16).

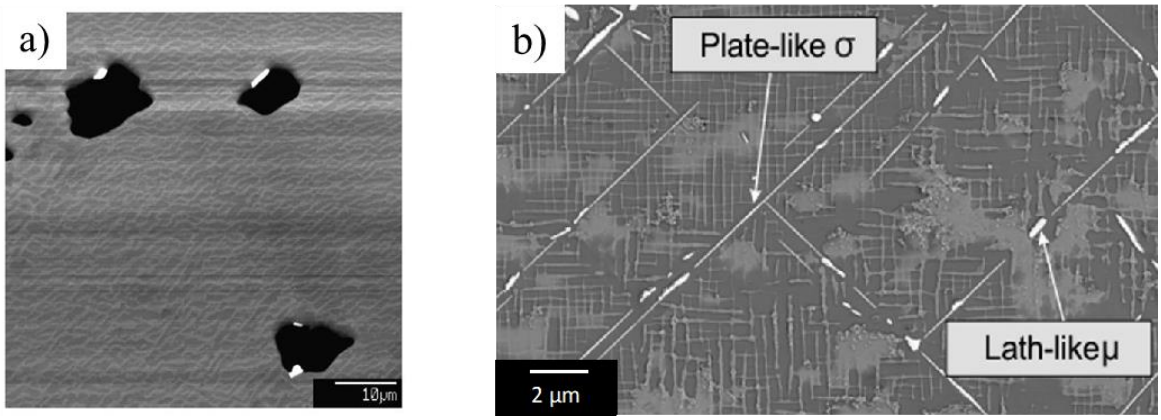


Figure 1.16 – Images MEB/BSE montrant la précipitation de phases TCP (a) à proximité de pores dans du CMSX-4 après un essai de fluage à rupture à 1150 °C / 100 MPa [33] ; (b) après un maintien de 2000 heures à 950 °C sur un type CMSX-4 [41]

L'effet néfaste des précipités de phases TCP correspond à deux phénomènes. Le premier est associé à la précipitation de ces phases. En effet, lors de leur formation, les précipités de phases TCP vont drainer des éléments de durcissement de solution solide de la matrice γ [42]. Un second phénomène concerne le caractère fragile des phases TCP, composés intermétalliques ordonnés de maille topologiquement compacte donc dense, et de morphologie complexe (en forme d'aiguille ou de plaquette par exemple (Figure 1.16 (b)) [42]. Les précipités de phases TCP vont être néfastes lors de sollicitation en fatigue et vont considérablement réduire la durée de vie et la ductilité du matériau car l'amorçage de fissure est facilité à l'interface entre les précipités de ces phases et la matrice [43],[44]. De plus, lors de la précipitation de ces phases TCP, des cavités (liées à l'endommagement du matériau) peuvent se former à leur voisinage pendant le fluage entrainant là encore des pertes

de propriétés mécaniques ainsi qu'une déstabilisation de la microstructure (forme des phases γ et γ' irrégulière) (voir Figure 1.16 (a)) [33].

Plusieurs types de phases TCP existent et peuvent coexister dans un même alliage. Le Tableau 1.2 présente deux des phases TCP, σ et μ, les plus couramment rencontrées dans les superalliages base Ni (Figure 1.16 (a) et (b)). Ces phases sont toutes composées d'éléments γ-gène [45]. D'autres phases TCP existent mais sont moins couramment rencontrées dans les alliages faisant l'objet de cette étude (phase P (orthorhombique), phase R (rhomboédrique) par exemple) [15].

Tableau 1.2 – Propriétés des phases TCP, σ et μ, rencontrées dans des superalliages monocristallins base Ni [15], [42]

Phase	Exemples de composition chimique rencontrées	Structure cristallographique	Forme
σ	$Cr_{61}Co_{39}$, $Re_{67}Mo_{33}$, Co_2Mo_3	Maille tétragonale 30 atomes / maille	2D : aiguille 3D : plaque
μ	Co_7Mo_6, Co_7W_6	Maille rhomboédrique 13 atomes / maille	2D : bloc 3D : latte

La cinétique de formation des phases TCP est lente et dépend de la contrainte et de la température auxquelles est soumis le matériau. Les deux phases décrites dans le Tableau 1.2 apparaissent généralement pour des températures supérieures à 800 °C lorsque les aubes sont en services. La phase σ est susceptible d'apparaître dans l'alliage lorsque la teneur en rhénium est élevée, alors que l'apparition de la phase μ est favorisée par une forte concentration en molybdène et/ou en tungstène [15]. De faibles variations de concentration peuvent stabiliser l'alliage et retarder l'apparition de ces phases, par exemple, une diminution du ratio Cr/Re permet d'éviter la précipitation de la phase σ [46]. De manière générale, une augmentation de la teneur en rhénium favorise la formation de phases TCP. Pour remédier à cela, de nouveaux alliages intègrent du ruthénium qui va retarder leur apparition en augmentant la solubilité (notamment du Re) dans la matrice γ [41].

1.6.4. Conclusion partielle

Dans cette partie, l'historique des superalliages a été retracé ainsi que les voies d'optimisation du matériau pour répondre aux nouvelles exigences de température pour l'augmentation de puissance des prochains turboréacteurs. Les voies d'optimisation peuvent se résumer en trois points :

- le développement de nouvelles géométries d'aubes comprenant des circuits de refroidissement complexes pour assurer un bon refroidissement de l'aube avec un minimum d'air froid pour favoriser la poussée ;
- l'optimisation de la compatibilité entre la barrière thermique et le superalliage pour protéger efficacement l'aube de la corrosion et de l'oxydation à haute température en limitant l'écaillage de la couche passivante et en augmentant la stabilité de la zone d'interdiffusion ;
- l'approfondissement des connaissances en termes de microstructures pour l'amélioration des durées de vie en fluage.

C'est sur ce dernier point que vont se focaliser une partie des objectifs de l'étude, en particulier sur un alliage récemment développé qui présente des propriétés remarquables. Il

s'agira d'optimiser le traitement thermique pour comprendre l'effet des différentes singularités métallurgiques (pores, agrégats eutectiques, hétérogénéité chimique) sur les propriétés en fluage. On s'intéressera aussi à l'optimisation de la microstructure γ/γ' en jouant sur la vitesse de refroidissement après remise en solution. Enfin, les paramètres de solidification (vitesse de tirage et gradient de température) peuvent eux aussi avoir une incidence sur la microstructure et les singularités métallurgiques. Il s'agira alors d'identifier l'effet des paramètres de solidification sur les propriétés en fluage.

2. Comportement mécanique des superalliages base Ni

La Figure 1.17 présente l'allure de la variation de la limite d'élasticité d'un monocristal orienté [001] en fonction de la température, en prenant pour exemple le CMSX-4, superalliage de seconde génération. La limite d'élasticité du superalliage reste à peu près constante dans la gamme s'étendant entre la température ambiante et environ 750 °C. Une déformation plastique peut apparaître pour des contraintes inférieures à la limite d'élasticité et à température élevée (> 600 °C) Cette déformation plastique est dépendante du temps et est associée à une déformation en fluage.

Deux types de courbes sont utilisées pour étudier le comportement en fluage : la déformation en fonction du temps (Figure 1.18 (a)), et la vitesse de déformation en fonction de la déformation (Figure 1.18 (b)). Grâce à ces courbes, on peut distinguer, pour la plupart des matériaux, trois stades de fluage :

- le fluage primaire, pendant lequel la vitesse de fluage (ou vitesse de déformation) diminue avec le temps ;
- le fluage secondaire, ou stationnaire, pendant lequel la vitesse de déformation est relativement constante avec le temps ;
- le fluage tertiaire, pendant lequel la vitesse de déformation croît jusqu'à la rupture, un phénomène de striction pouvant apparaître au cours de ce stade.

La Figure 1.17 montre l'anomalie de comportement (augmentation de la limite d'élasticité avec la température) des superalliages, résultant de la formation de verrous de Kear-Wilsdorf suscitée par le glissement dévié des dislocations dans la phase γ' jusqu'à 800/900 °C [1], [48]. Le domaine de fluage auquel les aubes sont soumises est inclus dans le domaine hachuré en dessous de la limite d'élasticité sur la Figure 1.17. Ce domaine s'étant de 600 °C à la température de fusion de l'alliage.

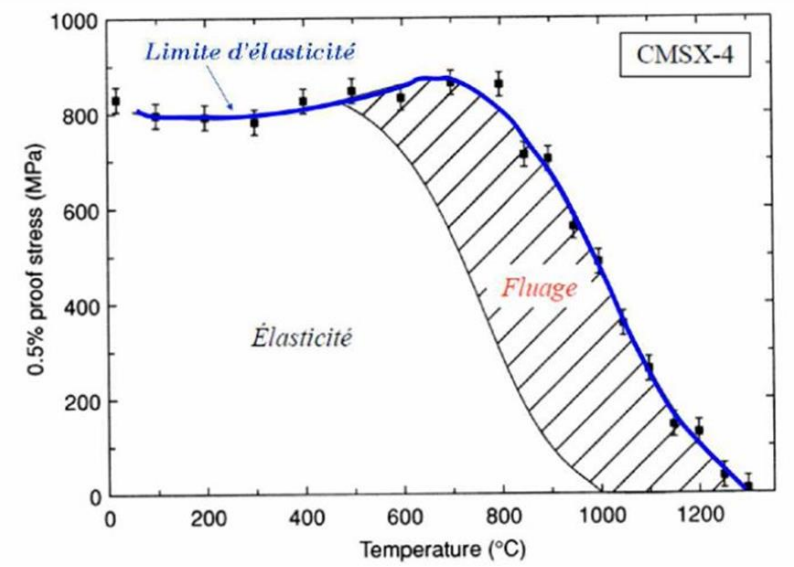


Figure 1.17 – Variation de la limite d'élasticité (contrainte d'écoulement à 0,5 % de déformation plastique) du monocristal CMSX-4 orienté suivant [001] : la zone hachurée donne les conditions pour lesquelles la déformation inélastique par fluage se produit [1]

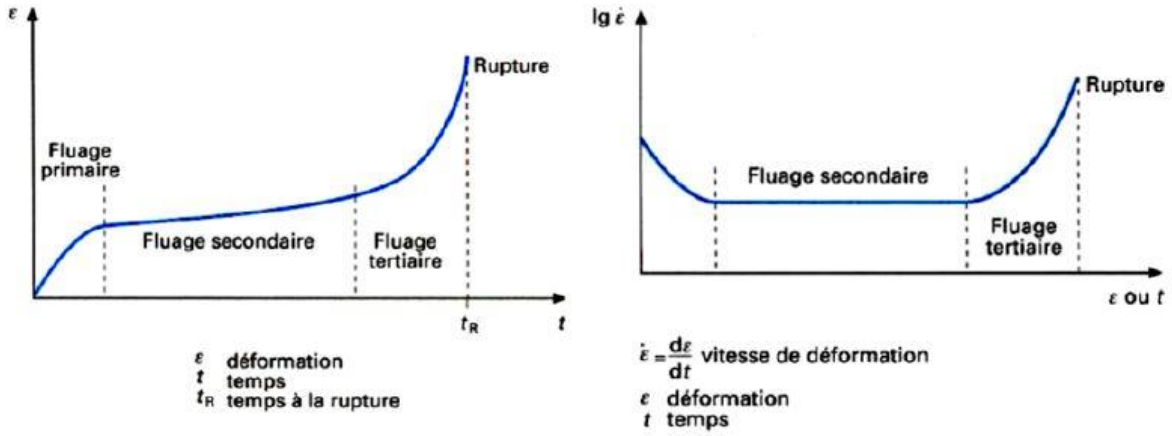


Figure 1.18 – Courbes de fluage théorique : (a) déformation en fonction du temps ; (b) vitesse de déformation en fonction de la déformation [47]

Une carte du comportement en fluage peut alors être établie pour mieux cerner ces différents comportements (Figure 1.19), et peut être résumée en trois zones distinctes :

- une zone « primaire » où le fluage en stade primaire est prédominant dans le domaine des basses températures (700 à 850 °C) et des fortes contraintes (> 600 MPa) ;
- une zone « tertiaire » où le fluage en stade tertiaire est prédominant dans le domaine des températures intermédiaires (850 à 1000 °C) et des contraintes encore relativement élevées (300 et 600 MPa) ;
- une zone « mise en radeaux » où l'évolution microstructurale contrôle la déformation à haute température (> 1000 °C) et à faible contrainte (< 200 MPa).

Ces différents comportements, les mécanismes de déformation associés et la mise en radeaux sont détaillés par la suite.

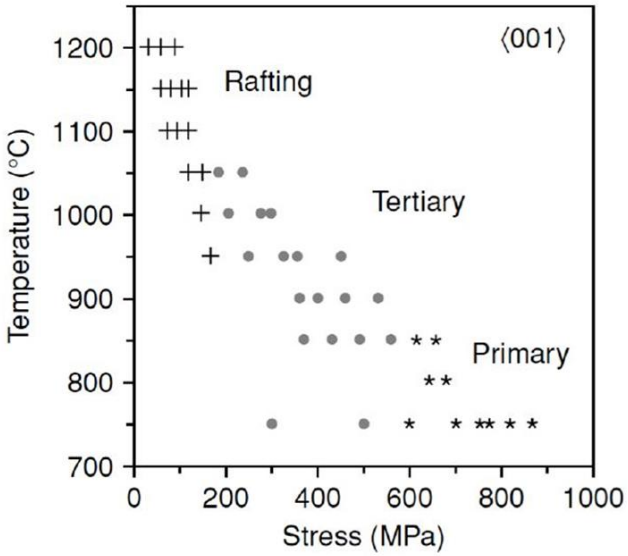


Figure 1.19 - Mode de déformation du CMSX-4 survenant aux différents paramètres de sollicitation en fluage (température/contrainte) [1]

2.1. Différents régimes de fluage

Les comportements en fluage des superalliages base Ni monocristallins dans les différents domaines de température et de contrainte sont illustrés par les courbes de fluage du CMSX-4 sur la Figure 1.20 (Reed et al. [1], [49]).
La Figure 1.20 (a) présente le cas du fluage à basse température et forte contrainte (750 °C / 750 MPa), où plusieurs stades sont identifiables. Un premier stade est défini lorsque la vitesse de déformation augmente puis diminue avec la déformation, on parle de stade de fluage primaire. Un second stade est défini lorsque la vitesse de déformation reste quasiment constante (la vitesse de fluage est ici de l'ordre de 10^{-7} s^{-1}). Ce stade représente, dans la plupart des cas, l'essentiel de la durée de l'essai jusqu'au stade de fluage tertiaire caractérisé par une accélération de la déformation jusqu'à la rupture. Dans ces conditions de fluage, la déformation à rupture est généralement conséquente (> 20 %) avec une déformation en fin de stade primaire importante (jusqu'à plus de 10 % dans certain cas) [49].

La Figure 1.20 (b) présente le cas du fluage à température intermédiaire et contrainte élevée (950 °C / 185 MPa), où l'identification de trois stades de fluage différents n'est plus possible. En effet, dans ces conditions de fluage, la vitesse de déformation ne fait qu'augmenter. Ni fluage primaire, ni fluage secondaire ne sont observés. Un stade de fluage tertiaire prédomine (en termes de durée de déformation) jusqu'à la rupture du matériau. La déformation à rupture est généralement plus faible (< 20 %) et la rupture résulte en partie d'une forte localisation de la déformation et de l'endommagement [50].

La Figure 1.20 (c) présente le cas du fluage à haute température et faible contrainte (1150 °C / 100 MPa), où l'identification de trois stades de fluage est de nouveau possible. Le stade de fluage primaire se termine après une déformation limitée. Le stade de fluage secondaire prédomine avec une vitesse de déformation quasiment constante et très faible, de l'ordre de 10^{-8} s^{-1}, fonction de l'alliage. Un stade de fluage tertiaire apparait de manière relativement soudaine, la vitesse de déformation augmentant brutalement et la rupture se produisant peu de temps après. Dans ces conditions de fluage, la déformation à rupture est très variable car elle dépend de l'amplitude du stade de fluage tertiaire. Enfin, les trois stades observés peuvent être

corrélés à l'évolution microstructurale que constitue la mise en radeaux des précipités de phase γ' qui se produit au cours de l'essai [51].

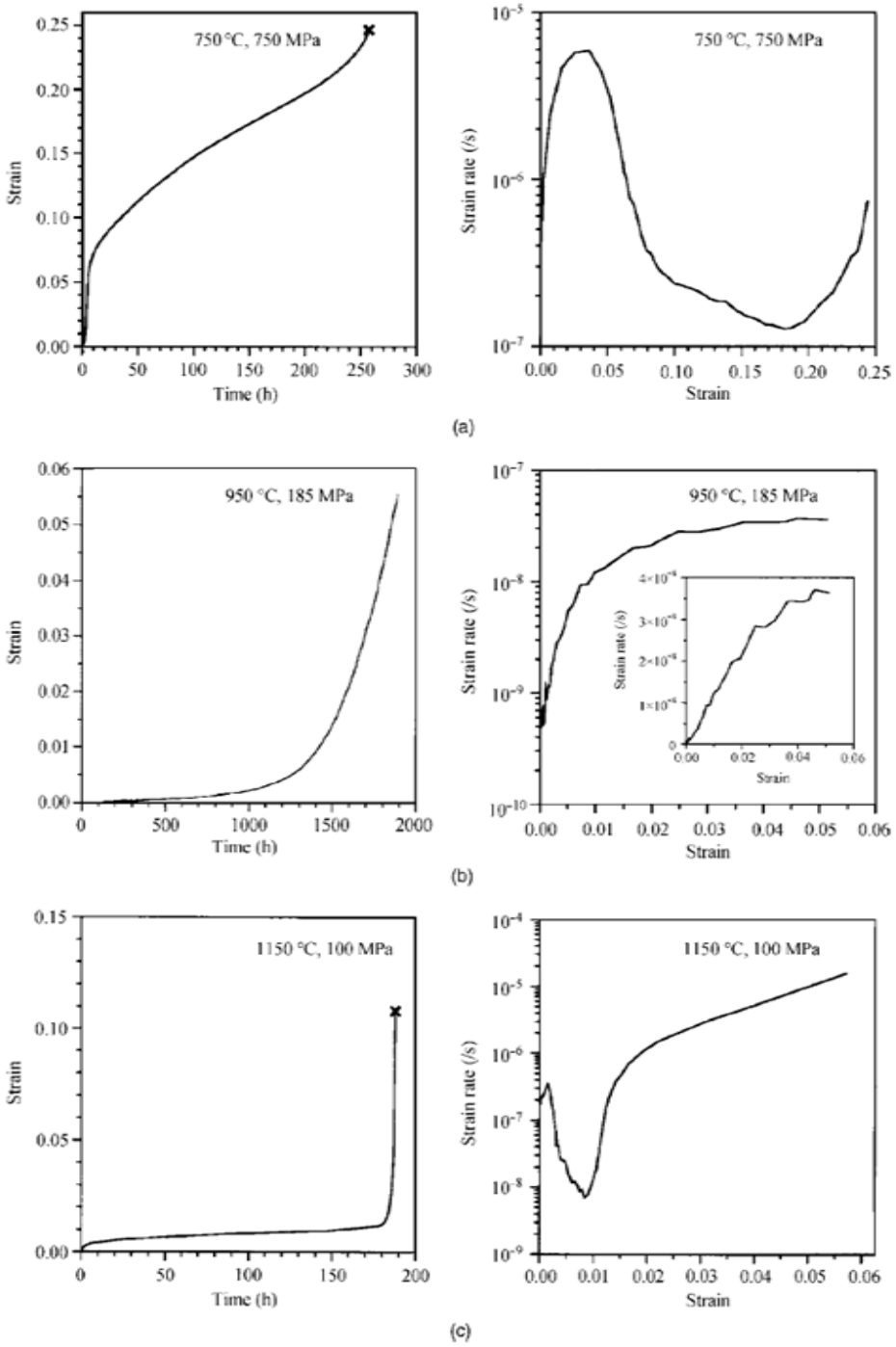


Figure 1.20 - Courbes temps/déformation à gauche et déformation/vitesse de déformation à droite pour des essais de fluage sur du CMSX-4 à :
(a) 750 °C / 750 MPa (basse température, forte contrainte) ;
(b) 950 °C / 185 MPa (moyenne température, contrainte élevée) ;
(c) 1150 °C / 100 MPa (haute température, faible contrainte) [1], [49]

Le phénomène de mise en radeaux des précipités de phase γ' se produit au cours d'une exposition en température, avec ou sans chargement mécanique. La forme des précipités γ' est

alors amenée à évoluer pour former une structure lamellaire avec des « radeaux » de phase γ' séparés par des couloirs de phase γ (Figure 1.21). Cette évolution microstructurale est liée aux contraintes internes du matériau, en particulier au désaccord paramétrique (misfit) entre les deux phases. Elle se produit par coalescence entre les précipités. La mise en radeaux des précipités de phase γ' cuboïdaux est donc un phénomène diffusif dont la force motrice dépend essentiellement de la température, des contraintes internes (donc, en partie de la sollicitation externe) et de la composition chimique de l'alliage [52]. En fonction de ces paramètres, la coalescence et l'évolution de cette nouvelle microstructure au cours du temps et de l'exposition en température sera différente. En particulier, lors d'une traction suivant une direction de type [001], les radeaux de phase γ' vont s'orienter parallèlement (type P) ou perpendiculairement (type N) à l'axe de sollicitation en fonction du misfit [53].

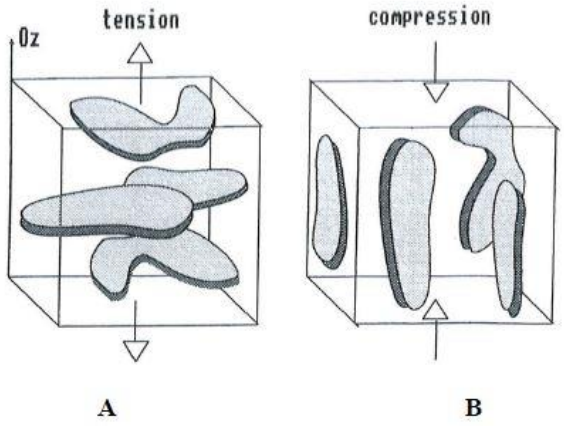


Figure 1.21 – Schéma représentant la coalescence orientée des précipités γ' (mise en radeaux) au cours de l'exposition en température pour un alliage avec un désaccord paramétrique négatif pour une contrainte externe : (a) en traction ; (b) en compression [53]

2.2. Différents modes de déformation en fluage

2.2.1. Déformation de la phase γ

En fonction des conditions de sollicitation, les modes de déformation des alliages monocristallins peuvent différer. Cependant, de manière générale, lors de la déformation, les dislocations glissent dans les plans denses du réseau cristallin, c'est-à-dire des plans de type {111}. Les dislocations sont tout d'abord produites et se déplacent dans la matrice γ qui est plus facilement cisaillable que la phase γ' des précipités.

Pour cisailler la matrice γ en contournant les précipités de phase γ' (c'est-à-dire sans les cisailler), la contrainte appliquée doit être supérieure à la contrainte d'Orowan donnée par l'équation suivante (Eq.1.3) [19] :

$$\sigma_{Orowan} = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{Gb}{h} \qquad \textit{Eq. 1.3}$$

où G est le module de cisaillement dans le plan de glissement considéré, b la norme du vecteur de Burgers et h la largeur du couloir γ dans un plan de glissement de type {111}.

La Figure 1.22 représente le déplacement d'une dislocation dans un couloir de la matrice γ. Les dislocations dans les couloirs de la phase γ vont glisser et rencontrer les précipités γ', qui sont cohérents avec la matrice mais possèdent une très grande énergie de défaut d'ordre. Les précipités vont bloquer le glissement des dislocations et seront soit contournés par les dislocations, conduisant à l'apparition de boucles de dislocations aux interfaces γ/γ', soit cisaillés, en fonction de la contrainte appliquée. Le nombre de dislocations à l'interface est limité et est fonction du désaccord paramétrique du matériau. Les dislocations dans ce cas sont dites « parfaites », de vecteur de Burgers a/2<110> et conduisent au dépôt de deux segments de dislocations à 60° aux interfaces γ/γ' [54]. Elles peuvent aussi se dissocier pour former deux dislocations partielles de Shockley séparées par une faute d'empilement intrinsèque (SF pour Stacking Fault, Eq. 1.4) :

$$\frac{a}{2}[110] = \frac{a}{6}[211] + SF + \frac{a}{6}[12\bar{1}] \qquad \textit{Eq. 1.4}$$

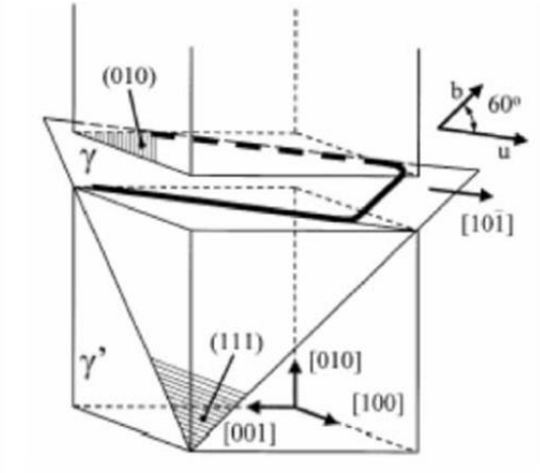


Figure 1.22 – Schéma du glissement d'une dislocation dans la matrice γ entre deux précipités γ' [55]

Le durcissement de solution solide de la phase γ' est étroitement lié à l'énergie d'interaction, entre les dislocations et les atomes de solutés en substitution des atomes de Ni, nécessaire au glissement des dislocations et en particulier à la distorsion du réseau par les atomes en substitution des atomes de Ni (Re, W, et Mo). Une contrainte de cisaillement minimale τ est alors nécessaire pour permettre le glissement dans les plans denses du réseau cubique.

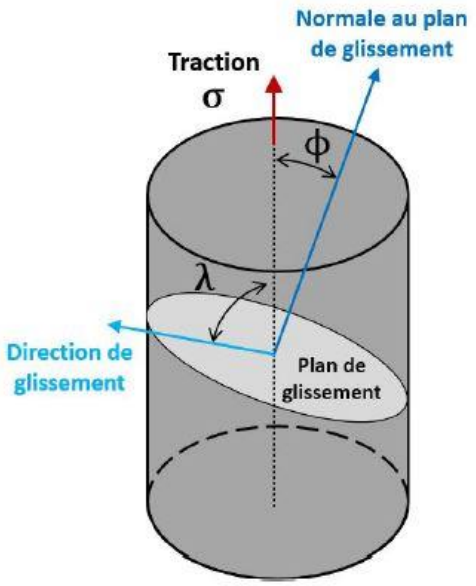
Douze systèmes de glissement sont susceptibles d'être activés en fonction de la direction de sollicitation [56] (Figure 1.23). Le premier système de glissement activé est alors le système avec le plus grand facteur de Schmid (d'après la loi de Schmid et Boas, Eq. 1.5). Huit systèmes de glissement sont potentiellement activés dans le cas d'une traction simple suivant une direction [001]. Plusieurs interactions entre dislocations peuvent alors se produire et limiter le glissement de dislocations provenant d'un autre plan.

$$\tau = \sigma . \cos(\phi) . \cos(\lambda) \qquad \textit{Eq. 1.5}$$

où σ représente la contrainte appliquée et $\cos(\phi) . \cos(\lambda)$, le facteur de Schmid.

Une contrainte de cisaillement pour chaque système de glissement considéré peut alors être établie. Elle correspond à la contrainte nominale par le produit des cosinus des angles de l'axe

de sollicitation avec la normal au plan (ϕ) et de l'axe de sollicitation avec la direction de glissement (λ).



Plan de glissement	Direction de glissement	Facteur de Schmid [001]
(111)	$[\bar{1}01]$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \approx 0.41$
	$[0\bar{1}1]$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
	$[\bar{1}10]$	0
$(1\bar{1}1)$	$[101]$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
	$[011]$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
	$[110]$	0
$(\bar{1}11)$	$[011]$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
	$[110]$	0
	$[101]$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
$(11\bar{1})$	$[110]$	0
	$[101]$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$
	$[011]$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$

Figure 1.23 – Définition des angles utilisés dans le facteur de Schmid et calcul du facteur pour les 12 systèmes de glissement d'une structure CFC [38], [57]

2.2.1. Déformation de la matrice et des précipités de phase γ'

L'intérêt des précipités de phase γ' est de pouvoir bloquer ou limiter le déplacement des dislocations glissant dans les plans denses de la matrice γ de structure CFC, soient les plans de type {111}. Les mécanismes de franchissement des précipités par les dislocations sont des mécanismes de cisaillement ou de contournement (Figure 1.24) [1], [43].

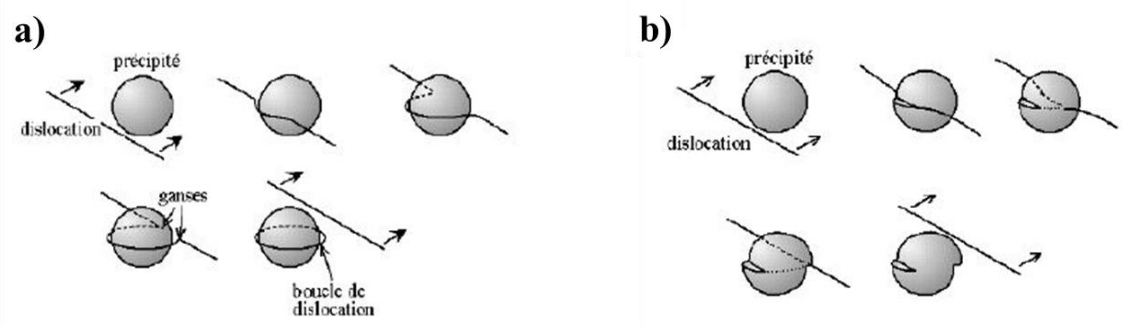


Figure 1.24 – Schéma de principe du (a) contournement d'un précipité ; (b) cisaillement d'un précipité [43]

Un lien direct entre résistance au cisaillement de l'alliage et taille des précipités a été établi par plusieurs auteurs (Figure 1.25) [17], [58], [59].
Les précipités sont contournés d'autant plus facilement que la distance entre précipités est grande. Les précipités sont cisaillés d'autant plus facilement qu'ils sont petits (quel que soit le

mode de cisaillement). Dans un alliage où la fraction volumique de précipités est une constante, plus la taille des précipités est petite, plus la distance entre précipités est petite. Donc, lorsque la taille des précipités est petite, le cisaillement prédomine sur le contournement. A l'inverse, plus la taille des précipités est grande, plus la distance entre précipité est grande, et plus le contournement est facile. Il existe une taille de précipités pour laquelle la contrainte nécessaire au cisaillement de l'ensemble matrice-précipités est maximale. Cette contrainte se situe à la valeur pour laquelle les courbes correspondant au cisaillement et au contournement se croisent (Figure 1.25).
Pour les propriétés mécaniques à basse température et à forte contrainte, une taille optimale de précipités γ' est nécessaire (celle définie précédemment entre 0,30 et 0,45 µm). La fraction volumique est aussi importante (taille des précipités et fraction volumique définissent la distance entre précipités qui est le paramètre important pour choisir entre le contournement et le cisaillement). De même, une bonne homogénéité en termes de taille et de forme afin de favoriser une microstructure de dislocation homogène est requise. En effet, une différence d'activité des dislocations entre deux zones, par exemple dans les dendrites et les espaces interdendritiques, serait néfaste pour la résistance au cisaillement et pour la durée de vie du matériau [60].
A plus haute température, les précipités de phase γ' coalescent (mise en radeaux), les mécanismes de déformation diffèrent et la taille initiale des précipités γ' a un effet moindre sur les propriétés mécaniques (même si la taille initiale des précipités influence la taille des radeaux et la vitesse de mise en radeaux).

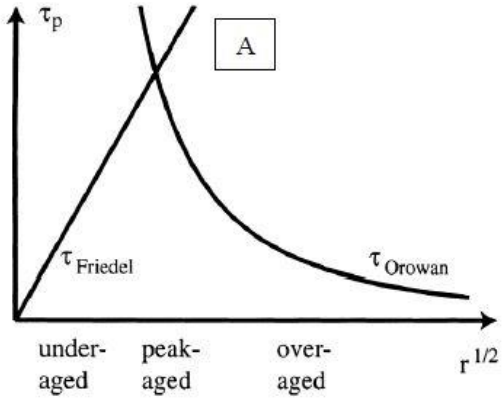


Figure 1.25 – Schéma correspondant, pour une fraction volumique de phase précipitée constante, à la contrainte nécessaire pour cisailler les précipités (Friedel) et à la contrainte nécessaire pour contourner ces précipités (Orowan) [58]

Lorsque la contrainte le permet et que la configuration des dislocations aux interfaces γ/γ' est favorable, des dislocations peuvent cisailler les précipités γ'. A partir de deux dislocations parfaites aux interfaces, une première va pouvoir cisailler le précipité et créer, lors de son passage, une paroi d'antiphase de forte énergie (APB pour AntiPhase Boundary). L'énergie de cette paroi d'antiphase est liée au désordre chimique créé (deux atomes de même nature se retrouvent donc adjacents dans les directions de type <110>). La deuxième dislocation va alors rétablir l'ordre chimique lors de son passage (Eq. 1.6) :

$$\frac{a}{2}[101] + APB + \frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow a[100] \qquad \textit{Eq. 1.6}$$

On parle alors de superdislocations, qui sont séparées par une distance variable en fonction de l'énergie de paroi d'antiphase [61]. En fonction de la fraction volumique et de la taille des

précipités, les deux dislocations de matrice vont devoir se coupler plus ou moins pour ne pas que la première dislocation crée trop d'APB en cisaillant les précipités : c'est la quantité d'APB créée qui provoque le couplage plus ou moins fort (Figure 1.26 (a) et (b)).

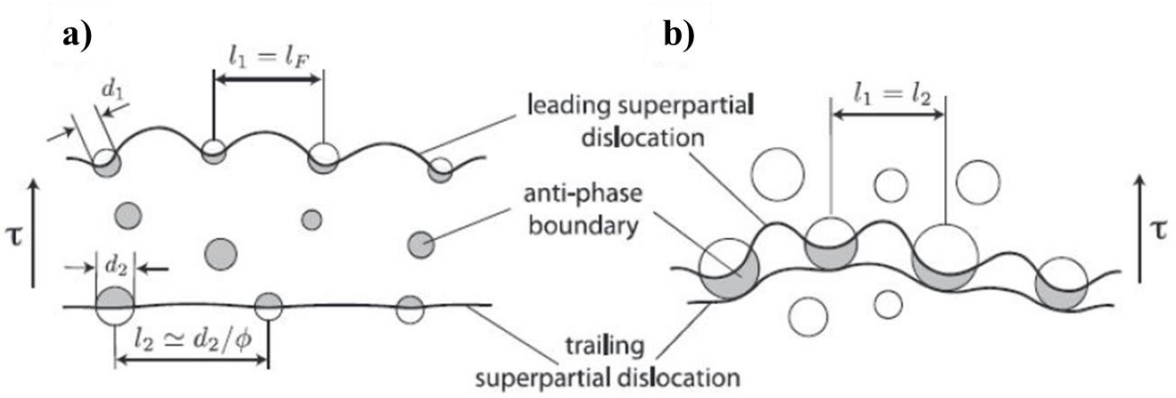


Figure 1.26 – Mécanisme de cisaillement d'un précipité γ' par une paire de dislocations séparée par une paroi d'antiphase (a) faiblement couplée ;(b) fortement couplée [62]

Trois mécanismes peuvent être rencontrés pour franchir les précipités γ' (Figure 1.27) : le cisaillement du précipité par des paires de dislocations faiblement couplées (1), le cisaillement par des paires de dislocations fortement couplées (2) et le contournement (3). Dans le cas des superalliages, dans certaines gammes de température et de contrainte (vers 750 °C et 750 MPa, pour les monocristaux), les précipités peuvent être cisaillés par différents mécanismes mettant en jeu le passage de superdislocations avec création d'une APB ou de séquences de dislocations partielles avec formation de fautes d'empilement intrinsèques et extrinsèques dans la phase γ'. D'autre part, en fonction de la taille des précipités, le cisaillement peut se produire par le passage de dislocations faiblement ou fortement couplées. Il en résulte que le maximum de durcissement du superalliage ne correspond pas forcément à la taille de précipités pour laquelle la déformation passe du cisaillement au contournement des précipités. Les meilleures propriétés mécaniques se situent au « changement de mécanisme » entre le cisaillement de paires de dislocation faiblement et fortement couplées. Les paramètres qui interviennent dans la contrainte de cisaillement des précipités indépendamment de la taille des précipités sont l'énergie de paroi d'antiphase et l'énergie de faute d'empilement.

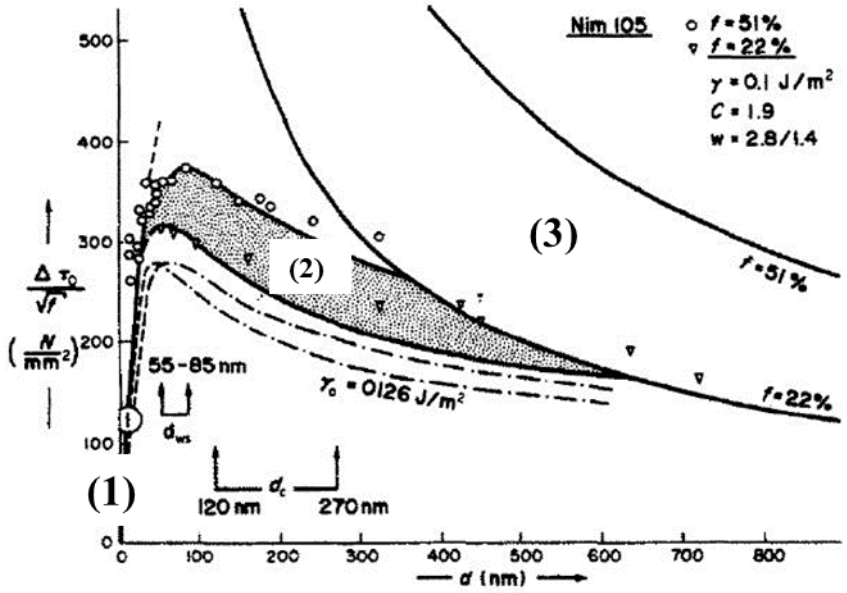


Figure 1.27 - Description du franchissement des précipités γ' sur du Nimonic 105 (alliage de première génération) par un cisaillement par des paires de dislocations faiblement couplées (1) ou fortement couplées (2), ou par un contournement (3) [63]

Le cisaillement des précipités γ' par le passage de séquences de dislocations partielles de la matrice accompagné par la création de fautes d'empilement intrinsèques ou extrinsèques a été étudié par Leverant et Kear [64]. Le cisaillement met en jeu la séquence de dislocations partielles et de fautes d'empilement indiquée ci-dessous (Eq. 1.7 et Figure 1.28) :

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{2}[01\bar{1}] + \frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{2}[01\bar{1}] = \frac{a}{3}[11\bar{2}] + SF + \frac{a}{6}[11\bar{2}] + APB + \frac{a}{3}[11\bar{2}] + SF + \frac{a}{6}[11\bar{2}] \qquad \textit{Eq. 1.7}$$

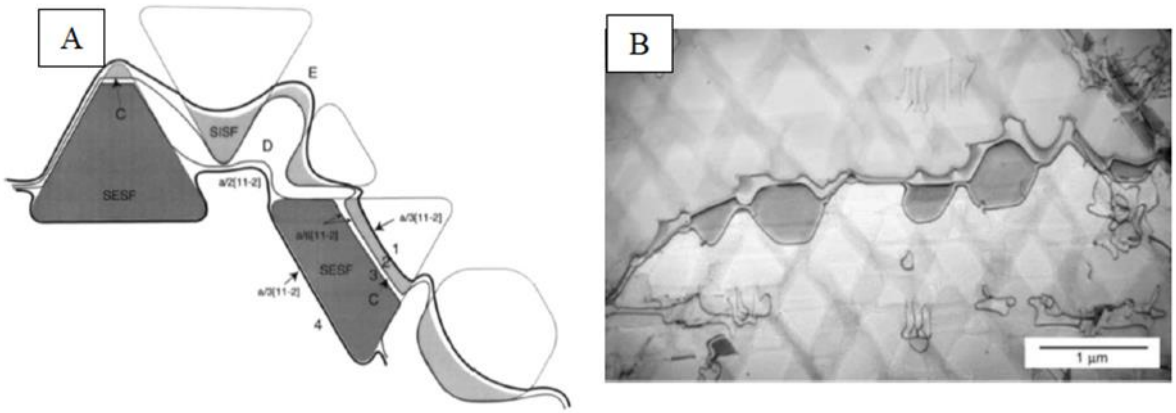


Figure 1.28 – (a) Schéma représentant le cisaillement de précipités γ' par des rubans de dislocations de type a<112> se retrouvant dans les plans {111} [65];
(b) Cliché MET en champ clair d'un ruban de dislocations après un essai de fluage interrompu après 11 % de déformation à 750 °C / 750 MPa sur du TMS-82 [66]

2.3. Fluage à basse température (T < 900 °C) et contrainte élevée

Le fluage à basse température et à forte contrainte, appelé « primary » sur la Figure 1.19 (b), présente trois stades qui diffèrent toutefois des stades de fluage observés à plus haute température en termes de mécanismes de déformation, d'évolution microstructurale et d'amplitude de déformation. Pour ces basses températures, peu ou pas d'évolution microstructurale n'est observée. La température étant faible, la diffusion est trop lente pour que la coalescence des précipités γ' puisse se produire. C'est le cisaillement des précipités γ' qui prédomine et génère la déformation macroscopique observée [67].

2.3.1. Fluage primaire

Immédiatement après le chargement, lorsque la contrainte est suffisante, la déformation se produit, à vitesse élevée et peut donner lieu à une élongation importante avant que cette vitesse diminue et que le fluage passe en régime secondaire. La déformation mesurée correspond à un cisaillement important selon un unique système de glissement. Le mécanisme de cisaillement correspond au passage à travers le monocristal de rubans de dislocations de vecteur de Burgers global <112> glissant dans les plans {111} (voir Figure 1.28). Le cisaillement selon <112> dans le plan sollicité résulte de combinaisons de dislocations partielles de la matrice qui permettent le cisaillement des précipités de phase γ' sans création de paroi d'antiphase (ou de faute d'empilement complexe) de forte énergie.

Un unique plan de cisaillement étant sollicité et l'ensemble des dislocations partielles oeuvrant pour un cisaillement global dans une direction bien définie, ce mode de déformation n'engendre pas d'interaction durcissante entre différents systèmes de glissement. Il est très sensible à la désorientation primaire et secondaire du monocristal et à la charge appliquée. En l'occurrence Rae et al. ont démontré que plus la contrainte sera élevée, plus la déformation et la sensibilité à la désorientation seront élevées (voir Figure 1.29 (a)) [66]. En fonction de la désorientation, il existe un seuil de contrainte pour activer ce mode de déformation (c'est à dire, un seuil d'activation de ce mécanisme de cisaillement) (voir Figure 1.29 (b)). Cette partie de la bibliographie est détaillée dans le chapitre 5.

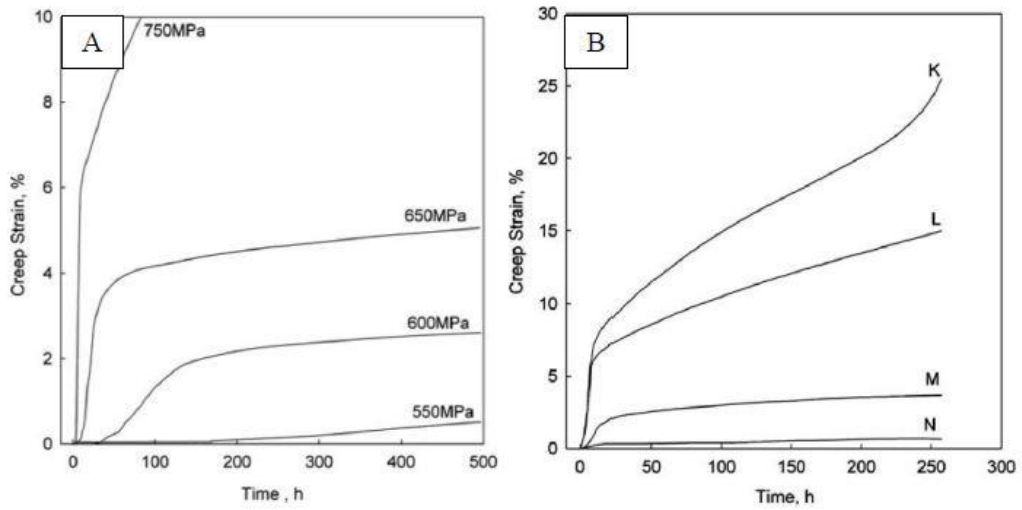


Figure 1.29 – Essais de fluage sur du CMSX-4 à 750 °C (a) avec plusieurs contraintes ; (b) à 750 MPa avec différentes orientations primaires ρ du monocristal (ρN < ρM < ρL < ρK < 20°) [66]

2.3.2. Fluage secondaire et tertiaire

Au cours du fluage secondaire, une diminution de l'activité des dislocations est observée. Cela résulte d'une augmentation de la densité de dislocations dans la matrice γ et de la multiplication des systèmes de glissement dans différents plans de type {111} [67]. Enfin, lors du stade de fluage tertiaire, une augmentation du nombre de dislocations dans la phase γ' et du cisaillement des précipités est observée. La déformation macroscopique est alors contrôlée par la cavitation et la propagation de fissures. La cavitation provoque une élévation locale de la contrainte et une localisation de la déformation. Ensuite, les fissures s'amorcent sur les pores de fonderie qui vont croitre grâce à l'apport de lacunes, favorisé par le mouvement des dislocations.

2.4. Fluage à moyenne (T ≈ 900 °C) et haute température (T > 900 °C)

2.4.1. Fluage à moyenne température et contrainte élevée

A moyenne et haute température, le stade primaire du fluage est soit inexistant soit de très faible amplitude. La température est encore trop faible pour développer une mise en radeaux des précipités γ' rapide et la contrainte est trop faible pour provoquer un cisaillement massif des précipités γ' par des rubans de dislocations comme dans le cas précédent (basse température et forte contrainte). Un fluage très lent est observé dans un premier temps, assimilable à un fluage secondaire, puis la déformation accélère progressivement en fonction de l'évolution de la mise en radeaux. Il n'y a pas de cisaillement des précipités γ'. La déformation est localisée dans la matrice γ et correspond à du glissement dévié des dislocations et du contournement des précipités γ' [67]. Une cavitation importante se produit et entraine la ruine du matériau.

2.4.2. Fluage à haute température et faible contrainte

Mise en radeaux et fluage primaire

La Figure 1.30 présente un exemple dans l'AM1 au cours d'un essai de fluage selon [001] à 1050 °C / 150 MPa. Grâce aux coupes longitudinales et aux analyses métallographiques effectuées sur des essais interrompus, l'initiation de la mise en radeaux et son évolution ont pu être examinées. Pour ces conditions, à la fin du stade primaire, après une dizaine d'heures, une mise en radeaux totale est établie. Au cours du stade secondaire, la microstructure reste stable. Au cours du dernier stade, l'épaississement des radeaux conduit à une inversion de connexité, c'est-à-dire que la phase γ jusqu'alors enveloppante, ne l'est plus. D'après plusieurs auteurs, cette modification entraine un affaiblissement de l'alliage et permet un cisaillement plus facile des radeaux de phase γ' [68]. Cela entraine une augmentation de la mobilité des dislocations, une augmentation de la cavitation et l'amorçage de fissures et leur propagation jusqu'à la rupture.

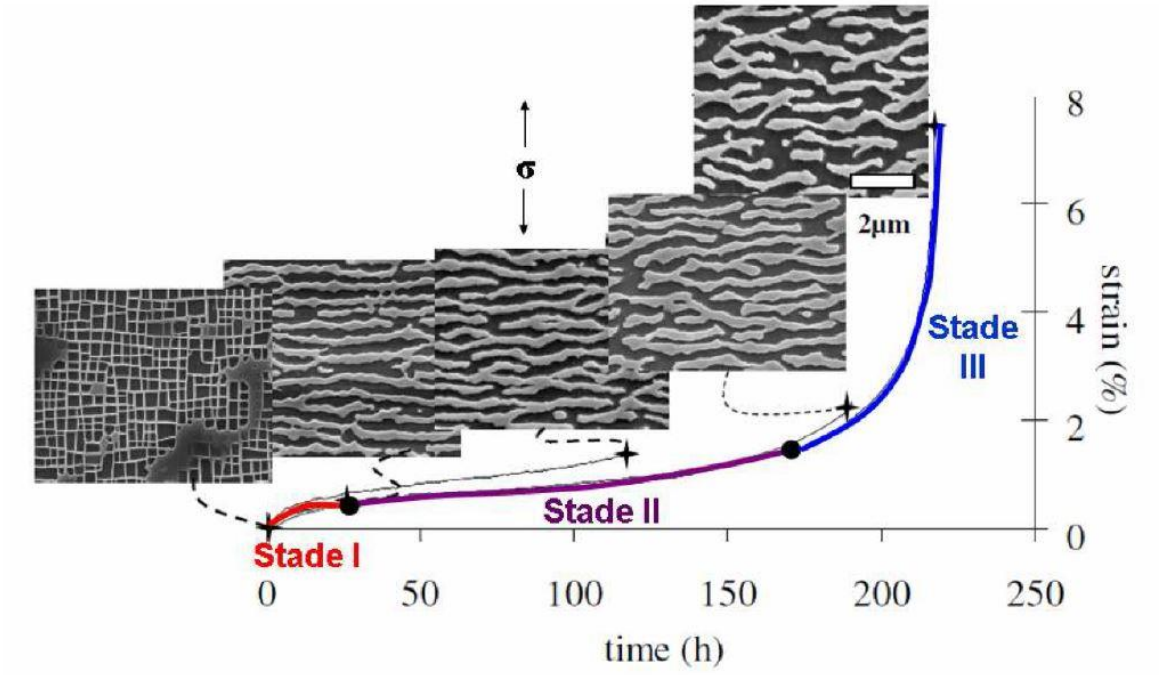


Figure 1.30 – Courbe de fluage illustrée des différents stades de fluage observés et des micrographies associées pour un essai à 1050 °C / 150 MPa suivant [001] sur de l'AM1 [51]

Pour la majorité des alliages commerciaux, le désaccord paramétrique est négatif (à température ambiante et à haute température), c'est-à-dire que $a_\gamma > a_{\gamma'}$ [24]. Le signe de ce désaccord impose l'orientation que prennent les radeaux formés par les précipités γ' après qu'ils aient coalescé (Figure 1.21). Dans le cas du misfit négatif :

- pour une sollicitation en traction selon <100>, les radeaux vont se former perpendiculairement à la direction de sollicitation ;
- pour une sollicitation en compression selon <100>, les radeaux vont se former parallèlement à l'axe de la contrainte.

Dans le cas d'un misfit positif, la relation entre l'orientation des radeaux et le signe de la contrainte est inversée par rapport au cas du misfit négatif.

L'orientation des radeaux résulte de la différence entre les contraintes de cohérence entre les précipités γ' et la matrice dans la direction de la sollicitation et dans les directions orthogonales à celle-ci.

Cette coalescence s'effectue par diffusion : les éléments γ–gènes vont migrer vers les couloirs horizontaux et les éléments γ'–gènes vont diffuser dans les couloirs verticaux (cas en traction, misfit négatif) [69]. Ce phénomène va provoquer le « comblement » des couloirs verticaux de matrice γ par la phase γ' (Figure 1.31).

L'épaisseur des radeaux à la fin du stade primaire est proche de la taille initiale des précipités γ' avant coalescence [70]. A l'inverse, l'épaisseur des couloirs de la matrice γ augmente légèrement.

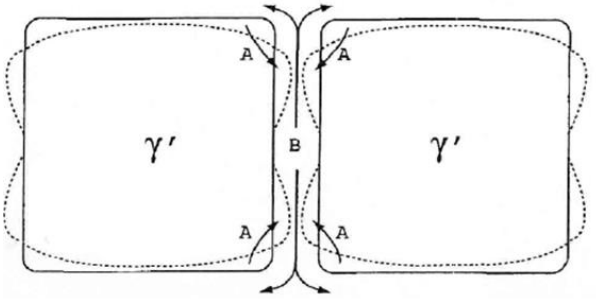


Figure 1.31 –Schéma représentant les flux d'éléments créés lors de la mise en radeaux.
A : flux d'éléments γ'-gènes vers les couloirs verticaux ;
B : flux d'éléments γ-gènes vers les couloirs horizontaux [71]

La coalescence orientée dépend donc des cinétiques de diffusion mais aussi du désaccord paramétrique entre γ et γ' et donc des concentrations des différents éléments d'alliage [72]. Cette dualité a été mise en évidence par Epishin et. al en comparant l'hétérogénéité de la mise en radeaux entre le cœur de dendrite et la zone interdendritique pour du CMSX-4 [73]. Des cinétiques de mise en radeaux plus rapides dans les cœurs de dendrites que dans les espaces interdendritiques ont été mises en évidence. Alors que la concentration plus forte en éléments à faible vitesse de diffusion dans le Ni dans les dendrites aurait dû conduire à des cinétiques de coalescence plus faibles, c'est le désaccord paramétrique plus important dans les dendrites qui a le plus d'effet sur la cinétique de coalescence [71].

Nous pouvons conjecturer que les éléments dont le coefficient de diffusion est faible vont ralentir les cinétiques d'évolution de la morphologie de la phase γ'. Cette hypothèse peut être illustrée en comparant les cinétiques de mise en radeaux d'un alliage de première génération (par exemple, le MC2) avec celles d'un alliage de génération ultérieure (possédant du rhénium, par exemple, le CMSX-4). Par exemple, à 1050 °C et 140 MPa, la mise en radeaux du MC2 se fait en 20 h contre 100 h pour le CMSX-4 [71].

La conséquence la plus importante de la mise en radeaux est le durcissement du matériau, qui conduit à une diminution de la vitesse de fluage au cours du régime secondaire lorsque celui-ci est établi. Suite à cette mise en radeaux, un réseau de dislocations s'établit aux interfaces entre γ et γ' et les radeaux de phase γ' font office d'obstacles aux dislocations. La formation de ce réseau de dislocations est détaillée dans la partie suivante.

Réseau de dislocations et fluage secondaire

Une fois que la mise en radeaux est totalement réalisée, le fluage passe en stade secondaire avec une faible vitesse de déformation. En fonction de la contrainte appliquée, ce stade secondaire peut constituer l'essentiel de la déformation en fluage.
Les radeaux de γ' évoluent au cours du fluage et, de manière générale, s'épaississent avec le temps [70].
De même, le réseau de dislocations évolue au cours du fluage. L'effet du misfit sur les contraintes de cohérence est atténué par la présence de dislocations à l'interface. La densité du réseau de dislocations et sa stabilité dans le temps sont alors les deux paramètres essentiels à la bonne tenue en fluage à haute température [73].

Le réseau initial des dislocations se forme lors de la mise en radeaux par le glissement dans la matrice γ de dislocations de type 1/2<110>{111} [74], [75]. Ces dislocations se retrouvent

bloquées par les précipités γ'. Un réseau de segments de ligne de dislocations parallèles à [110] et $[1\bar{1}0]$ (correspondant à l'intersection des plans de glissement avec (001)) se forme à l'interface. Ces segments forment alors un réseau carré. Au cours du fluage secondaire, celui-ci se réorganise pour former un réseau de forme octogonale qui assure une bonne relaxation des contraintes internes et compense le misfit de la manière la plus simple (voir Figure 1.32). Grâce à la montée des composantes coins des dislocations, le réseau devient parallèle à [100] et [010] suivant la réaction (Eq. 1.8) :

$$\frac{1}{2}[101] + \frac{1}{2}[10\bar{1}] \rightarrow [100] \qquad \textit{Eq. 1.8}$$

Un réseau de forme hexagonale se forme par annihilation réciproque de certains segments de dislocations du réseau octogonal (Figure 1.32 et Figure 1.33) [76], [77].

Ce réseau de dislocations constitue une barrière au cisaillement des précipités de la phase γ'. Il est d'autant plus efficace que les dislocations sont rapprochées les unes des autres et réparties de manière régulière [75]. Il contribue donc à limiter le cisaillement des radeaux mais aussi à limiter le glissement des dislocations dans les couloirs de la matrice γ.

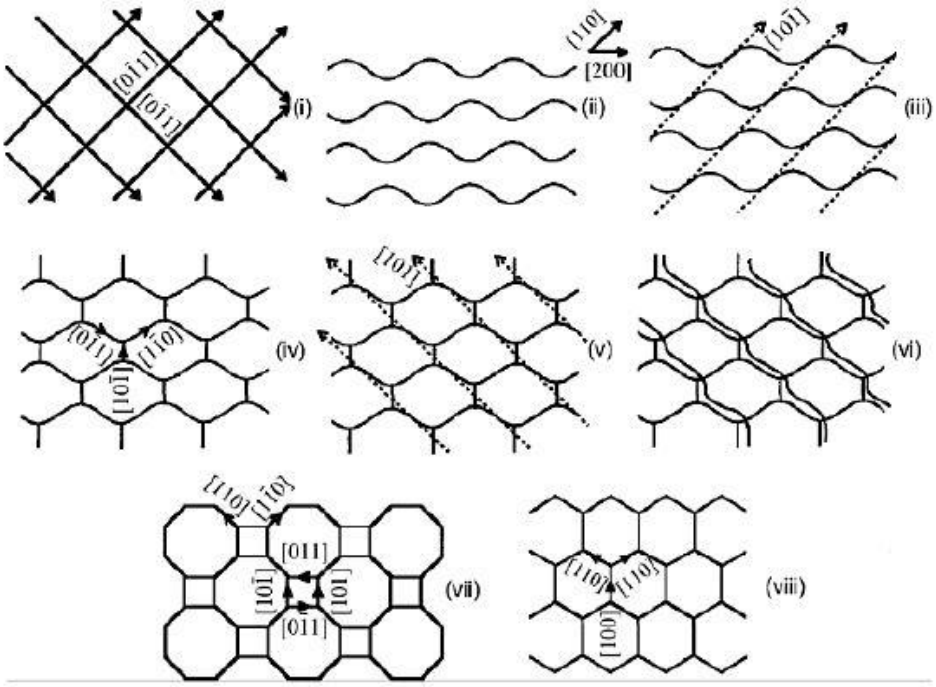


Figure 1.32 – Schéma représentant les réactions entre dislocations pour former le réseau de dislocations aux d'interfaces entre la phase γ et γ' (l'explication de chaque étape est développée dans la référence) [76]

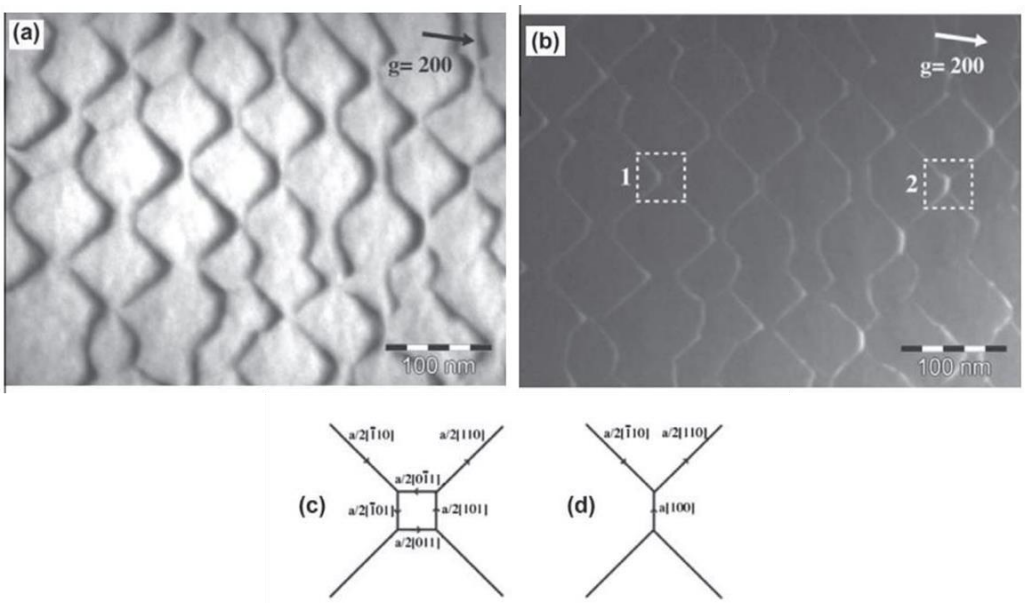


Figure 1.33 – Cliché MET du réseau de dislocations d'interface (a) en champ clair où une partie du réseau de dislocation est en contraste (une partie des dislocations du réseau est éteinte) ; (b) en weak-beam ; (c) et (d) schémas descriptifs du passage du réseau de dislocations en formes d'octogones et de carrés en hexagones [77]

Fluage tertiaire

Lors du troisième stade de fluage, la vitesse de déformation augmente fortement, menant à la ruine du matériau. Cette augmentation peut avoir deux origines :

- la déformation devient très localisée et l'endommagement se fait par la nucléation et la croissance de pores créés par condensation de lacunes au cours de la déformation du matériau [33]. La croissance des pores de fonderie peut aussi être responsable de la détérioration du superalliage durant ce stade. Un exemple de fissuration au niveau des pores situés dans les zones interdendritiques est présenté dans la Figure 1.34. On parle alors de paramètres de dommages extrinsèques qui comprennent l'oxydation, la corrosion, la coalescence des porosités et la microfissuration ;
- la déformation s'accentue localement avec une détérioration de la microstructure (précipitation de phases TCP, épaississement des radeaux) et un cisaillement important des radeaux de la phase γ' [78]. On parle alors de paramètres de dommage intrinsèques.

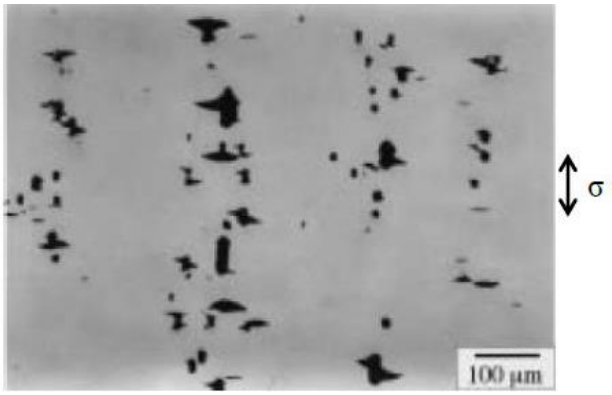


Figure 1.34 – Observation des pores en MEB/SE dans le CMSX-4 après un essai de fluage à rupture à 1150 °C / 100 MPa [49]

Dans le cas de l'endommagement intrinsèque, le passage en stade de fluage tertiaire semble être corrélé à une inversion de la connexité. Les couloirs de phase γ et les radeaux de phase γ' ont vu leur épaisseur respective augmenter au cours du stade secondaire. Il arrive un moment où le réseau de dislocations d'interface est déstabilisé. La microstructure est tellement modifiée que des dislocations existantes dans la phase γ (des segments de dislocations du réseau d'interface, par exemple les segments de vecteur de Burger <100>) glissent dans γ' et cisaillent les radeaux, en particulier dans certaines zones où la courbure des radeaux donne naissance à des concentrations de contrainte [74]. Cela se passe lorsque la phase enveloppante devient enveloppée entraînant un cisaillement de la phase γ' et l'augmentation de la vitesse de déformation.

Les dommages intrinsèques et extrinsèques sont étroitement liés et favorisent la localisation de la déformation. La rupture intervient alors par cavitation et nucléation/croissance des pores, réduisant alors la section portante et augmentant localement la contrainte.

2.4.3. Conclusion partielle

Dans cette partie, les propriétés mécaniques, principalement en fluage, des superalliages ont été développées et corrélées aux mécanismes de déformation. Les mécanismes de déformation peuvent être très différents en fonction de la température et de la contrainte appliquée. Des données complémentaires manquent pour confirmer les mécanismes proposés et pouvoir interpréter les évolutions microstructurales et les microstructures de dislocations. On retrouve :

- les mécanismes de cisaillement à basse température qui méritent d'être approfondis, en particulier, les phénomènes qui interviennent au cours du fluage primaire, en fonction de la composition chimique et de la désorientation primaire et secondaire du monocristal par rapport à l'axe de sollicitation [001] ;
- l'analyse du réseau de dislocations formé au cours du fluage à haute température et l'évolution de la mise en radeaux au cours du temps peuvent être également approfondies en fonction de la composition chimique de l'alliage et des hétérogénéités chimiques.

3. Effets des éléments d'alliage

Chacun des éléments d'alliage présent dans la composition chimique a un rôle bien particulier. Une synthèse des effets répertoriés dans la littérature est présentée ci-dessous.

3.1. Aluminium

L'aluminium est l'un des éléments essentiels des superalliages base Ni car il conduit à la formation de précipités de phase γ' qui, dans le système binaire Ni-Al, ont la composition Ni_3Al. Cependant l'aluminium ne joue pas qu'un rôle dans la formation des précipités γ', il participe aussi à la protection de l'oxydation de l'alliage à haute température, tout comme le chrome à plus basse température, en formant une couche d'alumine (Al_2O_3) en surface qui ne peut être traversée par les gaz oxydants ou corrodants [43], [79].

Les atomes d'Al vont participer, certes faiblement, au durcissement par solution solide de la matrice γ [1]. La teneur en Al dans la matrice permet un double durcissement par substitution d'atomes mais aussi une meilleure résistance globale à l'oxydation.

De même que dans le système binaire Ni-Al la solution solide à base de Ni en équilibre avec la phase Ni_3Al contient une concentration en aluminium qui est fonction de la température. La phase γ garde une certaine concentration en aluminium et ces atomes participent au durcissement de solution solide de cette phase

Enfin, le dernier avantage, non négligeable de l'aluminium, en plus de son prix (2 €/kg), est sa masse molaire (26,98 g/mol) qui est faible en comparaison des autres éléments présents dans la composition chimique. L'ajout d'Al dans les superalliages permet un abaissement de la masse volumique de l'alliage, ce qui représente un avantage essentiel dans la conception de pièces tournantes dans un moteur aéronautique. Toutefois, comme c'est le cas pour la majorité des éléments, une teneur trop élevée en aluminium conduit à la formation de phases TCP, en faisant augmenter localement la teneur en chrome dans la matrice γ (une teneur élevée en Al diminue la solubilité du Cr dans la phase γ' qui se retrouve alors majoritairement dans la phase γ) [80].

3.2. Tantale

Le tantale est un élément couramment employé dans les alliages pour aubes de turbines monocristallines malgré une masse molaire (180,95 g/mol) et un prix (de l'ordre de 300 €/kg) élevés. Les atomes de Ta viennent substituer des atomes d'Al dans la phase γ' et participent ainsi au durcissement de solution solide de cette phase. Il permet, en outre, d'améliorer significativement la résistance au cisaillement des précipités de phase γ', en particulier par son effet sur l'énergie de paroi d'antiphase [81]. Le tantale se retrouve presque exclusivement dans la phase γ' et permet une nette augmentation de sa température de solvus [82].
L'ajout de tantale permettrait aussi de diminuer la sensibilité à la désorientation du monocristal dans le cas du fluage à basse température et forte contrainte lors du stade de fluage primaire. Il permet de diminuer les effets néfastes du Co et du Re qui diminuent l'énergie de faute d'empilement dans la phase γ et favorisent la dissociation en partielles qui vont pouvoir pénétrer dans la phase γ'. Le Ta, en augmentant l'énergie de paroi d'anti-phase (et sans doute l'énergie de faute d'empilement) de la phase γ', rend plus difficile le cisaillement des précipités γ' par des partielles (avec des SISF, SESF et/ou CSF) [1], [83]–[85].
Enfin le Ta permettrait d'améliorer la résistance à l'oxydation et corrosion à haute température, grâce notamment à la formation d'oxyde de tantale en surface de l'alliage ($NaTaO_3$ par exemple) ou d'autres composés (tels que des sulfures de tantale TaS_2) [79], [86], [87].

Néanmoins, le tantale présente quelques inconvénients selon sa concentration dans l'alliage. En particulier, cet élément est très réactif vis-à-vis du carbone et favorise la formation de carbures types $M_{23}C_6$ et M_6C (où « M » indique un métal ou plusieurs métaux), qui peuvent nuire aux propriétés mécaniques de l'alliage [1]. De plus, en fonction du rapport Ti/Ta, des phases type η – Ni_3(Al, Ti, Ta) peuvent précipiter et nuire elles aussi aux propriétés mécaniques [1].

3.3. Titane

Le titane fût l'un des premiers éléments ajoutés à la composition des superalliages afin de produire un durcissement de solution solide. Il présente un bon nombre d'avantages à la fois économique et physique.

D'un point de vue économique, le titane est l'un des éléments les moins onéreux présents dans la composition des superalliages (de l'ordre de 4 €/kg) à l'heure actuelle. Il est le quatrième métal le plus abondant sur Terre, après le fer, l'aluminium et le magnésium. A l'inverse du cobalt, le titane est, lui, produit dans des pays jugés plus « stables » politiquement (Chine, Australie, Inde, Japon…) ce qui représente moins de « risques » pour les approvisionnements de matière.
D'un point de vue physique, le titane apporte tout d'abord un durcissement de solution solide important par substitution d'atomes d'Al dans les précipités de la phase γ' tout en ayant une masse atomique relativement faible. Le rapport Ti/Al est contrôlé afin d'obtenir l'effet du Ti désiré. Une augmentation de ce rapport entraine un fort durcissement de la phase γ' et conduit à la fois à une augmentation de la limite d'élasticité et une augmentation de la fraction volumique des précipités de la phase γ', entrainant une meilleure tenue en fluage [88], [89].

Cependant, un rapport Ti/Al trop important peut conduire à la déstabilisation de l'alliage et engendrer la formation de la phase η-Ni_3Ti de structure hexagonale $D0_{24}$, sous forme de plaquettes, très néfaste pour les propriétés mécaniques et la ductilité du matériau à haute température [88].

3.4. Chrome

Le chrome est un métal de transition utilisé dans tous les superalliages. Son rôle premier est de protéger l'alliage des éléments oxydants et corrosifs présents dans l'environnement extérieur, en particulier les résidus de combustion et le mélange air/kérosène. En effet, le chrome forme une couche protectrice de Cr_2O_3 en surface du matériau jusqu'à 900 °C (au-dessus l'oxyde formé est volatil). Cette couche permet notamment de protéger contre la pénétration de l'oxygène, de l'azote mais aussi du soufre [7].
L'ajout de chrome permet également de diminuer quelque peu la densité de l'alliage et de diminuer la température de solvus des précipités γ' [90].
Le chrome ne produit qu'un faible durcissement de solution solide de la phase γ. Néanmoins, il présente une grande solubilité dans le nickel, ce qui permet au chrome de compenser sa faible distorsion du réseau cristallin par le nombre d'atomes substitués. En comparaison avec le W ou le Mo, qui produisent une forte distorsion du réseau, 20 % at. de chrome augmenteraient autant la contrainte d'écoulement que 7 % at. de Mo le ferait [91].
Les effets positifs du chrome peuvent être observés essentiellement à basse température, autour de 700 °C. L'ajout de chrome permet notamment d'augmenter la limite d'élasticité du matériau de la température ambiante (Figure 1.35) à 650 °C proportionnellement à sa concentration [91].

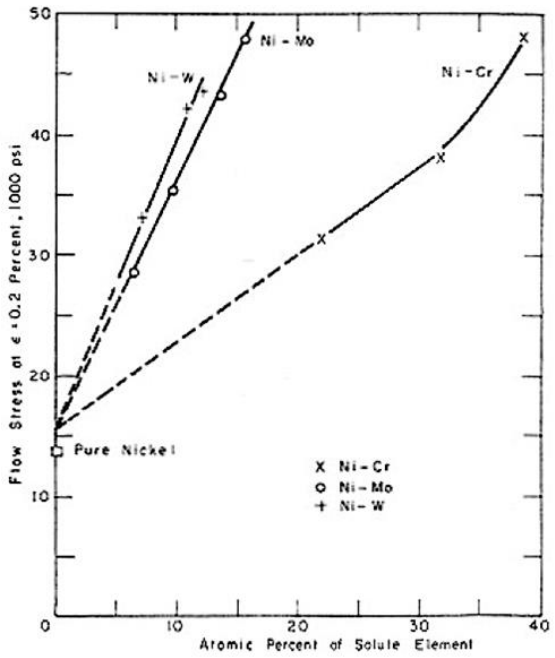


Figure 1.35 – Effets du W, du Mo et du Cr sur la déformation en traction à 0,2 % pour différentes concentrations à température ambiante [91]

Enfin, le chrome présente quelques similitudes avec le cobalt, comme une diminution de l'énergie de faute d'empilement (moins importante que le Co) ainsi qu'une faible solubilité dans la phase γ'. Cette faible solubilité, comme pour le Co, impacte directement la concentration en Ti et en Ta. Le Ti et le Ta sont moins solubles dans (Ni + Cr) que dans Ni sans Cr, la concentration en Ti et en Ta vont diminuer dans la matrice au profit des précipités γ' et ainsi favoriser la formation et le durcissement des précipités γ' [92].

Cependant, l'inconvénient majeur du chrome est sa tendance à former des phases TCP très néfastes sur la tenue en fatigue (phases σ et P notamment) [93]. Une concentration importante de Cr est ajoutée à la composition chimique des superalliages pour la résistance à l'oxydation mais cela déstabilise la structure de la matrice et favorise l'apparition de phases TCP au cours d'expositions à haute température.
Un compromis est finalement nécessaire à la fois pour protéger suffisamment l'alliage de l'oxydation et de la corrosion, garder de bonnes propriétés mécaniques tout en limitant la précipitation de phases TCP.

De nouveaux alliages, par exemple le CMSX-4 Plus, ont une teneur en chrome bien inférieure à celle des précédents alliages : la teneur en Cr est inférieure à 4 % en masse pour les alliages de troisième génération, contre environ 10 % en masse pour la première génération et d'environ 6 % en masse pour la seconde. La diminution de la teneur en Cr peut s'expliquer par le souhait des industriels de protéger les aubes à l'aide d'un « système barrière thermique » et favoriser une protection par une couche passive comme une couche d'alumine. De plus, les températures d'utilisation étant de plus en plus élevées, la protection apportée jusqu'à 900 °C par le chrome peut rapidement être inefficace. Enfin, diminuer la teneur en éléments, tel que le Cr, favorisant l'apparition de phases TCP pour le remplacer par d'autres qui produiront un durcissement de solution solide plus important peut être une bonne alternative.

3.5. Cobalt

Le cobalt est un métal de transition largement utilisé dans les superalliages base nickel. Sa concentration dans les superalliages base nickel tend à diminuer avec les générations d'alliage au vu de l'instabilité de son prix, en particulier lors de crises affectant les pays producteurs (Congo, Zambie, Russie…) [94].

Cet élément a été introduit dans les superalliages base nickel pour de multiples raisons. Il permet de renforcer les propriétés en fluage sur une large plage de températures (de 850 à 1100 °C - Figure 1.36), notamment grâce à la diminution de l'énergie de faute d'empilement dans la phase γ [80]. La dissociation des dislocations est alors favorisée ce qui limite le glissement dévié et empêche les possibilités de contournement des précipités.
De plus, une concentration relativement élevée en cobalt favoriserait la formation de précipités γ' [2]. Le Co se substitue facilement au Ni dans la phase γ. En considérant le Ni comme un élément γ'-gène, substituer du Co au Ni ne nuit donc pas à la fraction volumique de précipités γ'. De la même manière, il permettrait de diminuer la solubilité des éléments γ'-gènes tels que le Ti et le Ta dans la matrice γ et favoriserait ainsi indirectement le durcissement de la phase γ' et l'augmentation de la fraction volumique de précipités [80]. Comme précédemment (avec le Cr), le Ti et le Ta sont moins solubles dans (Ni + Co) que dans Ni sans Co.

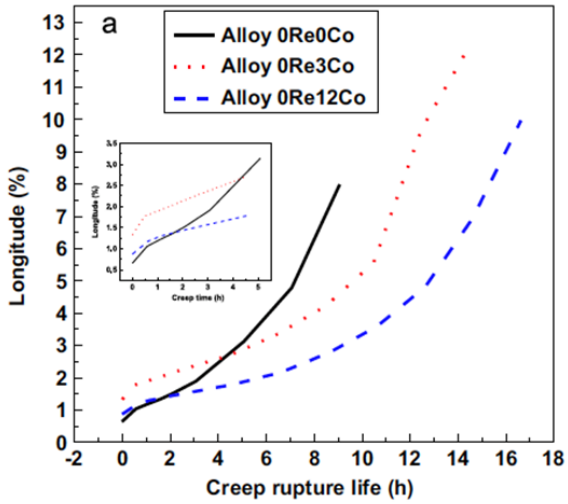


Figure 1.36 – Courbes de fluage pour différents alliages à base Ni avec une concentration variable en Co pour des essais à 1010 °C / 248 MPa (l'encadré est un zoom des cinq premières heures de l'essai) [95]

Une hypothèse, émise par Wang et al., consiste à dire que le Co jouerait un rôle sur la formation de phases TCP [95]. En effet, la précipitation de ces phases TCP semble être retardée lors d'ajout de Co. Il contribuerait, comme le Ru, à modifier les vitesses de diffusion des autres espèces et augmenterait par conséquent le temps avant la précipitation de ces phases néfastes.
Pour ces trois raisons, le Co augmente les propriétés en fluage, notamment vis-à-vis de la durée de vie à rupture, pour une large gamme de températures.

Une autre constatation liée à l'ajout de cobalt est la diminution de la température de solvus des précipités γ' sans modification des températures de solidus ou de liquidus [96]. Cela accorde une plus large fenêtre entre la température de solvus de γ' et la température du solidus

pour la réalisation de la remise en solution totale de la phase γ' dans la gamme de traitement thermique. Le risque de brûlure de l'alliage est donc minimisé mais une dissolution des précipités γ' pourrait avoir lieu lors d'une surchauffe du matériau par exemple pour une forte concentration en cobalt.

Cependant, à cause de l'ajout d'autres éléments d'alliages et à des interactions supplémentaires entre les différents éléments, certains effets du cobalt deviennent négligeables. C'est notamment le cas dans le cas du couplage Co/Re. Au cours d'essais de fluage à une température supérieure à 1000 °C, l'effet du cobalt sur la durée de vie en fluage devient insignifiant et il ne modifie plus les mécanismes de déformation [95]. Les évolutions microstructurales résultant de l'exposition à haute température sont associées à un processus où des éléments tel que le Co n'ont plus d'influence en comparaison d'autres éléments tel que le Re.

Enfin, une concentration trop importante de Co semble augmenter la sensibilité à la désorientation du monocristal au cours du fluage à basse température et à forte contrainte en favorisant le cisaillement des précipités γ' [83]. Cela réduirait la durée de vie en fluage dans ces conditions et diminuer la marge de tolérance sur les désorientations primaires et secondaires des monocristaux.

3.6. Molybdène et Tungstène

Les éléments qui apportent un durcissement de solution solide plus important dans la matrice γ, en particulier par la distorsion importante qu'ils créent dans la structure cristalline sont : le W et le Mo. Le Mo et le W (mais aussi le Re) ont une diffusion dans la structure cristalline de la matrice plus lente que d'autres éléments comme le Cr et le Co (Figure 1.37) [1], [97]. Ces éléments assurent un durcissement de solution solide aux superalliages jusqu'à des températures élevées et contribuent à une bonne tenue en fluage [98]. C'est en partie grâce à eux que d'aussi longues durées en vie en fluage peuvent être atteintes (voir un exemple avec le Mo sur la Figure 1.38).

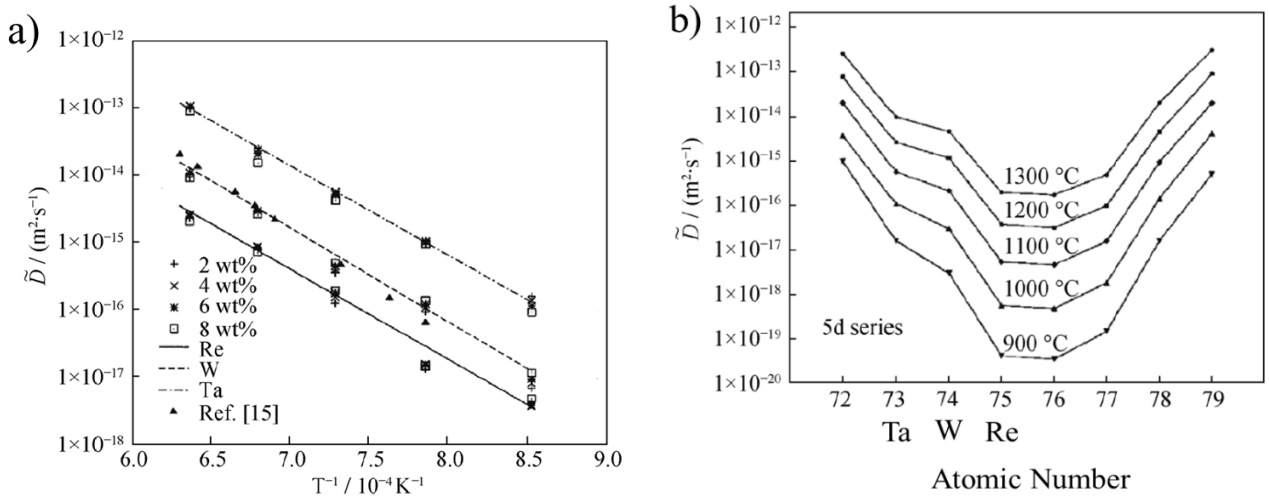


Figure 1.37 – Coefficients d'interdiffusion du Re, du W et du Ta (a) en fonction de la température et de leur concentration dans les systèmes Ni-Re, Ni-W et Ni-Ta [97]; (b) en fonction de la température dans du Ni pur [97]

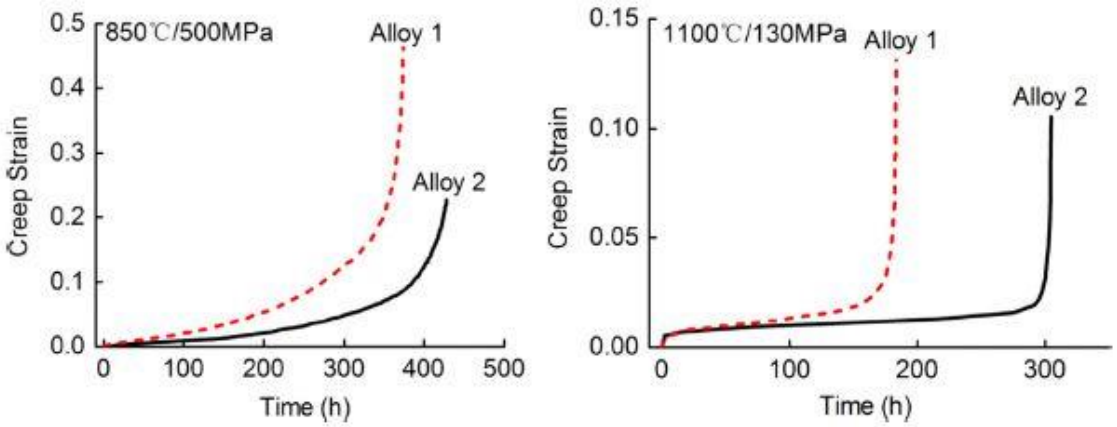


Figure 1.38 – Courbes de fluage de deux alliages de seconde génération (1,5 % mass. de Re) à 850 °C / 500 MPa et 1100 °C / 130 MPa. Les deux alliages « Alloy 1 » et « Alloy 2 » ont des compositions chimiques identiques à l'exception de, respectivement, 8 et 9,5 % mass. en Mo (Mo substitue le Ni) [99]

Dans la plupart des alliages, le W est présent en concentration plus importante que le Mo car sa solubilité est plus élevée dans la matrice γ que celle du Mo. Une augmentation de concentration de W augmente à la fois la température de solvus des précipités γ' et aussi leur fraction volumique [82]. Cela s'explique par une répartition plus importante du W entre la matrice et les précipités [82]. L'effet est donc double : le W va à la fois durcir la matrice et les précipités γ'. Quant au Mo, l'effet est similaire : une augmentation de sa teneur dans l'alliage accroit de manière plus ou moins importante la fraction volumique et la température de solvus des précipités γ' en fonction du rapport avec les autres éléments d'alliage (et des substitution possible entre le Mo et W avec le Ni) [99], [100].
Le molybdène produit le durcissement de solution solide presque exclusivement dans la matrice γ mais améliore aussi la stabilité structurale de la microstructure γ/γ' vis-à-vis de la précipitation de phases TCP lorsque sa concentration reste relativement faible.

Cependant, au-delà d'une certaine teneur critique, le W et le Mo participent à la formation de phases TCP (la phase μ pour le W et Mo et la phase P pour le Mo) [15]. En plus de favoriser l'apparition de phases TCP et de nuire aux propriétés mécaniques (voir Figure 1.39 (a)), le deuxième inconvénient de ces éléments réfractaires reste leur masse molaire élevée, en particulier le tungstène avec une masse molaire de 183,85 g/mol contre 58,70 g/mol pour le nickel.

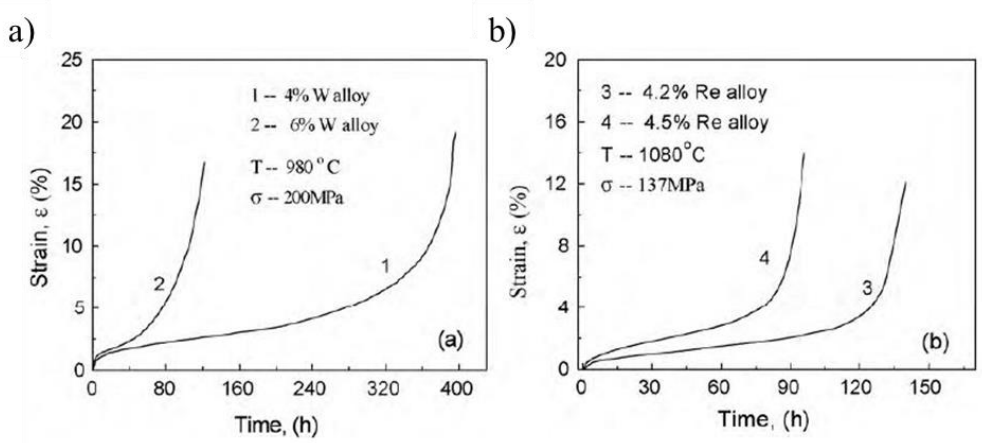


Figure 1.39 – Courbes de fluage pour différentes conditions d'essai pour : (a) un alliage à 4 et 6 % mass. de W à 980 °C / 200 MPa ; (b) un alliage à 4,2 et 4,5 % mass. de Re à 1080 °C / 137 MPa [101]

3.7. Rhénium

Economie du Re

Le rhénium est un métal de transition. Il est historiquement l'avant-dernier élément naturel stable qui ait été découvert (1925), et porte son nom en référence à la Rhénanie, une région à l'Ouest de l'Allemagne traversée par le Rhin d'où sont originaire ses découvreurs (Walter Noddack, Ida Tacke et Otto Berg). C'est l'un des éléments stables les plus rares de l'écorce terrestre avec une abondance estimée entre $0{,}7.10^{-3}$ et 7.10^{-3} ppm (à titre d'exemple, l'or représente 4.10^{-3} ppm de l'écorce terrestre, 84 ppm pour le nickel ou encore 1,25 ppm pour le tungstène) [102].
Le rhénium est extrait à partir de minerai à base de molybdénite (MoS_2) dans lequel des atomes de Re substituent en très faible proportion aux atomes de Mo. D'autres minerais à base de sulfure de molybdène peuvent aussi contenir du rhénium, mais il existe également la rhéniite (ReS_2), composant essentiel d'un minerai très rare extrait tout à fait exceptionnellement dans les iles Kouriles en Russie au sommet du volcan Kudriavyi [102].
La production du rhénium est de loin dominée par le Chili où se trouve près de 50 % de la production mondiale, suivi par les Etats-Unis, la Pologne et le Kazakhstan pour une production annuelle de l'ordre de 50 tonnes (Figure 1.40) [103].
Le prix du rhénium est très élevé à cause de sa rareté sur Terre mais aussi de sa forte demande depuis qu'il est intégré dans la composition des aubes de turbine. Sa valeur s'élève à l'heure actuelle, autour des 4 000 US $/kg mais elle a subi d'importantes augmentations, jusqu'à plus de 11 500 US $/kg en 2006 lorsque la demande du secteur aéronautique a dépassé les capacités de production [103]. C'est l'élément le plus cher (Tableau 1.3) qui soit présent dans la composition chimique des superalliages industrialisés (le Ru ne fait pas actuellement partie des éléments utilisés pour la production d'aubes).

Tableau 1.3 – Exemples de prix en $(USD)/lb en 2019 [104]

	Ni	Al	Cr	Ti	Mo	W	Co	Ta	Re	Ru
Prix ($/lb)	5,5	0,8	3	9	12	13	16	186	1290	3840

Concernant les applications de Re, celles-ci restent limitées, avec notamment presque 80 % de la consommation mondiale utilisée pour les superalliages dans l'industrie aéronautique [103]. On retrouve environ 15 % de la production pour la fabrication de catalyseurs utilisés essentiellement pour le raffinage du pétrole brut ou du naphte Enfin les dernières applications restent très marginales et ne représentent que 5 % de la consommation mondiale. Il s'agit de filaments pour lampes à incandescence, de tubes à électrons et de thermocouples (Figure 1.40).

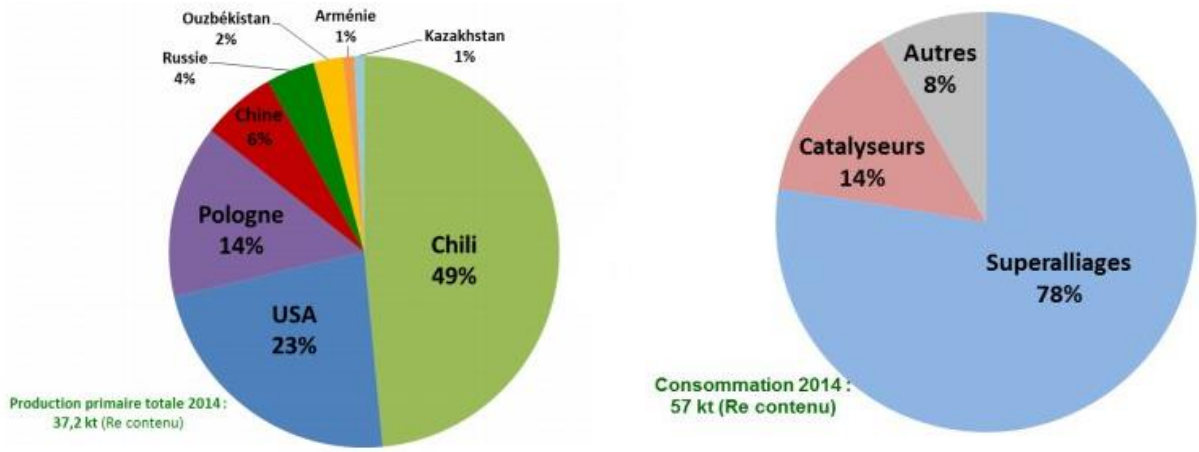


Figure 1.40 – Répartition de la production de rhénium en 2014 et son utilisation dans les différents secteurs d'activités [103]

Effets du Re

L'ajout de rhénium dans la composition chimique des superalliages base Ni pour aubes de turbine est relativement récent. Le rhénium apparaît dans la seconde génération de superalliages monocristallins vers 1978 avec un premier essai par Giamei et al. [40]. L'idée d'ajouter du rhénium pour augmenter les propriétés à haute température se développe suite à un brevet de Smashey en 1975 qui met en évidence l'augmentation de la durée de vie en fluage à haute température pour des superalliages à base nickel obtenus par solidification dirigée [105].
Un bref aperçu des différents effets du Re est proposé ci-dessous mais deux articles plus détaillée sur les différents effets du rhénium sont donnés en référence [106], [107].

L'effet du rhénium (ou « rhenium-effect ») est indéniable. La Figure 1.41 présente les courbes de fluage de quatre alliages de composition identique à l'exception de la teneur en rhénium ajustée par rapport à la teneur en tungstène [108]. L'ajout de rhénium, aussi appelé « magic dust » (« poussière magique » en français), permet d'augmenter la durée de vie en fluage à haute température, en particulier en augmentant la durée du stade de fluage secondaire. Cet effet est couramment admis, au même titre que le fait que le rhénium réduise considérablement la cinétique de mise en radeaux des précipités γ' et cela pour deux raisons. Premièrement, la forte ségrégation du rhénium dans les superalliages monocristallins base nickel, en particulier lorsque la fraction volumique de précipités γ' est élevée, n'est plus à prouver [71], [109]. Or, au cours de la mise en radeaux, les précipités coalescent entre eux, les zones de matrice qui se transforment en γ' doivent s'appauvrir en Re. Le Re doit diffuser hors des couloirs de matrice qui se transforment en γ' pour former les radeaux, vers les couloirs de matrice qui séparent les radeaux. Couplé à une diffusion très lente du Re (la plus lente des

métaux de transition dans le Ni, voir Figure 1.37), la coalescence orientée devient alors limitée ou ralentie par la présence de cet élément [71].
Finalement, il résulte de la diminution de la cinétique de mise en radeaux, un temps à rupture plus élevé à haute température grâce à l'association de la ségrégation du Re dans la phase γ et sa très faible vitesse de diffusion dans le Ni. Cependant, le mécanisme de durcissement produit par le Re et son effet sur le stade secondaire reste encore mal compris car une baisse de la cinétique de la mise en radeaux ne peut expliquer une telle augmentation de la durée de vie. Plusieurs hypothèses ont été émises dans le but de comprendre le ou les mécanismes associés à ce « durcissement exceptionnelle » anormal en fluage apporté par le Re.

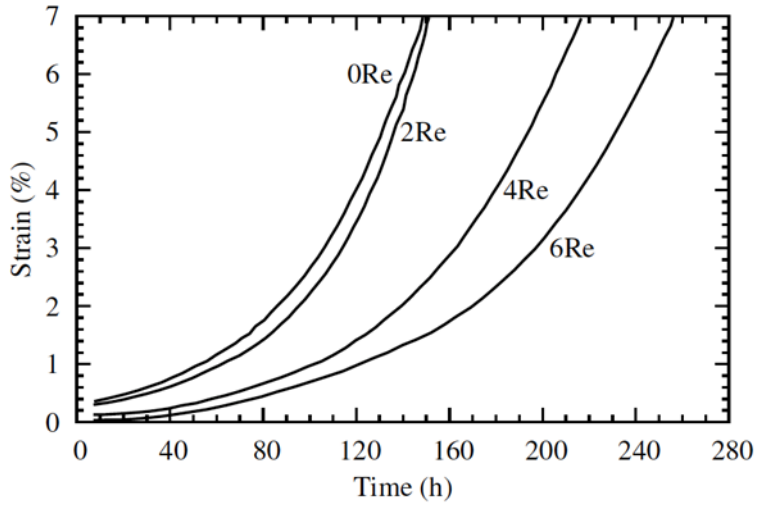


Figure 1.41 – Courbes de fluage pour un alliage base Ni monocristallin avec différentes teneurs en Re (% mass.) à 900 °C et 380 MPa [108]

Des amas de Re ?

Depuis les années 1980, il a été suggéré que les atomes de Re pourraient former des amas (de quelques nanomètres) dans les couloirs de la matrice γ jouant le rôle d'obstacles au mouvement des dislocations [110]. Du fait de sa forte partition dans la phase γ, les atomes de Re pourraient alors créer des obstacles réclamant une forte énergie d'activation pour être franchis par les dislocations. Un certain nombre de travaux ont été menés pour valider ou non cette hypothèse, notamment à l'aide de travaux expérimentaux et de simulation.

D'un point de vu expérimental tout d'abord, la tomographie par sonde atomique est une technique efficace permettant d'analyser la composition chimique d'un matériau à l'échelle atomique et ainsi vérifier la présence d'amas de Re. Des expériences ont d'abord été menées sur une sonde atomique 1DAP (1D Atomic Probe) vers 1995. La Figure 1.42 présente un profil cumulant le nombre d'atomes de Cr et de Re analysés pour lesquels les différentes pentes donnent la concentration locale de chacun des éléments. De ces profils de composition, les auteurs en déduisent que des zones de quelques nanomètres sont enrichies en Re. Blavette et al. ainsi que Wankerda et al. en ont conclu à la présence d'amas de Re [110], [111]. De même, en 2002, Rusing et al. confirment cette hypothèse d'amas de Re grâce à la sonde atomique 3D (3DAP) à l'aide, là aussi, de profils de composition de Re dans la matrice γ [112]. Des amas d'une taille d'environ 1 nm espacés d'environ 20 nm seraient donc présents.

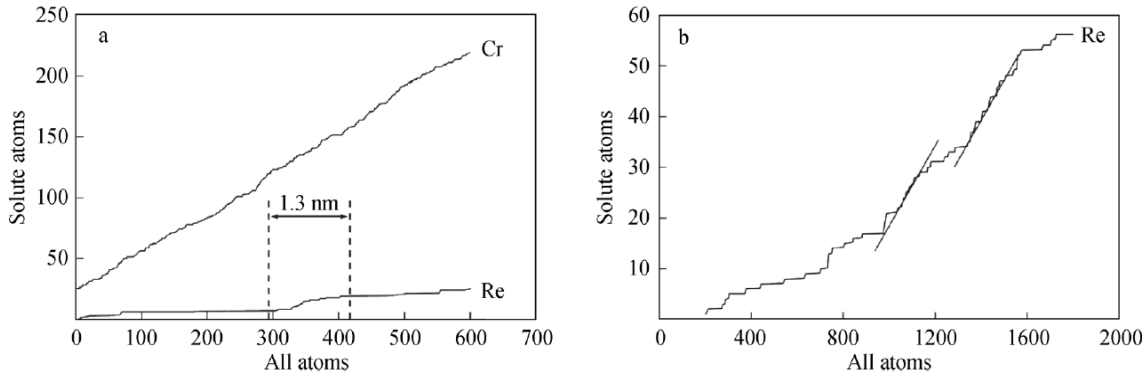


Figure 1.42 - Diagramme cumulé par 1DAP montrant la présence de zones enrichies en Re dans une matrice de phase γ pour (a) du PWA1480 [110]; (b) du CMSX-4. Nombre cumulé d'ions détectés tracé en fonction du nombre total d'atomes analysés [111]

De plus, à l'aide de simulations en dynamique moléculaire (MD), certains auteurs ont montré que des amas (clusters) de Re de deux atomes ou plus sont susceptibles de se former à la fois dans la phase γ et dans la phase γ' grâce à une forte énergie de liaison [113].

Cependant, Mottura et al. ont récemment conduit des travaux sur ces amas de Re en utilisant la sonde atomique couplée à la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) et à la simulation thermodynamique [114]–[117]. Cette étude montre qu'aucun amas de Re n'est présent. Les auteurs supposent que les fluctuations de concentrations observées dans le cas du Re ne seraient dues qu'à des variations aléatoires des atomes en solution. Le spectre expérimental EXAFS a alors été comparé à des spectres simulés (Figure 1.43). La Figure 1.43 superpose les deux spectres et montre que le double pic sur le spectre simulé, représentatif d'amas de Re, n'apparaît pas dans le spectre expérimental. De plus, en utilisant une simulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est montré qu'une forte énergie de liaison négative apparaît entre deux atomes de Re qui vont rapidement se repousser mutuellement empêchant la formation de clusters [115], [117].

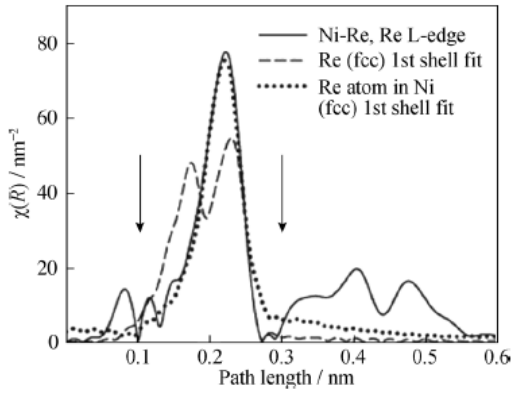


Figure 1.43 - Spectre EXAFS χ(R) obtenu sur un échantillon de Ni-Re (courbe en ligne pleine) puis fitté et comparé à des spectres simulés obtenus en considérant 1 atome de Re et 12 autres atomes de Re voisins (courbe en tirets) puis 1 atome de Re avec 12 atomes de Ni voisin (courbe en pointillés) [115]

Suite à ces derniers résultats, il semble que la formation d'amas est défavorable et n'explique pas « l'effet rhénium ». D'autres théories ont vu le jour, l'une liée à l'action synergétique du

Re avec d'autres éléments présents dans l'alliage, en particulier avec le chrome. D'après Smith et al., le Cr affecte considérablement la ségrégation du Re et le Re sans le Cr ne produirait pas d'effet de durcissement de solution solide [118]. D'autre part, Chen et al. avancent l'hypothèse d'une co-ségrégation du Re avec l'un des autres éléments d'alliage aux interfaces γ/γ' lors de la déformation en fluage [119]. Une ségrégation des éléments γ-gènes (Cr, Re, Co, W, Mo) pourrait avoir lieu à ces interfaces lors du fluage et entrainer l'apparition d'amas de différentes natures en fonction des énergies de liaisons et de la structure électronique de chacun des atomes.
Pour résumer, la formation d'amas de Re est toujours en débat, et la co-ségrégation et les théories synergétiques entre éléments d'alliages doivent être approfondies.

Ségrégation de Re aux interfaces γ /γ' ?

La ségrégation aux interfaces pourrait survenir après traitement thermique et lors du fluage à haute température où la microstructure γ/γ' se modifie par coalescence orientée des précipités γ' [111]. Cette mise en radeaux s'établie lorsque la diffusion des éléments est suffisante pour former une structure lamellaire. L'effet du rhénium pourrait alors s'expliquer à la fois par un ralentissement considérable de la diffusion accentué par cette ségrégation mais aussi par une modification locale des paramètres de mailles des phases et par conséquent du misfit. Ainsi la montée des dislocations pourrait être affectée et un durcissement du superalliage remarquée [120].

Plusieurs auteurs relèvent un enrichissement local en Re aux interfaces γ/γ' dans plusieurs états (brut de solidification, traité thermiquement, après essai de fluage) (Figure 1.44) [120]–[122]. Plus récemment, Mottura et al. ont étudié des profils de concentrations traversant des interfaces γ/γ' obtenus par 3DAP (3Dimensions Atomic Probe) [116]. Ils ont ainsi pu observer très distinctement un enrichissement à la fois en Re dans la matrice mais aussi en Ni et en Ta dans les précipités γ' aux abords de l'interface. Ils ont conclu à un effet retardant du Re sur l'interdiffusion de chacun des éléments d'alliage. Cet enrichissement de Re aux interfaces est toujours en débat mais semble être l'une des explications les plus plausibles sur l'effet du Re lors du fluage à haute température.

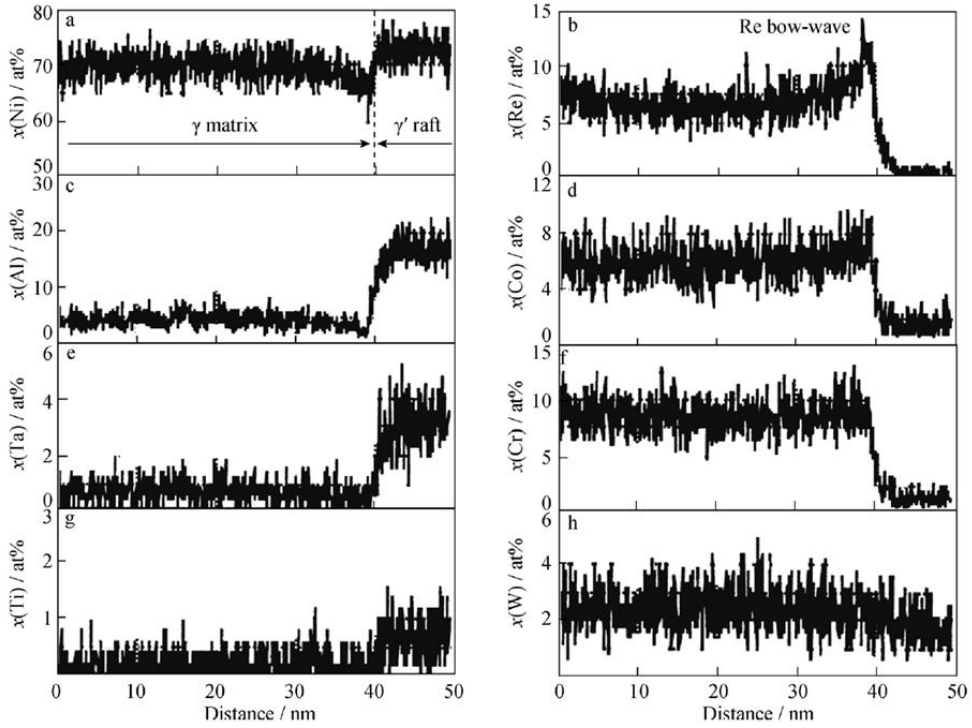


Figure 1.44 – Profils de composition de : (a) Ni ; (b) Re ; (c) Al ; (d) Co ; (e) Ta ; (f) Cr ; (g) Ti ; (h) W le long d'une interface γ / γ' [120]

Plus récemment, Ding et al. ont découvert une ségrégation du Re au niveau des dislocations d'interfaces grâce à des analyses en STEM-HAADF (Figure 1.45) [122]. Cette ségrégation semble survenir au cours d'une déformation à haute température et est facilitée par un phénomène de « pipe diffusion » le long des lignes de dislocations. La ségrégation du Re limiterait alors le mouvement des dislocations en stabilisant l'interface γ/γ'. Le cisaillement de la phase γ' par des dislocations mobiles de la matrice se voit alors bloqué. Cela pourrait être l'origine de l'effet du Re mais reste à confirmer. Des observations similaires ont pu être réalisées par Huang et al. qui ont observé des protubérances enrichies en Re, Co et Cr aux interfaces γ/γ' dans un alliage de seconde génération [123].

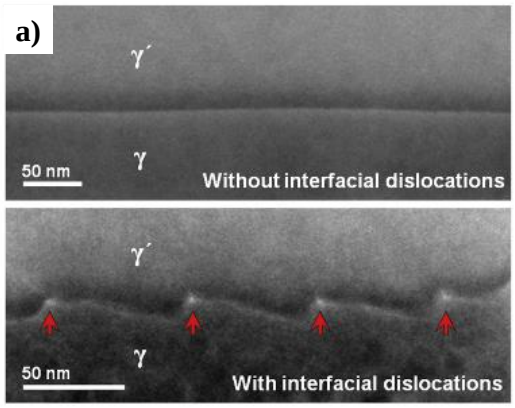


Figure 1.45 - Images STEM-HAADF révélant l'interface γ/γ' avant et après déformation avec l'absence puis la présence de dislocations (les dislocations sont indiquées par des flèches rouge) [122]

Interaction entre Re et dislocations interfaciales ?

Pour comprendre l'effet durcissant du rhénium, il faut prendre en considération l'effet du rhénium sur les dislocations d'interface mais aussi sur la structure interfaciale, comprenant l'interdiffusion des éléments d'alliage. Moturra et al. ont travaillé sur les interactions entre les atomes de Re et le glissement et la montée des dislocations aux interfaces γ/γ' [116].
Le Re doit jouer le rôle de barrière au mouvement des dislocations or un seul atome ne peut pas bloquer suffisamment ce glissement à haute température. C'est pourquoi l'hypothèse des amas de Re est apparue mais au vu des dernières recherches, il n'y a pas de preuve de leur réelle présence.

Cependant, en considérant bel et bien l'absence d'amas, l'effet du Re est autre part, on peut alors prendre en considération l'enrichissement local en Re aux interfaces γ/γ' vu précédemment. Au cours du fluage à très haute température, et plus particulièrement au cours du stade de fluage secondaire, en présence des radeaux de phase γ' et du réseau d'interface, lorsque les dislocations de la matrice γ se retrouvent aux interfaces γ/γ', pour continuer à bouger, elles doivent suivre un processus impliquant à la fois du glissement de dislocations et de la montée [116]. Or, la montée des dislocations est un processus thermiquement activé qui requiert un échange de position des atomes et des lacunes au cœur des dislocations, c'est-à-dire un transport de matière localisé. De plus, en fonction de la direction de la montée des dislocations, une dislocation peut absorber ou émettre des lacunes. Il y a donc un échange lacunaire qui intervient par diffusion entre la montée d'une dislocation générant des lacunes et la montée d'une dislocation qui en absorbe. C'est pourquoi, l'hypothèse concernant le ralentissement de la diffusion des lacunes par le Re peut être retenue [116]. Des études complémentaires sont à mener pour approfondir et valider cette hypothèse.

Inconvénients du Re :

Les inconvénients de Re sont multiples, c'est d'ailleurs pour cette raison qu'une optimisation de sa concentration est nécessaire. Le premier effet néfaste est la précipitation de phases TCP riche en Re qui nuisent aux propriétés mécaniques (Figure 1.39 (b))).
Ni la limite d'élasticité ni la vitesse de fluage en secondaire ne sont modifiées. Les précipités de phases TCP sont des sites d'initiation de fissure où l'endommagement y est plus facile d'où la diminution de la durée de vie (en fluage).
La précipitation des phases TCP, leurs conséquences sur les propriétés et leurs structures a déjà été détaillée précédemment (Tableau 1.2, Figure 1.16 et Figure 1.39 (b)). Cet effet néfaste intervient essentiellement au cours du fluage à haute température lorsque la diffusion est rapide. Des alliages prometteurs, comme par exemple des alliages de troisième génération, peuvent voir leurs propriétés totalement dégradées par une précipitation massive des phases TCP néfastes, en partie causée par une teneur trop importante en Re [101].
De plus, le Re n'apporte pas réellement d'effet positif en fluage à basse température. Le durcissement de solution solide qu'il apporte par la distorsion du réseau cristallin est lui aussi limité (en comparaison au W et Mo). Il semble diminuer l'énergie de faute d'empilement dans la phase γ, tout comme le Co et permettrait de faciliter le cisaillement des précipités γ' par la dissociation des dislocations [1], [80]. Couplée avec le Co, il contribue aussi à une forte sensibilité à la désorientation du monocristal, lors du fluage à basse température et forte contrainte, en favorisant un cisaillement massif des précipités γ' lors du stade de fluage primaire [1], [83].

3.8. Ruthénium, hafnium et carbone

Ruthénium

Le ruthénium est un élément récemment ajouté dans la composition des superalliages base nickel. Il a été ajouté à la composition des superalliages monocristallin base Ni depuis que de plus en plus de Re y est incorporé. Par exemple, dans la troisième génération de superalliage, on peut retrouver jusqu'à 6 % en masse de Re. L'ajout de Ru permet de stabiliser les alliages à fortes teneurs en éléments réfractaires (Re, Mo, W) et ainsi, de limiter la formation de ces phases TCP [41], [124]. On parle alors d'alliages de quatrième génération.
L'inconvénient du Ru, outre son prix, est la mauvaise compréhension de son rôle et de son impact sur l'alliage. Des études ont donc été menées afin de comprendre les interactions entre le Re et le Ru [41], [125], [126].

Le Ru semble modifier la distribution du Re dans l'alliage en réduisant la concentration du Re dans la phase γ, mais en l'augmentant dans la phase γ' [127]. On parle alors de répartition inverse du Re. En revanche, le mécanisme reste encore incertain car plusieurs études rapportent une absence d'inversement de la répartition du Re [128], [129]. D'après Huang et al., le partitionnement des éléments est dépendant de la composition initiale de l'alliage. C'est pourquoi, le Ru semble interagir différemment en fonction des différentes compositions. Il permettrait donc de stabiliser l'alliage de plusieurs manières différentes.
Enfin, de nouvelles études tentent d'expliquer l'effet de suppression des TCP par ajout de Ru. Hobbs et al. ont soumis l'hypothèse d'une sursaturation en Re dans la matrice γ, rendue possible par l'ajout de Ru et la création de liaisons entre le Re et le Ru aux interfaces TCP - matrice [130], [131].
D'autres travaux sont nécessaires afin d'appréhender l'effet du Ru.

Hafnium

Le hafnium est un élément récemment introduit dans les superalliages base nickel, dont les propriétés restent encore mal définies. L'ajout de Hf semblerait augmenter la coulabilité de l'alliage (« aptitude d'un alliage à remplir complétement l'empreinte d'un moule ») lors de son élaboration [7], [43]. Il est, semble-t-il, source de formation de phases TCP ou de phase de Laves néfastes pour la tenue en fatigue [80]. De même pour la tenue en fluage, une concentration trop élevée en Hf semble être néfaste aux propriétés en fluage à haute température d'après Shi et al. [132]. Enfin, le Hf est essentiellement incorporé à ces alliages afin d'apporter une meilleure adhérence aux barrières de diffusion et aux barrières thermique utilisées pour protéger l'alliage des conditions extrêmes (température et oxydation) [1].

Carbone

Le carbone, lorsqu'il est présent en faible quantité semble être bénéfique pour la tenue en fluage et en fatigue, en particulier lorsqu'un joint de grains non détecté est présent ou se forme en cours du service de la pièce. Des carbures de tailles nanométriques semblent être préférables pour la tenue en fluage à 1100 °C / 152 MPa d'après Wang et al. [133]. La taille des carbures ainsi que leur morphologie sont, en partie, conditionnées par la teneur en carbone dans l'alliage. A partir d'un certain seuil, les carbures sont plus gros et nuisent alors aux propriétés en fluage à haute température. Ils contribuent à l'augmentation de la porosité lors de traitements thermiques et pourraient même être responsables de la précipitation de phases TCP aiguillées (phase μ). D'après Liu et al., l'effet positif du carbone n'est visible qu'à haute température et à faible contrainte (1038 °C / 172 MPa) sans réel effet à plus basse température (871 °C / 552 MPa) sur un alliage de première génération (Figure 1.46 (a) et (b)) [134].

Avec juste quelque ppm de carbone sur un alliage de troisième génération, Li et al., ont démontré que le carbone est néfaste à 850 °C / 586 MPa mais bénéfique pour des essais à 1120 °C / 140 MPa (voir Figure 1.46 (c) et (d)) [135]. Beaucoup d'incertitudes subsistent encore sur l'effet du carbone sur le fluage à basse et haute températures mais plusieurs auteurs s'accordent à dire que la rupture s'amorce bel et bien à partir des carbures.

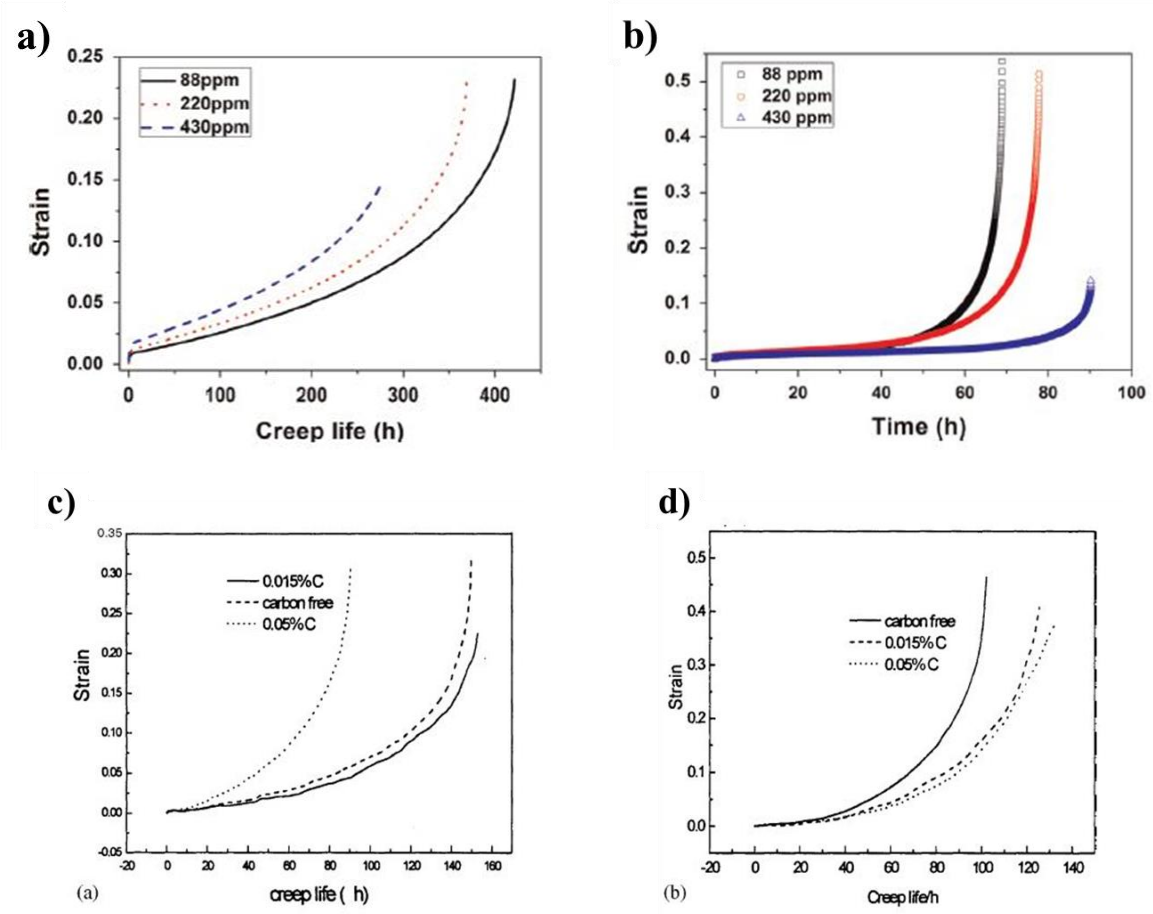


Figure 1.46 – Courbes de fluage pour diverses teneurs en carbone sur (a) et (b) un alliage de troisième génération DD33 avec 4 % mass. de Re : (a) 871 °C / 552 MPa ; (b) 1038 °C / 172 MPa [135] ; (c) et (d) un alliage de première génération : (c) 850 °C / 586 MPa ; (d) 1120 °C / 140 MPa [134]

3.9. Conclusion partielle

Le Tableau 1.4 synthétise les différentes conclusions provenant de la bibliographie sur l'effet des différents éléments d'alliage qu'on retrouve dans les superalliages base Ni. Le tableau regroupe les données relatives au prix, à la densité, aux effets sur la fraction et la température de solvus des précipités γ' et des différents effets (résistance à l'oxydation, durcissement de solution solide, précipitation de phases TCP…) pour chacun des éléments chimiques.

Tableau 1.4 – Synthèse des effets positifs et négatifs des différents éléments d'alliage présents dans les superalliages base Ni

Elément d'alliage	Effets positifs	Effets négatifs
Aluminium	- Favorise une fraction importante de précipités γ' (70 % volumique) ; - Tenue à l'oxydation à haute température (barrière protectrice d'alumine) ; - Faible prix ; - Faible masse atomique.	- Favorise la précipitation de phase TCP.
Titane	- Augmente la fraction de phase γ' et sa température de solvus ; - Produit un durcissement de solution solide des précipités γ' ; - Faible prix ; - Faible masse atomique.	- Favorise la précipitation de phase TCP.
Tantale	- Augmente la fraction de phase γ' et sa température de solvus ; - Produit un fort durcissement de solution solide des précipités γ' ; - Diminue le cisaillement des précipités γ' : augmente l'énergie de paroi antiphase et l'énergie de faute d'empilement dans la phase γ' ; - Produit une résistance à l'oxydation.	- Favorise la précipitation de phase TCP ; - Favorise la formation de carbures ; - Prix élevé ; - Masse atomique élevée.
Chrome	- Protège de l'oxydation jusqu'à 900 °C environ ; - Produit un durcissement de solution solide de la matrice γ (grande solubilité dans γ) ; - Augmente les propriétés en fluage à basse température ; - Augmente la fraction de phase γ'.	- Favorise la précipitation de phase TCP.
Cobalt	- Augmente les propriétés en fluage à basse température : diminue énergie faute d'empilement et favorise la dissociation des dislocations ; - Augmente la fraction de précipités γ' ; - Diminue les risques de brûlures : température de solvus de la phase γ' diminue ; - Diminue la formation de phases TCP.	- Augmente la sensibilité à la désorientation du monocristal (au cours du fluage basse température) ; - Peu d'effet au cours du fluage à haute température ; - Prix assez élevé ; - Instabilité politique des pays producteurs.

Molybdène	- Produit un fort durcissement de solution solide de la matrice γ ; - Augmente la fraction de phase γ' et leur température de solvus.	- Favorise la précipitation de phase TCP (phase μ).
Tungstène	- Produit un fort durcissement de solution solide de la matrice γ et des précipités γ' ; - Augmente la fraction de phase γ' et leur température de solvus - Solubilité dans l'alliage plus importante que le Mo.	- Favorise la précipitation de phase TCP ; - Masse atomique élevée.
Rhénium	- Produit un durcissement de solution solide de la matrice γ ; - Ralentie les cinétiques de diffusion (mise en radeaux, mécanisme de déformation thermiquement activés). - Augmente les propriétés en fluage à haute température.	- Favorise la précipitation de phase TCP ; - Augmente la sensibilité à la désorientation du monocristal (au cours du fluage basse température) ; - Masse atomique élevée ; - Prix élevé.

Les effets de certains éléments d'alliage restent encore peu étudiés et mériteraient d'être approfondis. C'est en particulier le cas pour les éléments réfractaires (W, Ta, Mo) et leurs effets sur la microstructure γ/γ' et les mécanismes de déformation. Pour le cas du Re, de multiples études ont été réalisées pour comprendre son effet sur les propriétés en fluage à haute température (amas de Re, ségrégation aux interfaces γ/γ' ou au niveau des dislocations, ralentissement des cinétiques de mise en radeaux et/ou de montée des dislocations). Pour l'heure aucune étude n'a encore réellement expliqué l'effet du Re. L'une des grandes interrogations repose sur l'effet couplé des différents éléments chimique dans ces alliages. En effet, se focaliser sur la variation d'un unique élément masque les interactions susceptibles de se produire.

Dans cette étude, nous allons essayer d'apporter quelques éléments de réponses sur les effets des éléments d'alliage sur les propriétés physiques (température de solvus, de solidus et de liquidus), sur la réponse au traitement thermique, sur la microstructure γ/γ', sur la déformation et la rupture, sur les microstructures de dislocations et sur les mécanismes de déformation pour différents superalliages commerciaux de composition chimique variées. Cependant, sur les cinq superalliages de cette étude, la teneur en chaque élément d'alliage est différente, c'est pourquoi uniquement des hypothèses sur l'effet d'un élément pourront être formulées.

4. Conclusion

Ce chapitre a pour premier objectif d'apporter toutes les notions nécessaires à la compréhension du travail effectué dans les prochains chapitres et de situer les alliages base Ni d'un point de vue :

- historique, avec leur première apparition puis leur développement/optimisation au cours du temps ;

- applications, pour visualiser les contraintes extrêmes auxquelles ces matériaux doivent faire face et auxquelles ils sont susceptibles d'être utilisés dans les turboréacteurs aéronautiques ;
- élaboration, avec, en particulier, la méthode de coulée en fonderie à cire perdue et presque toutes les étapes suivantes (solidification, traitements thermiques, revêtement…) pour réaliser la pièce finale montée sur moteur ;
- microstructural, pour l'obtention de la microstructure γ/γ' optimale à l'issue des traitements thermiques ;
- mécanique, avec plus particulièrement leurs propriétés en fluage sous diverses contraintes et températures et les mécanismes de déformation qui leur sont relatifs ;
- effets des différents éléments d'alliages.

Les superalliages à base Ni présentent presque une dizaine d'éléments d'alliage différents qui confèrent à ces matériaux diverses propriétés (listes non exhaustive) :

- durcissement de la phase γ : Re, W, Mo, Co, Cr ;
- durcissement et formation des précipités de la phase γ' : Al, Ti, Ta ;
- résistance à l'oxydation et à la corrosion : Cr, Al, Ta ;
- augmentation de la solubilité (Re et Cr dans la phase γ, par exemple) : Co, Ru ;

Tous ces éléments et leurs interactions peuvent modifier considérablement le comportement mécanique de l'alliage, la microstructure, les paramètres de maille des phases γ et γ' (le désaccord paramétrique ou misfit), mais aussi les singularités métallurgiques que l'on cherche à limiter à l'aide des traitements thermiques.
Beaucoup d'incertitudes résident encore dans l'effet de certains éléments d'alliage (ou dans l'interprétation physique des effets constatés) méritent d'être précisées.

De plus, en fonction de la température, de la contrainte et de la composition chimique de l'alliage considéré, les mécanismes de déformation peuvent différer. On retrouve plusieurs mécanismes de cisaillement à basse température et des variations du réseau de dislocations à haute température. Il semble alors nécessaire de dresser un comparatif détaillé à l'échelle des phases γ et γ' mais aussi à l'échelle des dislocations pour plusieurs alliages industriels de compositions chimiques différentes. En particulier, un comparatif tenant compte des évolutions microstructurales visibles dans ces alliages (cinétique de mise en radeaux, précipitation de phases TCP, cavitation, mode de rupture…) est nécessaire.

Enfin dans un contexte industriel, où l'on va chercher à optimiser les propriétés mécaniques d'un alliage récemment développé et prometteur, plusieurs effets observés dans cette étude doivent être comparés aux résultats donnés dans la littérature :

- l'effet de la vitesse de refroidissement après remise en solution sur la croissance des précipités puis sur la déformation de l'alliage ;
- l'effet des hétérogénéités chimiques résiduelles après traitement thermique complet sur les propriétés en fluage ;
- l'effet des singularités métallurgiques (pores de solidification et d'homogénéisation, agrégats eutectiques).

Ces problématiques permettront d'approfondir nos connaissances sur ces différents points et de définir la criticité de paramètres relatifs à la solidification et aux traitements thermiques de ces alliages.

Les objectifs de cette étude vont être de :

- renforcer nos connaissances sur les traitements thermiques et la microstructure optimale des superalliages dans le but d'optimiser les propriétés en fluage ;

- dresser des comparaisons multiples afin d’apporter des éléments de réponses aux effets des éléments d’alliage sur les propriétés mécaniques en fluage à basse et à haute température ;
- établir des critères de composition chimique sur la base des analyses réalisées et comparer avec ceux déjà existant ;
- étudier le CMSX-4 Plus, le nouvel alliage dont les propriétés semblent particulièrement avantageuses pour les applications envisagées par Safran.

Bibliographie du Chapitre 1 :

[1] R. C. Reed, « The Superalloys: Fundamentals and Applications », Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
[2] M. Durand-Charre, « The Microstructure of Superalloys », CRC Press London, 1997.
[3] M. J. Donachie, S. J. Donachie, « Superalloys: a technical guide », 2nd ed., ASM International, 2002.
[4] M. Revaud, « Optimisation métallurgique du superalliage à base de Nickel 718Plus », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
[5] F. I. Versnyder, R. W. Guard, « Directional grain structure for high temperature strength », Transactions of the American Society for Metals, vol. 52, 1960.
[6] R. E. Schafrik, D. D. Ward, J. R. Groh, « Application of Alloy 718 in GE Aircraft Engines: Past, Present and Next Five Years », in Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (2001), 2001, p. 1-11.
[7] I. Augustins-Lecallier, « Conception de nouveaux superalliages MdP base nickel pour disques de turbines », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
[8] M. Chieux, « Vieillissement des systèmes barrière thermique : transformation de phases, oxydation et effet du soufre sur l'adhérence », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
[9] P. Y. Thery, « Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β-(Ni,Pt)Al ou β-NiAl(Zr) », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2007.
[10] J. B. Wahl, K. Harris, C.-M. Corporation, « Advances in Single Crystal Superalloys – Control of Critical Elements », Cannon-Muskegon Corporation.
[11] S. Hamadi, « Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminiure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris, 2009.
[12] A. Sato, H. Harada, A-C. Yeh, K. Kawagishi, T. Kobayashi, Y. Koizumi, T. Yokokawa, J-X. Zhang, « A 5th Generation SC Superalloy with Balanced High Temperature Properties and Processability », in Superalloys 2008 (Eleventh International Symposium), 2008, p. 131-138.
[13] K. Kawagishi, A. Yeh, T. Yokokawa, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, « Development of an Oxidation-resistant High-strength Sixth-generation Single-crystal Superalloy TMS-238 », in Superalloys 2012, p. 189-195.
[14] P. Caron, T. Khan, « Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications », Aerospace Science and Technology, vol. 3, no 8, p. 513-523, 1999.
[15] C. M. F. Rae, R. C. Reed, « The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys », Acta Materialia, vol. 49, no 19, p. 4113-4125, 2001.
[16] C. B. Carter, S. M. Holmes, « The Stacking-Faut Energy of Nickel », Philosophical Magazine A 35(5):1161-1172, 1977.
[17] P. Caron, Y. Ohta, Y. G. Nakagawa, T. Khan, « Creep Deformation Anisotropy in Single Crystal Superalloys », in Superalloys 1988 (Sixth International Symposium), 1988, p. 215-224.
[18] B. C. Wilson, G. E. Fuchs, « The Effect of Secondary Gamma-Prime on the Primary Creep Behavior of Single-Crystal Nickel-Base Superalloys », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 41, nº 5, p. 1235-1245, 2010.
[19] T. Murakumo, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, « Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ′ volume fraction », Acta Materialia, vol. 52, nº 12, p. 3737-3744, 2004.

[20] P. Beardmore, R. G. Davies, T. L. Johnston, « On the temperature dependence of the flow stress of nickel-base alloys », Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 245 (1969), 1537–1545.
[21] L. Müller, T. Link, M. Feller-Kniepmeier, « Temperature dependence of the thermal lattice mismatch in a single crystal nickel-base superalloy measured by neutron diffraction », Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 26, no 8, p. 1297-1302, 1992.
[22] M.V. Nathal, R.A. Mackay, R.G. Garlick, « Temperature dependence of γ–γ' lattice mismatch in nickel-base superalloys ». Materials Science and Engineering, 1985. 75: p. 195-205.
[23] L. Dirand, « Fluage à haute température d'un superalliage monocristallin expérimentation in situ en rayonnement synchrotron », Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2011.
[24] M. Arnoux, « Etude du comportement en fluage à haute température du superalliage monocristallin à base de nickel MCNG : Effet d'une surchauffe », Thèse de doctorat, Engineering science, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2009.
[25] J.-C. Doriath, S. Pringent, « Fonderie de précision à modèle perdu - Application aux superalliages », Technique de l'Ingénieur Réf : M3580 v1, 2007.
[26] Site Internet : https://metalblog.ctif.com/2018/02/05/le-procede-de-fonderie-cire-perdue/
[27] G. Matache, D. M. Stefanescu, C. Puscasu, E. Alexandrescu, « Dendritic segregation and arm spacing in directionally solidified CMSX-4 superalloy », International Journal of Cast Metals Research, vol. 29, nº 5, p. 303-316, 2016.
[28] U. Brückner, A. Epishin, T. Link, K. Dressel, « The influence of the dendritic structure of the γ-γ' lattice misfit in the single CMSX-4 », Materials Science and Engineering A247 (1998) 23–31.
[29] U. Brückner, A. Epishin, T. Link, « Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single-crystal nickel-base superalloys », Acta Materialia, vol. 45, no 12, p. 5223-5231, 1997.
[30] A. Epishin, T. Link, U. Brückner, P. D. Portella. « Investigation of porosity in single-crystal nickel-base superalloy ». 7th Liège conference on materials for advanced power engineering, pages 710-714, 2002.
[31] B. S. Bokstein, V. Esin, A. Rodin, I. L. Svetlov, « Models for the Porosity Growth and Dissolution in Single-Crystal Nickel-Base Superalloys », Defect and Diffusion Forum, vol. 297-301, p. 187-192, 2010.
[32] B. S. Bokstein, A. I. Epishin, T. Link, V. A. Esin, A. O. Rodin, I. L. Svetlov, « Model for the porosity growth in single-crystal nickel-base superalloys during homogenization », Scripta Materialia, vol. 57, nº 9, p. 801-804, 2007.
[33] R. C. Reed, D. C. Cox, C. M. F. Rae, « Damage accumulation during creep deformation of a single crystal superalloy at 1150 °C », Materials Science and Engineering: A, vol. 448, no 1-2, p. 88-96, 2007.
[34] A. Heckl, R. Rettig, S. Cenanovic, M. Göken, R. F. Singer, « Investigation of the final stages of solidification and eutectic phase formation in Re and Ru containing nickel-base superalloys », Journal of Crystal Growth, vol. 312, nº 14, p. 2137-2144, 2010.
[35] S. M. Seo, J. H. Lee, Y. S. Yoo, C. Y. Jo, H. Miyahara, K. Ogi, « A Comparative Study of the γ/γ′ Eutectic Evolution During the Solidification of Ni-Base Superalloys », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 42, nº 10, p. 3150-3159, 2011.
[36] H. T. Pang, L. Zhang, R. A. Hobbs, H. J. Stone, C. M. F. Rae, « Solution Heat Treatment Optimization of Fourth-Generation Single-Crystal Nickel-Base Superalloys », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 43, nº 9, p. 3264-3282, 2012.

[37] Y. Zhang, L. Liu, T. Huang, Y. Li, Z. Jie, J. Zhang, W. Yang, H. Fu, « Investigation on remelting solution heat treatment for nickel-based single crystal superalloys », Scripta Materialia 136 (2017) 74-77.
[38] R. Tréhorel, « Comportement mécanique haute température du superalliage monocristallin AM1 : Etude in situ par une nouvelle technique de diffraction en rayonnement synchrotron », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2018.
[39] T. Grosdidier, A. Hazotte, A. Simon, « Precipitation and dissolution processes in γ/γ' single crystal nickel-based superalloys », Materials Science and Engineering A, vol. 256, p183-196, 1998.
[40] A. F. Giamei, D. L. Anton, « Rhenium additions to a Ni-base superalloy: Effects on microstructure », Metallurgical Transactions A, vol. 16, no 11, p. 1997-2005, 1985.
[41] K. Matuszewski, R. Rettig, H. Matysiak, Z. Peng, I. Povstugar, P. Choi, J. Müller, D. Raabe, E. Spiecker, K.J. Kurzydłowski, R.F. Singer, « Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation », Acta Materialia, vol. 95, p. 274-283, 2015.
[42] M. Pessah-Simonetti, « Effets des instabilités structurales sur les propriétés mécaniques du superalliage monocristallin MC2 », Thèse de Doctorat, Université de PARIS XI Orsay, Paris - France, 1994.
[43] C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, « Superalloys II: High temperature materials for aerospace and industrial power », New York, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1987, p. 615.
[44] A. K. Jena, M. C. Chaturvedi, « The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys », Journal of Materials Science, vol. 19, no 10, p. 3121-3139, 1984.
[45] K.Y. Cheng, C.Y. Jo, T. Jin, Z.Q. Hu. « Precipitation behavior of μ phase and creep rupture in single crystal superalloy CMSX-4 ». J. of Alloys & Comp., vol. 509, n° 25, pages 7078-7086, 2011.
[46] K. Matuszewski, A. Müller, N. Ritter, R. Rettig, K. J. Kurzydłowski, R. F. Singer, « On the Thermodynamics and Kinetics of TCP Phase Precipitation in Re- and Ru- Containing Ni-base Superalloys», Advanced Engineering Materials, vol. 17, no 8, p. 1127-1133, 2015.
[47] F. Saint-Antonin, "Essais de fluage", Techniques de l'ingénieur Essais mécaniques sur les métaux et alliages, vol. base documentaire : TIB531DUO., no. ref. article: m140, 1995.
[48] B. H. Kear, H. G. F. Wilsdorf, « Dislocation configurations in plastically deformed Cu3Au alloys », Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 224 (1962), 382–386.
[49] N. Matan, D. C. Cox, P. Carter, M. A. Rist, C. M. F. Rae, R. C. Reed, « Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of misorientation and temperature », Acta Materialia, vol. 47, nº 5, p. 1549-1563, 1999.
[50] M. V. Nathal, R. A. MacKay, R. V. Miner, « Influence of precipitate morphology on intermediate temperature creep properties of a nickel-base superalloy single crystal », Metallurgical Transactions A, vol. 20, nº 1, p. 133-141, 1989.
[51] F. Diologent, « Comportement en fluage et en traction de superalliages monocristallins à base de nickel », Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 2002.
[52] A. Epishin, T. Link, « Mechanisms of High Temperature Creep of Nickel-Base Superalloys Under Low Applied Stress », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 137-143.
[53] F. Louchet, M. Veron, Y. Brechet, A. Hazotte, J.-Y. Buffiere, P. Bastie, A. Royer, « New trends in directionnal coarsening of superalloys under stress », La Revue de Métallurgie, vol. 1998, p. 1482-1490, 1998.
[54] F. Diologent, P. Caron, « On the creep behavior at 1033K of new generation single-crystal superalloys », Materials Science and Engineering: A, vol. 385, nº 1-2, p. 245-257, 2004.

[55] M. Probst-Hein, A. Dlouhy, G. Eggeler, « Interface dislocations in superalloy single crystal », Acta Mater, vol. 47, no. 8, p. 2497-2510, 1999.
[56] B. Jaoul, « Étude de la plasticité et application aux métaux », Presses des Mines (2008).
[57] E. Schmid, W. Boas, « plasticity of crystals with special reference to metals », London F. A. Hugues & Co. Limited Bath House, Piccadilly, 1950.
[58] V. Mohles, D. Rönnpagel, E. Nembach, « Simulation of dislocation glide in precipitation hardened materials », Comp. Mater. Sci., vol. 16, pages 144-150, 1999.
[59] M. V. Nathal, « Effect of initial gamma prime size on the elevated temperature creep properties of single crystal nickel base superalloys », Metallurgical Transactions A, vol. 18, nº 11, p. 1961-1970, 1987.
[60] P. Caron, T. Khan, « Improvement of Creep strength in a nickel-base single-crystal superalloy by heat treatment », Materials Science and Engineering, vol. 61, nº 2, p. 173-184, 1983.
[61] J. Müller, G. Eggeler, E. Spiecker, « On the identification of superdislocations in the γ′-phase of single-crystal Ni-base superalloys – An application of the LACBED method to complex microstructures », Acta Materialia, 87, 34–44. 2014.
[62] W. Huther, B. Reppich, « Interaction of dislocations with coherent, stress-free, ordered precipitates », Zeitschrift fur Metallkunde, 69 (1978), 628–634.
[63] B. Reppich, « Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating Ni-base alloys, Theoretical concept », Acta Metallurgica, 30(1), 1982, 87–94. doi:10.1016/0001-6160(82)90048-7.
[64] G. Leverant, B. Kear, « The mechanism of creep in gamma' precipitation-hardened nickel-base alloys at intermediate temperatures », Metall. & Mater. Trans. B, vol. 1, pages 491-498, 1970.
[65] C. M. F. Rae, N. Matan, R. C. Reed, « The role of stacking fault shear in the primary creep of [001]-oriented single crystal superalloys at 750°C and 750 MPa », Materials Science and Engineering: A, vol. 300, nº 1-2, p. 125-134, 2001.
[66] C. M. F. Rae, R. C. Reed, « Primary creep in single crystal superalloys: Origins, mechanisms and effects », Acta Materialia, vol. 55, nº 3, p. 1067-1081, 2007.
[67] C. Rae, V. Vorontsov, L. Kovarik, M. Mills, « Dislocations in a Ni-based superalloy during low temperature creep », MATEC Web of Conferences, vol. 14, p. 01006, 2014.
[68] P. Caron, C. Ramusat, F. Diologent, « Influence of the γ' fraction on the topological inversion during high temperature creep of single crystal superalloys », in Superalloys 2008, Seven Springs, Champion, PA, USA, 2008, p. 159-167.
[69] T. Link, A. Epishin, B. Fedelich, « Inhomogeneity of misfit stresses in nickel-base superalloys: Effect on propagation of matrix dislocation loops », Philosophical Magazine, vol. 89, nº 13, p. 1141-1159, 2009.
[70] W. Chen et J. Immarigeon, « Thickening behavior of rafting », Scripta Materialia, vol. 39, Jun 1998.
[71] R. C. Reed, D. C. Cox, et C. M. F. Rae, « Kinetics of rafting in a single crystal superalloy: effects of residual microsegregation », Materials Science and Technology, vol. 23, no 8, p. 893-902, 2007.
[72] F. Pyczak, B. Devrient, F. C. Neuner, H. Mughrabi, « The influence of different alloying elements on the development of the γ/γ′ microstructure of nickel-base superalloys during high-temperature annealing and deformation », Acta Materialia, vol. 53, no 14, p. 3879-3891, 2005.
[73] A. Epishin, T. Link, U. Bruckner, B. Fedelich, P. Portella, « Effects of Segregation in Nickel-Base Superalloys: Dendritic Stresses », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 537-543.

[74] A. Fredholm, « Monocristaux d'alliages base nickel : relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température » Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987.
[75] J. X. Zhang, T. Murakumo, H. Harada, Y. Koizumi, T. Kobayashi, « Creep Deformation Mechanisms in Some Modern Single-Crystal Superalloys », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 189-195.
[76] R. D. Field, T. M. Pollock, W. H. Murphy, « The development of γ/γ' interfacial dislocation networks during creep in Ni-base superalloys », Superalloys 1992, p557-566.
[77] M. Hantcherli, F. Pettinari-Sturmel, B. Viguier, J. Douin, A. Coujou, « Evolution of interfacial dislocation network during anisothermal high-temperature creep of a nickel-based superalloy », Scripta Materialia, vol. 66, n° 3-4, p. 143-146, 2012.
[78] J. Cormier, « Comportement en fluage anisotherme à haute et très haute température du superalliage monocristallin MC2. Thèse de Doctorat, ENSMA - Université de Poitiers (France), 2006.
[79] S. J. Park, S. M. Seo, Y. S. Yoo, H. W. Jeong, H. Jang, « Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys », Corrosion Science, vol. 90, p. 305-312, 2015.
[80] M. C. Hardy, B. Zirbel, G. Shen, R. Shankar, « Developing damage tolerance and creep resistance in a high strength nickel alloy for disc applications », Superalloys, 2004, Seven Springs, p. 83-90.
[81] C. L. Brundidge, « Development of a processing-structure-fatigue property model for single crystal superalloys », Thèse de Doctorat, University of Michigan (USA), 2011.
[82] M. V. Nathal, L. J. Ebert, « The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys », Metallurgical Transactions A, vol. 16, no 10, p. 1849-1862, 1985.
[83] H. Murakami, T. Yamagata, H. Harada, M. Yamazaki, « The influence of Co on creep deformation anisotropy in Ni-base single crystal superalloys at intermediate temperatures », Materials Science and Engineering: A, vol. 223, no 1-2, p. 54-58, 1997.
[84] C. M. F. Rae, N. Matan, R. C. Reed, « On the role of stacking fault shear during the primary creep of CMSX-4 superalloy single crystals », Materials Science and Engineering, 300, 127–135, 2001.
[85] G. L. Drew, R. C. Reed, K. Kakehi, C. M. F. Rae, « Single crystal superalloys: the transition from primary to secondary creep », in K. A. Green, T. M. Pollock, H. Harada et al., eds, Superalloys 2004 (Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2004), pp. 127–136.
[86] J. X. Chang, D. Wang, T. Liu, G. Zhang, L. H. Lou, J. Zhang, « Role of tantalum in the hot corrosion of a Ni-base single crystal superalloy », Corrosion Science, vol. 98, p. 585-591, 2015.
[87] J. X. Chang, D. Wang, G. Zhang, L. H. Lou, J. Zhang, « Effect of Re and Ta on Hot Corrosion Resistance of Nickel-base Single Crystal Superalloys », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, et S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 177-185.
[88] B. Paintendre, « Influence de la composition sur la constitution et les propriétés mécaniques de superalliages base nickel produits par la métallurgie des poudres », Thèse de Doctorat, Paris, ENSMP CDM, 1986.
[89] D. Lestrat, « Etude microstructurale et mécanique d'un superalliage base nickel. Contribution de l'endommagement par fluage », Thèse de Doctorat, Paris, ENSMP CDM, 1989, 2 volumes.
[90] M. Marty, A. Walder, C. Diot, « Influence of solid solution strengthening elements on the properties of PM nickel base alloys », PM Aerospace Materials, 1987, Lucerne, p. 10.

[91] R. M. Pelloux, N. J. Grant, « Solid solution and second phase strengthening of nickel alloys at high and low temperatures », Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1960, vol. 218, p. 232-237.
[92] B. E. P. Beeston, L. K. France, « The stacking-fault energies of some binary nickel alloys fundamental to the Nimonic series », Journal of the Institute of Metals, 1968, vol. 96, p. 105-107.
[93] Z. Shi, S. Liu, X. Wang, J. Li, « Effects of Cr content on microstructure and mechanical properties of single crystal superalloy », Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 25, no 3, p. 776-782, 2015.
[94] A. S. Audion, C. Hocquard, J. F. Labbé, « Panorama 2013 du marché du cobalt », Rapport public BRGM/RP-63626-FR, 2014.
[95] W. Z. Wang, T. Jin, J. H. Jia, J. L. Liu, Z. Q. Hu, « Effects of cobalt on creep rupture properties and dislocation structures in nickel base superalloys », Materials Science and Engineering: A, vol. 624, p. 220-228, 2015.
[96] R. N. Jarret, J. P. Collier, J. K. Tien, « Effects of cobalt on the hot workability of nickel-base superalloys », Superalloys, 1984, Seven Springs.
[97] M. S. A. Karunaratne, R. C. Reed, « Interdiffusion of the platinum group metals in nickel at elevated temperatures », Acta Materialia, 51 (2003), 2905–2919.
[98] E. Fleischmann, M. K. Miller, E. Affeldt, U. Glatzel, « Quantitative experimental determination of the solid solution hardening potential of rhenium, tungsten and molybdenum in single-crystal nickel-based superalloys », Acta Materialia, vol. 87, p. 350-356, 2015.
[99] Y. Liang, S. Li, C. Ai, Y. Han, S. Gong, « Effect of Mo content on microstructure and stress-rupture properties of a Ni-base single crystal superalloy », Progress in Natural Science: Materials International, vol. 26, no 1, p. 112-116, 2016.
[100] W. T. Loomis, J. W. Freeman, D. L. Sponseller, « The Influence of Molybdenum on the Phase in Experimental Nickel-Base Superalloys », Metallurgical Transactions, vol. 3, 1972.
[101] T. Sugui, W. Minggang, L. Tang, Q. Benjiang, X. Jun, « Influence of TCP phase and its morphology on creep properties of single crystal nickel-based superalloys », Materials Science and Engineering: A, vol. 527, no 21-22, p. 5444-5451, 2010.
[102] A. S. Audion, B. Martel-Jantin, « Panorama 2010 du marché du rhénium », BRGM/ RP-60205-FR, 2011.
[103] A. S. Audion, B. Martel-Jantin, « Fiches de synthèse sur la criticité des métaux - le rhénium », BRGM/ RP-60205-FR, 2016.
[104] Site Internet : http://www.infomine.com/investment/
[105] R. Smashey, Patent no. 3,904, 402, 1975.
[106] M. Huang, J. Zhu, « An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys », Rare Metals, vol. 35, no 2, p. 127-139, 2016.
[107] A. Mottura, R. C. Reed, « What is the role of rhenium in single crystal superalloys? », Matec Web of Conferences 14, 01001, 2014.
[108] A.F. Giamei, AFOSR Annual Report FR-11009, 1978.
[109] A. Heckl, R. Rettig, et R. F. Singer, « Solidification Characteristics and Segregation Behavior of Nickel-Base Superalloys in Dependence on Different Rhenium and Ruthenium Contents », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 41, no 1, p. 202-211, 2010.
[110] D. Blavette, P. Caron, T. Khan, « An atom probe investigation of the role of rhenium additions in improving creep resistance of Ni-base superalloys », Scripta Metallurgica, vol. 20, no 10, p. 1395-1400, 1986.
[111] N. Wanderka, U. Glatzel, « Chemical composition measurements of a nickel-base superalloy by atom probe field ion microscopy ». Materials Science and Engineering: A, vol. 203, 1995.

[112] J. Rusing J, N. Wanderka, U. Czubayko, V. Naundorf, D. Mukherji, J. Rosler, « Rhenium distribution in the matrix and near the particle– matrix interface in a model Ni–Al–Ta–Re superalloy ». Scripta Materialia, vol. 46(3), 2002.
[113] T. Zhu, C. Y. Wang, Y. Gan, « Effect of Re in γ phase, γ' phase and γ/γ' interface of Ni-based single-crystal superalloys », Acta Materialia, vol. 58(6), 2010.
[114] A. Mottura, M. K. Miller, R. C. Reed, « Atom probe tomography analysis of possible rhenium clustering in nickel-based superalloys », In: The 11th International Symposium on Superalloys- Superalloys 2008.
[115] A. Mottura, R. T. Wu, M. W. Finnis, R. C. Reed, « A critique of rhenium clustering in Ni–Re alloys using extended X-ray absorption spectroscopy ». Acta Materialia 56(11): 2669-2675, 2008.
[116] A. Mottura A, N. Warnken, M. K. Miller, M. W. Finnis, R. C. Reed, « Atom probe tomography analysis of the distribution of rhenium in nickel alloys ». Acta Materialia 58(3):931-942, 2010 ».
[117] A. Mottura, M. W. Finnis, R. C Reed, « On the possibility of rhenium clustering in nickel-based superalloys ». Acta Materialia 60(6): 2866, 2012.
[118] J. Smith, « Effects of Cr and Re additions upon coarsening and deformation behavior of single-crystal Ni-base model superalloys », Colorado School of Mine; 1978.
[119] J. Y. Chen, Q. Feng, L. M Cao, Z. Q. Sun, « Improvement of stress– rupture property by Cr addition in Ni-based single crystal superalloys ». Materials Science Engineering: A 528-3791, 2010.
[120] P. J. Warren, A. Cerezo, G. D. W. Smith, « An atom probe study of the distribution of rhenium in a nickel-based superalloy », Materials Science Enginerring: A 250(1):88, 1998.
[121] K. E. Yoon, D. Isheim, R. D. Noebe, D. N. Seidman, « Nanoscale studies of the chemistry of a René N6 superalloy », Interface Sci. 9(3–4):249, 2001.
[122] Q. Ding, S. Li, L. Q. Chen, X. Han, Z. Zhang, Q. Yu, J. Li, « Re segregation at interfacial dislocation network in a nickel-based superalloy », Acta Materialia, vol. 154, p. 137-146, 2018.
[123] M. Huang, Z. Y. Cheng, J. C. X, J. R. Li, J. Q. Hu, Z. L. Liu, J. Zhu, « Coupling between Re segregation and γ/γ' interfacial dislocations during high-temperature, low-stress creep of a nickel-based single-crystal superalloy », Acta Materialia 76:294, 2014.
[124] A. Heckl, S. Neumeier, S. Cenanovic, M. Göken, R. F. Singer, « Reasons for the enhanced phase stability of Ru-containing nickel-based superalloys », Acta Materialia, vol. 59, no 17, p. 6563-6573, 2011.
[125] A. Heckl, S. Neumeier, M. Göken, R.F. Singer, « The effect of Re and Ru on γ/γ' microstructure, γ-solid solution strengthening and creep strength in nickel-base superalloys », Materials Science and Engineering A 528, 3435-3444, 2011.
[126] S. Tian, B. Zhang, D. Shu, J. Wu, Q. Li, C. Jiang, « Creep properties and deformation mechanism of the containing 4.5Re/3.0Ru single crystal nickel-based superalloy at high temperatures », Materials Science and Engineering: A, vol. 643, p. 119-126, 2015.
[127] R. Reed, A. Yeh, S. Tin, S. S. Babu, M. K. Miller, « Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography », Scripta Materialia 2004;51(4):327.
[128] A. Sato A, H. Harada, T. Yokokawa, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H. Imai, « The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generation Ni-base single crystal superalloys », Scripta Materialia 2006;54(9):1679.
[129] T. Yokokawa, M. Osawa, K. Nishida, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, « Partitioning behavior of platinum group metals on the γ and γ' phases of Ni-base superalloys at high temperatures », Scripta Materialia 2003;49(10):1041.

[130] R. A. Hobbs, L. Zhang, C. M. F. Rae, S. Tin, « TCP suppression in a ruthenium-bearing single-crystal nickel-based superalloy ». JOM Us. 2008;60(7):37.
[131] R. A. Hobbs, L. Zhang, C. M. F. Rae, S. Tin, « Mechanisms of topologically close-packed phase suppression in an experimental ruthenium-bearing single-crystal nickel-base superalloy at 1100 °C », Metallurgical and Materials Transactions: A. 2008;39(5):1014.
[132] Z. Shi, J. Li, et S. Liu, « Effect of Hf on Stress Rupture Properties of DD6 Single Crystal Superalloy After Long Term Aging », Journal of Iron and Steel Research International, vol. 19, no 7, p. 66-70, juill. 2012.
[133] L. Wang et al., « Effect of minor carbon additions on the high-temperature creep behavior of a single-crystal nickel-based superalloy », Materials Characterization, vol. 104, p. 81-85, 2015.
[134] L. Wang, D. Wang, T. Liu, X. W. Li, W. G. Jiang, G. Zhang, L. H. Lou, « Effect of carbon addition on the creep properties in a Ni-based single crystal superalloy », Materials Science and Engineering: A, vol. 385, n° 1-2, p. 105-112, 2004.
[135] X. W. Li, T. Liu, L. Wang, X. G. Liu, L. H. Lou, J. Zhang, « Effect of carbon content on the microstructure and creep properties of a 3rd generation single crystal nickel-base superalloy », Materials Science and Engineering: A, vol. 639, p. 732-738, 2015.

Chapitre 2 : Matériaux étudiés et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous nous proposons de préciser les matériaux ainsi que les procédures et techniques expérimentales employées au cours de ces travaux afin de faciliter la compréhension des différents résultats présentés ou utilisés dans les prochains chapitres. Ce chapitre se focalisera sur les traitements thermiques, les essais de fluage et toutes les caractérisations nécessaires à la compréhension des phénomènes intervenant au cours du fluage.

1. Matériaux étudiés

Dans le cadre de cette étude, cinq superalliages de trois générations différentes sont étudiés :

- L'AM1 : alliage de première génération développé en collaboration avec SNECMA (Safran), l'ONERA, l'École des Mines de Paris et Imphy SA dans les années 1980. Il a été conçu dans le cadre du développement des alliages monocristallins pour les aubes de turbine haute pression. Les premiers monocristaux sont apparus en 1970 et ce n'est qu'à partir de 1980 que sont apparus les premiers alliages monocristallins avec une composition chimique conçue spécifiquement pour la structure monocristalline [1], [2]. Cet alliage est toujours utilisé pour les aubes de turbine haute pression du moteur M88 du Rafale de Dassault Aviation.
- Le René N5 : alliage de seconde génération développé par General Electric dans les années 1990. Cet alliage a été développé pour augmenter les températures de service des aubes de turbine haute pression. Puis il a été utilisé pour des applications plus basse température sur des turbines terrestres [1].
- Le CMSX-4 : alliage de seconde génération développé au début des années 1990 par Cannon-Muskegon Corporation, un élaborateur Américain [3]. Cet alliage a été développé pour répondre au besoin grandissant d'amélioration de l'efficacité énergétique des turbomachines à gaz et en particulier une amélioration du rapport poids/puissance dans la section chaude de ces turbines. Grâce à l'ajout du rhénium dans sa composition chimique, l'élaborateur affirme que la température de fonctionnement en pointe, sous contraintes très élevées, est d'au moins 1163 °C [4]. Plusieurs tonnes de cet alliage ont déjà été produites et il est actuellement utilisé sur les aubes de la turbine Solar®, avec des durées de vie supérieures à 25 000 heures dans les turbines à gaz (par exemple la turbine Solar Mars 100) [4].
- Le CMSX-4 Plus : alliage de troisième génération développé en 2015 par Cannon-Muskegon Corporation dans l'optique d'améliorer encore l'efficacité énergétique des turboréacteurs. La composition chimique du CMSX-4 a été retravaillée pour développer un alliage aux différentes teneurs en éléments d'alliage optimisées. Trois compositions différentes du CMSX-4 Plus ont été développées, nous nous intéresserons uniquement au MOD C qui semble être la plus prometteuse pour les applications hautes températures [5], [6] et sélectionnée par Cannon-Muskegon.
- Le CMSX-10K : alliage de troisième génération apparu dans les années 1996 avec une teneur en rhénium élevée pour améliorer la tenue en fluage à haute température toujours dans l'idée d'améliorer la puissance des turboréacteurs [7].

Les compositions chimiques de différents alliages utilisés dans ce travail sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Compositions chimiques moyennes extraites des différents brevets des superalliages étudiés (en % atomique) [1], [3], [5], [8], [9]

Alliage	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni	Génération
AM1	6,6	8,7	1,3	1,8	2,7	11,8	1,5	0,0	Bal.	I
René N5	8,2	8,1	1,3	1,6	2,3	13,9	0,0	1,0	Bal.	II
CMSX-4	9,9	7,5	0,4	2,1	2,2	12,6	1,3	1,0	Bal.	
CMSX-4 Plus	10,3	4,2	0,4	1,9	2,9	13,1	1,1	1,6	Bal.	III
CMSX-10K	3,2	2,4	0,3	1,7	2,8	13,2	0,3	2,0	Bal.	

Pour l'AM1, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus, ces alliages ont subi un traitement (Vacuum Induction refining process) visant à réduire le taux d'impuretés et en particulier le taux de soufre. Ces trois alliages sont dits SLS pour Super Low Sulfur avec une teneur en soufre de l'ordre de 1 ppm afin de réduire tout effet néfaste du soufre [10]. Pour un souci de clarté, nous n'indiquerons pas le « SLS » dans la dénomination de l'alliage.

Les barreaux monocristallins obtenus ont été approvisionnés par deux fondeurs différents (PCC - Precision Castarts Corp. - et la fonderie de Safran Gennevilliers). Pour des raisons de confidentialité, seules les notations « fondeur A » et « fondeur B » seront utilisées. Dans tous les cas, les barreaux ont été élaborés en suivant le procédé détaillé dans le chapitre 1 :

- CMSX-4 et CMSX-4 Plus par le fondeur A ;
- AM1, CMSX- 4 Plus, René N5 par le fondeur B.

Le CMSX-4 plus a été approvisionné par les deux fondeurs différents, une étude sur cette différence est détaillée dans le chapitre 4.

Les barreaux réceptionnés ont une longueur comprise entre 150 et 180 mm et un diamètre compris entre 14 et 20 mm de diamètre, solidifiés selon une direction de croissance [001].

2. Traitements thermiques

Les traitements thermiques de ces alliages se décomposent généralement en trois étapes : une remise en solution aux alentours de 1300/1350 °C, en fonction de la composition chimique de l'alliage, avec une vitesse de refroidissement contrôlée en fin de traitement puis deux revenus, un premier vers 1100/1200°C puis un second vers 800/900 °C. Le traitement de remise en solution s'effectue généralement sous balayage d'un gaz neutre pour diminuer l'oxydation des échantillons tandis que les traitements de revenu peuvent s'effectuer sous air. C'est pourquoi, les traitements thermiques des alliages sont effectués dans deux fours différents : un four appelé four « Pyrox® » pour le traitement de remise en solution sous balayage d'argon, et des fours « classique » (type Carbolite®) sous air pour les revenus. Les conditions exactes de traitement thermique sont détaillées dans les chapitres 3 et 4.

2.1. Les fours de traitement thermique

2.1.1. Four Pyrox® et traitement de remise en solution

Le four Pyrox® est un four tubulaire horizontal comportant 10 éléments chauffants permettant d'atteindre une température maximale de l'ordre de 1500 °C. Le tube est en alumine d'une longueur de 60 cm et d'un diamètre de 5 cm. La régulation de la température s'effectue par un thermocouple type S (Pt/Pt-10% Rh) situé vers le milieu du tube. La température est pilotée par un régulateur Eurotherm® avec la possibilité de programmer différents paliers de température et différentes vitesses de montée. Un deuxième thermocouple de sécurité est, lui, placé en dehors du tube au niveau des éléments chauffants. L'intérieur du tube est isolé du milieu extérieur par une bride réfrigérée assurant l'étanchéité du système de part et d'autre du tube. Ces brides sont prévues pour laisser passer plusieurs thermocouples pour mesurer les différentes températures aux différentes positions dans le tube.

Les échantillons traités sont des pastilles de 1 cm d'épaisseur ou des barreaux découpés en tronçon de 55 mm de longueur. Chaque pièce est placée au centre du tube de telle manière à ce que le thermocouple de régulation soit accolé à une extrémité du tronçon ou à une des faces de la pastille. Deux autres thermocouples de type S sont insérés pour vérifier la température au milieu et à l'autre extrémité du tronçon afin de contrôler et quantifier le gradient thermique. Tous les thermocouples sont plaqués sur l'échantillon et non soudés pour éviter toute altération de la microstructure. Un à trois tronçons peuvent être traités simultanément. Le ou les tronçons sont placés dans une large nacelle en alumine reliée jusqu'à l'extérieur du four par un fil de platine qui permet d'insérer et de retirer rapidement et aisément les échantillons, en particulier à la fin du traitement thermique pour la réalisation d'une trempe à l'air par exemple. Les pièces à traiter sont donc placées dans le tube qui est refermé et purgé de l'air qu'il contient par une pompe à vide rotative. Suite à cette première purge jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar, le tube est rempli d'argon puis purgé une nouvelle fois. Une fois la seconde purge réalisée, le tube est de nouveau rempli d'argon et la montée en température peut débuter. Un flux d'argon est entretenu en continu pendant toute la durée du traitement. Environ une heure est nécessaire à la montée jusqu'au premier palier du traitement thermique (entre 1250 et 1300 °C en fonction de l'alliage). Les paramètres du régulateur PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé) du four sont calibrés pour éviter tout « overshoot » de la température. Le programme défini sur l'Eurotherm avec les différents paliers de température peut alors démarrer.

Les mesures des températures des bords et milieu d'échantillon sont collectées par un système d'acquisition de données Hioky® pour s'assurer de la conformité du traitement thermique (temps et températures des paliers). Ce four Pyrox® présente une très bonne homogénéité de température dans toute sa zone utile, avec un gradient de température inférieur à 2 °C entre les deux extrémités des tronçons traités.

A la fin du traitement de remise en solution, le four est ouvert et la nacelle qui contient les échantillons est tirée en dehors du four pour une trempe à l'air. La vitesse de refroidissement est alors de l'ordre de 500 °C/min jusqu'à 700 °C environ puis de l'ordre de 150 °C/min jusqu'à l'ambiante.

2.1.2. Four de revenus

Contrairement au four Pyrox®, le four de revenu atteint une température maximale de l'ordre de 1250 °C, sans flux d'argon et les températures sont étalonnées en amont, seul le thermocouple de régulation (type S) assure le contrôle de la température lors des traitements

de revenu. L'étalonnage est régulièrement effectué afin de s'assurer de la conformité de la température du traitement. Les pièces sont introduites dans le four de revenu lorsque celui-ci a déjà atteint la température de consigne. Une fois le traitement thermique terminé, les pièces sont rapidement sorties du four pour une trempe à l'air. Après un refroidissement jusqu'à la température ambiante, les échantillons peuvent être soumis à un second traitement de revenu

3. Essais de fluage

L'ensemble des essais de fluage s'étalant sur un large intervalle de température (760 à 1150 °C), plusieurs machines d'essais ont été nécessaires. Chaque machine a été dédiée à une température de fluage particulière. Les essais aux températures inférieures à 1000 °C ont été réalisés sur des machines adaptées aux températures basses et intermédiaires tandis que les essais aux températures supérieures à 1000 °C, ont été réalisés sur d'autres machines adaptées aux hautes et très hautes températures. Pour la réalisation de cette étude, quatre machines ont été remises en état de fonctionnement, grâce à l'usinage de nouveaux mors, l'ajustement des lignes d'amarrage, l'étalonnage des bras de levier, l'étalonnage des moyens de mesure de la déformation, le remplacement de tous les thermocouples, l'étalonnage de la température, l'ajustement des PID voire même éventuellement la reconstruction intégrale de fours (isolant, éléments chauffants, fixation sur le bâti de la machine de déformation…).

3.1. Paramètres des essais de fluage

Les températures des essais ont été définies pour couvrir toute la gamme de températures de service des alliages étudiés. Les contraintes ont été définies de telle sorte que les durées de vie soient, à la fois, suffisamment longues pour que le stade de fluage secondaire soit assez développé pour être analysable et suffisamment courtes pour avoir le temps de réaliser un nombre d'essais important. De plus, les températures et contraintes des essais ont été établies en concordance avec des essais internes de Safran pour comparaison et validation.

On peut raisonnablement considérer que trois essais de fluage sont nécessaires et suffisants pour s'assurer de la reproductibilité d'un essai à une température et une contrainte données. Cependant, au vu du nombre d'essais planifiés, de la disponibilité machine et de l'approvisionnement matière, un seul essai de fluage par alliage, température et contrainte a pu être réalisé. Pour assurer un maximum de reproductibilité en termes de réalisation expérimentale, entre les différents essais : les barreaux d'un même alliage sont issus de la même grappe ; ils sont traités dans les mêmes fours ; les éprouvettes sont usinées puis rectifiées dans les mêmes ateliers ; elles sont polies de manière identique et chaque machine de fluage - correspondant chacune à l'une des températures d'essai retenues - dispose de lignes d'amarrage et de mors dédiées afin de garantir la même position de chacune des éprouvettes dans le four. En revanche, certains essais ont été doublés voire triplés lorsqu'apparaît un doute sur la validité de l'essai suite à l'observation d'un décrochage dans la courbe de fluage, d'un faciès de rupture anormal ou à la mesure d'une durée de vie anormale par rapport à celles constatées au cours des essais internes de Safran.

3.1.1. Températures et contraintes

Les paramètres (températures et contraintes) des essais de fluage sont présentés dans le Tableau 2.2. Les niveaux de contraintes intermédiaires (en gras dans le tableau) correspondent aux premiers essais réalisés et seront appelées « contrainte de référence » par la suite. Le deuxième niveau de contrainte a été défini en fonction de la durée des essais associés à ces premiers essais : si la durée de vie correspondant à la première contrainte testée était suffisamment longue (300 - 400 heures), la contrainte pour le deuxième essai a été augmentée

et inversement. Le manque de temps résultant de la durée des essais de fluage ou, pour certains alliages, le nombre insuffisant d'éprouvettes disponibles ont empêché de réaliser pour tous les alliages l'intégralité de la matrice d'essai.

Tableau 2.2 – Paramètres des essais de fluage (les contraintes en gras sont celles testées en premier lors de cette étude et servent de référence)

Température (°C)	**Contrainte (MPa)**		
760	**800**		
950	350	**390**	430
1050	140	**160**	210
1150	70	**90**	110

3.1.2. Essais de fluage interrompus

Des essais de fluage interrompus ont été réalisés aux contraintes intermédiaires de la matrice des essais à rupture (contraintes de référence en gras dans le Tableau 2.2) afin d'analyser les différentes évolutions microstructurales (microstructures γ/γ' et microstructures de dislocations) se produisant au cours du fluage. Ces interruptions ont été définies par rapport aux essais à rupture menés auparavant. De manière générale, des essais ont été interrompus, soit au passage du stade primaire au stade secondaire, soit à une déformation correspondant aux trois quarts de la déformation cumulée, en termes de temps, pendant le stade secondaire dans les essais à rupture (afin d'éviter le risque d'un passage prématuré en stade tertiaire). Chaque interruption a été définie à une même valeur de déformation (lorsque cela était possible en fonction de l'amplitude des différents stades pour chaque alliage à chaque température). Le but est ici de pouvoir comparer les microstructures de dislocation (densité et agencement) pour une même déformation et un même stade de fluage.

Les courbes des essais de fluage à rupture et interrompus de chaque alliage à une même température et une même contrainte ont systématiquement été comparées pour s'assurer de la reproductibilité de l'essai et de la similarité du comportement (même mécanisme de déformation associé). Un exemple est donné sur la Figure 2.1, où les deux essais présentent des courbes de déformation (et de vitesse de déformation) en fonction du temps similaires. Les courbes issues des essais à hautes températures (système de mesure de déformation laser) présentent beaucoup de bruit qu'il est parfois difficile de traiter. Pour cela, un lissage de ces courbes est opéré avec le logiciel Origin®. Ce lissage n'étant parfois pas suffisant, en particulier pour les courbes dérivées (donnant la vitesse de déformation), un « fit » polynomial est utilisé pour se rendre compte plus aisément de la vitesse de déformation pendant le fluage secondaire. Les courbes restent irrégulières (non monotone) et bruitées mais c'est le meilleur compromis trouvé entre la perte d'information, les imprécisions et le bruit dans le signal mesuré.

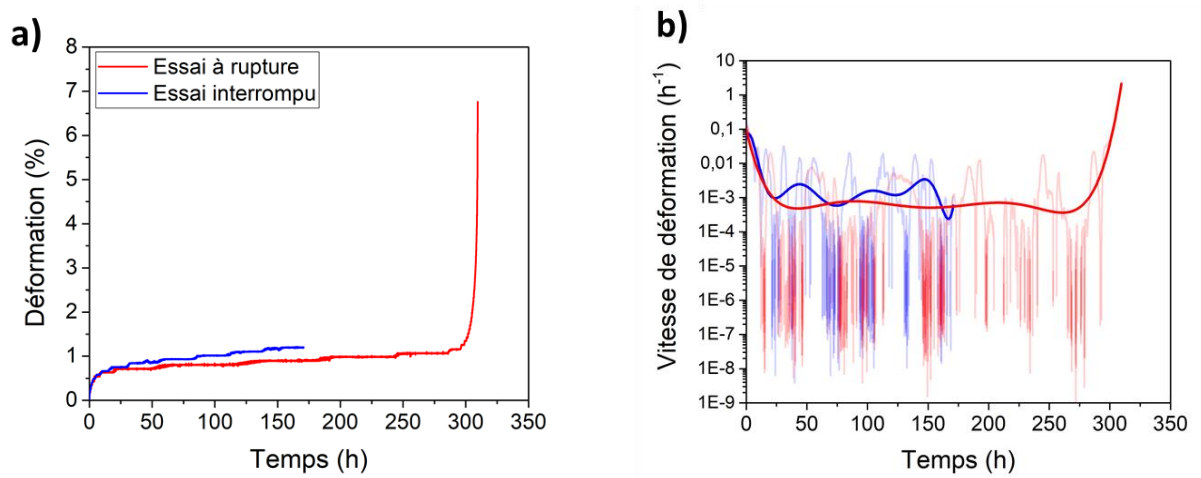


Figure 2.1 – Comparaison d'un essai de fluage (CMSX-4 à 1150 °C et 90 MPa) à rupture (courbe rouge) et interrompu (courbe bleu) : (a) Courbes déformation en fonction du temps ; (b) vitesse de déformation en fonction du temps avec un fit polynomial en gras (les données brutes sont en trait fin)

3.2. Caractéristiques générales des machines

3.2.1. Essais aux températures inférieures à 1000 °C

Machine d'essai mécanique :

La Figure 2.2 présente une photo du type de machine d'essai utilisé. Cette machine d'essai Adamel® comporte un bras de levier de rapport environ égal à 15 avec une mise en charge progressive à l'aide d'un vérin hydraulique. La charge est assurée par des « poids morts » suspendus au bras de levier. Un étalonnage des bras de levier, avant la campagne d'essais, a été effectué à l'aide d'une cellule de force sur les différentes machines (le détail de chacune des machines d'essais et leurs différentes caractéristiques sont précisés en annexe).

Le banc d'essai est équipé d'un four à trois zones indépendantes. Les températures ont été calibrées avant la campagne d'essais et ont été vérifiées à intervalle de temps régulier (environ 1 fois par mois) sans observation de dérive. Cette calibration est effectuée à l'aide de trois thermocouples de type S, insérés dans une éprouvette de fluage cylindrique percée en haut, milieu et bas de la zone utile jusqu'en cœur d'éprouvette. La géométrie de l'éprouvette utilisée pour la calibration en température est identique à la géométrie des éprouvettes de fluage testées dans cette étude. La température de consigne, les paramètres PID du régulateur de température et la puissance injectée dans chacune des zones du four sont ajustés afin d'obtenir la température de consigne au centre de la zone utile avec un gradient entre le haut et le bas inférieur à 1 °C.

La mesure de déformation s'effectue grâce à un capteur de déplacement de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer) relié par des cannes insérées dans les têtes des éprouvettes de fluage. Les données du capteur de déplacement ainsi que la température du four sont envoyées sur une carte d'acquisition National Instrument®. Les données sont alors collectées et un programme LabVIEW qui permet un tracé en temps réel de l'allongement de l'éprouvette en fonction du temps.

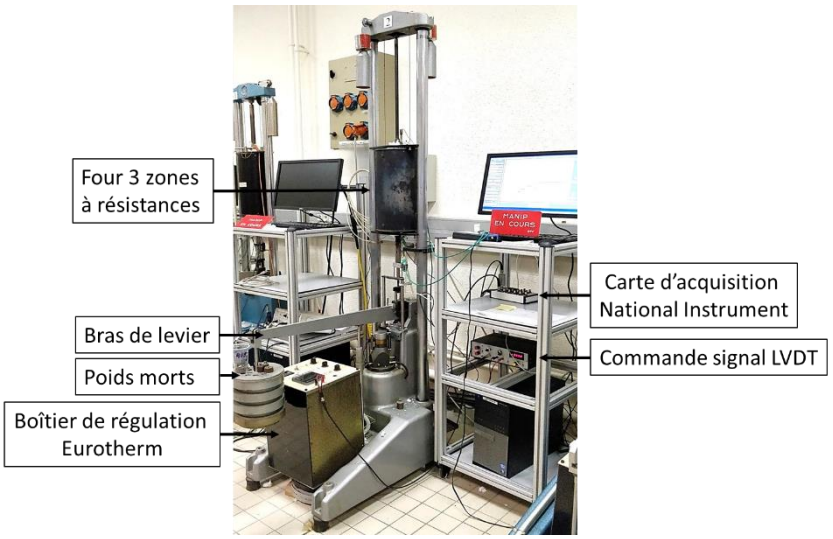


Figure 2.2 – Photographie d'une des machines de fluage utilisées pour les essais aux températures inférieures à 1000 °C

Mise en place de l'essai :

Avant de visser les éprouvettes, les filets des mors et de l'éprouvette sont enduits d'oxyde de chrome (III), Cr_2O_3, dispersé dans de l'eau distillée (afin d'obtenir un fluide visqueux sans agglomérats) pour faciliter le démontage des éprouvettes après essai. Cette solution anti-grippage reste la plus efficace parmi toutes celles testées (spray à base de particules de céramiques ou de carbone, graisse à base de molybdène…).

Les éprouvettes sont vissées dans les mors en ne laissant de sorti de chaque mors que le dernier filet des têtes d'éprouvettes afin de laisser une prise pour le démontage de celle-ci. L'éprouvette est ensuite amenée à la température d'essai, ce qui prend entre 30 minutes et 1 heure en fonction du four de la machine d'essai. On s'assure ensuite de l'homogénéité et de la stabilité de la température pendant 30 minutes lorsque la température de consigne est atteinte. La charge est établie en fonction du bras de levier, du diamètre de l'éprouvette et de la contrainte à appliquer. Les poids de chargement sont pesés à la balance de précision. La ligne est alors tendue et les poids de chargement installés. Le vérin hydraulique est alors relâché afin de transmettre de manière progressive la charge sur l'éprouvette.

La mesure de la valeur initiale du LVDT s'effectue avant la mise en charge, les courbes brutes obtenues comprennent l'élasticité du système, la mise en charge et la déformation plastique de l'éprouvette. Cependant lorsque le vérin a intégralement transmis la charge, la valeur de déplacement donnée par le LVDT est relevée afin de ne tracer que la partie correspondant à la déformation plastique sur les courbes de fluage.

Arrêt de l'essai :

Lorsque la rupture survient, le bras de levier déclenche l'arrêt automatique du four. Le refroidissement de l'éprouvette est contrôlé par l'inertie du four. Cependant, lors des essais interrompus, nous devons procéder à un refroidissement rapide de l'éprouvette pour éviter toute évolution de la microstructure (phases et dislocations). Pour cela, la puissance du four est coupée et le four est rapidement soulevé pour dégager l'éprouvette. La charge est enlevée tout en projetant de l'air comprimé sur l'éprouvette pour la refroidir le plus rapidement possible (> 500 °C/min).

3.2.2. Essais aux températures supérieures à 1000 °C

Machine d'essai :

La Figure 2.3 présente une photo du type de machine d'essai utilisé. Ce banc d'essai Adamel® est relativement similaire à ceux présentés précédemment avec un système à force constante à l'aide de « poids morts », d'un bras de levier environ égal à 20 et d'un vérin assurant une mise en charge progressive. La particularité de ces bancs est les fours qui possèdent des résistances en aiguilles (8 éléments chauffants par four) pouvant atteindre 1300 °C très rapidement.

L'étalonnage du bras de levier et de la température est similaire aux bancs précédents. Cependant trois thermocouples de type S ont été ajoutés afin de contrôler la température en trois points de l'éprouvette en cours d'essai (le thermocouple situé au milieu sert aussi à la régulation). Les éléments chauffants des fours montés sur ces machines étant plus sensibles (variation de courant, oxydation…) et fragiles, il était nécessaire de s'assurer de l'homogénéité de la température tout au long de l'essai. Ces trois thermocouples sont placés au plus près de l'éprouvette, sans la toucher ni gêner la mesure de la déformation. Le gradient thermique entre le haut et le bas de l'éprouvette est de l'ordre de 2 °C. Les éléments chauffants sont régulièrement remplacés lorsque les connexions électriques commencent à s'oxyder pour éviter toute défaillance pendant un essai. Les anciens éléments chauffants peuvent alors être régénérés par un dépôt de laque d'argent sur les contacts électriques endommagés.

Etant donné l'encombrement de ces fours (éléments chauffants et multicouches isolantes), l'utilisation du précédent système de mesure de déformation par LVDT n'était pas envisageable. Un système de mesure par extensomètre laser a été utilisé (Figure 2.4). Des fenêtres ont été percées de part et autre du four afin de laisser passer le faisceau laser (émetteur et récepteur de chaque côté du four). Un bâti a été construit afin de régler précisément la position du laser et du récepteur, le tout solidaire au four. Là encore, le signal du laser récupéré par le récepteur est transmis à une carte d'acquisition et l'allongement est alors tracé en fonction du temps grâce au programme LabVIEW.

Des mors en CMSX-4 ont été réalisés pour les essais à 1050 °C, tandis que des mors fendus, en AM1, ont été utilisés pour les essais à 1150 °C. Les mors fendus permettent de facilement récupérer l'éprouvette après l'essai en écartant les deux parties du mors. Si la charge appliquée est relativement faible (comme c'est le cas pour les essais à 1150 °C, pour lesquels la contrainte appliquée est de l'ordre de 100 MPa), le mors fendu ne s'ouvre pas sous la contrainte et les têtes de l'éprouvettes restent vissées dans les mors. L'avantage des mors en CMSX-4 et en AM1 réside dans un coefficient de dilatation similaire à celui des éprouvettes testées. Le soudage et le grippage des pas de vis entre le mors et l'éprouvette sont alors limités.

La mise en place de l'essai est identique à celle décrite précédemment à l'exception du temps de montée en température, plus court pour ces essais à hautes températures et avec une stabilisation de la température plus rapide, pour un temps total de l'ordre de 30 minutes. Cela permet aussi de limiter l'évolution de la microstructure γ/γ' avant la mise en charge.

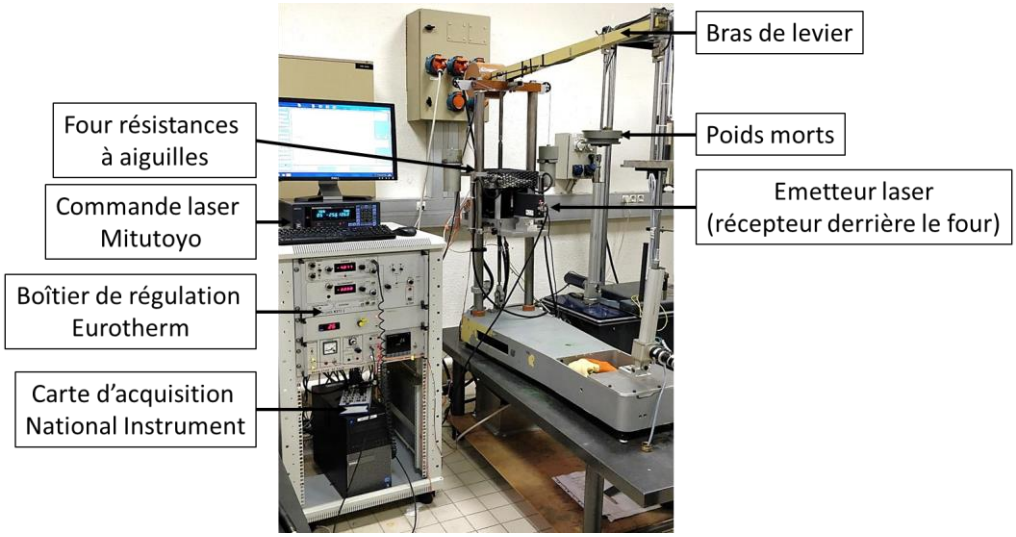


Figure 2.3 – Photographie d'une des machines de fluage utilisées pour les essais aux températures supérieures à 1000 °C

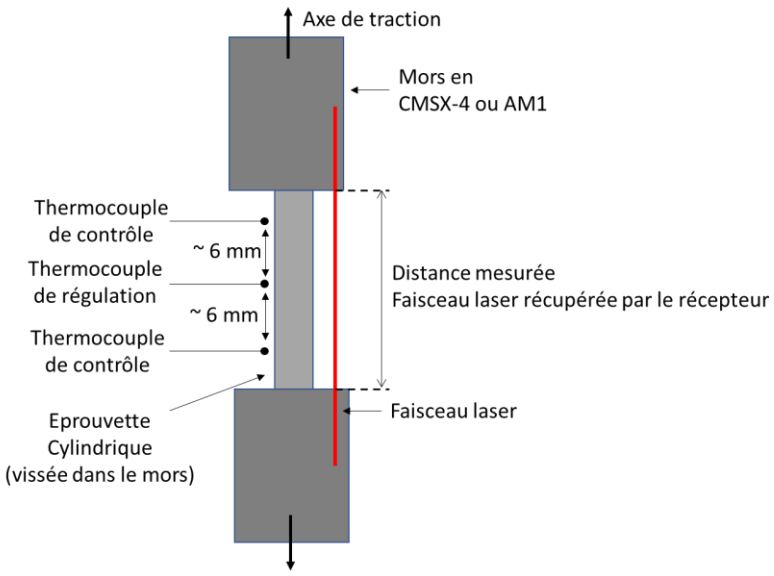


Figure 2.4 – Schéma du montage de l'éprouvette dans les fours hautes températures avec les thermocouples et le système laser de mesure de la déformation

3.3. Eprouvettes utilisées

Les éprouvettes utilisées pour tous les essais de fluage sont des éprouvettes cylindriques de diamètre utile 3 mm, de longueur totale 48 mm et de longueur utile 22,5 mm (Figure 2.5). Un fraisage est prévu dans chaque tête d'éprouvette pour permettre le logement des butées des cannes de rappel entre lesquelles est placé le LVDT pour la mesure de l'allongement pour les essais aux températures inférieures à 1000 °C. Cette géométrie d'éprouvette est adaptée aux machines d'essais du laboratoire et présente la particularité d'avoir une zone utile cylindrique de 3 mm de diamètre, ce qui correspond au diamètre des lames minces à réaliser pour l'étude en microscopie électronique en transmission.

Les éprouvettes proviennent de différents barreaux (2 à 3 éprouvettes sont tirées par barreau en fonction de sa longueur initiale) et tous les barreaux d'un même alliage proviennent d'une même grappe de fonderie (issue du procédé de fonderie à cire perdue). Ceci explique les

variations de désorientation par rapport à la direction de croissance [001] et donc la nécessité de déterminer précisément l'orientation de chaque barreau/éprouvette par la méthode de Laue. Le détail de la mesure est présenté ci-dessous.

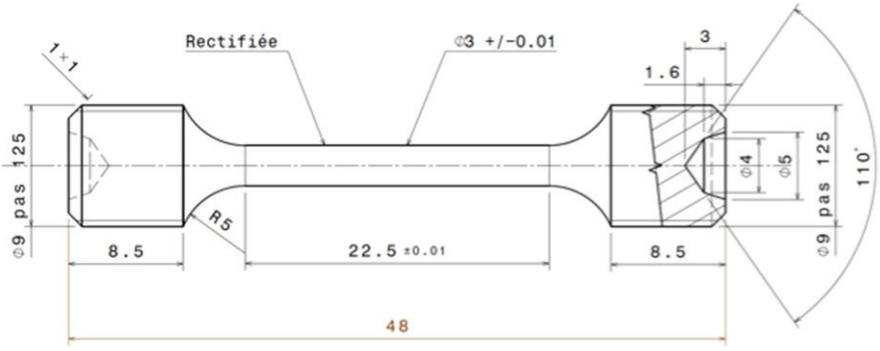


Figure 2.5 – Plan des éprouvettes de fluage cylindriques utilisées (unités en mm)

3.3.1. Désorientation des barreaux et éprouvettes de fluage

La désorientation par rapport à l'axe [001] des barreaux de superalliages reçus a été déterminée par la méthode de Laue. Un cliché de diffraction est produit sur un capteur sensible aux RX (film sensible ou capteur CCD plan) par diffraction d'un rayonnement X polychromatique incident par le monocristal. L'indexation de ce cliché de diffraction et la corrélation entre les positions relatives du plan du cliché et du barreau monocristallin permet de déterminer précisément l'orientation cristallographique de celui-ci en fonction de ses caractéristiques géométriques, de son axe de symétrie cylindrique [11]. Dans le cas de cette étude, c'est une méthode de Laue « en réflexion » qui est utilisée (méthode plus proche de la méthode de Laue en « retour » que de la méthode de Laue « en transmission »), particulièrement bien adaptée pour les pièces massives type aubes de turbine [12]. L'appareillage utilisé permet une indexation automatique du cliché ainsi que la conversion directe de cette indexation en données précisant l'orientation cristallographique du barreau monocristallin.

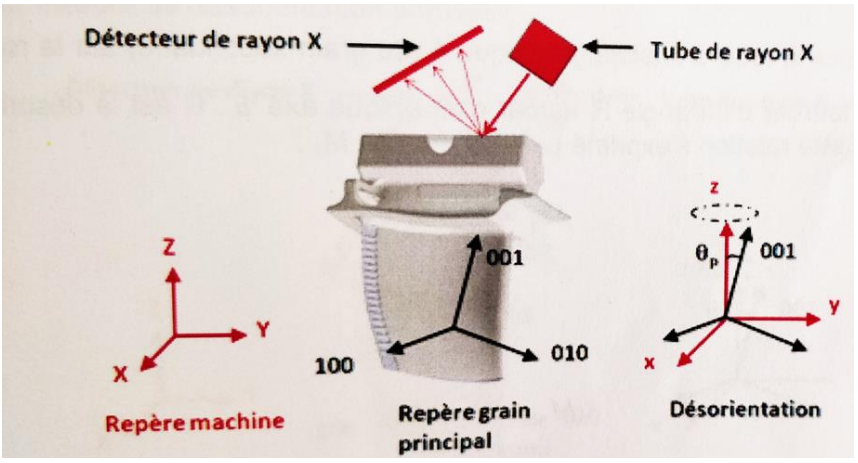


Figure 2.6 - Schéma simplifié de la géométrie de tir pour la mesure de la désorientation par rapport à l'axe primaire d'une pièce monocristalline par la méthode de Laue en réflexion [12]

La désorientation de l'axe des barreaux par rapport à l'axe [001] est primordiale notamment pour le fluage à basse température. Les mesures ont été effectuées à Safran Gennevilliers

directement sur les barreaux et/ou sur la tête des éprouvettes de fluage après essai. Les barreaux et éprouvettes réceptionnés ont tous une désorientation de leur axe par rapport à une direction cristallographique <001> inférieure à 10°. Cette désorientation est indiquée pour les essais à basse température dans les chapitres suivants.

3.3.2. Préparation des éprouvettes

Par soucis de logistique, l'usinage des éprouvettes de fluage est réalisé après la séquence complète de traitements thermiques. Cet ordre permet aussi d'obtenir la microstructure voulue car un traitement thermique après usinage pourrait provoquer une modification de la microstructure en surface par les contraintes internes générées au cours de l'usinage. Cela engendrerait des modifications de dimensions (polissage « important » nécessaire) et des modifications de l'état de surface de l'éprouvette. Elles sont usinées dans l'atelier du Centre des Matériaux – MINES ParisTech par tournage à partir des barreaux fournis par PFX - Safran Tech. La rectification de surface a été sous-traitée à une entreprise extérieure.

Les éprouvettes, une fois usinées et rectifiées, sont polies « miroir » pour éviter tous défauts de surface pouvant provoquer un amorçage de fissure et une rupture prématurée et ce qui engendrerait une diminution du temps à rupture. Le polissage est réalisé de manière automatique par des meules cylindriques sur tout le fût de l'éprouvette. Chaque passe dure 20 minutes depuis une granulométrie de meule d'une centaine de microns jusqu'à une granulométrie de 1 µm (6 meules successives). L'éprouvette est ensuite rincée dans un bain d'éthanol aux ultrasons pour supprimer toute pollution résiduelle du polissage.

L'éprouvette une fois polie et nettoyée est observée au microscope optique pour s'assurer de la conformité du polissage : aucun défaut de surface ni rayure. Le diamètre est ensuite mesuré précisément à l'aide d'un extensomètre laser afin de définir la bonne masse à appliquer au bras de levier pour obtenir la contrainte nominale de l'essai de fluage à réaliser.

4. Observations et caractérisations avant et après fluage

Après les essais de fluage, les éprouvettes subissent systématiquement la même procédure d'analyse. Elle est décrite ci-dessous et est similaire aux caractérisations effectuées avant fluage :

- analyse des deux fûts de l'éprouvette et du faciès de rupture au microscope optique (Keyence®) ;
- découpe à la tronçonneuse de précision, suivant la Figure 2.7, une seule des deux parties de l'éprouvette (l'autre est conservée intacte) ;
- découpe du faciès de rupture et fixation dans une boîte de stockage pour le préserver. Le tronçon compris entre le début de la zone de striction et le faciès de rupture soit, toute la partie strictionnée, est découpée en même temps que le faciès ;
- découpe des échantillons pour les analyses au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB) : 1 coupe pour l'analyse transversale (perpendiculaire à l'axe de sollicitation) et 1 coupe pour l'analyse longitudinale (parallèle à l'axe de sollicitation) ;
- découpe d'un tronçon de plusieurs millimètres pour les futures découpes de lames minces pour les observations aux microscopes électroniques en transmission (MET) dans un plan (001) ;
- découpe (optionnelle) par électroérosion d'une carotte perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette pour des analyses MET dans un plan (100) ;

- découpe d'une tranche dans la tête de l'éprouvette pour la vérification de la microstructure initiale (pour les essais à 760 °C).

Avec cette procédure, les analyses sont toutes réalisées dans des zones géométriquement analogues, c'est-à-dire à des distances similaires du faciès de rupture (Figure 2.7). La deuxième partie de l'éprouvette est, quant à elle, utilisée pour des mesures de désorientation du monocristal ou des découpes longitudinales sur toute la demi-longueur de l'éprouvette ou encore pour des analyses approfondies du fût de l'éprouvette. Pour les éprouvettes issues d'essais interrompus, l'éprouvette est coupée à mi-longueur et la procédure est identique.

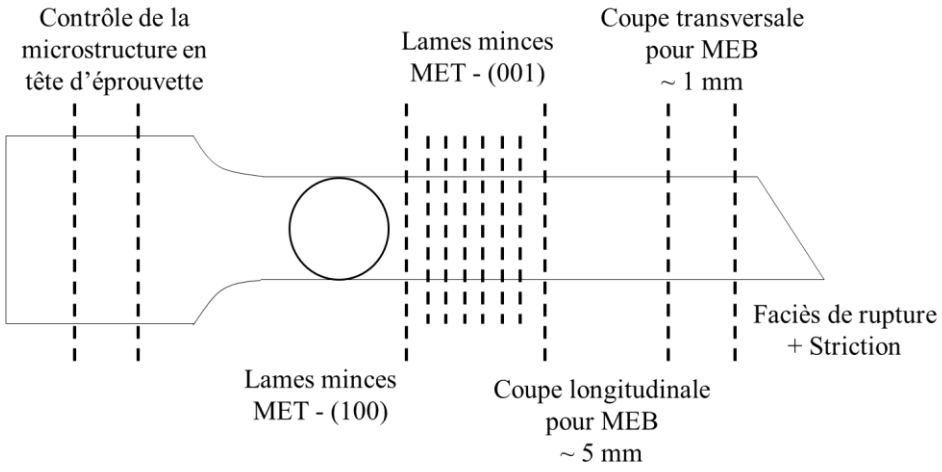


Figure 2.7 – Schéma de découpe des éprouvettes de fluage pour les différentes analyses microstructurales menées

Les procédures d'analyses détaillées ci-dessous s'appliquent à la fois aux analyses effectuées avant et après fluage. Avant fluage, les analyses sont réalisées sur un tronçon de barreau, et après fluage, sur l'éprouvette comme indiqué sur la Figure 2.7. Le résultat des analyses des alliages dans leur état de réception et après traitement thermique complet est développé dans le chapitre 3.

4.1. Analyses en microscopie optique, en microscopie électronique à balayage et par micro-sonde de Castaing

La préparation des échantillons pour le MO et le MEB est identique. L'échantillon, une fois découpé, est enrobé à chaud dans une résine conductrice. Il est poli à l'aide de disques revêtus de carbure de silicium, du grade P600 à P4000 puis poli « miroir » à l'aide de draps enduits de pâte diamantée de granulométrie 3 puis 1 µm. Pour les coupes longitudinales extraites des éprouvettes de fluage, le tronçon est poli parallèlement à l'axe de l'éprouvette jusqu'à son plan médian (environ 1,5 mm polis).

L'échantillon est ensuite nettoyé aux ultrasons dans de l'eau et contrôlé au microscope optique. Lorsque l'état de surface est correct, différentes analyses peuvent être menées à ce stade. Celles-ci sont détaillées dans la partie « analyse avant attaque chimique ». L'échantillon peut ensuite être attaqué chimiquement pour révéler sa microstructure. Pour cela une attaque dite négative (dissolution partielle des précipités γ') est réalisée dans l'eau régale (33 % d'acide nitrique concentré et 66 % d'acide chlorhydrique concentré) [13]. La solution est préparée et agitée une dizaine de minutes avant d'être utilisée. L'échantillon est alors plongé dans la solution (toujours sous agitation) à la température ambiante pendant 5 secondes puis l'attaque est stoppée en plongeant l'échantillon dans de l'eau qui fait simultanément effet de

bain d'arrêt et de bain de rinçage. L'échantillon est replongé dans l'eau régale par période d'une seconde si l'attaque n'est pas jugée suffisamment profonde.

4.1.1. Analyses avant attaque chimique :

Composition chimique globale des alliages :

La technique utilisée pour mesurer la composition chimique globale des alliages étudiés est l'analyse par micro-sonde de Castaing ou EPMA (Electron Probe MicroAnalysis). Ces mesures ont uniquement été réalisées sur des faces de tronçons de barreaux massifs après traitement thermique complet ne nécessitant pas d'enrobage. La tension et le courant utilisés sont de 15 keV et 75 nA. Des grilles de pointés couvrant une zone de 500 µm² avec des points de mesure espacés de 30 µm chacun ont été réalisés. Les analyses relatives à trois grilles de pointés par alliage ont été effectuées sur la surface de l'échantillon pour déterminer la composition chimique moyenne. Les différentes raies d'émission X et la nature des échantillons utilisés comme étalons pour la quantification des spectres d'analyse X sont précisées en annexe.

Analyse en microscopie optique - détermination de la fraction surfacique de pores :

Lorsque l'état de surface est correct, des images au microscope optique LEICA sont réalisées au grandissement le plus faible accessible avec cet appareillage : ×5. Le microscope utilisé permet de cartographier toute la surface de l'échantillon (pastille de 14 à 20 mm de diamètre en fonction du diamètre du barreau). Les images ainsi obtenues nous permettent de quantifier le taux de pores débouchant sur la surface de la pastille à l'aide du logiciel ImageJ® et d'un seuillage en fonction du niveau de gris (voir exemple avec la Figure 2.8). Le critère de seuillage est variable en fonction des paramètres contraste/brillance utilisés sur le microscope. La fraction surfacique de pores est déterminée sur plusieurs coupes. La surface recouverte peut atteindre jusqu'à 500 mm² avec une résolution de la taille du plus petit pore détectable de l'ordre de 3 microns.

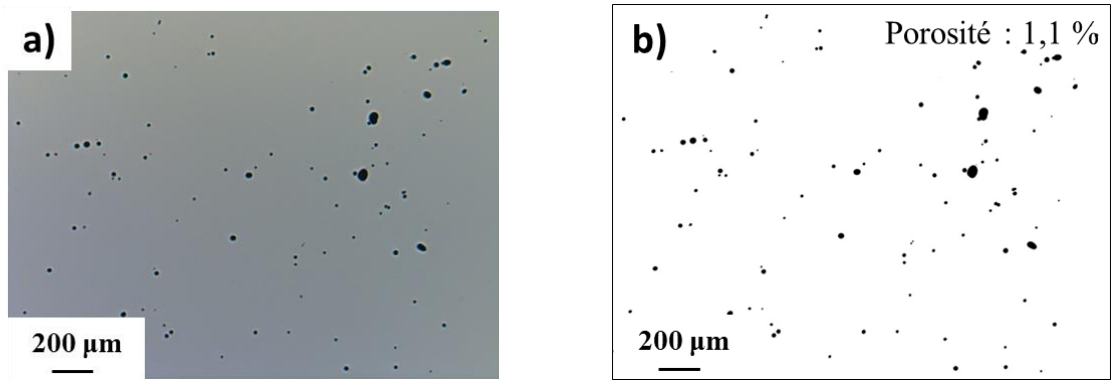


Figure 2.8 – Quantification de la fraction surfacique de pores avec un seuillage par niveaux de gris grâce au logiciel ImageJ® : (a) image obtenue par microscopie optique ; (b) image après seuillage

Analyses de compositions chimiques locales - détermination des ségrégations :

Pour les analyses de composition chimique en MEB/EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), en particulier entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques, un « pont » de laque d'argent est déposé sur le plot d'enrobage entre l'échantillon et la platine du microscope pour supprimer tout effet de charge statique sur l'échantillon. L'analyse de composition chimique est effectuée sur un MEB FEG FEI Nova NanoSEM 450 équipé d'un

détecteur EDX Bruker®. Ces analyses sont effectuées uniquement sur les échantillons avant fluage après traitement thermique complet. Le contraste produit par les électrons rétrodiffusés du fait de la différence de composition chimique entre les dendrites et les espaces interdendritiques nous permet de visualiser la ségrégation développée au cours de la solidification et de tracer des profils de composition le long de ces différentes zones (Figure 2.9). La tension d'accélération utilisée est de 20 kV. Trois profils de composition sont réalisés pour un même échantillon afin de déterminer la répartition des différents éléments d'alliage entre les cœurs de dendrite et les espaces interdendritique. Le coefficient de partage noté $k_i^{D/ED}$ est défini comme suit (Eq. 2.1) [14], [15] :

$$k_i^{D/ED} = C_i^{Coeur\ de\ Dendrite} / C_i^{Espace\ interDendritique} \qquad Eq.\ 2.1$$

où $C_i^{Coeur\ de\ Dendrite} = C_i^{D}$ et $C_i^{Espace\ interDendritique} = C_i^{ED}$ représentent les concentrations atomiques de l'élément i dans un cœur et dans un espace interdendritique. Un coefficient de partage supérieur à 1 suggère que l'élément ségrége dans le cœur des dendrites et un coefficient de partage inférieur à 1 suggère que l'élément ségrége dans les espaces interdendritiques.

Comme visible sur la Figure 2.9 (b), la variation de la teneur en Re, par exemple, varie fortement. Cette variation est due à la microstructure γ/γ' sous-jacente (qui n'est pas visible à cette échelle). Cependant, un fit par une fonction polynomiale sous Origin (polynome d'ordre 6) est possible pour mieux se rendre compte de la variation globale de la concentration de chaque élément d'alliage en fonction de la zone considérée. Le choix d'un fit par une telle fonction permet une meilleure reproductibilité entre les différents profils et se rapproche d'une courbe à moyenne. Les concentrations en chaque élément dans les différentes zones sont relevées au maximum de la courbe fitée (courbe rouge sur la Figure 2.9 (b)). Cette méthode permet de mieux comparer les alliages entre eux et permet de s'affranchir des maxima et minima locaux qui sont dépendants du pas de mesure et de la microstructure γ/γ'. De plus, cette méthode permet de vérifier les distances entre cœurs de dendrites (distance entre bras primaires de dendrites, DAS).

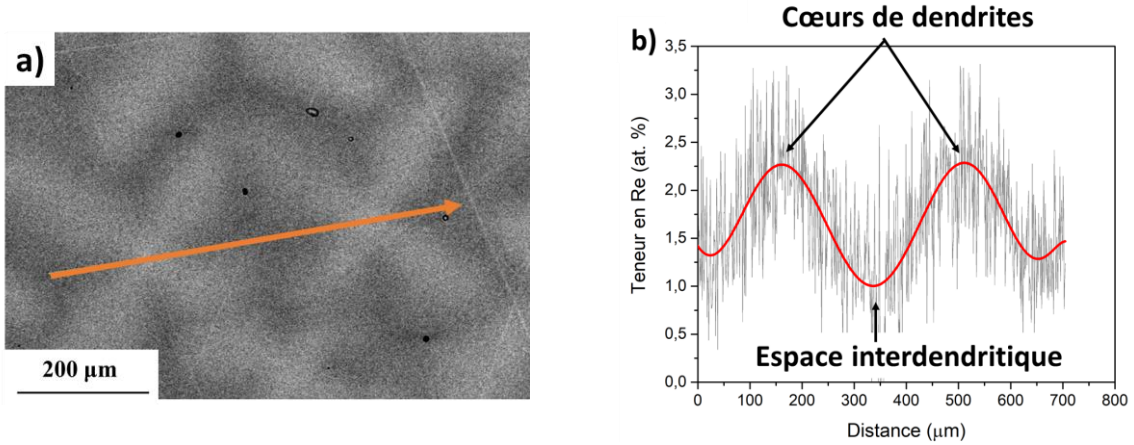


Figure 2.9 – Exemple de profil EDX réalisé en MEB/BSE pour la détermination du coefficient de partage entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques : (a) image du profil ; (b) profil de l'élément Re obtenu avec un fil polynomiale (courbe rouge)

4.1.2. Analyses après attaque chimique :

Fraction surfacique des agrégats eutectiques γ/γ' et DAS :

L'échantillon, une fois attaqué est observé en MO (LEICA) en suivant la même procédure que pour la détermination des fractions surfaciques de pores mais cette fois, ce sont les agrégats eutectiques qui sont identifiés et dont la fraction surfacique est quantifiée par analyse d'image (voir exemple avec la Figure 2.10). Là encore, toute la surface de l'échantillon est imagée et la fraction surfacique d'agrégats eutectiques quantifiée sur plusieurs sections.

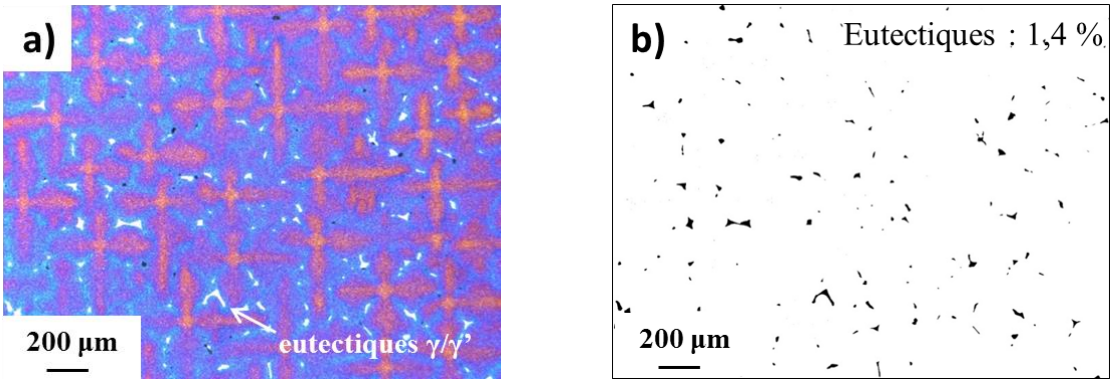


Figure 2.10 – Quantification de la fraction surfacique d'agrégats eutectiques γ/γ' avec un seuillage par niveaux de gris grâce au logiciel ImageJ® : (a) image brute au microscope optique ; (b) image seuillée

L'attaque chimique permet de révéler les dendrites, la DAS (la distance entre deux cœurs de dendrites, soit la distance entre deux bras primaires de dendrite) peut alors être déterminée par analyse d'images.

Analyse de la microstructure γ/γ' :

L'analyse de la microstructure γ/γ' est ensuite réalisée dans un MEB FEG Zeiss Sigma 300 avec une tension d'accélération de 7 kV. Les images sont toutes réalisées à un grossissement de ×5 000 pour accéder à un nombre de précipités suffisant pour la détermination des fractions volumiques de phases et un grossissement de ×10 000 pour la mesure de la taille des précipités et des couloirs de matrice. Sous l'effet de l'attaque chimique, les précipités γ' apparaissent en noir et la matrice γ en claire (Figure 2.11). Des séries d'images de la microstructure γ/γ' sont réalisées systématiquement à la fois dans les cœurs de dendrites et dans les zones interdendritiques afin de pouvoir déterminer, par analyse d'image, la taille et la fraction volumique de ces précipités γ'. D'autres singularités métallurgiques sont également imagées (pores, agrégats eutectiques, carbures…). L'analyse de la taille des précipités γ' est réalisée à l'aide d'un logiciel interne à Safran qui identifie automatiquement les précipités (Figure 2.11 (a)). Les 3 % plus gros et plus petits précipités sont exclus des données analysées afin de ne pas prendre en compte des précipités coalescés, des précipités tertiaires ou des canaux de matrice horizontaux. Un histogramme de tous les précipités peut être établi et ajusté par une loi normale par le logiciel Origin® et ainsi obtenir la taille moyenne et modale des précipités. Une loi normale est utilisée afin de décrire au mieux la distribution de la taille de ces précipités. Dans certain cas, un fit par une loi log-normale se rapproche plus de la distrubution (Figure 2.11 (b)) mais pour des soucis de comparaison, une même loi normale pour tous les alliages est utilisée. Cinq images par zone (dendrite et espace interdendritiques), choisies aléatoirement dans différentes zones de l'échantillon sont analysées.

A noter que le logiciel d'analyse d'image de Safran n'est utilisé que pour les microstructures où les précipités γ' gardent une forme cubique, les microstructures en radeaux sont analysées à l'aide d'un autre programme.

Les fractions surfaciques de précipités γ' (de forme cubique ou en radeaux) sont obtenues par binarisation de l'image grâce au logiciel ImageJ® puis par comptage du nombre de pixels noirs par rapport au nombre total de pixels de l'image. Nous pouvons remonter à la fraction volumique de précipités γ' par la relation suivante : $fv_{\gamma'} = (fs_{\gamma'})^{(3/2)}$, avec $fv_{\gamma'}$ la fraction volumique et $fs_{\gamma'}$ la fraction surfacique des précipités γ' lorsque ceux-ci sont de forme cubique [13], [16].

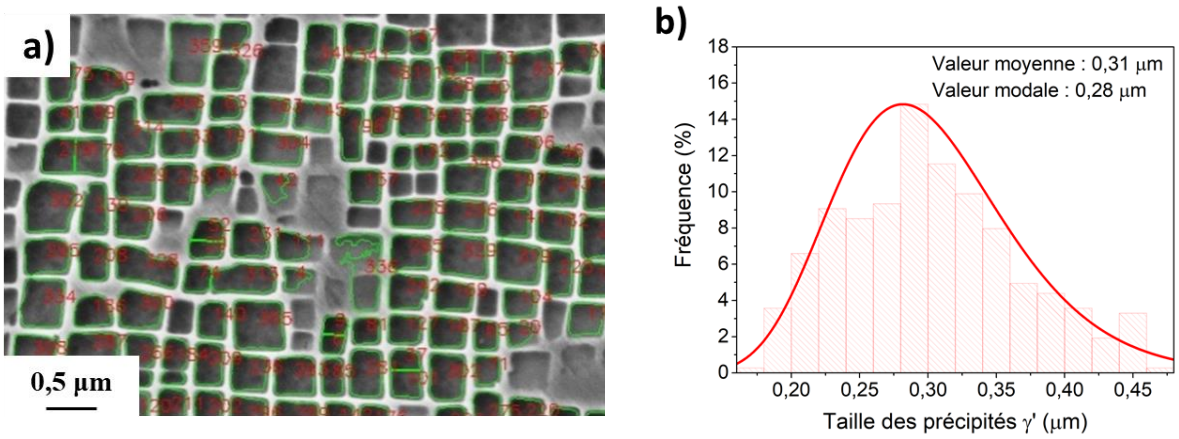


Figure 2.11 – (a) Quantification de la taille des précipités γ' par analyse d'image ; (b) distribution associée et loi log-normale identifiée sur cette population

Analyse des microstructures en radeaux :

Pour analyser la microstructure en radeaux lorsque celle-ci s'est développée à la suite des essais de fluage en température, un logiciel interne au Centre des Matériaux a été développé sous MatLab®. Il consiste à binariser automatiquement l'image des radeaux et à les squelettiser puis segmenter (voir exemple avec la Figure 2.12 (a)). Il en ressort une fraction surfacique des phases γ et γ' ainsi que l'épaisseur et la longueur de chaque radeau. Le programme exclu les petits précipités nanométriques (fragments de radeaux ou précipités γ' se formant lors du refroidissement après l'essai de fluage [7]) par un système d'érosion afin de ne garder et de ne quantifier que les « vrais » radeaux caractéristiques de l'état à la température d'essai. Les images ont été réalisées à un grossissement de ×5 000 pour les radeaux les plus fins (après les essais à 950 °C) et à un grossissement de ×3 000 pour les radeaux les plus épais (après les essais à 1050 et 1150 °C). La distribution de l'épaisseur des radeaux amène cette fois encore à utiliser une loi normale (même si une loi log-normale peut mieux ajuster la forme de la distrubtion, Figure 2.12 (b)). De même plusieurs clichés en MEB/SE sont utilisés dans différentes zones lorsque les dendrites sont révélées par l'imagerie en électrons rétrodiffusés.

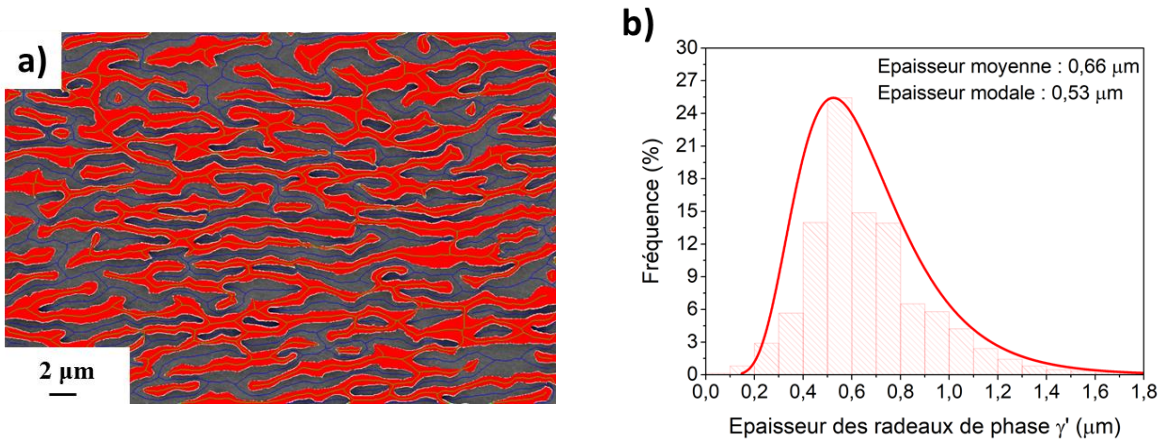


Figure 2.12- (a) Quantification de l'épaisseur des radeaux de phase γ' par analyse d'image ; (b) distribution associée identifiée par une loi log-normale

4.2. Analyses au microscope électronique en transmission

Pour l'observation des microstructures de dislocations en MET et l'analyse de la composition des différentes phases présentes, un cylindre de 3 mm de diamètre orienté parallèle à l'axe (001) du barreau monocristallin est prélevé par carottage par électroérosion ou est directement découpée sur l'éprouvette de fluage (Figure 2.7). Des carottes sont également prélevées perpendiculaires à l'axe de sollicitation par électroérosion. Elles sont ensuite découpées en disques à la micro-tronçonneuse de précision. Chaque lame fait alors une épaisseur de l'ordre de 300 µm. Elle est amincie mécaniquement sur papier abrasif (grade P1200) jusqu'à une épaisseur proche de 100 µm. Celle-ci est ensuite amincie électrolytiquement par un appareillage à double-jet d'un mélange de 45 % de butoxyéthanol-2, 45 % d'acide acétique et 10 % d'acide perchlorique. Cette solution a été préparée en début de l'étude et n'est utilisée que pour la préparation des lames minces des superalliages pour monocristaux. L'amincissement est réalisé à une température comprise entre -10 et -5 °C avec une tension autour de 30 V. La tension est ajustée pour chaque amincissement. Lorsque la lame est percée, celle-ci est nettoyée à l'éthanol et la lame est observée au microscope optique. Si la taille du trou est trop faible, la lame est repassée dans l'amincisseur électrolytique quelques secondes. Le but est ici d'obtenir un trou centré dans la lame avec des zones suffisamment fines au bord de ce trou (d'épaisseurs inférieures à 100 nm) permettant au faisceau d'électrons de traverser l'échantillon.

4.2.1. Analyses des microstructures de dislocations

Les microstructures de dislocations sont étudiées sur un microscope Tecnaï T30 avec un filament LaB_6 opérant à une tension de 300 kV et équipé d'une caméra Gatan UltraScan® US1000. Le porte échantillon utilisé est de type double tilt (± 45° en α et ± 30 ° en β, Figure 2.13).

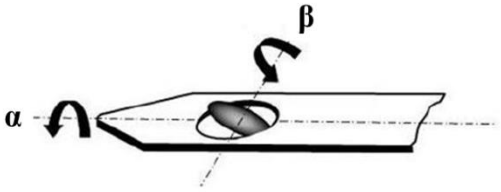


Figure 2.13 – Représentation du porte échantillon double tilt utilisé [17], [18]

Afin de réaliser l'analyse des microstructures de dislocation après fluage, les images MET sont réalisées en contraste de diffraction. La procédure pour imager ces microstructures est rapidement présentée sur la Figure 2.14 et explicitée ci-dessous.

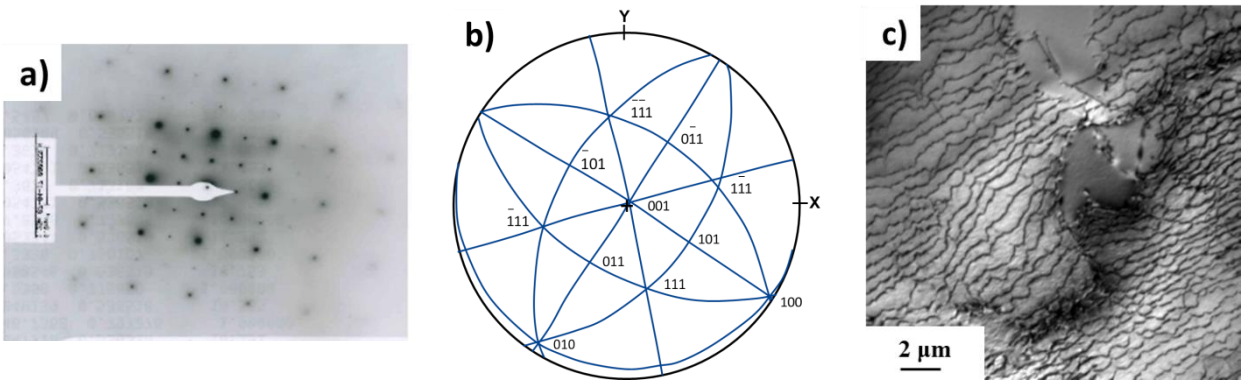


Figure 2.14 – Procédure utilisée pour imager les réseaux de dislocations : (a) cliché de diffraction d'un axe de zone (ici <001>) ; (b) construction de la projection stéréographique du cristal à partir des clichés de diffraction ; (c) image MET en champ clair du réseau de dislocations pour un g_{hkl} de type <111> (inclinaison déterminée grâce à la projection stéréographique du cristal)

En s'aidant des lignes de Kikuchi, en particulier en cherchant à faire apparaître les croisements de lignes intenses les plus « denses », la lame mince est inclinée de manière à aligner le faisceau d'électron avec des axes de zones de bas indices du réseau de Bravais du monocristal. Dans ces conditions d'inclinaison de l'échantillon, le cliché de diffraction correspondant présente une densité importante de taches de diffraction et met en évidence certains des éléments de symétries caractéristiques du cristal (Figure 2.14 (a)). Un tel cliché est facilement indexé en prenant en compte les symétries du cliché, les distances entre taches (ramenées aux distances entre nœuds du réseau réciproques, connaissant la longueur de caméra du MET), ou même simplement en comparant avec les clichés « standard » du réseau cubique à faces centrées (Figure 2.15). La détermination des coordonnées angulaires α et β correspondant à un certain nombre de tels cliché denses et l'indexation de ces clichés permet de reconstruire avec précision une projection stéréographique du cristal, correctement orientée par rapport aux axes de tilt de la platine goniométrique du MET (Figure 2.14 (b)). Cette projection stéréographique permet ensuite de choisir les angles d'inclinaison de l'échantillon pour lesquels le cristal fera diffracter le faisceau incident sur une famille de plans réticulaire particulière (de type {111}, {200}, voire {220} de manière à mettre en contraste « en deux ondes » les lignes de dislocation ou, au contraire, les « éteindre » (Figure 2.14 (c)).

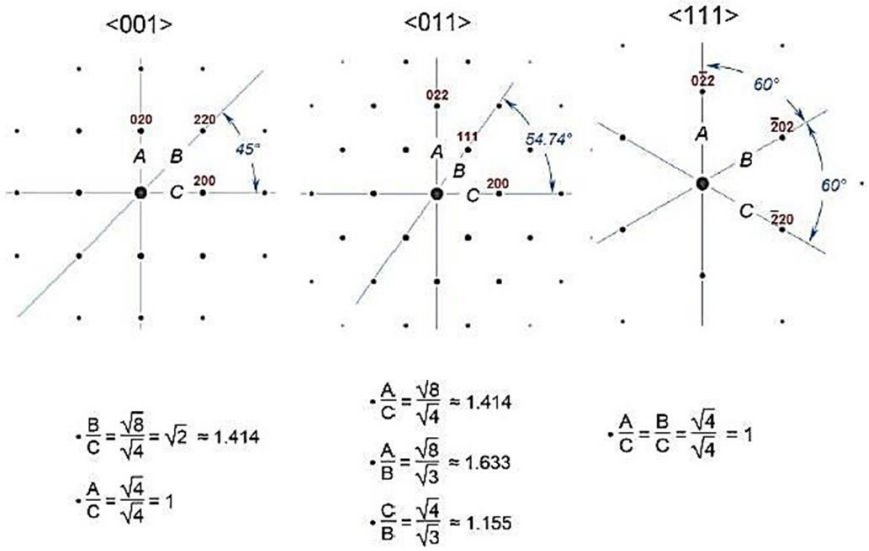


Figure 2.15 – Clichés de diffraction standards correspondant aux axes de zone de bas indices d'un cristal de réseau CFC [17], [18]

Plusieurs zones sont imagées tout autour du trou de la lame mince, quand l'épaisseur de celle -ci le permet, à plusieurs grandissements déterminés (×6 200, ×9 400 et ×15 000). Des images de chaque zone sont réalisées en utilisant les différents vecteurs de diffraction. L'une des difficultés réside dans la nécessité de rester exactement sur la même zone avant et après inclinaison de la lame. Ces images sont réalisées à faible grandissement pour rendre compte de l'agencement des phases γ et γ' et analyser la microstructure de dislocation dans la phase γ et dans la phase γ'. Les clichés ainsi obtenus permettent d'évaluer la densité de dislocation dans cette phase en fonction de l'alliage et des conditions d'essais. Des clichés MET ont aussi été réalisés à plus fort grandissement pour l'analyse plus fine des dislocations en particulier la taille des réseaux de dislocations aux interfaces γ/γ' et la détermination des systèmes de glissement (plans de glissement et vecteurs de Burgers).

La détermination des vecteurs de Burgers **b** passe par l'extinction ou non des dislocations en fonction de g_{hkl}. L'extinction d'une dislocation (ou du moins absence de contraste pour les lignes de dislocations vis) se produit lorsque g.b=0 [17]. Deux g_{hkl} sont donc nécessaires pour déterminer ce vecteur de Burgers. Pour cela tous les axes de zones de type <001>, <011> et <111> sont utilisés pour imager les dislocations dans la phase γ' et le réseau de dislocations dans la phase γ [2], [18]. En particulier, plusieurs g_{hkl} de type <111> (en fonction des limites d'inclinaison de la platine goniométrique du MET) ont été utilisés pour imager le réseau de dislocations et déterminer la distance les séparant. Ces distances sont mesurées manuellement sur une dizaine de clichés dans une direction diffractée donnée. Dans quelques cas, les clichés MET sont réalisés en contraste de diffraction en champ sombre en faisceau faible ("weak beam") afin de mieux révéler certaines lignes dislocations.

4.2.2. Analyse de la composition chimique des phases

Les compositions chimiques de phases γ et γ' sont déterminées par EDX au MET. Le microscope utilisé est un Tecnaï F20ST avec un canon à émission de champ opérant à 200 kV, équipé d'un STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) et d'un détecteur EDX Bruker®. Le porte échantillon utilisé est un double tilt similaire à celui utilisé sur le microscope Tecnaï 30T.

Ce microscope, à vocation plus analytique que le Tecnaï 30T décrit précédemment, permet d'effectuer des analyses de composition chimique. Des profils et pointés en EDX entre la phase γ et la phase γ' sont réalisés pour obtenir la composition de ces deux phases et la comparer entre les différents alliages étudiés (Figure 2.16). L'inclinaison de la lame mince, par rapport au plan perpendiculaire au faisceau d'électrons incident, est ici fixé à 20° afin d'obtenir le maximum de coup arrivant sur le détecteur EDX. Tous les réglages initiaux sont réalisés en champ clair : repérage des différentes zones analysables en fonction de leur épaisseur et réglage de la hauteur. La zone à analyser est ensuite précisément déterminée et imagée en STEM HAADF (High-Angle Annular Dark-Field Imaging) avant de débuter l'acquisition du rayonnement X réémis par la zone irradiée et capté par le détecteur EDX.

Lorsqu'un profil de composition est tracé, les zones d'interfaces entre γ et γ' ne sont pas prises en compte dans la détermination de la composition chimique de chaque phase. En moyenne, cinq profils sont réalisés (en fonction de la dispersion observée), couplés à une dizaine d'analyses ponctuelles dans chacune des deux phases, réparties tout autour du trou de la lame mince. Des profils dans la diagonale des cubes (Figure 2.16) mais aussi dans les canaux horizontaux et verticaux sont réalisés. La durée de chaque analyse dépend du nombre de coups (nombre de photon X captés par le détecteur par seconde) mais, de manière générale, un profil de composition s'effectue en 30 minutes par balayages successifs et un pointé en 3 minutes. Un système d'anti-dérive est programmé pour chaque analyse.

De ces mesures de composition chimique, la répartition des différents éléments d'alliage entre la phase γ et la phase γ' est déterminée. Le coefficient de partage noté $k_i^{\gamma/\gamma'}$ est défini comme suit (Eq. 2.2) [2] :

$$k_i^{\gamma/\gamma'} = C_i^{\gamma} / C_i^{\gamma'} \qquad \textit{Eq. 2.2}$$

où C_i^{γ} et $C_i^{\gamma'}$ représentent les concentrations atomiques de l'élément i dans la phase γ et la phase γ' respectivement. La définition de ce coefficient suggère que les éléments se trouvant préférentiellement, dans la phase γ, c'est-à-dire les éléments γ-gène, auront un coefficient $k_i^{\gamma/\gamma'} > 1$, à l'inverses des éléments se trouvant préférentiellement dans la phase γ'.

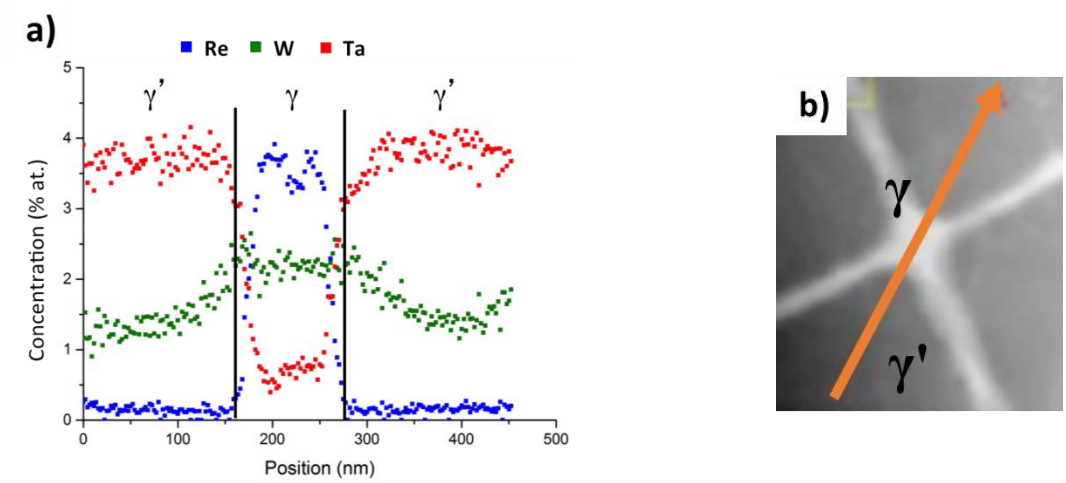


Figure 2.16 – (a) Exemple de profil de composition chimique obtenu pour l'alliage CMSX-4 traversant la phase γ et la phase γ' réalisé en EDX au MET pour les trois éléments les plus réfractaires (Re, W et Ta) ; (b) cliché en STEM-HAADF du profil associé

5. Détermination du désaccord paramétrique

Plusieurs méthodes expérimentales permettent de déterminer les paramètres de maille de la phase γ et de la phase γ' que ce soit à température ambiante ou à haute température (jusque 1200 °C) [11]. Comme vu précédemment, la valeur du désaccord paramétrique aussi appelé misfit traduit le niveau de cohérence entre les deux phases. Il impacte la morphologie des précipités γ' ainsi que le comportement de l'alliage en fluage : le mode de la coalescence orientée (P ou N), la cinétique de mise en radeaux et la résistance des interfaces γ/γ' [19]–[21].

Dans notre étude, plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer cette valeur de misfit :

- à partir des compositions chimiques des phases déterminées par EDS en MET ;
- à partir de calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TCNI7 ;
- à partir de l'espacement des dislocations dans le réseau à l'interface γ/γ' à haute température ;
- en diffraction des rayons X de haute énergie au synchrotron.

La dernière méthode est détaillée en annexe du chapitre 2, les autres seront développées et discutées au fil des chapitres. Il est important de rappeler que les valeurs de misfit obtenues par ces différentes méthodes sont difficilement comparables entre elles, au vu de la localisation de la mesure : en effet, les mesures de compositions chimiques en MET et les distances entre dislocations vont fournir des informations très locales et exclusivement dans les zones amincies, alors que la mesure par la méthode de diffraction des rayons X ne fait pas de distinction entre les différentes zones. La diffraction des rayons X, procure des informations globales, prenant en compte un grand nombre de dendrites et d'espaces interdendritiques, fonction de l'épaisseur de l'échantillon traversée. Nous comparerons donc, par la suite, les mesures obtenues par une même méthode pour les différents alliages.

La méthode de détermination du misfit par la méthode de diffraction des rayons X de haute énergie au synchrotron n'est présentée qu'en annexe au vu de la fiabilité limitée des résultats obtenus. Du temps de faisceau a pu être obtenu grâce à une autre étude mais le dispositif expérimental n'était pas adapté à la détermination précise des paramètres de maille pour un monocristal.

Bibliographie du Chapitre 2 :

[1] R. C. Reed, « The Superalloys: Fundamentals and Applications », Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
[2] L. Dirand, « Fluage à haute température d'un superalliage monocristallin expérimentation in situ en rayonnement synchrotron », Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2011.
[3] K. Harris, J. B. Wahl, « Low Sulfur Nickel-base Single Crystal Superalloy with ppm Additions of Lanthanum and Yttrium », Patern US 9,150,944, 2015.
[4] K. Harris, J. B. Wahl, « Improved Single Crystal Superalloys, CMSX-4 (SLS)[La+Y] and CMSX-486 », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 45-52.
[5] K. Harris, J. B. Wahl, « High Strength Single Crystal Nickel-Based Superalloy », Patern EP 2 942 411 A1, 2014.
[6] J. B. Wahl et K. Harris, « CMSX-4® Plus Single Crystal Alloy Development, Characterization and Application Development », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 25-33.
[7] G. L. Erickson, « The Development and Application of CMSX-10 », in Superalloys 1996 (Eighth International Symposium), 1996, p. 35-44.
[8] J. Cormier, « Thermal Cycling Creep Resistance of Ni-Based Single Crystal Superalloys », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 383-394.
[9] F. Diologent, « Comportement en fluage et en traction de superalliages monocristallins à base de nickel », Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 2002.
[10] J. B. Wahl, K. Harris, et C.-M. Corporation, « Advances in Single Crystal Superalloys – Control of Critical Elements », Cannon-Muskegon Corporation.
[11] B. D. Cullity, « Elements of X-Ray Diffraction », Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 1967.
[12] T. Herbland, « Formation théorique en radiocristallographie (RXO) », Note interne Safran Snecma, 2011.
[13] M. Arnoux, « Etude du comportement en fluage à haute température du superalliage monocristallin à base de nickel MCNG : Effet d'une surchauffe », Thèse de doctorat, Engineering science, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2009.
[14] G. Matache, D. M. Stefanescu, C. Puscasu, E. Alexandrescu, « Dendritic segregation and arm spacing in directionally solidified CMSX-4 superalloy », International Journal of Cast Metals Research, vol. 29, no 5, p. 303-316, 2016.
[15] T. M. Pollock, W. H. Murphy, E. H. Goldman, D. L. Uram, J. S. Tu, « Grain Defect Formation During Directional Solidification of Nickel Base Single Crystals », in *Superalloys 1992 (Seventh International Symposium)*, 1992, p. 125-134.
[16] A. Heckl, S. Neumeier, M. Göken, R. F. Singer, « The effect of Re and Ru on γ and γ' Microstructure, γ-solid Solution Strengthening and Creep Strength in Nickel-Base Superalloys », Materials Science and Engineering A: 528, 2011, 3435 - 3444.
[17] C. Esnouf, « Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique », Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2011, Collection METIS Lyon Tech.
[18] R. Thehorel, « Comportement mécanique haute température du superalliage monocristallin AM1 : étude in situ par une nouvelle technique de diffraction en rayonnement synchrotron », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.

[19] A. Fredholm, « Monocristaux d'alliages base nickel : relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987.
[20] R. A. Mackay, M. V. Nathal, « γ' coarsening in high volume fraction nickel-base alloys », Acta Metallurgica Materialia, 1990. 38(6): p. 993-1005.
[21] M. V. Nathal, R. A. Mackay, R. G. Garlick, « Temperature dependence of γ–γ' lattice mismatch in nickel-base superalloys », Materials Science and Engineering, 1985. 75: p. 195-205.

Chapitre 3 : Caractérisationsmétallurgiques des alliages

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter et caractériser microstructuralement tous les alliages, dans leur état de réception puis après toute la séquence de traitement thermique, qu'on appellera état initial. Ces analyses se basent sur la détermination de la composition chimique des alliages, leur microstructure de solidification, leur microstructure γ/γ', leur température de transition de phase…

Le but de cette partie est de pouvoir présenter les alliages étudiés et de déterminer avec précisions tous les paramètres pouvant influencer les propriétés mécaniques en fluage. Les analyses effectuées serviront comme état de référence avant fluage pour ces alliages.

Une seconde partie basée sur des comparaisons entre Thermo-Calc et les analyses expérimentales sont effectuées. En particulier, les comparaisons se focalisent sur les températures de transition de phase, la fraction des phases (γ, γ' et TCP) ainsi que leur composition chimique. Le but est de pouvoir juger de la validité/fiabilité du logiciel vis-à-vis des résultats expérimentaux acquis. L'intérêt est alors de déterminer si cet outil a un réel intérêt pour la définition de critère de composition chimique et la conception d'alliage. En particulier, s'il est capable de proposer des critères de composition chimique adaptés pour des nouveaux alliages plus stables destinés aux applications à plus haute température.
Les différentes compositions chimiques d'alliage (et différentes générations) testées dans cette étude permettent de valider ou d'invalider cet outil de conception d'alliages en analysant la validité de ces prédictions.

1. Etat initial

Les cinq superalliages étudiés proviennent de différentes fonderies et ont été réceptionnés dans différents états de traitement thermique allant de l'état brut de fonderie à l'état complétement traité (remise en solution et deux revenus effectués). Il est important de noter que pour le cas du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus, l'état de traitement thermique détaillé dans ce chapitre est l'état initial du matériau et non l'état de référence de cette étude. Le traitement de référence (appelé traitement optimisé dans le chapitre 4) pour ces deux alliages est détaillé dans le chapitre suivant qui porte en partie, sur l'étude de l'effet de l'optimisation du traitement thermique.
Afin de fixer les idées et les notations, nous appellerons :

- état de réception : l'état métallurgique dans lequel les alliages ont été reçus. Selon les alliages cet état est totalement traité, partiellement ou brut de fonderie ;
- état initial : l'état métallurgique après toute la séquence de traitement thermique. Pour certains alliages, l'état initial est le même que l'état de réception (cas du CMSX-4 Plus et du CMSX-10K), pour d'autre, cela correspond au traitement thermique complété dans les fours du laboratoire ;
- état optimisé : uniquement pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus. Ce traitement n'est pas détaillé ici, il n'interviendra qu'à partir du chapitre 4.

Il est rappelé que l'AM1, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus sont des alliages SLS (Super Low Sulfur), c'est-à-dire qu'ils ont subi un traitement d'élimination du soufre, qui peut jouer un rôle sur la tenue de la barrière thermique [1]. La teneur résiduelle en souffre est inférieure à

4 ppm. Il est aussi rappelé que c'est la composition du CMSX-4 Plus MOD C qui est utilisée dans cette étude.
Pour chacun des alliages, les différents barreaux sont issus d'une même grappe.

1.1. Traitements thermiques

Les états de traitements thermiques dans lesquels les alliages ont été réceptionnés sont reneignés dans le Tableau 3.1.
Les alliages ont été coulés dans la fonderie de Safran Gennevilliers (GEN) ou par Precision Castparts Corporation (PCC – Cannon-Muskegon Corporation), pour des raisons de confidentialité, nous utiliserons les termes « fondeur A » et « fondeur B » sans association respective. Pour le traitement de remise en solution, lorsqu'il a été réalisé par le fondeur, seul le dernier palier de ce traitement a été renseigné, le reste de la séquence étant confidentiel. Certains des traitements étant incomplets, comme c'était le cas pour l'AM1 et le CMSX-4, le ou les traitements de revenus manquants ont été réalisés dans un four sous air au laboratoire (étapes de traitement repérées par une * dans le Tableau 3.1). Pour le René N5, l'alliage a été réceptionné dans un état brut de fonderie. La totalité du traitement thermique a été réalisée dans les fours du laboratoire : remise en solution dans le four Pyrox® et revenus dans les fours Carbolite® (voir détails au chapitre 2 – partie 2).
Pour le CMSX-4 Plus, l'alliage provient des deux fondeurs différents (PCC et GEN). Le CMSX-4 Plus provenant du fondeur B ne sera développé et caractérisé que dans le chapitre 4 pour l'étude de l'effet des paramètres de solidification et sur l'effet de la vitesse de refroidissement après remise en solution. Seul le CMSX-4 Plus « fondeur A » est développé dans ce chapitre.
Les traitements thermiques que ces alliages ont subi sont conformes aux traitements préconisés par les élaborateurs ou motoristes (Canon-Muskegon, Safran Snecma et General Electric) [2]–[5]. Le traitement de remise en solution s'effectue à température de plus en plus élevée en fonction de la génération de l'alliage et donc de la teneur en éléments réfractaires afin de permettre une bonne homogénéisation.
Canon-Muskegon (gamme CMSX) et Safran (AM1) ont opté pour des traitements thermiques de remise en solution totale par paliers de température croissante successifs. General Electric (René N5) a opté pour une montée en température progressive avec une vitesse de montée très lente (30 puis 5 °C/h).

*Tableau 3.1 - Etat de traitement thermique à la réception des matériaux. Les traitements repérés par une ***** n'ont pas été effectués par le fondeur et ont été complétés au laboratoire et définissent l'état initial de l'alliage*

Alliage	Fondeur	Remise en solution	1er revenu	2nd revenu
AM1	B	Traitement étagé avec dernier palier à 1300 °C / 3h	Complété par : 1100 °C / 6h *****	Complété par : 870 °C / 16h *****
René N5	B	1150 °C → 1270 °C à 30 °C/h + 1270 °C → 1300 °C à 5 °C/h *****	1120 °C / 4h + 1080 °C / 4h *****	900 °C / 4h *****
CMSX-4	A	Traitement étagé avec dernier palier à 1311 °C / 2h	1140 °C / 2h	Complété par : 870 °C / 20h *****
CMSX-4 Plus	A	Traitement étagé avec dernier palier à 1338 °C / 6h	1163 °C / 6h	870 °C / 20h
	B	Traitement étagé avec dernier palier à 1335 °C / 6h *	1163 °C / 6h *	870 °C / 20h *
CMSX-10K	B	Traitement étagé avec dernier palier à 1366 °C / 6h	1150 °C / 4h	870 °C / 24h

1.2. Caractérisations physico-chimiques

A la fois la composition chimique des alliages, la microstructure γ/γ', le taux de singularités métallurgiques (pores, agrégats eutectiques et autres), l'hétérogénéité de composition chimique et la désorientation des barreaux sont caractérisés après la séquence complète des traitements thermiques détaillée ci-dessus (soit l'état initial), en suivant la procédure expérimentale détaillée dans le chapitre 2 – partie 4. Ces analyses permettent de connaître l'état microstructural des matériaux avant les essais de fluage afin d'être en mesure de suivre toutes les évolutions microstructurales susceptibles de se produire du fait de la contrainte et/ou de la température appliquées.

1.2.1. Composition chimique des alliages

La composition chimique globale des alliages après traitement thermique initial a été mesurée à la micro-sonde de Castaing et est détaillée dans le Tableau 3.2. De manière générale, les compositions des alliages sont conformes à la composition chimique donnée dans les brevets avec des écarts inférieurs à 10 %. Les compositions précisées dans des brevets sont présentées dans le chapitre 2 – partie 1. Si on s'intéresse à la teneur en Re, on retrouve bien les teneurs caractéristiques des différentes générations : 1 % atomique de Re correspondant à 3 % massique.

Tableau 3.2 - Composition chimique des superalliages étudiés, mesurée par micro-sonde de Castaing (en % atomique) après traitement thermique initial

Alliage	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni	Autres
AM1	6,9	9,0	1,3	1,9	2,7	11,7	1,7	0,0	Bal.	0,03 Hf
René N5	7,9	8,3	1,0	1,8	2,1	12,8	0,0	1,0	Bal.	0,2 Hf, 0,2 C
CMSX-4	9,8	7,4	0,4	2,2	2,1	12,4	1,3	1,0	Bal.	0,03 Hf
CMSX-4 Plus	9,8	3,9	0,4	1,9	2,7	12,5	1,1	1,5	Bal.	0,04 Hf
CMSX-10K	3,5	2,7	0,3	2,1	2,8	13,0	0,3	2,0	Bal.	0,01 Hf, 0,07 Nb

En comparant les différentes compositions chimiques, nous pouvons retrouver les différentes hypothèses émises sur l'effet des éléments et donner des suggestions sur l'application envisagée pour chacun des alliages :

- une teneur en cobalt très faible pour le CMSX-10K et très élevée pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus : l'application recherchée pour le CMSX-10K est la très haute température, l'effet du Co étant minime aux températures supérieures à 1000 °C en comparaison à l'effet du Re, il n'était en théorie plus nécessaire de garder un taux de Co élevé [6]. Dans le cas du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus, une teneur importante en Co est maintenue afin de préserver ses effets à basse température sur les mécanismes de déformation (diminution de l'énergie de faute d'empilement principalement dans la phase γ mais aussi effective dans la phase γ') mais aussi pour ses effets sur le retardement de la précipitation de phases TCP par augmentation de la solubilité des éléments réfractaires (Cr, Mo, W, Ta, Re) dans la phase γ [6], [7]. Ces deux alliages semblent avoir été conçus pour des applications couvrant une plus large gamme de température.
- une teneur en chrome diminuée pour le CMSX-10K et le CMSX-4 Plus : le principal effet du chrome est la protection de l'alliage contre l'oxydation et la corrosion qu'il apporte jusqu'à 900 °C [8], [9]. Ces deux alliages étant destinés à des applications à des températures supérieures à 900 °C, le chrome a alors un effet limité. De plus, ces alliages étant déjà fortement chargés en éléments favorisant la précipitation de phases TCP, comme c'est aussi le cas pour le Cr, il apparait judicieux de diminuer la teneur globale en cet élément. En particulier, Canon-Muskegon diminue la teneur en Cr pour éviter la précipitation de la phase μ.
- une concentration en molybdène élevée pour l'AM1 et le René N5 et très faible pour les autres alliages : le Mo apporte un durcissement de solution solide à la phase γ. Cependant, face à la concurrence des éléments tel que le Re et le W, l'effet du Mo est plus limité [10]. De plus, le Mo favorise lui aussi la formation de phases TCP. Il a donc été progressivement remplacé par W, Ta et Re dans les alliages récents.
- peu d'évolution de la teneur en tungstène et tantale : ces éléments sont essentiels au durcissement de solution solide qu'ils apportent à la phase γ (principalement le W) et à la phase γ' (principalement le Ta).
- une augmentation de la teneur en Re (à l'origine de la définition des trois premières générations de superalliages monocristallins) : plus la température de l'application visée est haute, plus la teneur en Re sera relevée jusqu'à un certain seuil où la précipitation de phases TCP néfastes engendre une chute des propriétés mécaniques. Pour des fortes teneurs en Re, des problèmes de compatibilité du substrat

(superalliage) avec la sous-couche peuvent aussi apparaître. La teneur en Re a donc été revue à la baisse avec le CMSX-4 Plus.

- une augmentation de la teneur en aluminium après la première génération d'alliage : les effets de l'Al sont multiples et la majorité de ces effets peuvent justifier l'augmentation de sa teneur avec l'évolution dans le temps des compositions d'alliage : l'augmentation de la fraction volumique de précipités γ' (de l'ordre de 70 % dans les alliages actuellement utilisés industriellement), la protection de l'oxydation et de la corrosion à très haute température (> 900 °C, en comparaison au Cr qui apporte une protection jusqu'à 900 °C maximum) et sa faible masse atomique [11]. On retrouve donc ici une majorité des enjeux industriels récents [12].
- pas de titane dans la composition du René N5 et une teneur très faible pour le CMSX-10K : le Ti offre un durcissement de solution solide de la phase γ' (qui est une solution solide ordonnée) important à basse température. La diminution de la concentration en Ti peut s'expliquer pour le CMSX-10K par la nature des applications hautes températures visées. Cependant, dans le cas du René N5, le Ti a été totalement éliminé pour éviter la déstabilisation de l'alliage et limiter la formation des phases telles que la phase η (de composition type Ni_3Ti) et/ou la formation de carbures primaires TiC lors de la solidification [13]. De même que pour le Re, des fortes teneurs en Ti peuvent entrainer des problèmes de compatibilité entre le substrat et la sous-couche de la barrière thermique.
- la présence de carbone dans le René N5 : les élaborateurs ont préféré introduire une faible concentration en C dans la composition de l'alliage afin de renforcer un éventuel joint ou sous-joint de grains qui se formerait fortuitement. [12]. De plus, les températures des applications visées pour cet alliage sont suffisamment basses pour qu'en théorie l'effet néfaste du carbone puisse être négligé (amorçage de fissures sur des carbures) [14], [15].
- la présence de niobium dans le CMSX-10K : la quantité de Nb ajoutée étant trop faible pour renforcer significativement la phase γ', la présence de Nb dans la composition du CMSX-10K peut s'expliquer par sa facilité à former des carbures et à renforcer de potentiels joints de grains qui se seraient formés lors de la solidification par exemple [8]. La formation de carbures de Nb permettrait de laisser libre le Ti et le Ta dans la phase γ' (donc de garder le durcissement apporté par ces éléments).

1.2.2. Microstructure de solidification et singularités métallurgiques après traitement thermique initial

Les microstructures issues de la solidification dendritique de ces alliages sont présentées sur la Figure 3.1 après leur traitement thermique initial. Après une attaque chimique (pour rappel, à l'eau régale), on peut discerner en MO les dendrites, les espaces interdendritiques et des singularités métallurgiques.

La distance entre les bras primaires de dendrite (DAS) peut être mesurée par analyse d'image (sur une cinquantaine de dendrites). Ce paramètre, exclusivement relatif à la solidification et en particulier à la vitesse de tirage dans le four Bridgman, peut être utile pour corréler l'apparition ou la présence de défauts (pores, agrégats…) à une distance de diffusion entre dendrites et espaces interdendritiques [16]–[18]. Cependant, pour les cinq alliages listés ci-dessus, aucune différence notable n'est observée.

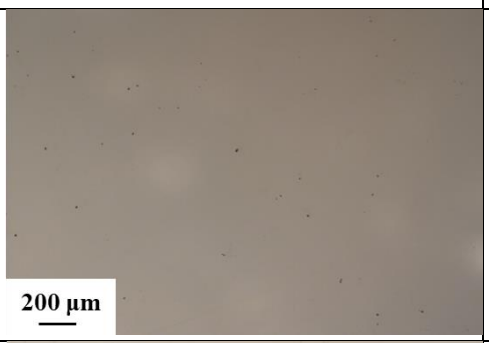
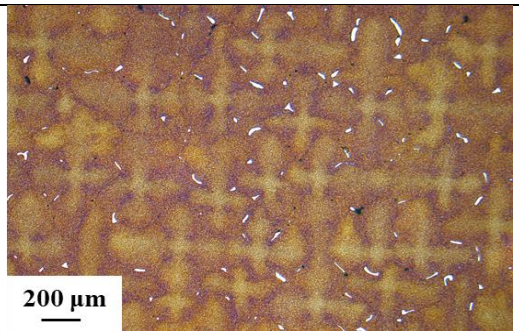
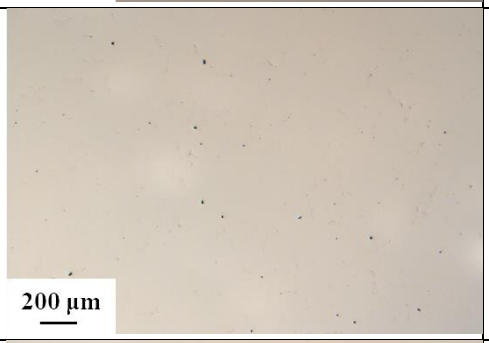
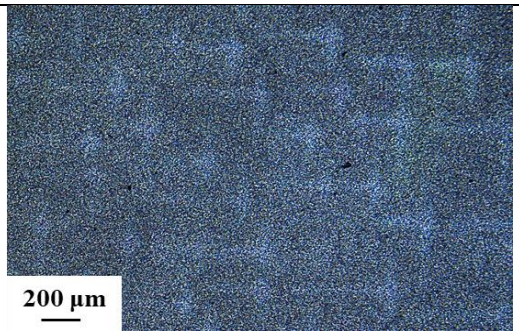
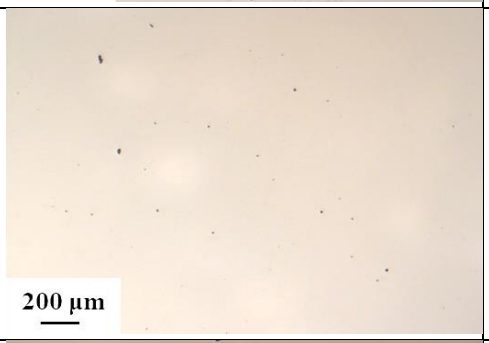
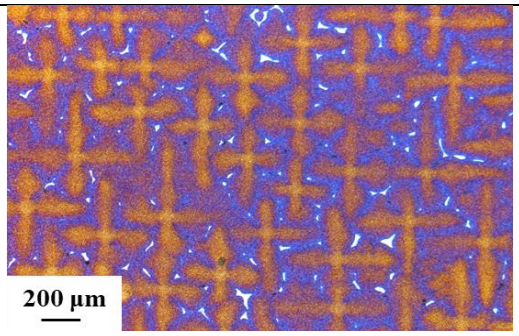
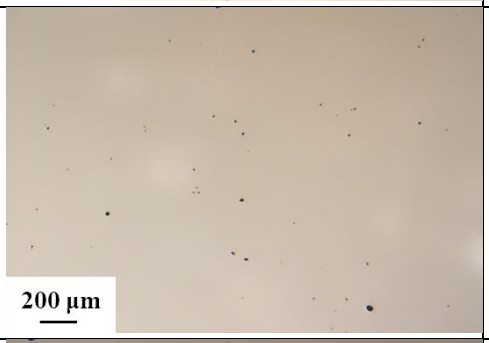
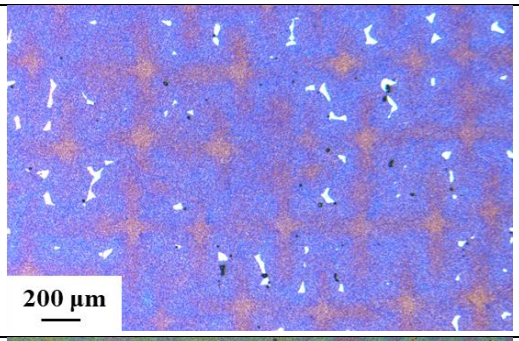
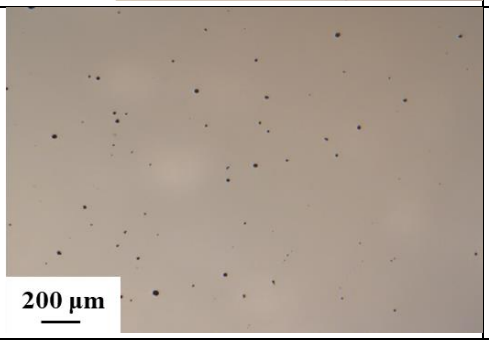
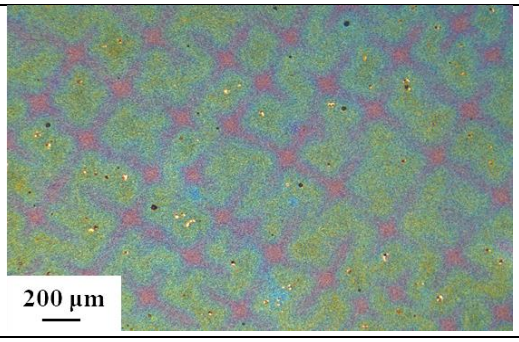
Alliage	Mesure taux de pores	Mesure agrégats eutectiques γ/γ' et DAS
AM1		
René N5		
CMSX-4		
CMSX-4 Plus		
CMSX-10K		

Figure 3.1 - Exemple d'images ayant permis la mesure du taux de pores, d'agrégats eutectiques γ/γ' et de distances entre dendrites des superalliages étudiés dans leur état de traitement thermique initial

Le taux d'indications se rapporte aux singularités métallurgiques que l'on peut rencontrer dans les alliages étudiés. On retrouve parmi ces singularités : les pores, les agrégats eutectiques γ/γ' et toutes les autres phases pouvant précipiter lors de la solidification ou au cours des traitements thermiques. La Figure 3.1 répertorie les images des pores et des agrégats eutectiques utilisées pour la quantification de leur population selon la méthode décrite dans le chapitre précédent (partie 4.1). Les mesures sont détaillées dans le Tableau 3.3. La Figure 3.2 présente des exemples d'un agrégat eutectique (a) et de carbures (b) et (c) en MEB. Tableau 3.3). Ceci s'explique par le fait que les fondeurs ont développé pour chaque alliage des paramètres de solidification jugés optimaux mais confidentiels. C'est pourquoi, il est parfois difficile d'établir des conclusions en comparant les alliages entre eux étant donné que leurs paramètres de solidification et leur traitement thermique sont différents.

Tableau 3.3 – Taux d'indications (pores, agrégats eutectiques γ/γ' et autres), distance entre bras primaires (DAS) mesurés au microscope optique dans les alliages étudiés

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Porosité surfacique (%)	0,15 ± 0,1	0,13 ± 0,1	0,16 ± 0,1	0,24 ± 0,1	0,39 ± 0,2
Taux d'agrégat eutectique γ/γ' (%)	0,60 ± 0,2	0,0	0,85 ± 0,2	1,05 ± 0,2	0,19 ± 0,1
Moyenne DAS (µm)	338 ± 59	325 ± 55	299 ± 59	334 ± 56	346 ± 81
Autres	/	Carbures : ~ 0,5 %	/	/	/

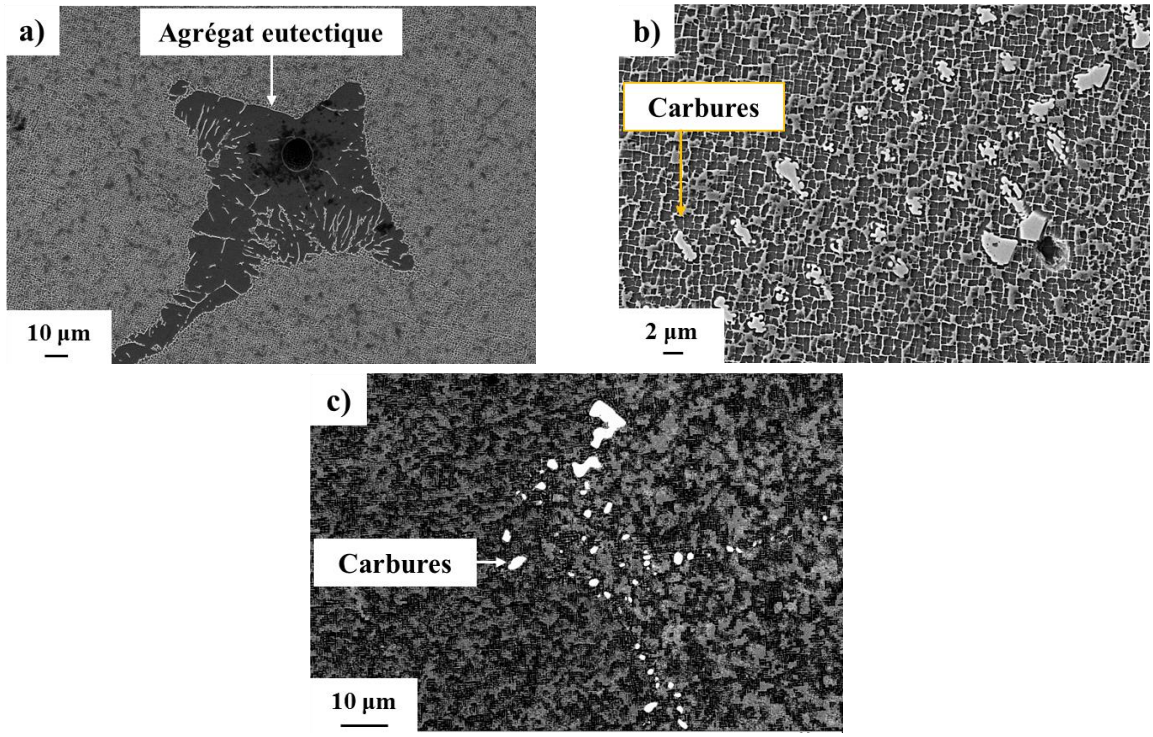


Figure 3.2 – (a) Exemple d'un agrégat eutectique γ/γ' dans le CMSX-4 Plus en MEB/SE ; Carbures observés dans le René N5 (b) à l'état brut de fonderie en MEB/SE ; (c) à l'état totalement traité en MEB/BSE

Des critères sur les taux d'indications acceptés existent industriellement. Pour des raisons de confidentialités, aucun critère n'est précisé mais il apparait évident que ces taux doivent être les plus bas possibles.
Pour tous les alliages, la fraction surfacique de pores est relativement faible (fraction surfacique < 0,5 %). Ce taux de pores est légèrement plus élevé dans le cas du CMSX-10K (0,4 % contre 0,1 à 0,2 % pour les autres alliages), ce qui peut s'expliquer par une température plus élevée lors du traitement de remise en solution. En effet, cet alliage a été traité à plus haute température afin de permettre l'homogénéisation de la distribution des éléments réfractaires en forte teneur dans cet alliage. Cependant cela entraîne une diffusion lacunaire plus rapide et peut être responsable de la formation, par effet Kirkendall, d'un plus grand nombre de pores d'homogénéisation de formes sphériques [19]. Par analyse d'image aucune distinction entre les pores d'homogénéisation et les retassures n'est faite.

Concernant les agrégats eutectiques γ/γ' résiduels après le traitement thermique complet, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus présentent la plus grande fraction surfacique. Un exemple de microstructure et de composition chimique d'un agrégat présent dans le CMSX-4 Plus, déterminée à la micro-sonde de Castaing, est présenté sur la Figure 3.2 (a) dans le Tableau 3.4. Une cartographie de ces agrégats réalisée en micro-sonde est présentée en annexe. Ces agrégats, riches en éléments γ'-gènes (particulièrement en aluminium et tantale) peuvent expliquer une hétérogénéité de microstructure γ/γ' ainsi qu'une déstabilisation de la microstructure (perte de la régularité d'organisation des précipités). Un exemple de profils de composition chimique est présenté sur la Figure 3.3 avec le profil de l'aluminium (Figure 3.3 (a)) et le profil du tantale (Figure 3.3 (b)) traversant un agrégat eutectique. On se rend bien compte de la forte concentration de ces éléments dans les agrégats eutectiques. La forte teneur locale en éléments γ'-gènes entraine alors des disparités de composition et par conséquent des disparités en termes de précipitation de la phase γ'. Ces agrégats non dissous pendant le traitement de remise en solution sont susceptibles de nuire aux propriétés mécaniques de l'alliage (diminution du durcissement des précipités γ' par des éléments comme le Ti et le Ta) [20], [21]. C'est pourquoi, ce taux élevé d'agrégats sur ces deux alliages (CMSX-4 et CMSX-4 Plus) confirme la nécessité d'optimiser le traitement thermique (chapitre 4).

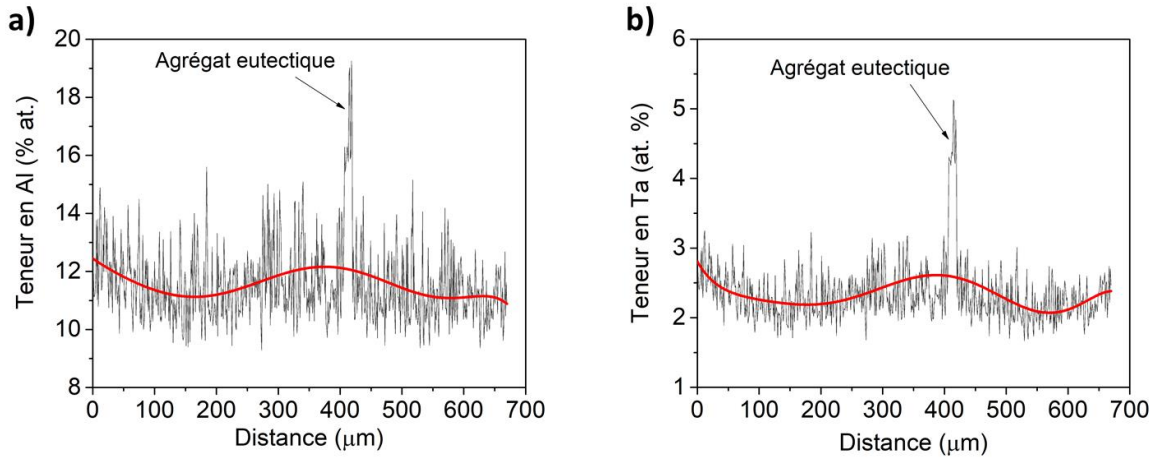


Figure 3.3 – Exemple d'un profil de composition chimique traversant un agrégat eutectique dans le CMSX-4 Plus après traitement thermique initial pour : (a) l'aluminium ; (b) le tantale

En plus des pores et agrégats eutectiques présents dans les cinq alliages étudiés, des carbures sont présents, dès l'état brut de fonderie, dans le René N5 (Figure 3.2 (b) et (c)). Aucun carbure n'a été observé pour les autres nuances d'alliage. Dans le René N5, la fraction

surfacique et la forme de ces carbures ne semblent pas avoir été modifiées par les traitements thermiques. La fraction de carbures a été déterminée en MEB en électrons rétrodiffusés, mode d'imagerie qui apporte un bon contraste grâce aux différences de composition chimique. Le René N5 est le seul des alliages étudiés dont la teneur en carbone ne soit pas négligeable, d'où la présence de carbures. Ces carbures, présents dans les espaces interdendritiques, peuvent avoir un effet sur les propriétés mécaniques [14], [15].
La composition moyenne des carbures (mesurée par micro-sonde de Castaing) est donnée dans le Tableau 3.4. Ils sont très riches en Ta, Hf et W, c'est-à-dire en éléments ayant une forte tendance à former des carbures primaires [8].

Tableau 3.4 – Composition chimique moyenne (en % at.) des carbures observés dans le René N5 et exemple de la composition d'un agrégat eutectique γ/γ' après traitement thermique initial

Elément	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni	Autres
Carbure dans René N5	1,4	1,5	1,6	4,0	37,2	0,4	0,0	0,0	Bal.	5,2 Hf, 41,5 C
Agrégat eutectique γ/γ' dans CMSX-4 Plus	7,5	1,9	0,2	1,4	3,8	15,1	1,4	0,1	Bal.	/

1.2.3. Hétérogénéités chimiques après traitement thermique complet

Comme cela a été expliqué dans le chapitre 2, la quantification de l'hétérogénéité chimique subsistant après les traitements thermiques est mesurée à l'aide de profils d'analyses EDX au MEB à travers des dendrites et des espaces interdendritiques. La Figure 3.4 regroupe les différents profils de composition des différents alliages réalisés entre deux cœurs de dendrite et, donc, à travers un espace interdendritique. Seul le profil de concentration du rhénium est présenté, à l'exception du cas de l'AM1 pour lequel c'est le profil du tungstène qui est présenté puisque cet alliage ne contient pas de rhénium. Le Re est l'élément ségrégeant dans les dendrites qui présente la vitesse de diffusion dans le nickel la plus faible (après celle du W). On peut donc supposer que c'est l'élément qui aura la plus grande dispersion de concentration entre les deux zones [8], [22]. Le Re sera donc la référence pour la quantification de cette hétérogénéité de composition. Les coefficients de partage de tous les éléments sont détaillés dans le Tableau 3.5. Les compositions chimiques dont sont déduites les valeurs de $k_i^{D/EI}$ sont données en annexe. Comme évoqué précédemment, les coefficients de partage $k_i^{D/EI}$ présentent les valeurs les plus éloignées de 1 pour le W et Re principalement. Les autres éléments ont un $k_i^{D/EI}$ proche ou égal à 1, ce qui correspond à une répartition uniforme de ces éléments dans l'ensemble de la microstructure de l'alliage.

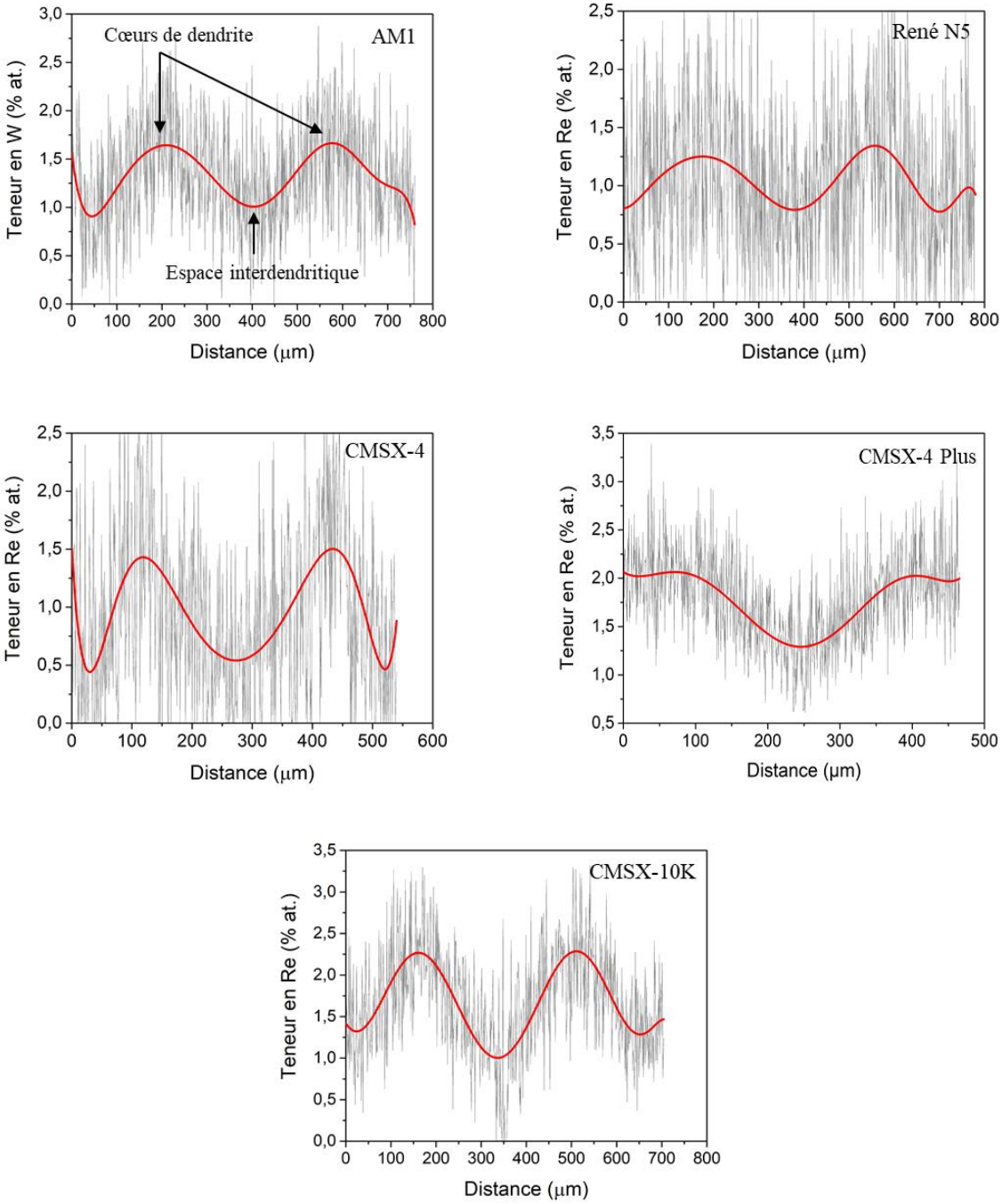


Figure 3.4 – Profils de composition à partir d'analyses MEB/EDX entre des cœurs et des espaces interdendritiques dans les superalliages étudiés après traitements thermiques complets initiaux : profil du W pour l'AM1 et du Re pour les autres superalliages

Tableau 3.5 – Coefficients de partage $k_i^{D/EI}$ entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques dans les superalliages étudiés après traitements thermiques complets initiaux. Les valeurs en gras sont les coefficients présentant le plus de variation d'un alliage à l'autre (W et Re)

Alliage	k_{Co}	k_{Cr}	k_{Mo}	k_W	k_{Ta}	k_{Al}	k_{Ti}	k_{Re}	k_{Ni}
AM1	1,0	1,0	1,0	**1,7**	0,8	1,0	0,9	/	1,0
René N5	1,0	1,1	1,1	**1,5**	0,9	0,9	/	**1,9**	1,0
CMSX-4	1,1	1,1	1,4	**2,2**	0,8	0,9	0,8	**3,5**	1,0
CMSX-4 Plus	1,0	1,2	1,3	**1,3**	0,9	0,9	0,9	**1,6**	1,0
CMSX-10 K	1,1	1,1	1,4	**1,7**	0,9	0,9	0,9	**2,3**	1,0

Une forte hétérogénéité chimique subsiste après les traitements thermiques initiaux et cela pour tous les alliages (Tableau 3.5). L'alliage présentant la ségrégation en Re la plus grande est le CMSX-4 ($k_{Re}^{D/EI}$= 3,5), suivi par le CMSX-10K ($k_{Re}^{D/EI}$= 2,3) et celui en présentant la plus faible est le CMSX-4 Plus ($k_{Re}^{D/EI}$= 1,6). Ce classement est également vérifié pour le tungstène. Cette hétérogénéité chimique est liée à la teneur en éléments réfractaires et au traitement de remise en solution, et plus particulièrement à la durée et à la température du dernier palier. Il apparait de manière évidente que le CMSX-10K, dont la teneur en éléments réfractaires est très élevée, reste chimiquement très hétérogène, malgré un dernier palier à 1366 °C pendant 6 heures. Il parait alors difficile, industriellement, de le remettre en solution de manière plus optimale, la fenêtre de remise en solution étant limitée et le temps de traitement déjà conséquent. En revanche, le CMSX-4 garde une très forte hétérogénéité chimique après le traitement complet initial malgré un taux d'éléments réfractaires moindre. Une fois de plus, cela démontre le besoin d'optimiser le traitement thermique du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus en perfectionnant le traitement de remise en solution.

1.2.4. Microstructure γ/γ'

La microstructure γ/γ' initiale étant à l'origine des propriétés mécaniques des superalliages, la quantification de plusieurs paramètres est nécessaire : la fraction volumique, la taille moyenne et l'agencement des précipités γ' les uns par rapport aux autres, à la fois dans les dendrites mais aussi dans les espaces interdendritiques. Ces alliages ont été conçus et le traitement thermique a été adapté afin de satisfaire le critère de 60 à 70 % de fraction volumique de précipités γ' avec une taille comprise entre 0,3 et 0,5 µm [23]. La Figure 3.5 répertorie les différentes microstructures γ/γ' dans les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques pour les cinq alliages étudiés après traitement thermique complet. De ces images sont déduites la taille moyenne et la fraction volumique de précipités γ' mesurées par analyses d'images (la méthode de mesure est développée dans le chapitre 2 – partie 4.1). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.6.

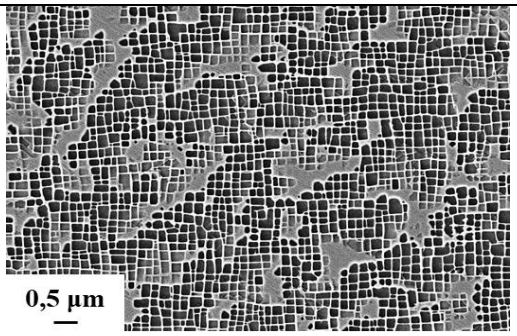
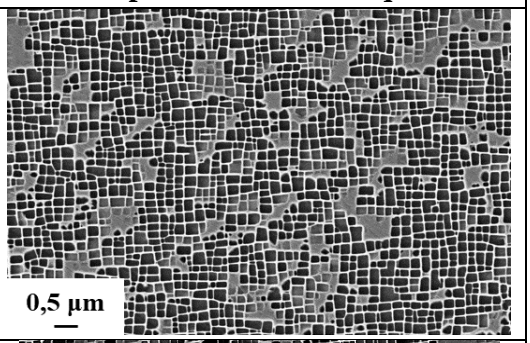
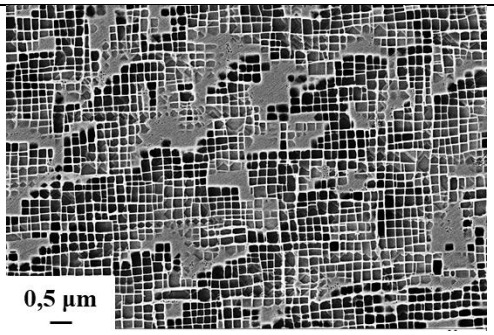
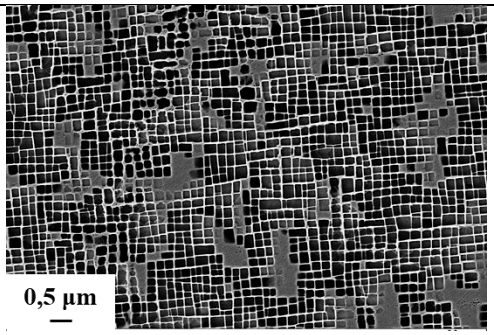
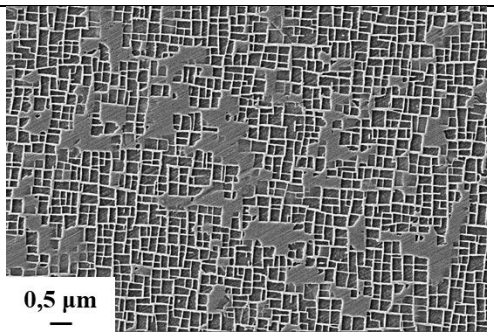
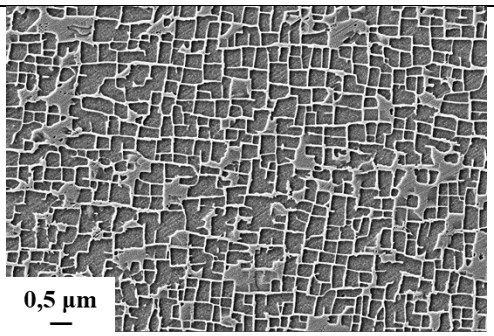
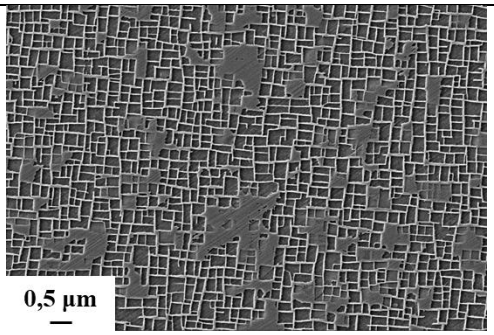
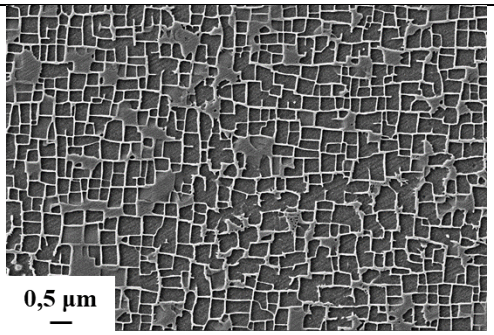
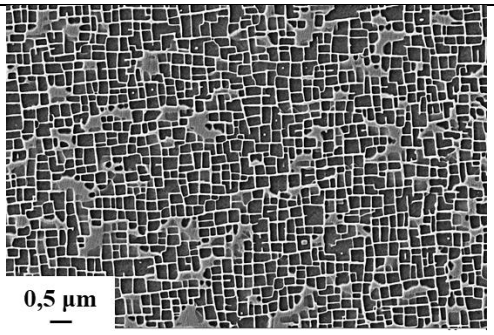
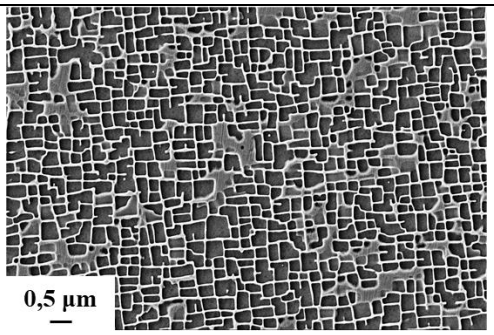
Alliage	Cœur de dendrite	Espace interdendritique
AM1		
René N5		
CMSX-4		
CMSX-4 Plus		
CMSX-10K		

Figure 3.5 - Microstructures γ/γ' dans les cœurs de dendrite et les espaces interdendritiques des superalliages étudiés après traitement thermique complet

Tableau 3.6 – Taille et fraction volumique des précipités γ' des superalliages étudiés, après traitement thermique complet, mesurées sur les images réalisées en MEB (D cœur de dendrite, EI espace interdendritique)

Alliage		AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Taille γ' (µm)	D	0,31 ± 0,06	0,32 ± 0,07	0,44 ± 0,14	0,45 ± 0,14	0,42 ± 0,10
	EI	0,37 ± 0,07	0,40 ± 0,08	0,59 ± 0,16	0,61 ± 0,18	0,50 ± 0,12
Fraction volumique γ' (%)	D	64 ± 4	66 ± 4	67 ± 4	66 ± 4	64 ± 4
	EI	69 ± 4	68 ± 4	70 ± 4	71 ± 4	66 ± 4

De manière générale, la microstructure γ/γ' est plus grossière (précipités plus gros et de forme moins régulière) dans les espaces interdendritiques que dans les dendrites. L'augmentation de la taille moyenne des précipités dans les espaces interdendritiques est de l'ordre de 0,1 µm. Ceci s'explique par les hétérogénéités chimiques résultantes de la solidification qui n'ont pas été totalement supprimées avec la séquence de traitement thermique (Figure 3.4). La différence de composition chimique, en particulier la teneur en élément γ'-gènes (Al, Ta et Ti), produit un effet considérable sur l'homogénéité de la distribution de taille des précipités γ' [22], [24]. Les écarts de taille entre les précipités des cœurs de dendrites et ceux dans les espaces interdendritiques sont les plus importants pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus. Quant à la fraction volumique des précipités γ', une valeur légèrement plus élevée peut être mesurée dans les espaces interdendritiques, ce qui coïncide avec la ségrégation d'éléments γ'-gènes.
L'AM1, le René N5 et le CMSX-10K présentent une taille et une fraction de précipités γ' en accord avec les spécifications. Cependant, pour le CMSX-4 et CMSX-4 Plus, du fait de la grande disparité de tailles des précipités entre les cœurs et les espaces interdendritiques ainsi qu'une taille et une morphologie moins régulière dans les espaces interdendritiques, un traitement thermique optimisé a été développé pour ces deux alliages. Celui-ci est présenté dans le chapitre 4.

1.2.5. Comparaison entre les mesures expérimentales de fraction de phases et les calculs thermodynamiques

A partir des compositions chimiques des alliages étudiés mesurées à la micro-sonde (Tableau 3.2), des calculs thermodynamiques peuvent être réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc (base TCNI7) afin de prédire la présence des phases et leur fraction volumique en fonction de la température. Aucune phase n'a été rejetée du calcul et le pas de mesure est de 1 °C. Les résultats des calculs pour les cinq alliages étudiés sont présentés dans le Tableau 3.7. Afin de comparer les résultats des calculs thermodynamiques avec les résultats obtenus expérimentalement, ces calculs sont réalisés à une température d'équilibre de 870 °C, c'est-à-dire la température du dernier revenu (900 °C pour le René N5). Le Tableau 3.8 rappelle les différentes fractions volumiques des phases en présence à partir des analyses expérimentales (analyses d'images) réalisées et présentées précédemment. Les agrégats eutectiques ne sont pas considérés.
Il est important de rappeler que des différences entre les résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques sont dépendants de la base de données utilisée et sont en constante évolution en fonction de l'intégration de nouveau résultats expérimentaux dans les bases de données.

Tableau 3.7 – Fraction volumique (en %) des phases en présence pour les cinq alliages étudiés à partir de calculs thermodynamiques par Thermo-Calc (base TCNI7) à une température d'équilibre de 900 °C pour le René N5 et 870 °C pour les autres alliages

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Phase γ	35	38	36	34	30
Phase γ'	64	61	63	66	69
Phases TCP	μ : 0,04	μ : 0,03	μ : 0,005 σ : 0,008	σ : 0,004	σ : 0,02
Carbures	/	$M_{23}C_6$: 0,002	/	/	/

Tableau 3.8 - Fraction volumique moyenne (en %) des phases en présence pour les cinq alliages étudiés à partir des analyses expérimentales effectuées

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Phase γ	33 ± 4	33 ± 4	31 ± 4	31 ± 4	35 ± 4
Phase γ'	67 ± 4	67 ± 4	69 ± 4	69 ± 4	65 ± 4
Phases TCP	/	/	/	/	/
Carbures	/	Carbures (Hf/Ta/W) ~ 0,5 % surf.	/	/	/

De manière générale, les prédictions de Thermo-Calc sont cohérentes avec les analyses expérimentales en termes de fraction volumique des phases γ et γ' : on retrouve bien une similitude des fractions volumiques de précipités γ' pour l'AM1, le CMSX-4 Plus et le CMSX-10K. On sous-estime quelque peu la fraction volumique de phase γ' (et surestime donc celle de la phase γ) pour le René N5 et le CMSX-4.
Thermo-Calc prédit la présence de phases TCP (μ et/ou σ) à l'équilibre, de fraction volumique plus ou moins importante dans tous les superalliages. Cependant, expérimentalement, aucun précipité de phases TCP n'a été observé après le deuxième revenu.
Enfin, Thermo-Calc prédit la présence de carbures dans le René N5 ce qui est en cohérence avec les analyses expérimentales. Cependant, lorsque l'on se penche sur la composition chimique des carbures prédite par Thermo-Calc ($M_{23}C_6$), ils sont essentiellement composés de chrome (60 % Cr, 20 % C, 5 % Ni, 5% Mo en fraction atomique). Or expérimentalement, d'après les analyses EDX (Tableau 3.4), aucun carbure de chrome n'a été détecté : les seuls carbures observés sont des carbures riches en Ta, Hf et W, ce qui est totalement différent de la composition des carbures annoncée par Thermo-Calc.

Thermo-Calc semble donc bien prédire les fractions volumiques des phases γ et γ'. Cependant, du fait que les alliages étudiés sont des alliages hors équilibre après le deuxième traitement de revenu alors que les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique, certaines prédictions peuvent être erronées. C'est en particulier le cas vis-à-vis de la précipitation des phases TCP qui est prédite mais non observée. Nous pouvons supposer, mais sans l'avoir vérifié, que ces alliages précipitent bel et bien des précipités de phases TCP lorsqu'ils sont à l'équilibre thermodynamique (par exemple après un très long revenu).
Ces alliages ne sont jamais utilisés dans un état d'équilibre thermodynamique, Thermo-Calc peut donc servir à visualiser des tendances pour différentes compositions d'alliage : fraction de phase plus ou moins importante, sensibilité à précipiter des phases TCP par exemple.

1.2.6. Composition chimique des phases γ et γ'

La composition chimique des phases γ et γ' a été déterminée en EDX au MET sous une tension de 200 kV à l'aide de multiples profils et pointés. Aucune distinction entre les zones dendritiques et interdendritique ne peut être faite. L'amincissement se fait préférentiellement au niveau des espaces interdendritiques (où plus de pores sont concentrés) mais sans savoir si les zones minces analysées se trouvent réellement dans cette zone. Pour cela, plusieurs analyses dans plusieurs zones amincies sont réalisées pour moyenner la composition chimique des phases entre les deux zones. Le Tableau 3.9 regroupe la composition chimique des phases et le Tableau 3.10, les coefficients de partage $k_i^{\gamma/\gamma'}$ des différents éléments entre la phase γ et la phase γ'. Avec ces analyses, le caractère γ-gène (Co, Cr, Mo, W, Re) et γ'-gène (Ta, Al, Ti) des éléments d'alliage peut être vérifié. De plus, l'élément Re est presque exclusivement concentré dans la phase γ avec un $k_{Re}^{\gamma/\gamma'}$ très élevé. Ces analyses permettront de suivre l'évolution de la répartition des éléments en fonction des paramètres des essais de fluage, en particulier en fonction de la température d'essai. Ces analyses permettent également de calculer les paramètres de maille des deux phases à partir de formules empiriques reliant composition chimique et paramètre de maille.

Tableau 3.9 – Composition chimique (en % at.) des phases γ et γ' déterminées en MET/EDX après traitement thermique complet initial

Alliage	Phase	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni
AM1	γ	13,1	24,4	2,6	2,7	0,7	3,0	0,2	/	53,1
	γ'	4,2	2,3	0,5	1,2	4,7	14,4	2,2	/	70,4
René N5	γ	13,8	19,2	1,5	1,8	0,6	4,6	/	3,0	55,6
	γ'	4,8	2,7	0,5	1,5	3,7	17,5	/	0,1	69,1
CMSX-4	γ	18,6	20,0	0,6	2,4	0,7	3,7	0,3	2,9	50,8
	γ'	6,9	2,8	0,2	1,8	3,7	11,6	1,6	0,1	71,4
CMSX-4 Plus	γ	20,4	11,3	0,8	2,4	0,9	3,1	0,2	5,8	55,1
	γ'	6,8	1,6	0,3	1,4	4,4	14,3	1,4	0,3	69,6
CMSX-10K	γ	6,6	6,2	0,4	2,2	1,7	4,7	0,1	6,6	71,5
	γ'	2,5	1,3	0,2	1,8	4,4	12,9	0,3	0,4	76,3

Tableau 3.10 - Coefficients de partage $k^{\gamma/\gamma'}$ entre la phase γ et la phase γ' dans les superalliages étudiés après traitement thermique complet initial

Alliage	k_{Co}	k_{Cr}	k_{Mo}	k_W	k_{Ta}	k_{Al}	k_{Ti}	k_{Re}	k_{Ni}
AM1	3,1	10,5	5,0	2,3	0,2	0,2	0,1	/	0,8
René N5	2,9	7,0	2,8	1,2	0,2	0,3	/	22,8	0,8
CMSX-4	2,8	8,4	3,1	1,6	0,1	0,2	0,1	25,4	0,7
CMSX-4 Plus	3,2	6,9	3,7	2,0	0,2	0,2	0,1	18,5	0,8
CMSX-10K	2,6	4,7	2,7	1,3	0,4	0,4	0,3	18,9	0,9

A partir de ces analyses, on peut bel et bien confirmer le caractère γ ou γ'-gènes des éléments. Les fortes différences de composition chimique entre les deux phases expliquent alors le bruit de la mesure des profils de compositions réalisés en MEB/EDX à l'échelle des dendrites et espaces interdendritiques précédemment détaillés.
Il est délicat ici d'établir des corrélations entre l'hétérogénéité chimique à l'échelle des dendrites et la répartition des éléments entre les deux phases. De multiples interactions entre atomes se produisent plus ou moins indépendamment du taux d'homogénéité chimique global même s'il a évidemment un effet. Il est donc difficile de comparer deux alliages avec une composition chimique différente à cette échelle. On peut tout de même vérifier que la stœchiométrie de la phase γ' est respectée avec un ratio de l'ordre de 75 Ni / 25 (Al+Ta+Ti).

Nous pouvons cependant comparer la composition des phases γ et γ' obtenue expérimentalement avec les calculs thermodynamiques. La Figure 3.6 présente la compisition chimique des phases sous forme de diagrammes radars pour le CMSX-4 Plus. Thermo-Calc semble donc bien prédire la composition chimique des phases (a quelques écarts près, avec le Co par exemple). Pour les diagrammes des autres alliages de l'étude, ceux-ci sont présentés et utilisé en annexe du chapitre 6.

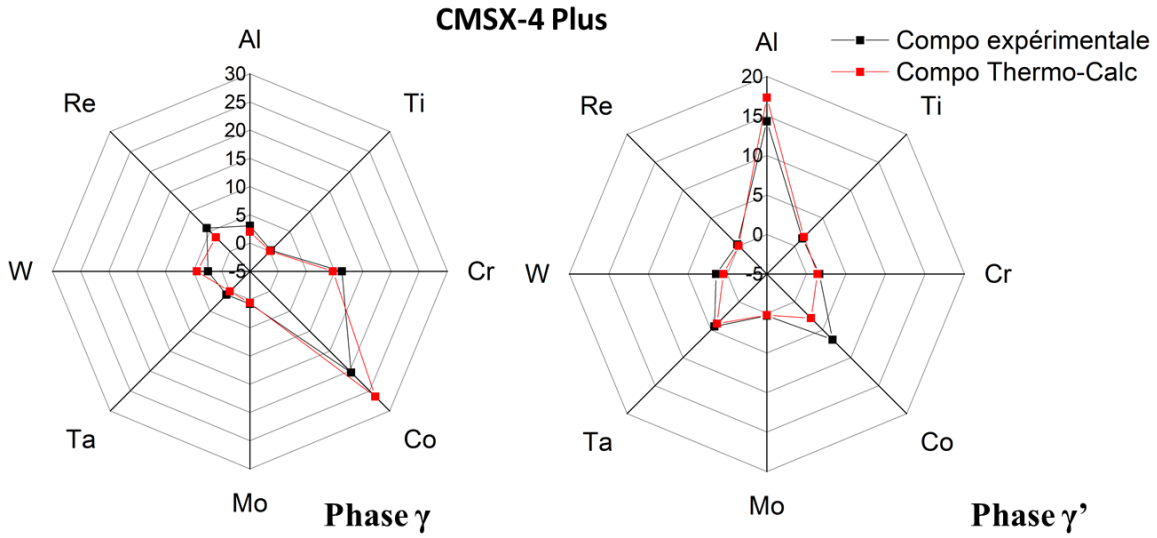


Figure 3.6 – Diagrammes radars représentant la composition chimique des phases γ et γ' pour le CMSX-4 Plus à partir des mesures expérimentales en MET/EDX et des calculs thermodynamiques avec Termo-Calc (base TCNI7) à une température d'équilibre de 870 °C (courbes rouges)

1.2.7. Paramètres de mailles et désaccord paramétrique

Pour rappel, les paramètres de mailles des phases γ et γ' sont déterminés par plusieurs méthodes :

- diffraction des rayons X de haute énergie au synchrotron (détails de la mesure en annexe du chapitre 2) ;
- à partir des compositions chimiques mesurées en EDS en MET (Tableau 3.9) ;
- à partir des compositions chimiques des phases calculées par Thermo-Calc d'après les compositions chimiques globales des alliages déterminées par micro-sonde ;
- à partir du réseau de dislocations observé en MET après fluage à 1150 °C. Cette dernière méthode de détermination du misfit ne sera pas exposée ici car les valeurs de misfit mesurées ne vont pas correspondre à un misfit dit « initial », c'est-à-dire avant

essai de fluage. La contrainte exercée pendant l'essai et l'exposition à haute température va modifier la composition chimique des phases, leur fraction volumique et les contraintes internes, faisant ainsi varier le misfit [25]–[28]. La mesure sera détaillée dans la partie fluage à haute température dans le chapitre 6.

Les équations utilisées pour déterminer les paramètres de maille en fonction de la composition chimique des phases à partir des lois de Végard sont détaillées dans le chapitre 1 et sont rappelées ci-dessous (Eq. 3.1 et 3.2) [29] :

$$a_\gamma(\text{Å}) = 3{,}524 + 0{,}0196\,C_{Co} + 0{,}110\,C_{Cr} + 0{,}478\,C_{Mo} + 0{,}444\,C_W + 0{,}441\,C_{Re} + 0{,}179\,C_{Al} + 0{,}422\,C_{Ti} + 0{,}7\,C_{Ta} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$a_{\gamma'}(\text{Å}) = 3{,}57 - 0{,}004\,C'_{Cr} + 0{,}208\,C'_{Mo} + 0{,}194\,C'_W + 0{,}262\,C'_{Re} + 0{,}258\,C'_{Ti} + 0{,}5\,C'_{Ta} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Le Tableau 3.11 regroupe les différents résultats pour les 5 superalliages étudiés.

Tableau 3.11 – Paramètres de maille de la phase γ et de la phase γ' et désaccord paramétrique, déterminés par les différentes méthodes pour les cinq superalliages étudiés à température ambiante

	DRX haute énergie			MET/EDX			Thermo-Calc		
Alliage	**a_γ (Å)**	**$a_{\gamma'}$ (Å)**	**δ (%)**	**a_γ (Å)**	**$a_{\gamma'}$ (Å)**	**δ (%)**	**a_γ (Å)**	**$a_{\gamma'}$ (Å)**	**δ (%)**
AM1	3,587	3,592	0,16	3,589	3,602	0,38	3,570	3,596	0,72
René N5	3,581	3,587	0,17	3,589	3,592	0,10	3,575	3,587	0,33
CMSX-4	3,582	3,585	0,08	3,589	3,597	0,21	3,578	3,595	0,48
CMSX-4 Plus	3,580	3,587	0,21	3,593	3,599	0,18	3,582	3,595	0,37
CMSX-10K	3,581	3,583	0,06	3,594	3,598	0,11	3,572	3,593	0,57

A partir de ces trois méthodes différentes, les valeurs de paramètres de maille et de misfit ont pu être déterminées. Les valeurs de paramètres de maille pour chacune des phases sont similaires avec des différences maximales de l'ordre de 0,01 Å. Aucune valeur aberrante de paramètres de maille n'a été mesurée ou calculée. Cependant aucun point commun entre les différentes méthodes de mesure et les alliages n'a été remarqué, par exemple :

- le paramètre de maille de la phase γ est le plus grand est pour : l'AM1 en DRX de haute énergie, le CMSX-10K en MET/EDX et le CMSX-4 Plus avec Thermo-Calc ;
- le paramètre de maille de la phase γ' le plus grand est pour : l'AM1 pour les trois méthodes.

Le misfit semble toujours positif quel que soit l'alliage considéré avec les trois méthodes. C'est-à-dire que le paramètre de la phase γ' est plus grand que le paramètre de maille de la phase γ. Il est relativement faible mais variable en fonction des méthodes de détermination :

- le CMSX-10K a le misfit le plus faible en DRX de haute énergie, le René N5 en MET/EDX et par Thermo-Calc ;

- le CMSX-4 Plus a le misfit le plus grand en DRX de haute énergie, l'AM1 en MET/EDX et par Thermo-Calc.

Cependant, aucune de ces trois méthodes n'est assez précise et fiable pour donner avec certitude la valeur du misfit. En effet, la ligne sur laquelle la diffraction de rayons X de hautes énergies au synchrotron a été réalisée n'avait pas pour vocation la diffraction de rayons X sur des monocristaux. Plusieurs problèmes (détaillé dans l'annexe du chapitre 2) impliquent de fortes incertitudes sur cette mesure de misfit.
Concernant le calcul du misfit, les équations 3.1 et 3.2 ont été établies par Caron et al. [29], via la détermination des coefficients de Végard pour tous les éléments dans les phases γ et γ' à partir de différents alliages sources [30]. Cependant, étant donnée la forte interaction des éléments entre eux, la fiabilité de ces équations pour d'autres compositions chimiques d'alliage peut s'avérer limitée. De plus, les mesures de composition chimique des phases ont été déterminées par EDX au MET et par calculs thermodynamiques. Les mesures EDX restent des mesures semi-quantitatives de la composition chimique des phases avec une incertitude relativement importante. De même les compositions chimiques déterminées à l'aide du logiciel Thermo-Calc sont très dépendantes de la base de données utilisée. Elles peuvent être erronées suivant la proximité des compositions chimiques présentes dans cette base de données, de l'interpolation ou extrapolation effectuée et de la description cristallographique des différentes phases utilisées dans la base.
Pour les trois méthodes, la valeur du misfit est toujours positive et cela pour les cinq alliages étudiés. Si dans la littérature, certains auteurs confirment les valeurs du misfit inférieures à 0 (en particulier dans les dendrites) [29], [30], d'autres s'accordent à dire qu'il peut être positif (en particulier dans les espaces interdendritiques) [27], [28], [31], [32]. Dans notre cas, il semblerait bien que le misfit de ces alliages soit négatif, au moins à la température à laquelle les précipités γ' coalescent pour former des radeaux perpendiculaires à la direction de sollicitation [001] en fluage [33]. Pour des raisons d'imprécision et de désaccord sur le signe, nous ne discuterons pas des valeurs de misfit obtenues et n'établirons pas de comparaison entre les alliages dans cette partie. Nous comparerons tout de même l'évolution de ce misfit avec la température dans la suite de l'étude.

2. Détermination des températures de transformation de phases

La détermination des températures de transformation de phases : température de solvus des précipités γ', température de solidus et température de liquidus sont primordiales, en particulier pour la définition du traitement thermique à appliquer et pour le développement d'alliage pouvant résister à des températures élevées. Pour cela, trois méthodes pour la détermination de ces températures de transformation de phases ont été utilisées dans cette étude :

- calculs thermodynamiques par Thermo-Calc ;
- Analyse Thermique Différentielle (ATD) ;
- observation métallographique après traitements isothermes.

La précision de ces méthodes de détermination sont variables et sont explicitées ci-dessous. Une comparaison des résultats des différentes méthodes est ensuite effectuée. Comme déjà évoqué, le but de cette partie est de pouvoir juger de la validité du logiciel Thermo-Calc vis-à-vis des résultats expérimentaux obtenus.

2.1. Détermination par calculs thermodynamiques

Le Tableau 3.12 regroupe les valeurs des températures de transformation de phases obtenues avec des calculs thermodynamiques par Thermo-Calc. Les calculs ont été réalisés à partir de la composition chimique globale des alliages déterminée par micro-sonde de Castaing (Tableau 3.2) après le traitement thermique complet initial. L'hétérogénéité chimique associée à la structure dendritique est donc négligée dans un premier temps. Les calculs ont été réalisés avec la base de données TCNI7.

Tableau 3.12 - Températures de transition de phases déterminées par des calculs thermodynamiques avec Thermo-Calc

Alliage	T solvus γ' (°C)	T solidus (°C)	T liquidus (°C)
AM1	1283	1310	1363
René N5	1273	1347	1397
CMSX-4	1260	1333	1391
CMSX-4 Plus	1292	1349	1406
CMSX-10K	1366	1383	1427

Cette méthode de détermination permet de calculer ces températures aisément à partir d'une composition chimique nominale. Les résultats obtenus sont très dépendants de la base de données utilisée, qui évolue régulièrement. Il est important de rappeler que les températures calculées sont pour un alliage à l'équilibre thermodynamique. Les températures de transition peuvent donc être différentes expérimentalement.
On peut dire dans un premier temps que la température de solvus des précipités γ' semble augmenter avec la génération de l'alliage, à l'exception de l'AM1. Les températures de solidus et liquidus augmentent bel et bien avec la génération du superalliage : l'AM1 présente les températures les plus basses. La troisième génération de superalliage (CMSX-4 Plus et CMSX-10K) présente les températures de solvus des précipités γ', de solidus et de liquidus les plus élevées. En particulier, le CMSX-10K a des températures de transition de phases très élevées :

- une température de solvus des précipités γ' de 76 °C supérieure à celle du CMSX-4 Plus ;
- une température de solidus de 34 °C supérieure à celle du CMSX-4 Plus ;
- une température de liquidus de 21 °C supérieure à celle du CMSX-4 Plus.

Le Tableau 3.13 rappelle la température du dernier palier lors de la remise en solution des alliages lors de leur traitement thermique.

Tableau 3.13 – Température du dernier palier réalisé lors de la remise en solution des alliages

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Température du dernier palier de remise en solution (°C)	1300	1300	1311	1338	1366

On peut se rendre compte que le traitement de remise en solution est toujours supérieur ou égal à la température de solvus des précipités γ' et en dessous de la température de solidus. Les valeurs calculées par Thermo-Calc sont donc en cohérence avec le traitement thermique effectué sur ces alliages.

Le Tableau 3.14 présente les valeurs de fenêtre de remise en solution pour les différents alliages à partir des calculs thermodynamiques effectués. Elle est définie comme la différence entre la température de solvus des précipités γ' et la température de solidus. Ce paramètre est crucial pour pouvoir traiter de manière optimale les alliages en limitant les hétérogénéités de composition chimique et en évitant des brûlures d'alliage (température de solidus localement plus basse franchie au cours du traitement de remise en solution).

Tableau 3.14 - Fenêtres de remise en solution (T solvus γ' – T solidus) déterminées à partir des calculs thermodynamiques par Thermo-Calc

Alliage	**AM1**	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Fenêtre de remise en solution (°C)	34	74	73	57	17

En négligeant dans un premier temps les hétérogénéités chimiques des alliages (différences de composition chimique entre les dendrites et les espaces interdendritique), on peut se rendre compte de la difficulté à traiter un alliage sans le brûler. Une fenêtre de remise en solution de l'ordre de 50 °C est préconisée industriellement. Dans le cas du CMSX-10K, avec une telle fenêtre de remise en solution (17 °C), il devient délicat de traiter de manière optimale l'alliage. Sa température de solvus des précipités γ' étant très élevée, une remise en solution totale des précipités γ' devient risquée et laisse peu de place à des incertitudes de températures lors des traitements thermiques.

Afin de déterminer l'effet des hétérogénéités chimiques de l'alliage dans les calculs thermodynamiques et ainsi pouvoir comparer les analyses expérimentales en ATD et en métallographie, des calculs en prenant en considération les hétérogénéités à l'échelle des dendrites et des espaces interdendritiques sont nécessaires.
Les compositions chimiques moyennes mesurées à la micro-sonde dans un cœur de dendrite et dans un espace interdendritique pour les cinq alliages ont été déterminées. Les compositions chimiques sont présentées dans le Tableau 3.15. Ces compositions chimiques sont utilisées pour les calculs thermodynamiques. Un exemple de courbes réalisées à partir des calculs thermodynamiques est présenté sur la Figure 3.7 pour les compositions chimiques du CMSX-4 Plus : globale, dans un cœur de dendrite et dans un espace interdendritique.

Tableau 3.15 – Compositions chimiques moyennes (en % atomique) mesurées à la micro-sonde de Castaing dans un cœur de dendrite et dans un espace interdendritique pour les cinq alliages étudiés après traitement thermique complet initial

Elément		Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni
AM1	D	7,4	9,8	1,5	2,3	2,4	11,0	1,6	/	Bal.
	EI	6,7	8,5	1,3	1,8	2,8	12,0	1,7	/	Bal.
René N5	D	8,4	8,7	1,0	1,9	2,0	12,1	/	1,3	Bal.
	EI	7,3	7,7	0,9	1,7	2,2	13,8	/	0,8	Bal.
CMSX-4	D	11,1	8,7	0,4	2,5	1,7	10,8	1,1	1,6	Bal.
	EI	9,4	6,8	0,3	1,9	2,3	12,8	1,4	0,6	Bal.
CMSX-4 Plus	D	11,4	4,7	0,4	2,0	2,3	10,9	1,0	2,1	Bal.
	EI	8,7	3,1	0,3	1,8	3,0	13,7	1,2	0,9	Bal.
CMSX-10K	D	3,7	2,8	0,3	2,3	2,7	12,5	0,3	2,7	Bal.
	EI	3,2	2,5	0,2	1,9	2,9	13,6	0,3	1,5	Bal.

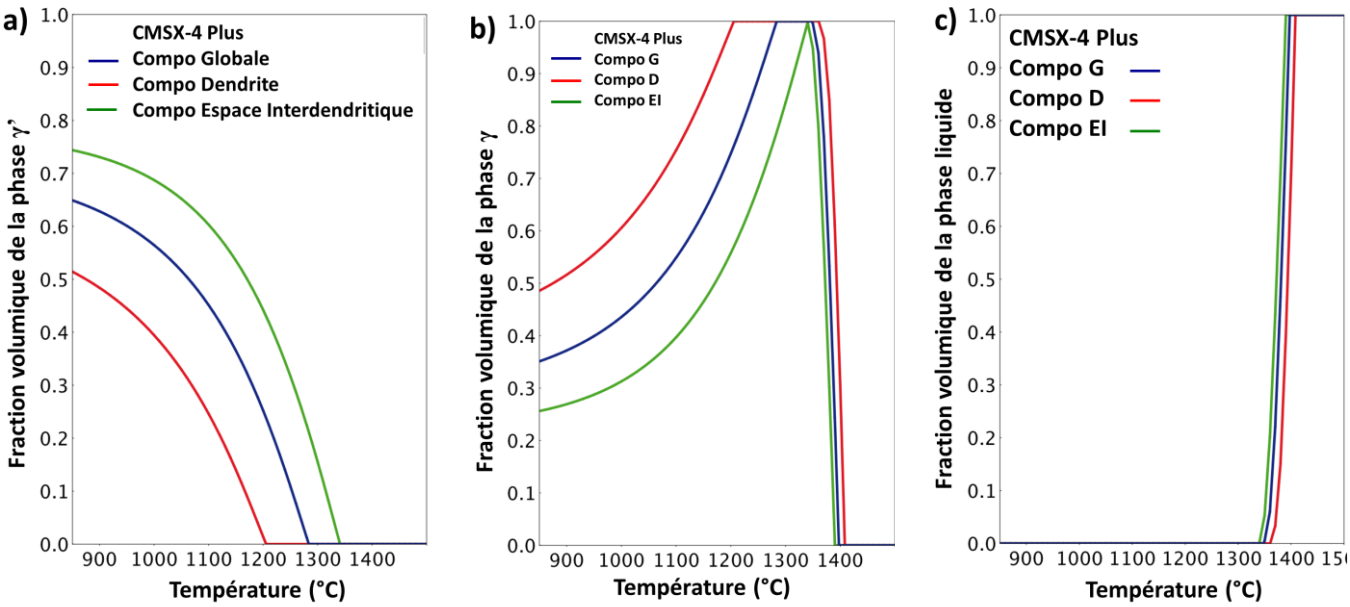


Figure 3.7 – Courbes d'évolution de la fraction des phases en fonction de la température pour les compositions chimiques du CMSX-4 Plus globale (G), dans un cœur de dendrite (D) et dans un espace interdendritique (EI) pour les phases : (a) γ' ; (b) γ ; (c) liquide

Comme déjà détaillé, la composition chimique entre les dendrites et les espaces interdendritiques peut être très différente même après le traitement thermique complet (cf profils réalisés en MEB/EDX pour la détermination des coefficients de partage pour chaque élément - Figure 3.4 et Tableau 3.5).
A partir de la Figure 3.7, on peut se rendre compte que les hétérogénéités chimiques produisent un effet considérable sur la température de solvus des précipités γ' (Figure 3.7 (a)). Cet effet est bien réduit pour les températures de solidus et de liquidus (Figure 3.7 (b) et (c)).
Les résultats des calculs thermodynamiques effectués sont présentés dans la Tableau 3.16.

Tableau 3.16 - Températures de transition de phase déterminées par des calculs thermodynamiques avec Thermo-Calc en considérant une composition moyenne dans un cœur de dendrite et dans un espace interdendritique

Alliage	T solvus γ' (°C)	T solidus (°C)	T liquidus (°C)
AM1	1252 - 1297	1309 - 1313	1362 - 1367
René N5	1261 - 1312	1322 - 1352	1392 - 1402
CMSX-4	1202 - 1278	1332 - 1346	1387 - 1404
CMSX-4 Plus	1226 - 1342	1342 - 1362	1395 - 1421
CMSX-10K	1350 - 1380	1382 - 1386	1422 - 1434

A partir des compositions chimiques dans un cœur de dendrite et dans un espace interdendritique, les températures de transition de phases se définissent sur des plages de température. Il est évident que ces plages de température vont se réduire au cours du traitement thermique car les hétérogénéités chimiques vont progressivement disparaître. Comme déjà évoqué, les hétérogénéités chimiques ont le plus d'effet sur la température de solvus des précipités γ'. La température entre le début de dissolution des précipités (dans le cœur des dendrites) à la dissolution totale peut s'étaler sur plus d'une dizaine de degrés (voir une centaine dans le cas du CMSX-4). Les autres températures (solidus et liquidus) sont moins influencées (plage de température de l'ordre de 20 degrés).

Le Tableau 3.17 présente la nouvelle fenêtre de remise en solution en prenant en compte, cette fois, les hétérogénéités chimiques. Elle est définie comme la différence entre la température de dissolution totale des précipités γ' (température de solvus la plus élevée, soit la température de solvus des précipités γ' dans les espaces interdendritiques) et la plage de température du solidus. Comme précédemment, cette fenêtre de remise en solution va augmenter au cours du traitement thermique : la température de dissolution totale des précipités va tendre à diminuer et la température de solidus à augmenter.

Tableau 3.17 - Fenêtres de remise en solution (T solvus γ' – T solidus) déterminées à partir des calculs thermodynamiques par Thermo-Calc en considérant une composition moyenne dans un cœur de dendrite et dans un espace interdendritique

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Fenêtre de remise en solution (°C)	12 - 16	10 - 40	54 - 68	0 - 20	2 - 6

On peut se rendre compte cette fois, qu'en considérant les hétérogénéités chimiques, la fenêtre de remise en solution devient très restreinte, comme c'est le cas pour l'AM1, le CMSX-4 Plus et le CMSX-10K. La stratégie du traitement thermique est donc d'augmenter la température par palier ou très progressivement afin de permettre la diffusion des éléments et l'homogénéisation chimique de l'alliage entre chaque palier. La plage de température de la dissolution des précipités γ' se voit réduite entre chaque palier vers une valeur moyenne et ainsi la température du dernier palier est suffisamment élevée pour remettre en solution tous les précipités γ' et ne pas occasionner de brûlures de l'alliage.

2.2. Détermination par ATD

Comme vu avec les calculs thermodynamiques précédents, la dissolution totale des précipités γ' est diffuse sur une plage de température due aux hétérogénéités chimiques à l'échelle des dendrites/espaces interdendritiques. Afin de déterminer les températures de transformation de phases, plusieurs ATD ont été réalisées.

Elles ont été réalisées par ATD (ATD-ATG Setaram 92-16.18) :

- échantillons entre 200 et 300 mg ;
- cycle thermique appliqué : de la température ambiante à 1500 °C à raison de 10 °C/min sous un balayage d'argon dynamique.

Un exemple de courbe obtenue est présenté sur la Figure 3.8. La dissolution de la phase γ' étant étalée sur une plage de température de l'ordre de 50 °C avec une intensité du signal mesurée par ATD relativement faible, la température de solvus de γ' est déterminée en dérivant la courbe ATD obtenue par rapport à la température, comme l'on fait plusieurs auteurs [3], [34], [35]. Ainsi, le pic de la transformation exothermique de la dissolution des précipités γ' est plus marqué (Figure 3.8 (b)). Les autres températures de transition de phase (solidus et liquidus) sont déterminées directement sur la courbe d'ATD (courbe non dérivée - Figure 3.8 (a)). La plage de température du solvus des précipités γ', ainsi que les autres températures de transformation de phase sont reportées dans le Tableau 3.18.

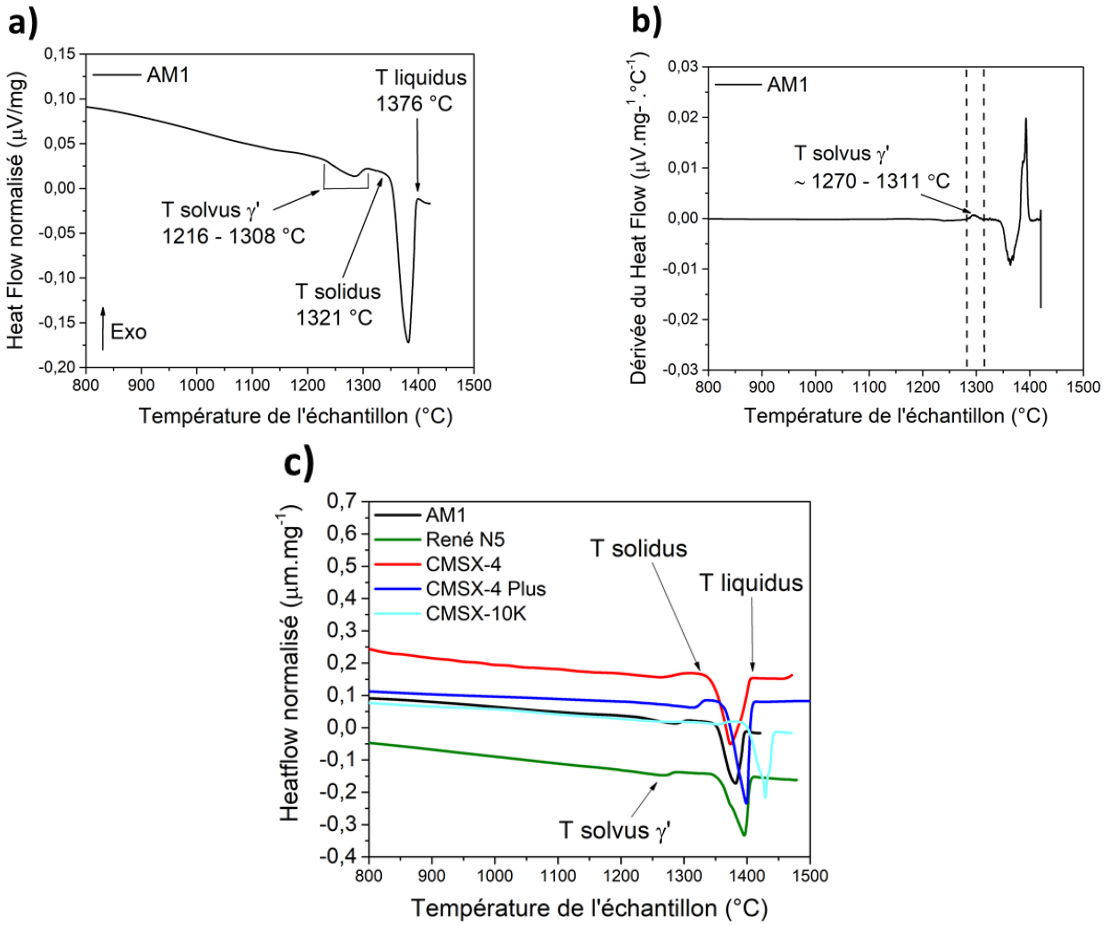


Figure 3.8 (a) Exemple d'une courbe ATD au chauffage de l'AM1 ; (b) courbe dérivée par rapport à la température ; (c) courbes ATD pour les cinq alliages analysés. Les transformations de phases sont données à titre indicatif

Tableau 3.18 - Températures de transformation de phase mesurées par ATD au chauffage (10 °C/min sous balayage d'argon dynamique) pour les cinq alliages de l'étude après leur traitement thermique complet initial

Alliage	T solvus γ' (°C)	T solidus (°C)	T liquidus (°C)
AM1	1270 - 1311	1321	1376
René N5	1253 - 1300	1339	1410
CMSX-4	1263 - 1305	1331	1397
CMSX-4 Plus	1312 - 1332	1352	1410
CMSX-10K	1349 - 1376	1388	1447

Cette température de dissolution des précipités γ' étant principalement définie par la teneur en élément γ'-gènes (Al/Ta/Ti), il est normal de trouver une température de solvus des précipités γ' supérieure pour l'AM1 que pour le René N5 et le CMSX-4. Si on additionne les teneurs en Al, Ti et Ta pour les alliages (16,1 pour l'AM1, 14,9 pour le René N5, 15,8 pour le CMSX-4, 16,3 pour le CMSX-4 Plus et 16,1 pour le CMSX-10K, en % atomique), on s'aperçoit que le René N5 qui a la plus faible teneur additionnée et la température de solvus des précipités γ' la plus faible puis vient le CMSX-4. Aucune corrélation directe n'est donc réellement possible entre la génération de l'alliage (qui se base sur une concentration en Re) et la température de solvus des précipités γ' qui est, elle essentiellement gouvernée par la teneur en éléments γ'-gènes.
Cependant, les températures de solidus et liquidus sont bien corrélées à la génération du superalliage car ces températures sont majoritairement dépendantes de la teneur en éléments réfractaires à haut point de fusion (Re, W, Ta). On retrouve donc les températures de solidus et liquidus les plus basses pour l'AM1 et les plus élevées pour le CMSX-10K.

Comme précédemment, à partir de ces températures, une fenêtre de remise en solution peut être déterminée. L'intervalle de température correspondant à la fenêtre de remise en solution est présenté dans le Tableau 3.19.

Tableau 3.19 –Intervalles de températures correspondant à la fenêtre de remise en solution (T solvus γ' – T solidus) mesurée par ATD

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Fenêtre de remise en solution (°C)	10 - 51	39 - 86	26 - 68	20 - 40	12 - 39

Des conclusions similaires à celles faites après les calculs thermodynamiques peuvent là encore être réalisées.
Les alliages qui présentent la fenêtre de remise en solution la plus large sont les alliages de seconde génération avec une fenêtre de l'ordre de 50-60 °C.
Pour l'AM1, le CMSX-4 Plus et le CMSX-10K, la fenêtre de remise en solution est très étroite, de l'ordre de 25-30 °C ce qui rend l'alliage plus délicat à traiter au-dessus de la température de solvus de la phase γ' sans risque de brûlures. En particulier, si une remise en solution totale est nécessaire, la fenêtre de remise en solution est de l'ordre de 10 °C, ce qui réduit considérablement la faisabilité industrielle d'un tel traitement.

2.3. Détermination par métallographie

Afin d'améliorer la précision de la mesure de la température de solvus de la phase γ' associées aux hétérogénéités chimiques observées dans les alliages, des échantillons de CMSX-4 et de CMSX-4 Plus ont été traités à différentes températures (maintiens isothermes de 10 minutes à température suivie d'une trempe à l'eau glacée pour figer la microstructure). L'idée est ici de déterminer la différence de température de solvus des précipités γ' dans les dendrites et dans les espaces interdendritiques par analyses métallographiques (Figure 3.9). On peut ainsi obtenir une plage de température de solvus de la phase γ' plus précise qu'en ATD.

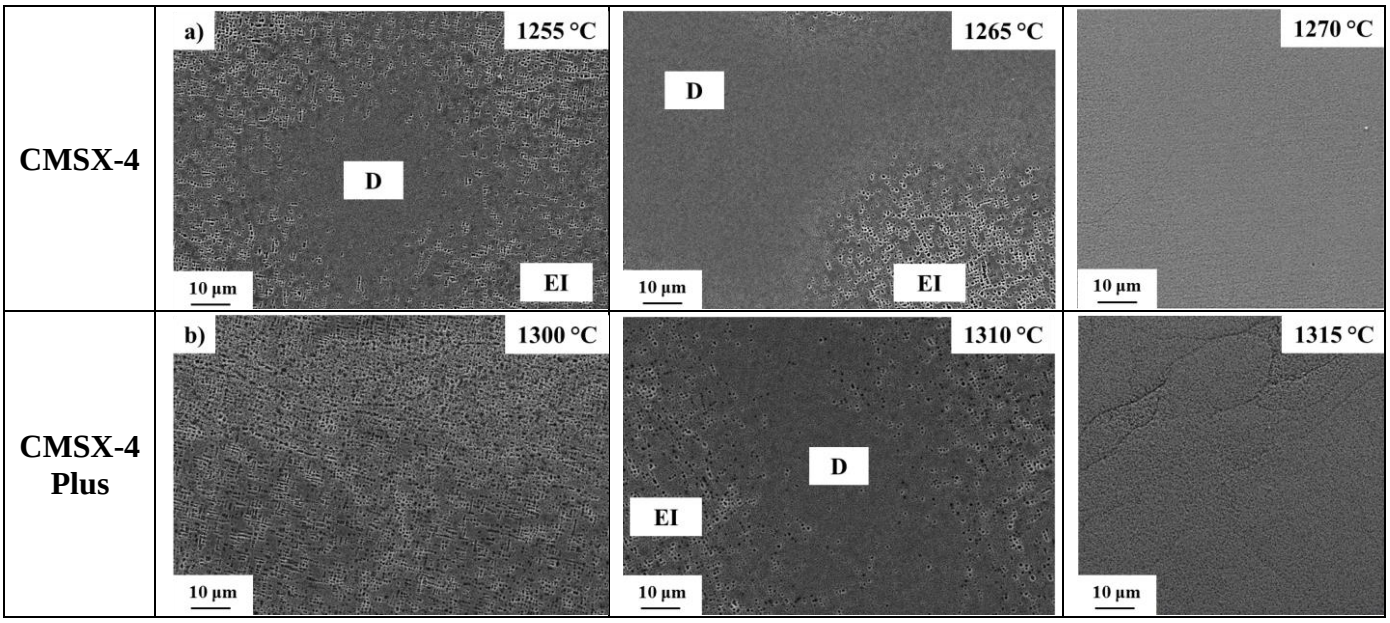


Figure 3.9 - Analyses métallographiques réalisées à différentes températures de traitement thermique pour déterminer la température de solvus des précipités γ' dans les alliages (a) CMSX-4 ; (b) CMSX-4 Plus. D = Dendrite, EI = Espace Interdendritique

Tableau 3.20 - Températures de solvus de la phase γ' déterminées par analyses métallographiques dans le CMSX-4 et du CMSX-4 Plus après des traitements isothermes suivies d'une trempe à l'eau glacée

Alliage	CMSX-4	CMSX-4 Plus
Métallographie	D : 1255 - 1265 EI : 1265 – 1270 Plage : 1255 - 1270	D : 1300 - 1310 EI : 1310 – 1315 Plage : 1300 - 1315

Ces analyses métallographiques permettent de se rendre aisément compte de la variation des températures de dissolution des précipités γ' dans l'alliage (Figure 3.9). On retrouve bien, comme précédemment, une température de solvus des précipités γ' supérieure pour le CMSX-4 Plus en comparaison au CMSX-4.
Les précipités γ' dans les dendrites ont une température de dissolution de l'ordre de 10 °C inférieure à celle des précipités γ' dans les espaces interdendritiques. Les différences de teneur en élément γ'-gènes, plus concentrées dans les espaces interdendritiques, entraînent une dissolution des précipités γ' dans cette zone à plus haute température. La température de solvus des précipités γ' s'étale donc sur une plage de température de l'ordre de 15 °C.

2.4. Comparaisons des trois méthodes pour la détermination des températures de transition de phases

Le Tableau 3.21 regroupe les températures de transformation de phases déterminées précédemment des calculs thermodynamiques et des analyses ATD afin de faciliter la lecture et la comparaison. La température de solvus des précipités γ' déterminée par analyses métallographiques pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus y est aussi intégrée au tableau.

Tableau 3.21 – Tableau récapitulatif des températures de transformation de phases déterminées par le calcul thermodynamiques, par ATD et par analyses métallographiques

Alliage	Méthode	T solvus γ' (°C)	T solidus (°C)	T liquidus (°C)
AM1	Thermo-Calc	1252 – 1297 Globale : 1283	1309 – 1313 Globale : 1310	1362 – 1367 Globale : 1363
	ATD	1270 - 1311	1321	1376
René N5	Thermo-Calc	1261 – 1312 Globale : 1273	1322 – 1352 Globale : 1347	1392 – 1402 Globale : 1397
	ATD	1253 - 1300	1339	1410
CMSX-4	Thermo-Calc	1202 – 1278 Globale : 1260	1332 – 1346 Globale : 1333	1387 – 1404 Globale : 1391
	ATD	1263 - 1305	1331	1397
	Métallographie	1255 - 1270	/	/
CMSX-4 Plus	Thermo-Calc	1226 – 1342 Globale : 1292	1342 – 1362 Globale : 1349	1395 – 1421 Globale : 1406
	ATD	1312 - 1332	1352	1410
	Métallographie	1300 - 1315	/	/
CMSX-10K	Thermo-Calc	1350 – 1380 Globale : 1366	1382 – 1386 Globale : 1383	1422 – 1434 Globale : 1427
	ATD	1349 - 1376	1388	1447

Il est important de remarquer que toutes les températures de transformation de phase déterminées par le calcul sont inférieures aux analyses ATD. De même les températures de solvus des précipités γ' sont inférieures à celles déterminées par ATD. Cela peut s'expliquer par la vitesse de chauffage lors des ATD qui est non nulle. Cette vitesse entraîne un décalage de toutes les températures de transformation vers des températures plus élevées.

Température de solvus des précipités γ' :

Les trois méthodes utilisées permettent d'évaluer la plage de température de la dissolution de la phase γ'. Elles donnent toutes des résultats similaires cependant les analyses métallographiques rendent les valeurs les plus précises et fournissent la plage de température de dissolution la plus resserrée et la plus fiable.
Si on considère les calculs Thermo-Calc, la plage de température est la plus élevée, il est probable que lorsque les compositions chimiques s'éloignent des compositions usuelles, l'extrapolation réalisée par Thermo-Calc est imprécise. Les températures de transformation de

phases pour une composition chimique en cœur de dendrite ou dans un espace interdendritique peuvent être incertaines.
A cette exception près, les analyses avec Thermo-Calc sont relativement fiables pour les compositions chimiques testées. La température de solvus des précipités γ' avec une composition chimique globale sont relativement proche (a une dizaine de degrés près) des plages de températures déterminées expérimentalement par ATD. De même, les résultats obtenus par le calcul coïncident très bien avec les résultats obtenus par analyses métallographiques.

Températures de solidus et de liquidus :

Les mêmes comparaisons peuvent être effectuées avec les températures de solidus et de liquidus. La plage de températures déterminée par le calcul thermodynamique coïncide, à une dizaine de degrés prés dans certains cas, avec les analyses ATD. L'ATD surévalue les différentes températures comme expliquées précédemment.

Conclusion :

Les prédictions dressées avec Thermo-Calc pour ces températures de transformation de phases sont donc valides et peuvent fournir de précieuses informations, en particulier sur la faisabilité du traitement thermique. Il est important de rappeler que les calculs thermodynamiques sont réalisés à l'équilibre, plus l'alliage sera homogène chimiquement, plus les calculs seront précis et justes.

3. Effets des éléments d'alliage

L'effet des différents éléments d'alliage sur les fractions de phases (γ, γ' et TCP) ainsi que sur les températures de transformation de phases (températures de solvus de la phase γ', de solidus et de liquidus) ont été analysés à l'aide des calculs thermodynamiques. Les effets de la variation de la concentration en élément d'alliage sont comparés aux résultats de la bibliographie, en particulier sur l'effet des éléments, présenté dans le chapitre 1.
Sur la base de la composition chimique du CMSX-4 (déterminée en micro-sonde de Castaing, pour rappel cf Tableau 3.2), la teneur de chaque élément d'alliage (un à la fois) a été modifiée afin de visualiser les différences produites. Les concentrations (en % atomique) ont été diminuées et augmentées par rapport à la valeur mesurée expérimentalement et compensée par la concentration en nickel. La modification de la teneur de chaque élément (et par conséquent, celle du nickel aussi) est présentée ci-dessous. Les calculs ont toujours été effectués en utilisant la base TCNI7. Les fractions volumiques des phases sont déterminées à 870 °C, la température du second revenu du CMSX-4.

Pour cela, sept calculs par élément ont été réalisés : un avec la composition nominale du CMSX-4, trois avec une teneur inférieure à celle-ci et trois avec une teneur supérieure.
Un exemple de courbe obtenue avec Thermo-Calc est présenté sur la Figure 3.10. La fraction volumique de précipités γ' en fonction de la température est tracée pour les différentes compositions chimiques : sur la base de la composition du CMSX-4 avec une teneur en aluminium variable entre - 3 et + 3 % atomique. En particulier, on peut se rendre compte que plus la teneur en aluminium augmente plus la fraction de phase γ' augmente et plus la température de solvus de la phase γ' augmente. Ce type de constations peut donc être fait pour chaque phase et chaque élément d'alliage.

Les résultats présentés ont pour but de déterminer dans un premier temps l'effet de chaque élément sur la variation de fractions des phases, les températures de solvus de phase γ', de solidus, et la fenêtre de remise en solution puis d'estimer l'amplitude de cet effet. Cette estimation est réalisée à partir d'une régression linéaire pour les sept teneurs utilisées dans le calcul pour chaque élément et chaque paramètre (fractions et températures) à l'exception des phases TCP qui présente une évolution linéaire ou exponentielle en fonction des éléments. Un exemple de points et courbes obtenues est présenté dans la Figure 3.11.
Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.22 pour les températures de transformation de phases et fenêtre de remise en solution et dans le Tableau 3.23 pour les fractions de phases. Les coefficients dans ces deux tableaux sont les valeurs des pentes de la régression effectuée (Figure 3.11).

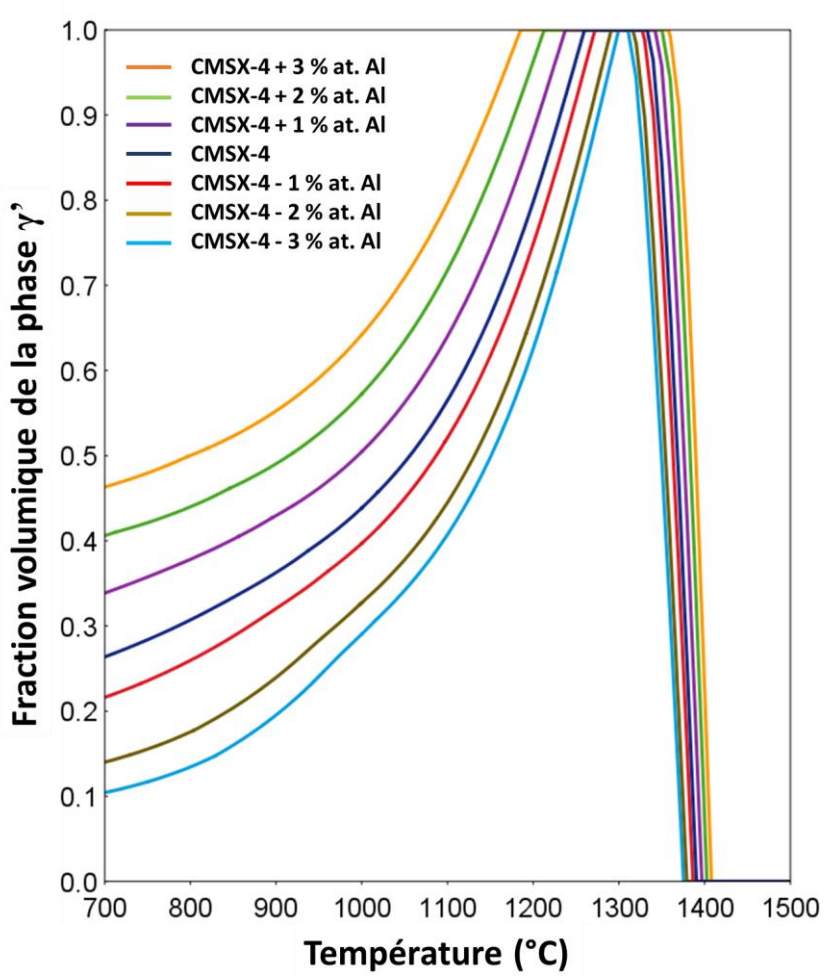


Figure 3.10 – Exemple d'analyse à l'aide du logiciel Thermo-Calc (base de données TCNI7) : fraction volumique de la phase γ' en fonction de la température pour le CMSX-4 avec une teneur variable en aluminium (de - 3 à + 3 % at.)

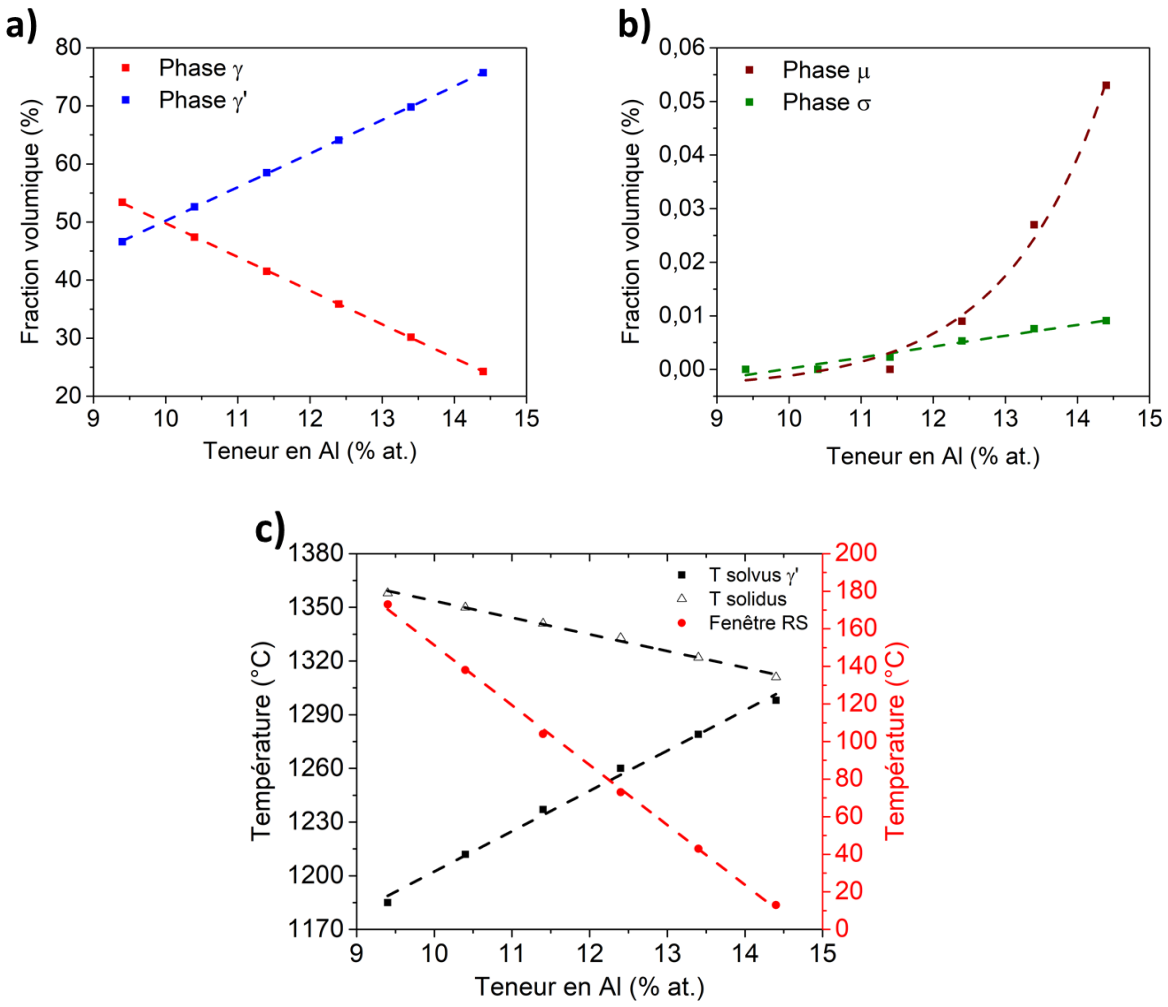


Figure 3.11 – Evolution en fonction de la teneur en aluminium avec la composition chimique du CMSX-4 de : (a) la fraction des phases γ et γ' à 870 °C ; (b) la fraction des phases TCP σ et μ à 870 °C ; (c) la température de solvus des précipités γ', la température de solidus et la fenêtre de remise en solution (RS). Le fit utilisé pour la phase σ est une fonction exponentielle, pour les autres, une fonction linéaire

Tableau 3.22 – Evolution de la température de solvus des précipités γ', de solidus et de la fenêtre de remise en solution en fonction de la teneur en élément d'alliage à partir de calculs thermodynamiques

	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re
Evolution entre (% at.)	**6,8 12,8**	**4,4 10,4**	**0 1,2**	**0 5,2**	**0 5,1**	**9,4 14,4**	**0 2,7**	**0 2,5**
Température de solvus γ'	- 8,7	- 2,9	+ 2,1	+ 3,7	+ 35,3	+ 22,7	+ 8,6	+ 7,0
Température de solidus	- 1,8	- 6,6	- 11,9	- 6,2	- 18,6	- 9,4	- 24,4	- 3,5
Fenêtre de remise en solution	+ 6,9	- 3,7	- 13,7	- 9,8	- 44,6	- 31,9	- 33,1	- 10,5

A partir de ces analyses, les conclusions suivantes peuvent être faites :

- comme attendu les éléments γ'-gènes (Al, Ti, Ta) produisent une augmentation considérable de la température de solvus de la phase γ' et plus particulièrement le tantale. Les autres éléments ont un effet mineur avec une augmentation de la température de solvus de la phase γ' (Re W, Mo) ou une diminution (Co, Cr) ;
- tous les éléments semblent diminuer la température de solidus lorsqu'on augmente leur concentration. Le plus fort effet est produit par le Ta, le Ti, l'Al puis le Mo ;
- la fenêtre de remise en solution est fortement influencée par la concentration en Ta, Al et Ti qui augmente fortement la température de solvus des précipités γ' et diminue la température de solidus.

Tableau 3.23 - Evolution des fractions de phases (γ, γ', σ et μ) à 870 °C en fonction de la teneur en élément d'alliage à partir de calculs thermodynamiques

	Co	**Cr**	**Mo**	**W**	**Ta**	**Al**	**Ti**	**Re**
Evolution entre (% at.)	**6,8 12,8**	**4,4 10,4**	**0 1,2**	**0 5,2**	**0 5,1**	**9,4 14,4**	**0 2,7**	**0 2,5**
Fraction de phase γ	+ 0,7	+ 0,2	- 0,3	- 0,9	- 2,3	- 5,8	- 4,8	- 0,2
Fraction de phase γ'	- 0,7	- 0,2	+ 0,3	+ 0,9	+ 2,3	+ 5,8	+ 4,8	+ 0,2
Fraction de phase σ	- 9E-4	+ 1E-2	- 5E-3	+ 6E-3	+ 1E-2	+ 1E-2	+ 2E-2	+ 3E-2
Fraction de phase μ	- 2E-4	+ 2E-3	+ 3E-2	+ 2E-3	+ 3E-3	+ 2E-3	+ 4E-3	- 3E-3

- seul le Co et le Cr augmentent la fraction de phase γ (ou diminuent la fraction de phase γ') pour une température d'équilibre à 870 °C. Les éléments γ'-gène (Ta, Al et Ti) favorisent grandement une forte fraction volumique de précipités γ' et plus particulièrement l'Al. Les autres éléments ont un rôle mineur sur les fractions de phase ;
- seul le Co et le Mo réduisent la fraction volumique de phase σ à l'équilibre à 870 °C. De même, seul le Co et le Re réduisent la fraction volumique de phase μ à l'équilibre à 870 °C ;
- le Cr, le Ta, l'Al, le Ti et le Re favorisent grandement à la précipitation et la stabilité de la phase σ. De même, seul le Mo contribue grandement à la précipitation et la stabilité de la phase μ. Les autres éléments jouent aussi un rôle sur la fraction volumique de ces phases TCP mais à moindre mesure.

Le Tableau 3.24 récapitule les effets de différents éléments sur les fractions de différentes phases et la température de solvus de phase γ' établis précédemment suite à la revue bibliographique réalisée dans le chapitre 1. De manière générale, les effets des éléments d'alliage sur les différentes propriétés (fractions de phases et températures de transformation) identifiés dans les calculs thermodynamiques sont en cohérence avec la littérature. Certaines exceptions peuvent être rencontrées, en particulier l'effet du Co et du Cr sur la fraction de phases γ et γ'. De même, dans les différentes sources bibliographiques, la nature des phases TCP est rarement déterminée et peut rester incertaine en se basant uniquement sur la chimie de la phase et non sur sa cristallographie.

Tableau 3.24 – Synthèse des effets des éléments d'alliage sur les différentes propriétés des superalliages provenant de la bibliographie. Seuls les points relatifs aux fractions des phases (γ, γ', TCP) et aux températures de solvus ont été conservés à partir de données bibliographiques présentées dans le chapitre 1

Elément d'alliage	Effets positifs	Effets négatifs
Cobalt	- Augmente la fraction de précipités γ' ; - Diminue la température de solvus de la phase γ' ; - Diminue la formation de phases TCP.	
Chrome	- Augmente la fraction de phase γ'.	- Favorise la précipitation de phase TCP.
Molybdène	- Augmente la fraction de phase γ' et leur température de solvus.	- Favorise la précipitation de phase TCP (phase μ).
Tungstène	- Augmente la fraction de phase γ' et leur température de solvus.	- Favorise la précipitation de phase TCP.
Rhénium		- Favorise la précipitation de phase TCP.
Aluminium	- Favorise une fraction importante de précipités γ' (70 % volumique).	- Favorise la précipitation de phase TCP.
Tantale	- Augmente la fraction de phase γ' et sa température de solvus.	- Favorise la précipitation de phase TCP.
Titane	- Augmente la fraction de phase γ' et sa température de solvus.	- Favorise la précipitation de phase TCP.

4. Synthèse

Le Tableau 3.25 synthétise les différentes caractéristiques microstructurales importantes des superalliages étudiés. Il est rappelé que pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus, c'est l'état initial qui est présenté dans ce chapitre et non l'état de référence de l'étude, qui sera présenté dans le chapitre suivant.

Ces caractérisations font office de point de départ de la microstructure et seront donc l'état de référence avant fluage pour ces alliages. Ils serviront à expliquer certains des phénomènes et évolutions de microstructures se produisant au cours des essais de fluage.

Tableau 3.25- Synthèse des différentes caractérisations effectuées sur les alliages d'étude à l'état de réception (après les traitements thermiques complets initiaux). D pour dendrite et EI pour espace interdendritique

Alliage		**AM1**	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Taille γ' (µm)	**D**	0,31 ± 0,06	0,32 ± 0,07	0,44 ± 0,14	0,45 ± 0,14	0,42 ± 0,10
	EI	0,37 ± 0,07	0,40 ± 0,08	0,59 ± 0,16	0,61 ± 0,18	0,50 ± 0,12
	moy	0,34 ± 0,07	0,36 ± 0,08	0,52 ± 0,15	0,53 ± 0,16	0,46 ± 0,11
Fraction volumique γ' moyenne (%)		67,0 ± 4,0	67,0 ± 4,0	69,0 ± 4,0	69,0 ± 4,0	65,0 ± 4,0
Porosité surfacique (%)		0,15 ± 0,1	0,13 ± 0,1	0,16 ± 0,1	0,24 ± 0,1	0,39 ± 0,2
Taux d'agrégat eutectique (%)		0,60 ± 0,2	0,0	0,85 ± 0,2	1,05 ± 0,2	0,19 ± 0,1
DAS (µm)		338 ± 59	325 ± 55	299 ± 59	334 ± 56	346 ± 81
Autres		/	Carbures : ~ 0,5 % surf.	/	/	/
$\boldsymbol{k_{Re}^{D/EI}}$		k_W = 1,7	1,9	3,5	1,6	2,3
$\boldsymbol{k_{Re}^{\gamma/\gamma'}}$		/	22,8	25,4	18,5	18,9
Température de solvus γ' (par ATD) (°C)		1270 - 1311	1253 - 1300	1263 - 1305	1312 - 1332	1349 - 1376
Température dernier palier de la remise en solution (°C)		1300	1300	1311	1338	1366
Fenêtre de remise en solution (par ATD) (°C)		10 - 51	39 - 86	26 - 68	20 - 40	12 - 39

Bibliographie du Chapitre 3 :

[1] J. B. Wahl, K. Harris, C.-M. Corporation, « Advances in Single Crystal Superalloys – Control of Critical Elements », p. 11.
[2] K. Harris, J. B. Wahl, « Improved Single Crystal Superalloys, CMSX-4 (SLS)[La+Y] and CMSX-486 », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 45-52.
[3] J. Cormier, « Thermal Cycling Creep Resistance of Ni-Based Single Crystal Superalloys », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 383-394.
[4] J. B. Wahl, K. Harris, « CMSX-4® Plus Single Crystal Alloy Development, Characterization and Application Development », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, et S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 25-33.
[5] K. Harris, J. Wahl, « Low Sulfur Nickel-base Single Crystal Superalloy with ppm Additions of Lanthanum and Yttrium », Patern US 9,150,944, Oct. 6, 2015.
[6] W. Z. Wang, T. Jin, J. H. Jia, J. L. Liu, Z. Q. Hu, « Effects of cobalt on creep rupture properties and dislocation structures in nickel base superalloys », Materials Science and Engineering: A, vol. 624, p. 220-228, 2015.
[7] W. Z. Wang, T. Jin, J. L. Liu, X. F. Sun, H. R. Guan, Z. Q. Hu, « Role of Re and Co on microstructures and γ' coarsening in single crystal superalloys », Materials Science and Engineering: A, vol. 479, no 1-2, p. 148-156, 2008.
[8] R. C. Reed, « The Superalloys: Fundamentals and Applications », Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
[9] X. Tan, J. Liu, T. Jin, X. Sun, Z. Hu, « Influence of Cr addition on microstructure of a 5% Re-containing single crystal nickel-based superalloy », Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 21, no 5, p. 1004-1008, 2011.
[10] E. Fleischmann, M. K. Miller, E. Affeldt, U. Glatzel, « Quantitative experimental determination of the solid solution hardening potential of rhenium, tungsten and molybdenum in single-crystal nickel-based superalloys », Acta Materialia, vol. 87, p. 350-356, 2015.
[11] S.-J. Park, S.-M. Seo, Y.-S. Yoo, H.-W. Jeong, H. Jang, « Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys », Corrosion Science, vol. 90, p. 305-312, 2015.
[12] N. El-Bagoury, « Ni Based Superalloy: Casting Technology, Metallurgy, Development, Properties and Applications », International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, no ISSN: 2277-9655, p. 108-152, 2016.
[13] J. Belan, « GCP and TCP Phases Presented in Nickel-base Superalloys », Materials Today: Proceedings, vol. 3, no 4, p. 936-941, 2016.
[14] X. W. Li, T. Liu, L. Wang, X. G. Liu, L. H. Lou, J. Zhang, « Effect of carbon content on the microstructure and creep properties of a 3rd generation single crystal nickel-base superalloy », Materials Science and Engineering: A, vol. 639, p. 732-738, 2015.
[15] L. Wang, D. Wang, T. Liu, X. W. Li, W. G. Jiang, G. Zhang, L. H. Lou, « Effect of minor carbon additions on the high-temperature creep behavior of a single-crystal nickel-based superalloy », Materials Characterization, vol. 104, p. 81-85, 2015.
[16] B. C. Wilson, E. R. Cutler, G. E. Fuchs, « Effect of solidification parameters on the microstructures and properties of CMSX-10 », Materials Science and Engineering: A, vol. 479, no 1-2, p. 356-364, 2008.
[17] A. Heckl, R. Rettig, R. F. Singer, « Solidification Characteristics and Segregation Behavior of Nickel-Base Superalloys in Dependence on Different Rhenium and Ruthenium Contents », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 41, no 1, p. 202-211, 2010.

[18] G. Liu, L. Liu, X. Zhao, B. Ge, J. Zhang, H. Fu, « Effects of Re and Ru on the Solidification Characteristics of Nickel-Base Single-Crystal Superalloys », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 42, no 9, p. 2733-2741, 2011.
[19] B. S. Bokstein, A. I. Epishin, T. Link, V. A. Esin, A. O. Rodin, I. L. Svetlov, « Model for the porosity growth in single-crystal nickel-base superalloys during homogenization », Scripta Materialia, vol. 57, nº 9, p. 801-804, nov. 2007.
[20] B. C. Wilson, J. A. Hickman, G. E. Fuchs, « The effect of solution heat treatment on a single-crystal Ni-based superalloy », JOM, vol. 55, no 3, p. 35-40, 2003.
[21] Y. Zhang, L. Liu, T. Huang, Y. Li, Z. Jie, J. Zhang, W. Yang, H. Fu, « Investigation on remelting solution heat treatment for nickel-based single crystal superalloys », Scripta Materialia 136 (2017) 74-77.
[22] S. M. Seo, J. H. Lee, Y. S. Yoo, C. Y. Jo, H. Miyahara, K. Ogi, "A Comparative Study of the γ/γ' Eutectic Evolution During the Solidification of Ni-Base Superalloys", Metallurgical and Materials Transactions A 3150 - Volume 42A, October 2011.
[23] T. Murakumo, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, « Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ′ volume fraction », Acta Materialia, vol. 52, no 12, p. 3737-3744, 2004.
[24] A. Heckl, R. Rettig, S. Cenanovic, M. Göken, R. F. Singer, « Investigation of the final stages of solidification and eutectic phase formation in Re and Ru containing nickel-base superalloys », Journal of Crystal Growth, vol. 312, no 14, p. 2137-2144, 2010.
[25] A. Fredholm, « Monocristaux d'alliages base Nickel : relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987.
[26] F. Diologent, « Comportement en fluage et en traction de superalliages monocristallins à base de nickel », Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 2002.
[27] A. Epishin, U. Brückner, P. D. Portella, T. Link, « Influence of small rhenium additions on the lattice spacing of nickel solid solution», Scripta Materialia, 2003. 48: p. 455-459.
[28] U. Brückner, A. Epishin, T. Link, « Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single crystal nickel-base superalloys » Acta Materialia, 1997. 45: p. 5223-5231.
[29] P. Caron, « High Gamma Prime Solvus New Generation Nickel-Based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications », Superalloys 2000, p.737-346.
[30] R. Watanabe, T. Kuno, « Alloy Design of Nickel-Base Precipitation Hardened Superalloys », Trans. ISIJ, 16 (1976), 437- 446.
[31] C. Schulze, M. Feller-Kniepmeier, « Transmission electron microscopy of phase composition and lattice misfit in the Re-containing Ni-base superalloy CMSX-10 », Materials Science and Engineering, 2000. A281 : p. 204-212.
[32] M. Arnoux, « Etude du comportement en fluage à haute température du superalliage monocristallin à base de nickel MCNG : Effet d'une surchauffe », Thèse de doctorat, Engineering science, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2009.
[33] F. Louchet, M. Veron, Y. Brechet, A. Hazotte, J.-Y. Buffiere, P. Bastie, A. Royer, « New trends in directionnal coarsening of superalloys under stress », La Revue de Métallurgie, vol. 1998, p. 1482-1490, 1998.
[34] L. A. Chapman, « Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys », Journal of Materials Science, vol. 39, no 24, p. 7229-7236, 2004.
[35] H. T. Pang, L. Zhang, R. A. Hobbs, H. J. Stone, C. M. F. Rae, « Solution Heat Treatment Optimization of Fourth-Generation Single-Crystal Nickel-Base Superalloys », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 43, no 9, p. 3264-3282, 2012.

Chapitre 4 : Effets des traitements thermiques et des paramètres de solidification sur les propriétés en fluage du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus

Comme vu précédemment à partir des caractérisations des alliages après traitement thermique complet (état initial) réalisé par les différents fondeurs et/ou complété au laboratoire, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus présentent encore, après la séquence complète de traitements thermiques, beaucoup plus de singularités métallurgiques que les autres alliages. En particulier, les tailles moyennes des précipités γ' dans les dendrites et dans les espaces interdendritiques sont très différentes, la fraction surfacique d'agrégats eutectiques résiduels est non négligeable et l'hétérogénéité chimique entre les dendrites et les espaces interdendritiques dans le CMSX-4 est très élevée. Pour pouvoir comparer, dans la suite de l'étude, tous les alliages entre eux sans que ces différences d'hétérogénéités (chimique et microstructurale) viennent fausser les bases de comparaison, de nouvelles séquences de traitement thermique comprenant une étape de remise en solution optimisée a été développée pour les alliages CMSX-4 et CMSX-4 Plus.
L'objectif de cette partie est donc de préciser l'effet d'une deuxième séquence de traitement thermique à la fois sur la microstructure, sur l'homogénéité chimique, puis sur les propriétés mécaniques en fluage sur toute la gamme d'application de ces alliages.

Cette première partie sera alors suivie par une étude des effets des paramètres de solidification, en particulier la vitesse du tirage du monocristal, sur le CMSX-4 Plus produits par deux fondeurs différents. L'étude portera sur les différences microstructurales observées en fonction des paramètres de solidification et en particulier sur le taux de singularités métallurgiques et leurs effets sur les propriétés en fluage.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre portera sur l'effet de la vitesse de refroidissement après l'étape de remise en solution sur les propriétés en fluage du CMSX-4 Plus. Le but sera ici de déterminer l'effet de la taille des précipités γ' sur les propriétés en fluage. On cherchera à contrôler et optimiser leur taille via différentes vitesses de refroidissement allant d'une trempe à l'eau à des vitesses très lentes de l'ordre de 5 °C/min.

Finalement, une conclusion sur l'optimisation de plusieurs paramètres clefs de la mise en œuvre du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus (température de la remise en solution, vitesse de refroidissement et paramètres de solidification) pourra être proposée dans l'objectif d'améliorer leurs propriétés en fluage, et cela, plus particulièrement pour le CMSX-4 Plus, le nouvel alliage pouvant répondre aux besoins industriels.

1. Optimisation du traitement de remise en solution

Le traitement thermique déjà réalisé sur le CMSX-4 et CMSX-4 Plus est détaillé dans le chapitre 3 – partie 1.1. La remise en solution et les revenus ont été réalisés par le fondeur A (à l'exception du second revenu du CMSX-4, qui a été réalisé au laboratoire) et appelé traitement initial dans le chapitre précèdent. Les nouvelles étapes de remise en solution et de

revenus ont été réalisées au laboratoire, sur l'état initial, dans les fours de traitement présentés dans le chapitre 2 – partie 2. Nous appellerons par la suite, par souci de clarté, traitement initial le traitement réalisé par le fondeur A et traitement « optimisé » la deuxième séquence de traitements thermiques réalisée sur l'état initial. Il est important de signaler que seul le traitement de remise en solution est optimisé, les revenus sont ceux préconisés dans les brevets [1], [2]. Un schéma explicatif est présenté sur la Figure 4.1.

1.1. Traitement thermique « optimisé »

L'optimisation des paramètres de remise en solution (temps/température) ayant pour objectif de diminuer significativement les hétérogénéités chimiques a été réalisée sur des pastilles d'environ 1 cm d'épaisseur en utilisant le four Pyrox®. Lorsque les paramètres adéquats ont été déterminés, le traitement optimisé a ensuite été réalisé sur les barreaux (Figure 4.1). Les résultats présentés dans les différents tableaux dans la suite de ce chapitre sont déduits d'analyses métallurgiques sur des tronçons de barreau et non sur des pastilles dans lesquelles le gradient de température peut être différent de celui auquel les barreaux sont soumis.

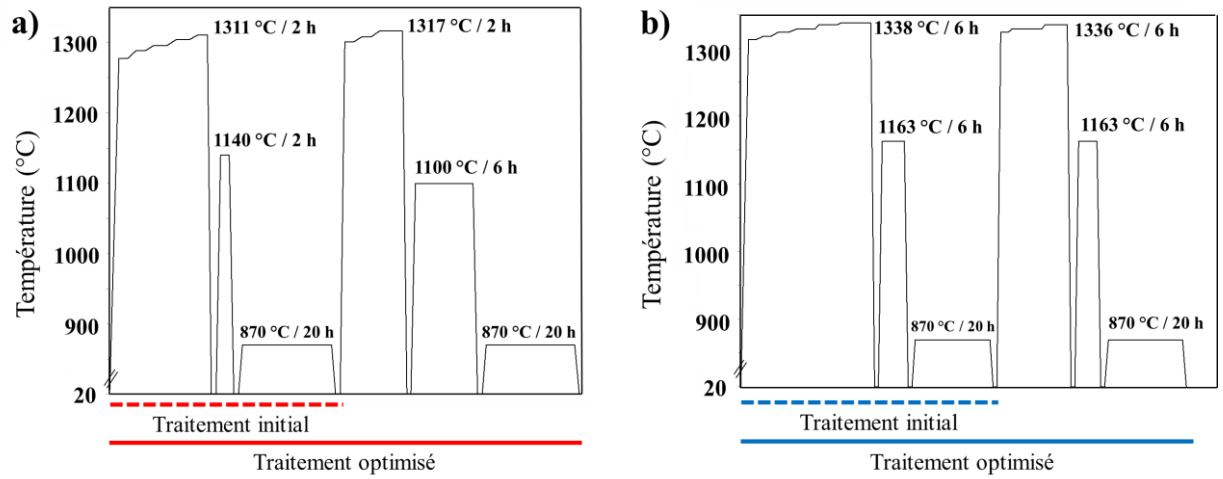


Figure 4.1 – Traitements thermiques (initial et optimisé) appliqués sur le : (a) CMSX-4 ;(b) CMSX-4 Plus

1.1.1. Mode opératoire des traitements thermiques sur pastille

A partir des valeurs des températures de transition de phases obtenues par analyses métallographiques dans le chapitre 3 (Tableau 3.20), la valeur maximale du dernier palier de remise en solution a été déterminée. Cette température doit être supérieure à la température de solvus des précipités γ' (1255 - 1270 °C pour le CMSX-4 et 1300 - 1315 °C pour le CMSX-4 Plus) et inférieure à la température de solidus déterminée par ATD (1331 °C pour le CMSX-4 et 1352 °C pour le CMSX-4 Plus). La température du dernier palier a été choisie à une dizaine de degrés en dessous de la température de solidus pour ces deux alliages (1321 °C pour le CMSX-4 et 1341 °C pour le CMSX-4 Plus). À cette température, la diffusion des éléments chimiques devrait être assez rapide et ne pas occasionner de brûlure de l'alliage. Cependant, au vu des hétérogénéités chimiques résiduelles de l'état initial, il n'était pas concevable de monter directement à cette température maximale. En effet, les alliages étant encore très hétérogènes chimiquement (particulièrement le CMSX-4), des brûlures de zones locales présentant une température de solidus plus basse auraient pu être occasionnées. C'est pourquoi, nous ne pouvons pas nous affranchir de paliers à des températures intermédiaires. Quatre paliers de température ont été définis pour le CMSX-4 contre seulement trois pour le CMSX-4 Plus qui présente moins d'hétérogénéités chimiques. Ces paliers ont été ajustés en

temps et en température à partir des traitements thermiques industriels et ceux préconisés dans les brevets [1], [2].

Pour rappel, comme les barreaux monocristallins ont un axe correspondant à la désorientation près à une direction <100> des réseaux des phases γ et γ' du cristal, les micrographies optiques et en microscopie à balayage correspondent toutes à des sections dans le plan (001) du barreau, ce qui ne nuit cependant pas à la représentativité des observations.

Après la réalisation de ce nouveau traitement thermique avec un dernier palier à 1321 °C / 2 h pour le CMSX-4 et 1341 °C / 6 h pour le CMSX-4 Plus, les pastilles traitées présentent de nombreuses zones de brûlure (Figure 4.2). Ces brûlures ont même engendré la recristallisation locale de l'alliage dans le cas du CMSX-4 (Figure 4.2 (b)).

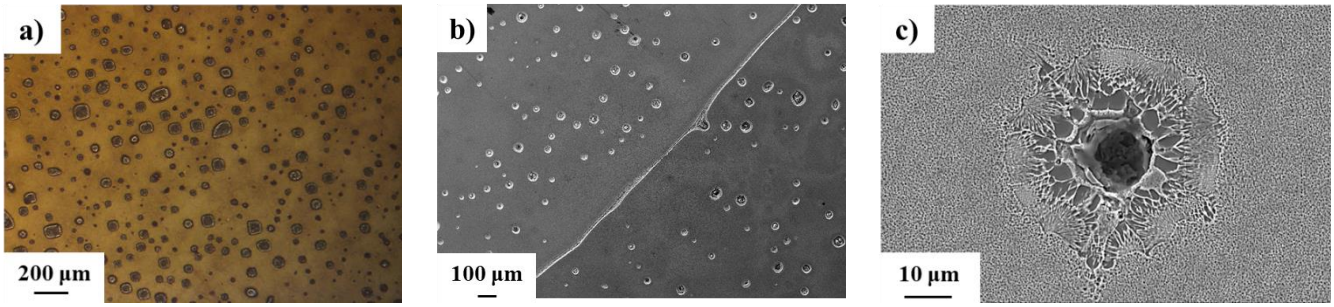


Figure 4.2 – Zones de brûlure observées : (a) au MO dans le CMSX-4 Plus après un dernier palier de remise en solution à 1341 °C ; (b) et (c) au MEB/SE dans le CMSX-4 après un dernier palier de remise en solution à 1321 °C.
La recristallisation d'une zone de brûlure de l'alliage est visible sur l'image MEB/SE (b)

Pour éviter ces brûlures, la température du dernier palier de remise en solution a été abaissée à raison d'environ 1 °C par essai. Les paramètres température et temps des autres paliers ont été maintenus. Après chaque essai, une analyse métallographique des pastilles a été réalisée afin de déceler l'éventuelle présence de brûlure. Quand plus aucune brûlure n'est observée, plusieurs pastilles sont traitées afin de s'assurer de la reproductibilité de ce traitement de remise en solution et la température du dernier palier est ainsi déterminée. De plus, plusieurs pastilles provenant de barreaux différents sont traitées pour s'assurer qu'une éventuelle légère variation de la composition chimique de l'alliage n'entraine pas de brûlure avec ce nouveau traitement. La température de ce dernier palier a été déterminée à 1317 °C pour le CMSX-4 et à 1336 °C pour le CMSX-4 Plus. Ces deux températures sont bien au-dessus de la température de solvus des précipités γ' (hors agrégats eutectiques), donc nous réalisons bien un traitement avec dissolution totale des précipités γ'.
Dans le cas du CMSX-4 Plus, le traitement initial a été réalisé avec un dernier palier à 1338 °C, température qui est supérieure à celle de notre dernier palier. Nous pouvons supposer que le contrôle de température dans notre four Pyrox® est plus précis que celui des fours industriels. Pour rappel, trois thermocouples type S (deux thermocouples de contrôles, un thermocouple de régulation) sont accolés à la pastille au cours du traitement de remise en solution.
Concernant la durée de ce dernier palier, celle-ci est identique pour le traitement initial et pour le traitement optimisé. Par exemple, le traitement initial du CMSX-4 Plus comprend un dernier palier de remise en solution à 1338 °C pendant 6 heures, nous avons donc gardé un traitement de 6 heures pour le nouveau dernier palier à 1336 °C. Une diminution de la durée de ce dernier palier a tout de même été envisagée. En la divisant par deux, un léger impact a été observé en termes de coefficient de partage du Re. Cependant, cette différence peut être

liée à des variations locales de composition chimique dendrite/espace interdendritique entre les deux pastilles. De plus, ce traitement optimisé n'a pas pour but d'être appliqué, pour l'heure, industriellement. Nous avons donc conservé la durée du dernier palier de température initiale, soit 6 heures.

1.1.2. Mode opératoire sur barreaux

Lorsque la remise en solution optimisée a été validée sur pastille, des tronçons de barreaux (un barreau équivaut à trois tronçons d'environ 55 mm) destinés à la réalisation d'éprouvettes de fluage ont pu être traités. Les paramètres de traitement sont détaillés dans le Tableau 4.1 et sont schématisé sur la Figure 4.1. Pour rappel, le traitement est réalisé sous un balayage d'argon avec un contrôle de la température aux extrémités et au centre des tronçons par des thermocouples de types S. La température augmente rapidement jusqu'au premier palier (vitesse de chauffage d'environ 15 °C/min) puis, entre chaque palier, la vitesse de montée en température est de 0,5 °C/min. Une fois les paliers en température effectués, les tronçons sont trempés à l'air pour figer la microstructure (refroidissement de l'ordre de 500 °C/min jusqu'à 700 °C puis de l'ordre de 150 °C/min jusqu'à 400 °C). Enfin, ils subissent le premier puis le second revenus. Une des extrémités de chaque tronçon traité est prélevée afin d'être analysée (MO, MEB et MET) comme cela a été décrit dans le chapitre 2 – partie 4. Nous nous assurons alors de la conformité du traitement thermique pour chaque future éprouvette de fluage.

Tableau 4.1 – Détails du traitement thermique initial et optimisé pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus.
RST : Remise en Solution Totale, AC : Air Cooling (trempe air)

	Traitement thermique initial	**Traitement thermique optimisé**
CMSX-4	RST : paliers précédents inconnus + 1311 °C / 2h (AC) 1er revenu : 1140 °C / 2h (AC) 2nd revenu : 870 °C / 20h (AC)	Traitement de réception + RST : 1296 °C / 3h + 1304 °C / 3h + 1313 °C / 2h + 1317 °C / 2h (AC) 1er revenu : 1100 °C / 6h (AC) 2nd revenu : 870 °C / 20h (AC)
CMSX-4 Plus	RST : paliers précédents inconnus + 1338 °C / 6h (AC) 1er revenu : 1163 °C / 6h (AC) 2nd revenu : 870 °C / 20h (AC)	Traitement de réception + RST : 1324 °C / 2h + 1329 °C / 6h + 1336 °C / 6h (AC) 1er revenu : 1163 °C / 6h (AC) 2nd revenu : 870 °C / 20h (AC)

Le premier revenu du CMSX-4 dans l'état initial a été réalisé à 1140 °C pendant 2 heures. Pour le traitement optimisé celui-ci est de 1100 °C pendant 6 heures. La température et la durée de ce revenu ont été modifiées pour correspondre au brevet et au traitement appliqué industriellement par Safran.

1.2. Caractérisations microstructurales

1.2.1. Taux d'indications résiduelles

L'un des objectifs du traitement thermique optimisé est de supprimer les hétérogénéités chimiques et plus particulièrement les agrégats eutectiques où de fortes teneurs en éléments

γ'-gènes peuvent être retrouvées. La Figure 4.3 et le Tableau 4.2 regroupent les images en MO et les taux d'indications obtenus par analyse d'images. Pour les deux alliages, le traitement thermique optimisé a permis de dissoudre l'intégralité des agrégats eutectiques comme on peut le remarquer sur les images en microscopie optique après attaque chimique. On peut alors s'attendre à une meilleure homogénéité chimique globale.
Cependant, le traitement thermique optimisé a contribué à une augmentation significative du nombre de pores dans ces deux alliages, avec une augmentation d'un facteur 4 pour le CMSX-4 et d'un facteur 2 pour le CMSX-4 Plus. Ces pores nouvellement créés par effet Kirkendall, appelés pores d'homogénéisation, présentent une forme sphérique et peuvent avoir un effet sur les propriétés mécaniques [7].

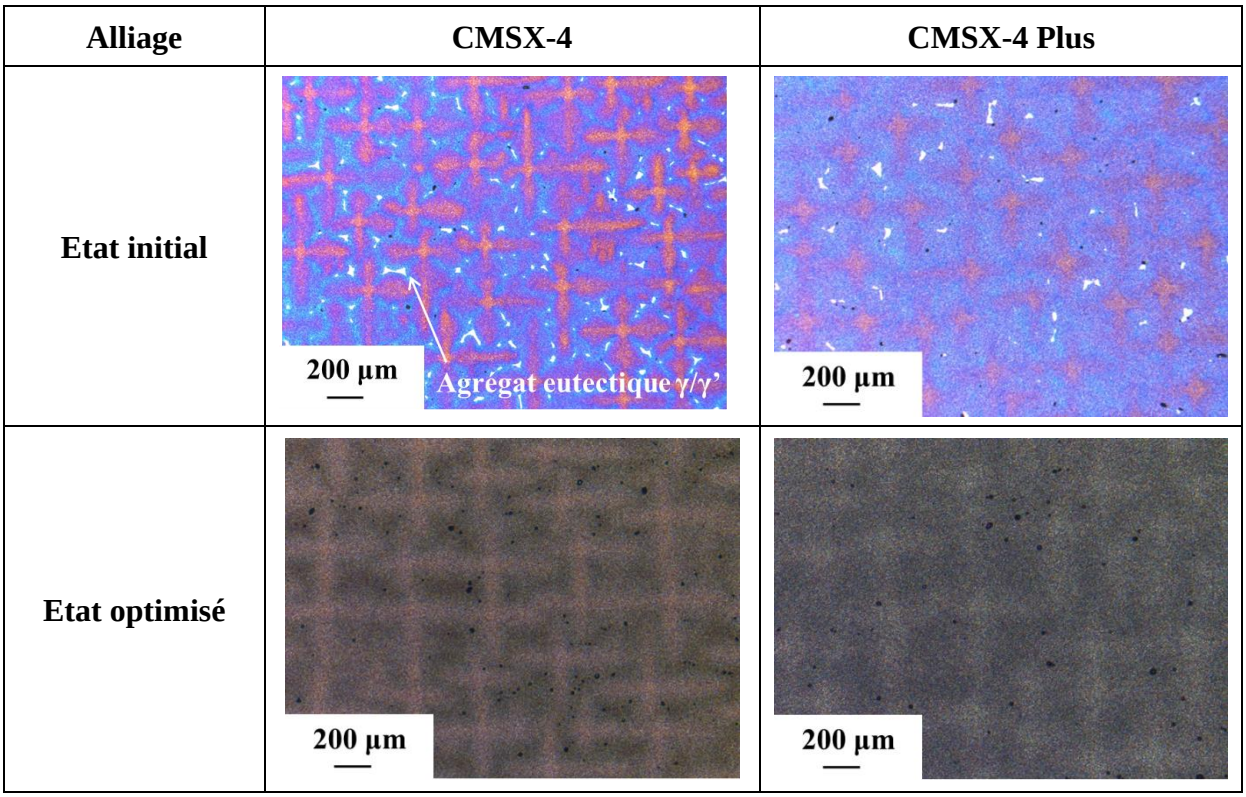


Figure 4.3 - Microstructures de solidification observée en microscopie optique après attaque chimique des deux alliages étudiés dans l'état initial et dans l'état optimisé

Tableau 4.2 – Taux d'indication (pores et agrégats eutectiques γ/γ') mesurés en microscopie optique pour les deux alliages étudiés dans leurs deux différents états de traitement thermique

Alliage	CMSX-4		CMSX-4 Plus	
	TTh initial	TTh optimisé	TTh initial	TTh optimisé
Porosité surfacique (%)	0,16 ± 0,1	0,80 ± 0,2	0,24 ± 0,1	0,40 ± 0,2
Taux d'agrégat eutectique (%)	0,85 ± 0,2	0,0	1,05 ± 0,2	0,0

1.2.2. Homogénéité chimique

La Figure 4.4 présente les profils de composition chimique en Re entre cœur de dendrite et espace interdendritique pour les deux traitements thermiques et pour les deux alliages. Il apparait nettement que le traitement optimisé a considérablement aplani les profils de

composition chimique avec des $k_{Re}^{D/EI}$ très proches de 1 (Tableau 4.3). En particulier, la répartition des différents éléments d'alliage entre les dendrites et espaces interdendritiques est bien équilibrée dans le CMSX-4 Plus avec un coefficient de partage du Re d'environ 1,1, le plus faible mesuré jusqu'à maintenant. L'homogénéisation du CMSX-4 Plus a pu être effectuée aussi efficacement grâce au traitement initial auquel l'alliage avait été préalablement soumis, celui-ci ayant déjà permis une homogénéisation correcte malgré des teneurs en élément réfractaires élevées. Dans le CMSX-4, la teneur en éléments réfractaires étant plus faible et la fenêtre de remise en solution plus grande, il est plus facile d'homogénéiser cet alliage, avec notamment une réduction d'un facteur 2 du coefficient de partition du Re entre ces deux états de traitement thermique qui passe de 3,5 à 1,4. Cependant, le CMSX-4 reste encore moins homogène que le CMSX-4 Plus après le traitement optimisé.

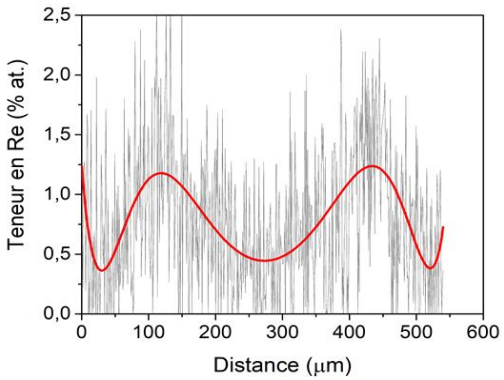
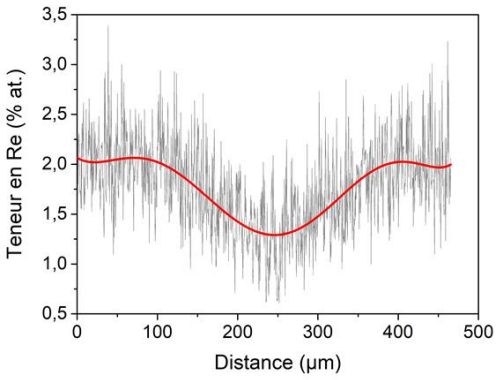
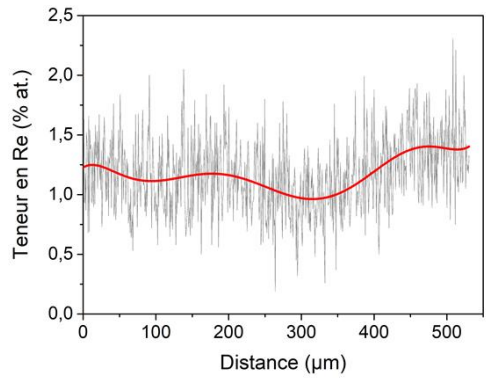
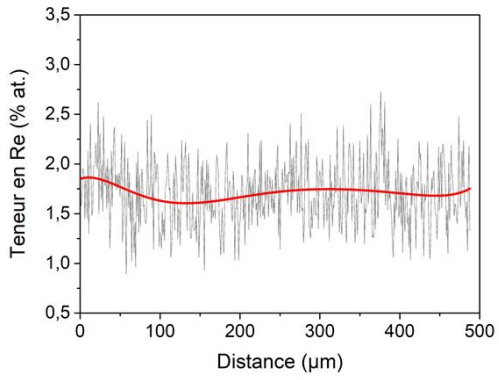
Alliage	CMSX-4	CMSX-4 Plus
Etat initial		
Etat optimisé		

Figure 4.4 - Profils de composition chimique en Re tracés à partir d'analyses en MEB/EDX entre des cœurs et des espaces interdendritiques pour les deux superalliages étudiés dans leurs deux états de traitement thermique différents

Tableau 4.3 – Coefficients de partition k $^{D/EI}$ entre les cœurs et les espaces interdendritiques pour les deux superalliages étudiés dans leurs deux états de traitement thermique différents

Alliage	CMSX-4		CMSX-4 Plus	
	TTh initial	**TTh optimisé**	**TTh initial**	**TTh optimisé**
Coefficient de partition $k_{Re}^{D/EI}$	3,5	1,4	1,6	1,1

En sachant que les alliages sont plus homogènes après le traitement optimisé cela devrait permettre de mieux comprendre pourquoi la microstructure γ/γ' est plus homogène.

1.2.3. Microstructure γ/γ'

Comme cela a été décrit dans le chapitre précèdent, la microstructure γ/γ' présente de grandes disparités en termes de taille de précipités dans les deux états initiaux et ce pour les deux alliages. La Figure 4.5 présente des images MEB/SE des microstructures γ/γ' et le Tableau 4.4 regroupe les différentes mesures de taille et de fraction de précipités γ'.

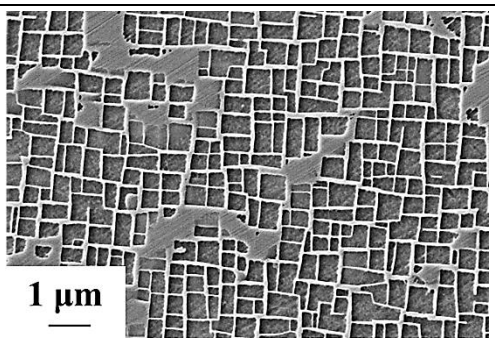
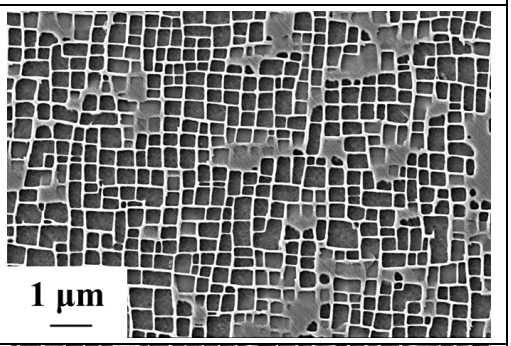
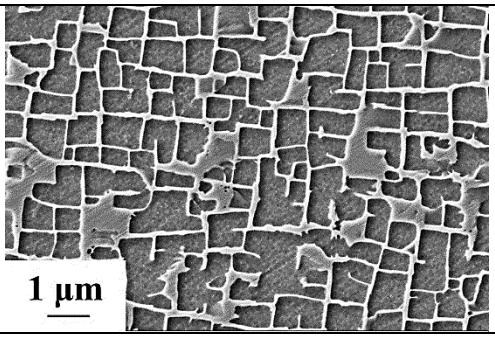
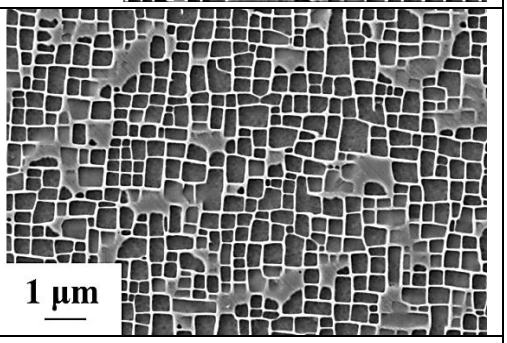
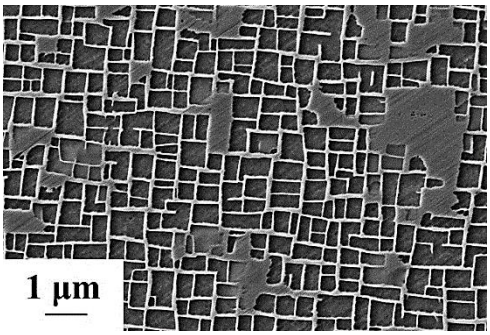
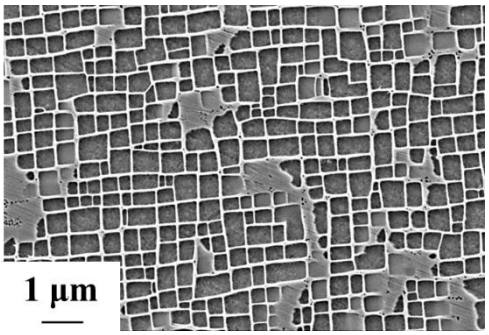
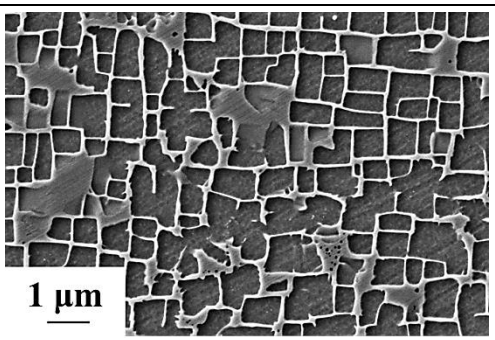
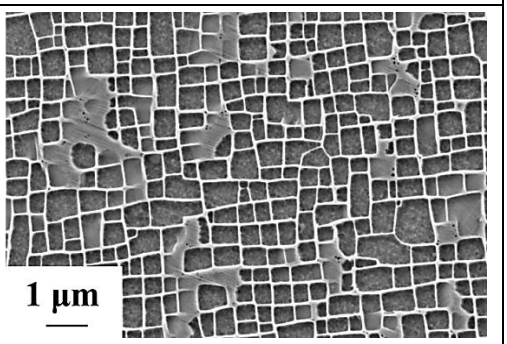
Alliage	Etat initial	Etat optimisé
CMSX-4 Cœur de dendrite		
CMSX-4 Espace interdendritique		
CMSX-4 Plus Cœur de dendrite		
CMSX-4 Plus Espace interdendritique		

Figure 4.5 - Microstructures γ/γ' dans les cœurs et dans les espaces interdendritiques dans les états de traitement thermique initial et optimisé du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus[1]

[1] Certaines caractérisations et images au MO ou MEB ont déjà été exposées dans le chapitre 3 – partie 1. Pour faciliter la comparaison entre les deux traitements thermiques, certaines images/caractérisations sont réutilisées.

Tableau 4.4 – Tailles et fractions volumiques des précipités γ' mesurées en MEB dans le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus dans leurs deux différents états de traitement thermique. D = Dendrite ; EI = Espace Interdendritique

Alliage		**CMSX-4**		**CMSX-4 Plus**	
		TTh initial	**TTh Optimisé**	**TTh initial**	**TTh Optimisé**
Taille γ' (µm)	D	0,44 ± 0,14	0,30 ± 0,09	0,45 ± 0,14	0,44 ± 0,06
	EI	0,59 ± 0,16	0,34 ± 0,14	0,61 ± 0,18	0,45 ± 0,07
Fraction volumique γ' (%)	D	67 ± 4	67 ± 4	66 ± 4	68 ± 4
	EI	70 ± 4	71 ± 4	71 ± 4	74 ± 4

Il apparait assez nettement que la taille des précipités γ' est plus faible à l'issue du traitement thermique optimisé, en particulier pour le CMSX-4. La taille moyenne des précipités du CMSX-4 Plus en cœur de dendrite dans les deux états est identique.
Ces différences de taille pour le CMSX-4 peuvent s'expliquer, soit par une vitesse de refroidissement, après la remise en solution, plus rapide dans le cas du traitement optimisé que dans celui du traitement initial soit par des températures de revenus différentes (différence four industriel – four de laboratoire). Ce sont les deux seuls paramètres pouvant expliquer cette disparité de taille pour une composition chimique nominale égale et des traitements thermiques similaires. La vitesse de refroidissement après la remise en solution définit la germination de précipités de phase γ' et la taille des précipités à la fin du refroidissement. Une vitesse de refroidissement plus élevée entrainera un plus grand nombre de précipités de plus petites tailles en fin de refroidissement qu'avec un refroidissement plus lent [3]. A température de revenu égale, le murissement et la croissance de ces précipités entraîneront des différences en termes de taille et d'agencement des précipités γ' après revenus. Avec une vitesse de refroidissement plus rapide, les précipités γ' après revenus seront plus petits que pour une vitesse de refroidissement plus lente [3]. On peut donc supposer que la trempe air pour l'état optimisé a été plus rapide que pour l'état initial.
La seconde hypothèse est liée à la température des revenus. Une légère différence de température (entre les fours de revenu industriels et de laboratoire par exemple) peut conduire à des fractions volumiques et des tailles de précipités γ' différentes [4]. En particulier, le premier revenu du CMSX-4 dans le traitement initial est différent (plus chaud et plus court) que le premier revenu du traitement optimisé (1140 °C pendant 2 heures contre 1100 °C pendant 6 heures). Chaque fondeur définit le traitement thermique à réaliser sur chaque alliage, dans le cas du CMSX-4, le fondeur A a établi une température et un temps de revenu différent de celui qu'on peut retrouver dans le brevet de l'alliage. On peut alors expliquer cette différence de taille de précipités γ' qui est importante et peut jouer sur les propriétés mécaniques du CMSX-4 [5], [6].
La deuxième constatation pouvant être effectuée à partir de ces résultats de microstructure concerne la disparité de taille entre les zones dendritiques et les zones interdendritiques après le traitement optimisé. La différence de taille a été considérablement réduite voire effacée pour le CMSX-4 Plus. De plus, la morphologie des précipités γ' est bien plus régulière et plus cubique dans les espaces interdendritiques si nous comparons l'état initial à l'état optimisé et cela pour les deux alliages. Les distributions de taille sont présentées en annexe.
Enfin, la fraction volumique des précipités γ' est identique pour les deux traitements, avec une moyenne de l'ordre de 70 %. Cette similitude s'explique par la conservation de la

composition chimique nominale des alliages et par des traitements de revenus relativement similaires.

Afin d'étudier plus en détails la microstructure γ/γ', des analyses au MET ont été menées. Les observations ont été effectuées en champ sombre selon **g** = (300) et de telle manière que le faisceau d'électrons incident soit proche de l'axe de zone [001]. Les images MET obtenus sont présentés sur la Figure 4.6.

L'analyse MET sur le CMSX-4 confirme les observations en MEB : une diminution de la taille des précipités γ' (et une diminution de la taille des couloirs de la phase γ, déterminée en MEB à fort grossissement ou en MET : en moyenne de 50 nm dans l'état initial à environ 30 nm dans l'état optimisé), une forme plus régulière (aucune division de précipités γ', c'est à dire la présence de couloir de phase γ en impasse, n'est observée) et un agencement plus régulier. Ces mêmes constatations peuvent être faites pour le CMSX-4 Plus à l'exception de la division de précipités γ' qui n'est pas observée dans cet alliage et des tailles de couloir de la phase γ qui passent de 65 nm pour le traitement initial à 55 nm en moyenne pour le traitement optimisé. Cependant, dans cet alliage, un nombre important de précipités γ' tertiaires peuvent être observés dans les couloirs de la phase γ (Figure 4.6). La fraction volumique de ces précipités est difficilement quantifiable mais le nombre de précipités tertiaires semble plus faible après le traitement optimisé. De plus, après le traitement initial, de larges zones déformées présentant des dislocations aux interfaces γ/γ', révélées ici par la distorsion des contours des précipités γ', sont identifiables. Elles sont le signe d'une mauvaise relaxation des contraintes internes à l'issue des traitements thermiques. Aucune zone similaire n'a été observée après le traitement optimisé.

De cette homogénéisation des différents éléments entre les dendrites et les espaces interdendritiques, il résulte une microstructure γ/γ' homogène (taille et agencement), la suppression de toute trace d'agrégat eutectique et un meilleur détensionnement (pour le CMSX-4 Plus). Ces résultats peuvent être retrouvés dans de multiples études, par différents auteurs et sur plusieurs générations d'alliage différentes et peuvent avoir un effet sur les propriétés mécaniques [8]–[11].

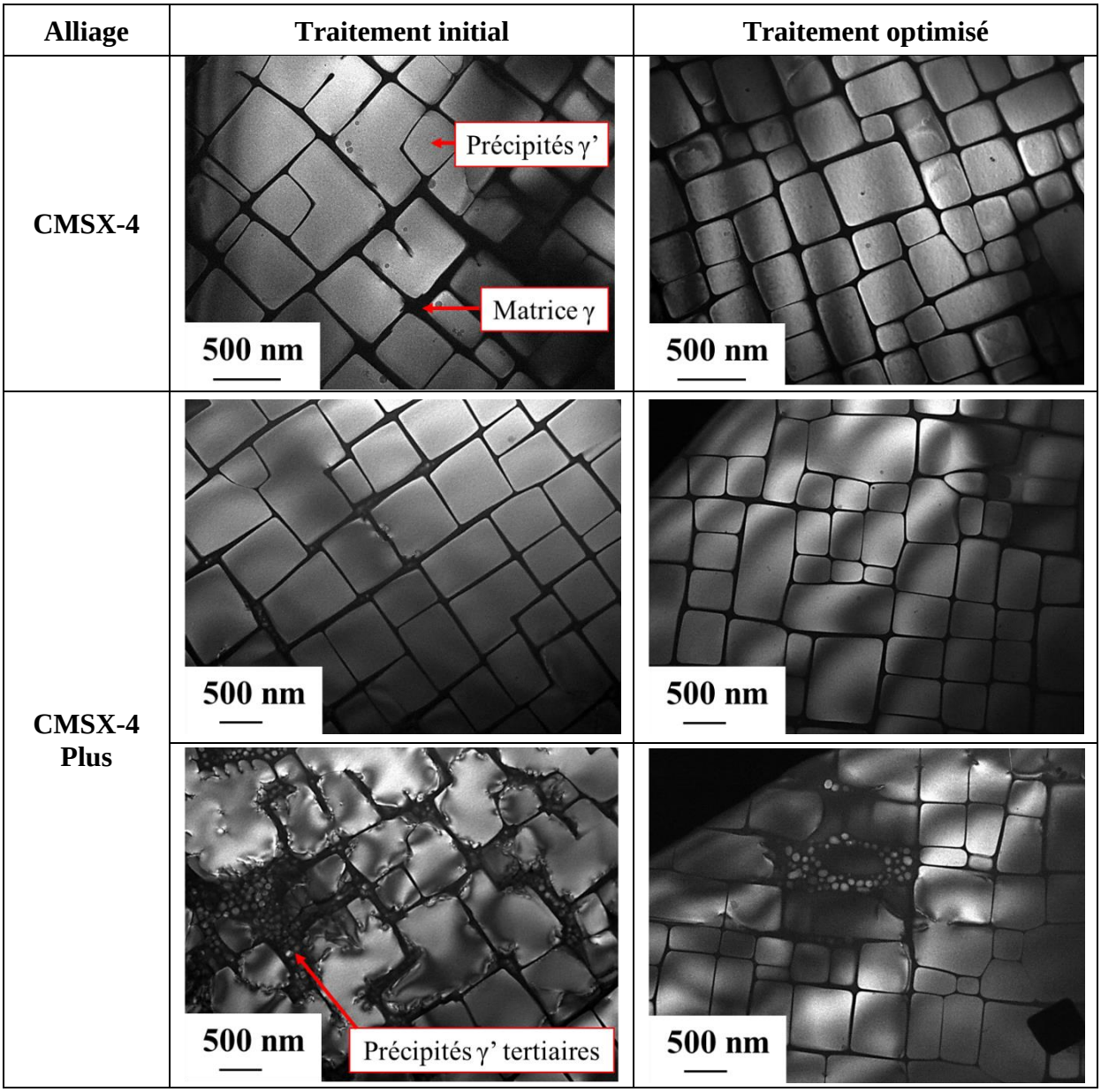


Figure 4.6 - Images MET en mode champ sombre (proche de l'axe de zone [001], tâche de diffraction (300) de la phase γ' utilisée) pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus dans leurs deux états de traitement thermique différents

1.3. Effet sur les propriétés en fluage

A partir de plusieurs barreaux d'alliages de CMSX-4 et de CMSX-4 Plus dans les deux états de traitement thermique, des éprouvettes de fluage ont été usinées selon un axe de sollicitation parallèle à [001] (à la désorientation cristallographique du barreau près). Le but est ici d'observer l'effet de l'optimisation du traitement thermique sur les propriétés en fluage à quatre températures différentes : 760, 950, 1050 et 1150 °C. Les modifications microstructurales intervenues après le traitement thermique optimisé consistent en :

- la diminution de la taille des précipités γ' ;
- une distribution plus homogène et régulière des précipités γ' dans l'ensemble des dendrites et des espaces interdendritiques ;
- la diminution des hétérogénéités chimiques D / EI ;
- la suppression des agrégats eutectiques γ/γ' ;

- un meilleur détensionnement de l'alliage.

La Figure 4.7 regroupe toutes les courbes de fluage, et le Tableau 4.5 les temps à rupture. Cette partie se focalise sur une comparaison d'un même alliage pour deux traitements thermiques différents, la comparaison des alliages entre eux (CMSX-4 et CMSX-4 Plus) se fera par la suite dans les chapitres 5 et 6.

De manière générale, une augmentation de la durée de vie (parfois très faible) est observée pour les deux alliages pour toutes les conditions testées après le traitement thermique optimisé. Cependant, cette augmentation apparente de la durée de vie ne relève peut-être que de la dispersion des résultats entre des essais de fluage aux mêmes températures et contraintes et non d'un effet réel de l'optimisation du traitement thermique. Le gain, en termes de temps à la rupture, est le plus faible à 950 °C / 390 MPa, et le plus élevé à 1050 °C / 160 MPa et cela pour les deux alliages.

La forme générale des courbes est similaire, ainsi que les faciès de rupture pour un même alliage, indiquant des mécanismes de déformation et de rupture comparables (les faciès de rupture sont présentés et décrits dans le chapitre 5 pour les essais à 760 °C et dans le chapitre 6 pour les essais à 1150 °C). Le traitement thermique optimisé ne semble pas modifier les mécanismes de déformation et d'endommagement au vu de la forme similaire des courbes de fluage pour une même condition. De même, malgré l'augmentation de porosité par le traitement optimisé, aucun effet entre les deux états n'a été décelé.

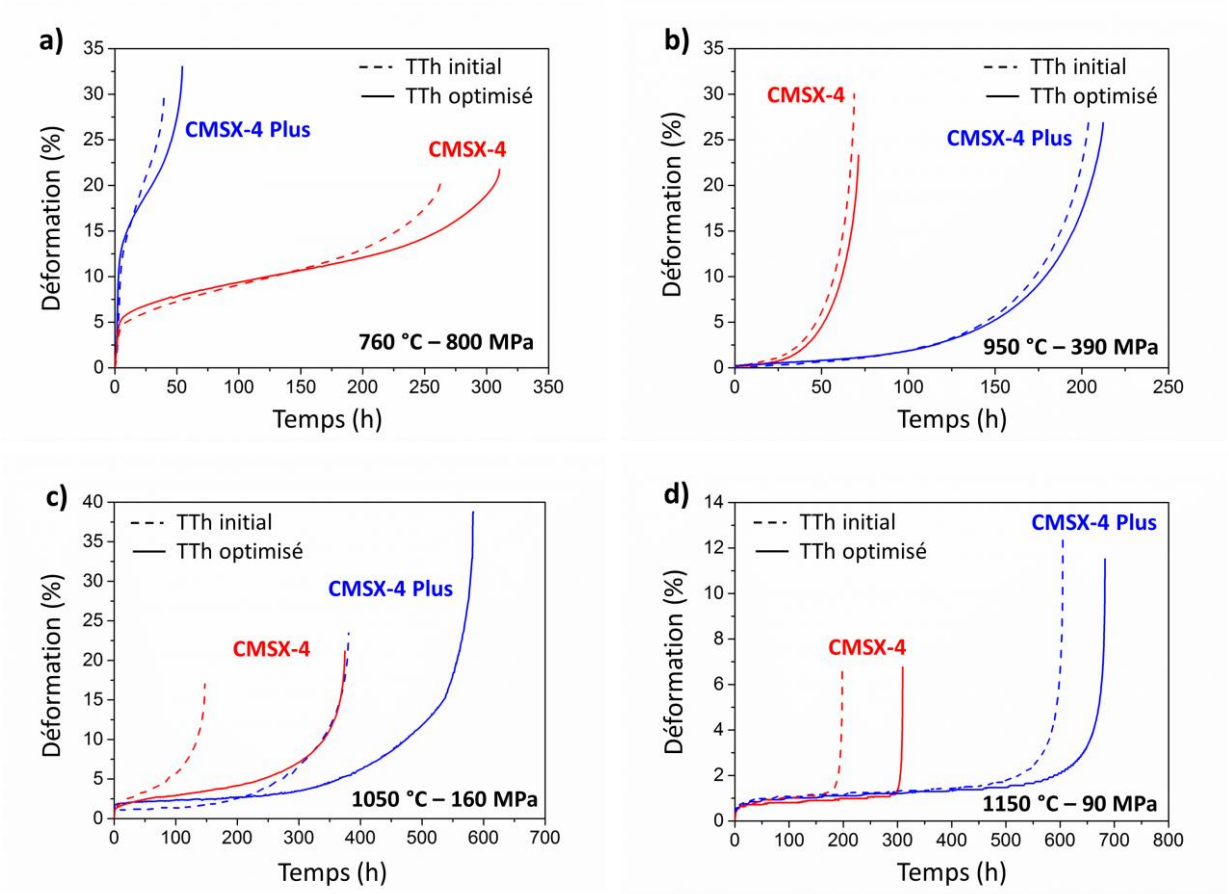


Figure 4.7 – Courbes de fluage des superalliages CMSX-4 et CMSX-4 Plus étudiés dans leurs deux états de traitement thermique différents à : (a) 760°C / 800 MPa ; (b) 950 °C / 390 MPa ; (c) 1050 °C / 160 MPa ; (d) 1150 °C / 90 MPa (chargement selon [001])

Tableau 4.5 – Durées de vie du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus après le traitement thermique initial et le traitement optimisé pour les différents paramètres de fluage testés (chargement parallèle à la direction [001] du monocristal)

Paramètres fluage	**760 °C / 800 MPa**		**950 °C / 390 MPa**		**1050 °C / 160 MPa**		**1150 °C / 90 MPa**	
TTh	**Initial**	**Optimisé**	**Initial**	**Optimisé**	**Initial**	**Optimisé**	**Initial**	**Optimisé**
DDV CMSX-4 (h)	262	310	69	71	147	375	198	310
Gain DDV (h)	48		2		228		112	
Gain DDV (%)	18		3		155		57	
DDV CMSX-4 Plus (h)	42	54	204	212	380	582	605	683
Gain DDV (h)	12		8		204		78	
Gain DDV (%)	29		4		54		13	

1.3.1. Fluage à 760 °C et 800 MPa (basse température et contrainte élevée)

A basse température, les deux alliages présentent un fort stade primaire avec une déformation de l'ordre de 5 % pour le CMSX-4 et de 10 % pour le CMSX-4 Plus (Figure 4.7 (a)). Ensuite, le régime de fluage secondaire est très court pour le CMSX-4 Plus et plus long pour le CMSX-4, avec une vitesse de déformation relativement importante (10^{-6} – 10^{-7} s^{-1}).
En termes d'évolution microstructurale, du fait de la faible température, on n'observe ni évolution significative de la taille des précipités γ' ni de coalescence (Figure 4.8). A cette température et sous cette contrainte, le mécanisme de déformation repose essentiellement sur le cisaillement des précipités γ' par des séquences de dislocations dissociées provenant de la matrice γ et produisant alors des fautes d'empilement dans les précipités γ' [12]–[14]. Nathal et al. ont démontré qu'un arrangement ordonné des précipités γ' a un effet important sur la durée de vie pour ces conditions de fluage sur le Nasair 100 (alliage de première génération sans Re [15]). Or, la microstructure γ/γ' est mieux organisée et est plus homogène (à l'échelle des dendrites / espaces interdendritiques) pour les deux alliages après le traitement thermique optimisé. On peut alors s'attendre à une augmentation de la résistance au cisaillement en limitant le glissement et le glissement dévié entre les précipités γ'. De plus, Caron et al. ont démontré dans le CMSX-2 qu'une microstructure γ/γ' bien régulière conduit à des microstructures de dislocations plus homogènes et plus favorables en termes de durée de vie en fluage [16]. A l'inverse, des microstructures plus désordonnées et plus grossières (par exemple la microstructure γ/γ' dans les espaces interdendritiques dans l'état initial) vont conduire à des microstructures de dislocations totalement hétérogènes et néfastes à la bonne tenue mécanique. On peut donc supposer que l'homogénéité de la microstructure γ/γ' du CMSX-4 contribue à l'augmentation de la durée de vie en fluage à 760 °C.

Cependant, cette conclusion peut difficilement s'appliquer au CMSX-4 Plus vu la faible durée de vie et la faible différence de durée de vie entre les essais. Ce faible écart pour cet alliage dans ces conditions de fluage sera commenté plus en détails dans le chapitre suivant. En quelques mots, l'effet de l'homogénéisation de la microstructure est potentiellement masqué par un autre paramètre : la désorientation primaire du cristal et/ou la présence de précipités γ'

tertiaires [17], [18]. La désorientation primaire du monocristal pour les quatre essais effectués est présentée dans le Tableau 4.6.
L'effet de la désorientation primaire du monocristal semble affecter à moindre mesure le CMSX-4 : durée de vie supérieure pour la désorientation primaire la plus élevée des deux essais (5,8 ° contre 2,2 °) et l'effet de précipités γ' tertiaires ne peut être observé : très faible fraction voire absence de précipités γ' tertiaires.

Tableau 4.6 – Désorientation par rapport à l'axe [001] des éprouvettes de fluage pour les essais à 760 °C / 800 MPa

Désorientation (°)	CMSX-4	CMSX-4 Plus
Traitement initial	2,2	6,8
Traitement optimisé	5,8	6,0

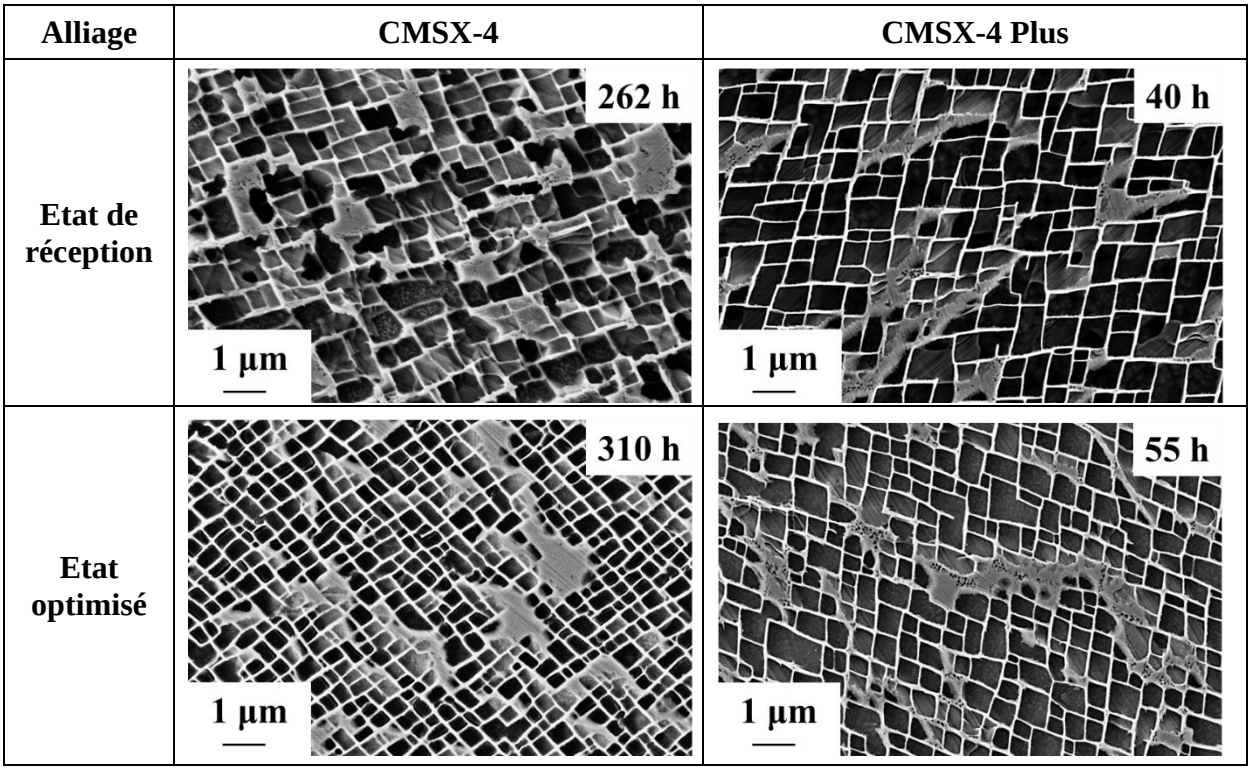


Figure 4.8 - Microstructures γ/γ' (coupes transverses) des alliages CMSX-4 et CMSX-4 Plus après essai de fluage à 760 °C / 800 MPa à rupture dans les deux différents états de traitement thermique.
La durée de vie à rupture est indiquée en haut à droite des images MEB/SE

1.3.2. Fluage à 950 °C et 390 MPa (température intermédiaire)

A 950 °C, la température est suffisamment élevée pour entrainer une évolution de la microstructure. L'observation des éprouvettes après rupture montre que la microstructure γ/γ' s'est mise en radeaux perpendiculairement à l'axe de sollicitation et cela pour les deux alliages et leurs deux états de traitement thermique (Figure 4. 9). Cette mise en radeaux reste incomplète : des précipités γ' n'ont pas coalescé avec les autres et des îlots de phase γ, entourés par un radeau de phase γ' sont encore visibles. Aucune différence significative quant à l'épaisseur et la longueur des radeaux ainsi qu'à « l'état d'avancement » de cette coalescence n'est observée pour un même alliage (Tableau 4.7). La température est

suffisamment faible et la contrainte suffisamment élevée (390 MPa) pour ne pas voir la durée de vie de l'alliage altérée par des hétérogénéités chimiques ou de microstructures. En effet, les courbes de fluage (Figure 4.7 (b)) ne présentent pas de fluage primaire, un fluage secondaire très court et un fluage tertiaire prédominant où un endommagement sévère du matériau se produit. Il en résulte des temps à rupture très similaires voire égaux pour un même alliage quel que soit le traitement thermique (Tableau 4.5). L'optimisation du traitement thermique ne semble donc pas primordiale pour ces conditions de fluage.

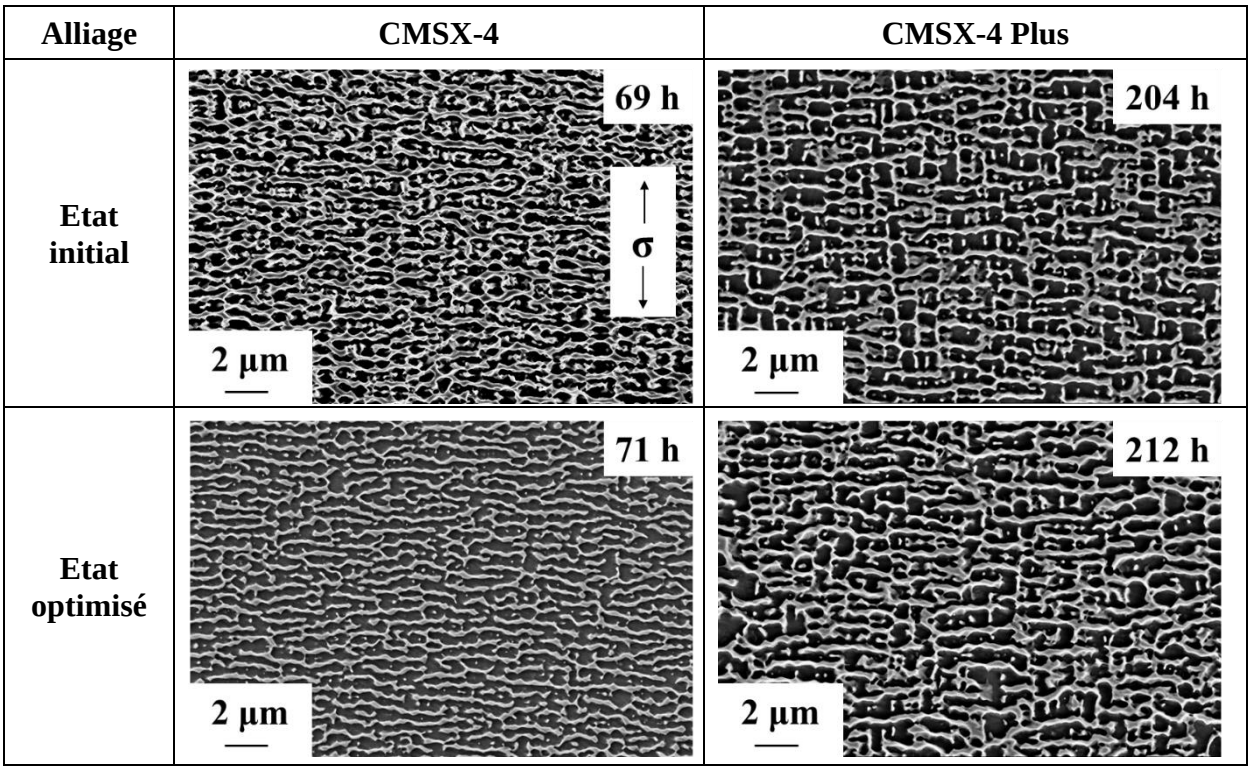


Figure 4. 9 - Microstructures γ/γ' (coupes longitudinales) après essai de fluage à 950 °C / 390 MPa à rupture pour les alliages CMSX-4 et CMSX-4 Plus dans leurs deux différents états de traitement thermique. La durée de vie à rupture est indiquée en haut à droite des images MEB/SE

1.3.3. Fluage à 1050 et 1150 °C (hautes températures et faible contrainte)

Pour les essais de fluage à 1050 °C / 160 MPa et 1150 °C / 90 MPa, la diffusion et la mise en radeaux des précipités γ' sont accélérées. La déformation est essentiellement du fluage diffusion avec un fluage primaire correspondant à la mise en place du mécanisme qui fonctionne ensuite au cours du régime permanent. Il en résulte une déformation présentant un fluage primaire qui s'étend jusqu'à environ 2 % de déformation à 1050 °C et 1 % de déformation à 1150 °C, suivi par un stade de fluage secondaire avec une vitesse de déformation lente (de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} s^{-1}) (Figure 4.7 (c) et (d)). Ce stade secondaire est prédominant, en particulier à 1150 °C et est suivi par un stade tertiaire où une localisation de la déformation par striction puis l'endommagement de l'éprouvette interviennent (Figure 4.10). Là encore, les mécanismes de déformation et le mode de rupture sont identiques pour les deux alliages dans leurs deux états de traitement thermique. Ils sont également bien connus dans la littérature [19], [20].

Un gain significatif en termes de durée de vie est observé pour les essais à 1050 °C après un traitement thermique optimisé (Tableau 4.5). Il est d'un facteur 2 pour le CMSX-4 et de

l'ordre de 1,5 pour le CMSX-4 Plus. De même, un gain de durée de vie d'une centaine d'heures est obtenu pour les essais à 1150 °C grâce à l'optimisation du traitement thermique.

En termes d'évolution microstructurale, la morphologie des radeaux a considérablement évolué par rapport à ce qui observé à la suite des essais réalisés à 950 °C (Figure 4.11) et des différences d'épaisseur de radeaux peuvent être observées (Tableau 4.7). A ces températures, la mise en radeaux est complète. On observe une légère augmentation de l'épaisseur des radeaux à 1050 °C pour les états optimisés et une augmentation plus importante pour les essais à 1150 °C.
Enfin, uniquement pour le CMSX-4 Plus et à 1150 °C, des précipités de phases TCP sont observés après analyse métallographique à rupture pour les deux états de traitement thermique (Figure 4.12). Il est difficile d'attribuer la cause de la rupture à la précipitation de ces phases du fait du caractère très ductile du faciès de rupture et qu'aucune fissure ayant semblé s'initier sur ces précipités n'a été observée (faciès de rupture présentés dans le chapitre 6). Cependant, la précipitation de ces phases TCP a conduit à la formation de pores à leur voisinage. Cela a pu entrainer, d'un part, un adoucissement de la phase γ par drainage des éléments d'alliages responsable du durcissement de solution solide comme cela a pu être montré par plusieurs auteurs [21]–[23]. Et d'autre part, une déstabilisation de la microstructure en radeaux qui est alors favorisée et est révélée par la désorientation des radeaux au voisinage des phases TCP. Cette déstabilisation est corrélée à des contraintes de cisaillement plus élevées comme cela est rapporté dans les travaux de Dryepondt [24]. Il est donc probable que la précipitation de ces phases TCP joue un rôle, en entrainant une transition vers le stade de fluage tertiaire plus rapidement. Cette précipitation de phases TCP serait accélérée, du fait d'une concentration en éléments réfractaires plus importante dans les dendrites dans l'état initial que dans l'état optimisé.

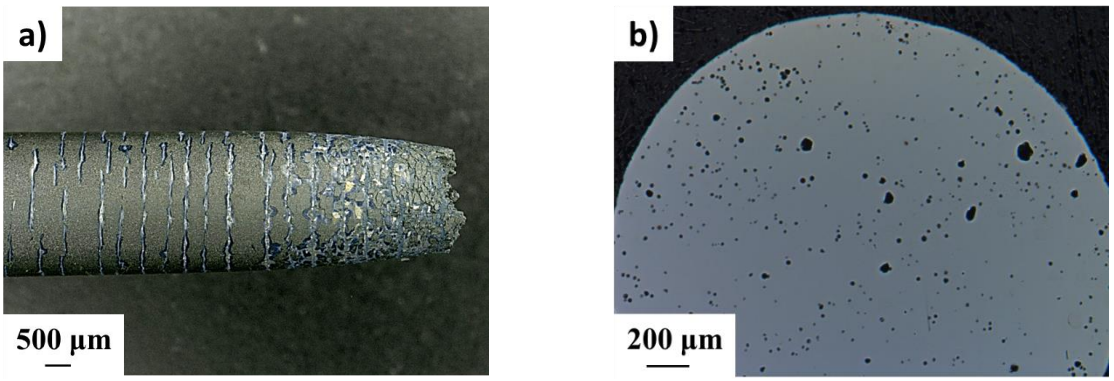


Figure 4.10 – (a) Eprouvette de fluage de CMSX-4 Plus après un essai à rupture à 1150 °C / 90 MPa ; (b) coupe métallographique perpendiculaire à l'axe de sollicitation proche du faciès de rupture

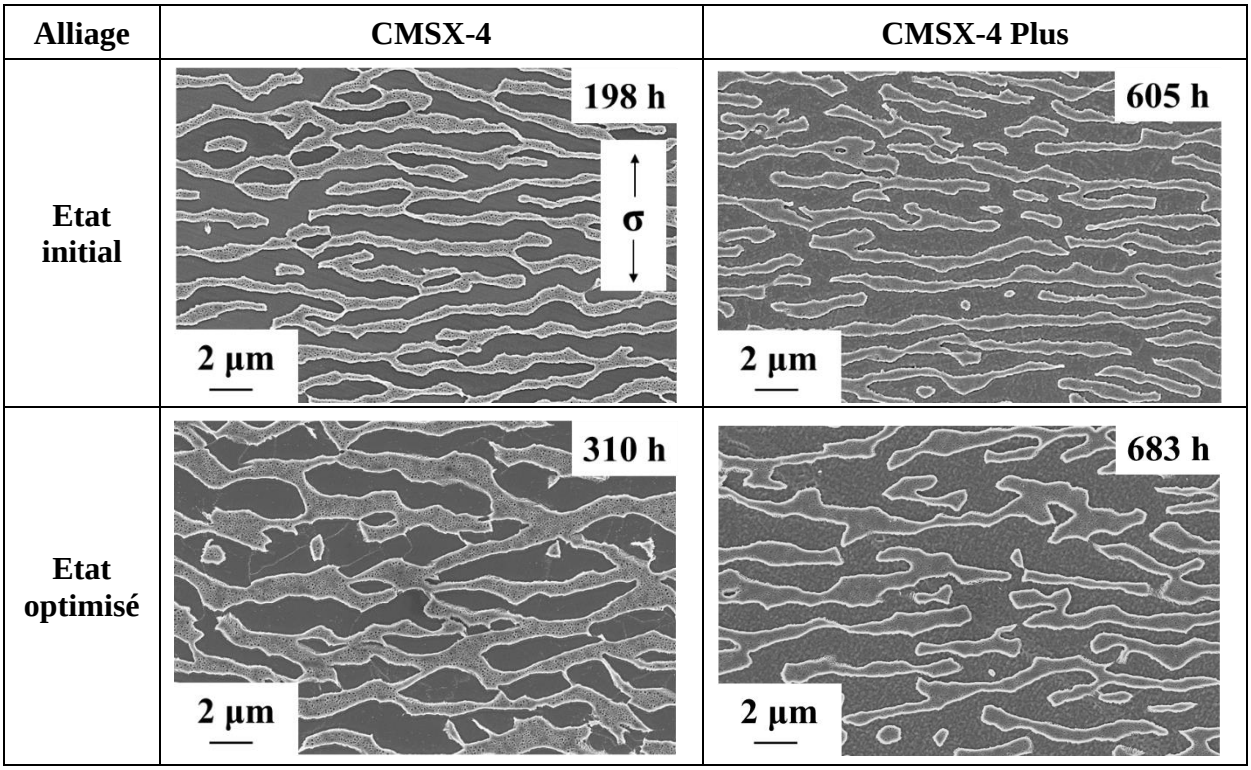


Figure 4.11 - Microstructure γ/γ' en radeaux (coupe longitudinale) après essai de fluage à 1150 °C / 90 MPa mené à rupture pour les alliages CMSX-4 et CMSX-4 Plus dans leurs deux états de traitement thermique différents

Tableau 4.7 – Epaisseur des radeaux de phase γ' après les essais de fluage à rupture dans le cœur de dendrite mesurée par analyse d'image à partir d'images MEB pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus l'état initial de traitement thermique et l'état optimisée.
Seule la valeur modale à partir d'un fit normal sur la distribution de l'épaisseur est donnée pour comparaison (cf chapitre 2)

		950 °C / 390 MPa		1050 °C / 160 MPa		1150 °C / 90 MPa	
		Initial	**Optimisé**	**Initial**	**Optimisé**	**Initial**	**Optimisé**
CMSX-4	Epaisseur des radeaux (µm)	0,32	0,31	0,54	0,58	0,63	0,72
	DDV (h)	69	71	147	375	198	310
CMSX-4 Plus	Epaisseur des radeaux (µm)	0,36	0,36	0,60	0,64	0,67	0,85
	DDV (h)	204	212	380	582	605	683

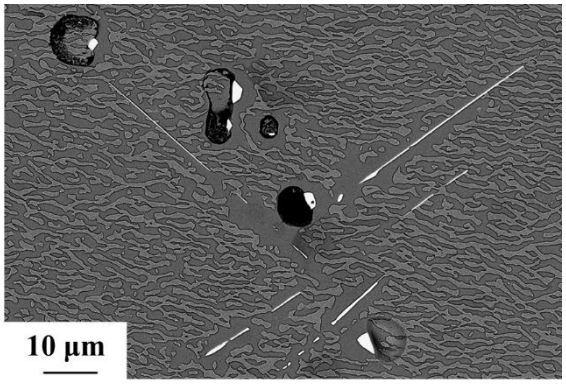


Figure 4.12 – Exemple de précipités de phases TCP et de pores observés après un essai de fluage à rupture à 1150 °C / 90 MPa dans le CMSX-4 Plus dans l'état optimisé (également présent dans le CMSX-4 Plus dans l'état initial après fluage à rupture aux mêmes conditions). Image MEB/BSE d'une coupe longitudinale (parallèle à l'axe [001])

A 1050 et 1150 °C, la déformation est contrôlée par la formation d'un réseau de dislocations aux interfaces γ/γ' qui va s'établir lors du fluage primaire en parallèle de la mise en radeaux des précipités γ' (voir microstructures de dislocation dans le chapitre 6). Ce réseau va accommoder la différence de paramètres de maille entre les deux phases et empêcher les dislocations de cisailler les radeaux de phase γ' [25]–[27]. Au cours du stade secondaire, lorsque le réseau est établi et stable, la mise en radeaux va continuer d'évoluer progressivement avec un épaississement des radeaux de phases γ et γ' (voir cinétique d'évolution de la mise en radeaux au cours du fluage dans le chapitre 6). Cependant, on peut aisément considérer que les hétérogénéités chimiques ont un effet dès lors que la diffusion et d'autres processus thermiquement activés, en particulier la montée des dislocations, sont prédominants.

Même en l'absence de contrainte externe macroscopique appliquée, l'exposition en température peut entrainer une mise en radeaux des précipités γ'. Cheng et al. ont étudié l'effet d'hétérogénéité chimique à l'échelle des dendrites et espaces interdendritiques sur cette mise en radeaux sur le CMSX-4 [28]. Les hétérogénéités chimiques se sont traduites par des directions et des cinétiques de coalescences différentes dans tout l'alliage [29]. Cela s'explique par les différences de compositions chimiques entre les deux zones, modifiant ainsi les paramètres de mailles, le misfit, les contraintes internes résiduelles et par conséquent la force motrice de la mise en radeaux.
C'est pourquoi, sur la base de conclusions provenant de la bibliographie, sous l'effet d'une contrainte externe appliquée et de la température, la mise en radeaux peut être affectée par ces hétérogénéités chimiques, qui peuvent la ralentir ou l'accélérer en fonction de la zone considérée (dendrite ou espace interdendritique). Or, il est maintenant reconnu qu'un lien entre morphologie et direction des radeaux avec les propriétés mécaniques existe [5], [30], [31]. Dans notre cas, la morphologie, et plus particulièrement l'épaisseur et la longueur des radeaux sont altérées par ces hétérogénéités. On peut aussi supposer que le réseau de dislocations d'interface est lui aussi altérés, comme ce qui a été démontré dans l'étude de Caron et. al [16]. On s'attend donc à ce que des zones de l'alliage voient apparaitre une localisation de la déformation lorsque les radeaux ont atteint un seuil limite d'épaisseur ou lorsqu'une partie du réseau de dislocations n'arrive plus à bloquer la pénétration des dislocations dans la phase γ'.

On peut alors justifier les épaisseurs de radeaux plus importantes dans l'état optimisé des deux alliages grâce au fait que l'homogénéité chimique ait retardé la localisation de la déformation et donc la rupture.
De plus, grâce à l'homogénéité de la composition chimique entre les dendrites et les espaces interdendritiques, la taille de précipités γ' s'est homogénéisée et l'arrangement des précipités est devenu plus régulier avec le traitement optimisé. Cela a conduit à une plus grande homogénéité de forme et de taille des radeaux de précipités γ' dans l'éprouvette. Or Nathal et al. ont démontré qu'un « degré de perfection » de cette structure en radeaux est lié à l'homogénéité de la microstructure avant fluage et a un impact positif sur les durées de vie en fluage [15].

Dans le cas du CMSX-4 Plus, on peut aussi supposer que l'homogénéité chimique obtenue après le traitement optimisé a retardé la précipitation de phases TCP, ce, qui, là aussi, a retardé la localisation de la déformation ou l'amorçage de fissure. La précipitation des phases TCP est dépendante de la composition chimique locale de l'alliage et de la concentration en éléments réfractaires, en particulier dans les cœurs de dendrites, qui est évidemment modifiée par les traitements thermiques comme l'ont démontré Hammerschmidt et al. [32]. La concentration élevée en Re, par exemple, dans l'état initial pourrait favoriser une précipitation précoce des phases TCP et entrainer une accélération du fluage secondaire et un passage plus rapide en stade de fluage tertiaire.

Le gain de durée de vie est moindre à 1150 °C qu'à 1050 °C, potentiellement du fait de l'augmentation de la température qui entraine, en cours d'essai, une diffusion plus rapide et finalement une diminution de l'hétérogénéité chimique et des épaisseurs de radeaux. La localisation de la déformation s'en trouverait alors retardée.

Enfin, pour vérifier l'effet prédominant de la contrainte à ces températures, d'autres essais de fluage ont été réalisés cette fois à 1050 °C / 210 MPa (Figure 4.13). Avec l'augmentation de la contrainte, un comportement similaire (en termes d'allure de la courbe) aux essais à 950 °C / 390 MPa est observé (Figure 4.7 (b)). En théorie, la température est suffisamment élevée (1050 °C) pour que la durée de vie soit affectée par les hétérogénéités chimiques et microstructurales (Figure 4.7 (c)) mais la contrainte (210 MPa) favorise aussi un endommagement rapide du matériau. On retrouve alors un comportement en fluage « mixte » où le stade de fluage primaire n'apparaît pas, comme au cours des essais à 950 °C / 390 MPa (Figure 4.7 (b)) mais où un pseudo fluage secondaire existe, en particulier pour le CMSX-4 Plus. Les durées de vie entre les deux traitements thermiques (initial et optimisé) présentent peu de différences à la fois pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus ce qui révèle un effet prédominant de la contrainte (Tableau 4.8). De la même façon, à 950 °C et 390 MPa (Figure 4.13 (b)), l'optimisation du traitement thermique n'a que peu d'effet Il apparait ainsi qu'à 1050°C, une contrainte suffisante - ici 210 MPa - active le même mécanisme de déformation fonctionnant à 950°C sous 390 MPa. Ce mécanisme devient prépondérant sur la mise en radeau et l'établissement du réseau de dislocations d'interface et assure une grande partie de la déformation avant que la mise en radeau devienne effective.
Le gain de durée de vie qui résulterait d'une mise en radeau plus homogène après traitement thermique optimisé est minimisé par la prépondérance de ce mécanisme qui, lui, est peu sensible à l'optimisation du traitement thermique.

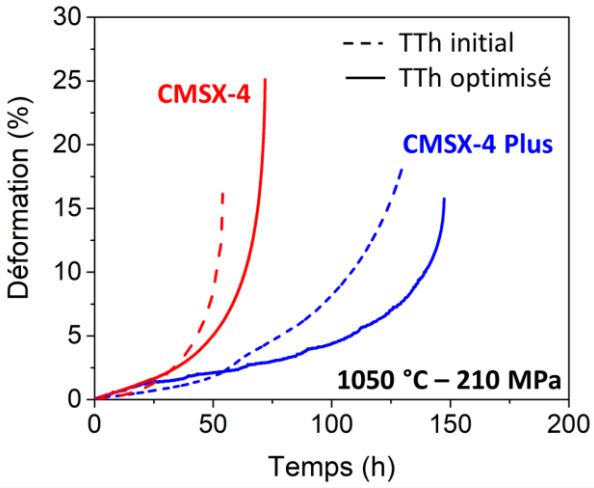


Figure 4.13 – Courbes de fluage des superalliages CMSX-4 et CMSX-4 Plus étudiés dans leurs deux états de traitement thermique à 1050 °C / 210 MPa

Tableau 4.8 - Durées de vie obtenues pour le CMSX-4 et CMSX-4 Plus après le traitement thermique de réception et celui optimisé après les essais de fluage à 1050 °C sous 160 et 210 MPa

	CMSX-4		**CMSX-4 Plus**	
TTh	Initial	Optimisé	Initial	Optimisé
DDV fluage (h) 1050 °C / 160 MPa	147	375	380	582
Ecart DDV (h)	228		202	
Ecart DDV (%)	155		53	
DDV fluage (h) 1050 °C / 210 MPa	54	72	129	147
Ecart DDV (h)	23		18	
Ecart DDV (%)	33		14	

2. Effets des paramètres de solidification de l'alliage

Nous avons vu dans la partie précédente que l'optimisation du traitement thermique, qui vise à diminuer les hétérogénéités chimiques apparues au cours de la solidification, peut entrainer un gain non négligeable sur les durées de vie en fluage des superalliages monocristallins, en particulier à haute température. Cependant, dans l'idée d'améliorer les propriétés en fluage d'un alliage au maximum de ses capacités, il est possible de chercher à optimiser les paramètres de solidification en fonction de la composition de l'alliage. C'est pourquoi, du CMSX-4 Plus coulé par un autre fondeur (fondeur B) a été produit en utilisant des paramètres de solidification différents de ceux utilisés par fondeur A. Il s'agit alors de comparer dans cette partie, deux alliages CMSX-4 Plus de même composition chimique (au même niveau de pureté) approvisionnés par le même élaborateur (Canon-Muskegon) mais l'un coulé par un fondeur A l'autre par un fondeur B. Ces deux alliages de CMSX-4 Plus sont dans un état de traitement thermique similaire afin d'observer les effets des paramètres de solidification, en particulier la vitesse de tirage, sur les propriétés en fluage. Ces paramètres de solidification

sont confidentiels mais à partir des analyses métallographique (en MO et MEB) réalisées, il semblerait que la vitesse de tirage des barreaux de CMSX-4 Plus du fondeur B soit supérieure à celle des barreaux du fondeur A, ce qui va être démontré par la suite.

2.1. Caractérisations de l'état avant fluage

Nous comparons dans cette partie, les barreaux de CMSX-4 Plus produits par le fondeur A et déjà caractérisés dans le chapitre 3 puis en début de ce chapitre 4, désignés sous l'appellation CMSX-4 Plus « état initial ». On compare donc ce CMSX-4 Plus produit par la fonderie A, qu'on dénommera « CMSX-4 Plus A » au CMSX-4 Plus produit par la fonderie B, qu'on dénommera « CMSX-4 Plus B ». Afin de comparer les deux alliages entre eux, toutes les différences métallurgiques susceptibles ont été caractérisées suivant la Figure 4.14 :

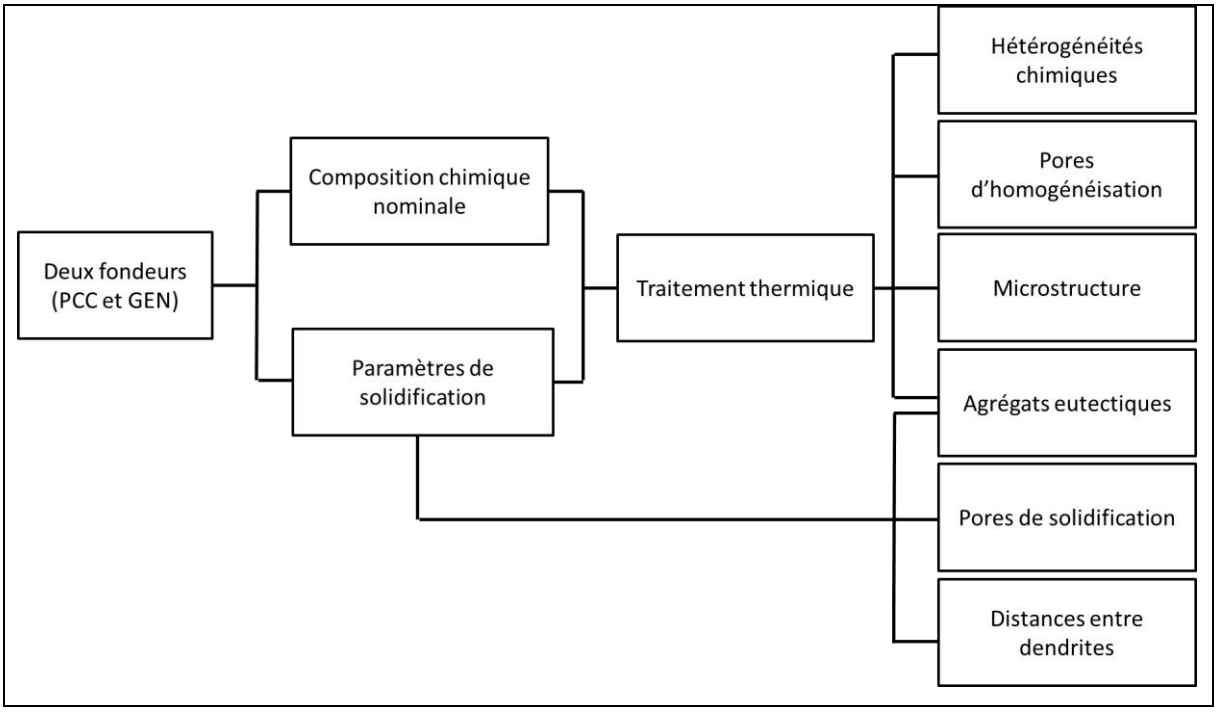


Figure 4.14 – Schéma des différences métallurgiques pouvant être observées en fonction des paramètres du procédé

Bien entendu, plusieurs effets et couplages n'apparaissent pas dans ce schéma simplifié. Le but est ici d'associer rapidement les éléments métallurgiques aux étapes du procédé correspondantes.

2.1.1. Composition chimique nominale

L'élaborateur de l'alliage (Canon Muskegon) fournit l'alliage aux différents fondeurs (sous forme de lingots) qui le coulent alors sous forme de barreaux ou d'aubes. Il ne devrait donc pas y avoir d'écart de composition chimique entre les deux coulées (sauf si une pollution externe se produit). Nous avons vérifié qu'aucune erreur de coulée ne s'est produite ou qu'aucune impureté majeure n'a été introduite. C'est pourquoi, les compositions chimiques nominales ont été déterminées par analyse à la micro-sonde de Castaing. Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre 2 – partie 4. Le Tableau 4.9 regroupe la composition nominale donnée dans le brevet de Canon Muskegon et les compositions déterminées

expérimentalement [2]. Aux incertitudes de mesure près, les deux alliages provenant des deux différentes fonderies ont bien une composition chimique identique.

Tableau 4.9 – Composition chimique nominale du CMSX-4 Plus (en % atomique) du brevet et compositions des alliages coulés par le fondeur A et le fondeur B déterminées par micro-sonde de Castaing

Alliage		Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni	Autres
CMSX-4 Plus	Brevet	10,3	4,2	0,4	1,9	2,9	13,1	1,1	1,6	Bal.	0,04 Hf
	A	9,8	3,9	0,4	1,9	2,7	12,5	1,1	1,5	Bal.	0,04 Hf
	B	9,9	4,0	0,4	2,0	2,7	13,0	1,1	1,5	Bal.	0,04 Hf

2.1.2. Traitement thermique

Les paramètres de traitement thermique du fondeur A sont rappelés dans le Tableau 4.10 ; nous rappelons que ce traitement a été réalisé directement par le fondeur A. Le traitement thermique appliqué à l'alliage CMSX-4 Plus par le fondeur B correspond à celui préconisé dans le brevet de Canon Muskegon [2] mais a été réalisé dans les fours du laboratoire. Les traitements thermiques qu'ont subi les deux alliages sont à priori similaires. On suppose que le fondeur A fait également un refroidissement à l'air après la remise en solution.

Tableau 4.10 – Détails du traitement thermique réalisé sur le CMSX-4 Plus en fonction du fondeur

Alliage	**Fondeur**	**Remise en solution**	**1er revenu**	**2nd revenu**
CMSX-4 Plus	A	Traitement étagé avec dernier palier à 1338 °C / 6h	1163 °C / 6h	870 °C / 20h
CMSX-4 Plus	B	1313 °C / 2h + 1318 °C / 2h + 1324 °C / 2h + 1329 °C / 6h + 1335 °C / 6h (AC)	1163 °C / 6h	870 °C / 20h

2.1.3. Taux d'indication et distance interdendritique (DAS)

La Figure 4.15 présente une des images optiques utilisées pour la quantification des différents paramètres et le Tableau 4.11 regroupe les résultats obtenus. On peut se rendre compte que le CMSX-4 Plus B présente un taux de pores trois fois supérieur à celui du même alliage produit par la fonderie A. De larges zones avec une concentration importante de pores peuvent être observées dans les espaces interdendritiques. De manière générale, les pores présents dans le CMSX-4 Plus B sont en moyenne plus gros, ont une distribution de taille plus large et sont moins sphériques que ceux observés dans le CMSX-4 Plus A. Ces porosités ont des formes irrégulières, caractéristiques de pores de solidification (retasures) [33].

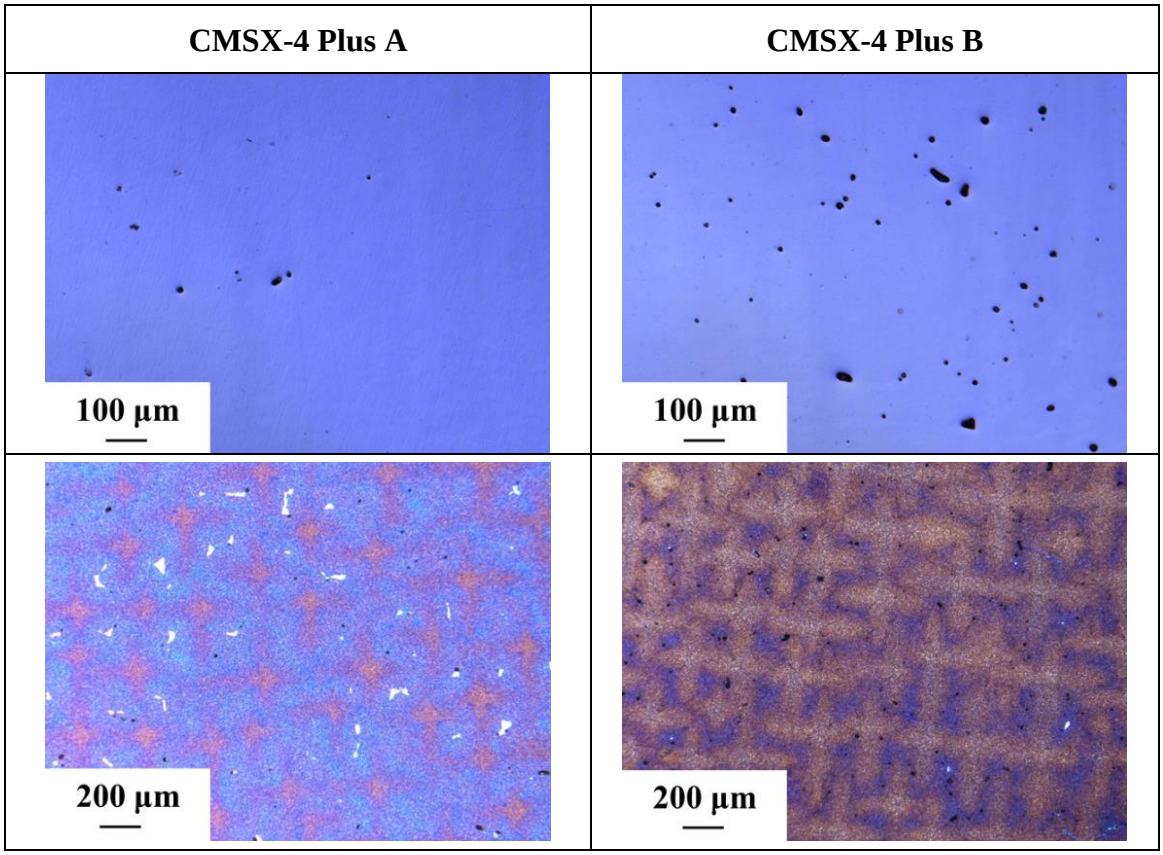


Figure 4.15 - Microstructures avant (en haut) et après (en bas) attaque chimique des CMSX-4 Plus A et B après traitement thermique complet

Tableau 4.11 - Taux d'indications (pores et agrégats eutectiques résiduels) mesurés au microscope optique pour les CMSX-4 Plus A et B après traitement thermique

Alliage	CMSX-4 Plus A	CMSX-4 Plus B
Fraction surfacique de pores (%)	0,24 ± 0,1	0,63 ± 0,14
Diamètre de pore maximal observé (µm)	~ 40	~ 60
Fraction surfacique d'agrégats eutectiques (%)	1,05 ± 0,2	0,20 ± 0,1
Distance entre bras dendritiques primaires DAS (µm)	334 ± 56	260 ± 63
Distance entre bras dendritiques secondaires SDAS (µm)	114 ± 24	73 ± 22

A l'inverse, le taux d'agrégats eutectiques résiduels après traitement thermique complet est bien inférieur dans l'état B que dans l'état A (la fraction surfacique est cinq fois inférieure). Ces agrégats sont plus gros et plus nombreux dans la coulée A. Conjointement, une différence significative, de l'ordre de 70 µm, a été trouvée entre les distances entre bras primaires des dendrites (DAS) et de l'ordre de 40 µm pour la distance entre bras secondaires des dendrites (SDAS). De ces paramètres, nous pouvons conclure que la vitesse de tirage est plus élevée dans le cas de la coulée B. L'augmentation de cette vitesse de tirage qui correspond à la vitesse de traversée du gradient entre la température du métal liquide et une température à laquelle l'alliage est totalement solidifié, a entrainé une augmentation de la force motrice de solidification, donc, une augmentation du nombre de germes, ce qui se traduit par des

dendrites plus rapprochées les unes des autres. Cela a contribué à une augmentation du nombre de retassures (ou pores de solidification) car plus de poches de liquide se sont retrouvées isolées du front de solidification. Des résultats similaires ont été obtenus sur le CMSX-6 par Wang et al. dans une étude de l'effet des paramètres de solidification sur la microstructure [34]. En augmentant la vitesse de tirage lors de la solidification, ils ont obtenu des valeurs de DAS et SDAS plus petites et une microstructure γ/γ' plus fine (Figure 4.16 (a), (b) et (c)). D'autres études ont démontré, qu'une augmentation de la vitesse de tirage augmente le nombre de pores et mène à une plus grande ségrégation du Re entre les dendrites et les espaces interdendritiques (l'effet n'est pas significatif pour le W) (Figure 4.16 (d)) [35], [36].

Une plus faible quantité d'agrégats eutectiques est observée dans la coulée B, cependant plusieurs hypothèses tirées de la littérature semblent se confronter. Wilson et al. n'ont pas observé d'effet de la vitesse de solidification sur le taux d'agrégats eutectiques après solidification du CMSX-10 [36]. D'un autre côté, d'autres études ont montré que ce taux d'agrégats n'évolue pas linéairement avec la vitesse de tirage du monocristal mais passe plutôt par un optimum pour une vitesse de tirage donnée [34], [35]. Cette formation d'agrégats est fonction de la micro-ségrégation en Al, Ta et Ti dans les espaces interdendritiques. Or cette micro-ségrégation est fortement influencée par deux facteurs : la distance de diffusion (lié à la distance séparant deux dendrites) et le temps de diffusion (lié au gradient de température et à la vitesse de tirage, de même, que la distance interdendritique) [34]. Pour un même gradient de température, une vitesse de tirage plus rapide donne une distance entre dendrite plus faible mais un temps de diffusion plus faible également, et inversement. Il existe donc une vitesse optimale.
De plus, nous comparons les alliages après traitement thermique complet, or ces distances entre dendrites ont un second rôle au cours des traitements thermiques en modifiant la distance de diffusion. Il est donc, en théorie, plus aisé d'homogénéiser les éléments présents dans les dendrites et les espaces interdendritiques lorsque les distances entre dendrites sont plus faibles. Nous ne pouvons donc pas conclure quant à l'origine de ces différences de taux d'agrégats. Cependant, les différences observées en termes de porosités, de DAS et de SDAS entre les deux alliages sont bien liées aux paramètres de solidification. Il apparaît donc que la vitesse de tirage par le fondeur B est plus élevée que celle appliquée par A mais il est probable que d'autres paramètres liés à la solidification puissent rentrer en jeu.

Les différences de taux d'indications et de DAS peuvent conduire à des différences en termes de comportement mécanique et en particulier en fluage. Zhang et al. ont étudié l'effet de la vitesse de tirage sur les propriétés en fluage d'un superalliage de première génération [37]. Ils ont démontré qu'avec une augmentation de vitesse de tirage et l'augmentation du taux de pores résultante, la vitesse de déformation en fluage (980 °C / 260 MPa) augmente tout comme la présence de microfissures dans toute l'éprouvette, initiées sur des pores de fonderie et propagées entre les différents pores au cours du stade de fluage tertiaire.

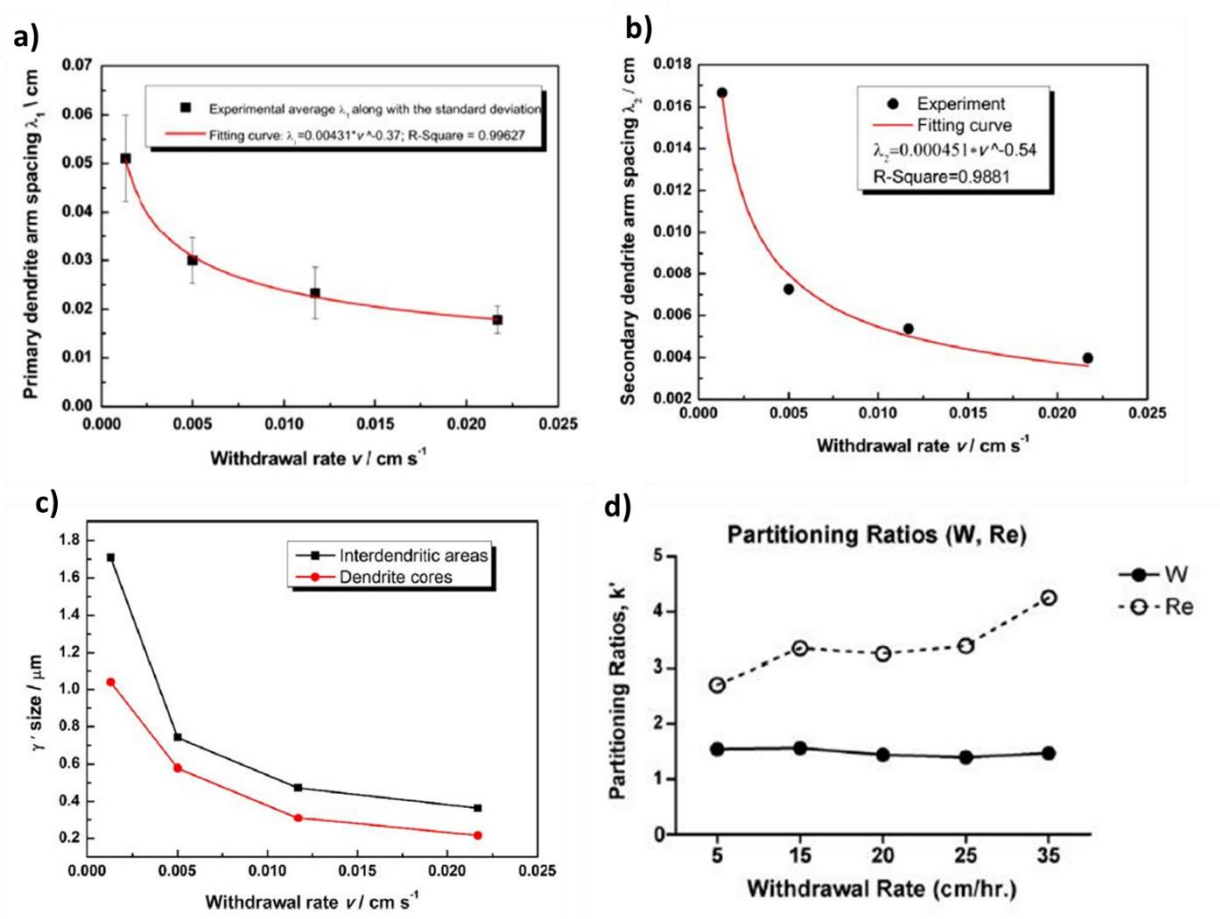


Figure 4.16 – Effet de la vitesse de tirage (solidification) de monocristaux du superalliage CMSX-10 sur : (a), (b) les distances entre bras dendritiques primaires et secondaires DAS et SDAS [34];
(c) la taille des précipités γ' [34]; (d) les coefficients de partition k du Re et du W [36]

2.1.4. Homogénéité chimique

Les hétérogénéités chimiques sont quantifiées par la même procédure que précédemment à l'aide de profil de composition en MEB/EDX. Les profils sont présentés sur la Figure 4.17 et les résultats dans le Tableau 4.12. La répartition des éléments entre les dendrites et les espaces interdendritiques est identique dans les deux alliages produits par les deux différents fondeurs Cela est en adéquation avec les similitudes du traitement thermique que cet alliage à reçu. Les coefficients de partition sont bien égaux, le niveau d'hétérogénéité est similaire. De plus, les teneurs moyennes en Re dans les cœurs et les espaces interdendritiques sont elles aussi égales, de l'ordre de 2 et 1,3 % atomique respectivement.

CMSX-4 Plus A **CMSX-4 Plus B**

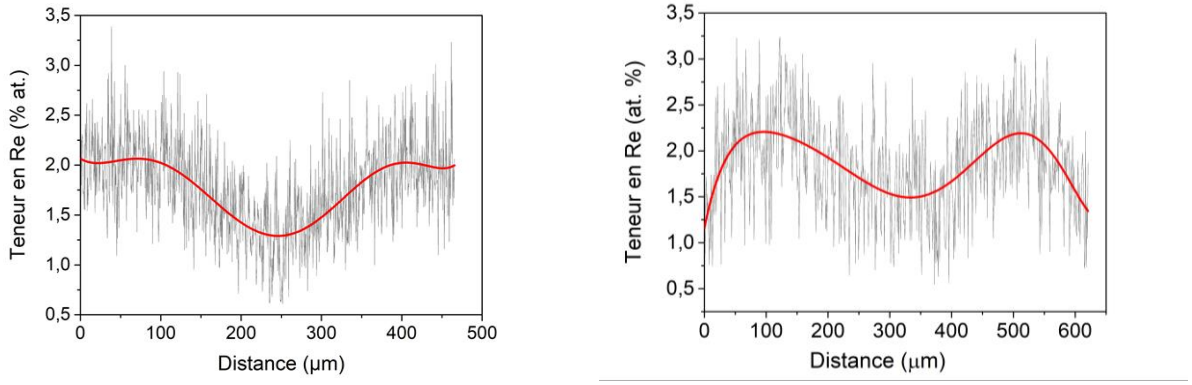


Figure 4.17 - Profils de composition chimique du Re établis à partir d'analyses en MEB/EDX réalisées entre cœurs de dendrite et espaces interdendritiques dans le CMSX-4 Plus A et B après traitement thermique complet

Tableau 4.12 – Concentrations moyennes en Re déterminées en cœur de dendrite (D) et dans les espaces interdendritiques (EI) et coefficients de partition k $^{D/EI}$ du Re et du W dans le CMSX-4 Plus A et B après traitement thermique complet

Alliage	CMSX-4 Plus A	CMSX-4 Plus B
Teneur moyenne en Re cœur de dendrite (at. %)	2,1	2,2
Teneur moyenne en Re espace interdendritique (at. %)	1,3	1,3
Coefficient de partition $k_{Re}^{D/EI}$	1,6	1,7
Coefficient de partition $k_{W}^{D/EI}$	1,3	1,3

Ainsi, peu de différences ont été observées entre le taux de ségrégation des différents éléments, on s'attend alors à ce que la microstructure γ/γ' entre les deux alliages soit similaire.

2.1.5. Microstructure γ/γ'

La Figure 4.18 présente la microstructure γ/γ' du CMSX-4 Plus provenant de chacun des deux fondeurs (A et B) après traitement thermique complet. Le Tableau 4.13 regroupe les tailles et les fractions volumique des précipités γ' à partir des résultats des analyses d'images. Le traitement thermique étant similaire, les microstructures γ/γ' obtenues sont équivalentes pour les deux alliages. On retrouve une hétérogénéité en termes de taille entre les dendrites et les espaces interdendritiques liée aux différences de composition chimique locales pour chaque alliage. On peut cependant remarquer une meilleure organisation et une forme plus cubique des précipités γ' dans le cas du CMSX-4 Plus B, à la fois dans les dendrites mais également dans les espaces interdendritiques. De plus, il semblerait qu'il y ait un plus grand nombre de précipités γ' tertiaires dans la coulée B sans qu'il soit réellement possible de la quantifier. Les distributions des tailles de précipités sont présentées en annexe.

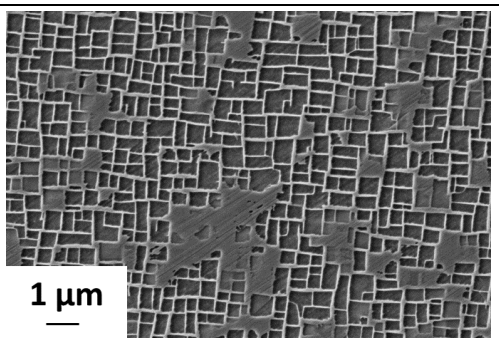
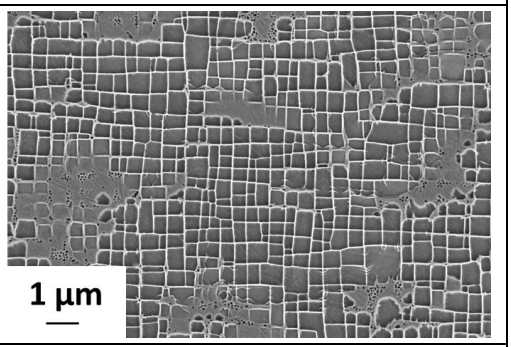
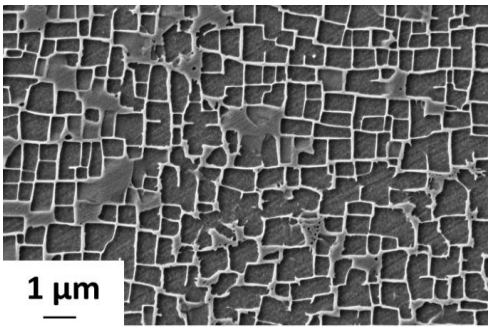
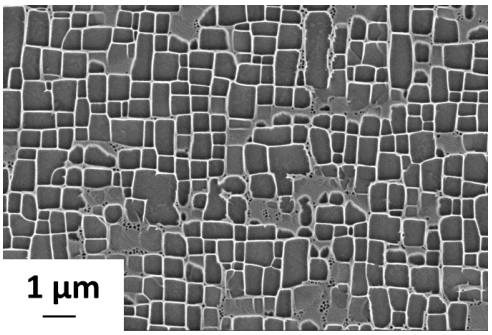
Alliage	CMSX-4 Plus A	CMSX-4 Plus B
Cœur de dendrite		
Espace interdendritique		

Figure 4.18 – Microstructure γ/γ' en cœur de dendrite et dans un espace interdendrique pour le CMSX-4 Plus A et B après traitement thermique complet

Tableau 4.13 - Tailles et fractions volumiques des précipités γ' mesurées en MEB pour le CMSX-4 Plus A et B en cœur de dendrite (D) et dans les espaces interdendritiques (EI)

Alliage		CMSX-4 Plus A	CMSX-4 Plus B
Taille γ' (µm)	D	0,44 ± 0,14	0,46 ± 0,13
	EI	0,59 ± 0,16	0,60 ± 0,20
Fraction volumique γ' (%)	D	67 ± 4	66 ± 4
	EI	70 ± 4	71 ± 4

2.2. Essais de fluage du CMSX-4 Plus fondeur A et fondeur B

Des essais de fluage dans la gamme de températures et contraintes détaillée précédemment ont été réalisés pour visualiser l'effet des paramètres de solidification sur le CMSX-4 Plus A et B (Figure 4.19). Le Tableau 4.14 donne les durées de vie des alliages en fonction du fondeur ainsi que l'écart de durée de vie. On peut tout d'abord dire que le CMSX-4 Plus B présente des durées de vie toujours inférieures au CMSX-4 Plus A pour les conditions de fluage testées à partir de 950 °C. Aucune différence notable n'est observée entre les différents faciès de rupture et les modes de déformation pour chaque température testée. De même, les taux de déformation à rupture ne suivent pas une tendance particulière et sont relativement proches entre les essais pour des mêmes conditions. Les variations des paramètres de solidification ne modifient donc pas les mécanismes de déformation et d'endommagement au vu de la forme similaire des courbes de fluage pour une même condition.

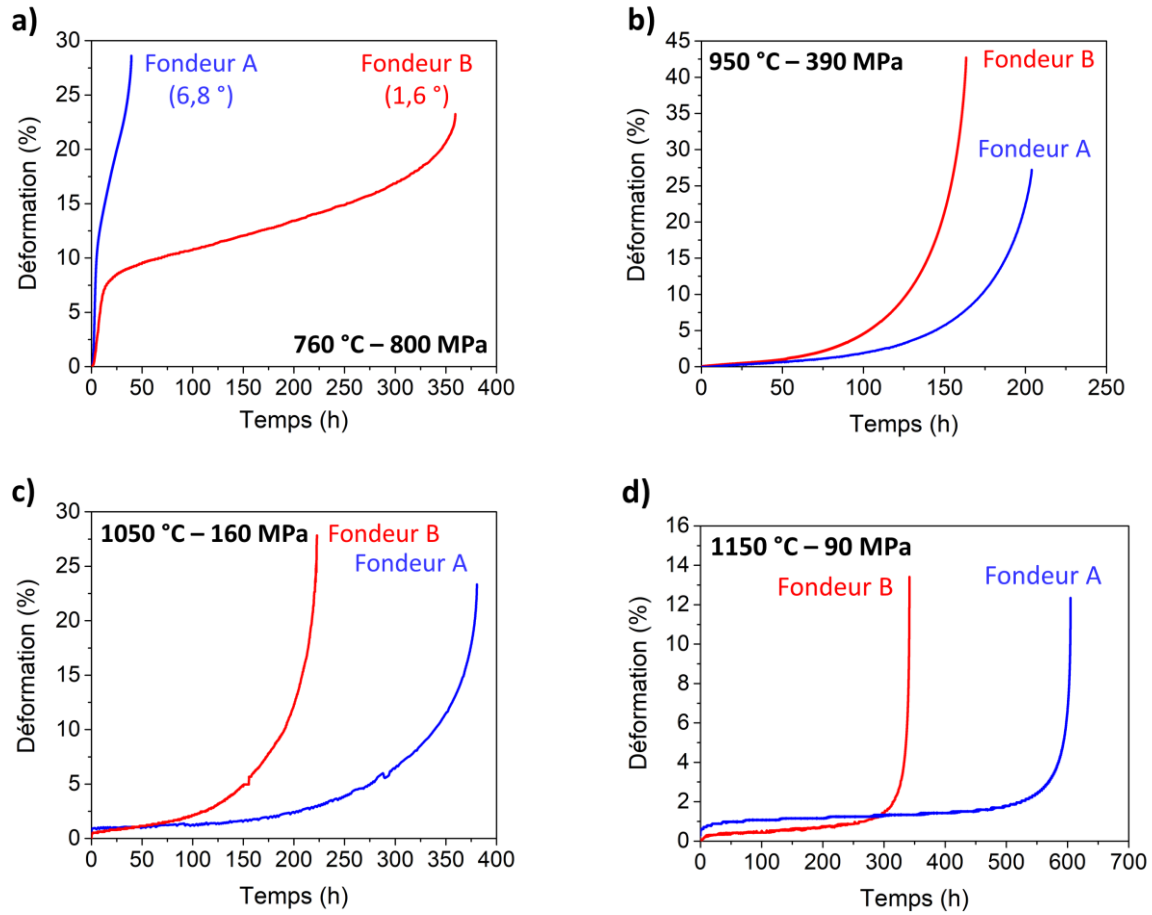


Figure 4.19 – Courbes de fluage pour le CMSX-4 Plus A et B après traitement thermique complet pour des essais à : (a) 760 °C / 800 MPa ; (b) 950 °C / 390 MPa ; (c) 1050 °C / 160 MPa ; (d) 1150 °C / 90 MPa

Tableau 4.14 – Temps à la rupture (en heures) du CMSX-4 Plus A et B en fluage pour les différentes conditions et écart de durées de vie associé

Alliage	CMSX-4 Plus A	CMSX-4 Plus B	Ecart DDV (h)	Ecart DDV (%)
760 °C / 800 MPa (+ désorientation en °)	42 (6,8°)	359 (1,6 °)	- 319	89
950 °C / 390 MPa	204	163	41	25
1050 °C / 160 MPa	380	278	102	37
1150 °C / 90 MPa	605	342	263	77

2.2.1. Essais de fluage à 760 °C

A 760 °C, le CMSX-4 Plus B présente une durée de vie considérablement supérieure à celle de A, d'un facteur presque égal à 10. Cependant, à ces température et contrainte, comme vu précédemment, il semblerait que le CMSX-4 Plus présente une sensibilité accrue à la désorientation primaire du monocristal. Cette partie est détaillée dans le chapitre suivant. Etant donné la différence de désorientation entre les deux essais (1,6° contre 6,8°), aucune

conclusion ne peut être tirée des essais à cette température. Tout effet de microstructure ou de singularité métallurgique est masqué par la désorientation des éprouvettes par rapport à [001].

2.2.2. Essais de fluage à 950, 1050 et 1150 °C

Dès 950 °C, les écarts de durées de vie entre les deux fondeurs sont significatifs. A cette température intermédiaire, nous avons vu précédemment, que les hétérogénéités chimiques et microstructurales γ/γ' n'ont pas (ou très peu) d'effet sur les propriétés en fluage pour la contrainte appliquée de 390 MPa. La majorité du déroulement de l'essai se situe dans un stade tertiaire, où l'endommagement prédomine. On peut donc supposer que les nombreuses retassures présentes dans le CMSX-4 Plus B à l'issue de la solidification, soient à l'origine de la diminution de la durée de vie (Figure 4.15). Ces pores non sphériques apparus au cours la solidification vont être propices à l'amorçage et à la propagation de fissure jusqu'à la ruine du matériau. De plus, ces larges zones, où une concentration de pores est observée (Figure 4.15), vont être des lieux privilégiés de localisation de la déformation résultant de la concentration de la contrainte locale par diminution de la surface portante. C'est probablement pour ces raisons qu'une diminution de la durée de vie est observée à 950 °C mais aussi aux températures plus élevées. Les durées de vie à 1050 °C et 160 MPa sont aussi impactées avec une différence d'une centaine d'heure de durée de vie entre le CMSX-4 Plus A et B.

Cependant, une différence considérable d'un facteur 2 de la durée de vie à 1150 °C est observée (605 h pour A contre 342 h pour B) (Figure 4.19 (d)). En outre, l'effet de la fraction volumique de pores sur la perte des propriétés mécaniques en fluage ne peut à lui seul expliquer cette chute de durée de vie à cette température. Un paramètre supplémentaire doit pouvoir l'expliquer.
Après des analyses des éprouvettes après rupture (pour les essais à 1150 °C et 90 MPa), il s'avère que toutes les éprouvettes de CMSX-4 Plus (fondeurs A et B) présentent une précipitation de phases TCP en cœur de dendrite (Figure 4.20 (c) et (d)). Nous avons voulu déterminer à quel moment ces phases précipitent afin de juger de leur éventuel effet sur les propriétés mécaniques et corréler leur apparition à la diminution de la durée de vie rencontrée. Plusieurs essais interrompus à différents stades d'avancement du régime de fluage secondaire ont été réalisés sur le CMSX-4 Plus dans l'état A à 1150 °C et 90 MPa. Les résultats de ces essais montrent qu'aucun précipité de phases TCP n'a été observé jusqu'à au moins 500 heures de fluage, correspondant approximativement à la fin du stade secondaire (Figure 4.20 (a) et (b) pour les microstructures après interruption). Ces phases précipitent donc en fin de fluage secondaire et entraine le passage en stade tertiaire (et l'amorçage de fissures) suivi par la rupture quelques heures plus tard. La faible durée de vie de l'essai à 1150 °C pour le CMSX-4 Plus B serait donc liée à la fois à un taux et une taille de pores très élevés mais aussi à une précipitation précoce de phases TCP. Deux hypothèses pourraient expliquer cette précipitation sachant que les deux alliages présentent un même niveau d'homogénéité chimique, il n'y a donc pas d'une concentration anormalement élevée en éléments réfractaires en cœur de dendrite.

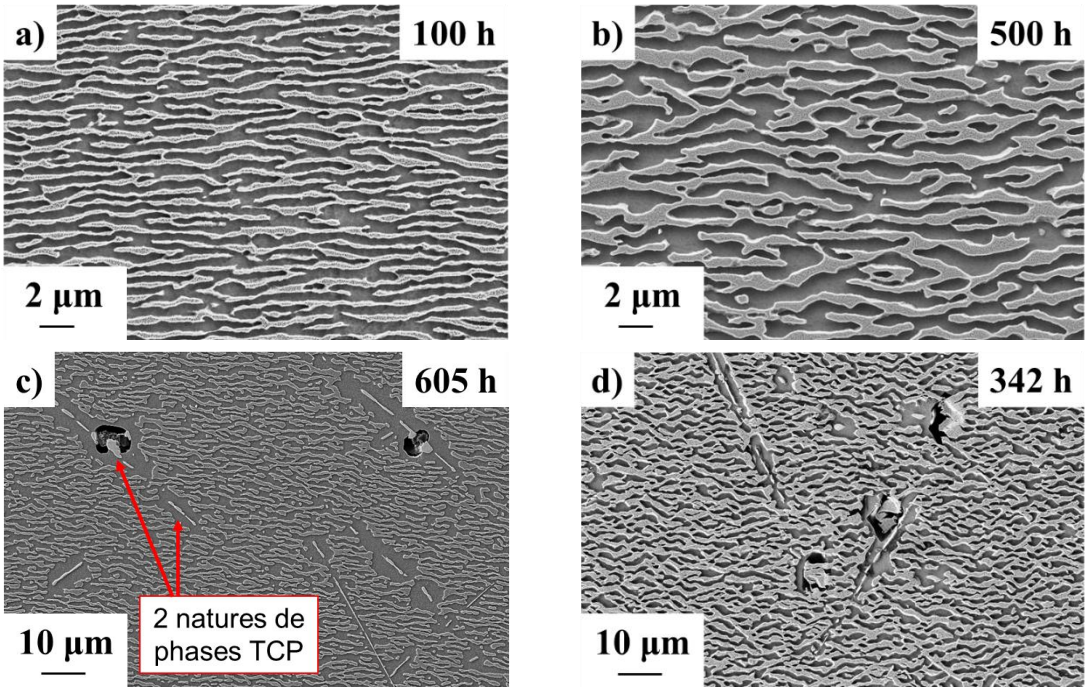


Figure 4.20 – Microstructures observées après fluage à 1150 °C / 90 MPa en MEB/SE à partir de coupes longitudinales (parallèles à l'axe [001]) pour (a), (b) et (c) le CMSX-4 Plus A ; (d) le CMSX-4 Plus B.
(a) et (b) sont des essais de fluage interrompus ; (c) et (d) sont des essais de fluage à rupture

Si on considère, les plus faibles distances entre bras dendritiques primaire pour le CMSX-4 Plus B, on pourrait supposer un effet de ces distances sur la précipitation de phases TCP. Cependant, cette proximité des cœurs de dendrite entre eux ne devrait pas favoriser la formation de phases TCP. Pour se former, ces phases TCP requièrent une concentration en éléments réfractaires (Cr, Mo, W, Re) localement très élevée. La proximité d'autres sites riches en éléments réfractaires, pourrait expliquer la croissance de précipités de phase TCP mais pas leur germination. La diffusion des éléments réfractaires (des dendrites vers les espaces interdendritiques) ne devrait pas favoriser un enrichissement local des cœurs jusqu'à une teneur de sursaturation où la précipitation de phases TCP serait possible. Une faible distance entre deux cœurs de dendrite ne peut donc pas favoriser une précipitation de phases TCP. Cela confirme l'étude menée par Volek et al., qui étudient l'effet des paramètres de solidification sur la précipitation de phases TCP. Ils ont notamment démontré qu'une distance entre dendrites plus élevée entraine une précipitation plus importante de phases TCP due à une diminution du flux de diffusion, entrainant alors une augmentation du gradient de concentration en cours d'essai (la concentration intrinsèque en éléments TCP-gènes reste supérieure en cœur de dendrite) [38].

La seconde hypothèse, quant à elle, consiste cette fois à considérer le nombre de pores élevé, leur taille et leur forme comme la cause de rupture (tout comme pour les essais à 950 et 1050 °C) et aussi la cause de la précipitation accélérée de phases TCP. Cette précipitation précoce ne serait alors que la conséquence d'un nombre de pores plus important. En effet, la précipitation de phases TCP est favorisée par la contrainte [39]. Ce serait donc les nombreuses retassures qui entraineraient une contrainte locale supérieure couplée à une précipitation plus précoce de phases TCP, ce qui accélèrerait donc le passage en stade tertiaire et mènerait à la rupture.

Pour confirmer la seconde hypothèse, une analyse du nombre de précipités de phases TCP apparaissant sur toute la zone utile d'une éprouvette de CMSX-4 Plus B a été effectuée (Figure 4.21). Les précipités de phases TCP ont été mis en évidence après un polissage miroir suivi d'un polissage/attaque à l'OP-S (Oxide Polishing Suspension) d'une vingtaine de minutes. On retrouve alors des précipités de phases TCP en forme d'aiguille de plusieurs microns de longueur qu'il est facile de repérer et qui suivent des bandes correspondant à un bras primaire de dendrite. Des artefacts de préparation semblent cependant altérer la représentativité des observations. En particulier, les images font apparaitre des points gris l'ordre du micron qui ne sont peut-être en fait que des traces d'attaque par la solution de potasse de l'OP-S (Figure 4.21 (b)). De plus, seuls les précipités de phases TCP en forme d'aiguilles sont mis en évidence en microscopie optique (ceux en forme de plaquette retrouvées à proximité de pores ne sont pas visibles en MO (Figure 4.20 (c))).
En analysant toute la longueur d'une demi-éprouvette de fluage à rupture, il s'avère que des aiguilles de phases TCP se trouvent exclusivement à proximité du faciès de rupture sur une longueur d'environ 4,5 mm (cadre rouge et bleu sur la Figure 4.21 (a) et (b)) sur cette demi-éprouvette de longueur de fût d'environ 11 mm.
La seconde hypothèse est alors confirmée : la précipitation de phase TCP est accélérée par la concentration locale de la contrainte au voisinage de la zone de striction et de rupture. On peut alors expliquer la faible durée de vie du CMSX-4 Plus B et l'augmentation des écarts de durée de vie avec l'augmentation de la température de fluage. La porosité, en particulier la fraction volumique de retassures résultant de la solidification, entraine une baisse de la durée de vie dès 950 °C par augmentation de l'endommagement avec, par conséquent, une diminution de la durée du stade de fluage secondaire ou plutôt un démarrage précoce du stade de fluage tertiaire. On retrouve alors une rupture plus rapide. Or, lorsque la température augmente, dans le CMSX-4 Plus, des précipités de phases TCP tendent à précipiter, en nombre d'autant plus grand que la contrainte est élevée. On a alors un endommagement plus rapide lié aux cavités formées lors de la solidification qui vont favoriser une localisation de la contrainte qui va elle-même favoriser la précipitation de phases TCP. En effet, Reed et al. ont étudié l'endommagement causé par la précipitation de phases TCP et leur effet sur la durée de vie à rupture [19]. Une corrélation entre l'augmentation du nombre de pores, l'augmentation du nombre de précipités de phases TCP et la proximité de la zone de striction est bien vérifiée sur du CMSX-4 après fluage à 1150 °C / 100 MPa.
Les précipités de phases TCP vont alors drainer des éléments d'alliage de la matrice γ vers elles-mêmes pour croitre (création d'un adoucissement) et aussi créer de nouvelles cavités par condensation de lacunes. C'est cet effet couplé : cavités de la solidification et pores issus des TCP, qui va considérablement accélérer le passage en stade de fluage tertiaire (site d'amorçage de fissure) et mener à une ruine précoce du matériau.

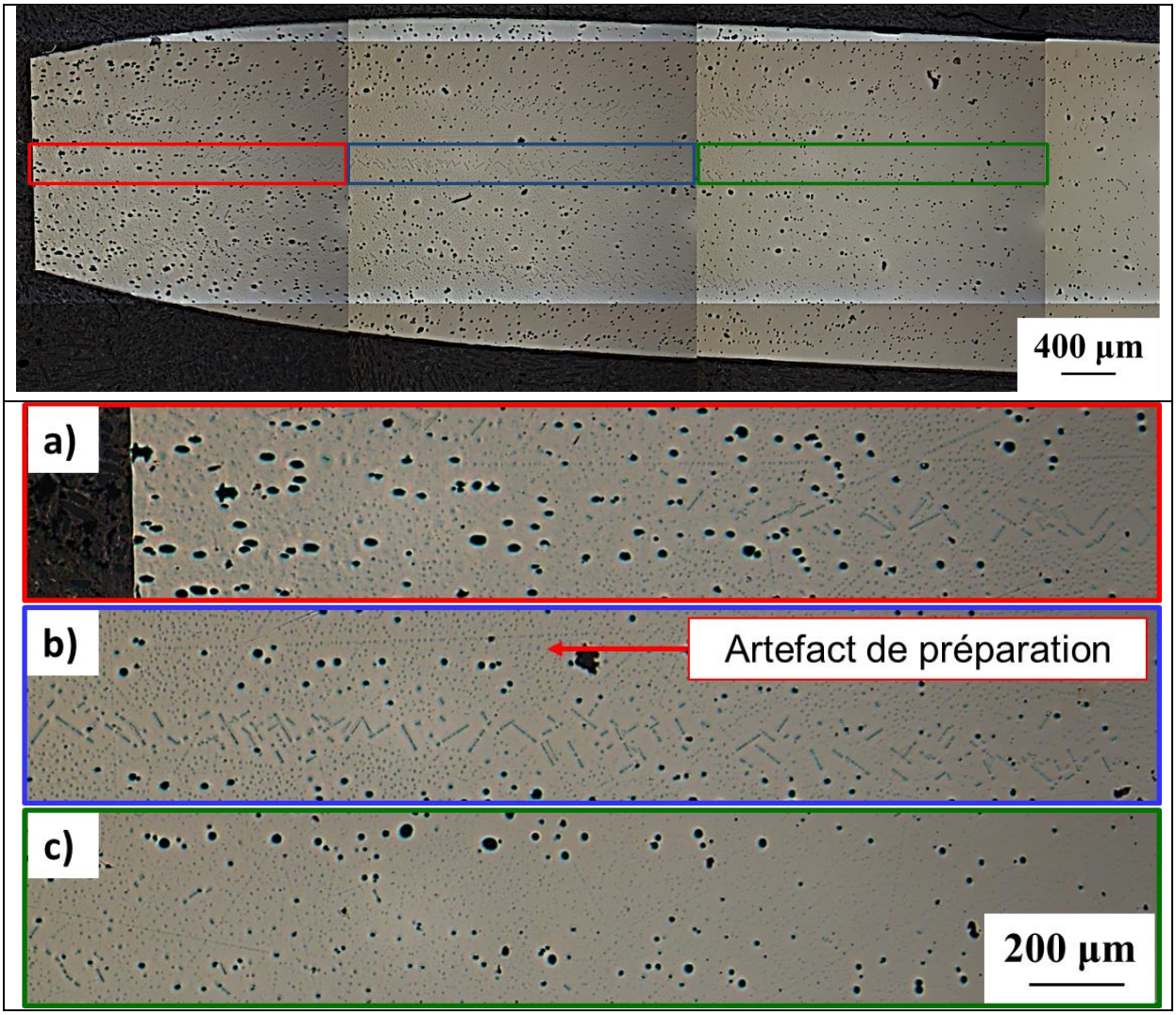


Figure 4.21 – Coupe longitudinale d'une éprouvette de fluage de CMSX-4 Plus B (similaire pour le CMSX-4 Plus A) après fluage à 1150 °C / 90 MPa et zooms ((a), (b) et (c)) correspondants aux rectangles de couleur

3. Effet de la vitesse de refroidissement après remise en solution

Après l'étude de l'optimisation de la remise en solution et l'étude de l'effet des paramètres de solidification, cela plus particulièrement sur le CMSX-4 Plus, nous avons voulu cette fois optimiser une autre étape du traitement thermique, à savoir le refroidissement après la remise en solution. Cette partie du traitement thermique représente un enjeu important car le contrôle de la vitesse de refroidissement après remise en solution peut être difficile à mettre en place industriellement. Par exemple, des alliages comme l'AM1 ont une certaine sensibilité à cette vitesse de refroidissement et imposent à l'industriel d'établir des spécifications (vitesse de refroidissement supérieure à 300 °C/min pour l'AM1, autour de 50 °C/min pour le CMSX-10K, autour de 200 °C/min pour le MCNG). C'est pourquoi ces traitements thermiques ne pourront pas être effectués par tous les sous-traitants. De plus, dans l'idée d'optimiser les propriétés mécaniques du CMSX-4 Plus, il est judicieux d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement afin de déterminer ou non sa criticité sur les propriétés mécaniques.

Cette partie de l'étude a été réalisée exclusivement sur du CMSX-4 Plus produit par le fondeur B. Toutes les caractéristiques microstructurales de cet alliage dénommé CMSX-4 Plus B ont été détaillées précédemment.
Cette partie fait suite au stage de Mastère spécialisé DMS (Design des Matériaux et des Structures) de Robin Mallick (2017) réalisé dans le cadre de cette étude.

3.1. Contrôle de la vitesse de refroidissement

Afin d'obtenir une large gamme de vitesses de refroidissement après remise en solution, deux fours de laboratoire ont été utilisés. Le premier est le four Pyrox, déjà détaillé dans le chapitre 2 (c'est le four des traitements de remise en solution utilisé pour tous les traitements thermiques des barreaux de cette étude) et un four, qu'on dénommera « four vertical » qui permet une régulation de la vitesse de refroidissement après remise en solution. Il est important de noter que les vitesses de refroidissement ont été mesurées à l'aide de thermocouples de type S placés sur la surface des échantillons qui sont des pastilles de CMSX-4 Plus obtenues par tronçonnage de barreaux. La température en cœur d'échantillon, en particulier pour les échantillons massifs (tronçons de barreaux) est supérieure à la température en surface lors du refroidissement. Cependant, dans le cadre de cette partie, nous comparons différentes pastilles de même géométrie entre elles, et nous nous assurons de la similarité de la microstructure sur les tronçons de barreaux traités (malgré un gradient de température cœur/peau différent). Pour se placer dans des conditions proches des conditions industrielles, les différentes vitesses de refroidissement ont été appliquées depuis la température du dernier palier de remise en solution (1335 °C) jusqu'à 700 °C, température au-dessous de laquelle l'alliage ne devrait plus connaître d'évolution de sa microstructure. Le Tableau 4.15 regroupe les différentes vitesses de refroidissement étudiées dans cette partie en fonction du four de traitement thermique utilisé.

Tableau 4.15 – Vitesses de refroidissement employées en fonction du four utilisé

Vitesse de refroidissement (°C/min)	Trempe eau glacée, huile et air	Entre 285 et 25 °C/min	10 et 5 °C/min
Four utilisé	Pyrox	Four vertical	Pyrox

Le premier four Pyrox® usuellement utilisé pour les remises en solution de tous les alliages (les alliages de l'étude présentés dans le Chapitre 3) ne peut assurer un refroidissement à vitesse contrôlée au-delà de 10 °C/min, c'est pourquoi il a été utilisé pour les vitesses de refroidissement les plus lentes (5 et 10 °C/min) ainsi que pour les remises en solution des échantillons refroidis ensuite par trempe (eau glacée, huile et air). La vitesse de refroidissement de 5 °C/min est atteinte en interrompant le chauffage du four et en laissant l'échantillon refroidir dans le four fermé. La vitesse de refroidissement de 10 °C/min est obtenue par le même procédé mais cette fois dans le four ouvert. Pour les trempes, à la fin du traitement de remise en solution, les échantillons traités sont sortis du four le plus rapidement possible (pour réduire au maximum le temps de transfert) et trempés dans l'un des différents milieux. La trempe air correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre 500 °C/min, la trempe huile à une vitesse de l'ordre de 10 000 °C/min et la trempe eau glacée de l'ordre de 50 000 °C/min. Bien entendu les vitesses de refroidissement dans les liquides sont difficilement mesurables en raison de l'imperfection du contact entre la pièce et le thermocouple et, à l'inverse, du parasitage de la mesure de la température par l'environnement immédiat du thermocouple qui baigne dans le milieu de trempe. Ces vitesses sont données à titre indicatif et seul les termes trempe air/huile/eau seront utilisés par la suite.

Pour les vitesses de refroidissement intermédiaires (de 285 à 25 °C/min), un autre four a été adapté pour permettre un refroidissement à vitesse contrôlée après la remise en solution. Ce four a la particularité de pouvoir contrôler la position de l'échantillon dans un gradient de température à l'aide d'un porte échantillon mobile qui se déplace dans le four en fonction de la température de consigne et celle mesurée. A la différence du four Pyrox®, le four utilisé ici est un four vertical à trois zones de 610 mm de longueur. Trois thermocouples sont utilisés pour suivre l'évolution de la température au cours de chaque traitement : un thermocouple de régulation et de pilotage du porte-échantillon mobile et deux thermocouples de type S de contrôle aux extrémités des tronçons de barreau d'alliage. Une zone de température uniforme où a lieu le traitement, en haut du four, a été précisément calibrée en température. Afin d'obtenir une température homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Plusieurs géométries de porte échantillon ont été adaptés et plusieurs calibrations en température correspondant à différents paramètres PID de la régulation du four, ont été testées. Finalement, le minimum de gradient de température est de l'ordre de 3 °C sur les 55 mm de longueur du tronçon de barreau placé horizontalement dans le four (Figure 4.22) et de l'ordre de 10 °C sur une hauteur de 15 mm, soit le diamètre du tronçon. Tous les paliers de température de remise en solution s'effectuent dans cette zone haute. Au-dessous de cette zone haute, le four présente un gradient de température jusqu'à la sortie du four à l'air ambiant. Au cours du refroidissement, l'échantillon se déplace verticalement vers le bas du four de manière à ce que l'échantillon traverse ce gradient de température en respectant la vitesse de refroidissement désirée. Le régulateur contrôle le déplacement de l'échantillon en fonction de l'écart entre la mesure de température effectuée par le thermocouple fixé sur l'échantillon et la température de consigne calculée instantanément par le contrôleur en fonction de la vitesse de refroidissement choisie.

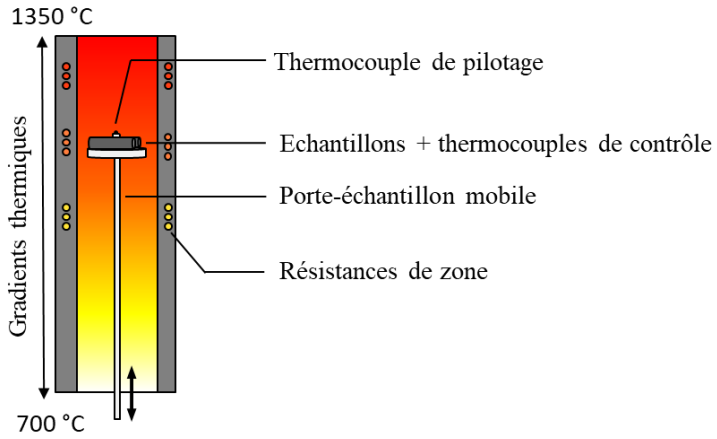


Figure 4.22 – Schéma représentant le « four vertical » avec asservissement vertical du porte échantillon utilisé pour les vitesses de refroidissement comprises entre 285 et 25 °C/min

Les courbes de température théorique en fonction du temps pour les différentes vitesses de refroidissement sont présentées sur la Figure 4.23 (a) et correspondent au suivi de la température par le thermocouple de pilotage. Expérimentalement, certaines courbes présentent de nombreuses discontinuités (Figure 4.23 (b) et (c)). C'est le cas, en particulier, des courbes des refroidissements réalisés dans le four à gradient vertical pour lequel la trop faible sensibilité de la régulation de la position de l'échantillon dans le four, ne permet pas un suivi parfait de la rampe de température. Cela se traduit par de faibles oscillations de la température autour de la valeur de consigne correspondant à une vitesse de refroidissement constante, c'est-à-dire un refroidissement linéaire.

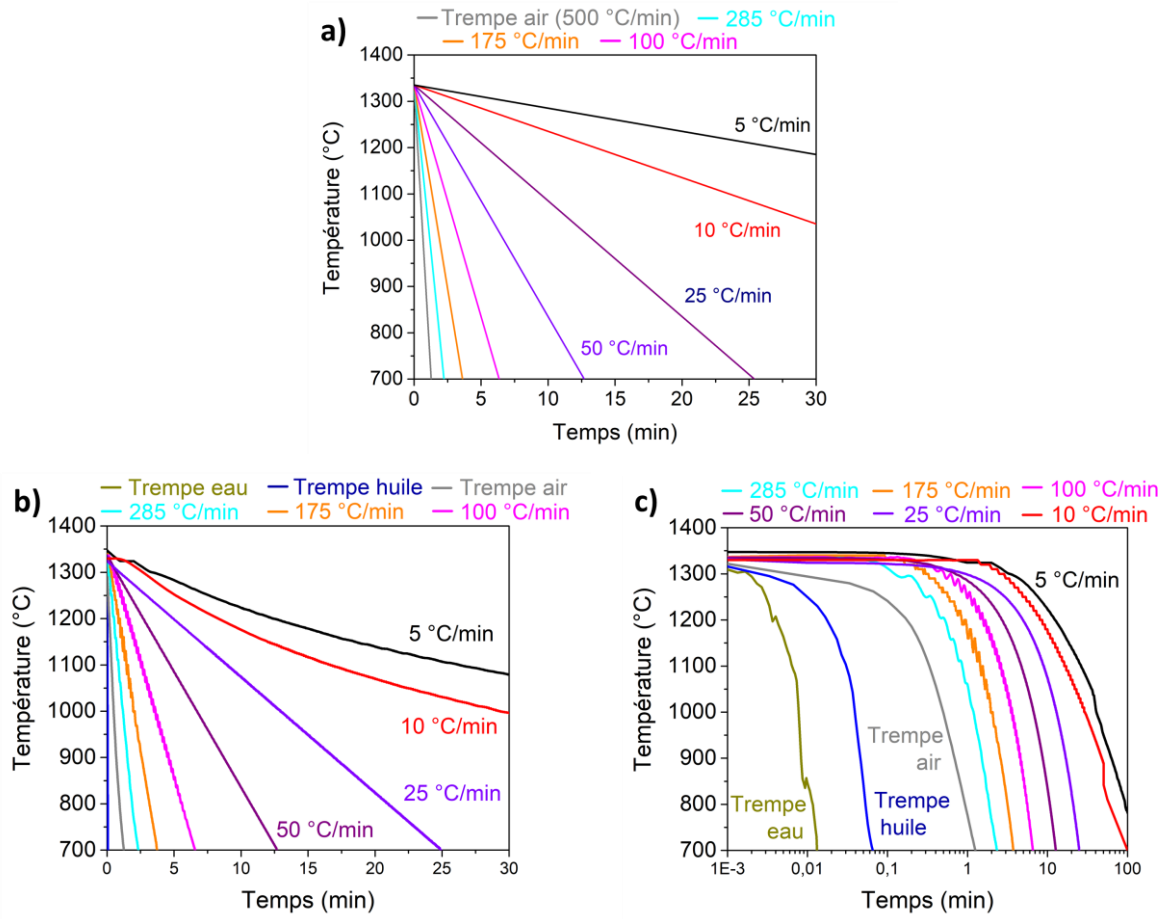


Figure 4.23 – Vitesses de refroidissement (a) théoriques ; (b) et (c) obtenues à l'aide des différents fours utilisés avec une échelle en abscisse (b) linéaire ; (c) logarithmique afin de visualiser les vitesses de refroidissement très rapide (trempe eau et huile)

3.2. Effets sur la microstructure γ/γ'

3.2.1. Caractéristiques microstructurales après remise en solution et refroidissement

La vitesse de refroidissement a un effet sur le nombre et la taille de précipités de phase γ' formés au cours du refroidissement après le traitement de remise en solution. Bien que des différences de taille de précipité importantes existent après le refroidissement qui suit la remise en solution, Chiou et. al ont montré que cet écart peut être amené à disparaître après deux traitements de revenu complémentaires [40]. L'étude a été faite sur un superalliage à solidification dirigée, le CM-247 LC DS. Il ne s'agit donc pas d'un superalliage pour monocristal comme le CMSX-4 Plus, mais ce qui importe ici est sa forte fraction volumique de précipités γ'. La Figure 4.24 présente les micrographies du superalliage CM-247 LC DS après remise en solution et traitement thermique complet et ce pour trois différentes vitesses de refroidissement après remise en solution : trempe à l'argon (vitesse la plus rapide), trempe à l'air (vitesse intermédiaire), et refroidissement lent. On peut remarquer qu'après remise en solution et conformément aux attentes, plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus les précipités de phase γ' sont petits. Après traitement thermique complet, les précipités issus de la trempe à l'argon ont sensiblement la même taille que ceux issus de la trempe à l'air. On observe néanmoins que la microstructure résultant de la vitesse de refroidissement la plus rapide est plus uniforme.

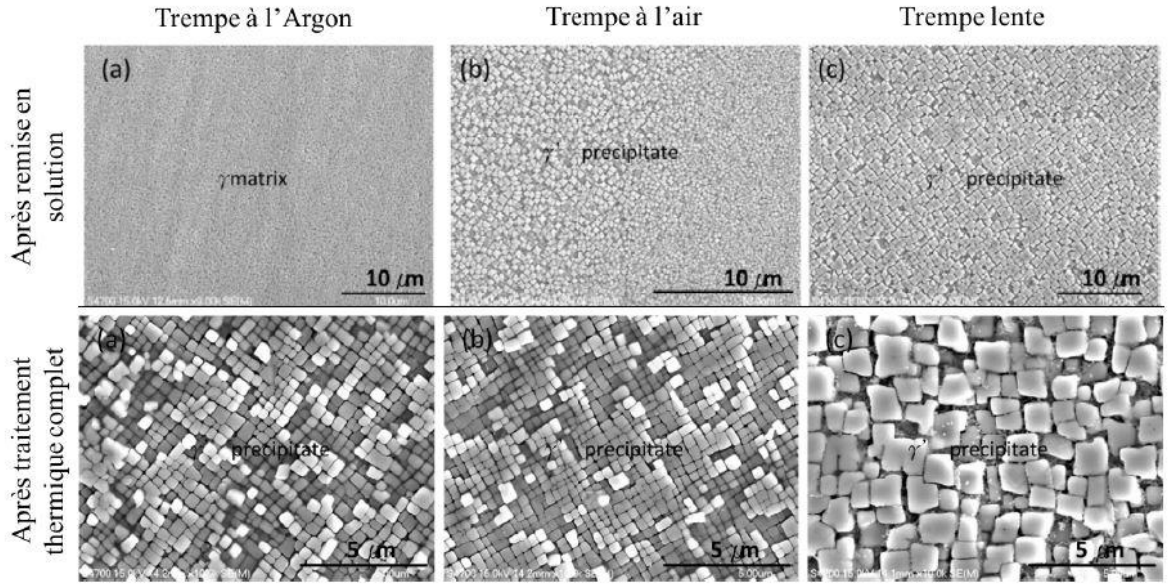


Figure 4.24 – Microstructures γ/γ' de l'alliage CM-247 LC DS après remise en solution suivie de deux traitements de revenu (traitement complet) pour différentes vitesses de refroidissement après la remise en solution [40]

Dans le cadre de la présente étude, l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure γ/γ' de l'alliage CMSX-4 Plus a tout d'abord été étudié sur des pastilles pour limiter les effets des gradients thermiques dans les fours. Pour rappel, les pastilles utilisées sont découpées dans des barreaux de CMSX-4 Plus produits par la fonderie B. Les analyses microstructurales ont été réalisées en MEB en suivant le protocole détaillé dans le chapitre 2 – partie 4. Celles-ci ont été analysées après remise en solution et refroidissement ainsi qu'après traitement thermique complet. Le but est ici de voir l'effet de la vitesse de refroidissement sur la précipitation de la phase γ' puis de voir l'évolution de la microstructure de précipitation après les deux revenus. La gamme de traitement thermique comprenant la remise en solution avec paliers et deux revenus est détaillée dans le Tableau 4.10.
Les analyses microstructurales ont été réalisées en cœur de dendrite, à proximité du centre de la pastille et sont présentées dans la Figure 4.25. La taille moyenne et la fraction surfacique de précipités γ' sont déterminées par analyses d'images et sont présentées dans le Tableau 4.16. Les clichés ont été réalisés en MEB/SE avec un grandissement identique pour les microstructures résultant d'un refroidissement à une vitesse comprises entre 10 °C/min et la vitesse de refroidissement produite par la trempe huile. Les microstructures issues des vitesses de refroidissement de 5 et 10 °C/min ont donné des microstructures identiques, seule la microstructure à 10 °C/min est ici présentée. La microstructure résultant d'une trempe à l'eau est constituée de précipités γ' très petits et est nécessairement imagée avec un grossissement plus important. Les morphologies des précipités étant différentes suivant la vitesse de refroidissement considérée, les fractions surfaciques de phase γ' ne sont pas transformées en fractions volumiques et ce sont ces valeurs surfaciques qui sont comparées entre elles.

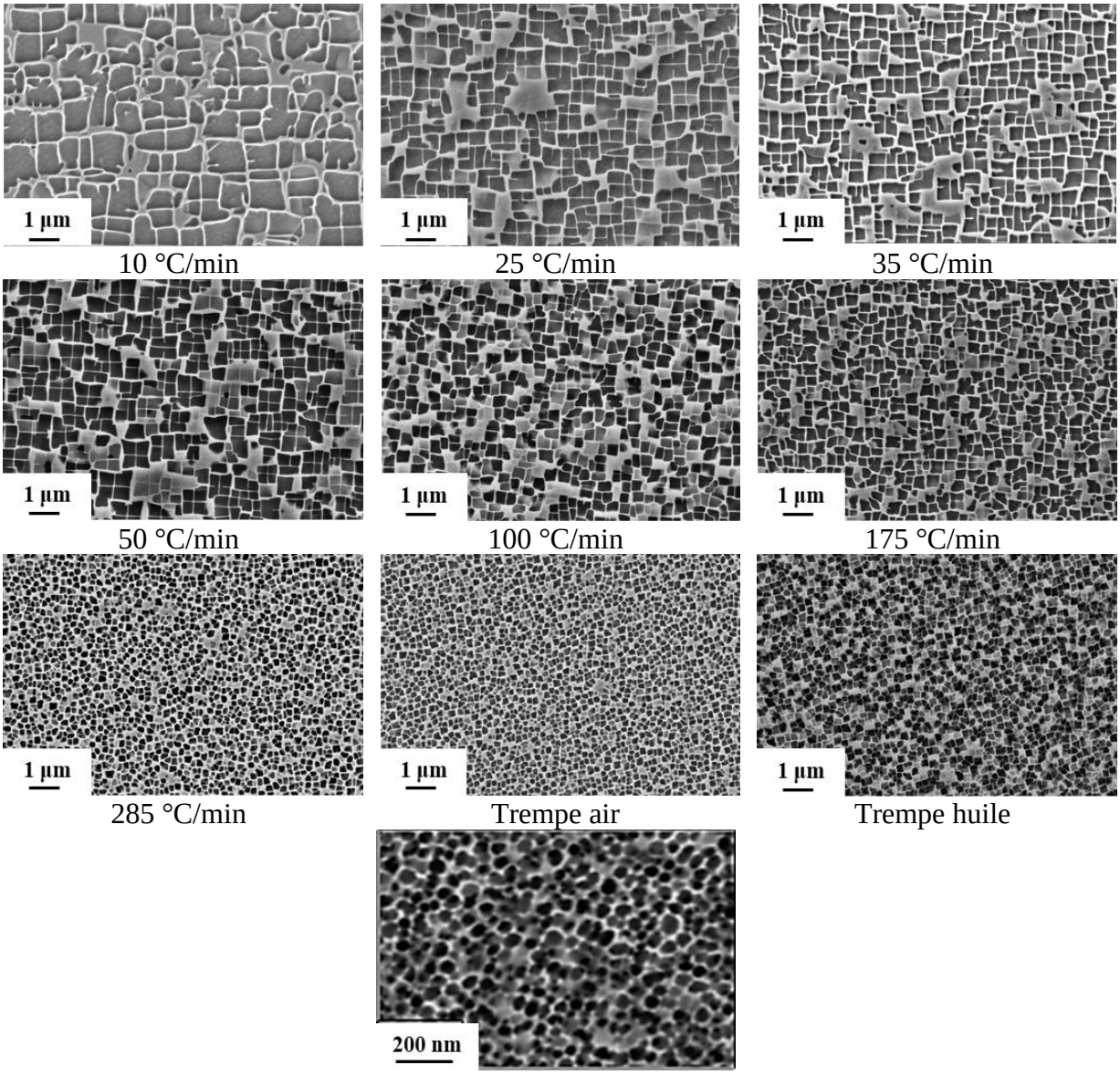


Figure 4.25 - Microstructures γ/γ' dans l'alliage CMSX-4 Plus après remise en solution pour différentes vitesses de refroidissement après la remise en solution

Tableau 4.16 – Taille moyenne et fraction surfacique des précipités γ' en fonction de la vitesse de refroidissement après remise en solution

Vitesse de refroidissement (°C/min)	Taille moyenne des précipités γ' (µm)	Fraction surfacique des précipités γ' (%)
10	0,71 ± 0,42	74 ± 4
25	0,53 ± 0,21	66 ± 4
35	0,45 ± 0,17	67 ± 4
50	0,52 ± 0,22	66 ± 4
100	0,40 ± 0,14	62 ± 4
175	0,36 ± 0,12	60 ± 4
285	0,20 ± 0,06	58 ± 4
Trempe air	0,20 ± 0,10	55 ± 4
Trempe huile	0,16 ± 0,03	51 ± 4
Trempe eau glacée	0,06 ± 0,01	49 ± 4

Les valeurs de la taille des précipités, mesurées sur les images MEB, permettent de rendre compte de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure du CMSX-4 Plus. Les valeurs d'écart-type sur la taille moyenne des précipités pour chaque vitesse de refroidissement sont parfois considérables. Elles permettent de témoigner de l'hétérogénéité globale de la microstructure. De manière générale, plus la vitesse de refroidissement est lente plus la dispersion autour de la taille moyenne est élevée, c'est-à-dire que les précipités adoptent des tailles et des formes très irrégulières. Plus la vitesse de refroidissement augmente plus la forme des précipités γ' évolue : de pavés très irréguliers (10 °C/min), à des octocubes (25 à 175 °C/min), puis à des cubes (285 °C à trempe huile), jusqu'à des sphères (trempe eau) (Figure 4.25). On retrouve alors la séquence de précipitation puis de croissance classique de ces alliages (Figure 4.26) lorsque l'on reste dans le domaine où les précipités se développent en conservant - au moins élastiquement - leur cohérence cristallographique avec la matrice, leur morphologie étant alors déterminée par l'énergie d'interface entre les phases γ et γ' [3], [41].

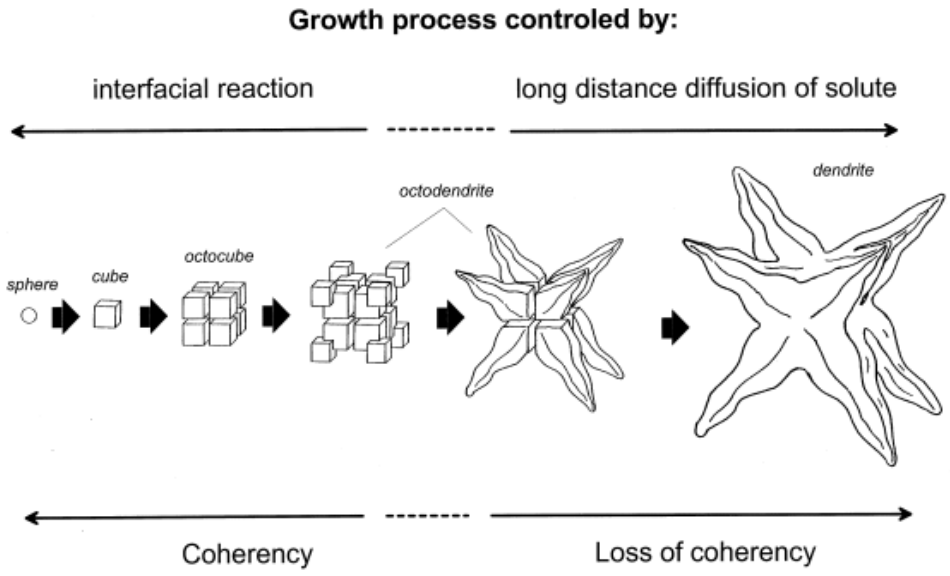


Figure 4.26 – Schéma des changements de morphologie successifs lors de l'évolution microstructurale d'un précipité γ' en croissance libre dans la matrice γ [3]

On peut se rendre compte que la taille et la fraction surfacique des précipités γ' diminuent quand la vitesse de refroidissement augmente (Figure 4.25 et Tableau 4.16). Ces diminutions peuvent s'expliquer par la durée pendant laquelle la température de l'échantillon est suffisamment élevée pour activer la diffusion. Un refroidissement lent permettra de faire diffuser les éléments γ'-gènes plus longtemps, augmentant ainsi la fraction volumique et la taille des précipités au contraire d'un refroidissement rapide qui ne laissera pas le temps aux précipités de croître. Le refroidissement à 10 °C/min conduit à une fraction de phase γ' proche de la fraction finale (environ 80 % surfacique équivalent à 70 % volumique pour des précipités de forme cubique). Cela signifie que durant le refroidissement, les précipités ont eu le temps de croître jusqu'à un état proche de l'état après traitement thermique standard complet. On peut reporter la fraction de phase γ' (Figure 4.27 (a)) et la taille moyenne des précipités γ' en fonction de la vitesse de refroidissement après remise en solution (Figure 4.27 (b)). L'évolution de ces paramètres en fonction de la vitesse de refroidissement peut être ajustée selon des lois puissances précisées sur le graphe de la Figure 4.27 (b). Ce type de courbe de tendance a déjà été utilisé dans des études similaires [42], [43].

La mesure des vitesses correspondant aux trempes liquides (eau et huile) est imprécise et ces vitesses sont sur-évaluées, ce qui pourrait expliquer le décrochage des fractions surfaciques par rapport aux vitesses de refroidissement plus lentes. Ces deux dernières vitesses ne sont donc pas prises en compte dans la courbe de tendance de la fraction surfacique de phase γ' en fonction de la vitesse de refroidissement (Figure 4.27 (a)).

Bien que la vitesse de refroidissement ait un effet majeur sur les paramètres de germination (lié au degré de sursaturation créé au cours du refroidissement), celle-ci (la vitesse de refroidissement) a indirectement un effet sur la croissance, et, encore ultérieurement, sur le mûrissement des précipités en raison de son effet sur les distances entre précipités et donc sur les distances de diffusion [3]. Il est donc difficile de décorréler les effets de la vitesse de refroidissement de la germination, de la croissance et du murissement. La procédure expérimentale permet d'obtenir uniquement des lois phénoménologiques englobant tous ces aspects.

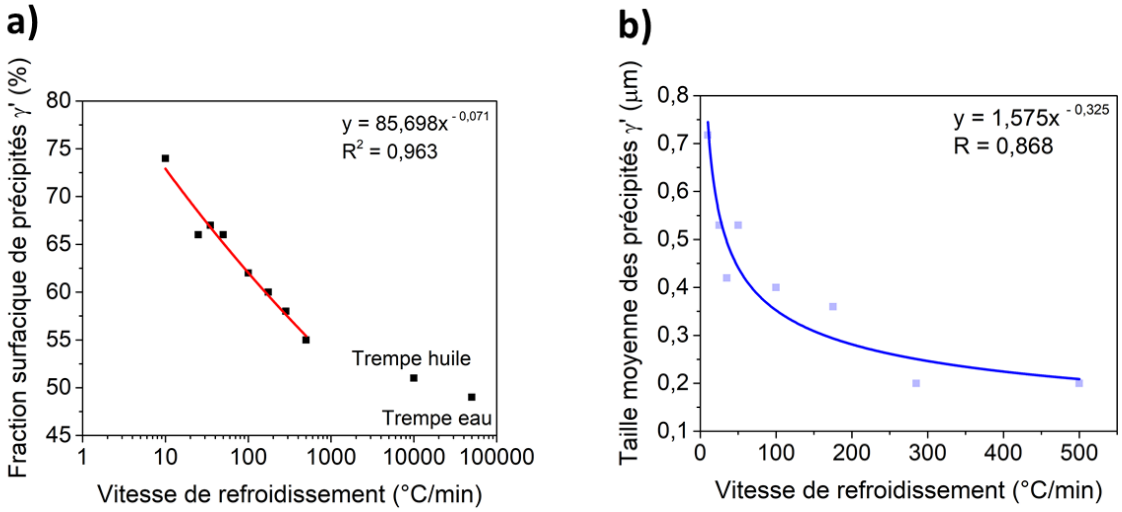


Figure 4.27 – Influence de la vitesse de refroidissement sur la fraction surfacique (a) et la taille moyenne des précipités γ' (b) dans l'alliage CMSX-4 Plus après remise en solution pour différentes vitesses de refroidissement avec un fit par une loi puissance

3.2.2. Caractéristiques microstructurales après traitement thermique complet

Une analyse similaire a été effectuée sur la microstructure après traitement thermique complet, c'est-à-dire que deux revenus ont été appliqués après la remise en solution et le refroidissement aux différentes vitesses considérées. Pour rappel, les traitements de revenu ont pour principal objectif d'optimiser la croissance et le mûrissement des précipités de phase γ'. À la suite de ces deux traitements de revenu, la fraction volumique de phase γ' et la taille moyenne des précipités γ' ont augmenté et la microstructure s'est uniformisée (au moins localement). On peut observer sur la Figure 4.28, l'effet de la vitesse de refroidissement sur les microstructures γ/γ' après traitement thermique complet.

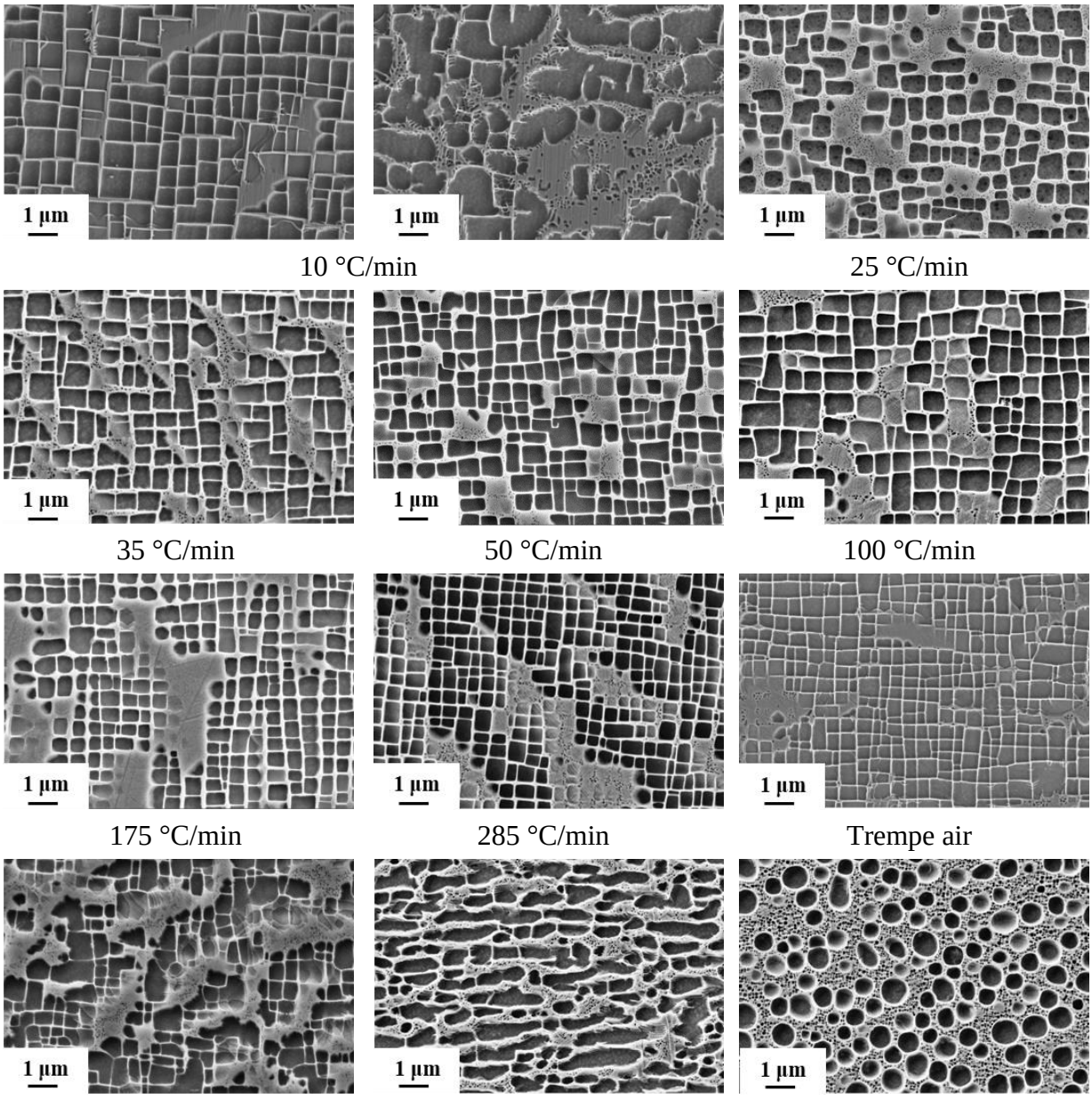


Figure 4.28 - Microstructures γ/γ' de l'alliage CMSX-4 Plus après traitement thermique complet pour différentes vitesses de refroidissement après remise en solution

Tableau 4.17 - Taille moyenne des précipités γ' en fonction de la vitesse de refroidissement après traitement thermique complet

Vitesse de refroidissement (°C/min)	Taille moyenne des précipités γ' (µm)
10	0,72 ± 0,19
25	0,64 ± 0,20
35	0,61 ± 0,21
50	0,56 ± 0,18
100	0,49 ± 0,14
175	0,47 ± 0,16
285	0,46 ± 0,16
Trempe air	0,44 ± 0,16
Trempe huile	/
Trempe eau	/

Les microstructures résultant de trempes liquides (eau et huile) sont très irrégulières, les précipités γ' allant jusqu'à perdre leur morphologie cubique dans certaines zones de l'échantillon. Cette différence de morphologie est certainement due aux contraintes internes générées lors de ces trempes très rapides. Ces contraintes internes ont même parfois conduit à la recristallisation de certaines zones des échantillons au cours des traitements de revenu. De plus, elles semblent avoir provoqué une mise en radeaux des précipités γ' dans le cas de la trempe eau. On retrouve alors des microstructures très différentes entre le cœur de pastille et la surface ainsi que des tailles de précipités très variables. C'est pourquoi le tableau 4.25 ne précise pas de taille moyenne de précipités pour ces deux trempes. De même lorsque la vitesse de refroidissement après remise en solution est très lente (cas du 10 °C/min), l'application des deux traitements de revenu provoque l'apparition de zones où la microstructure est très hétérogène. On retrouve alors des zones où la microstructure γ/γ' est régulière avec des gros précipités cubiques d'une taille moyenne de 0,72 µm et des zones où la microstructure est constituée de précipités γ' de morphologies et de tailles très variables distribués dans la matrice de manière désorganisée. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, on retrouve des microstructures γ/γ' de plus en plus régulières, à l'exception des trempes huile et eau.

L'effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des précipités γ' après traitement thermique complet concorde avec les conclusions déduites de l'observation des microstructures après remise en solution et refroidissement : plus la vitesse de refroidissement après remise en solution est élevée, plus la taille finale des précipités γ' est faible (Tableau 4.17). Ces résultats suivent eux aussi une loi puissance (Figure 4.29 (a)). À nouveau, les trempes eau et huile ne sont pas prises en compte car les vitesses mesurées sont surestimées et les microstructures sont trop hétérogènes pour être comparées aux microstructures correspondant aux autres vitesses de refroidissement. Cette loi est phénoménologique et ne correspond pas à l'identification des termes d'une équation théorique établie sur la base des principes physiques de la germination, de la croissance et du mûrissement. Néanmoins cette loi reste très représentative de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la taille moyenne des précipités entre 10 °C/min et 500 °C/min. En particulier, elle met en évidence la faible variation de taille moyenne entre 100 °C/min et 500 °C/min. Ce résultat est particulièrement intéressant : il permettrait de définir un critère sur la vitesse de refroidissement des aubes de turbine. Par exemple, pour une spécification industrielle sur la taille moyenne des précipités γ' de 0,5 ± 0,1 µm, la contrainte sur la vitesse de refroidissement est assez large et est comprise entre une trempe à l'air (500 °C/min) et 100 °C/min. Le CMX-

4 Plus semble donc peu sensible aux effets de la vitesse de refroidissement sur cette plage de 500 à 100 °C/min d'un point de vue microstructure.

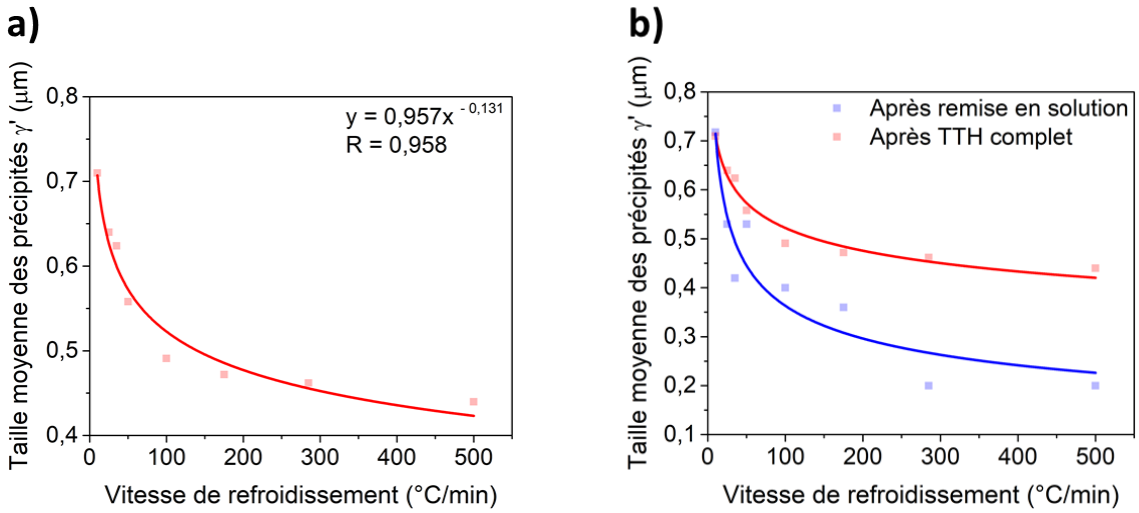


Figure 4.29 – Taille moyenne des précipités γ' (a) après traitement thermique complet pour différentes vitesses de refroidissement et identification d'une loi puissance ; (b) Comparaison entre états après remise en solution seule et après traitement thermique complet

Les traitements de revenu, de par les phénomènes de croissance et de mûrissement qu'ils mettent en jeu, atténuent l'effet de la vitesse de refroidissement sur la taille moyenne des précipités, comme l'avait démontré Chiou et. al [40]. En effet, après remise en solution les tailles moyennes varient entre 0,2 et 0,7 µm en fonction de la vitesse de refroidissement. Après les traitements de revenu cette gamme de taille de précipités est ramenée à 0,5 - 0,7 µm. Dans le cas de CMSX-4 Plus la taille de précipités γ' après remise en solution varie, en fonction de la vitesse de refroidissement de 0,71 à 0,20 µm et de 0,72 à 0,44 µm après traitement thermique complet.
En moyenne, plus la vitesse de refroidissement est lente, plus l'écart de taille entre les précipités après remise en solution seule et ceux ayant subi le traitement thermique complet est faible. Ceci s'explique par le fait que les phénomènes de croissance et de mûrissement peuvent se produire de manière déjà significative au cours du refroidissement après remise en solution lorsque la vitesse est suffisamment lente. En effet, lors d'un refroidissement lent – 10 °C/min par exemple - l'échantillon passe de la température de remise en solution (1335°C) à 700°C (température au-dessous de laquelle la diffusion est négligeable) en près d'une heure. Lors de ce refroidissement lent, les atomes peuvent diffuser et ont suffisamment de temps pour s'organiser selon une configuration et une fraction de phase proche d'un état d'équilibre. A l'inverse, avec une vitesse de refroidissement plus rapide, moins de temps sera laissé aux atomes pour diffuser, réduisant le temps où la croissance pourrait avoir lieu. Le traitement de premier revenu aura donc un effet plus important sur la croissance des précipités et la taille moyenne des précipités augmentera pendant ce traitement.

On peut aussi remarquer que les tailles moyennes de précipités de phase γ' après traitement thermique complet présentent moins d'écart avec la courbe de tendance que celles après traitement de remise en solution. Les microstructures après remise en solution, résultant de mécanismes de germination et de croissance, présentent un écart-type sur les tailles de précipités élevé. La croissance et le mûrissement qui se produisent au cours des revenus ont donc permis une homogénéisation de la distribution en taille des précipités.

3.3. Effets sur les propriétés en fluage

Suite aux analyses sur la précipitation de la phase γ' au cours du refroidissement après la remise en solution, des essais de fluage sur différentes microstructures ont été réalisés afin d'étudier les effets de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques.

Il est important de rappeler que la taille des précipités de phase γ' (directement lié à la taille des canaux de la phase γ soit la distance entre précipités), le misfit et la fraction volumique de précipité ont une influence sur les mécanismes de glissement des dislocations et sur la résistance au cisaillement [44]. L'effet de la taille des précipités γ' a été étudié notamment par Caron et al. [45]. Il a été démontré qu'une taille de précipités (longueur de l'arête des cubes) comprise entre 0,30 µm et 0,45 µm était idéale pour un monocristal orienté [001] pour assurer la meilleure résistance au fluage à basse température sous un fort chargement (typiquement 760 °C / 750 MPa) (Figure 4.30). Il apparaît que la taille des précipités passe par un optimum vis-à-vis des propriétés en fluage.
Cependant, cette étude ne permet pas de juger des propriétés en fluage pour des tailles de précipités comprises entre 0,30 et 0,45 µm et des tailles supérieures à 0,45 µm.

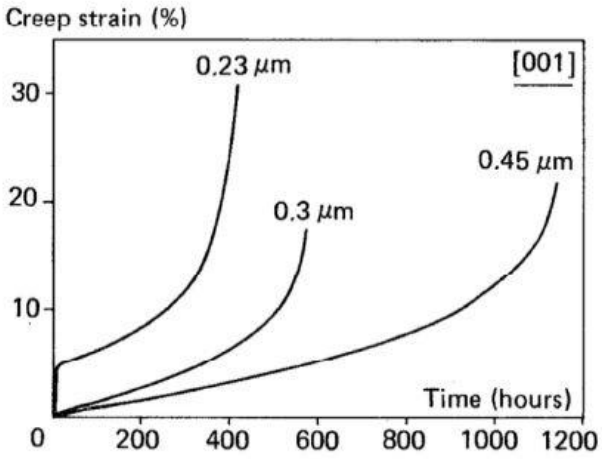


Figure 4.30 – Effet de la taille des précipités γ' sur le comportement en fluage à 760 °C / 750 MPa du superalliage monocristallin CMSX-2 [45]

À plus haute température, les essais de fluage sur trois échantillons de l'alliage CM-247 LC DS pour des vitesses de refroidissement différentes après remise en solution suivie par des traitements de revenu (traitement complet), présentés sur la Figure 4.31, mettent en évidence cette influence positive des vitesses de refroidissement élevées sur les durées de vie en fluage à 982 °C sous 200 MPa. En effet, un échantillon trempé à l'argon (vitesse de refroidissement la plus rapide) présente la durée de vie la plus longue, 180 h, contre 100 h pour le refroidissement lent dans le four [40]. La microstructure de l'échantillon trempé à l'argon est similaire à celle de la trempe à l'air en termes de taille de précipités mais est plus homogène. Chiou et. al ont montré que les écarts en termes de taille des précipités γ' pouvaient se résorber après les traitements de revenus, mais l'homogénéité de microstructure obtenue à l'aide d'une trempe rapide permet d'atteindre des durées de vie en fluage plus élevées (voir microstructures sur la Figure 4.24) [40].Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'avoir un matériau présentant une microstructure uniforme pour éviter d'avoir une hétérogénéité d'activité des dislocations entre les différentes zones de la structure dendritique, et donc des zones moins résistantes au cisaillement. Ces résultats ont par ailleurs été confirmés avec les

analyses effectuées sur le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus dans leurs deux états de traitement thermique différent (état initial et état optimisé).

A noter que la taille des précipités de phase γ' semble être de moindre importance pour les plus hautes températures car le phénomène de mise en radeaux de la phase γ' estompe ces disparités de taille [16].

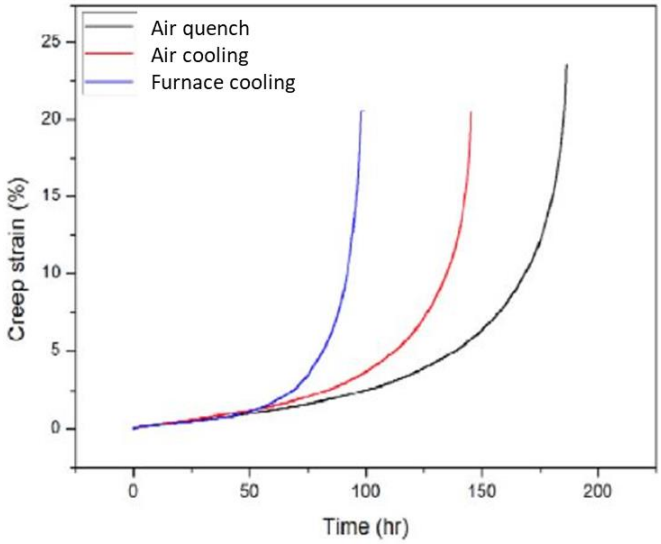


Figure 4.31 – Courbes de fluage du CM-247 LC DS après traitement thermique complet (vitesses de refroidissement différentes mais microstructures γ/γ' similaires) sous 982 °C / 200 MPa [40]

Dans cette partie, nous nous proposons donc de quantifier l'effet de la vitesse de refroidissement après le traitement de remise en solution sur les propriétés en fluage de l'alliage CMSX-4 Plus et d'interpréter les résultats en se référant aux différentes microstructures observées précédemment.
Les essais de fluage ont été réalisés sur des éprouvettes traitées thermiquement en appliquant quatre vitesses de refroidissement différentes : trempe à l'eau, 285 °C/min, 100 °C/min et 10 °C/min. Ces résultats seront comparés à l'état de référence, c'est-à-dire l'état ayant subi une trempe à l'air après la remise en solution. Les conditions d'essais initialement prévues coïncidaient avec les paramètres des essais précédemment réalisés, c'est-à-dire :

- 760 °C - 800 MPa ;
- 950 °C - 390 MPa ;
- 1050 °C - 160 MPa ;
- 1150 °C - 90 MPa.

Cependant, au vu des différents effets observés précédemment, en particulier avec l'effet des paramètres de solidification sur la durée de vie en fluage, les essais ont été réalisés uniquement à 950 °C et 1050 °C. En effet, à 760 °C, nous avons vu que l'effet de la désorientation primaire du monocristal sur le comportement en fluage peut masquer des effets dus aux différences de microstructure de précipitation γ'. De même à 1150 °C, un très fort effet du taux de porosité et une précipitation précoce de phases TCP pourraient, là aussi, masquer des effets relatifs à la microstructure de précipitation γ'. C'est pourquoi seules les deux températures intermédiaires ont été maintenues dans le plan d'essai afin d'être en mesure d'analyser l'effet de la vitesse de refroidissement et par conséquent l'effet de la différence de précipitation de la phase γ' sur les propriétés en fluage.

3.3.1. Fluage à 950 °C / 390 MPa

Nous avons vu précédemment, avec les essais réalisés sur du CMSX-4 Plus A pour les deux états de traitement thermique (traitement initial et traitement optimisé), que les hétérogénéités chimiques n'avaient pas d'effet significatif sur la durée de vie en fluage dans ces conditions. La Figure 4.32 présente les courbes de fluage réalisées à ces mêmes conditions pour le CMSX-4 Plus B ayant été soumis à différentes vitesses de refroidissement après la remise en solution. Le Tableau 4.18 résume les durées de vie obtenues. La plus longue durée de vie est obtenue à la suite à un refroidissement avec une vitesse de l'ordre de 285 °C/min (soit une taille moyenne de précipités γ' de 0,46 µm). Le deuxième temps à rupture le plus élevée est obtenu pour une trempe à l'air classique, soit une vitesse de refroidissement de l'ordre de 500 °C/min, avec des précipités d'une taille moyenne de 0,44 µm. Il semblerait que la durée de vie soit la plus élevée pour cette taille moyenne de précipités γ' (autour de 0,45 µm) et que, lorsqu'on s'en écarte, la durée de vie diminue. Le temps à rupture le plus faible est obtenu pour la vitesse de refroidissement la plus faible (10 °C/min), soit des précipités γ' avec une taille moyenne de l'ordre de 0,72 µm. Il est intéressant de remarquer que la microstructure très hétérogène produite après une trempe à l'eau, ainsi que la microstructure résultant d'un refroidissement à 100 °C/min avec une microstructure de morphologie de précipités γ' plus cubique et également plus régulière (que pour la trempe eau), ont conduit à des durées de vie identiques. On peut alors supposer qu'il existe une valeur optimale, ou une étroite fourchette de taille moyenne de précipités γ' correspondant au maximum de durée de vie dans ces conditions d'essai. Cependant, l'éprouvette à 35 °C/min présente un temps à rupture plus élevé que pour l'éprouvette à 100 °C/min (malgré une taille moyenne de précipité plus faible) ce que nous ne pouvons expliquer (peut-être un problème au cours du refroidissement ou des taux de retassures différents d'un barreau à l'autre).

On peut remarquer un très faible taux de déformation à rupture dans le cas de l'essai « trempe eau » (14 % contre 44 % pour la trempe air et 31 % pour le 285 °C/min), on peut donc faire l'hypothèse que le faible taux de déformation à rupture est dû à l'hétérogénéité morphologique de la microstructure γ' obtenue après traitement thermique complet. La microstructure irrégulière permet probablement une localisation de la déformation qui provoque l'endommagement et la rupture plus rapidement.

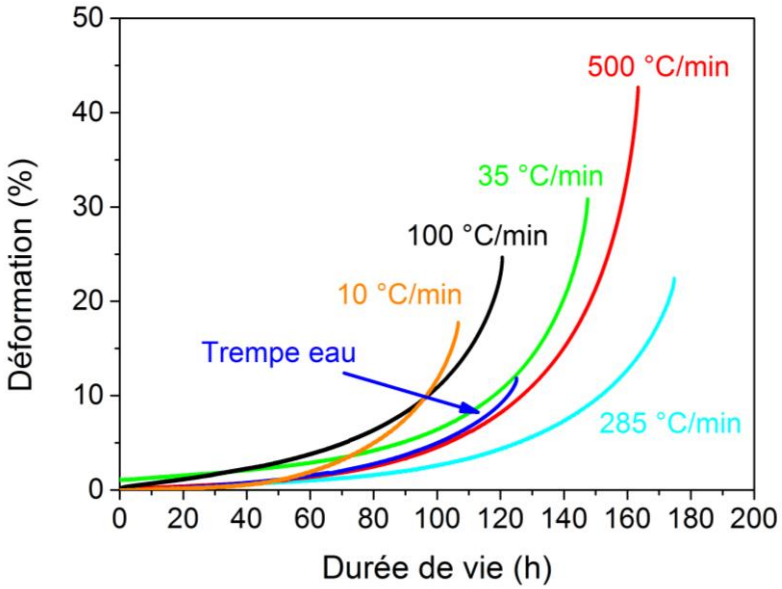


Figure 4.32 - Courbes de fluage du CMSX-4 Plus (fondeur B) avec un traitement thermique complet à 950 °C / 390 MPa pour différente vitesse de refroidissement après le traitement de remise en solution (chargement selon [001])

Tableau 4.18 - Durées de vie (DDV) et déformation à rupture extraites des essais de fluage réalisés à 950 °C / 390 MPa sur le CMSX-4 Plus en fonction de la vitesse de refroidissement après remise en solution et écart des durées de vie associées par rapport à l'état de référence (trempe air)

	Trempe eau	**Trempe air 500 °C / min (Référence)**	**285 °C / min**	**100 °C / min**	**35 °C / min**	**10 °C / min**
DDV (h)	125	163	175	120	147	107
Ecart de DDV par rapport à la trempe air de référence (h)	38	/	- 12	43	16	56
Déformation à rupture (%)	14	44	22	25	31	18
Taille moyenne des précipités γ' (µm)	/	0,44 ± 0,16	0,46 ± 0,16	0,49 ± 0,14	0,61 ± 0,21	0,72 ± 0,19

3.3.2. Analyse de la tête des éprouvettes après fluage à 950 °C

L'analyse microstructurale des têtes des éprouvettes est systématiquement réalisée pour une même « fournée » de trois tronçons de barreau ayant été soumis simultanément à la gamme de traitement thermique avant d'être chacun usiné sous forme d'une éprouvette de fluage, afin de vérifier la conformité du traitement thermique et l'absence d'anomalie microstructurale. Ces analyses sont réalisées sur les chutes de matière récupérées après usinage ou sur un échantillon découpé dans une tête d'éprouvette après essai de fluage en choisissant celle des

trois éprouvettes ayant été soumise à la plus basse température d'essai. De manière générale, ces analyses peuvent être effectuées après des essais à 760 ou 950 °C. En effet, la température des têtes d'éprouvettes reste relativement faible, une centaine de degrés inférieures à la température de l'essai, et n'engendre pas de modification de microstructure flagrante, en particulier pas de coalescence des précipités γ'. Cette affirmation est vraie lorsque la microstructure γ/γ' est suffisamment développée (et approche d'un état stable, avec une organisation et une taille de précipités γ' définies) suite à une trempe à l'air et un premier revenu par exemple. On retrouve alors approximativement la microstructure γ/γ' d'avant fluage pour ces conditions de traitement thermique dans la tête des éprouvettes après essai.
De manière générale, toutes les têtes d'éprouvettes analysées dans cette étude coïncidaient avec la microstructure type définie lors de la validation de la séquence du traitement thermique (Figure 4.33).

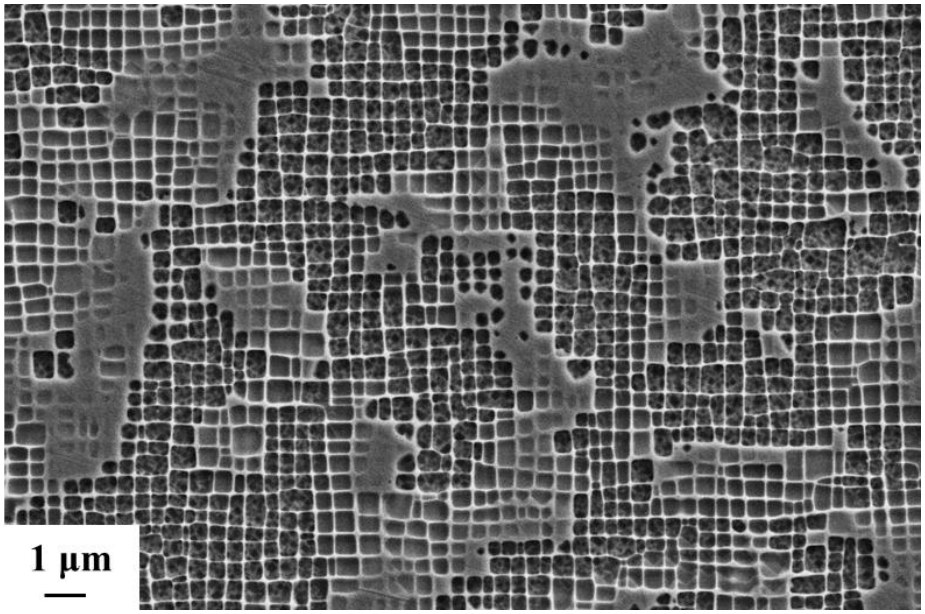


Figure 4.33 – Exemple de microstructure γ/γ' en tête d'éprouvette après fluage à 950 °C / 390 MPa (CMSX-4 Plus trempe air) – Microstructure identique à l'état avant fluage

Cependant, dans le cas du CMSX-4 Plus B trempé eau, la microstructure en tête d'éprouvette, suite à l'essai à 950 °C et 390 MPa, a été totalement modifiée. Pour rappel la microstructure γ/γ' après toute la séquence de traitement thermique est visible sur la Figure 4.28. La microstructure produite par cette trempe eau et la suite de la séquence de traitement thermique est totalement hétérogène : on trouve des précipités γ' coalescés, de morphologie sphérique, plus ou moins-cubiques voire quelconque en fonction de la zone imagée (bord ou centre de l'échantillon). Par exemple, les micrographies présentées sur la Figure 4.28 sont plus au bord de l'échantillon, et celle sur la Figure 4.34 (a) et (b), plus au centre.
Après l'essai de fluage à 950 °C / 390 MPa, la tête de l'éprouvette trempe eau a été découpée et analysée (Figure 4.34 (c)). Celle-ci a donc vu une température de l'ordre de 850 °C (température proche de celle du second revenu) pendant 125 h (la durée de l'essai). On retrouve alors une microstructure γ/γ' plus homogène, avec des précipités de morphologie cubique et un début de coalescence orientée plus ou moins marquée en fonction des zones analysées. Les précipités de morphologie sphérique ou quelconque ont disparu. De plus, aucun précipité γ' tertiaire n'est visible. On peut alors supposer que les deux traitements de revenu à la suite de la trempe eau n'étaient pas suffisamment long pour que la microstructure γ/γ' se rapproche suffisamment de l'état relativement stable qu'elle acquiert à la suite de la gamme de traitement thermique standard comprenant une trempe à l'air après remise en

solution. Finalement au cours de l'exposition prolongé à la température proche de celle du second revenu pendant l'essai de fluage, l'alliage a continué son évolution microstructurale jusqu'à l'obtention de précipités γ' de morphologie cubique relativement homogène. Partant d'une microstructure désorganisée et hétérogène, grâce à une exposition longue à température intermédiaire, les mécanismes de la croissance et du mûrissement ont eu suffisamment de temps pour réorganiser et compléter la croissance des précipités et atteindre un état microstructural finalement stable (ou stabilisé) à cette température.

Pour vérifier cette hypothèse, un échantillon traité selon une gamme comprenant la remise en solution suivie d'une trempe eau et des deux revenus a été placé dans un four pendant 200 heures à 900 °C. La microstructure avant ce revenu de 200 heures a été examinée et correspond bien à la microstructure γ/γ' très hétérogène identifiée précédemment. À la suite de ce revenu, la microstructure γ/γ' a été de nouveau analysée. On observe alors une microstructure plutôt homogène (Figure 4.34 (d)) comprenant des précipités γ' de morphologie cubique et présentant un début de coalescence orientée. Cette coalescence plus avancée peut s'expliquer par un temps de revenu plus long (200 h contre 125 h) et une température plus élevée (900 °C contre environ 850 °C – la température dans les mors). On peut conclure qu'une longue exposition à température intermédiaire (typiquement la température du second revenu) permet de retrouver une microstructure γ/γ' homogène malgré une microstructure hétérogène résultant d'une vitesse de refroidissement trop rapide qui subsiste même après une séquence classique de traitement thermique.

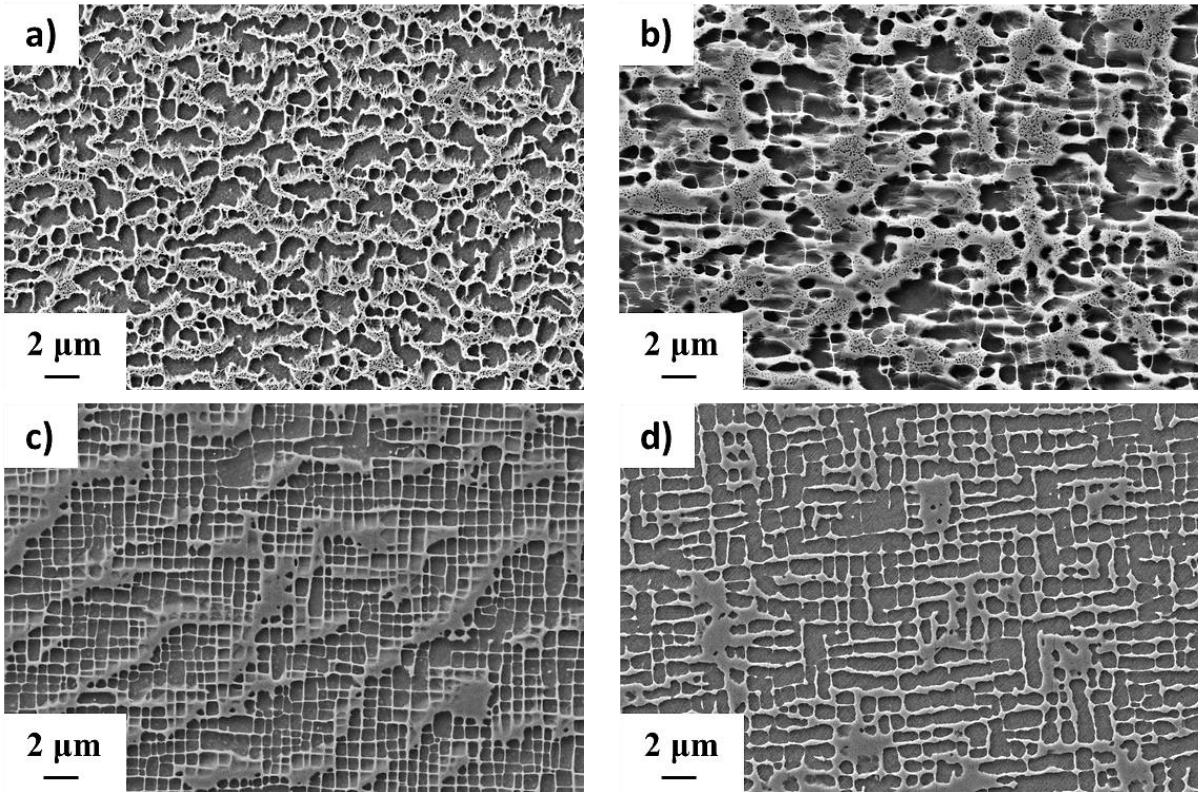


Figure 4.34 – Microstructures γ/γ' de l'alliage CMSX-4 Plus suite à une trempe eau après le traitement de remise en solution et deux revenus :(a) et (b) centre de l'échantillon avant fluage ; (c) tête de l'éprouvette après essai de fluage à 950 °C ; (d) avant fluage avec un revenu à 900 °C pendant 200 h

3.3.3. Fluage à 1050 °C / 160 MPa

À la suite de problèmes d'acquisition de la déformation par l'extensomètre laser, les courbes de fluage et les niveaux de déformation à rupture correspondant à ces essais n'ont pu être établis. Cependant les temps à rupture pour chaque essai ont été mesurés et sont présentés dans le Tableau 4.19.
Des hypothèses similaires aux essais à 950 °C / 390 MPa peuvent être faites ici. On observe un maximum de durée de vie pour la microstructure trempée à l'air (500 °C/min) qui tend à diminuer lorsque la vitesse de refroidissement augmente ou diminue par rapport à ce maximum. Cependant, les durées de vie correspondant aux microstructures produites à la suite d'une trempe eau, d'un refroidissement à 285 °C/min à 35 °C/min présentent des durées de vie très similaires, on peut supposer que le maximum de durée de vie en fluage dans ces conditions, est obtenu pour une taille moyenne de précipités γ' pouvant varier dans une fourchette plus large que la fourchette de tailles moyennes correspondant au maximum de durée de vie en fluage les essais à 950 °C.

Tableau 4.19 - Durées de vie (DDV) des essais de fluage réalisés à 1050 °C / 160 MPa sur le CMSX-4 Plus en fonction de la vitesse de refroidissement après remise en solution et écart des durées de vie associée par rapport à l'état de référence (trempe air)

	Trempe eau	**Trempe air 500 °C / min (Référence)**	**285 °C / min**	**100 °C / min**	**35 °C/min**	**10 °C / min**
DDV (h)	205	278	242	257	253	150
Ecart de DDV par rapport à la trempe air de référence (h)	73	/	36	21	25	128
Taille moyenne des précipités γ' (µm)	/	0,44 ± 0,16	0,46 ± 0,16	0,49 ± 0,14	0,61 ± 0,21	0,72 ± 0,19

Une corrélation entre la taille des précipités γ' avant fluage et la durée de vie peut être établie. On met en évidence alors une variation linéaire entre la taille initiale et la durée de vie à 1050 °C / 160 MPa (Figure 4.35). On peut alors supposer que plus la taille des précipités γ' est faible plus la durée de vie en fluage à 1050 °C / 160 MPa sera élevée. Or, comme cela a été expliqué précédemment, cette taille minimale dépend de l'homogénéité globale de la microstructure et est encadrée par des valeurs limites : une limite basse afin de conserver la régularité de la microstructure, c'est-à-dire la morphologie et l'organisation des précipités γ', pour optimiser la durée de vie, mais également une limite haute pour laquelle la durée de vie n'est encore que peu affectée. Dans notre cas, pour des précipités compris entre 0,44 et 0,61 µm, la durée de vie à 1050 °C / 160 MPa reste la plus élevée, avec un léger maximum pour 0,44 µm.

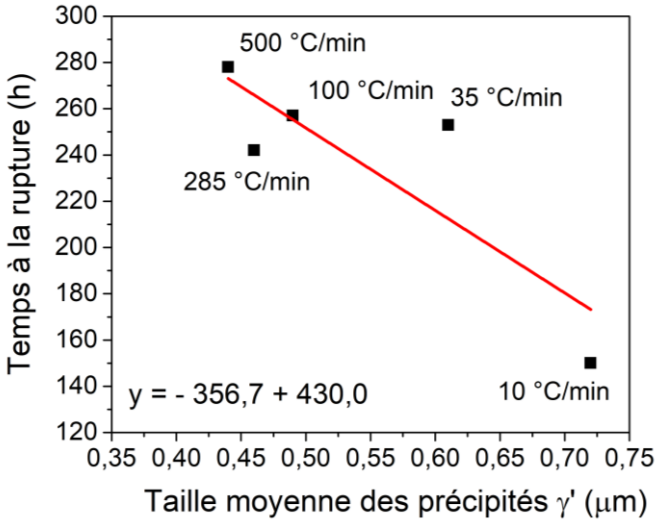


Figure 4.35 – Influence de la taille moyenne des précipités γ' sur la durée de vie en fluage à 1050 °C / 160 MPa

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés en fluage des superalliages CMSX-4 et CMSX-4 Plus étudiés :

- le taux d'hétérogénéités chimiques résiduelles après le traitement thermique ;
- les paramètres de solidification de l'alliage ;
- la vitesse de refroidissement après la remise en solution.

Dans ces différentes parties, l'effet de l'homogénéité chimique a été étudié sur du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus produit par le fondeur A avec deux traitements thermiques différents. L'effet des paramètres de solidification a été étudié sur du CMSX-4 Plus provenant de deux fondeurs différents. Enfin, l'effet de la vitesse de refroidissement après la remise en solution a été étudié sur du CMSX-4 Plus provenant de la fonderie B.

Tout d'abord, aucune conclusion n'a pu être clairement établie en ce qui concerne le fluage à basse température (760 °C). La désorientation du monocristal contrôle les durées de vie, en particulier pour le CMSX-4 Plus, et sera détaillé dans le chapitre suivant. Seuls des conclusions relatives températures 950, 1050 et 1150 °C ont été développées dans ce chapitre.

Effets des hétérogénéités chimiques :

Les hétérogénéités chimiques liées à la solidification et leur persistance partielle après la séquence de traitements thermiques contribuent à l'hétérogénéité de répartition des éléments entre les dendrites et les espaces interdendritiques et à la présence d'agrégats eutectiques résiduels. Cela conduit à des différences de microstructure γ/γ' parfois importantes. Ces défauts conduisent à des différences de mécanismes de déformation et d'évolutions microstructurales et affectent la durée de vie en fluage essentiellement à haute température (1050 et 1150 °C). Ces effets d'hétérogénéités seront d'autant plus marqués que la température de fluage sera élevée. Les hétérogénéités chimiques, en plus de modifier les évolutions microstructurales, pourraient causer une précipitation précoce de phases TCP dans les dendrites et donc accélérer la rupture.

Aucun effet de cette hétérogénéité chimique n'a été observé à 950 °C.

Effets des paramètres de solidification :

Les paramètres de solidification, en particulier la vitesse de tirage du monocristal, vont affecter, entre autres, le taux de porosité de l'alliage. Plus cette vitesse sera élevée plus la porosité sera grande. Cela se traduit par de plus nombreuses et plus grosses retassures ou cavités qui vont fortement affecter la durée de vie en fluage à partir de 950 °C. Ces pores sont à ne pas confondre avec les pores qui se développent lors du traitement thermique, qui eux auront une forme plus sphérique et seront moins néfastes en termes d'amorçage de fissure, c'est-à-dire de localisation de la déformation.
Cette porosité affecte la durée de vie en fluage, d'autant plus lorsque la température des essais augmente. On assiste alors à une localisation plus rapide de la déformation entrainant une rupture précoce. Cet amorçage est accéléré à haute température lorsque l'alliage a une tendance à la précipitation de phases TCP favorisant la formation de nouvelles cavités.

Effets de la vitesse de refroidissement :

La vitesse de refroidissement après remise en solution permet de contrôler la taille des précipités γ'. Une taille moyenne minimale de l'ordre de 0,44 µm a été trouvée pour le CMSX-4 Plus avec une trempe à l'air (500 °C/min). En augmentant la vitesse, la microstructure devient totalement hétérogène, jusqu'à perdre la morphologie cubique des précipités γ', voire même le caractère monocristallin de l'échantillon ou de l'éprouvette. En diminuant cette vitesse, les précipités γ' créés lors du refroidissement ont suffisamment le temps de croître et d'avoir finalement une taille moyenne plus importante après revenus. Cette taille minimale de précipités γ' couplée à un bon agencement et une morphologie cubique de précipités (suite à une trempe à l'air) présente les meilleures durées de vie en fluage à 950 et 1050 °C. Plus on s'éloigne de cet état optimal, plus les durées de vie sont réduites.

Bibliographie du Chapitre 4 :

[1] K. Harris, J. Wahl, « Low Sulfur Nickel-base Single Crystal Superalloy with ppm Additions of Lanthanum and Yttrium », Patern US 9,150,944, Oct. 6, 2015 ».
[2] J. B. Wahl, K. Harris, « CMSX-4® Plus Single Crystal Alloy Development, Characterization and Application Development », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, et S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 25-33.
[3] T. Grosdidier, A. Hazotte, A. Simon, « Precipitation and dissolution processes in γ/γ' single crystal nickel-based superalloys », vol. 256, p. 183-196, 1998.
[4] T. Murakumo, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, « Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ′ volume fraction », Acta Materialia, vol. 52, no 12, p. 3737-3744, 2004.
[5] M. V. Nathal, « Effect of initial gamma prime size on the elevated temperature creep properties of single crystal nickel base superalloys », Metallurgical Transactions A, vol. 18, no 11, p. 1961-1970, 1987.
[6] R. C. Reed, « The Superalloys: Fundamentals and Applications », Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
[7] B. S. Bokstein, V. Esin, A. Rodin, I. L. Svetlov, « Models for the Porosity Growth and Dissolution in Single-Crystal Nickel-Base Superalloys », Defect and Diffusion Forum, vol. 297-301, p. 187-192, 2010.
[8] N. S. Husseini, D. P. Kumah, J. Z. Yi, C. J. Torbet, D. A. Arms, E. M. Dufresnes, T. M. Pollock, J. W. Jones, R. Clarke, « Mapping single-crystal dendritic microstructure and defects in nickel-base superalloys with synchrotron radiation », Acta Materialia, vol. 56, no 17, p. 4715-4723, 2008.
[9] A. Heckl, R. Rettig, R. F. Singer, « Solidification Characteristics and Segregation Behavior of Nickel-Base Superalloys in Dependence on Different Rhenium and Ruthenium Contents », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 41, no 1, p. 202-211, 2010.
[10] A. Epishin, T. Link, U. Bruckner, B. Fedelich, P. Portella, « Effects of Segregation in Nickel-Base Superalloys: Dendritic Stresses », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 537-543.
[11] G. E. Fuchs, « Solution heat treatment response of a third-generation single crystal Ni-base superalloy », Materials Science and Engineering: A, vol. 300, no 1-2, p. 52-60, 2001.
[12] C. Rae, V. Vorontsov, L. Kovarik, M. Mills, « Dislocations in a Ni-based superalloy during low temperature creep », MATEC Web of Conferences, vol. 14, p. 01006, 2014.
[13] X. Wu, A. Dlouhy, Y. M. Eggeler, E. Spiecker, A. Kostka, C. Somsen, G. Eggeler, « On the nucleation of planar faults during low temperature and high stress creep of single crystal Ni-base superalloys », Acta Materialia, vol. 144, p. 642-655, 2018.
[14] S. Tian, X. Ding, Z. Guo, J. Xie, Y. Xue, D. Shu, « Damage and fracture mechanism of a nickel-based single crystal superalloy during creep at moderate temperature », Materials Science and Engineering: A, vol. 594, p. 7-16, 2014.
[15] M. V. Nathal, L. J. Ebert, « Elevated temperature creep-rupture behavior of the single crystal nickel-base superalloy NASAIR 100 », Metallurgical Transactions A, vol. 16, no 3, p. 427-439, 1985.
[16] P. Caron, T. Khan, « Improvement of Creep strength in a nickel-base single-crystal superalloy by heat treatment », Materials Science and Engineering, vol. 61, no 2, p. 173-184, 1983.
[17] K. Kakehi, « Effect of primary and secondary precipitates on creep strength of Ni-base superalloy single crystals », Materials Science and Engineering: A, vol. 278, no 1-2, p. 135-141, 2000.

[18] N. Matan, D. C. Cox, P. Carter, M. A. Rist, C. M. F. Rae, R. C. Reed, « Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of misorientation and temperature », Acta Materialia, vol. 47, no 5, p. 1549-1563, 1999.
[19] R. C. Reed, D. C. Cox, C. M. F. Rae, « Damage accumulation during creep deformation of a single crystal superalloy at 1150°C », Materials Science and Engineering: A, vol. 448, no 1-2, p. 88-96, 2007.
[20] S. H. Ai, V. Lupine, M. Maldini, « Creep fracture mechanisms in single crystal superalloys », vol. 26, no 4, p. 6, 1991.
[21] M. Simonetti, P. Caron, « Role and behaviour of v phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy », Materials Science and Engineering A, p. 12, 1998.
[22] M. Acharya, G. Fuchs, « The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys », Materials Science and Engineering: A, vol. 381, no 1-2, p. 143-153, 2004.
[23] M. Pessah-Simonetti, « Effets des instabilités structurales sur les propriétés mécaniques du superalliage monocristallin MC2 », Thèse de Doctorat, Université de Paris XI Orsay, Paris - France, 1994.
[24] S. Dryepondt, « Comportement et endommagement en fluage à haute température de parois minces en superalliage monocristallin MC2 : effets de l'oxydation et de l'application d'un revêtement MCrAlY », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, ENSIACET / CIRIMAT, Toulouse - France, 2004.
[25] A. Epishin, T. Link, G. Nolze, « SEM investigation of interfacial dislocations in nickel-base superalloys », Journal of Microscopy, vol. 228, no 2, p. 110-117, 2007.
[26] A. Epishin, T. Link, « Mechanisms of High Temperature Creep of Nickel-Base Superalloys Under Low Applied Stress », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 137-143.
[27] J. X. Zhang, T. Murakumo, H. Harada, Y. Koizumi, T. Kobayashi, « Creep Deformation Mechanisms in Some Modern Single-Crystal Superalloys », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 189-195.
[28] K. Y. Cheng, C. Y. Jo, D. H. Kim, T. Jin, Z.Q. Hu, « Influence of local chemical segregation on the γ' directional coarsening behavior in single crystal superalloy CMSX-4 », Materials Characterization vol. 60, p. 210-218, 2009.
[29] R. C. Reed, D. C. Cox, C. M. F. Rae, « Kinetics of rafting in a single crystal superalloy: effects of residual microsegregation », Materials Science and Technology, vol. 23, no 8, p. 893-902, 2007.
[30] M. V. Nathal, R. A. MacKay, R. V. Miner, « Influence of precipitate morphology on intermediate temperature creep properties of a nickel-base superalloy single crystal », Metallurgical Transactions A, vol. 20, no 1, p. 133-141, 1989.
[31] A. Hazotte, J. Lacaze, « Chemically oriented γ' plate development in a nickel base superalloy», vol. 23, p. 6, 1989.
[32] T. Hammerschmidt, J. Kobmann, C. H. Zenk, S. Neumeier, M. Göken, I. Lopez-Galilea, L. Mujica Roncery, S. Huth, A. Kostka, W. Theisen, R. Drautz, « The Role of Local Chemical Composition for TCP Phase Precipitation in Ni-Base and Co-Base Superalloys », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, et S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 89-96.
[33] A. Epishin, T. Link, U. Brückner, P. D. Portella, « Investigation of porosity in single-crystal nickel-base superalloy », 7th Liège conference on materials for advanced power engineering, pages 710-714, 2002.
[34] F. Wang, D. Ma, J. Zhang, L. Liu, S. Bogner, A. Bührig-Polaczek, « Effect of solidification parameters on the microstructures of superalloy CMSX-6 formed during the

downward directional solidification process », Journal of Crystal Growth, vol. 389, p. 47-54, 2014.
[35] H. Li, L. Zheng, H. Zhang, S. Li, H. Zhang, S. Gong, « Effects of solidification parameters on microstructures of Ni3Al based single crystal », Procedia Engineering, vol. 27, p. 1187-1192, 2012.
[36] B. C. Wilson, E. R. Cutler, G. E. Fuchs, « Effect of solidification parameters on the microstructures and properties of CMSX-10 », Materials Science and Engineering: A, vol. 479, no 1-2, p. 356-364, 2008.
[37] J. Zhang, J. Li, T. Jin, X. Sun, Z. Hu, « Effect of Solidification Parameters on the Microstructure and Creep Property of a Single Crystal Ni-base Superalloy », Journal of Materials Science & Technology, vol. 26, no 10, p. 889-894, 2010.
[38] A. Volek, R. F. Singer, « Influence of Solidification Conditions on TCP Phase Formation, Casting Porosity and High Temperature Mechanical Properties in a Re-Containing Nickel-Base Superalloy with Columnar Grain Structure », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 713-718.
[39] M. Benider, V. Esin, V. Maurel, « Zones de réaction secondaire (SRZ) dans le revêtement β-(Ni, Pt)Al déposé sur le superalliage CMSX-4 Plus », Rapport de stage fin de Master DMS, Mines ParisTech, 2017.
[40] M. S. Chiou, A. C. Yeh, S. R. Jian, C. M. Kuo, « Effects of Cooling Rates after Solution Heat Treatment on the Creep Behavior of Directionally Solidified CM-247LC Superalloy », Materials Science Forum, vol. 788, p. 549-553, 2014.
[41] R. A. Ricks, A. J. Porter, R. C. Ecob, « The growth of gamma prime precipitates in nickel-base superalloys », Acta Metallurgica, 31 (1983), 43–53.
[42] D. McLean, « Predicting growth of γ' in nickel alloys », Metal Science, vol. 18, no 5, p. 249-256, 1984.
[43] C. Papadaki, W. Li, A. Korsunsky, « On the Dependence of γ' Precipitate Size in a Nickel-Based Superalloy on the Cooling Rate from Super-Solvus Temperature Heat Treatment », Materials, vol. 11, no 9, p. 1528, 2018.
[44] V. Mohles, D. Rönnpagel, E. Nembach, « Simulation of dislocation glide in precipitation hardened materials », Computational Materials Science, vol. 16, no 1-4, p. 144-150, 1999.
[45] P. Caron, Y. Ohta, Y. G. Nakagawa, T. Khan, « Creep Deformation Anisotropy in Single Crystal Superalloys », in Superalloys 1988 (Sixth International Symposium), 1988, p. 215-224.

Chapitre 5 : Fluage à basse température et forte contrainte

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'analyser certains aspects du comportement mécanique en fluage de quatre des cinq superalliages étudiés : l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus. Pour rappel, leur microstructure initiale est présentée dans le chapitre 3 pour l'AM1 et le René N5 et dans le chapitre 4, sous l'appellation « état optimisé » pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus. Ces conditions d'essais n'ont pas pu être testées pour le CMSX-10K par manque d'éprouvette.
Une analyse comparative multi-échelle est dressée dans ce chapitre en prenant en considération les données issues des courbes de fluage (durée de vie, vitesse de déformation…), les évolutions microstructurales et les mécanismes de déformation. Enfin, une partie plus axée sur le stade de fluage primaire est réalisée pour le CMSX-4 Plus pour les mêmes conditions de fluage.

1. Essais de fluage à 760 °C et 800 MPa

Dans ce chapitre, les essais de fluage ont été réalisés à une unique contrainte : 800 MPa, à la température de 760 °C (soit 1400 °F ou 1033 K). Ces conditions de fluage sont critiques et coïncident avec la sollicitation que peut subir l'aube haute pression au niveau de son accroche avec le disque de turbine, c'est-à-dire le pied de l'aube. Une bonne tenue en fluage sous ces conditions est donc primordiale pour l'application visée.

Le protocole expérimental et la mise en place de l'essai sont détaillés dans le chapitre 2. Tous les essais ont été réalisés sur les superalliages dans un état de traitement thermique complet (remise en solution suivie de deux revenus) présenté dans les chapitres 3 et 4.

Pour l'exploitation mécanique de ces essais de fluage, l'évolution de la déformation en fonction du temps et de la vitesse de déformation en fonction de la déformation (« courbe dérivée ») sont utilisées. Le temps et la déformation à rupture sont obtenus à partir de la mesure de la déformation en fonction du temps. Le reste des données est obtenu à partir de l'analyse dérivée. La vitesse de déformation lors du stade de fluage primaire est mesurée au maximum de la vitesse (plateau haut, Figure 5.1) quant à la vitesse de déformation dans le stade secondaire, celle-ci correspond à la vitesse minimale mesurée (plateau bas, Figure 5.1). La déformation en fin de fluage primaire est, elle, obtenue à l'intersection des deux tangentes lorsque la vitesse de déformation chute. Un exemple d'analyse est présenté Figure 5.1.
Cette méthode est employée pour tous les essais de fluage présentés dans ce chapitre.

La désorientation du monocristal sera systématiquement précisée pour chacun des essais car ce paramètre influe considérablement sur les propriétés en fluage pour ces conditions [1]. Pour rappel, la désorientation primaire de chaque éprouvette est obtenue par la méthode de Laue présentée dans le chapitre 2. La désorientation secondaire n'a cependant pas pu être prise en compte dans cette étude. Elle n'est donc pas renseignée sans pour autant que l'on ignore ou néglige son effet sur le fluage des éprouvettes [1]. Les corrélations et conclusions dressées par la suite considéreront principalement la désorientation primaire du monocristal c'est-à-dire l'angle entre la direction de sollicitation et la direction [001] du cristal.

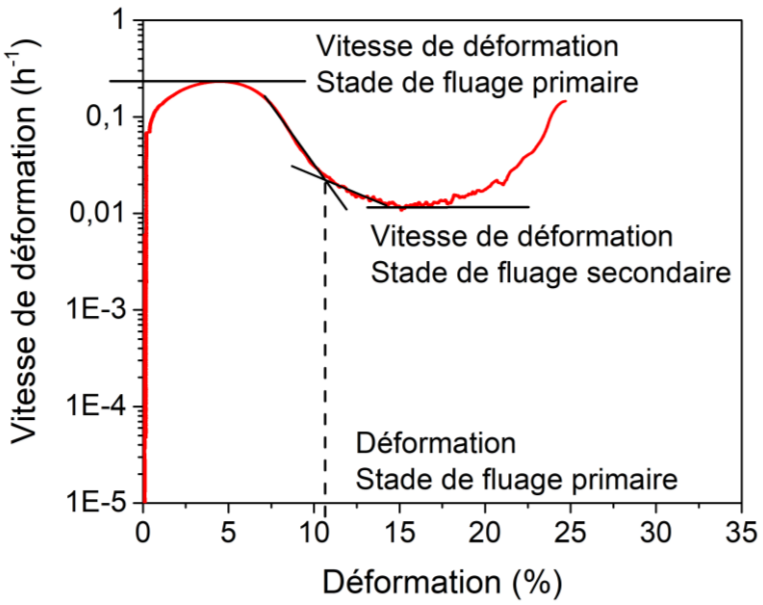


Figure 5.1 – Exemple de courbe dérivée d'une courbe de fluage : vitesse de déformation en fonction de la déformation, avec la méthode de détermination de la vitesse de fluage maximale en primaire, de la déformation en fin de primaire et de la vitesse de fluage minimale en secondaire

1.1. Comparaison entre les alliages

La Figure 5.2 présente les courbes de fluage pour quatre des cinq superalliages étudiés. Le Tableau 5.1 regroupe les temps à rupture, les taux de déformation à différents stades de l'essai et la désorientation par rapport à l'axe primaire [001] du monocristal.

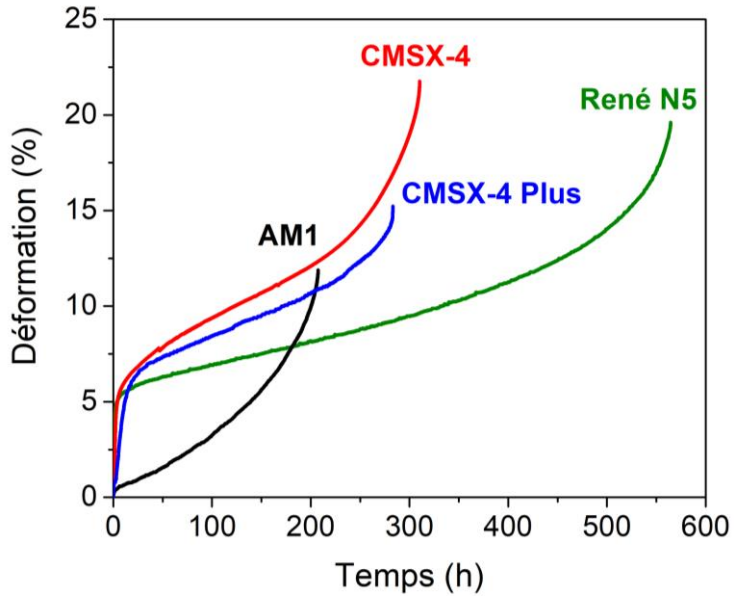


Figure 5.2 – Courbes de fluage des quatre superalliages testés selon la direction [001] à 760 °C et 800 MPa

Tableau 5.1 - Données extraites des essais de fluage pour les superalliages testés à 760 °C / 800 MPa

	AM1	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**
Désorientation primaire (°)	1,8	1,1	5,8	2,0
Durée de vie à rupture (h)	208	566	310	283
Déformation à rupture (%)	12	22	22	15
Déformation en fin de stade de fluage primaire (%)	0,4	5	5	6
Vitesse de déformation du stade primaire (h^{-1})	$5{,}1.10^{-3}$	$3{,}3.10^{-2}$	$2{,}0.10^{-1}$	$5{,}5.10^{-3}$
Vitesse de déformation du stade secondaire (h^{-1})	$1{,}2.10^{-4}$	$8{,}1.10^{-5}$	$2{,}6.10^{-3}$	$2{,}8.10^{-4}$

Sur la base de ces essais de fluage, un premier classement des différents alliages peut être réalisé. Les alliages de seconde génération (le CMSX-4 et le René N5) présentent les durées de vie mais aussi les déformations à rupture les plus importantes. Le René N5 montre une durée de vie deux fois supérieure au CMSX-4 et CMSX-4 Plus et trois fois supérieure à l'AM1. Le René N5 présente aussi la vitesse de déformation au cours du stade de fluage secondaire la plus basse. A l'inverse le CMSX-4 présente les vitesses de déformation en fluage au cours des stades primaire et secondaire les plus élevées. Ces vitesses de déformation élevées peuvent résulter d'une désorientation primaire de l'éprouvette plus forte pour l'essai réalisé pour le CMSX-4 que pour les autres alliages. En effet, plusieurs auteurs ont montré que cette désorientation du monocristal peut grandement influencer le mécanisme de déformation et, en conséquence la déformation [2], [3].
Il est remarquable que la déformation en fin de stade primaire pour l'AM1 soit très faible (0,4 %) en comparaison des autres alliages alors que la désorientation primaire de l'éprouvette testée n'est pas la plus basse.

Les Figure 5.3 et Figure 5.4 permettent de comparer les faciès de rupture. Pour tous les alliages, à l'exception du CMSX-4 Plus, le faciès de rupture est essentiellement ductile et présente des petites facettes de clivages sur différents plans de type {111}. Cela est par exemple particulièrement visible sur l'éprouvette du René N5 (Figure 5.4 (b)).
A l'inverse, cette dernière constatation ne peut pas être faite pour le CMSX-4 Plus qui présente un faciès de rupture lisse caractéristique d'une rupture par clivage sur un plan de type {111} donné. Ce clivage fait probablement suite à la déformation plastique en cisaillement selon ce même plan (Figure 5.3 (d) et Figure 5.4 (d), (e), (f)). En comparaison, le faciès du CMSX-4 (Figure 5.4 (c)) présente une rupture plus ductile, avec à première vue peu de zones lisses sur le faciès de rupture. Des zones de clivages peuvent cependant être identifiées sur les surfaces de rupture de tous les alliages avec des dimensions très variables.

Si on s'intéresse plus en détails à l'angle formé entre l'axe de l'éprouvette et le faciès de rupture sur l'éprouvette du CMSX-4 Plus, on trouve un angle autour de 50 ± 5°. Cet angle est caractéristique d'une rupture suivant un plan de type {111} par rapport au plan (001) du monocristal. En effet, la valeur de l'angle entre un plan (100) et (111) vaut $\cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ = 54,74°. De plus, il est important de remarquer que de multiples fissures perpendiculaires à l'axe de l'éprouvette du CMSX-4 Plus sont visibles sur tout le fût de l'éprouvette (Figure 5.4 (d) et (e)). Ces fissures sont nettement moins marquées dans le cas des autres alliages. Cela semble indiquer, dans le cas du CMSX-4 Plus, un amorçage de fissures multiples. Enfin, une ovalisation importante de l'éprouvette est à signaler.

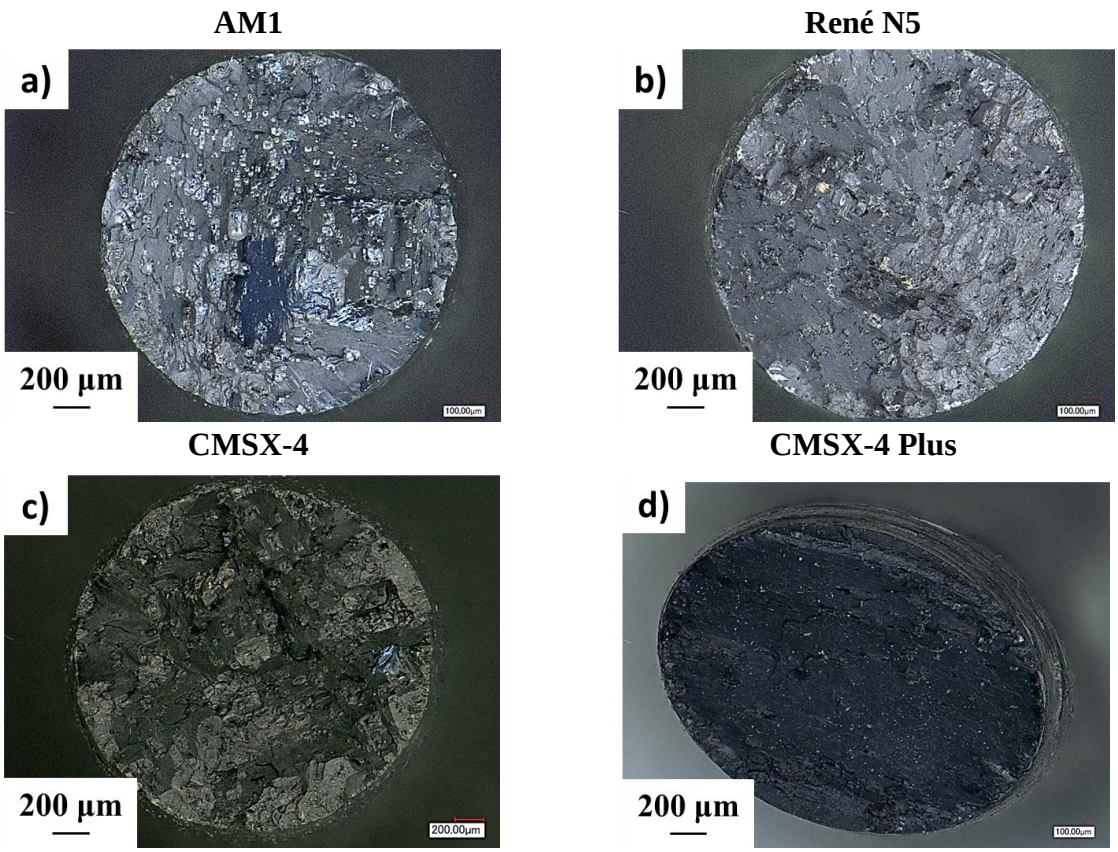


Figure 5.3 – Faciès de rupture en microscopie optique des quatre superalliages testés après rupture en fluage à 760 °C et 800 MPa, observation parallèle à l'axe de l'éprouvette

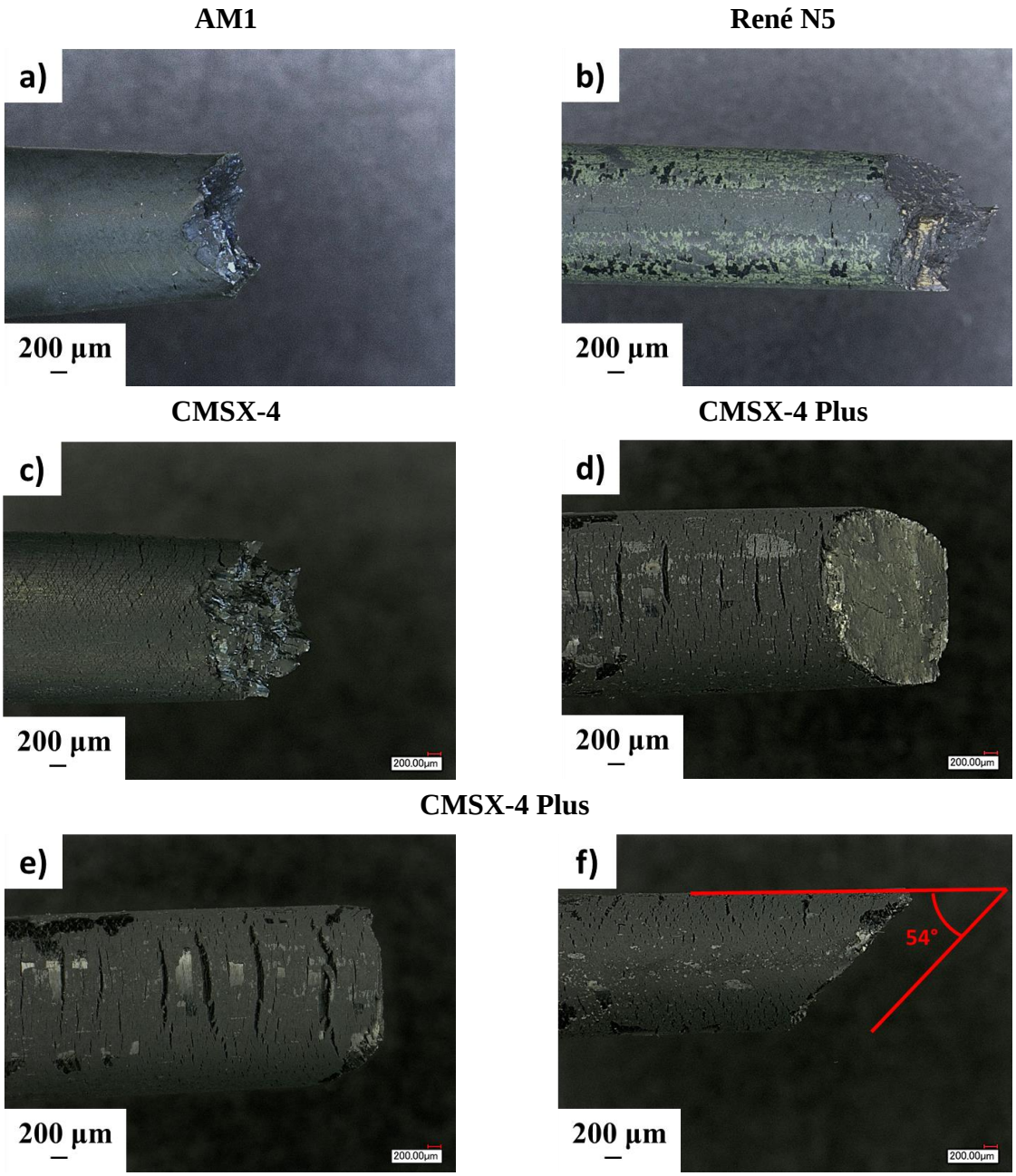


Figure 5.4 – Faciès de rupture en microscopie optique des quatre superalliages testés après rupture en fluage à 760 °C et 800 MPa, observé perpendiculairement à l'axe de l'éprouvette. Les images (d), (e) et (f) présentent le même faciès du CMSX-4 Plus selon plusieurs orientations de l'éprouvette

Si on s'intéresse toujours au faciès de rupture mais avec une meilleure résolution (MEB/SE), on peut comparer le faciès du CMSX-4, qui semble présenter le plus de marques de ductilité (Figure 5.5 (a), (b) et (c)), et le faciès du CMSX-4 Plus qui suggère un clivage selon un unique plan de type {111) (Figure 5.5 (d) et (e)) comme vu précédemment en microscopie optique.

A partir de ces observations, on peut se rendre compte que des facettes correspondant à un clivage localisé se sont formées autour des pores dans le CMSX-4 selon un plan type (001) (Figure 5.5 (c)), ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature pour des alliages (CMSX-2, SRR 99, RR 2000) testés dans des conditions proches [4]. On obtient alors un faciès de rupture très irrégulier avec des profondeurs variables. Des microfissures se sont

formées autour de ces porosités et ont probablement conduit à la rupture finale du matériau. A l'inverse, dans le cas du CMSX-4 Plus, une zone ductile peut être observée en surface de l'éprouvette (Figure 5.5 (f)), probablement un site d'amorçage de la rupture. Le reste du faciès de rupture est totalement lisse à l'exception de quelques marches. L'irrégularité du faciès n'est pas comparable au faciès du CMSX-4 et ne présente que très peu de pores fissurés et de facettes de clivage localisées selon un plan (001).

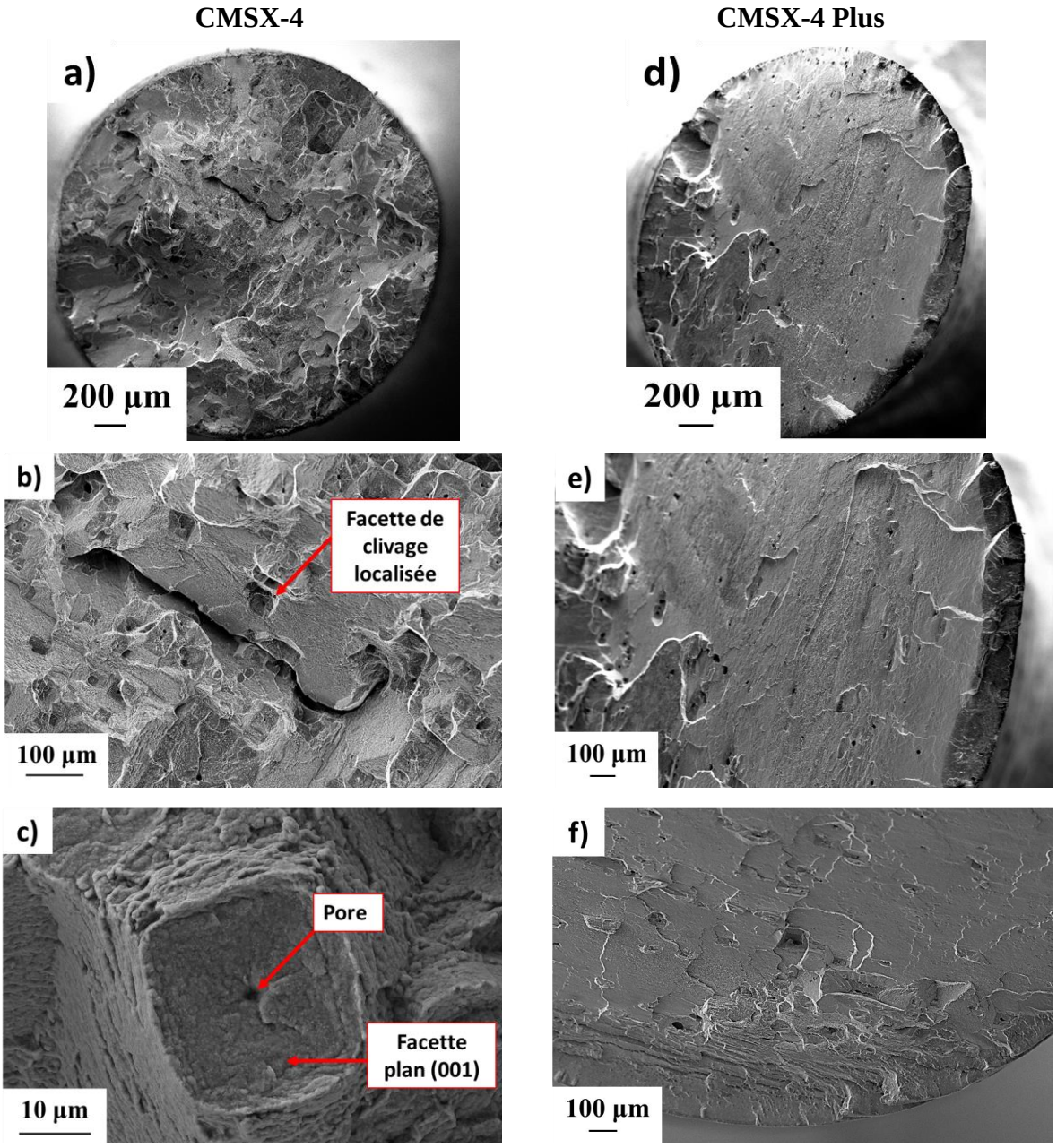


Figure 5.5 – Faciès de rupture (observation parallèle à l'axe de l'éprouvette) en MEB/SE (a), (b) et (c) CMSX-4 et (d), (e) et (f) CMSX-4 Plus après rupture en fluage à 760 °C et 800 MPa pour différents grandissements et/ou différentes zones du faciès

Afin de comprendre l'origine de la forte différence du faciès de rupture du CMSX-4 Plus par rapport aux autres alliages testés, des essais complémentaires ont été réalisés. Ces essais ont permis de mettre en évidence une anomalie de comportement en fluage à 760 °C et 800 MPa qui est présentée dans la partie suivante (partie 2).

1.2. Microstructures obtenues après déformation en fluage (760°C / 800MPa)

La Figure 5.6 présente les microstructures obtenues après les essais de fluage et la rupture de l'éprouvette. A première vue, la microstructure γ/γ' ne subit pas d'évolution lors de l'exposition à cette température de 760 °C et cette contrainte de 800 MPa. Les précipités γ' conservent une forme cubique et leur fraction volumique n'est pas modifiée. Le Tableau 5.2 présente les valeurs de la taille moyenne et de la fraction volumique des précipités γ' obtenues par analyse d'images. A la différence des données présentées dans les précédents chapitres dans lesquels la taille moyenne des précipités γ' était mesurée au cœur des dendrites et dans les espaces interdendritiques, ici seule une taille moyenne déterminée globalement sur l'ensemble des deux types de zones est renseignée. Ce choix s'explique par la présence de zones où la microstructure est dégradée, rendant alors la mesure de la taille des précipités γ' imprécise. Des exemples sont détaillés par la suite. Pour ces raisons, une taille moyenne de précipités γ' déterminée globalement dans les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques est donnée sans que cela nuise au résultat obtenu. En effet, on se rend bien compte que la taille moyenne des précipités γ', pour les quatre alliages, reste inchangée avant et après fluage (Tableau 5.2). Le même constat peut être fait en ce qui concerne la fraction volumique des précipités γ'. Enfin, aucun précipité de phase TCP n'a été observé dans les quatre alliages.

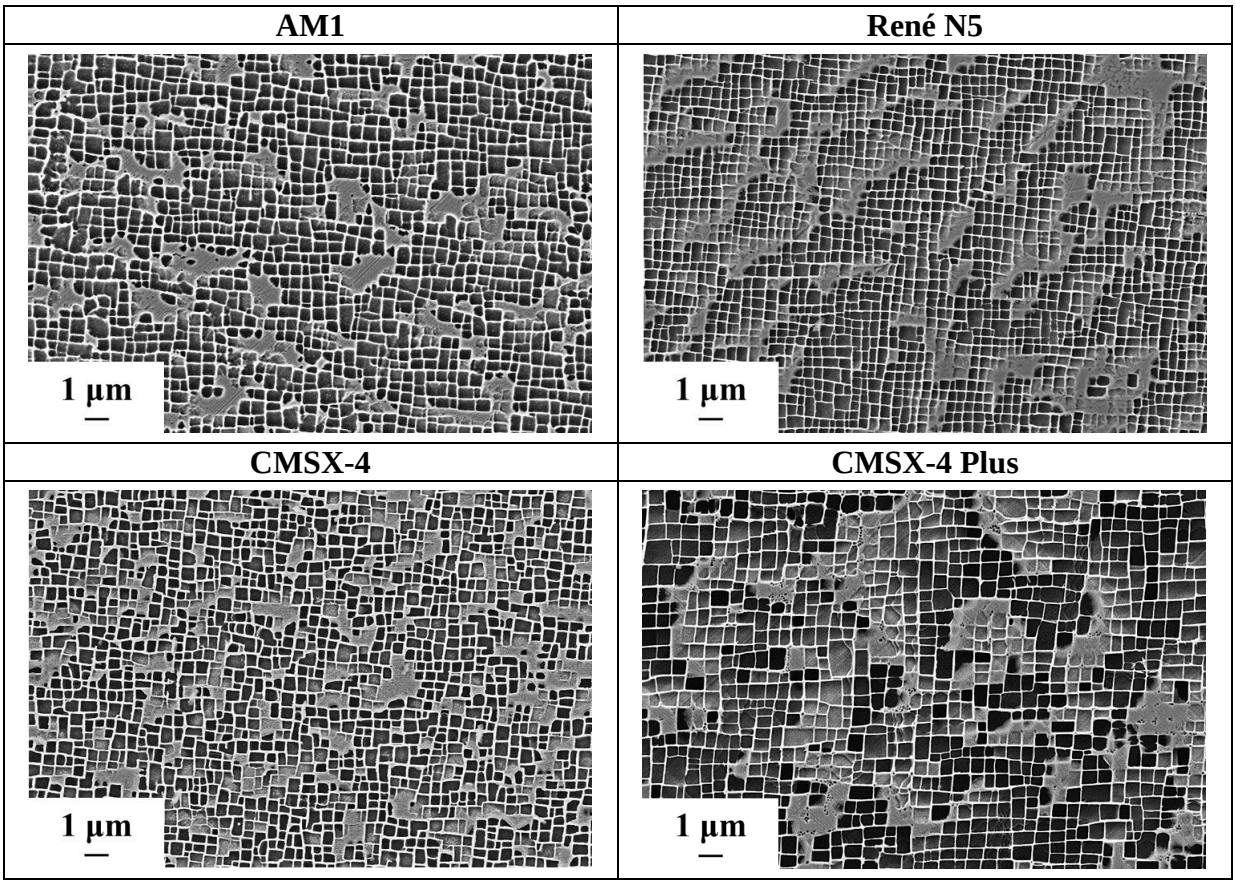


Figure 5.6 – Microstructures γ/γ' (coupe perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette) après essais de fluage à rupture, clichés réalisés en MEB/SE sur une coupe polie puis attaquée chimiquement

Tableau 5.2 – Taille moyenne entre les dendrites et les espaces interdendritiques des précipités γ' avant et après fluage à 760 °C et 800 MPa

	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus
Taille moyenne des précipités γ' avant fluage (µm)	0,34 ± 0,07	0,36 ± 0,08	0,32 ± 0,12	0,45 ± 0,07
Fraction volumique moyenne des précipités γ' avant fluage (%)	67 ± 4	67 ± 4	69 ± 4	69 ± 4
Taille moyenne des précipités γ' après fluage (µm)	0,35 ± 0,07	0,34 ± 0,08	0,34 ± 0,08	0,46 ± 0,08
Fraction volumique moyenne des précipités γ' après fluage (%)	66 ± 4	67 ± 4	68 ± 4	69 ± 4

Comme évoqué précédemment, une altération de la microstructure peut être observée malgré une absence d'évolution de la taille et de la fraction volumique de précipités γ'.

Cas du René N5 :

Une zone où la microstructure du René N5 est dégradée est présentée sur la Figure 5.7 (a)), où des carbures de Ta/Hf sont présents en grand nombre dans les espaces interdendritiques. Ces carbures, de formes variables (en plaquette ou en pavé), entrainent une déstabilisation de la microstructure rendant la mesure de la taille des précipités γ' approximative.
Il semblerait que la fraction de carbures de Ta/Hf ait augmenté entre l'état avant et après fluage. Ce soupçon est difficilement vérifiable et quantifiable avec les moyens dont nous disposons à l'heure actuelle. Nous nous appuyons uniquement sur des comparaisons entre images MEB (Figure 5.7 (a)). Cependant, il ne serait pas anormal que, sous l'effet de la longue exposition à la température de l'essai (566 heures à 760 °C et 800 MPa), que des carbures aient coalescé pour former de larges zones présentant des carbures de toutes les tailles (de 1 à 50 µm de long environ) et morphologies. Il est important de signaler que ces zones riches en carbures (comme sur la Figure 5.7 (a)) sont également rencontrées à proximité et sur la surface interne des pores (Figure 5.7 (b)). De plus, on retrouve des carbures sur le faciès de rupture (Figure 5.7 (c)). Ceux-ci sont mis en évidence grâce au contraste chimique observé en mode électrons rétrodiffusés, la composition chimique de ces carbures comprenant plus de 35 % at. de Ta.
Le fait de retrouver ces carbures indique qu'ils jouent un rôle dans la rupture de l'alliage mais il n'est pas possible de préciser l'effet positif ou négatif qu'ils ont sur celle-ci.

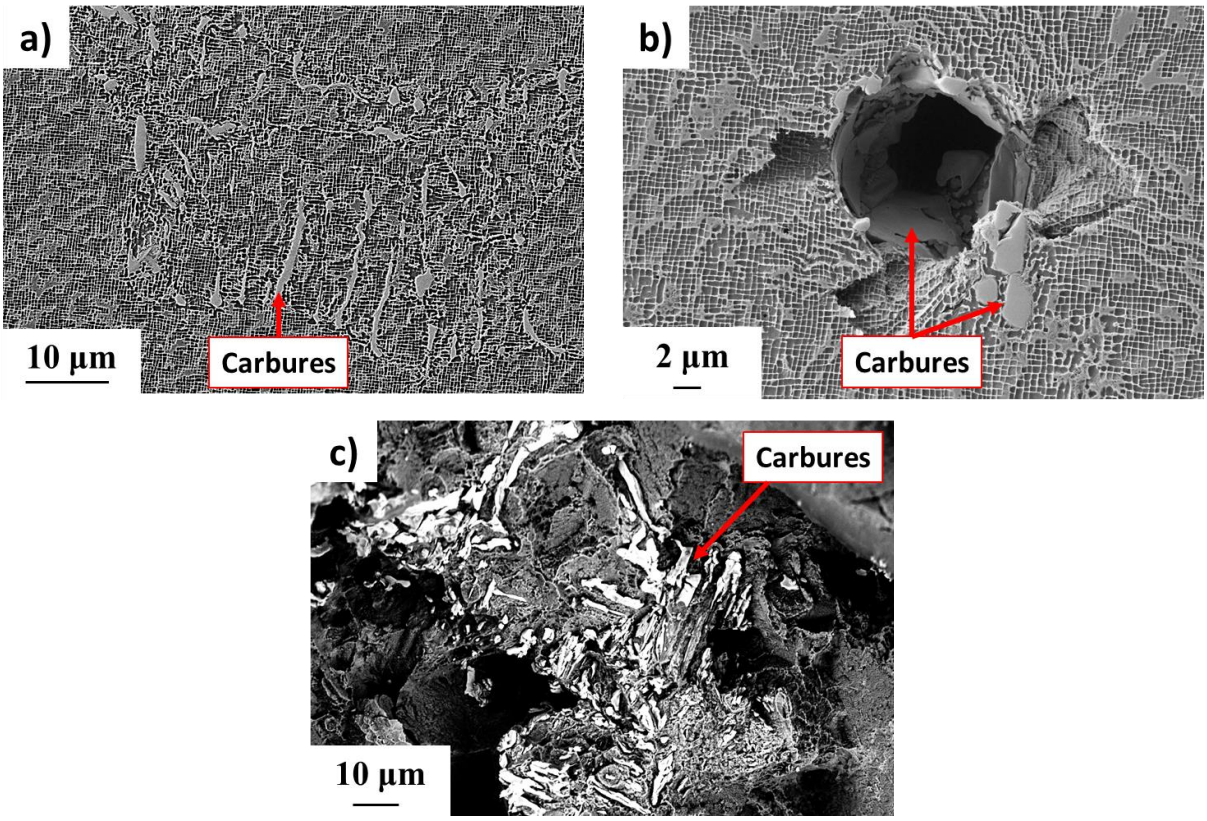


Figure 5.7 – Microstructures du René N5 après essais de fluage (coupe perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette) (a) dans un espace interdendritique ;(b) dans un espace interdendritique proche d'un pore ;(c) faciès de rupture en MEB/BSE révélant la présence de carbure (particules claires)

Cas du CMSX-4 et CMSX-4 Plus

Un autre type de différence de microstructure peut être observé : pour les alliages CMSX-4 et le CMSX-4 Plus, sur les coupes métallographiques, il apparaît de longues bandes de cisaillement, longues sur plusieurs microns (Figure 5.8 (a) et (b)). La présence de ces bandes de cisaillement indique que la microstructure γ/γ' a subi dans de nombreux plans parallèles un cisaillement sur une grande distance (en fait logiquement à travers toute l'éprouvette). Ces bandes se retrouvent un peu partout dans les échantillons analysés. Cependant aucune bande de ce type n'a été observée dans le René N5 et l'AM1. Cela indique probablement une différence du mécanisme de déformation au cours du fluage. Ceci sera étudié ultérieurement sur la base d'analyses en MET.

Enfin, la microstructure au cœur des dendrites du CMSX-4 Plus a été fortement altérée par la déformation plastique (Figure 5.8 (c) et (d)). Ce type de microstructure n'a été observé que dans le cas du CMSX-4 Plus et uniquement dans le cœur des dendrites, ce qui a entraîné l'apparition d'un contraste (en imagerie par les électrons secondaires) faussant la mesure de la taille des précipités γ'. L'attaque chimique révèle des marches de glissement sur la microstructure en MEB/SE correspondant certainement à différents plans de glissement ou résultant de la combinaison de glissement sur différents plans. De même que précédemment, avec les bandes de glissement, les analyses de la déformation seront étudiées ultérieurement par des analyses de dislocations en MET.

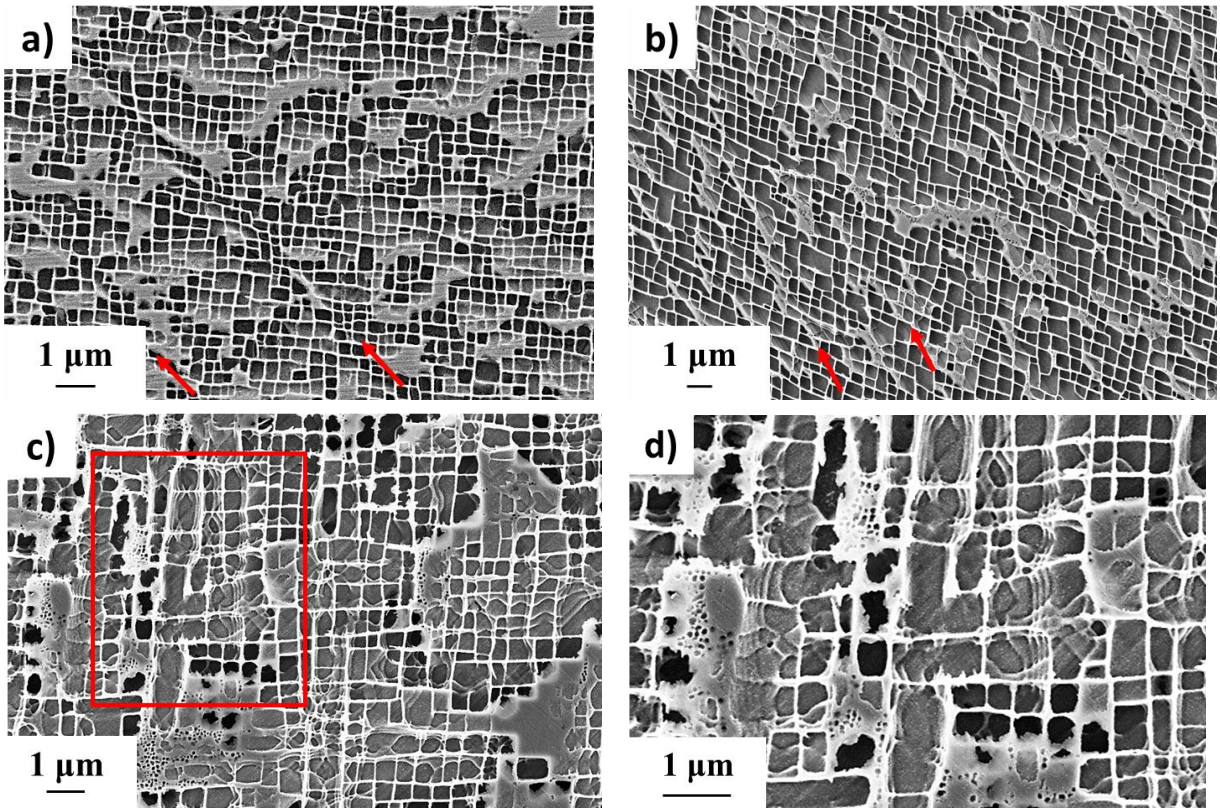


Figure 5.8 – Microstructures γ/γ' (coupe perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette) après essais de fluage à rupture présentant des bandes de glissement (pointées par des flèches rouge) dans (a) du CMSX-4 ; (b) du CMSX-4 Plus. L'image (c) présente la microstructure obtenue dans un cœur de dendrite du CMSX-4 Plus et l'image (d) un zoom du cadre rouge de l'image (c)

1.3. Etude de l'impact de la microstructure initiale et de la composition des phases

A partir d'analyses de la composition chimique des phases réalisés en MET/EDX, nous avons voulu étudier si l'exposition à 760 °C pendant la durée de l'essai avait entrainé une évolution de la composition chimique des phases γ et γ'. Le protocole pour déterminer la composition chimique moyenne des phases est présenté dans le chapitre 2.

Les résultats des analyses EDX sont présentés sous la forme de diagrammes radars (Figure 5.9). Pour faciliter la lecture, seul le diagramme relatif au René N5 est présenté car la durée de vie de cet alliage est la plus longue à cette température (Figure 5.9 (a)). Ce diagramme correspond donc potentiellement à la plus grande évolution de composition chimique des phases. Le diagramme relatif au CMSX-4 Plus est également présenté (Figure 5.9 (b)). Le tableau de composition avant et après fluage pour les quatre alliages est présenté en annexe ainsi que les diagrammes radars pour les autres alliages de l'étude.

De ces résultats, il ne ressort aucune évolution significative de la composition chimique des phases γ et γ' et cela pour aucun des alliages testés, ces variations sont dans l'incertitude de mesure de l'EDX et dans la variation locale de composition chimique (différence dendrite/espace interdendritique, cf chapitre 3).

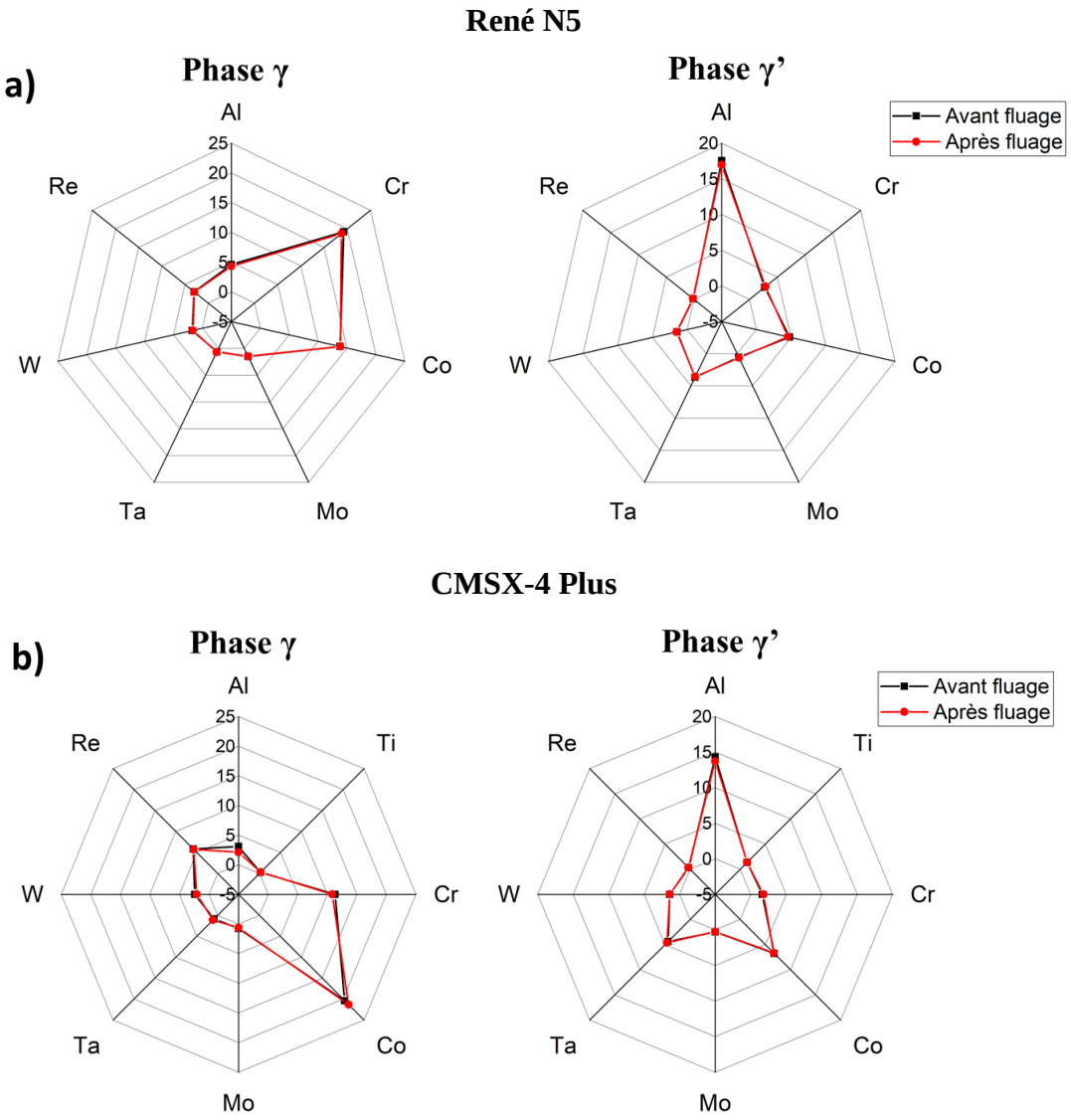


Figure 5.9 – Compositions chimiques des phases γ et γ' sous forme de diagrammes radars avant et après fluage (760 °C et 800 MPa à rupture) à partir de mesures en MET/EDX du (a) René N5 ; (b) CMSX-4 Plus

On peut donc conclure cette partie en affirmant qu'à cette température d'essai de 760 °C, aucune évolution de la composition chimique ni aucune évolution microstructurale en termes de coalescence des précipités, n'est perceptible et qu'aucune variation de la fraction volumique des phases n'est observée. De plus, aucun précipité d'une autre phase que γ ou γ', par exemple de phase TCP, n'a été observé. Les seules différences notables sont, dans le René N5 la précipitation de carbures, dans le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus les bandes de glissement et dans le CMSX-4 Plus des zones de forte déformation plastique des précipités γ' où les précipités sont cisaillés.

1.4. Mécanismes de déformation

1.4.1. Détails du mécanisme de déformation

Plusieurs auteurs ont étudié les mécanismes de déformation pour ces conditions de fluage, un rappel basé sur les travaux de Rae et al. est présenté ci-dessous [3], [5]–[7]. Ces travaux nous

serviront de base pour comprendre les microstructures de dislocations observées dans les alliages étudiés. C'est pourquoi une partie bibliographique plus détaillée est nécessaire.

La Figure 5.10 regroupe des courbes de fluage pour quatre superalliages de différentes générations à 750 °C et sous diverses contraintes. Il apparait que l'alliage de troisième génération (TMS75 – 5 % mass. de Re) présente la plus faible durée de vie et le temps d'incubation (démarrage de la déformation) le plus court. Les autres alliages de seconde génération (CMSX-4, TMS82 et RR3000) présentent des temps d'incubation et une allure de la courbe de fluage similaires. Il est donc nécessaire de préciser comment la composition chimique de l'alliage influe sur le comportement en fluage.

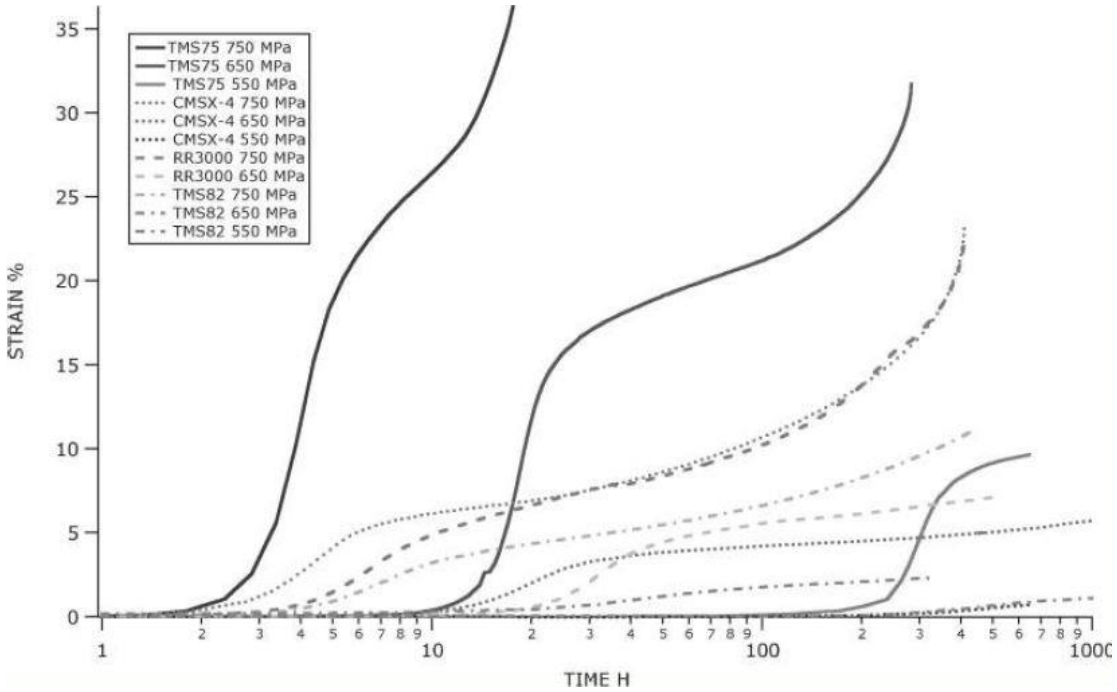


Figure 5.10 – Courbes de fluage pour quatre superalliages différents à 750 °C et trois contraintes différentes [5]

Période d'incubation et fluage primaire :

Immédiatement après le chargement, la nucléation de dislocations débute dans la matrice γ. Une période d'incubation est cependant nécessaire avant que la déformation plastique devienne détectable. La durée de cette période d'incubation dépend de la composition de l'alliage ainsi que de sa microstructure, en particulier de la largeur des couloirs de la matrice γ. C'est pendant cette période d'incubation que les dislocations qui se sont formées dans la phase γ vont se combiner pour former les « rubans de dislocations » de vecteur de glissement (de cisaillement) global <112> [8], [9]. À noter que le terme « ruban de dislocation » est l'expression consacrée pour la séquence de dislocations partielles et de défauts d'empilement (fautes d'empilement et fautes d'ordre) produisant ce cisaillement global <112>. La Figure 5.11 rappelle le mécanisme de cisaillement des précipités γ' et de la matrice γ par ce ruban de dislocations. La formation d'un ruban nécessite la combinaison de deux dislocations avec deux vecteurs de Burgers de type 1/2<110> différents dans la phase γ correspondant à un cisaillement global de type <112>. Pour cisailler les précipités γ', cette combinaison doit se redécomposer en une séquence de quatre dislocations séparées par des fautes d'empilement et une paroi d'antiphase dans la phase γ' (Figure 5.11). La formation d'une telle séquence de

défauts cristallins susceptible de propager un cisaillement de vecteur <112> dépend donc de l'interaction des dislocations entre elles et est donc corrélée à leur mobilité [10]. Cette mobilité dépend elle de l'énergie des défauts d'empilement et des interactions avec les interfaces γ/γ'. Le stade de fluage primaire correspond alors au cisaillement de la matrice γ et les précipités γ' par ces rubans de dislocations.

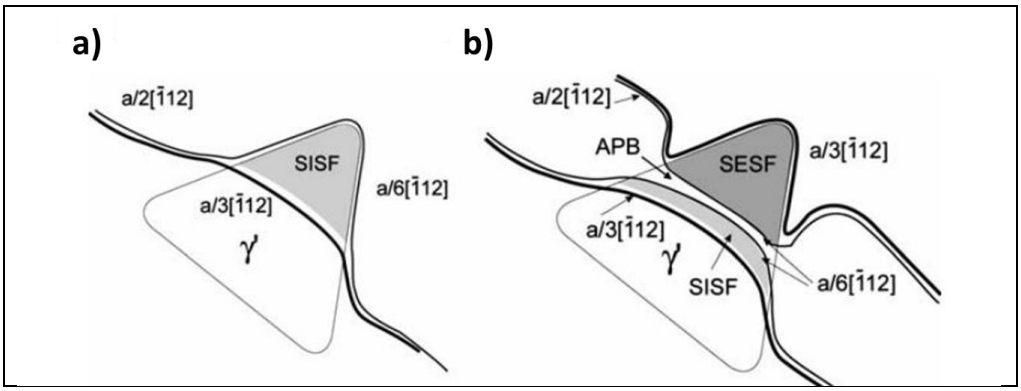


Figure 5.11 - Schéma représentant le cisaillement de précipités γ' par des rubans de dislocations de type <112>{111} : (a) premier cisaillement d'un précipité γ' par la combinaison de dislocations en laisse une faute d'empilement intrinsèque entre les deux dislocations ; (b) deuxième cisaillement du précipité γ' par la même combinaison de dislocations avec une faute d'empilement extrinsèque entre les deux dislocations et une paroi d'antiphase entre les deux rubans [11]

Transition et stade de fluage secondaire :

Le passage du stade de fluage primaire au stade de fluage secondaire coïncide avec l'activation d'un second système de glissement qui peut cisailler lui aussi les précipités γ' et va interagir avec le premier système de glissement. La fin du stade de fluage primaire correspond alors à une augmentation de la densité de dislocations dans la phase γ, et, cela, plus particulièrement dans les canaux horizontaux (perpendiculaires à la contrainte) [12]. Un réseau de dislocations se forme aux interfaces entre γ et γ' et va diminuer la mobilité des dislocations et limiter le passage des rubans d'un précipité γ' au suivant. L'évolution de la vitesse de déformation est liée à la différence de libre parcours des rubans entre leur nucléation et leur rencontre avec le réseau.
Le stade de fluage secondaire est peu documenté mais semble être dominé par la montée de dislocations 1/2<110> autour des précipités γ' et le cisaillement <112> de ceux-ci.
Les vitesses de déformation des stades de fluage primaire et secondaire sont intimement liées et vont dépendre de l'interaction avec le réseau de dislocations aux interfaces γ/γ'. Une vitesse de fluage primaire élevée ne pourra entrainer qu'une vitesse de secondaire relativement élevée.

Bilan et conclusions :

Le mécanisme complet est schématisé sur la Figure 5.12 :

- (a) des dislocations 1/2<110> glissent et se multiplient dans les canaux de la matrice γ ;
- (b) la densité de dislocation augmente dans la phase γ et les dislocations s'accumulent aux interfaces entre les phases γ et γ' ;
- (c) et (d) des rubans de dislocations se forment, provenant de la combinaison, dans la phase γ, de dislocations 1/2<110> de plusieurs systèmes de glissement puis leur

décomposition en une séquence de dislocations partielles et de défauts d'empilement capable de pénétrer dans les précipités γ' ;
- (d) les rubans de dislocations continuent leur multiplication et leur glissement à travers la microstructure ;
- (e) plusieurs autres systèmes de glissement peuvent être activés. La densité de dislocations continue à augmenter dans les couloirs de la matrice γ, jusqu'à former un réseau de dislocations aux interfaces γ/γ' ;
- (f) la multiplication et le glissement des rubans de dislocations diminuent. Leur mobilité est limitée par la présence d'autres rubans de dislocations provenant d'autres systèmes de glissement ou par les dislocations présentes dans la phase γ. Le stade de fluage secondaire est alors atteint ;
- pendant ce fluage secondaire, le cisaillement des précipités par les rubans de dislocation reste actif quoique plus difficile qu'auparavant et le réseau de dislocations à l'interface entre γ et γ' s'établit dans chaque canal jusqu'à une stabilisation.

Pour conclure, le paramètre primordial pour une bonne tenue en fluage dans ces conditions repose sur l'entrave de la combinaison et la décomposition des dislocations dans la phase γ afin de limiter le cisaillement des précipités γ' et diminuer la mobilité du ruban de dislocations. Pour cela plusieurs paramètres peuvent être utilisés :

- éviter de favoriser un seul système de glissement en limitant la désorientation primaire et secondaire du monocristal ;
- limiter le cisaillement des phases γ et γ' en jouant sur les énergies de défauts d'empilement. Par exemple, en augmentant l'énergie de paroi d'antiphase des précipités γ' (effet du Ta) ou/et en augmentant l'énergie de faute d'empilement dans la phase γ ;
- adapter la valeur du misfit afin de créer un réseau de dislocations aux interfaces γ/γ' plus dense ;
- ajuster la microstructure γ/γ' afin d'obtenir une taille de canaux de matrice γ (directement liée à la taille des précipités γ' pour une fraction volumique constante) idéale. Le but est alors de modifier le libre parcours des dislocations, les interactions avec les dislocations aux interfaces γ/γ' et par conséquent la propagation et la mobilité des dislocations en fonction de l'étroitesse des canaux de matrice. Une microstructure γ/γ' fine sera privilégiée car elle permettra de saturer plus rapidement la matrice γ de dislocations et de bloquer plus efficacement le cisaillement des précipités γ'. Cependant, des précipités γ' trop petits pourront conduire à un cisaillement plus aisé. Un compromis est donc à trouver.

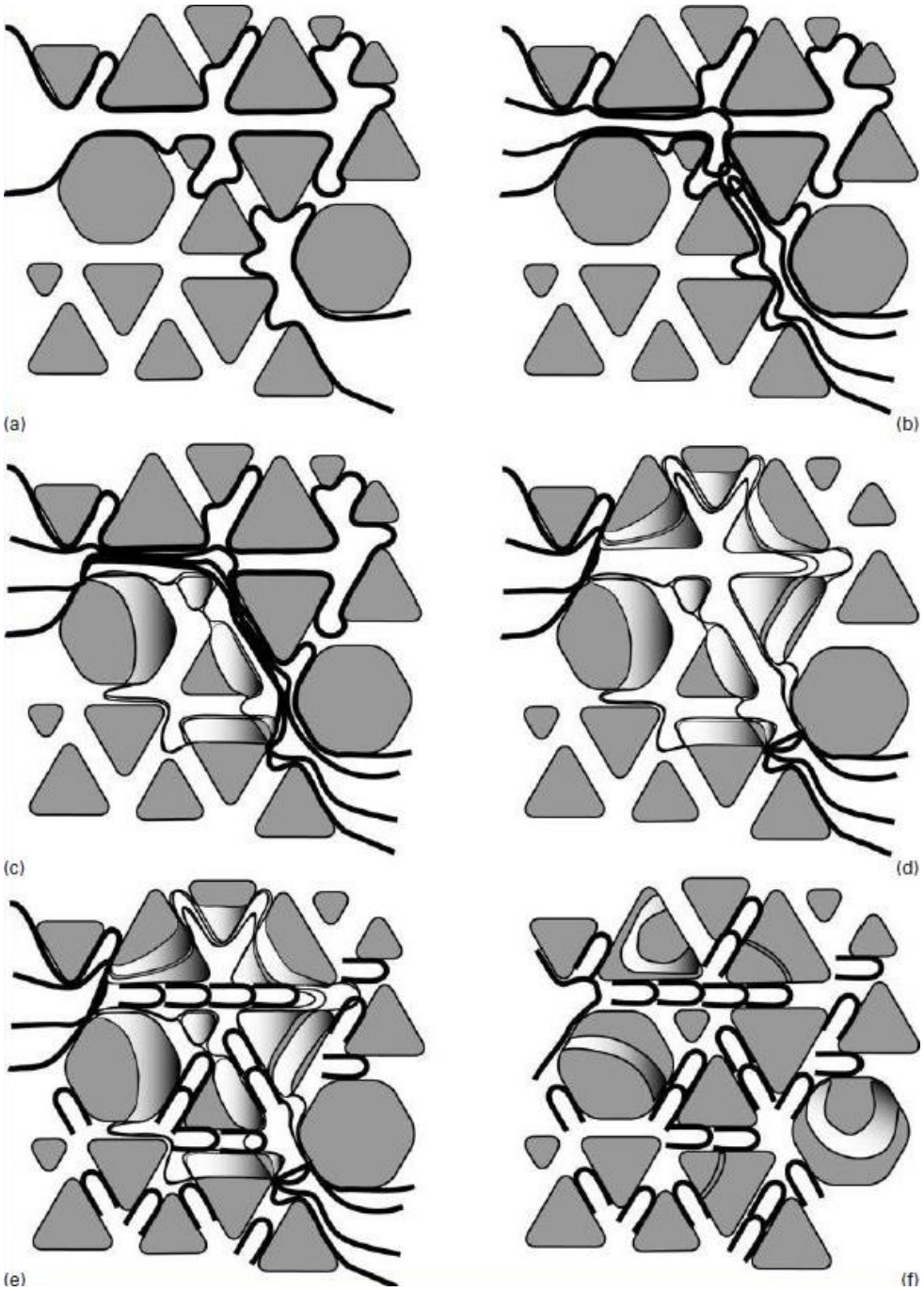


Figure 5.12 – Schéma explicatif du mécanisme de déformation intervenant au cours du fluage à basse température et forte contrainte pour des superalliages monocristallins à forte fraction volumique de précipités γ' [5]

1.4.2. Analyse du mécanisme de déformation sur le CMSX-4 Plus

Une analyse des mécanismes de déformation pour ces conditions de fluage, après une interruption à la fin du stade de fluage primaire, a été réalisée pour chacun des alliages. Les essais à rupture réalisé précédemment nous permettent de déterminer approximativement la déformation totale à laquelle l'essai est interrompu. Un cliché MET en champ clair montrant un exemple de la microstructure γ/γ' et de la microstructure de dislocation est présentée sur la Figure 5.13. Un vecteur de diffraction g = 020 permet de mettre en contraste toutes les fautes d'empilement et une majorité des dislocations présentes. On y trouve :

- des zones très déformées (et inexploitables en MET) ;
- un grand nombre de faute d'empilement, indiquant un cisaillement plus ou moins important des précipités γ'
- des zones denses en dislocations qui sont probablement des « canaux » de matrice parallèles au plan de la lame mince, c'est-à-dire « horizontaux » si l'on considère vertical l'axe de l'éprouvette (et donc la direction de la contrainte de fluage) ;
- des dislocations avec un faible contraste aux interfaces entre γ et γ'.

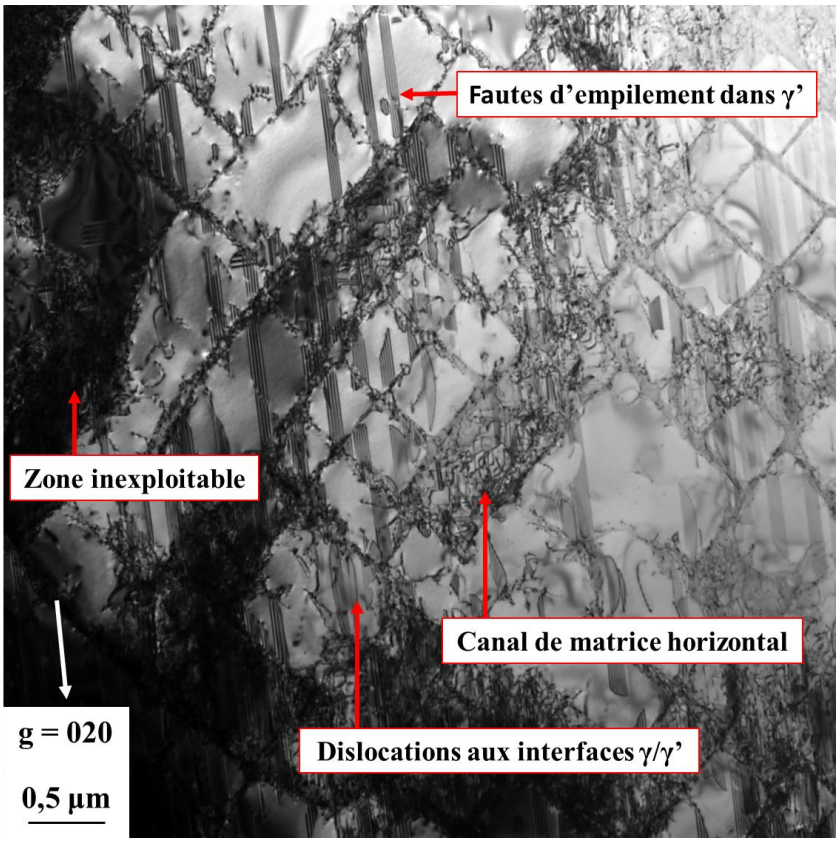


Figure 5.13 – Cliché MET en champ clair du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa à 8,9 % de déformation révélant la microstructure de dislocation

Une analyse plus approfondie du mécanisme de déformation a été réalisée sur du CMSX-4 Plus après un essai de fluage interrompu à 760 °C, 800 MPa et 8,9 % de déformation (20 heures de fluage). L'éprouvette a une désorientation par rapport à l'axe primaire de 3,2°. La courbe de fluage et la courbe dérivée sont présentées sur la Figure 5.14. L'interruption de l'essai a été réalisée en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2 afin de préserver la microstructure de dislocation. Cet arrêt a été planifié à la valeur de déformation (à un temps défini) correspondant à la transition entre le stade de fluage primaire et le stade de fluage secondaire.

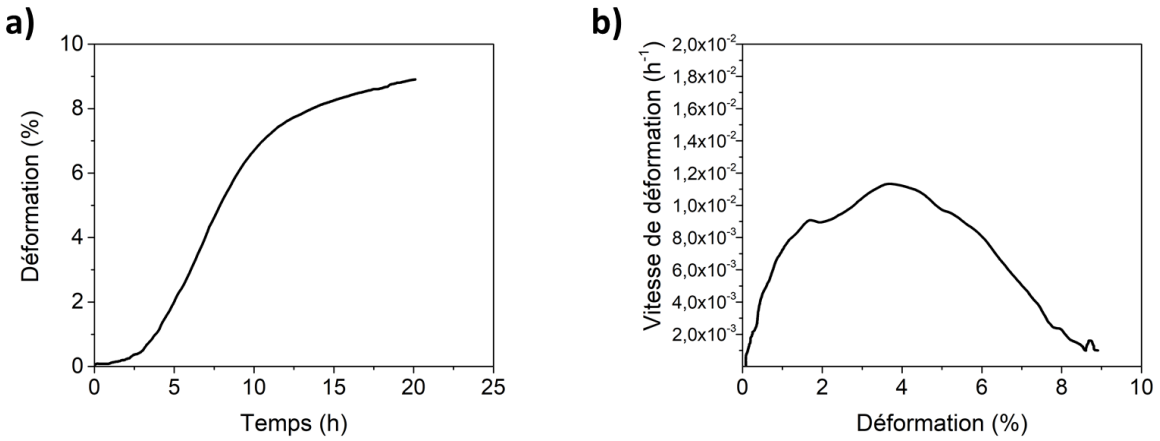


Figure 5.14 – Courbe de fluage interrompue du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa / 8,9 % de déformation : (a) courbe déformation en fonction du temps ; (b) courbe dérivée vitesse de déformation en fonction de la déformation

Le but de cette partie est d'identifier les mécanismes de déformation qui sont responsables du stade de fluage primaire dans le CMSX-4 Plus et de comparer avec les autres alliages de l'étude ainsi qu'aux différents travaux réalisés dans la littérature. De plus, une analyse de la microstructure de dislocation à la fin du stade de fluage primaire permet de décrire l'état microstructural de départ du stade de fluage secondaire qui, en principe, correspond au domaine le plus important dans la durée de vie du matériau, c'est-à-dire le domaine le plus long.
Ces analyses ont été réalisées à une déformation conséquente (8,9 % pour le CMSX-4 Plus par exemple) ce qui n'est pas habituel pour l'analyse des microstructures de dislocations. La densité de dislocations est donc très importante, rendant l'analyse parfois compliquée, c'est-à-dire que certaines zones de la lame mince étudiées ne sont pas exploitables. Des zones représentatives de la déformation ont été sélectionnées et imagées selon plusieurs vecteurs de diffraction g_{hkl} pour caractériser les systèmes de glissement observés.

1.4.3. Cisaillement des précipités γ'

La première constatation est le nombre important de fautes d'empilement qui sont mises en contraste dans une image MET en champ clair (Figure 5.13). Le plan des fautes d'empilement a été analysé à partir de différents clichés MET pour plusieurs vecteurs de diffraction g_{hkl}. La Figure 5.15 regroupe les clichés MET pour une même zone selon les quatre vecteurs de diffraction <111>* et au même grandissement. Pour parvenir à imager selon tous ces vecteurs de diffraction, la lame mince a été tournée manuellement autour de son axe dans le porte objet double tilt afin de pouvoir accéder aux vecteurs de diffraction initialement inaccessibles dans les limites de tilts autorisées par la platine goniométrique du MET. A partir de ces images, on peut déterminer le plan des fautes d'empilement. On peut observer que sur la Figure 5.13 (d) toutes les fautes visibles sur les images (a), (b) et (c) sont éteintes. On peut alors en déduire que ces fautes d'empilement appartiennent au plan $(\bar{1}\bar{1}1)$, ce que l'on peut également déterminer en reportant sur la projection stéréographique.

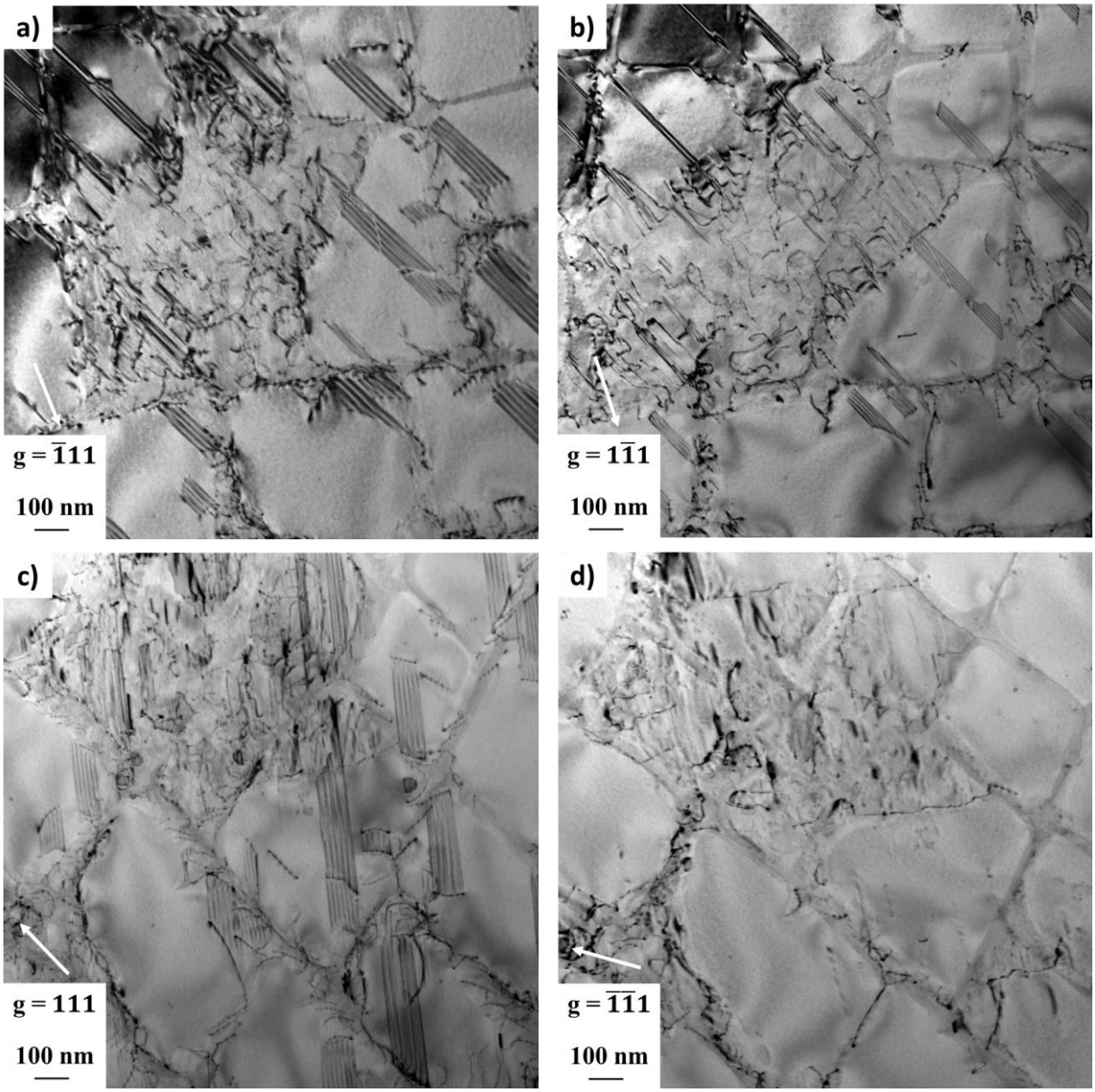


Figure 5.15 – Clichés MET en champ clair d'une même zone pour les quatre vecteurs de diffractions <111>. Les clichés (c) et (d) ont été obtenus après rotation de la lame dans le porte objet

Comme cela a déjà été présenté, on retrouve bien un cisaillement des précipités γ' dans un plan {111}, le plan des fautes d'empilement. Dans la zone imagée, seul un système de glissement est visible.
Cependant, dans certaines zones, un autre système de glissement semble avoir été activé. Par exemple sur la Figure 5.16 (a), on trouve des fautes d'empilement suivant le plan $(\bar{1}\bar{1}1)$ et une autre faute dans le plan $(1\bar{1}1)$. De même, sur la Figure 5.16 (b), on retrouve toujours les mêmes fautes essentiellement suivant le plan $(\bar{1}\bar{1}1)$, ainsi que des fautes dans le plan (111).

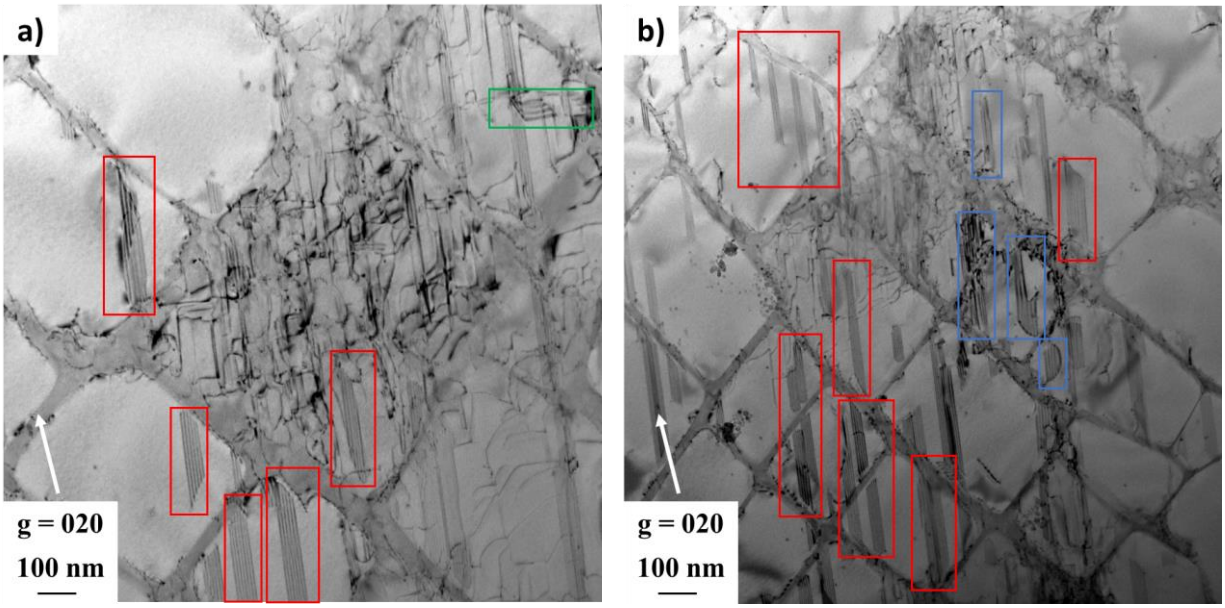


Figure 5.16 – (a) et (b) Clichés MET en champ clair de deux zones différentes suivant le même vecteur de diffraction g = 020. Les rectangles rouges correspondent aux fautes d'empilement dans un plan $(\bar{1}\bar{1}1)$, le rectangle vert au plan $(1\bar{1}1)$ et les rectangles bleus au plan (111)

Après l'analyse de plusieurs zones de la lame mince de la même manière, on trouve des zones où un système de glissement prédomine, en l'occurrence dans notre cas suivant le plan $(\bar{1}\bar{1}1)$. D'autres systèmes commencent à apparaitre, toujours suivant un plan type $\{111\}$. Cette observation est en accord avec le mécanisme proposé précédemment qui consiste à dire qu'un système de glissement prédomine jusqu'à l'apparition d'un deuxième système de glissement qui va augmenter les interactions entre dislocations et entrainer une diminution de la vitesse de déformation. Dans notre cas, étant donné que l'essai a été interrompu en fin de stade de fluage primaire / début de stade secondaire, le mécanisme est cohérent : le glissement dans d'autres plans que $(\bar{1}\bar{1}1)$ commence à s'initier.

Enfin, plus globalement, on peut retrouver des zones de fort cisaillement sur plusieurs microns de longueur. Un exemple est visible sur la Figure 5.17. On peut y voir sur des distances plus ou moins importantes que les précipités γ' présentent tous des traces de cisaillement. Il s'agit probablement de zone de l'échantillon où le ruban de dislocations s'est déplacé sur une grande zone avant d'être arrêté. Des bandes de glissement ont été observées au MEB et sont présentées sur la Figure 5.8 (b)).

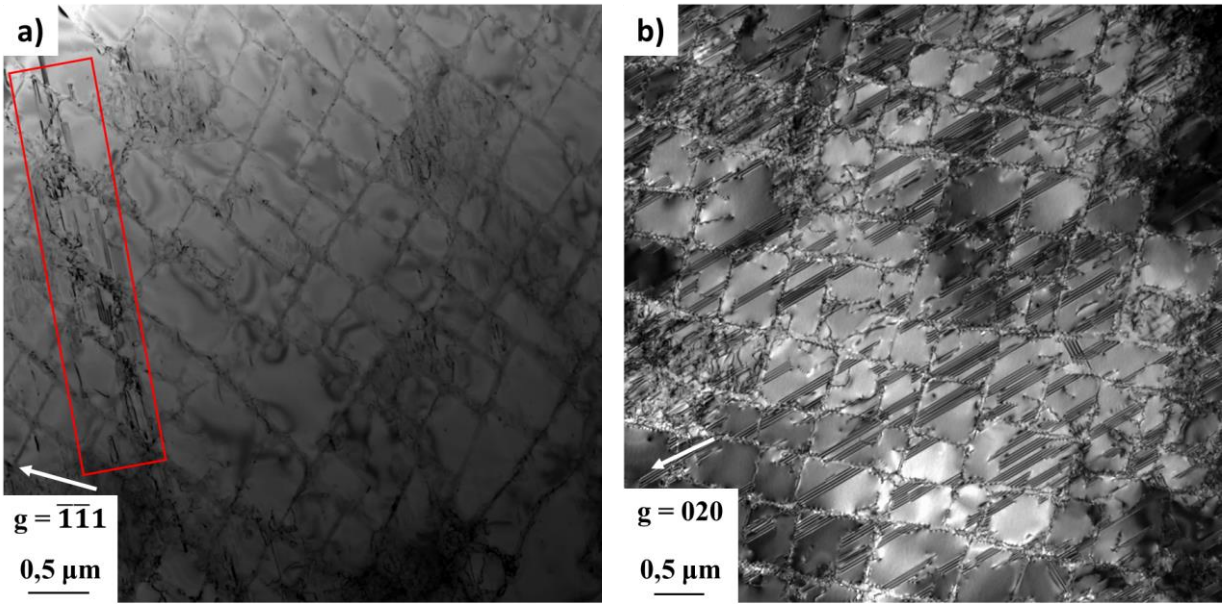


Figure 5.17 – Clichés MET en champ clair à faible grandissement présentant : (a) une bande avec un cisaillement précipités γ' (rectangle rouge) ; (b) un cisaillement important de tous les précipités γ' selon un unique système de glissement

1.4.4. Dislocations dans la matrice γ

De la même manière que précédemment, les dislocations contenues dans la matrice γ ont été imagées. Pour cela, des images en champ clair et en « weak beam » ont été réalisées afin de mieux distinguer les dislocations. En effet, au taux de déformation obtenu, la densité de dislocation accumulée dans la matrice γ commence à être problématique et difficilement analysable.

Ces dislocations ont pu être analysées dans des couloirs de matrice horizontaux, au-dessus d'un précipité γ' (Figure 5.18). Les résultats sont développés par la suite (dislocations aux interfaces γ/γ').

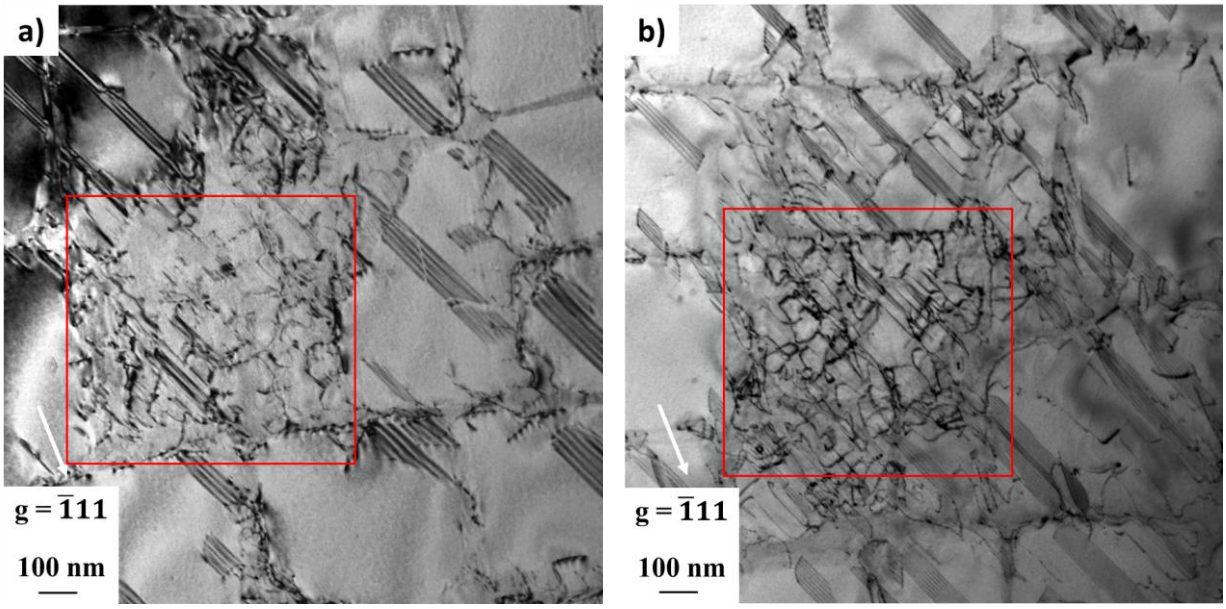


Figure 5.18 - (a) et (b) Clichés MET en champ clair de deux zones différentes suivant un même vecteur de diffraction. Les rectangles rouges correspondent aux zones où un couloir horizontal de la matrice γ est observable

1.4.5. Dislocations aux interfaces γ/γ'

Dans certaines zones de la lame mince, on peut remarquer, avec un faible contraste, de longues dislocations probablement aux interfaces entre les phases γ et γ' (Figure 5.19).
De même que précédemment, le vecteur de Burgers de ces dislocations a été analysé. Les lignes parallèles aux franges des fautes glisseraient dans le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ et viendraient sur l'interface γ/γ' parallèle à (001) en faisant les longs segments de direction $[\bar{1}10]$. Les autres segments (moins longs et pas parallèles aux franges des fautes) pourraient être des dislocations glissant dans le plan $(\bar{1}11)$ qui auraient la direction [110]. Ces dislocations semblent former un angle de 60° entre elles, et le vecteur de Burgers pour les deux pourrait être b = [101]. On peut alors supposer que ce sont ces dislocations qui vont participer à la création du réseau de dislocations sensé diminuer la mobilité des dislocations et ralentir la vitesse de déformation.

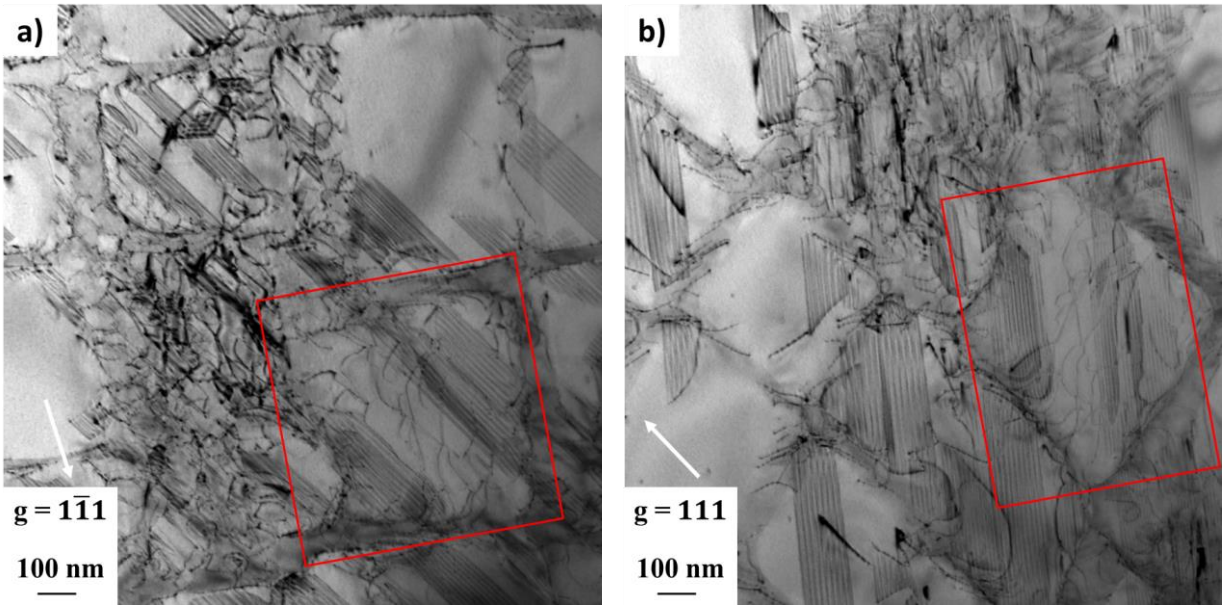


Figure 5.19 – (a) et (b) Clichés MET en champ clair d'une même zone suivant deux vecteurs de diffraction différents. Les rectangles rouges correspondent aux zones où de longues dislocations aux interfaces entre γ et γ' sont observables

1.4.6. Comparaison avec les autres alliages

L'analyse des microstructures de dislocations a été effectuée sur les trois autres superalliages de l'étude : l'AM1, le René N5 et le CMSX-4. Les essais de fluage ont été interrompu dans le même domaine : fin de stade primaire / début de stade secondaire. Le Tableau 5.3 regroupe les données issues de ces essais interrompus. Ces essais ayant été interrompus au moment de la transition entre les deux stades, il est donc normal que ni la durée de l'essai ni la déformation ne soient égales. En effet, la transition est propre à l'alliage et dépend de sa composition chimique, de sa microstructure γ/γ' et de sa désorientation.
La comparaison ne prend donc pas en compte la densité de dislocations car les déformations pour chaque alliage sont très différentes. Cette comparaison est plus de l'ordre du qualitatif où l'on va s'intéresser au nombre de système de glissement activés et à l'agencement des dislocations à l'interface entre la matrice et les précipités.

Tableau 5.3 – Données de fluage suite aux essais interrompus réalisés pour l'analyse en MET des quatre superalliages testés à 760 °C et 800 MPa

	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus
Désorientation primaire de l'éprouvette (°)	1,8	1,1	8,1	3,2
Temps de fluage (h)	7	14	19	20
Déformation (%)	0,5	5,4	6,5	8,9

La Figure 5.20 regroupe plusieurs clichés MET en champs clair comparables aux analyses réalisées précédemment sur le CMSX-4 Plus. Il apparait sur les clichés (a), (b) et (c) un cisaillement prédominant suivant un système de glissement dans un plan type {111}. Comme sur le CMSX-4 Plus, tous les alliages présentent le même mécanisme de déformation malgré les différences en termes de composition chimique et de microstructure. Cependant, un nombre de fautes d'empilement conséquent selon un deuxième système de glissement est observé sur le CMSX-4 et le René N5. Dans certaines zones, on ne sait plus dire quel système prédomine sur l'autre. Ces constatations sont réalisées uniquement de manière qualitative mais on peut s'en rendre compte sur la Figure 5.20 (b) et (c). Dans le cas du CMSX-4 Plus, trouver un second système activé est difficile, à l'inverse pour le René N5 et le CMSX-4, trouver des zones avec un seul système de glissement activé l'est encore plus. Ces observations peuvent être faite sur l'AM1 mais à moindre mesure au vu de la très faible déformation (0,5 %), le nombre de précipités γ' cisaillés est très réduit. Quelques fautes d'empilement sont visibles (Figure 5.20 (a)) mais la majorité des dislocations sont vues dans la matrice γ.

On peut donc dire que malgré la forte désorientation de l'éprouvette de CMSX-4 (8,1°), plusieurs systèmes de glissement sont nettement activés et doivent contribuer aux interactions entre dislocations. Cela a pour effet de diminuer sa sensibilité à la désorientation et probablement allonger le temps à la rupture du matériau.

Si on s'intéresse maintenant aux dislocations aux interfaces entre γ et γ', on peut se rendre compte qu'un réseau plus dense et mieux organisé est visible sur le René N5 (Figure 5.20 (d)). Ces longues dislocations, déjà retrouvées dans le CMSX-4 Plus, semblent plus rapprochées et mieux agencées les unes par rapport aux autres. Il est probable que ces dislocations constituent le réseau de dislocations aux interfaces entre γ et γ' et vont considérablement limiter la mobilité des dislocations dans le stade de fluage secondaire. Si on reconsidère les vitesses de déformation lors du stade de fluage secondaire (Tableau 5.1), le René N5 présente la vitesse de déformation la plus faible. On peut donc supposer que ce réseau de dislocations plus dense contribue à diminuer cette vitesse et à allonger la durée de vie du matériau. Couplées aux différents systèmes de glissement activé, les dislocations vont perdre considérablement en mobilité lors du stade de fluage secondaire. On a alors un alliage totalement optimisé en termes de compositions chimique et de microstructure, qui semble favoriser une multiplication des systèmes de glissement et le développement d'un réseau de dislocations dense aux interfaces entre γ et γ'.

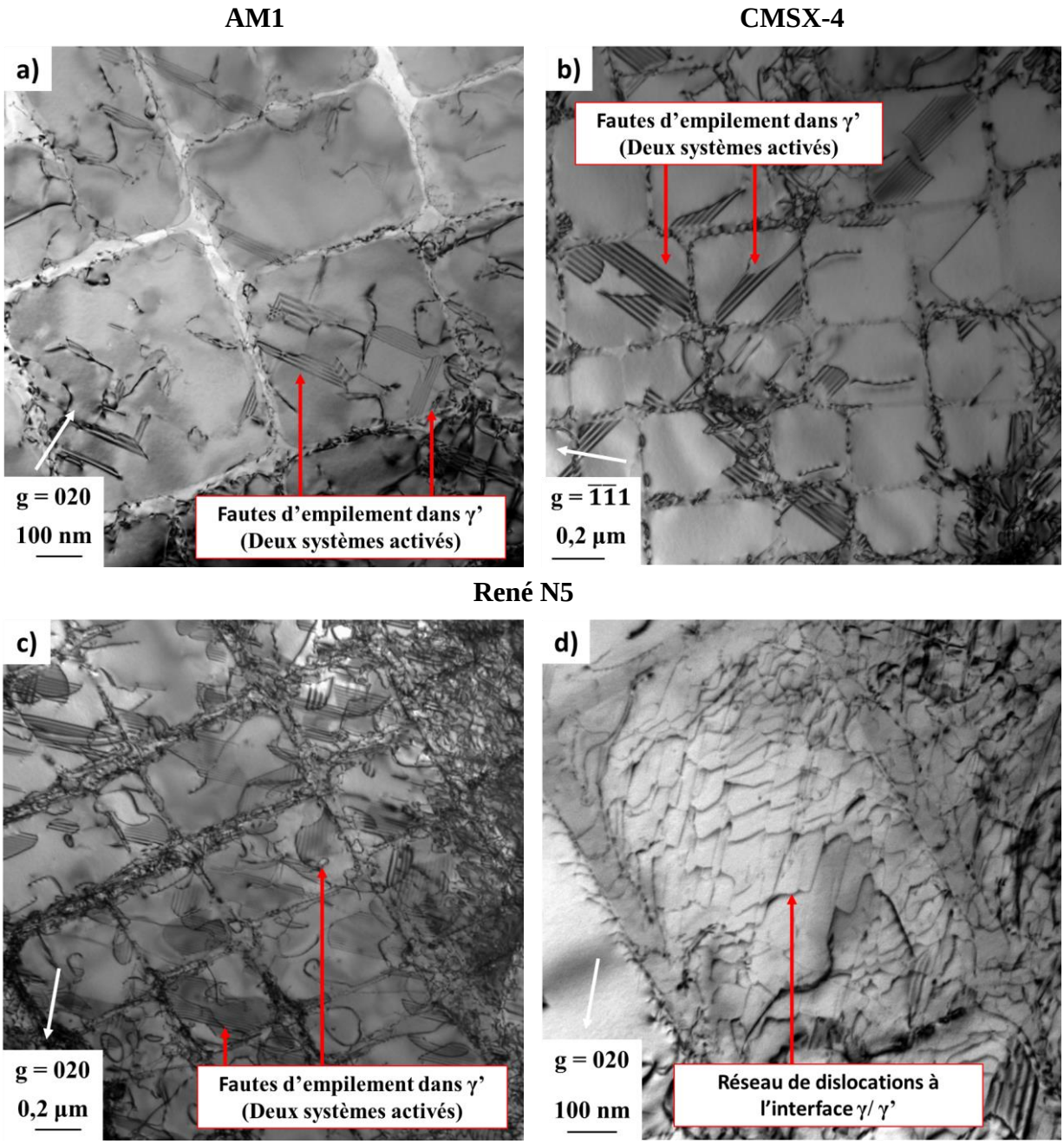


Figure 5.20 – Clichés MET en champs clairs pour les différents alliages révélant : (a), (b) et (c) des fautes d'empilement suivant différents systèmes de glissement dans l'AM1, le CMSX-4 et le René N5 respectivement ; (d) des dislocations à l'interface entre γ et γ' sur du René N5

2. Etude de la sensibilité à la désorientation primaire – cas du CMSX-4 Plus

L'effet de la désorientation primaire et de la désorientation secondaire par rapport à l'axe [001] du monocristal est bien connu de la littérature pour les superalliages base Ni monocristallins [1], [13]. Cependant, au vu du faciès de rupture différent du CMSX-4 Plus par rapport aux autres alliages, les essais de fluage pour ces conditions ont été multipliés. Une très forte dispersion du temps à la rupture a alors été observée (voir la Figure 5.21 et le Tableau 5.4). Dans notre étude, seule la désorientation primaire du monocristal par la méthode de Laue

a pu être obtenue. Bien entendu, la désorientation secondaire a, elle aussi, un effet considérable pour ces conditions de fluage. Cependant des corrélations à partir de la désorientation primaire uniquement peuvent être effectuées dans un premier temps. La Figure 5.21 (a) présente deux courbes de fluage pour deux désorientations primaires différentes. Un écart de 4,0° sur la désorientation primaire engendre une perte de plus de 200 heures de temps à la rupture sur l'éprouvette la plus désorientée. De même, on peut remarquer une augmentation de plus de 20 % de la déformation à rupture sur l'éprouvette la plus désorientée. En analysant la courbe dérivée de la courbe de fluage (Figure 5.21 (b)) on peut aisément se rendre compte que la vitesse de déformation des stades de fluage primaire et secondaire, est environ 10 fois plus élevée dans le cas d'une désorientation primaire plus importante. De même, l'amplitude de déformation du stade de fluage primaire est plus de deux fois supérieure : 6 % de déformation pour l'essai avec une désorientation primaire de 2° contre environ 13 % pour la désorientation de 6,0°. Il est important de signaler qu'aucune différence entre les faciès de rupture n'est notable. Toutes les éprouvettes de CMSX-4 Plus testées présentent une rupture lisse par clivage sur un unique plan {111}.

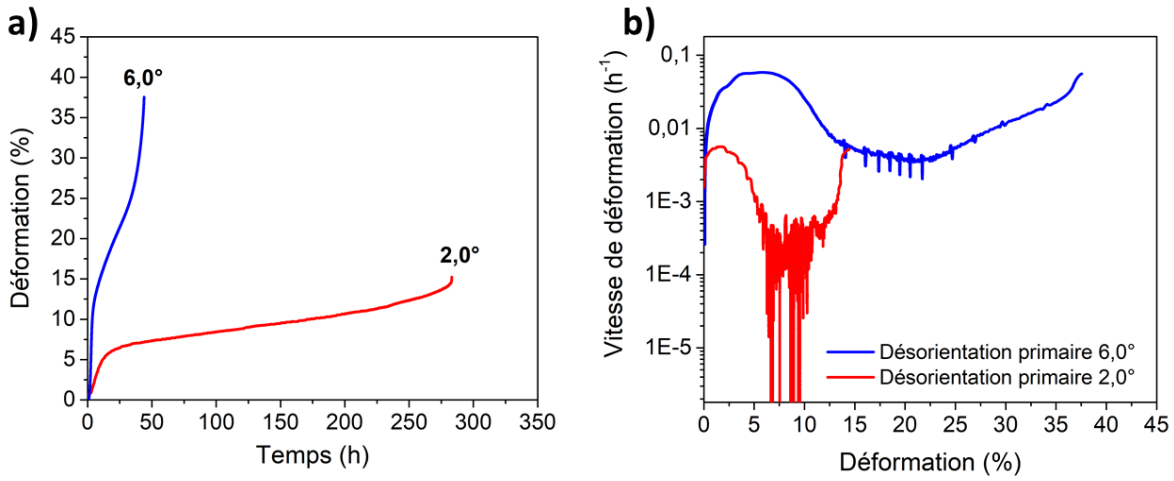


Figure 5.21 – Courbes de fluage du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa pour deux désorientations primaires du monocristal par rapport à l'axe [001] différentes : (a) courbe temps en fonction de la déformation ; (b) courbe de la vitesse de déformation en fonction de la déformation

Tableau 5.4 – Données extraites des essais de fluage, obtenues pour deux désorientations primaires différentes sur du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa

Désorientation (°)	2,0	6,0
Temps à la rupture (h)	283	42
Déformation à rupture (%)	15	38
Vitesse de déformation Stade de fluage primaire (h^{-1})	$5{,}5.10^{-3}$	$5{,}9.10^{-2}$
Vitesse de déformation Stade de fluage secondaire (h^{-1})	$2{,}8.10^{-4}$	$3{,}5.10^{-3}$
Taux de déformation Fin de fluage primaire (%)	6	12

Suite cette constatation, les essais de fluage sur le CMSX-4 Plus ont été multipliés afin de visualiser l'effet de la désorientation primaire sur la durée de vie de cet alliage mais aussi afin

de déterminer si d'autres paramètres d'essai (effet de la vitesse de mise en charge) ou des paramètres liés à la microstructure de l'alliage (présence de précipités γ' tertiaire, homogénéité chimique, pré-déformation…) peuvent influencer le temps à la rupture. Le but de cette partie est donc de se rendre compte de la sensibilité face à la désorientation primaire du CMSX-4 Plus et de pouvoir corréler cette sensibilité avec le mécanisme de déformation analysé précédemment.

2.1. Effet de la vitesse de chargement

Afin de s'assurer que seul l'effet de la désorientation (primaire et/ou secondaire) joue un rôle dans ces écarts de temps à la rupture, des essais à plusieurs vitesses de chargement ont été effectués. Comme décrit dans le chapitre 2, la mise en charge classique s'effectue à l'aide d'un vérin hydraulique qui assure une mise en charge progressive mais tout de même rapide : au cours de la descente du vérin, la vitesse de déformation élastique des lignes et de l'éprouvette est de l'ordre de 0,5 $\%.s^{-1}$ (voir Figure 5.22). Lorsque les poids sont ajoutés progressivement, la vitesse de mise en charge est plus lente : la vitesse de déformation élastique est alors autour de 0,04 $\%.s^{-1}$.

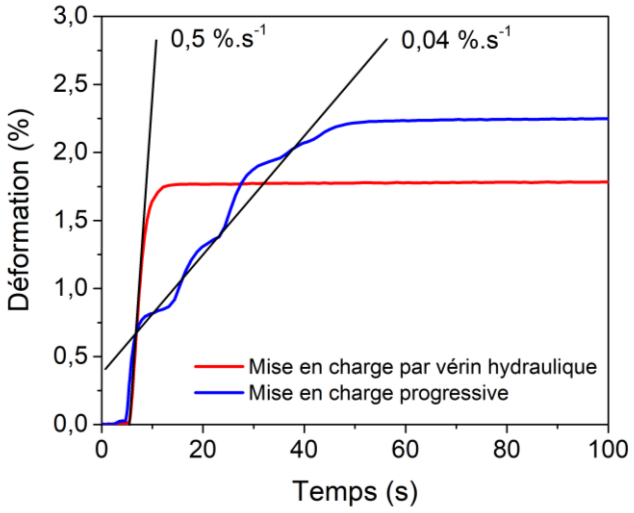


Figure 5.22 – Courbe de mise en charge pour deux vitesses de chargement différentes aux premiers instants de l'essai de fluage (760 °C / 800 MPa) sur du CMSX-4 Plus

La Figure 5.23 présente les courbes de fluage de deux éprouvettes de fluage de même désorientation primaire : 6°. Ces deux éprouvettes proviennent d'un même barreau monocristallin. On peut se rendre compte que le comportement de ces deux éprouvettes est similaire avec une différence de temps à la rupture que d'une dizaine d'heures. A partir de ces données, on peut écarter des résultats un effet de la vitesse de chargement sur les propriétés en fluage pour ces conditions.

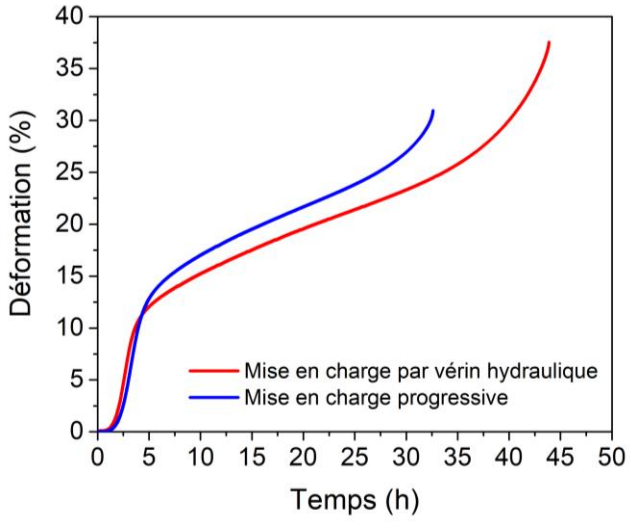


Figure 5.23 – Courbes de fluage à rupture (760 °C / 800 MPa) pour deux éprouvettes de même désorientation primaire (6,0°) de CMSX-4 Plus mise en charge avec des vitesses différentes

Tableau 5.5 – Données extraites des essais de fluage, obtenues pour une désorientation primaire égale et des vitesses de mise en charge différentes sur du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa

Désorientation (°)	6,0	6,0
Vitesse de chargement	Classique (vérin hydraulique)	Progressive
Durée de vie (h)	42	33
Déformation à rupture (%)	38	31
Taux de déformation Fin de fluage primaire (%)	12	12

2.2. Effet de la désorientation primaire

Afin de mieux appréhender la sensibilité du CMSX-4 Plus face à la désorientation primaire du monocristal, de multiples essais ont été réalisés pour différentes désorientations primaires (voir la Figure 5.24, le Tableau 5.6 et le Tableau 5.7). Ces essais ont été réalisés au Centre des Matériaux ou sont des essais réalisés par Safran, pour lesquels seules les informations à rupture sont communiquées (temps à la rupture et déformation à rupture). Ces essais sont incorporés à la Figure 5.24 sous la forme de points de couleur.
De plus, l'état de traitement thermique et le fondeur ne sont pas identiques pour toutes les éprouvettes testées. On retrouve notamment le CMSX-4 Plus dans son état de traitement thermique optimisée (voir chapitre 4), ou de traitement thermique initial (voir chapitre 3) à partir de barreaux provenant de la fonderie PCC ou de celle de Gennevilliers. Pour plus de détails concernant l'homogénéité chimique, l'état microstructurale et autres différences, le lecteur pourra se reporter au chapitre 4. Pour des raisons de visibilité de la figure, l'état de traitement thermique et le fondeur ne sont indiqués que dans le Tableau 5.6 qui récapitule toutes les données correspondant aux essais de fluage réalisés.

On peut aussi remarquer, grâce à la Figure 5.24 (b), que le temps d'incubation, c'est-à-dire le démarrage de la déformation s'effectue approximativement au même moment pour tous les

essais. Rae et al. indiquent que ce temps d'incubation dépend de la composition chimique de l'alliage et de la finesse de la microstructure γ/γ'. Dans notre cas, la composition chimique de toutes les éprouvettes testées est identique, et bien que les microstructures γ/γ' soient différentes (puisque qu'elles résultent de traitements thermiques différents) cela n'a pas provoqué de différence entre les temps d'incubation.

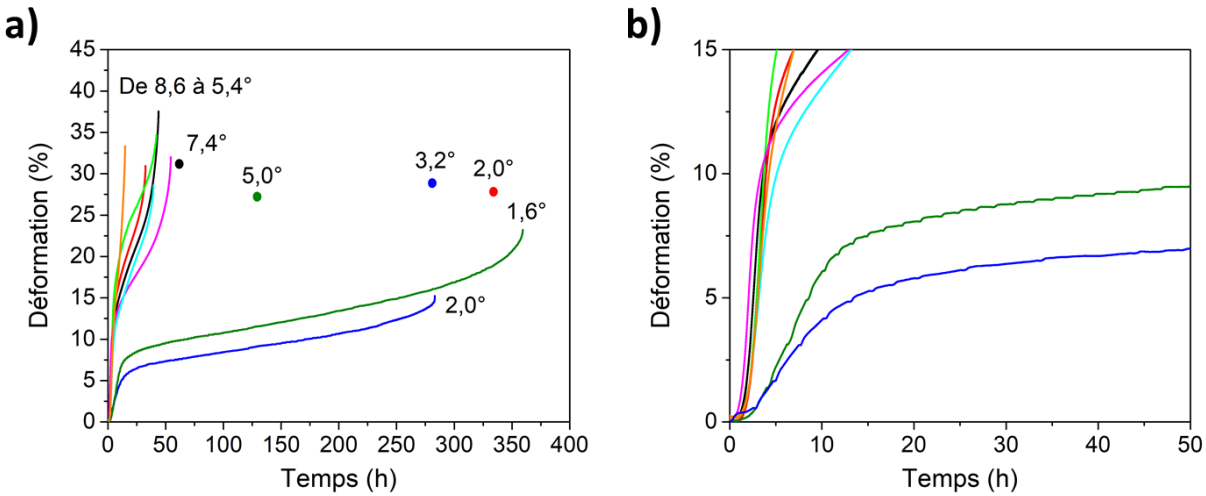


Figure 5.24 – Essais de fluage à 760 °C / 800 MPa pour différentes désorientation primaires du monocristal (valeurs indiquées au-dessus des courbes) sur du CMSX-4 Plus : (a) courbes intégrales ; (b) zoom entre 0 et 50 heures

Tableau 5.6 - Valeurs extraites des essais de fluage, obtenues pour différentes désorientations primaires sur du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa. Les différents états de traitement thermique et les différents fondeurs sont décrits dans le chapitre 4

Désorientation primaire (°)	Courbe	Fondeur	Etat de traitement thermique	Temps à la rupture (h)	Déformation à rupture (%)	Déformation en fin stade primaire (%)
1,6	Vert	B	Brevet	359	23	7
2,0	Bleu marine	A	Optimisé	283	15	6
2,0	Point rouge	B	Brevet	334	27	/
3,2	Point bleu	B	Brevet	281	28	/
5,0	Point vert	B	Brevet	130	27	/
5,4	Violet	A	Optimisé	54	32	13
6,0	Noir	A	Optimisé	42	38	12
6,0	Rouge	A	Optimisé	33	31	13
6,0	Turquoise	A	Optimisé	39	29	11
6,8	Vert fluo	A	Initial	42	34	15
7,4	Point noir	B	Brevet	61	31	/
8,6	Orange	A	Optimisé	14	33	18

Tableau 5.7 – Vitesses de déformation au cours des stades de fluage primaire et secondaire extraites des différents essais de fluage à 760 °C / 800 MPa pour différentes désorientations primaires d'éprouvettes de CMSX-4 Plus

Désorientation primaire (°)	Déformation en fin de stade primaire (%)	Vitesse de déformation maximale (h-1)	Vitesse de déformation minimale (h-1)
1,6	7	$5{,}3.10^{-3}$	$1{,}6.10^{-4}$
2,0	6	$5{,}5.10^{-3}$	$2{,}8.10^{-4}$
5,4	13	$6{,}3.10^{-2}$	$2{,}2.10^{-3}$
6,0	12	$5{,}9.10^{-2}$	$3{,}5.10^{-3}$
6,0	13	$5{,}8.10^{-2}$	$4{,}1.10^{-3}$
6,0	11	$3{,}8.10^{-2}$	$3{,}9.10^{-3}$
6,8	15	$9{,}2.10^{-2}$	$8{,}7.10^{-3}$
8,6	18	$5{,}2.10^{-1}$	$1{,}6.10^{-2}$

Ces différents essais, permettent de se rendre compte de la forte sensibilité à la désorientation primaire du monocristal du CMSX-4 Plus en fluage à basse température et forte contrainte. Sur une gamme de désorientation primaire allant de 1,6 à 8,6°, le temps à la rupture varie respectivement de 359 à 10 heures. De plus, on peut remarquer que, plus la désorientation est faible plus la déformation au cours du stade de fluage primaire est faible tout comme la déformation à rupture (Tableau 5.6 et Figure 5.25 (a)).
On peut aussi remarquer que plus la désorientation primaire est importante plus les vitesses de déformation au cours des stades de fluage primaire et secondaire le sont (Tableau 5.7 et Figure 5.25 (b)).
Il est important de signaler qu'une désorientation inférieure à 10° reste acceptable et rentre dans les critères industriels utilisés à l'heure actuelle, ce qui prouve la nécessité de revoir ce critère pour cet alliage.

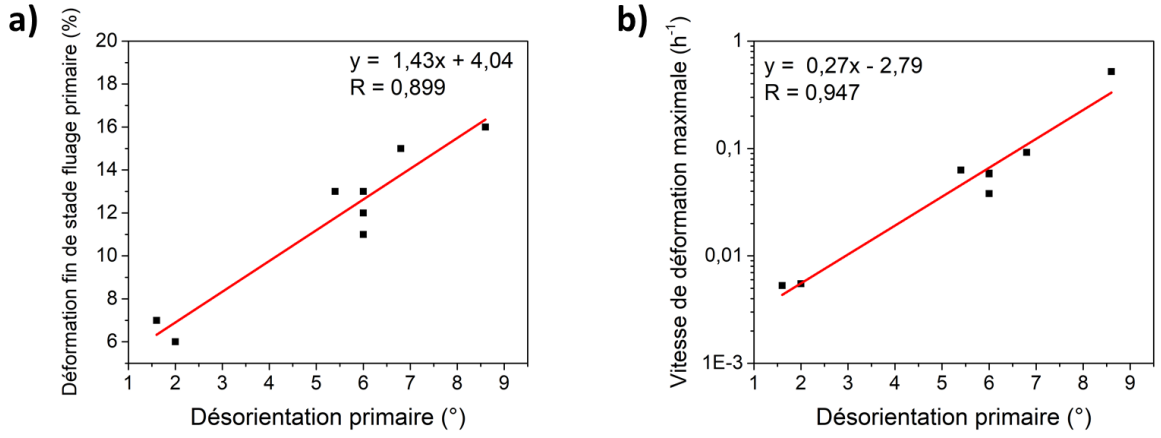


Figure 5.25 – Corrélation par un ajustement linéaire en fonction de la désorientation primaire du monocristal par rapport à l'axe [001] pour (a) la déformation en fin de fluage primaire ; (b) la vitesse de déformation maximale au cours du stade de fluage primaire

Ces dernières remarques ont déjà couramment été formulées : Matan et al., en particulier, ont étudié cet effet sur du CMSX-4 à 750 °C et 750 MPa [1]. Plus la désorientation par rapport à l'axe [001] est importante plus la déformation au cours du stade primaire, la déformation totale et les vitesses de déformation sont élevées (Figure 5.26).

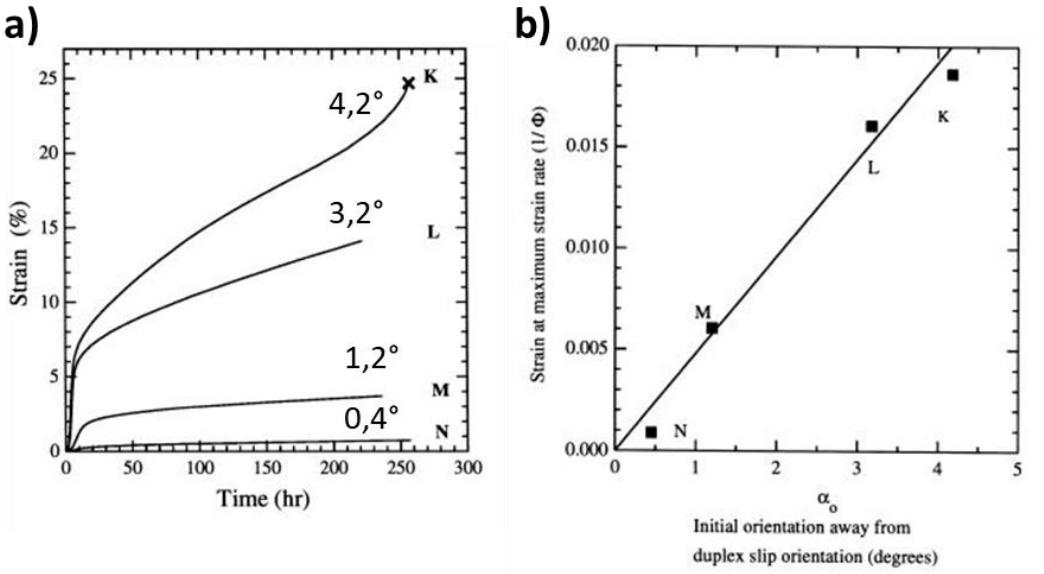


Figure 5.26 – (a) Courbes de fluage du CMSX-4 testé à 750 °C / 750 MPa pour différentes valeurs de désorientation primaire par rapport à l'axe [001] ; (b) courbe désorientation primaire du monocristal en fonction du taux de déformation au point où la vitesse de déformation est la plus élevée [1]

Ces multiples essais ont permis de mettre en lumière la forte sensibilité du CMSX-4 Plus vis-à-vis de la désorientation primaire du monocristal. Cependant, comme le présente le Tableau 5.6, plusieurs essais ont été réalisés des fondeurs, des états de traitement thermique, des taux d'homogénéité chimique globale et des microstructures γ/γ' différents.
Quatre éprouvettes aux caractéristiques microstructurales différentes ont donné des résultats en fluage identiques :

- etat optimisé, coulée fondeur A (cf chapitre 4) ;
- etat initial, coulée fondeur A (cf chapitre 3) ;
- etat fondeur B avec traitements thermiques suivant le brevet du CMSX-4 Plus réalisés dans les fours du Centre des Matériaux (cf chapitre 4) ;
- etat fondeur B avec traitements thermiques réalisés suivant le brevet du CMSX-4 dans les fours industriels de Safran.

On peut donc conclure que pour toutes les microstructures testées, ni l'homogénéité de la microstructure γ/γ' entre les dendrites et espaces interdendritiques, ni l'homogénéité chimique (différence de coefficient de partition entre les dendrites et espaces interdendritiques), ni les différents taux de singularités métallurgiques (pores et agrégat eutectiques) n'ont modifié le comportement en fluage de l'alliage. La désorientation primaire prime donc sur ces paramètres et contrôle le comportement de l'alliage vis-à-vis du fluage à cette température et contrainte.

Comme cela a déjà été cité plusieurs fois, les monocristaux présentent une forte anisotropie, c'est-à-dire des variations de leurs propriétés physiques en fonction de l'axe de sollicitation. Dans notre cas, pour une sollicitation suivant la direction de croissance du monocristal [001], la déformation a lieu par cisaillement suivant les plans et directions denses de la structure cubique à faces centrées, soit les systèmes <110> {111}. Le mécanisme de cisaillement des précipités γ' amène à considérer que les cisaillements se produisent globalement dans les directions <112>. Il faut donc prendre en considération des systèmes de glissement <112> {111} dans la structure CFC [14]. Une contrainte de cisaillement peut alors être définie pour chaque système de glissement. Elle correspond à la contrainte nominale par le produit des

cosinus des angles de l'axe de sollicitation avec la normal au plan et de l'axe de sollicitation avec la direction de glissement. Ce produit déjà mentionné est le facteur de Schmid et passe par un maximum de 0,5. En fonction des désorientations primaire par rapport à l'axe de croissance du monocristal, ce facteur de Schmid est modifié et permet de se rendre compte des systèmes de glissement activables. Pour un monocristal parfaitement orienté dans une direction [001], huit systèmes de glissement peuvent être activés pour les systèmes type <110> {111} (Tableau 5.8) et quatre autres pour les systèmes type <112> {111} (Tableau 5.9) (on considère que les systèmes avec un faible facteur de Schmid ne peuvent pas être activés bien que ce facteur ne soit pas nul).

Tableau 5.8 – Valeurs du facteur de Schmid pour le système de glissement <110> {111} en fonction de la désorientation primaire (d_p) du monocristal. Les valeurs en gras sont les maxima obtenus

Plan de Glissement			Direction de cisaillement			Facteur de Schmid	
						$d_p = 0°$	$d_p = 10°$
1	1	1	-1	0	1	**0,408**	0,384
1	1	1	0	-1	1	**0,408**	0,326
1	1	1	-1	1	0	0,000	0,058
1	-1	1	-1	0	1	**0,408**	0,384
1	-1	1	0	1	1	**0,408**	0,326
1	-1	1	1	1	0	0,000	0,058
-1	1	1	0	-1	1	**0,408**	**0,466**
-1	1	1	1	1	0	0,000	0,082
-1	1	1	1	0	1	**0,408**	0,384
1	1	-1	-1	1	0	0,000	0,082
1	1	-1	1	0	1	**0,408**	0,384
1	1	-1	0	1	1	**0,408**	**0,466**

Tableau 5.9 - Tableau 5.10 – Valeurs du facteur de Schmid pour le système de glissement <112> {111} en fonction de la désorientation primaire (d_p) du monocristal. Les valeurs en gras sont les maxima obtenus

Plan de Glissement			Direction de cisaillement			Facteur de Schmid	
						$d_p = 0°$	$d_p = 10°$
1	1	1	-1	-1	2	**0,471**	0,410
1	-1	1	1	2	1	0,236	0,155
1	-1	1	-1	1	2	**0,471**	0,410
-1	1	1	2	1	1	0,236	0,174
-1	1	1	1	-1	2	**0,471**	**0,490**
1	1	1	1	-2	1	0,236	0,155
1	1	1	-2	1	1	0,236	0,255
1	-1	1	-2	-1	1	0,236	0,255
-1	1	1	-1	-2	1	0,236	0,316
1	1	-1	1	-2	-1	0,236	0,316
1	1	-1	-2	1	-1	0,236	0,174
1	1	-1	-1	-1	-2	**0,471**	**0,490**

Cependant, avec la désorientation primaire des éprouvettes testées, des systèmes de glissement sont privilégiés et dépendent de la valeur du facteur de Schmid.
Les mesures de désorientation réalisées par la méthode de Laue nous ont uniquement renseignées sur la valeur de désorientation primaire. Ces désorientations ont été reportées sur la Figure 5.27 (zone hachurée sur le triangle standard) sans pouvoir placer de point précisément dû à l'absence de la valeur de désorientation secondaire. Pour rappel, les désorientations primaires des éprouvettes sont comprises entre 1 et 10° approximativement.

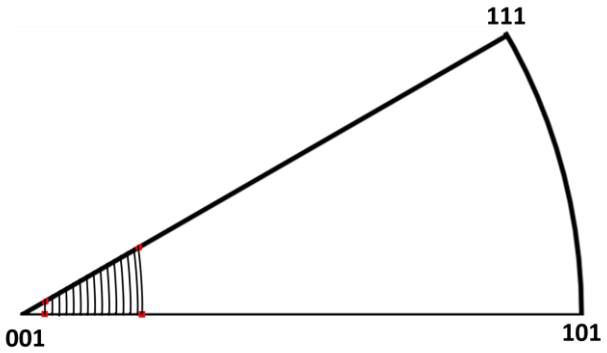


Figure 5.27 – Représentation dans le triangle standard de l'orientation cristalline des éprouvettes de fluage de CMSX-4 Plus testées. La zone hachurée correspond aux désorientations testées à partir de la désorientation primaire mesurée

Les calculs du facteur de Schmid pour ces désorientations primaires ont été effectués. Le Tableau 5.8 et le Tableau 5.9 regroupent les différentes valeurs du facteur de Schmid pour une désorientation primaire de 10° pour les systèmes de glissement <110> {111} et <112> {111}. On se rend alors compte que des systèmes sont privilégiés par rapport à d'autres, ce qui ne se produit pas dans le cas d'une désorientation primaire nulle (valeurs en gras dans le Tableau 5.8 et dans le Tableau 5.9).
Le nombre de systèmes de glissement activés est limité par la désorientation et cela est cohérent avec les observations réalisées précédemment sur le CMSX-4 Plus pour l'analyse de la microstructure de dislocation qui montre qu'un système de glissement prédominant a fonctionné.

En reprenant le mécanisme de déformation proposée par Rae et al., détaillé précédemment et qu'on l'applique au cas du CMSX-4 Plus combinés aux essais qui ont été réalisés, on peut comprendre comment cet alliage est si sensible à la désorientation primaire [5]. Lors du fluage primaire de nombreuses dislocations vont s'accumuler aux interfaces entre la phase γ et γ' jusqu'à la formation de rubans de dislocations capables de cisailler les précipités γ' sur de grandes distances. Pour améliorer la tenue en fluage à cette température, deux paramètres sont possibles : empêcher la nucléation de rubans de dislocations et/ou limiter leur avancée. Pour cela plusieurs solutions ont été proposées afin de retarder et limiter l'amplitude du fluage primaire qui aura un impact sur le stade de fluage secondaire puis sur la durée de vie à rupture. La première consiste à augmenter la fraction volumique de phase γ' afin de réduire la taille des couloirs de la phase γ (en adaptant le traitement thermique, en particulier la vitesse de refroidissement après la remise en solution) et ainsi atteindre une densité de dislocations suffisante pour bloquer les rubans de dislocations plus rapidement afin de passer en stade de fluage secondaire. Cependant, une augmentation de la taille des précipités γ', pour une fraction volumique constante, engendre l'augmentation de la largeur des couloirs de matrice et pourrait augmenter la vitesse de déformation lors du stade de fluage secondaire.
La deuxième solution consiste à combiner des couloirs de phase γ étroits ainsi qu'une forte énergie de faute d'empilement [15]. Cependant, l'augmentation de l'énergie de faute d'empilement contribue à accélérer le mouvement du ruban de dislocations une fois formé. Un compromis en termes de taille de précipités γ' et de composition chimique afin d'adapter l'énergie de faute d'empilement est nécessaire. Pour rappel, les éléments tels que le Co, le Re et le Ru contribuent grandement à la diminution de cette énergie [16], [17].

A partir de ces conclusions, on peut se rendre compte du problème du CMSX-4 Plus pour ces conditions de fluage. Suite à un refroidissement à l'air après le traitement de remise en solution, la taille des précipités γ' pour cet alliage est relativement importante : de l'ordre de 0,45 µm jusqu'à 0,60 µm en fonction de l'homogénéité de la microstructure et du traitement thermique appliqué, ce qui pourrait être un avantage pour la résistance au cisaillement de ces précipités. Cependant, les couloirs de la phase γ qui sont relativement larges, entre 50 et 70 nm. Enfin, le CMSX-4 Plus possède la teneur en (Co + Re) la plus élevée des quatre alliages testés :

- 6,9 pour l'AM1 ;
- 8,9 pour le René N5 ;
- 10,8 pour le CMSX-4 ;
- 11,3 pour le CMSX-4 Plus.

On peut donc conclure que le CMSX-4 Plus n'est pas optimisé pour développer de bonnes propriétés mécaniques en fluage pour ces conditions. Au vu de la taille des couloirs de phase γ, la déformation va rapidement se produire dans la phase γ, la période d'incubation étant très

courte voire inexistante. La densité de dislocations dans la phase γ va rapidement augmenter jusqu'à la création des rubans de dislocations. Ces rubans vont pouvoir cisailler la phase γ et la phase γ'. Cependant, à partir d'une légère désorientation du monocristal, un seul système de glissement va être favorisé et va pouvoir fonctionner sans difficulté au vu de la faible énergie de faute d'empilement causée par la présence importante de cobalt et de rhénium. Cela a pour conséquence de créer une forte déformation car aucun autre système de glissement ne va suffisamment être activé pour limiter ou arrêter la multiplication du premier (Figure 5.17). Lorsque la densité de dislocations dans la phase γ est suffisante, la transition en fluage secondaire intervient (Figure 5.18). Le mécanisme est identique mais le cisaillement des précipités γ' est limité par un réseau de dislocations qui s'est formé au cours du stade de fluage primaire. Cependant, la très grande vitesse de déformation lors du stade primaire, pour une désorientation du monocristal élevée, ne conduit pas à un réseau de dislocations dense capable de bloquer efficacement le cisaillement des précipités γ' (Figure 5.19). On assiste alors à une vitesse de déformation au cours du stade secondaire encore très rapide jusqu'à une rupture précoce. La rupture est alors occasionnée suivant le même système de glissement qui a fonctionné dès le début jusqu'à la fin de l'essai (la déformation est concentrée dans un étroite bande de glissement). Cela explique alors le faciès de rupture lisse de toutes les éprouvettes suivant un plan de type {111}.

Le CMSX-4 Plus a donc une très faible tolérance à la désorientation primaire du monocristal. Dès qu'un système de glissement est privilégié, peu d'éléments peuvent empêcher le mouvement des dislocations dans ce même système. La largeur des couloirs γ et la composition chimique de cet alliage ne contribuent pas aux interactions entre dislocations pour limiter la propagation de celles-ci.

Pour une application industrielle de cet alliage et au vu de l'importance de ces conditions de fluage sur le pied d'aube de turbine, des critères beaucoup plus strictes de désorientation devront être employés afin de limiter ce phénomène.

2.3. Effet d'une pré-déformation

Afin de ne pas avoir à modifier les critères industriels, nous avons cherché à limiter cette sensibilité à la désorientation primaire du monocristal sur le CMSX-4 Plus : une pré-déformation à 760 °C mais sous une contrainte plus faible a donc été réalisée. Le but recherché est de créer suffisamment de dislocations dans la matrice γ sans cisailler les précipités γ'. Lors du passage à 800 MPa, les dislocations créées pourraient bloquer ou au moins limiter le fort cisaillement des précipités γ' au cours de stade fluage primaire. Cela pourrait laisser suffisamment de temps aux dislocations pour créer un réseau afin de limiter la pénétration de dislocations dans les précipités γ' au cours du stade de fluage secondaire et ainsi observer une diminution de la déformation macroscopique et de la vitesse de déformation globale pour obtenir un prolongement de la durée de vie.

Pour cela deux essais de fluage à rupture avec pré-déformation ont été réalisés. L'un avec une pré-déformation à 650 MPa pendant 24 heures (0,2 % de déformation, courbe rouge sur la Figure 5.28), l'autre avec une pré-déformation de 650 MPa pendant 48 heures (4,1 % de déformation, courbe verte sur la Figure 5.28). Les courbes de fluage sont présentées sur la Figure 5.28. Les données de fluage sont détaillées dans le Tableau 5.11.
La première constatation qui peut être faite est que, pour une désorientation primaire identique (6°), la pré-déformation de 0,2 % a permis d'augmenter d'un facteur 2 la durée de vie à rupture du CMSX-4 Plus. La pré-déformation a contribué à diminuer les vitesses de fluage primaire et secondaire environ d'un facteur 3. Comme attendu, les dislocations

introduites essentiellement dans la phase γ ont pu limiter et ralentir le cisaillement des précipités γ'. Les dislocations créées pendant la pré-déformation arriveraient à former un réseau d'interface entre les précipités et la matrice et que, malgré l'augmentation de la contrainte, ce réseau empêcherait la formation des rubans seuls capables de cisailler les précipités.
La seconde constatation concerne le deuxième essai, où la forte désorientation primaire (9,2°) a entrainé une forte déformation de l'éprouvette (4,1 %) après seulement 48 heures de pré-déformation à 650 MPa. Même sous cette faible contrainte, un fort cisaillement des précipités γ' a probablement été possible vu l'amplitude de déformation. La pré-déformation introduite n'a eu aucun effet, le temps à la rupture après le passage à 800 MPa étant inférieure à 10 heures. Les vitesses de déformation à la fois du stade primaire et du stade secondaire sont extrêmement rapides, exacerbées par la forte valeur de désorientation mais aussi probablement par la pré-déformation.

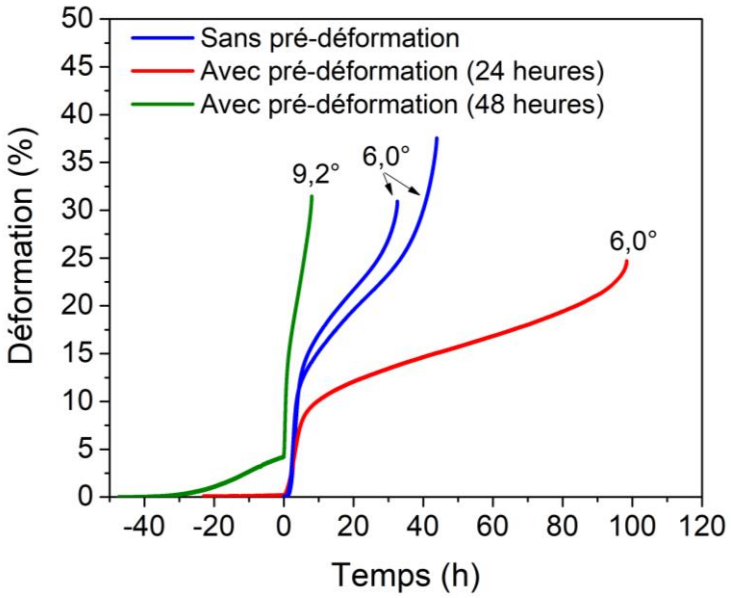


Figure 5.28 - Essais de fluage à 760 °C / 800 MPa pour différentes désorientation primaires du monocristal (valeurs indiquée au-dessus des courbes) avec ou sans pré-déformation (760 °C / 650 MPa) sur du CMSX-4 Plus

Tableau 5.11 - Données extraites des essais de fluage, obtenues pour différentes désorientations primaires avec et sans pré-déformation sur du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa

Désorientation (°)	6,0		6,0	9,2
Déformation avant fluage (%) (760 °C / 800 MPa)	/		0,2 (24 h)	4,1 (48 h)
Temps à la rupture (h)	42	33	98	7
Déformation à rupture (%)	38	31	25	27
Taux de déformation Fin de fluage primaire (%)	12	13	8	9
Vitesse de déformation maximale lors du stade primaire (h^{-1})	$5{,}9.10^{-2}$	$5{,}8.10^{-2}$	$2{,}1.10^{-2}$	$1{,}3.10^{-1}$
Vitesse de déformation minimale lors du stade secondaire (h^{-1})	$3{,}5.10^{-3}$	$4{,}1.10^{-3}$	$9{,}6.10^{-4}$	$2{,}1.10^{-2}$

L'effet d'une pré-déformation à une contrainte plus faible mérite d'être approfondi pour conclure. L'essai avec 0,2 % de pré-déformation a conduit à une augmentation du temps à la rupture d'un facteur 2 pour une désorientation de 6° mais lorsque la désorientation est trop élevée, cette pré-déformation n'améliore en rien le temps à la rupture. Des essais complémentaires, en faisant varier la pré-déformation (temps, température, contrainte, déformation), sont nécessaires pour plusieurs désorientations primaires afin de juger du bénéfice de l'effet de celle-ci. De plus, des analyses de dislocations juste après la pré-déformation seront utiles pour déterminer comment la configuration des dislocations introduites au cours de la pré-déformation arrive à limiter la déformation, à 800 MPa.

En suivant le même raisonnement, des essais de fluage avec une pré-déformation à 870 °C (température du second revenu) et 500 MPa ont été réalisés sur des éprouvettes de CMSX-4 Plus avec une désorientation par rapport à l'axe primaire de 7,9° (Figure 5.29 et Tableau 5.12). Comme pour les essais avec une pré-déformation à 760 °C et 650 MPa, une augmentation du temps à rupture est observée lorsqu'une pré-déformation est réalisée pendant 28 heures, ce qui correspond à environ 0,2 % de déformation (courbe rouge sur la Figure 5.29). En revanche, lorsque la pré-déformation augmente (0,3 % pour 72 heures de fluage à 870 °C et 500 MPa, courbe verte sur la Figure 5.29), le temps à rupture est drastiquement diminué : il n'y a pas d'effet positif de cette pré-déformation de 0,3% et la combinaison entre cette pré-déformation et l'importante désorientation primaire du monocristal (7,9°) s'avère très néfaste. Les mêmes conclusions que pour la pré-déformation à 760 °C peuvent être faites. Une faible pré-déformation (pendant 28 heures) a engendré une augmentation du temps à rupture d'un facteur 3 par rapport à celui d'une éprouvette sans pré-déformation avec une désorientation par rapport à l'axe primaire de 6,0°. Là encore, des analyses complémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre l'effet de cette pré-déformation réalisée à plus haute température.

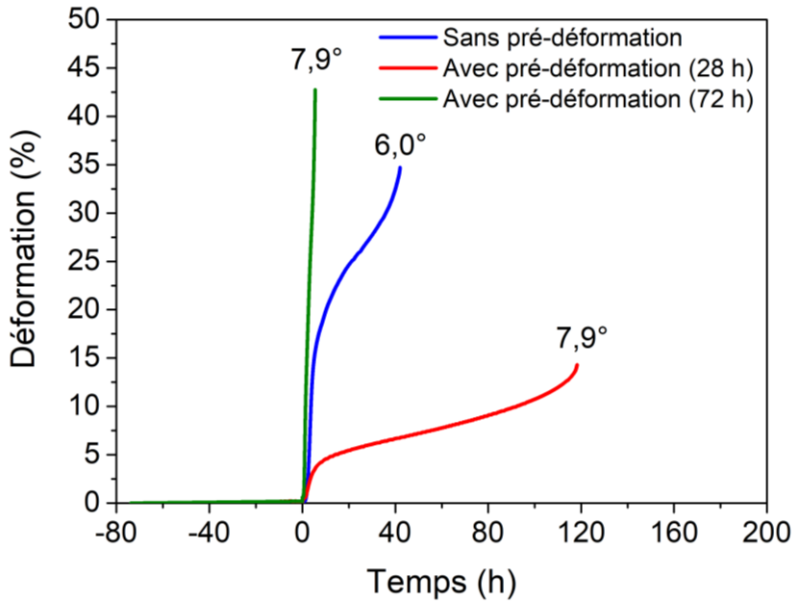


Figure 5.29 - Essais de fluage à 760 °C / 800 MPa avec ou sans pré-déformation pour différentes désorientations primaires du monocristal (valeurs indiquée au-dessus des courbes) (870 °C / 500 MPa) sur du CMSX-4 Plus

Tableau 5.12 - Résultats des essais de fluage avec et sans pré-déformation pour différentes désorientations primaires sur du CMSX-4 Plus à 870 °C / 500 MPa

Désorientation (°)	6,0		7,9	7,9
Déformation avant fluage (%) (870 °C / 500 MPa)	/		0,2 (28 h)	0,3 (72 h)
Temps à la rupture (h)	42	33	118	5
Déformation à rupture (%)	38	31	14	43
Taux de déformation Fin de fluage primaire (%)	12	13	6	16
Vitesse de déformation maximale lors du stade primaire (h^{-1})	$5{,}9.10^{-2}$	$5{,}8.10^{-2}$	$2{,}3.10^{-2}$	0,6
Vitesse de déformation minimale lors du stade secondaire (h^{-1})	$3{,}5.10^{-3}$	$4{,}1.10^{-3}$	$4{,}4.10^{-4}$	0,1

2.4. Effet des précipités γ' tertiaires sur le CMSX-4 Plus

Afin de déterminer si la présence de ces précipités γ' tertiaires est néfaste ou au contraire bénéfique pour la tenue en fluage à basse température et forte contrainte, des modifications du second revenu ont été entreprises.

Comme cela a été vu dans le chapitre précédent, le CMSX-4 Plus présente encore, après un traitement thermique complet (remise en solution, R1 et R2), des précipités γ' tertiaires dans les couloirs de phase γ (Figure 5.30 (a)). Une des hypothèses avancées est de considérer ces précipités nanométriques comme l'une des causes de la perte des propriétés en fluage de cet alliage pour ces conditions. Afin de s'en assurer, un revenu R2, à 870 °C a été prolongé jusqu'à 200 heures au lieu de 20 heures pour le traitement thermique standard (soit 180 heures à la température du R2 en plus du traitement standard). Afin de conserver un traitement thermique similaire, seul le second revenu a été modifié afin de favoriser le murissement de ces petits précipités.

La Figure 5.30 (b) présente la microstructure γ/γ' obtenue. Comme attendu, aucun précipité γ' tertiaires n'est visible (à la résolution accessible en MEB). Un essai de fluage à 760 °C et 800 MPa a donc été réalisé et est présenté sur la Figure 5.31. Le Tableau 5.13 regroupe les données extraites des essais de fluage.

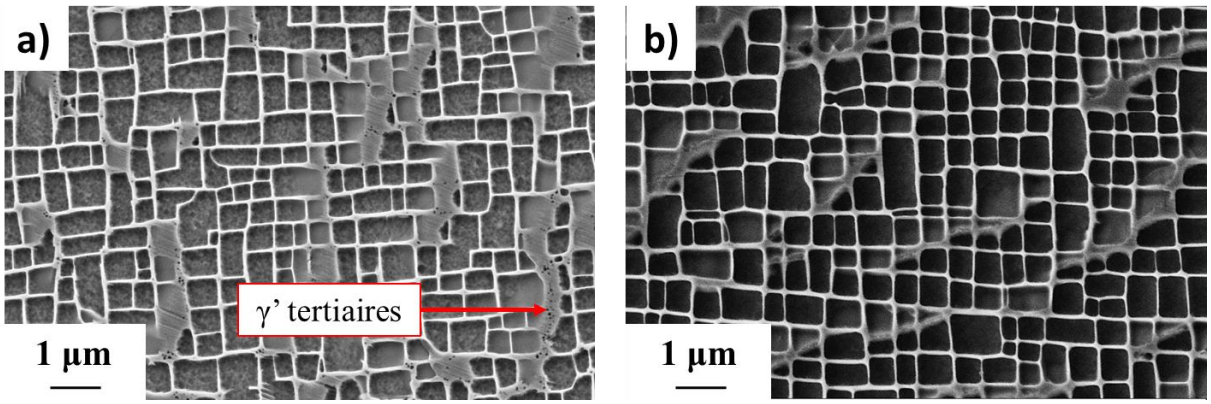


Figure 5.30 – Microstructures γ/γ' (coupe perpendiculaire à l'axe [001]) du CMSX-4 Plus dans un (a) état de traitement thermique optimisé avec la présence de précipités γ' tertiaires ; (b) état de traitement thermique optimisé avec un second revenu prolongé à 200 heures sans précipités γ' tertiaires

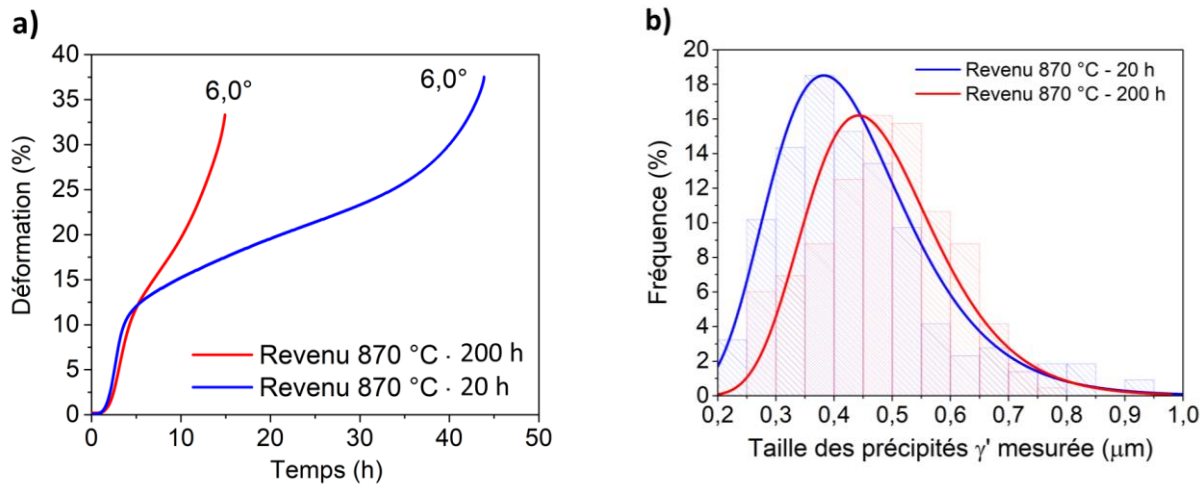


Figure 5.31 – (a) Essais de fluage à 760 °C / 800 MPa pour une désorientation primaire égale du monocristal sur du CMSX-4 Plus ayant subi deux traitements thermiques différents (revenu R2 allongé) ; (b) Distribution de la taille des précipités γ' dans un cœur de dendrite en fonction de la durée du revenu R2

Tableau 5.13 - Résultats des essais de fluage, obtenues pour une désorientation primaire identique et un traitement de revenu R2 différent sur du CMSX-4 Plus à 760 °C / 800 MPa

Désorientation (°)	6,0	6,0
Traitement thermique	Optimisé	Optimisé + R2 (180 h)
Temps à la rupture (h)	42	16
Déformation à rupture (%)	38	34
Taux de déformation Fin de fluage primaire (%)	12	13
Vitesse de déformation maximale au cours du stade primaire (h^{-1})	$5{,}9.10^{-2}$	$5{,}3.10^{-1}$
Vitesse de déformation minimale au cours du stade secondaire (h^{-1})	$3{,}5.10^{-3}$	$1{,}5.10^{-1}$
Taille moyenne des précipités γ' (µm)	0,45 ± 0,07	0,47 ± 0,10

Dans la littérature, les effets de la précipitation de γ' tertiaires sur les propriétés en fluage restent controversés [18], [19]. D'après Kakehi et al., la présence de ces précipités γ' tertiaires permettrait de diminuer l'espacement surface à surface entre la phase γ et la phase γ', et multiplierait les systèmes de glissement réduisant alors la vitesse de déformation au cours du stade secondaire ce qui augmenterait le temps à la rupture. A l'inverse, la présence de ces précipités tertiaires pourrait favoriser une configuration propice au cisaillement des plus gros précipités, au développement des rubans de dislocations et diminuer le temps d'incubation et augmenter la vitesse de déformation pendant le fluage primaire. De plus, ils pourraient limiter et/ou retarder la mise en place d'un réseau de dislocations aux interfaces entre γ et γ'. Pour ces deux raisons, le fait de supprimer les précipités γ' tertiaires pourrait conduire à l'augmentation des vitesses de déformation en stade primaire et secondaire.

On constate que la suppression des précipités γ' tertiaires n'a pas entrainé une augmentation du temps à la rupture. A l'inverse ce temps à la rupture a diminué et les vitesses de

déformation ont augmenté. On peut donc supposer que la présence des précipités γ' tertiaires n'est pas bénéfique.
En voulant supprimer les précipités γ' tertiaires, l'augmentation du temps de revenu R2 a probablement contribué à un détensionnement de l'alliage plus effectif que pendant un R2 limité à 20 heures, réduisant ainsi les contraintes internes et, éventuellement, certains obstacles au mouvement des dislocations. De plus, ce long revenu a favorisé l'augmentation de la taille des précipités γ' de quelques nanomètres. Cette augmentation, certes minime, est vérifiée en mesurant la taille moyenne des précipités γ' dans les dendrites et les espaces interdendritiques. Un histogramme de la distribution de la taille des précipités γ' dans un cœur de dendrite en fonction de la durée du revenu R2 est présenté sur la Figure 5.31 (b). Cette augmentation de la taille des précipités a conduit à l'augmentation de la taille des couloirs de la matrice (car la fraction volumique de précipité reste inchangée).
La relaxation des contraintes et la légère augmentation de la taille des précipités γ' (et des couloirs de matrice) a peut-être contribué à la diminution des propriétés mécaniques au vu de l'effet de la taille des précipités et de la taille des couloirs de matrice sur le mécanisme de déformation. D'autres essais avec un temps de revenu inférieur, de manière à supprimer les précipités γ' sans modifier la taille des précipités γ' secondaires, seraient nécessaires pour conclure sur l'effet de cette précipitation tertiaire.

3. Effet couplé de la désorientation et de la taille des précipités γ'

La taille des précipités γ' (et la taille des couloirs de la matrice), la désorientation du monocristal et la chimie de l'alliage sont, comme nous l'avons présenté précédemment, les paramètres essentiels aux bonnes propriétés mécaniques en fluage à basse température et forte contrainte [18].
Nous avons vu précédemment que la chimie de l'alliage modifie les mécanismes de déformation en fluage et créé une sensibilité accrue à la désorientation primaire du monocristal, comme c'est le cas pour le CMSX-4 Plus. Cependant, nous n'avons pas à disposition des éprouvettes de CMSX-4 Plus avec des tailles de précipités γ' inférieures à la taille moyenne de 0,45 µm.
Pour mettre en avant l'effet de la taille des précipités γ', des essais de fluage complémentaires ont été réalisés sur du CMSX-4 dans son état optimisé (taille moyenne de précipités γ' de l'ordre de 0,32 µm, voir chapitre 4) et dans son état initial (voir chapitre 3, taille moyenne des précipités γ' de 0,52 µm). Le détail des microstructures γ/γ' et du traitement thermique a été présenté dans le chapitre 4.
Les courbes de fluage des essais réalisés sont présentées sur la Figure 5.32. Les valeurs extraites des essais sont répertoriées dans le Tableau 5.14.

Dans le chapitre précédent, nous avons supposé que l'augmentation du temps à la rupture entre la courbe rouge (état optimisé 5,8° de désorientation) et la courbe bleu (état initial 2,2° de désorientation) était liée à l'amélioration de l'homogénéité de la microstructure γ/γ' grâce au traitement optimisé. Ces conclusions sont toujours valables mais un effet de la taille des précipités γ' pourrait lui aussi intervenir.

Tout d'abord, si nous comparons les deux essais sur le CMSX-4 dans un même état de traitement thermique (état initial), il apparaît que cet alliage est lui aussi sensible à la désorientation primaire. On observe une diminution de 108 heures sur le temps à la rupture

pour une augmentation de 4,2° de désorientation (courbe turquoise et courbe bleue). La sensibilité à la désorientation est tout de même moins marquée que sur le CMSX-4 Plus.
Cependant, si nous comparons la courbe turquoise (état initial, 6,4° de désorientation et gros précipités γ') à la courbe rouge (état optimisé, 5,8° de désorientation et précipités γ' plus petit), on obtient un écart de durée de vie de 156 heures. Pour des désorientations assez proches, la taille des précipités γ' et l'homogénéité de la microstructure ont alors un effet plus important.
A l'inverse, si on compare la courbe rouge (état optimisé, 5,8° de désorientation et précipités γ' plus petit) avec la courbe bleu (état initial, 2,2° de désorientation, gros précipités γ'), la différence de temps à la rupture, n'est plus que de 48 heures. La plus faible désorientation de cette éprouvette de CMSX-4 dans l'état initial permet de compenser une taille de précipité γ' plus importante (et une taille de couloir de matrice plus importante).

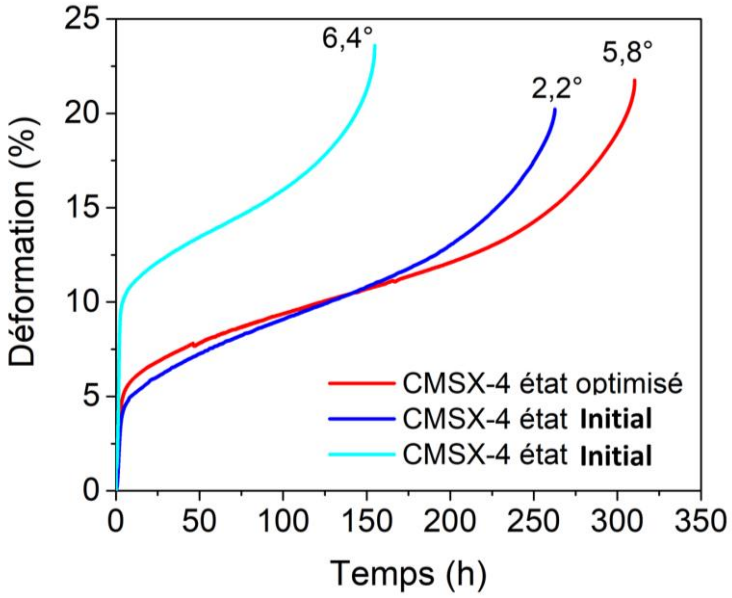


Figure 5.32 – Courbes de fluage du CMSX-4 dans deux états de traitement thermiques différents : l'état initial avec des précipités γ' plus gros (0,52 µm) et état optimisé avec des précipités γ' plus petits (0,32 µm)

Tableau 5.14 - Résultats des essais de fluage à 760 °C / 800 MPa sur le CMSX-4 en fonction du traitement thermique. D = dendrite ; EI = Espace Interdendritique

		CMSX-4		
Traitement thermique		**Initial**	**Initial**	**Optimisé**
Désorientation primaire (°)		6,4	2,2	5,8
Taille moyenne des précipités γ' (µm)	D	0,44 ± 0,14		0,30 ± 0,09
	EI	0,59 ± 0,16		0,34 ± 0,14
Temps à la rupture (h)		154	262	310
Déformation à rupture (%)		24	20	22
Déformation en fin de stade de fluage primaire (%)		10	4	5
Vitesse de déformation du stade primaire (h^{-1})		$5,3.10^{-1}$	$1,7.10^{-2}$	$2,0.10^{-1}$
Vitesse de déformation du stade secondaire (h^{-1})		$4,8.10^{-3}$	$3,1.10^{-4}$	$2,6.10^{-3}$

Enfin, une analyse des faciès de rupture après ces trois essais de fluage a été réalisée. La Figure 5.33 regroupe les faciès de rupture examinés en microscopie optique. De manière surprenante, l'éprouvette dans l'état initial (6,4 ° et gros précipités γ') a conduit à une rupture lisse par clivage sur un plan {111} avec de multiples fissurations tout le long du fut de l'éprouvette, comme c'est le cas pour le CMSX-4 Plus. Lorsque la désorientation primaire diminue (2,2°), le faciès de rupture présente plus de ductilité : plusieurs systèmes de glissement ont été activés et ont conduit à la rupture (Figure 5.33 (b)). Lorsque la taille moyenne des précipités γ' est bien plus faible (0,32 µm), on retrouve le faciès de rupture très ductile classique du CMSX-4 déjà présenté (Figure 5.33 (c)).

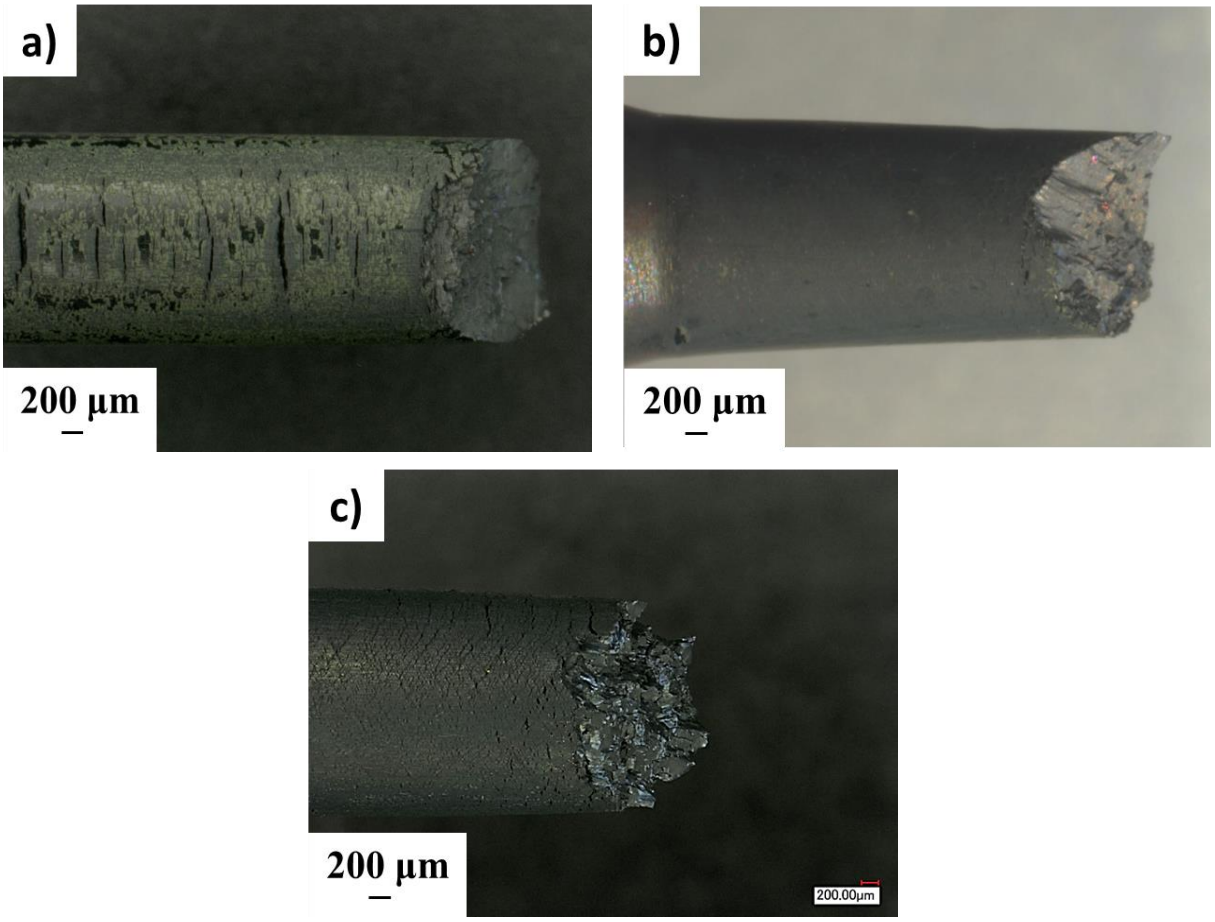


Figure 5.33 – Faciès de rupture du CMSX-4 après essais de fluage à 760 °C et 800 MPa pour différents traitements thermiques et désorientations primaires du monocristal : (a) état initial, désorientation 6,4° ; (b) état initial, désorientation 2,2° ; (c) état optimisé, désorientation 5,8°

Pour conclure, à la fois la taille des précipités γ' (soit la taille des couloirs de la matrice) et la désorientation primaire du monocristal ont un impact direct sur le mécanisme de déformation et le mode de rupture. On confirme avec ces essais que diminuer la taille des précipités γ' (soit diminuer la largeur des canaux de matrice) augmente le temps à la rupture en fluage pour ces conditions et permet de diminuer l'effet de la désorientation. Cependant, comme c'est le cas pour le CMSX-4 Plus, une taille minimale de précipité γ' semble être requise si on souhaite garder une microstructure bien organisée (cf conclusions chapitre 4).

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu classer les quatre alliages testés en fonction du temps à la rupture en fluage à 760 °C et 800 MPa pour des désorientations par rapport à l'axe primaire [001] faible. Le René N5 présente le plus long temps à la rupture (565 h), à l'inverse de l'AM1 (208 h). Le CMSX-4 et le CMXS-4 Plus ont, eux, des temps à la rupture intermédiaires (283 h et 310 h respectivement).
Les faciès de rupture nous ont révélé un mode de rupture équivalent pour l'AM1, le René N5 et le CMSX-4, avec une rupture ductile où plusieurs systèmes de glissement se rencontrent et contribuent à la rupture. A l'inverse, le mécanisme ayant conduit à la rupture du CMSX-4 Plus conduit à un faciès de rupture lisse caractéristique d'un clivage sur un plan type {111} donné.
Aucune évolution de la microstructure, en termes de taille, de fraction volumique de précipités γ' et de composition chimique des phases n'a été observée. Cependant, des bandes de glissement sont observables sur du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus, caractéristiques d'un cisaillement planaire sur de grandes distances ainsi que des zones où le cisaillement s'est localisé.
Les mécanismes de déformation sont similaires pour tous les alliages testés avec le cisaillement des précipités γ' selon un ou plusieurs systèmes de glissement en fonction des zones observées. En fonction de l'alliage et de sa désorientation, un système de glissement peut prédominer sur les autres, comme c'est le cas pour le CMSX-4 Plus.

Une forte dépendance du temps à la rupture en fluage par rapport à la désorientation primaire du monocristal a été mise en lumière sur le CMSX-4 Plus. Tous ces alliages sont sensibles à ce paramètre d'après la littérature, mais pas de façon aussi prononcée que le CMSX-4 Plus. Cet alliage voit ses propriétés en fluage à 760°C 800 MPa fortement dégradées dès que la désorientation primaire dépasse les 3° de désorientation. Cet effet, probablement occasionné et accentué par la forte teneur en cobalt et en rhénium présents dans cet alliage, ainsi que par une taille de couloir de matrice relativement importante (entre 50 et 70 nm). Plus les canaux de matrice sont larges, plus on a de place pour créer des dislocations qui iront ensuite cisailler les précipités. Est-ce que cela pourrait être ça l'origine du mauvais comportement en fluage à 760°C forte contrainte du CMSX-4 Plus ?
Une désorientation élevée entraine une forte amplitude de déformation lors du fluage primaire qui réduit considérablement la durée du stade de fluage secondaire et diminue, à terme, temps à la rupture. Les vitesses de déformation sont aussi considérablement accrues par la désorientation avec un facteur 10 entre une faible (2°) et une forte (6°) désorientation. Au cours du stade de fluage primaire, lorsque la désorientation permet l'activation d'un système de glissement, les rubans de dislocation peuvent cisailler la matrice γ et les précipités γ' sans voir leur mobilité diminuer par d'autre dislocations provenant de systèmes de glissement différents. La vitesse de déformation augmente jusqu'à la rupture suivant ce même système de glissement.
La désorientation du monocristal favorise donc un cisaillement conséquent via un unique système de glissement, limitant ainsi les possibles interactions entre les différents systèmes de glissement. Le réseau de dislocations n'est alors pas assez densifié pour bloquer efficacement les dislocations.

Plusieurs essais ont été entrepris afin de diminuer cette sensibilité : pré-déformation de l'éprouvette à une contrainte plus faible, modification de la vitesse de chargement, allongement du revenu R2 à 870 °C pour supprimer les précipités γ' tertiaires. Seule la pré-déformation à une déformation très faible (0,2 % à 760 °C et 650 MPa ou à 870 °C et

500 MPa) a permis d'augmenter la durée de vie à rupture. Aucun des autres essais n'a permis de rallonger la durée de vie et de supprimer l'effet de la désorientation vis-à-vis de la durée de vie à rupture. L'effet a parfois été inverse en diminuant un peu plus la durée de vie du matériau. Par exemple, lorsque la pré-déformation est trop importante ou lorsque le revenu censé supprimer les précipités γ' tertiaires engendre une légère augmentation de la taille des précipités γ' et un détensionnement de l'alliage et conduit à une réduction encore un peu plus importante du temps à la rupture.

Enfin, l'effet de la taille des précipités γ' sur la durée de vie en fluage pour le CMSX-4 a pu être démontrées. A la fois la désorientation primaire, mais également la taille des précipités γ' (et la taille des couloirs de la matrice) ont un impact considérable sur cette durée de vie. Une faible taille de précipités γ' et de couloirs de matrice γ sera privilégiée et permettra d'augmenter le critère seuil sur la désorientation.

Cependant, le CMSX-4 Plus, pour lequel la taille minimale de précipités γ' de l'ordre de 0,45 µm semble avoir été atteinte sans dégrader l'arrangement, la forme des précipités et les propriétés en fluage à plus haute température (voir conclusion du chapitre 4), seul un critère sur la désorientation pourra être employé. Par exemple, une désorientation primaire de l'aube inférieure à 3°. Le cas échéant, une optimisation de la composition chimique, en particulier sur la teneur en Co et Re, devrait être réalisée pour le CMSX-4 Plus avant de pouvoir l'employer industriellement afin de garder des critères de désorientation primaire plus souples.

Bibliographie du Chapitre 5 :

[1] N. Matan, D. C. Cox, P. Carter, M. A. Rist, C. M. F. Rae, R. C. Reed, « Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of misorientation and temperature », Acta Materialia, vol. 47, no 5, p. 1549-1563, 1999.
[2] C. M. F. Rae, R. C. Reed, « Primary creep in single crystal superalloys: Origins, mechanisms and effects », Acta Materialia, vol. 55, no 3, p. 1067-1081, 2007.
[3] R. A. MacKay and R. D. Maier, « The influence of orientation on the stress rupture properties of nickel-base superalloy single crystals », Metallurgical Transactions, 13A (1982), 1747–1754.
[4] S. H. Ai, V. Lupine, M. Maldini, « Creep Fracture Mechanisms in Single Crystal Superalloys », Scripta Metallurgica & Materialia vol. 26, no 4, p. 6, 1991.
[5] C. M. F. Rae, L. Zhang, « Primary creep in single crystal superalloys: some comments on effects of composition and microstructure », Materials Science and Technology, vol. 25, no 2, p. 228-235, 2009.
[6] C. Rae, V. Vorontsov, L. Kovarik, M. Mills, « Dislocations in a Ni-based superalloy during low temperature creep », MATEC Web of Conferences, vol. 14, p. 01006, 2014.
[7] G. L. Drew, R. C. Reed, K. Kakehi, et C. M. F. Rae, « Single Crystal Superalloys: The Transition from Primary to Secondary Creep », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 127-136.
[8] B.H. Kear et J.M. Oblak, « Deformation modes γ’ precipitation hardened nickel-base alloys », J. Phys. Colloques, vol. 35, n° C7, pages 35-45, 1974.
[9] G. Leverant, B. Kear, «The mechanism of creep in γ’ precipitation-hardened nickel-base alloys at intermediate temperatures », Metall. & Mater. Trans. B, vol. 1, pages 491-498, 1970.
[10] X. Wu, A. Dlouhy, Y. M. Eggeler, E. Spiecker, A. Kostka, C. Somsen, G. Eggeler, « On the nucleation of planar faults during low temperature and high stress creep of single crystal Ni-base superalloys », Acta Materialia, vol. 144, p. 642-655, 2018.
[11] C. M. F. Rae, N. Matan, R. C. Reed, « The role of stacking fault shear in the primary creep of [001]-oriented single crystal superalloys at 750 °C and 750 MPa », Materials Science and Engineering: A, vol. 300, no 1-2, p. 125-134, 2001.
[12] T. M. Pollock, A. S. Argon, « Creep resistance of CMSX-3 nickel base superalloy single crystals », Acta Metallurgica et Materialia, vol. 40, no 1, p. 1-30, 1992.
[13] J. W. Aveson, G. Reinhart, H. Nguyen-Thi, N. Mangelinck-Noël, N. D’Souza, H. J. Stone, « Origins of misorientation defects in single crystal castings: A time resolved in situ synchrotron X-ray radiography study », MATEC Web of Conferences, vol. 14, p. 05003, 2014.
[14] A. Defresnes, « Endommagement en fatigue oligocyclique à 650 °C de superalliages monocristallins à base de nickel : influence de l’orientation cristallographique et d’une concentration de contrainte », Thèse de Doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de paris, 1989.
[15] T. Grosdidier, A. Hazotte, A. Simon, « Precipitation and dissolution processes in γ/γ' single crystal nickel-based superalloys », Materials Science and Engineering A, vol. 256, p183-196, 1998.
[16] H. Murakami, T. Yamagata, H. Harada, M. Yamazaki, « The influence of Co on creep deformation anisotropy in Ni-base single crystal superalloys at intermediate temperatures », Materials Science and Engineering: A, vol. 223, no 1-2, p. 54-58, 1997.
[17] R. C. Reed, « The Superalloys: Fundamentals and Applications », Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.

[18] K. Kakehi, « Effect of primary and secondary precipitates on creep strength of Ni-base superalloy single crystals », Materials Science and Engineering: A, vol. 278, no 1-2, p. 135-141, 2000.
[19] D. Locq, P. Caron, S. Raujol, F. Pettinari-Sturmel, A. Coujou, N. Clement, « On the Role of Tertiary γ' Precipitates in the Creep Behaviour at 700 °C of a PM Disk Superalloy », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), 2004, p. 179-187.

Chapitre 6 : Fluage à moyenne et haute température

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'analyser le comportement mécanique en fluage à moyenne et haute températures des cinq superalliages étudiés : l'AM1, le René N5, le CMSX-4, CMSX-4 Plus et le CMSX-10K. Pour rappel, leur microstructure initiale est présentée dans le chapitre 3 pour l'AM1, René N5 et le CMSX-10K, et dans le chapitre 4 – partie 1, sous l'appellation « état optimisé » pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus.
Une analyse comparative multi-échelles (et multi-paramètres) comme celle-là a été réalisée pour le fluage à basse température et est exposée dans ce chapitre en prenant en considération les mêmes données : l'allure de la courbe de fluage, le temps à la rupture, la vitesse de déformation du stade de fluage secondaire, les faciès de rupture, les évolutions microstructurales et les mécanismes de déformation (microstructures de dislocations). Ce chapitre regroupe tous les essais de fluage aux températures intermédiaires (950 °C), hautes (1050 °C) et très hautes (1150 °C). Le choix de séparer l'étude du fluage à basse température (chapitre 5) de celle du fluage à moyenne et haute températures (présent chapitre) s'explique par les différences en termes d'évolutions microstructurales et de mécanismes de déformation rencontrés. En effet, à partir de 950 °C, le phénomène de mise en radeaux peut être observé (en fonction de la contrainte et de la température), ce qui modifie le comportement des alliages. On s'intéressera tout particulièrement au CMSX-4 Plus, l'alliage récemment développé et prometteur pour les futures applications de Safran, comme mentionné précédemment.

1. Classement des alliages

Pour rappel, les contraintes et les températures des essais de fluage réalisés sont présentées dans le Tableau 6.1. Les essais pour l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus ont été réalisés au Centre des Matériaux, tandis que les essais pour le CMSX-10K ont été réalisés au laboratoire d'essais mécaniques de Safran. C'est pourquoi les contraintes des essais de fluage du CMSX-10K peuvent être différentes des contraintes des autres alliages testés. Cependant, toutes les éprouvettes du CMSX-10K ont été récupérées après les essais de fluage et analysées de la même manière que celles testées au Centre des Matériaux (la méthodologie est présentée dans le chapitre 2).

Tableau 6.1 - Paramètres des essais de fluage réalisés (les contraintes en gras sont celles testées en premier lors de cette étude et serviront de référence)

Température (°C)	**Contrainte (MPa)**		
950	350	**390**	430
1050	140	**160**	210
1150	70	**90**	110

Le classement des alliages se base sur les contraintes en gras dans le Tableau 6.1, contraintes appliquées pour les essais sur l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus. Nous appellerons par la suite cette contrainte, la contrainte de référence. Cependant, la contrainte de référence étant différente pour le CMSX-10K, une durée de vie est calculée pour coïncider avec les contraintes en gras en extrapolant la durée de vie en fonction de la contrainte d'après une représentation de Larson-Miller [1].

En fonction du temps à la rupture de l'alliage à cette contrainte de référence, la contrainte du second essai a été augmentée ou diminuée afin de limiter les durées de vie à 1000 heures au maximum et donc limiter la durée des essais à des temps raisonnables au regard de la durée de l'étude.

Tous les essais réalisés sur les différents alliages sont complémentaires et/ou coïncident avec des essais réalisés en interne par Safran pour alimenter la base de données matériaux et améliorer la précision des prédictions du temps à la rupture des alliages. On s'assure ainsi de la reproductibilité des résultats pour différents lots de matière et différentes machines d'essais. De manière générale, tous les résultats obtenus au cours des essais réalisés au Centre des Matériaux sont cohérents avec ceux obtenus en interne par Safran ou avec des données de la bibliographie [2].

Les courbes de fluage de certains alliages pour certains couples température - contrainte n'apparaissent pas dans cette étude lorsque l'acquisition de la déformation au cours de l'essai correspondant a été défectueuse, ou que l'essai n'a pas été réalisé et que la durée de vie à rupture correspondante à ces paramètres de fluage a uniquement été évaluée par le calcul. Dans ce cas, un point, correspondant au temps à la rupture (calculé ou déterminé expérimentalement) pour une déformation à rupture interpolée à partir des autres essais réalisés, est symbolisé sur les courbes.

1.1. Essais à 950 °C

Les essais à 950 °C ont été réalisés sur une unique machine afin de garantir la reproductibilité des conditions d'essai. Pour rappel, le protocole expérimental est décrit dans le chapitre 2 – partie 3.

1.1.1. Essais sous 390 MPa

La première contrainte appliquée aux différents alliages au cours des essais de fluage à 950 °C est 390 MPa, à l'exception du CMSX-10K où la contrainte est 350 MPa. La Figure 6.1 présente les courbes de fluage des cinq alliages testés. Les résultats extraits de ces essais sont présentés dans le Tableau 6.2. Le temps à la rupture du CMSX-10K à 390 MPa a été calculé par extrapolation dans une représentation de Larson-Miller à partir des durées de vie obtenues aux différentes contraintes pour pouvoir comparer à iso-contrainte avec les autres alliages de l'étude. La durée de chaque stade de fluage peut aussi être déterminée par rapport à la durée totale de l'essai.

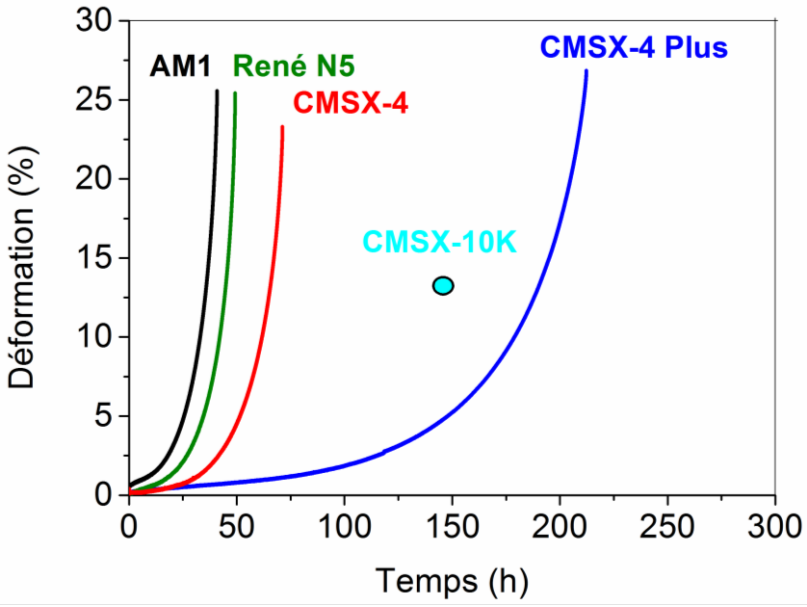


Figure 6.1 – Courbes de fluage à rupture des quatre superalliages étudiés à 950 °C et 390 MPa. Le temps à la rupture du CMSX-10K est une valeur calculée, la déformation à rupture est interpolée à partir d'autres essais à différentes contraintes

*Tableau 6.2 - Propriétés en fluage à 950 °C et 390 MPa des différents superalliages étudiés. Le temps à la rupture du CMSX-10K (indiquée par une *) est une estimation selon une représentation de Larson-Miller, la déformation à rupture est interpolée à partir d'autres essais à différentes contraintes*

	AM1	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Temps à rupture (h)	41	49	71	213	150*
Déformation à rupture (%)	26	25	23	27	14
Durée relative des différents stades par rapport à la durée totale (%)	1^{aire} : 2 2^{aire} : 17 3^{aire} : 81	1^{aire} : 4 2^{aire} : 4 3^{aire} : 92	1^{aire} : 3 2^{aire} : 7 3^{aire} : 90	1^{aire} : 2 2^{aire} : 19 3^{aire} : 79	/
Vitesse de déformation en fluage secondaire (h^{-1})	$5{,}8.10^{-3}$	$4{,}8.10^{-3}$	$1{,}1.10^{-3}$	$1{,}1.10^{-3}$	/

La Figure 6.1 montre que tous les alliages présentent la même allure de courbe de fluage. Ces courbes sont caractéristiques d'un mode de fluage appelé « tertiaire » (cf. chapitre 1 – partie 2 [3]) pour lequel le stade de fluage tertiaire prédomine (80 à 90 % de la durée de l'essai). Le stade primaire est très court, voire inexistant. Le stade de fluage secondaire se déroule à une vitesse de déformation très élevée et ne constitue pas la majorité de la durée de l'essai comme

on peut le voir sur les courbes de la vitesse de fluage en fonction du temps (Figure 6.2 (a) et (b)) et sur le Tableau 6.2. La vitesse de déformation minimale, c'est-à-dire la vitesse de déformation au cours du stade secondaire est obtenue par un moyennage du plateau (ligne rouge sur Figure 6.2 (b)). La vitesse de déformation augmente ensuite rapidement avec le temps jusqu'à rupture.

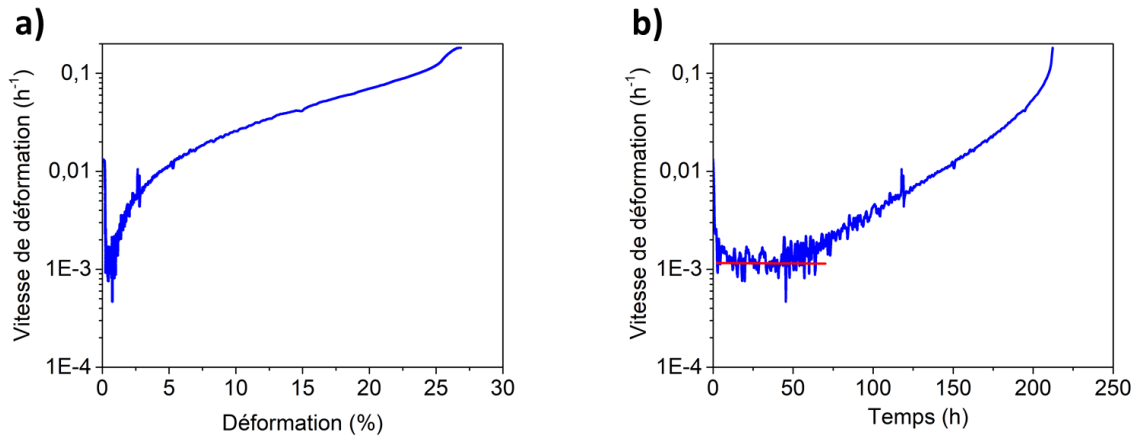


Figure 6.2 – Courbes dérivées de la courbe de fluage à 950 °C et 390 MPa du CMSX-4 Plus représentant la vitesse de déformation en fonction (a) de la déformation ; (b) du temps. Le segment rouge sur la figure (b) correspond au minimum de la vitesse de déformation

Le CMSX-4 Plus présente le temps à la rupture en fluage à 950 °C sous 390 MPa le plus long (213 heures) suivi par le CMSX-10K (150 heures). Celui-ci dépasse d'un facteur 3 le temps à la rupture du CMSX-4 (71 heures) et de plus d'un facteur 5 le temps à la rupture de l'AM1 et du René N5 (41 et 49 heures respectivement). Le temps à la rupture de l'AM1 et du René N5 sont équivalents. Le temps à la rupture du CMSX-10K reste relativement faible par rapport à celui du CMSX-4 Plus, bien qu'il soit, lui aussi, un alliage de troisième génération de forte teneur en Re. Le CMSX-4 Plus présente également la vitesse de déformation, au cours du fluage secondaire, la plus basse (identique au CMSX-4) et le stade de fluage secondaire le plus long (19 % du temps de l'essai). On peut supposer que du fait de sa composition chimique (et des mécanismes de déformation qui se produisent), l'apparition du stade tertiaire est retardée.

1.1.2. Essais à des contraintes autres que 390 MPa

À 950 °C, des essais à d'autres contraintes ont été réalisés afin de vérifier si le classement des alliages en fonction de leur temps à la rupture en fluage à 950 °C sous 390 MPa reste valable pour d'autres contraintes et si aucune anomalie de comportement n'est relevée au cours de ces essais. Pour les différentes contraintes testées (350 et 430 MPa), l'allure des courbes est toujours la même. Le mode de déformation opérant en fluage à 950 °C est donc le même à toutes les contraintes appliquées pour tous les alliages. Un exemple est donné sur la Figure 6.3 (a) qui présente les courbes de fluage des cinq superalliages testés à 950 °C et 350 MPa.
Le classement des alliages établi précédemment n'a pas été modifié en fonction de la contrainte : le CMSX-4 Plus présente toujours la plus longue durée de vie (352 heures) suivi par le CMSX-10K (216 heures), le CMSX-4 (116 heures) équivalent avec le René N5 (117 heures) puis l'AM1 (61 heures). A cette contrainte de 350 MPa, le CMSX-4 et le René N5 présentent des temps à la rupture égaux. On peut noter que la diminution de la contrainte de 40 MPa a permis un gain sur le temps à la rupture du René N5 plus important

que pour l'AM1 et le CMSX-4. La déformation à rupture est peu modifiée par la contrainte appliquée et reste comprise entre 20 et 30 % pour l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus, et entre 10 et 20 % pour le CMSX-10K. Dans le Tableau 6.3, les valeurs extraites des courbes de fluage à d'autres contraintes à 950 °C sont reportées. En particulier, on peut y trouver les valeurs correspondant aux essais réalisés à 430 MPa pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus (Figure 6.3 (b)) et aux essais à 270 et 450 MPa pour le CMSX-10K. Ces derniers essais, permettent de s'assurer que les temps à la rupture de ces alliages suivent la même tendance que celle établie précédemment pour 350 et 390 MPa.

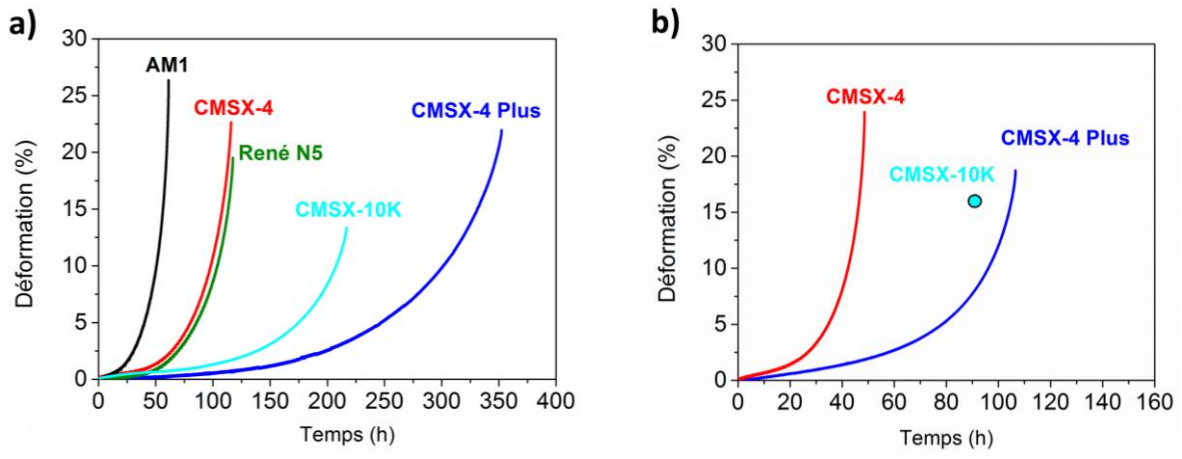


Figure 6.3 - Courbes de fluage à rupture : (a) des cinq superalliages étudiés à 950 °C et 350 MPa ; (b) de trois des alliages étudiés à 950 °C et 430 MPa.
Le temps à la rupture du CMSX-10K sur la figure (b) est une valeur calculée, la déformation à rupture est interpolée en fonction d'autres essais à différentes contraintes

*Tableau 6.3 - Propriétés en fluage à 950 °C sous diverses contraintes des différents superalliages étudiés. Les durées de vie du CMSX-10K indiquées par une * sont une estimation selon une représentation de Larson-Miller et la déformation à rupture est interpolée en fonction d'autres essais à différentes contraintes*

	AM1	**René N5**	**CMSX-4**		**CMSX-4 Plus**		**CMSX-10K**			
Contrainte (MPa)	350	350	350	430	350	430	270	350	430	450
Temps à la rupture (h)	61	117	116	49	352	116	626	216	90*	58
Différence de temps à la rupture par rapport aux essais à 390 MPa (h)	20	68	45	- 22	139	- 97	476	66	- 60	- 92
Déformation à rupture (%)	26	20	23	24	22	22	12	13	16*	17

1.2. Essais à 1050 °C

Les essais à 1050 °C ont, eux aussi, été réalisés sur une unique machine afin de garantir une reproductibilité des conditions d'essai. Pour cette température, la mesure de la déformation (en fait de l'allongement) est réalisée à l'aide d'un extensomètre laser, ce qui explique la présence d'un « bruit » plus important sur les courbes de fluage. Toutes les courbes (déformation en fonction du temps et vitesse de déformation en fonction du temps ou de la déformation) sont lissées pour réduire au maximum le bruit superposé à la mesure sans perdre d'informations.

1.2.1. Essais sous 160 MPa

Les premiers essais à 1050 °C ont été réalisés à 160 MPa, à l'exception du CMSX-10K pour lequel la contrainte est de 170 MPa. La Figure 6.4 présente les courbes de fluage des cinq alliages testés. Les valeurs extraites de ces essais sont présentées dans le Tableau 6.4. La durée de vie du CMSX-10K à 160 MPa a été calculée par extrapolation dans une représentation de Larson Miller comme déjà expliqué précédemment.

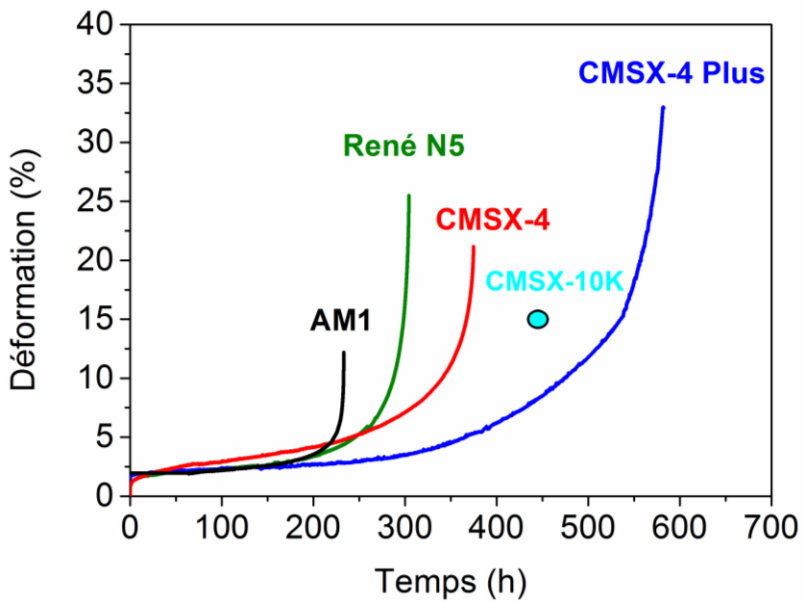


Figure 6.4 - Courbes de fluage à rupture des quatre superalliages étudiés à 1050 °C et 160 MPa. Le temps à la rupture du CMSX-10K est une valeur calculée, la déformation à rupture est interpolée à partir d'autres essais à différentes contraintes

La vitesse de déformation minimale (au cours du stade de fluage secondaire) a été déterminée par le moyennage de la vitesse de déformation. Un exemple de la courbe dérivée d'une courbe de fluage est présenté sur la Figure 6.5. La mesure de la vitesse de déformation étant très bruitée, les vitesses de déformation calculées sont imprécises mais l'ordre de grandeur peut être donné à titre indicatif. Ces vitesses minimales sont regroupées dans le Tableau 6.4.

*Tableau 6.4 - Propriétés en fluage à 1050 °C et 160 MPa pour les cinq superalliages étudiés. Le temps à la rupture du CMSX-10K est une estimation selon une représentation de Larson-Miller (indiquée par une *), la déformation à rupture est interpolée à partir d'autres essais à différentes contraintes*

	AM1	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Temps à la rupture (h)	233	304	374	582	440*
Déformation à rupture (%)	12	26	21	33	17*
Durée relative des différents stades par rapport à la durée totale (%)	1^{aire} : 5 2^{aire} : 56 3^{aire} : 39	1^{aire} : 5 2^{aire} : 48 3^{aire} : 47	1^{aire} : 2 2^{aire} : 44 3^{aire} : 54	1^{aire} : 2 2^{aire} : 46 3^{aire} : 52	/
Vitesse de déformation en stade de fluage secondaire (h^{-1})	$2{,}1.10^{-4}$	$3{,}1.10^{-4}$	$7{,}9.10^{-4}$	$3{,}9.10^{-4}$	/

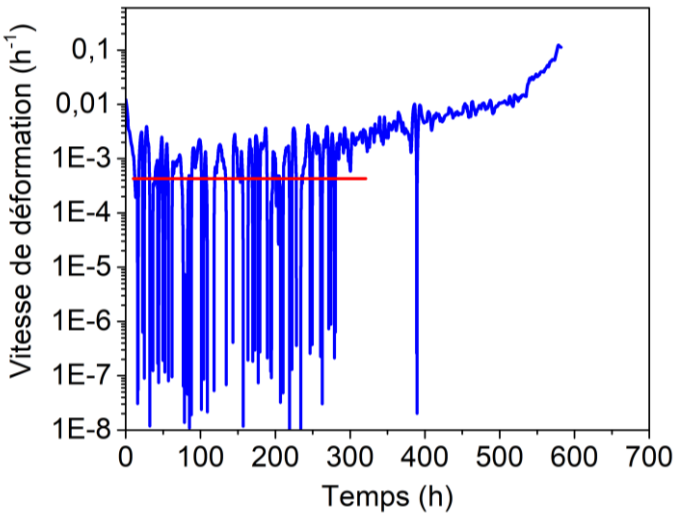


Figure 6.5 -Vitesse de déformation en fonction du temps obtenue par dérivation de la courbe de fluage à 1050 °C et 160 MPa du CMSX-4 Plus. Le palier tracé en rouge correspond au minimum (moyenne) de la vitesse de déformation

L'allure des courbes de fluage (Figure 6.4) met en évidence des différences de comportement entre les différents superalliages. En effet, l'AM1, le René N5 et le CMSX-4 Plus présentent une déformation en régime stationnaire à vitesse faible (stade secondaire) vers 2 %, plus ou moins longue en fonction de l'alliage. Ce plateau, où la déformation évolue peu, montre même une très faible vitesse de déformation pour les trois alliages cités (entre 2 et 4.10^{-4} h^{-1}). Le CMSX-4 ne présente pas de « vitesse de déformation très faible » (comme pour l'AM1, le René N5 et le CMSX-4 Plus) et a une vitesse de déformation au cours du stade secondaire la plus élevée.
Par rapport aux essais à 950 °C, la durée du stade de fluage secondaire a nettement augmenté et la durée du stade tertiaire nettement diminué. Aucune corrélation entre la durée des

différents stades de fluage et la durée de vie n'a été constatée. Le fluage à 1050 °C à 160 MPa se rapproche plus du domaine de fluage caractérisé par le phénomène de « rafting » dans le chapitre 1 – partie 2 (Figure 1.21) [3].

Comme pour les essais à 950 °C, le CMSX-4 Plus présente le plus long le temps à la rupture à 1050 °C et 160 MPa (582 heures). Par rapport au CMSX-4 Plus, un écart de temps à la rupture d'environ 150 heures est mesuré avec le CMSX-10K (440 heures) et d'environ 200 heures avec le CMSX-4 (374 heures). Le temps à la rupture du CMSX-4 Plus est de l'ordre du double de celui de l'AM1 (233 heures) et du René N5 (304 heures). Le classement des alliages en fluage à 1050 °C et 160 MPa selon leur temps à la rupture est donc identique à celui établi grâce aux précédents essais à 950 °C : le CMSX-4 Plus suivi par le CMSX-10K, le CMSX-4, le René N5 et l'AM1 pour les essais à 1050 °C et 160 MPa. En particulier, on note que l'écart de temps à la rupture entre le CMSX-4 Plus et les autres alliages s'accentue quand la température augmente. Il en est de même en ce qui concerne l'écart de temps à la rupture entre le René N5 et le CMSX-4.
Le CMSX-4 Plus présente le temps à la rupture le plus élevé et la déformation à rupture la plus importante. A l'inverse l'AM1 présente le temps à la rupture le plus faible et la déformation à rupture la plus faible. Cependant, aucune corrélation entre les déformations à rupture des divers alliages n'a pu être identifiée, celle-ci, comprise entre environ 10 et 35 %, étant en particulier très variable selon les alliages. De même, aucune corrélation notable entre la déformation à rupture et la durée de vie de chaque alliage n'a pu être établie.

1.2.2. Essais à des contraintes autres que 160 MPa

Comme dans le cas des essais à 950 °C, des essais à plusieurs autres contraintes ont également pu être réalisés à 1050 °C (Figure 6.6 (a) et (b)). Cependant, un nombre d'essais plus limité a été effectué car la machine de fluage dédiée à cette température a été mise en service plus tardivement et plusieurs problèmes avec la mesure de déformation par extensométrie laser ont été détectés (ce qui, pour rappel, explique l'absence de plusieurs courbes de fluage à cette température dans le chapitre 4). Le Tableau 6.5 regroupe les valeurs extraites des différents essais de fluage à 1050 °C.

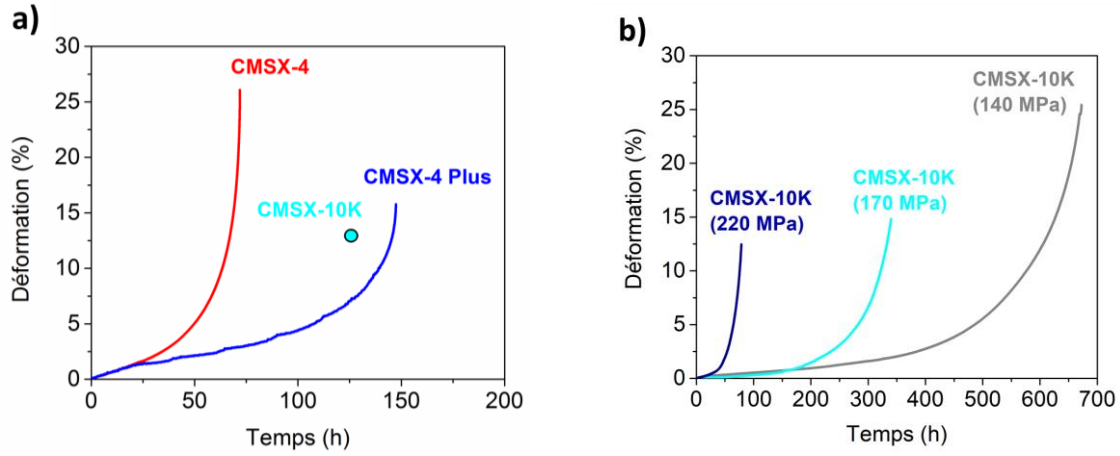


Figure 6.6 - Courbes de fluage à rupture à 1050 °C : (a) de trois des superalliages à 1050 °C et 210 MPa, le temps à la rupture du CMSX-10K est une valeur calculée, la déformation à rupture est interpolée en fonction d'autres essais à différentes contraintes ; (b) du CMSX-10K à trois contraintes différentes

*Tableau 6.5 - Propriétés en fluage à 1050 °C sous diverses contraintes pour le CMSX-4, CMSX-4 Plus et CMSX-10K. Les temps à la rupture du CMSX-10K indiquées par une * sont une estimation selon une représentation de Larson-Miller et la déformation à rupture est interpolée à partir d'autres essais à différentes contraintes*

	CMSX-4	**CMSX-4 Plus**		**CMSX-10K**			
Contrainte (MPa)	210	140	210	140	170	210	220
Temps à rupture (h)	72	930	147	672	340	130*	79
Différence de durée de vie par rapport aux essais à 160 MPa (h)	- 302	348	- 435	232*	- 100*	- 310*	- 261*
Déformation à rupture (%)	26	/	30	25	15	13*	12

Les essais à différentes contraintes à 1050 °C conduisent à la même conclusion que celle faite précédemment pour les essais à 1050 °C et 160 MPa : le CMSX-4 Plus présente des temps à la rupture plus importants que le CMSX-10K et le CMSX-4 (Figure 6.6 (a)). Le temps à la rupture en fluage est très sensible à la contrainte appliquée et plus la contrainte est élevée plus la déformation à rupture diminue.
On peut aussi remarquer que les courbes de fluage du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus sous 210 MPa (Figure 6.6 (a)), présentent une allure différente des courbes de fluage de ces deux alliages sous 160 MPa (Figure 6.4). Le même constat peut être fait pour les courbes de fluage du CMSX-10K à 220 MPa (Figure 6.6 (b)) et à 140 MPa (Figure 6.6 (b)). Plus la contrainte est élevée, plus la forme de la courbe de fluage se rapproche de l'allure des courbes des essais à 950 °C et 390 MPa, caractéristique du mode de fluage tertiaire (Figure 6.2). Le plateau correspondant à une faible vitesse de déformation n'est plus visible. On peut donc supposer que le mécanisme de déformation en fluage à 1050°C peut être modifié et se rapprocher de celui à 950 °C pour des contraintes de fluage élevées.

1.3. Essais à 1150 °C

De même qu'à chacune des autres températures d'essai, les essais à 1150 °C ont été réalisés sur une unique machine de fluage. Comme pour la machine utilisée pour les essais à 1050 °C, la mesure de la déformation à 1150 °C a été obtenue par extensométrie laser.

1.3.1. Essais sous 90 MPa

La contrainte de fluage de référence à 1150 °C a été fixée à 90 MPa pour l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMXS-4 Plus et à 80 MPa pour le CMSX-10K. La Figure 6.7 présente les courbes de fluage pour les cinq alliages. Les valeurs extraites de ces essais sont présentées dans le Tableau 6.6. Le temps à la rupture du CMSX-10K à 90 MPa est une estimation selon une représentation de Larson-Miller à partir des durées de vie obtenues aux différentes contraintes.

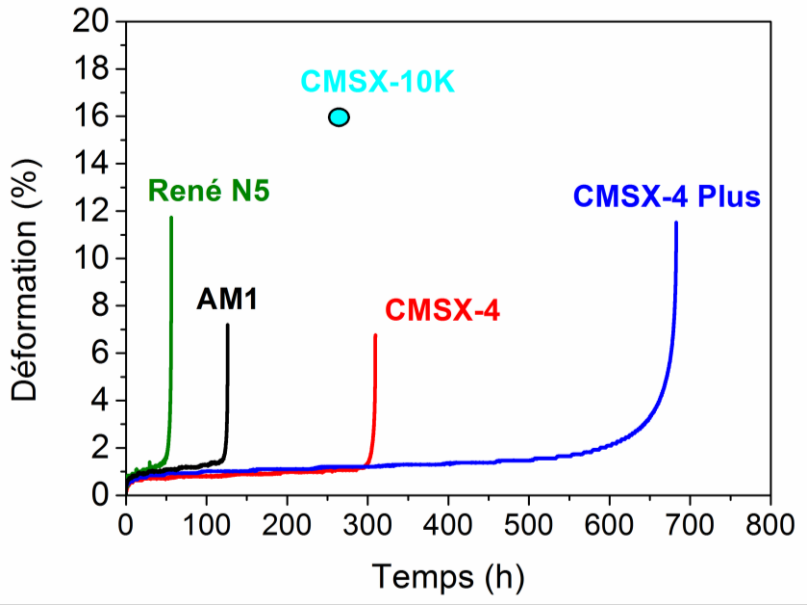


Figure 6.7 - Courbes de fluage à rupture des quatre superalliages étudiés à 1150 °C et 90 MPa. Le temps à la rupture du CMSX-10K est une valeur calculée, la déformation à rupture est interpolée à partir d'autres essais à différentes contraintes

*Tableau 6.6 - Propriétés en fluage à 1150 °C et 90 MPa pour les cinq superalliages étudiés. Le temps à la rupture du CMSX-10K est une estimation selon une représentation de Larson-Miller (indiquée par une *), la déformation à rupture est interpolée à partir d'autres essais à différentes contraintes*

	AM1	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Temps à rupture (h)	126	56	309	683	255*
Déformation à rupture (%)	7	12	7	12	17*
Durée relative des différents stades par rapport à la durée totale (%)	1^{aire} : 3 2^{aire} : 75 3^{aire} : 22	1^{aire} : 2 2^{aire} : 89 3^{aire} : 9	1^{aire} : 5 2^{aire} : 89 3^{aire} : 6	1^{aire} : 1 2^{aire} : 94 3^{aire} : 5	/
Vitesse de déformation en stade de fluage secondaire (h^{-1})	$8{,}5.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-4}$	$5{,}1.10^{-5}$	$2{,}2.10^{-5}$	/

La vitesse de déformation minimale est obtenue en dérivant la courbe de fluage (Figure 6.8). Les vitesses de déformation minimales sont regroupées dans le Tableau 6.6. On peut remarquer que, plus la vitesse de déformation minimale est faible, plus le temps à la rupture est élevé. En effet, le CMSX-4 Plus présente la vitesse de déformation au cours du stade de fluage secondaire la plus faible et présente le temps à la rupture le plus élevé.
De même, le René N5 présente une vitesse de déformation minimale environ 10 fois plus élevée que les autres alliages et subit une rupture très précoce qui se traduit par un temps à la rupture très faible. Les causes de rupture pour cet alliage seront détaillées par la suite.

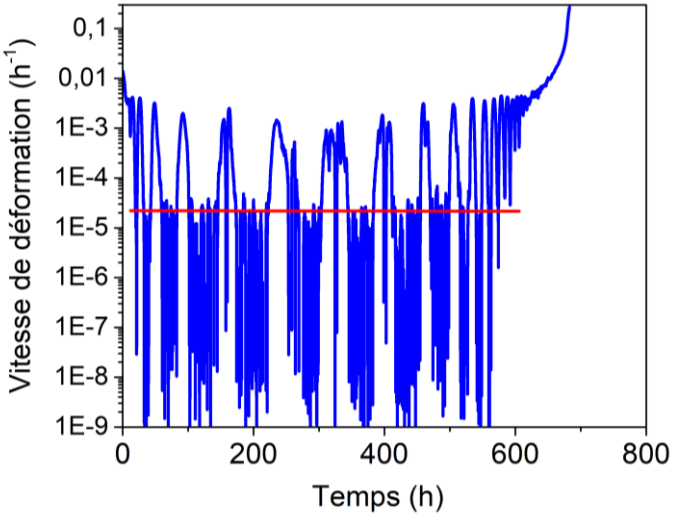


Figure 6.8 - Vitesse de déformation en fonction du temps obtenue par dérivation de la courbe de fluage à 1150 °C et 90 MPa du CMSX-4 Plus. Le palier tracé en rouge correspond au minimum de la vitesse de déformation

Tous les alliages présentent une allure de courbe de fluage similaire (Figure 6.7) : elles font apparaître un stade de fluage primaire jusqu'à environ 1 % de déformation, puis un stade de fluage secondaire avec une vitesse de déformation faible. Il est suivi par un stade de fluage tertiaire correspondant à une augmentation de la déformation très rapide. Les similitudes entre les courbes révèlent alors un mécanisme de déformation identique pour tous les alliages étudiés. On retrouve ainsi le domaine de fluage caractérisé par le phénomène de « rafting » introduit au chapitre 1 – partie 2 [3]. De plus, le stade de fluage secondaire représente la majorité de l'essai (de 75 à 94 % de la durée de l'essai) pour tous les alliages étudiés. Le CMSX-4 Plus a la durée du stade secondaire la plus élevée. Comme pour les essais à 950 °C et 390 MPa, on peut supposer que, du fait de sa composition chimique (et des mécanismes de déformation qui se produisent), un très long stade secondaire est favorisé ce qui repousse plus loin dans le temps l'apparition du stade tertiaire.

Plusieurs constatations similaires aux essais à 950 et 1050 °C peuvent là encore être faites. En particulier, le CMSX-4 Plus présente le plus long temps à la rupture (683 heures) pour 1150 °C et 90 MPa. Celui-ci surpasse de plus d'un facteur 2 celui du CMSX-4 (309 heures), d'un facteur 3 celui du CMSX-10K (255 heures), d'un facteur 6 celui de l'AM1 (126 heures) et de plus d'un facteur 10 celui du René N5 (56 heures). Ce remarquable long temps à la rupture justifie l'intérêt du CMSX-4 Plus en fluage à 1150 °C. Comme cela a déjà été mentionné pour les essais à 1050 °C, plus la température de l'essai augmente plus l'écart de temps à la rupture entre le CMSX-4 Plus et les autres alliages s'accentue.
En comparant avec les autres températures de fluage, le classement des alliages selon le temps à la rupture en fluage à 1150°C a évolué : le CMSX-4 Plus arrive en premier, suivi par le CMSX-4, le CMSX-10K, l'AM1 et enfin le René N5. Le CMSX-10K présente un temps à la rupture inférieure à celui du CMSX-4 (255 heures contre 309 heures) et le René N5 est l'alliage présentant le plus faible temps à la rupture (56 heures), inférieure à celle de l'AM1 (126 heures) dans ces conditions de fluage.
On peut remarquer aussi que les déformations à rupture sont plus faibles (inférieures à 20 %) que pour les précédents essais à température moins élevée. Cependant aucune corrélation entre déformation à rupture et temps à la rupture ne peut être établie.

1.3.2. Essais à des contraintes autres que 90 MPa

Comme dans le cas des essais à 950 °C, des essais à plusieurs autres contraintes ont également été réalisés à 1150 °C. Les courbes correspondantes ainsi que les propriétés en fluage à 1150 °C qui en sont extraites pour les différents superalliages étudiés sont présentées Figure 6.9 et Tableau 6.7.

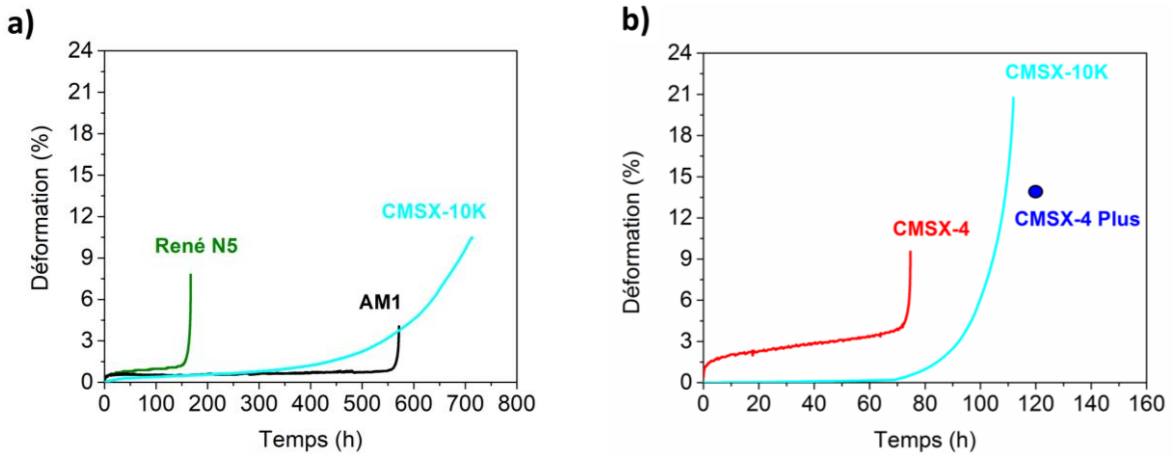


Figure 6.9 - Courbes de fluage à rupture : (a) de trois des superalliages étudiés à 1150 °C et 70 MPa ; (b) de trois des superalliages étudiés à 1150 °C et 110 MPa (le déroulement de l'essai réalisé dans ces conditions sur le CMSX-4 Plus n'a pas permis d'établir une courbe de fluage)

Tableau 6.7 - Propriétés en fluage à 1150 °C sous diverses contraintes pour les cinq superalliages étudiés

	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K		
Contrainte (MPa)	70	70	110	110	70	80	110
Temps à rupture (h)	571	167	75	118	715	328	112
Différence de temps à la rupture par rapport aux essais à 90 MPa (h)	445	111	- 234	- 565	460	73	- 143
Déformation à rupture (%)	5	8	11	14	11	16	20

Pour les essais à 1150 °C et 70 MPa, le classement selon le temps à la rupture est identique à celui établi sur la base des essais à la même température à 90 MPa : CMSX-10K, AM1 puis René N5 (Figure 6.9 (a)). Cependant pour les essais à 1150 °C et 110 MPa, le classement des alliages selon leur temps à la rupture est le même que celui établi à 950 et 1050 °C : en premier le CMSX-4 Plus, puis le CMSX-10K et enfin le CMSX-4.
De même que pour les essais à 1050 °C, on constate que les temps à la rupture des alliages testés sont très dépendants de la contrainte appliquée. Par exemple, pour une différence de 20 MPa (110 MPa contre 90 MPa), le temps à la rupture du CMSX-4 Plus présente une différence de plus de 500 heures (118 heures contre 683 heures). Ces différences de temps à la

rupture en fonction de la contrainte, sont notables sur tous les alliages à l'exception du René N5. En effet, malgré une diminution de 20 MPa de la contrainte appliquée, le René N5 présente toujours une très faible durée de vie à rupture (167 heures). Il présente, là encore, une rupture précoce qui sera étudiée par la suite.
On peut aussi remarquer que plus la contrainte est élevée plus la déformation à rupture est importante (ce qui correspond à ce qui a été constaté au cours des essais à 950 °C mais qui est l'inverse de ce qui a été constaté au cours des essais à 1050 °C).

1.4. Bilan

Grâce aux essais de fluage aux différentes températures et différentes contraintes (de 950 à 1150 °C et de 450 à 70 MPa), le classement établi sur la base des essais à 760 °C et 800 MPa et présenté dans le chapitre 5 se trouve modifié. Pour rappel, à 760 °C et 800 MPa, le René N5 présente le plus long temps à la rupture (566 h) suivi par le CMSX-4 (310 h), le CMSX-4 Plus (283 h) et l'AM1(208 h) pour des désorientations faibles et comparables. Dès 950 °C, le CMSX-4 Plus surpasse tous les alliages avec un temps à la rupture de 2 à 3 fois supérieur à celui des autres alliages.
Le temps à la rupture le plus long est donc celui du CMSX-4 Plus puis celui du CMSX-10K, du CMSX-4, du René N5 et enfin de l'AM1 à 950 et 1050 °C pour les contraintes testées. Pour les essais à 1150 °C, l'ordre est modifié : le temps à la rupture du CMSX-4 dépasse celui du CMSX-10K pour les essais à 90 MPa et le René N5 présente le plus faible le temps à la rupture avec une rupture très précoce quelle que soit la contrainte testée.
Le CMSX-10K et le René N5 présentent donc une « anomalie de comportement » mise en évidence par les essais à 1150 °C, qui sera détaillée par la suite.

L'ensemble des résultats de ces essais de fluage prouvent que le CMSX-4 Plus présente des propriétés en fluage supérieures à celles des autres alliages étudiés à partir de 950 °C et cela quelle que soit la contrainte appliquée. Il remplit ainsi le principal objectif imposé lors de sa conception qui était d'augmenter la durée de vie en fluage à haute température.

L'ensemble de ces résultats de fluage peut être reporté dans une représentation de Larson Miller. Le paramètre de Larson-Millier est défini par l'expression (Eq. 6.1) [1] :

$$P(Larson - Millier) = T(\log t_R + C) \qquad \textit{Eq. 6.1}$$

avec T la température en Kelvin, t_R le temps à rupture en heure et C une constante, généralement égale à 20.
Cette représentation permet par extrapolation de calculer un temps à la rupture pour une température et une contrainte de fluage pour lesquelles les mécanismes de déformation mis en jeu au cours du fluage sont supposés identiques à ceux qui ont été mis en jeu au cours des essais utilisés pour établir celle-ci.

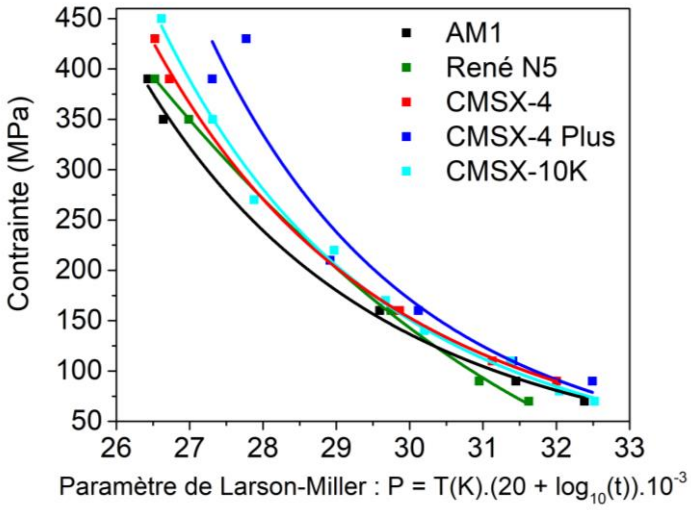


Figure 6.10 – Loi de type Larson Miller pour les cinq superalliages testés : contrainte en fonction du paramètre de Larson Millier calculé pour chaque essai réalisé entre 950 °C à 1150 °C aux différentes contraintes appliquées

On notera que dans cette représentation de Larson-Miller, la différence de temps à la rupture entre le CMSX-4 Plus et les autres alliages n'apparaît pas de manière flagrante, à l'exception des températures intermédiaires et contrainte élevée où le CMSX-4 Plus se détache particulièrement des autres alliages testés.

2. Examen des faciès de rupture

Les faciès de rupture des éprouvettes correspondant aux essais de fluage présentés dans la partie précédente ont d'abord été examinés en microscopie optique.
Les faciès de rupture des éprouvettes de CMSX-4 Plus sont présentés sur la Figure 6.11 pour les conditions de fluage : 950 °C / 390 MPa, 1050 °C / 160 MPa et 1150 °C / 90 MPa. Seules les images du CMSX-4 Plus sont présentées car les faciès de rupture des autres alliages pour les mêmes conditions de fluage sont très similaires.

La Figure 6.11 montre que les faciès de rupture de toutes les éprouvettes présentent des signes de ductilité. Aucun faciès lisse, comparable aux faciès de rupture d'éprouvettes fluées à 760°C (chapitre 5) n'a été observé. Plusieurs constatations relatives à la température de l'essai peuvent être faites. Lorsque la température de l'essai augmente :

- l'oxydation du fût de l'éprouvette augmente (Figure 6.11, figures parallèles à l'axe de sollicitation (celles de gauche)) ;
- le nombre de fissures débouchantes (ou de craquelures) semble augmenter (Figure 6.11, figures parallèles à l'axe de sollicitation (celles de gauche)) ;
- la striction devient de plus en plus significative (Figure 6.11) ;
- la rugosité du faciès de rupture augmente (Figure 6.11, figures perpendiculaires à la direction de sollicitation (celles de droite)).

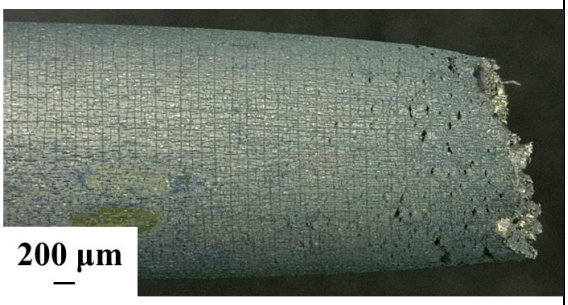
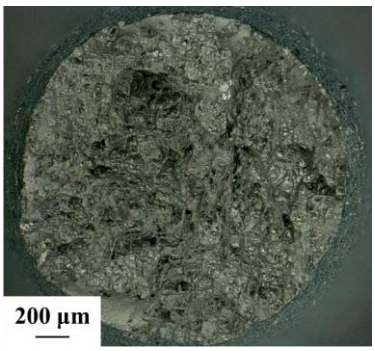
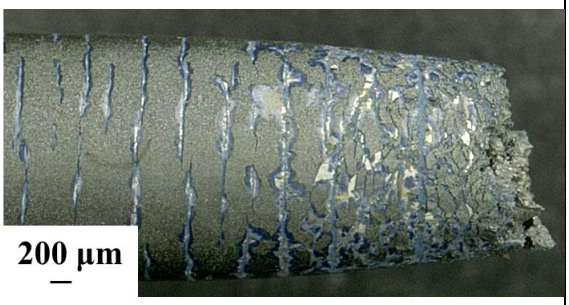
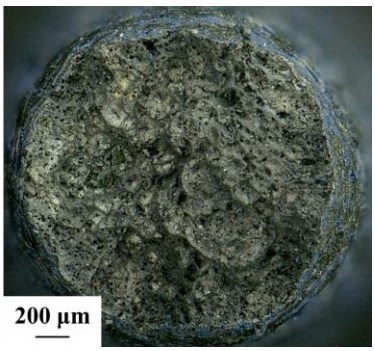
Paramètres de l'essai de fluage	Image en MO parallèle à la direction de sollicitation	Image en MO perpendiculaire à la direction de sollicitation
950 °C 390 MPa		
1050 °C 160 MPa		
1150 °C 90 MPa		

Figure 6.11 – Faciès de rupture des éprouvettes de fluage de CMSX-4 Plus pour différentes conditions de fluage

Afin de pouvoir analyser avec plus de détails le faciès de rupture, des images en MEB/SE des éprouvettes rompues ont été réalisées. Un exemple est donné sur la Figure 6.12 où sont imagés deux faciès de rupture du CMSX-4 Plus : l'un après un essai de fluage à rupture à 950 °C et 390 MPa (Figure 6.12 (a),(b) et (c)) et l'autre après un essai à 1150 °C et 90 MPa (Figure 6.12 (d), (e) et (f)). Comme précédemment, seules les images du CMSX-4 Plus sont présentées ici car les faciès sont très similaires pour les autres alliages de l'étude.

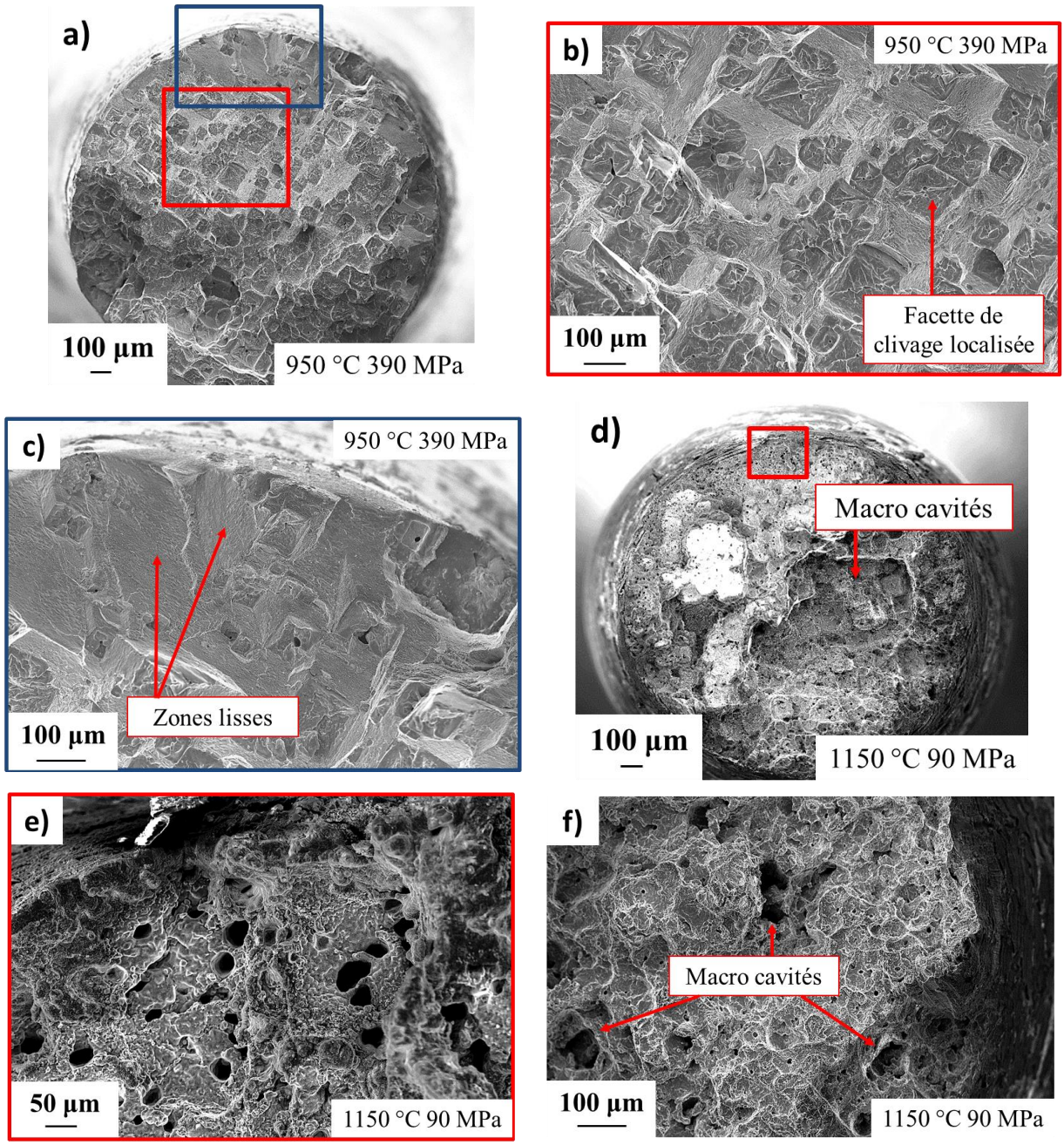


Figure 6.12 – Faciès de rupture, imagés en MEB/SE, d'éprouvettes de CMSX-4 Plus après un essai de fluage à rupture : (a), (b) et (c) à 950 °C et 390 MPa ; (d), (e) et (f) à 1150 °C et 90 MPa. Les images (b) et (c) sont les zooms (représentés par les rectangles) de l'image (a). L'image (e) est un zoom (représenté par le rectangle rouge) de l'image (d). L'image (f) est un zoom sur une autre éprouvette non présentée ici

Sur le faciès de rupture à 950 °C et 390 MPa (Figure 6.12 (a), (b) et (c)), on peut retrouver des facettes correspondant à un clivage localisé, comme cela a déjà caractérisé dans le chapitre précédent. De la même manière, ces facettes sont apparues autour des pores selon un plan cristallin de type (001) et des microfissures se sont formées autour de ces porosités et ont probablement conduit à la rupture finale du matériau [4]. Pour rappel, ces facettes sont observées sur l'AM1, le René N5 et le CMSX-4 pour les essais de fluage à 760 °C et 800 MPa (Figure 5.3). A 950 °C et 390 MPa, tous les alliages présentent ces facettes. De plus, en comparant qualitativement deux faciès pour un même alliage pour les deux conditions de fluage différentes (Figure 5.5 (a), (b), (c) et Figure 6.12 (a), (b) et (c)), on peut se rendre

compte que ces facettes sont plus nombreuses et plus grandes à 950 °C qu'à 760 °C. On peut remarquer aussi que les bords du faciès de rupture semblent plus lisses que le centre de l'éprouvette pour les essais à 950 °C (Figure 6.12 (a) et (c)). Ces zones plus lisses peuvent correspondre à l'amorçage de la fissure ayant conduit à la ruine de l'éprouvette.

Lorsque la température augmente (1150 °C), plus aucune facette, qui correspondrait à un clivage localisé, n'est visible (Figure 6.12 (d)). Le faciès de rupture parait très rugueux (et très oxydé), et présente de nombreux pores de taille et de forme variable. Des microfissures se sont formées autour de certaines cavités et ont probablement, là aussi, conduit à la rupture finale du matériau (Figure 6.12 (e)). On peut également noter la présence de macro-cavités de plus de 100 μm de diamètre (Figure 6.12 (f)).

Seuls les faciès de rupture à 950 et 1150 °C sont présentés car à 1050 °C, on retrouve des faciès de rupture très similaires à ceux qui résultent du fluage à 1150 °C. On peut cependant observer quelques zones avec des facettes de clivage localisé mais on retrouve essentiellement des zones avec de nombreux pores sans apparition de facettes.

Sur la base de ces observations, on constate que la température et la contrainte de fluage ont un effet significatif sur le mode de rupture mis en jeu. Les faciès de rupture à 760 et 950 °C présentent les mêmes spécificités (facettes de clivage localisé), qu'on ne retrouve pas (ou très rarement) à 1050 et 1150 °C, où le faciès présente plutôt de très nombreuses cavités et macro-cavités.
Afin de poursuivre l'analyse de ces faciès de rupture et en particulier la nucléation et la croissance de pores et de fissures, des analyses des évolutions des singularités métallurgiques (pores, agrégats eutectiques et autres) ont été réalisées et sont présentées ci-dessous.

3. Evolution des singularités métallurgiques

On s'intéresse ici à l'évolution des singularités métallurgiques (pores, agrégats eutectiques, carbures, précipités de phases TCP) car ces différents éléments peuvent jouer un rôle dans la rupture des superalliages, en particulier dans la phase d'amorçage des fissures. Le but de cette partie est d'observer et de comprendre l'effet de la température et de la contrainte sur l'apparition et l'évolution de ces singularités métallurgiques et leur effet sur la rupture. Ces analyses nous permettent, en outre, de mieux comprendre comment la rupture se produit en lien avec les analyses des faciès de rupture précédemment menées.
Pour rappel, les alliages étudiés dans leur état avant fluage présentent des singularités métallurgiques : des pores provenant de la solidification (retassures) et des traitements thermiques et des agrégats eutectiques provenant de la solidification dendritique hors équilibre (rejet d'éléments γ'-gènes dans le liquide). Des carbures d'Hf/Ta/W sont aussi présents dans le René N5. Les cinq alliages ont une porosité surfacique comprise en moyenne entre 0,1 (René N5) et 0,8 % (CMSX-4) et une fraction surfacique d'agrégats eutectiques comprise en moyenne entre 0 (CMSX-4, René N5, CMSX-4 Plus) et 0,6 % (AM1). Toutes les caractérisations avant fluage sont présentées dans le Tableau 3.3 pour l'AM1, le René N5 et le CMSX-10K et dans le Tableau 4.2 pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus.

3.1. Porosité, agrégats eutectiques et carbures

Porosité :

Des pores peuvent se former au cours du fluage, on parle dans ce cas des pores de déformation [5], [6]. L'endommagement de l'éprouvette est visible pour tous les essais

réalisés, quel que soit l'alliage et les conditions de fluage. La Figure 6.13 (a) présente une éprouvette de fluage de CMSX-4 Plus après un essai à 950 °C / 390 MPa et la Figure 6.13 (b) et (c), une éprouvette de fluage de CMSX-4 Plus après un essai à 1150 °C / 90 MPa.

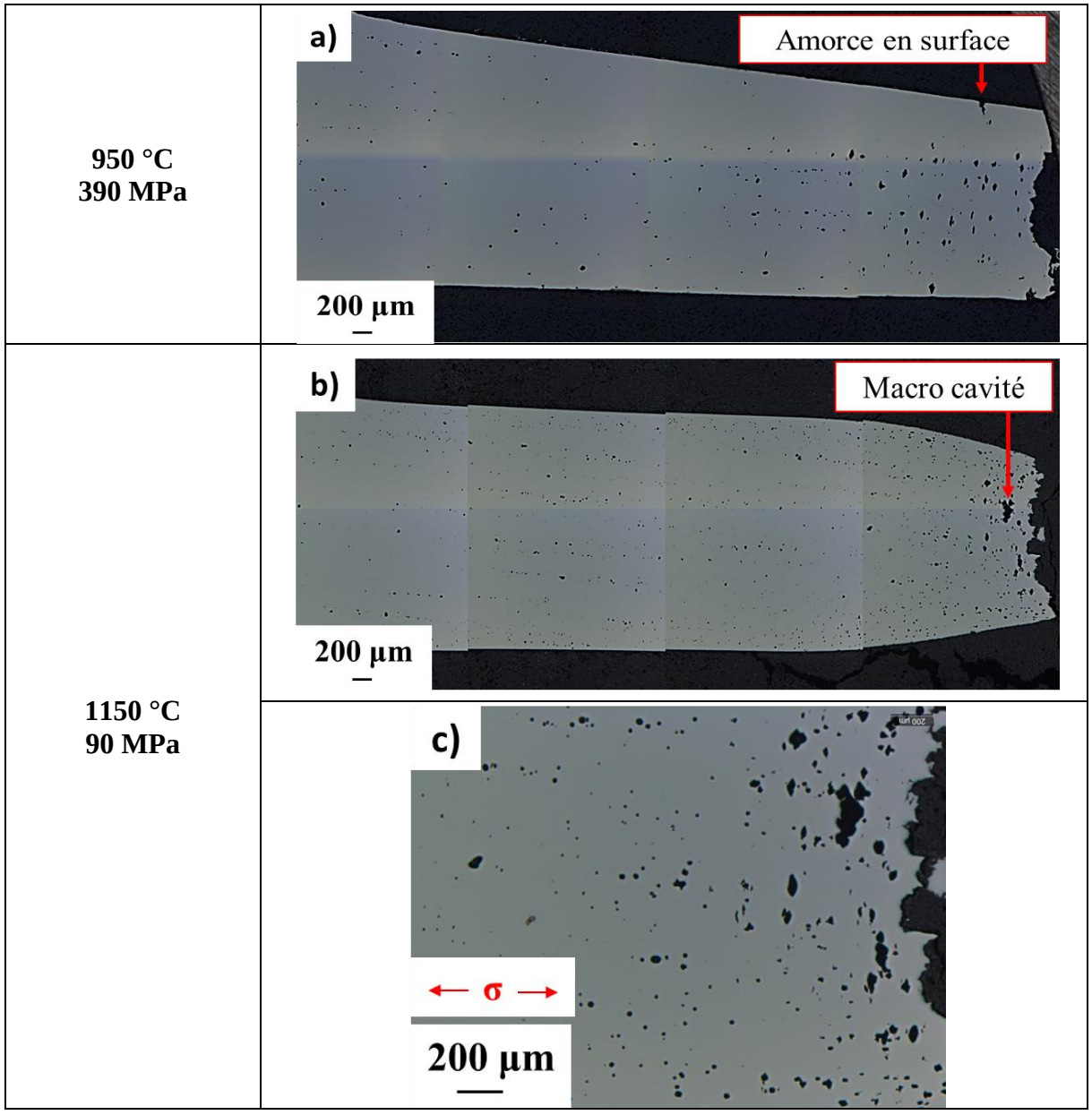


Figure 6.13 – Coupes longitudinales observées en MO d'une éprouvette de CMSX-4 Plus après rupture en fluage : (a) à 950 °C et 390 MPa ; (b) (c) à 1150 °C et 90 MPa

Une augmentation considérable du nombre de pores peut être observée à proximité de la zone de rupture pour ces deux essais de fluage (Figure 6.13 (a) et (b)). Certains de ces pores ne présentent pas la forme sphérique des pores avant fluage ou des pores plus éloignés du faciès de rupture. Ces pores se sont élargis et allongés perpendiculairement à l'axe de sollicitation (Figure 6.13 (c)). Ils ont contribué à l'amorçage et/ou à la propagation de fissures ayant conduit à la rupture. L'endommagement, la création et la croissance de cavités se produisent au cours du stade de fluage tertiaire par accumulation de lacunes [5].
On peut aussi remarquer que le nombre de pores est nettement plus important après l'essai à 1150 °C qu'après l'essai réalisé à 950 °C (Figure 6.13 (b) et (a) respectivement). Cette augmentation du nombre de pores avec l'augmentation de la température est notable à la fois

à proximité du faciès de rupture et dans l'ensemble du fût de l'éprouvette. Ces observations sont cohérentes avec le nombre important de cavités observées dans le faciès de rupture précédemment analysé (Figure 6.12 (d) et (e)). Au vu du nombre considérable de pores qui se sont formés au cours du fluage, des macro-cavités peuvent alors se développer. On retrouve sur la coupe longitudinale et sur le faciès de rupture (Figure 6.12 (f) et Figure 6.13 (b)) ces mêmes macro-cavités de taille supérieure à 100 μm. La création et la croissance de cavités sont favorisées à haute température et faible contrainte car les lacunes peuvent aisément se déplacer dans ces conditions et s'accumuler le long des interfaces γ/γ' (et grâce au réseau de dislocations d'interface qui s'est développé dès le début de l'essai) [6].

Enfin, on peut remarquer la présence de fissures à la surface de l'éprouvette après les essais à 950 °C (Figure 6.13 (a)). Il est alors probable que la rupture se soit amorcée en surface de l'éprouvette et se soit propagée en suivant les différentes cavités formées. On interprète ainsi la présence d'une zone de rupture plus lisse en bordure de faciès (Figure 6.12 (a)).

Les différentes observations et analyses exposées ici sont valables pour tous les alliages pour une même condition de fluage (pour chaque température à la contrainte de référence).

Agrégats eutectiques :

Des agrégats eutectiques γ/γ' ne sont encore présents après le traitement thermique complet (ou état initial) que pour l'AM1 et le CMSX-10K. Les autres alliages ont subi une remise en solution suffisamment longue à haute température pour permettre une dissolution totale des agrégats eutectiques (traitement initial pour le René N5 et traitement optimisé pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus). L'effet de la présence d'agrégats eutectiques et de l'homogénéité chimique sur les propriétés en fluage et sur les évolutions microstructurales a déjà été discuté dans le chapitre 4 dans le cas du CMSX-4 et du CMSX-4. Cependant, les agrégats eutectiques peuvent dans certains cas contribuer à l'amorçage et à la propagation de fissure. En particulier, de nombreuses fissures sont présentes à proximité ou à travers les agrégats eutectiques dans l'AM1 (Figure 6.14 (a)), ce qui suggère que ces zones constituent un lieu privilégié d'amorçage ou facilitent la propagation de micro-fissures (Figure 6.14 (b) et (c)). Ces zones sont donc potentiellement néfastes en particulier au cours du stade de fluage tertiaire où l'endommagement prédomine (démarrage du stade de fluage tertiaire plus tôt).

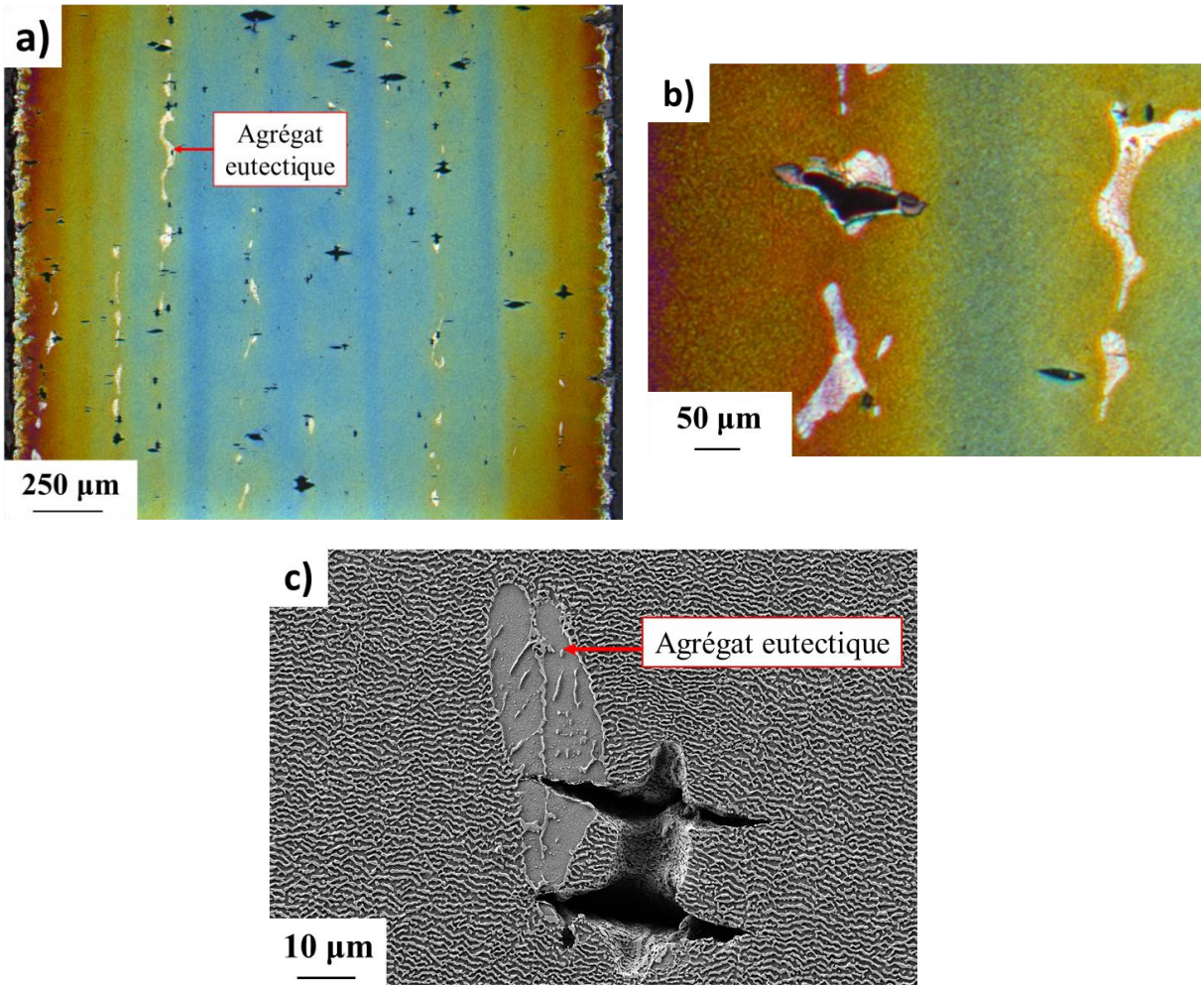


Figure 6.14 – Coupes longitudinales d'une éprouvette d'AM1 : (a) et (b) Images en MO après attaque chimique à l'eau régale après un essai de fluage à rupture à 950 °C et 390 MPa ; (c) Image en MEB/SE après un essai de fluage à 1150 °C et 90 MPa

Aucune évolution notable du taux surfacique d'agrégats eutectiques n'a été constaté entre l'état avant fluage et l'état après fluage et cela quelles que soient les températures et contraintes des essais considérées. La température et la durée de l'essai permettent certainement une homogénéisation chimique au cours du fluage mais la température est probablement trop faible pour permettre une dissolution suffisante des agrégats eutectiques pour que celle-ci puisse être constatée en MO.

Carbures :

Comme cela a été évoqué dans le chapitre 5, les carbures présents dans le René N5 jouent un rôle dans la rupture en fluage à 760 °C et 800 MPa, sans qu'on ait pu déterminer leur effet (positif ou négatif) sur les propriétés en fluage. Pour les plus hautes températures, des carbures d'Hf/Ta/W se retrouvent une fois encore dans le faciès de rupture et à proximité de fissures (Figure 5.7 (c)). Ils contribuent donc à la rupture. En particulier, le René N5 présente une durée de vie très faible par rapport aux autres alliages étudiés pour les essais à 1150 °C (70 MPa et 90 MPa), ce qui peut être attribué à la présence des carbures dans le René N5. La Figure 6.15 présente des images des coupes longitudinales du René N5 après un essai de fluage à rupture à 1150 °C et 90 MPa. On retrouve des carbures présents dans tous les espaces interdendritiques après l'essai à 1150 °C (Figure 6.15 (a)). Il semble que les carbures ont

initié la formation des macro-cavités (Figure 6.15 (b)) et que des fissures ont pu s'y amorcer (Figure 6.15 (c)). Les carbures jouent donc un rôle dans la rupture du matériau.

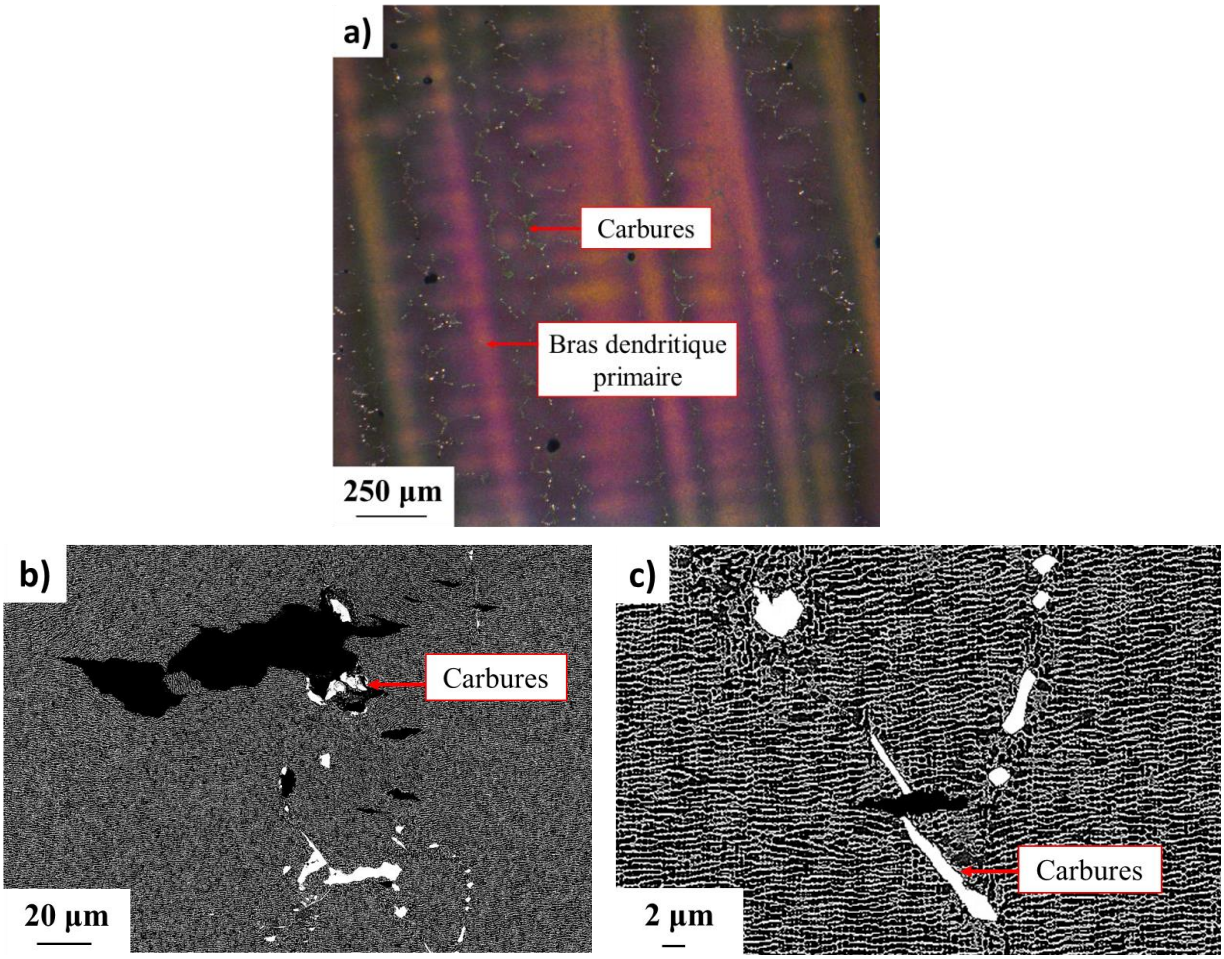


Figure 6.15 – Micrographies des coupes longitudinales du René N5 après fluage à rupture à 1150 °C et 90 MPa : (a) la structure dendritique en MO ; (b) et (c) la microstructure avec la présence de carbures et des cavités proches des carbures en MEB/BSE

Comme cela a été vu précédemment, à 950 °C et 1050 °C, les propriétés mécaniques du René N5 sont similaires à celles du CMSX-4 (Figure 6.3 et Figure 6.5). A 1150 °C, les propriétés du René N5 chutent radicalement (Figure 6.8). L'AM1 (alliage de la première génération) présente même un temps à la rupture plus long. En diminuant la contrainte (en passant de 90 à 70 MPa), le René N5 présente toujours le même comportement et un temps à la rupture faible (Figure 6.9 (a)).

Pour expliquer, les propriétés mécaniques médiocres du René N5 à 1150 °C, deux hypothèses peuvent être avancées. La première consiste à les attribuer à la présence de carbures sur lesquels vont très rapidement s'amorcer et facilement se propager des fissures même lorsque la contrainte est basse. Étant donnée la quantité importante de carbures dans cet alliage (~ 0,5 % surfacique), la rupture peut survenir très rapidement. Cependant, dans ce cas, rien ne justifie le fait que le René N5 présente une rupture très prématurée à 1150 °C mais pas à 1050 °C.

La seconde hypothèse consiste à s'intéresser aux températures de solvus de la phase γ' (voir chapitre 3 – partie 2). A partir des analyses ATD, le René N5 présente la plage de température définissant la température de solvus des précipités de phase γ' la plus basse en température (1253 – 1300 °C) contre, par exemple, 1270 – 1311 °C pour l'AM1 et 1263 – 1305 °C pour le

CMSX-4. On peut alors supposer qu'à 1150 °C, la fraction de précipités γ' est devenu trop faible pour assurer de bonnes propriétés mécaniques. L'étude de l'évolution de la microstructure γ/γ' et des différences entre les alliages apparaît plus loin dans cette partie.

3.2. Précipitation de phases TCP

La formation de phases TCP a été observée pour le CMSX-4 Plus après des essais de fluage à 1150 °C et 90 MPa (Figure 4.5 dans le chapitre 4) et pour le CMSX-10K dès 1050 °C pour toutes les contraintes appliquées. On trouve des précipités de phases TCP en forme d'aiguille, entourés de phase γ', ou de forme quelconque à proximité des pores. Cette précipitation se concentre principalement dans les cœurs de dendrites, comme cela peut être observé sur la Figure 6.16 (a) et (b) à cause des teneurs élevées des éléments réfractaires favorables à la formation des phases TCP. Comme cela a été évoqué précédemment, lorsqu'une précipitation de phases TCP survient, un endommagement localisé peut être observé. En particulier, on retrouve dans le CMSX-10K des zones très endommagées après les essais de fluage, avec la présence d'un nombre important de cavités (Figure 6.16 (b) et (c)). Ces pores proches des précipités de phases TCP se sont formés par accumulation de lacunes à leur voisinage [7], [8] et ont parfois des formes très irrégulières (Figure 6.16 (c)).

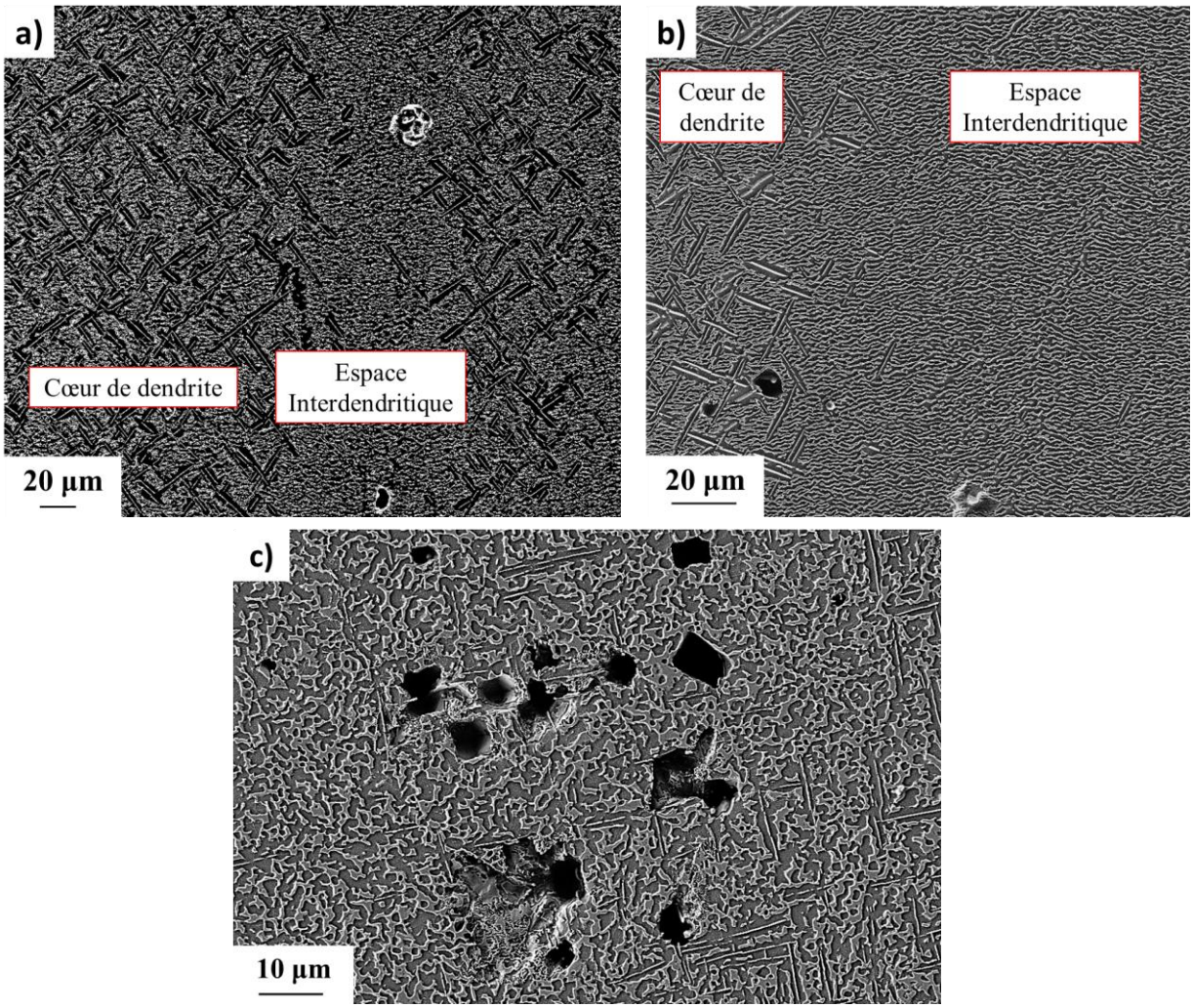


Figure 6.16 – Microstructures γ/γ' du CMSX-10K après un essai de fluage à rupture : (a) à 1150 °C et 80 MPa, image en MEB/BSE d'une coupe longitudinale ; (b) à 1150 °C et 110 MPa, image en MEB/SE d'une coupe longitudinale ; (c) à 1050 °C et 140 MPa, image en MEB/SE d'une coupe transversale

Rappelons que le CMSX-10K présente des temps à la rupture en fluage compris entre ceux du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus pour toutes les contraintes considérées à 950 °C et 1050 °C (Figure 6.2 et Figure 6.5). La précipitation de phases TCP à 1050 °C n'entraine pas une baisse significative de la durée de vie en fluage pour les contraintes testées. Cependant, à 1150 °C et 90 MPa, la diminution de la durée de vie est plus marquée. Dans ces conditions, le temps à la rupture du CMSX-4 dépasse alors celui du CMSX-10K (309 contre 255 heures). A l'inverse, lorsque la contrainte augmente (1150 °C et 110 MPa), le temps à la rupture du CMSX-10K s'approche (voire égale) de celui du CMSX-4 Plus (112 heures pour le CMSX-10K contre 118 heures pour le CMSX-4 Plus). On retrouve notamment une fraction de précipités de phases TCP plus importante pour les essais à plus basse contrainte. On peut comparer les microstructures à rupture après un essai à 1150 °C sous 80 et 110 MPa (Figure 6.16 (a) et (b)). La microstructure exposée plus longtemps à haute température présente une précipitation de phases TCP plus importante. Les différences sont difficilement quantifiables par analyse d'image mais on peut en déduire qu'il existe un seuil où la fraction de précipités de phases TCP devient critique et affecte considérablement les propriétés mécaniques. Ce seuil critique dépend de la durée de l'essai à haute température et est donc directement corrélé à la contrainte. Plus la contrainte sera basse, plus l'exposition à haute température sera longue, plus l'abattement des propriétés mécaniques sera important.
Ces constations peuvent être émises uniquement pour le CMSX-10K car la précipitation de phases TCP n'a pas été observée pour l'AM1, le René N5 et le CMSX-4. Pour le CMSX-4 Plus, la fraction de précipités de phases TCP reste trop faible pour impacter de manière notable les propriétés mécaniques pour les contraintes et les températures testées.

Le Tableau 6.8 présente un exemple de composition chimique de précipités de phases TCP trouvés dans le CMSX-4 Plus et dans le CMSX-10K (précipités en forme d'aiguille) après fluage à 1150 °C. La composition chimique est très variable d'un précipité à l'autre et la méthode de mesure en MEB/EDX n'est pas optimale pour des précipités dont l'épaisseur est inférieure au micron (une partie des photons X pris en compte pour l'analyse provient de la phase γ' qui entoure les précipités de phases TCP). Ces exemples de composition chimique de précipités de phases TCP sont donnés afin de montrer qu'ils sont fortement concentrés en Re, W et Cr par rapport aux concentrations globales dans l'alliage (Tableau 3.2).

Tableau 6.8 – Composition chimique (en % at.) des précipités de phases TCP de morphologie aiguillée trouvés dans le CMSX-4 Plus et le CMSX-10K après fluage à rupture à 1150 °C et 90 MPa pour le CMSX-4 Plus et 80 MPa pour le CMSX-10K, déterminées en MEB/EDX

Alliage	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni
CMSX-4 Plus	12,3	9,5	0,1	8,1	1,0	3,3	0,2	27,7	Bal.
CMSX-10K	4,5	5,5	0,2	5,4	1,8	3,1	0,2	16,0	Bal.

D'autres analyses sont nécessaires afin de déterminer la nature cristallographique des différentes phases TCP éventuellement précipitées. Ne disposant que de leur forme et de leur composition chimique approximative, nous ne pouvons statuer sur la nature de la phase formée (phases μ, σ ou autres). En effet, les compositions chimiques de ces phases sont très variables d'un alliage à l'autre et la morphologie des précipités de phases TCP dépend de leur énergie d'interface avec la phase qui les entoure [9]. Les précipités de phases TCP prennent une morphologie aiguillée pour minimiser leur énergie d'interface avec la matrice (pour des raisons relevant de la cristallographie). Or, cette minimisation n'existe pas lorsque le précipité

croit dans le vide (à proximité d'un pore). Il peut donc s'agir de la même phase précipitée avec deux morphologies de précipités différentes.

4. Evolution de la microstructure

Une étude de l'évolution de la microstructure γ/γ' au cours des essais de fluage a été réalisée grâce à l'examen d'éprouvettes d'essais de fluage interrompus et à rupture des différents alliages pour les différentes conditions de fluage. Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre 2 – partie 4. On s'est particulièrement intéressé à l'apparition de la mise en radeaux et de son évolution en fonction de la composition chimique de l'alliage, de la température et de la contrainte appliquée. On a étudié l'épaisseur des radeaux de phase γ et ceux de phase γ' ainsi que la fraction respective de ces phases en fonction de la température pour les cinq superalliages de l'étude. D'autres études similaires ont déjà été réalisées [10]–[12]. Le but ici est alors de pouvoir comparer les tendances que nous observons avec les résultats de la bibliographie et de comprendre comment et pourquoi le CMSX-4 Plus présente des propriétés en fluage remarquables dès 950 °C. Pour rappel, la mise en radeaux (la transition de la morphologie cubique des précipités γ' vers une morphologie en plaques de phase γ' appelées « radeaux ») se fait par coalescence orientée. La force motrice de cette transformation est la réduction de l'énergie totale d'interface γ/γ'.

4.1. Mise en radeaux

Après fluage, la microstructure γ/γ' n'est pas uniforme et dépend de la zone examinée (Figure 6.17, zone 1 et zone 2). Cela peut s'expliquer par les quelques degrés d'hétérogénéité de température présents dans les fours de fluage et de la zone de striction conduisant à la rupture qui modifie localement la contrainte par réduction de la surface portante. Pour rappel, une hétérogénéité de température de l'ordre de 1 °C pour les essais à 950 °C et de l'ordre de 2 °C pour les essais à 1050 et 1150 °C a été déterminée. La faible hétérogénéité de température ne devrait pas modifier de manière considérable l'évolution de la microstructure. L'essentiel de la différence entre la taille des radeaux à proximité de la rupture et leur désorientation vient de la triaxialité des contraintes dans la zone où la section transverse de l'éprouvette va en se réduisant (entre la zone strictionnée et la zone non strictionnée).
L'analyse des microstructures a donc été systématiquement réalisée en dehors de la zone de striction et à une distance déterminée du faciès de rupture pour augmenter la reproductibilité des observations et des mesures et permettre les comparaisons entre celles-ci. Dans la zone de prélèvement de la coupe longitudinale, la microstructure γ/γ' et la taille des radeaux sont homogènes (Figure 6.17, zone 2 et zone 3). De légères différences de taille de radeaux peuvent être mesurées entre les différentes zones : haut et bas de l'échantillon, zone dendritique ou espace interdendritique, mais environ six images au même grandissement sont utilisées pour déterminer l'épaisseur moyenne des radeaux de phase γ et γ'. Les dendrites et les espaces interdendritiques ne sont plus toujours visibles après l'essai de fluage, en particulier après une longue exposition à haute température, et suivant l'alliage et son homogénéité chimique initiale. C'est pourquoi une taille moyenne de radeaux de γ et de γ' est donnée sans distinction entre ces deux zones.

En règle générale, en fonction des conditions de l'essai, 2 à 3 mm d'éprouvette sont découpés (faciès et zone de striction, zone 1 de la Figure 6.17). Environ 1 mm est découpé pour une coupe transversale et environ 5 mm pour la coupe longitudinale (zones 2 et 3 de la Figure 6.17). Les zones sont repérées au microscope optique puis découpées à la microtronconneuse de précision qui permet un contrôle précis de la zone à découper et peu d'écrouissage.

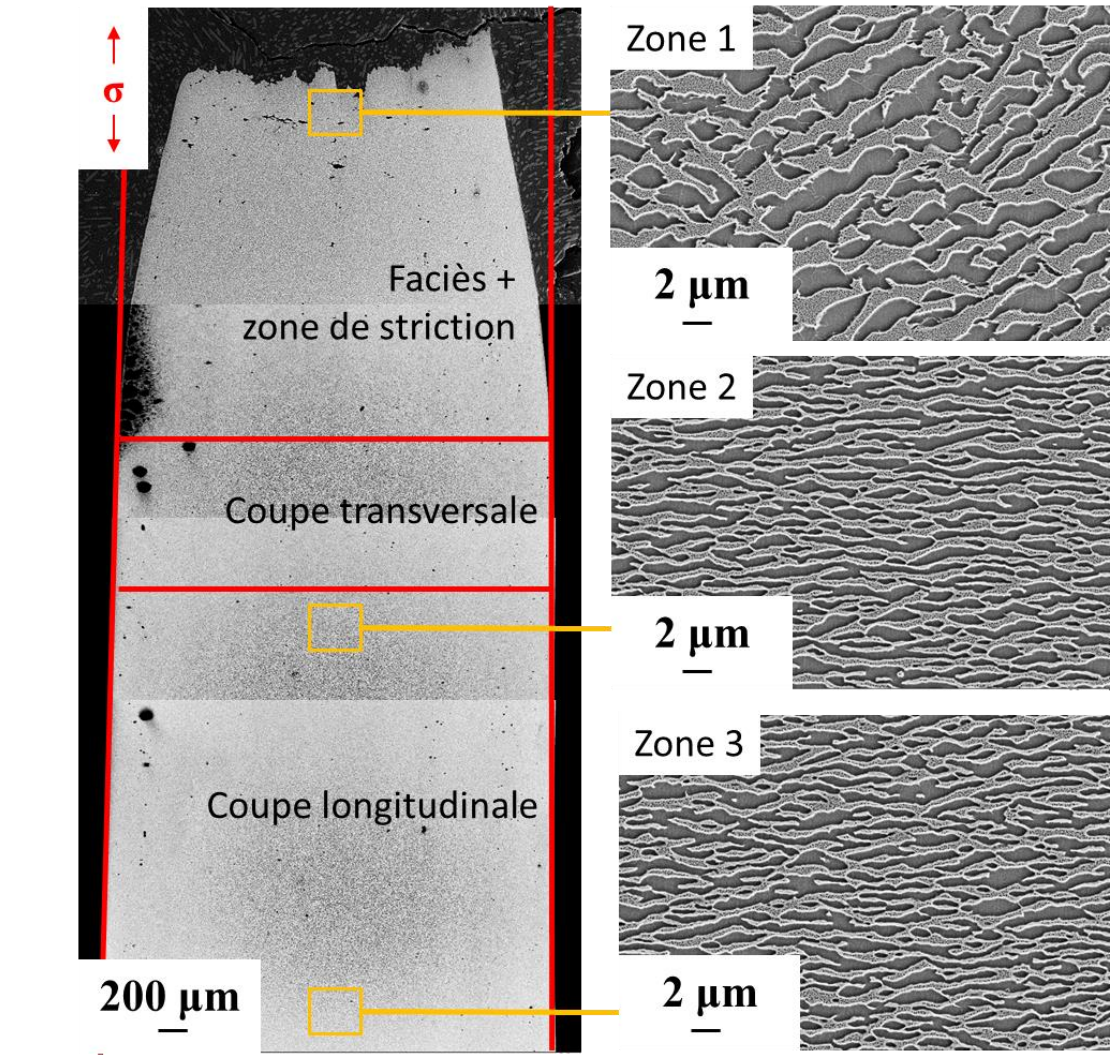


Figure 6.17 – Coupe longitudinale (parallèle à l'axe de traction) observée en MEB/SE d'une éprouvette de CMSX-4 après un essai à rupture à 1150 °C et 90 MPa avec des zooms de la microstructure en radeaux le long de l'éprouvette et les découpes effectuées pour l'analyse complète de la microstructure

Les alliages étudiés présentent une mise en radeaux perpendiculaire à l'axe de sollicitation, ce qui correspond au mode de coalescence de type N pour la contrainte exercée en traction (chapitre 1 – partie 2).
Un exemple de microstructures en radeaux obtenue pour le CMSX-4 Plus est présenté sur la Figure 6.18 pour les trois températures d'essais de fluage : 950, 1050 et 1150 °C. On peut noter que la microstructure γ/γ' a considérablement évolué au cours de l'exposition à la température et la contrainte (voir microstructure initiale dans le chapitre 3 – Figure 3.5). Selon les conditions de fluage, les microstructures en radeaux sont bien différentes en termes de taille de canaux de phase γ, de radeaux de phase γ', de fraction des phases et d'orientation des radeaux les uns par rapport aux autres.

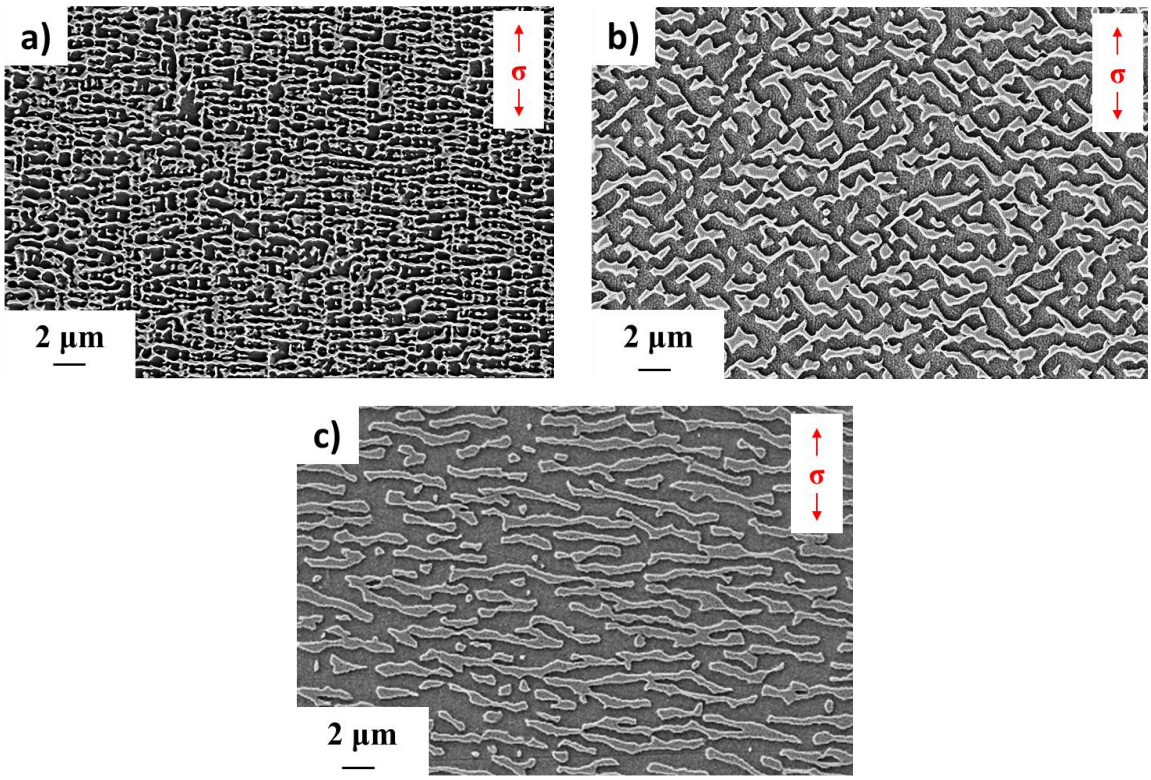


Figure 6.18 – Microstructure γ/γ' (coupe parallèle à l'axe de sollicitation) observée en MEB/SE dans le CMSX-4 Plus après les essais de fluage à rupture : (a) à 950 °C et 390 MPa ; (b) à 1050 °C et 160 MPa ; (c) à 1150 °C et 90 MPa

4.1.1. Comparaison des microstructures des différents alliages après fluage

Les Figures 6.19, 6.20 et 6.21 présentent les microstructures γ/γ' après essai de fluage à respectivement 950 °C, 1050 °C et 1150 °C et, pour chaque température, à différentes contraintes appliquées.
Comme cela a déjà été évoqué précédemment, des images de microstructure pour certaines conditions n'apparaissent pas dans ces figures en raison du manque de temps et/ou d'éprouvettes, ainsi que de la durée des essais de fluage parfois très longue. Sur la base des Figure 6.19, Figure 6.20 et Figure 6.21 plusieurs constatations peuvent être faites.
Tout d'abord, la microstructure en radeaux après fluage à 950 °C semble plus fine que celle résultant des essais à 1050 et 1150 °C (Figure 6.18). Pour certains alliages (tous sauf pour l'AM1), les radeaux formés à 950 °C sont peu réguliers, des canaux verticaux étant encore présents (par exemple dans le CMSX-4 Plus à 950 °C / 390 et 430 MPa ou le CMSX-10K à 950°C / 350 MPa (Figure 6.19)). De même, la mise en radeaux n'en est encore qu'au début de la coalescence pour le CMSX-10K à 950 °C / 450 MPa. Enfin, une mise en radeaux très avancée, mais incomplète car elle présente encore des ilots de phase γ de quelques microns entre les radeaux de phase γ', est présente pour le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus à 950 °C / 390 MPa par exemple (Figure 6.19).
Dans le cas des essais à 1050 °C (Figure 6.20), la fraction de phase γ' semble avoir diminué par rapport aux états initiaux des alliages (voir chapitre 3 – Tableau 3.6). La microstructure γ/γ' présente des radeaux plus épais que ceux observés après le fluage à 950 °C et certaines microstructures ont perdu leur « planéité horizontale » par rapport à l'axe de traction, comme c'est le cas pour le CMSX-4 Plus à 1050 °C / 140 et 160 MPa (Figure 6.20). Cela résulte

probablement de la désorientation locale de la contrainte dans la zone de propagation de la striction qui se traduit par la désorientation des directions d'extension et d'épaississement des radeaux. Lorsque la contrainte augmente, les radeaux de phase γ' redeviennent plus horizontaux (cas du CMSX-4 Plus à 210 MPa). De même, lorsque la contrainte augmente, les radeaux ont moins de temps pour se développer (le temps à la rupture est plus court) et sont moins épais comme par exemple avec le CMSX-4 à 1050 °C / 160 et 210 MPa (Figure 6.20).
La déstabilisation des radeaux (soit leur désorientation) est liée à l'inversion topologique des phases (la phase γ' devient enveloppante) ce qui conduit parfois à une réorientation des radeaux en zig-zag - Figure 6.17 (zone 1) et Figure 6.18 (b) et affaiblit l'alliage (cette microstructure de radeaux « inclinés » propose des canaux de matrice inclinés permettant le glissement de dislocation dans des plans {111} sur de longue distance et des murs de γ' faciles à traverser). L'inversion topologique correspond au stade de fluage tertiaire où on quitte un régime stationnaire de développement des radeaux et où une accélération de la déformation est visible : cisaillement de la phase γ' par les dislocations, nucléation de porosités, amorçage et propagation de fissure [13], [14].

Dans le cas des essais à 1150 °C (Figure 6.21), l'épaisseur des radeaux de phases γ et γ' est encore plus importante. De même que précédemment, la fraction de phase γ' semble avoir diminué par rapport aux microstructures après fluage à 950 et 1050 °C. Les radeaux de phase γ' sont particulièrement peu nombreux et peu épais en comparaison à ceux de la phase γ, comme par exemple dans l'AM1 et le René N5 à 1150 °C / 70 et 90 MPa. A l'inverse, dans le CMSX-10K et le CMSX-4 Plus, la phase γ' semble encore prédominer en termes de fraction surfacique. Malgré une forte épaisseur des radeaux, ils restent plus ou moins horizontaux et perpendiculaire à l'axe de traction.

Essais à 950 °C :

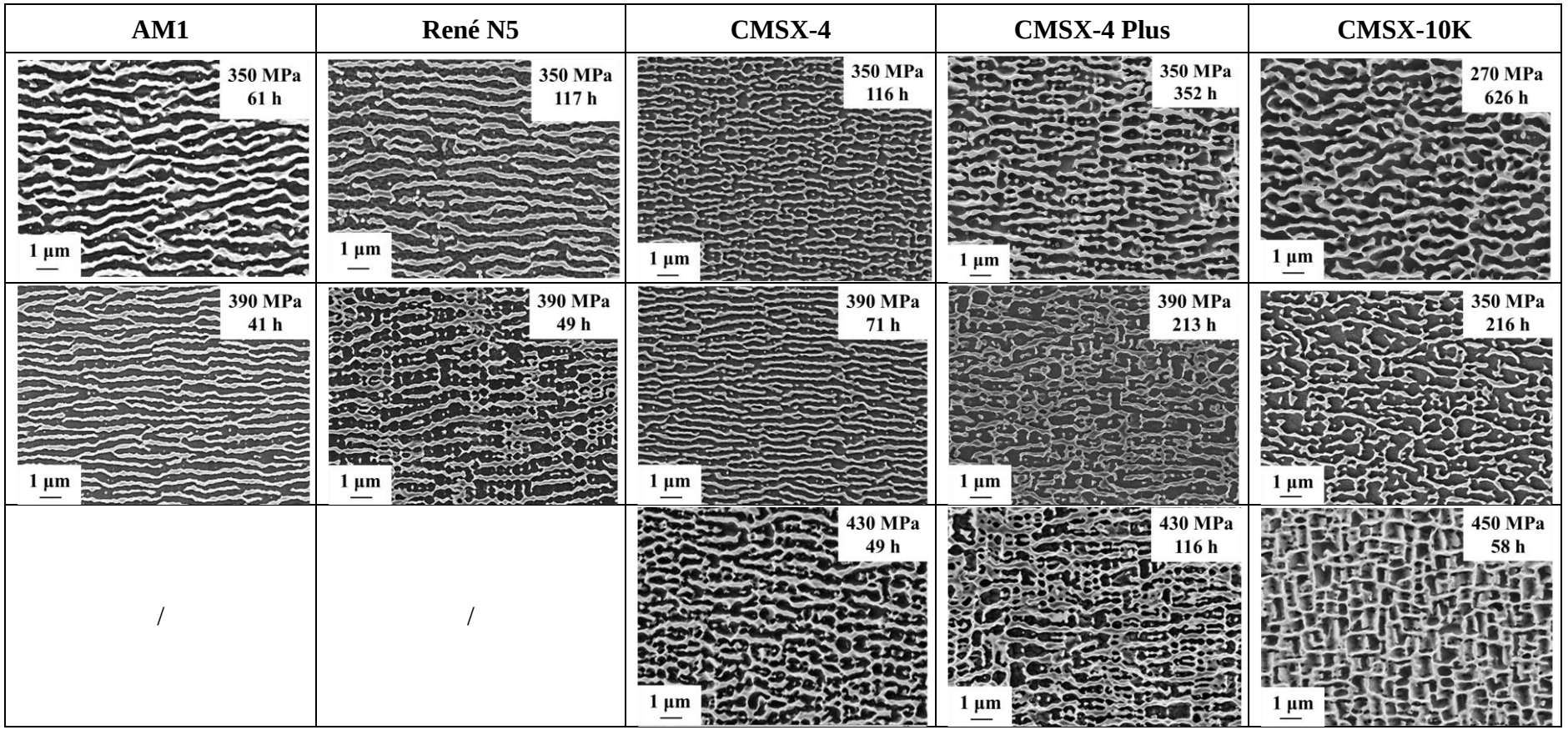


Figure 6.19 – Microstructure γ/γ' imagée en MEB/SE sur des coupes parallèles à l'axe de sollicitation pour les cinq alliages après fluage à 950 °C sous différentes contraintes. Dans la mesure du possible, les images sont prises dans les dendrites. Pour tous les cas, la direction de sollicitation est verticale

Essais à 1050 °C :

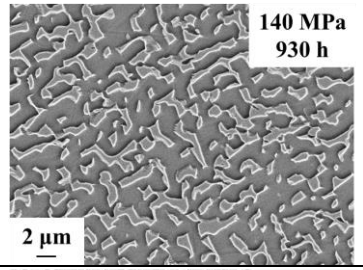
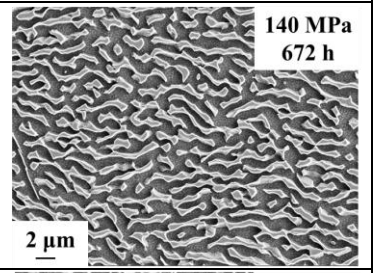
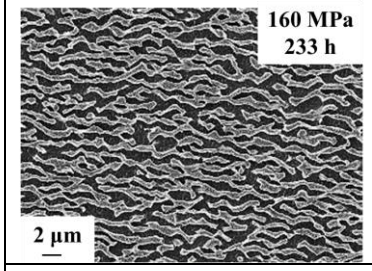
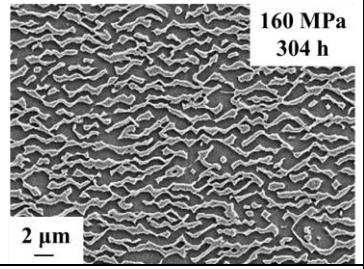
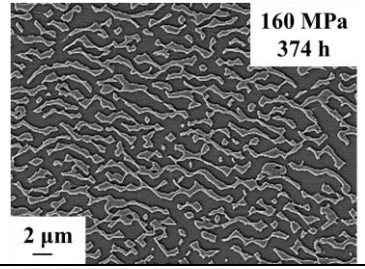
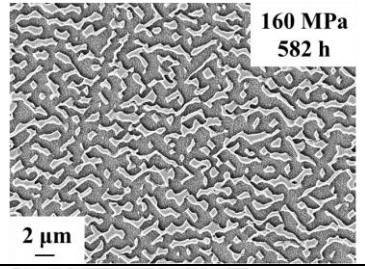
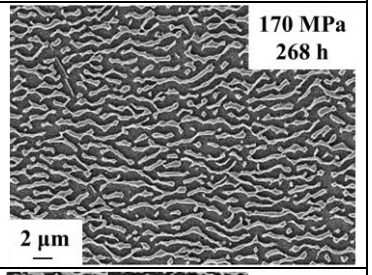
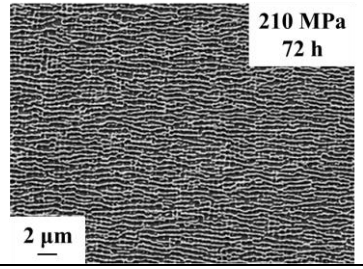
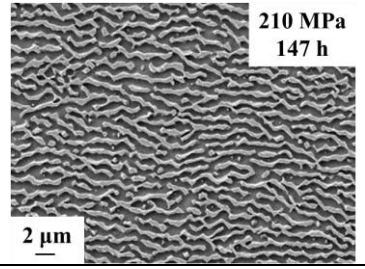
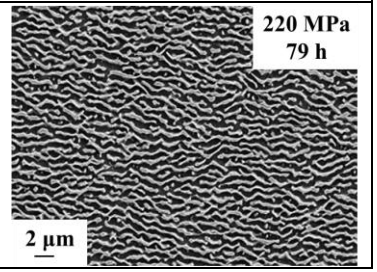
AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
/	/	/		
				
/	/			

Figure 6.20 - Microstructure γ/γ' imagée en MEB/SE sur des coupes parallèles à l'axe de sollicitation pour les cinq alliages après fluage à 1050 °C sous différentes contraintes. Dans la mesure du possible, les images sont prises dans les dendrites. Pour tous les cas, la direction de sollicitation est verticale

Essais à 1150 °C :

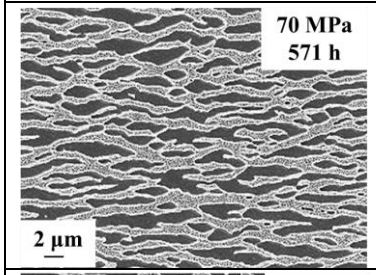
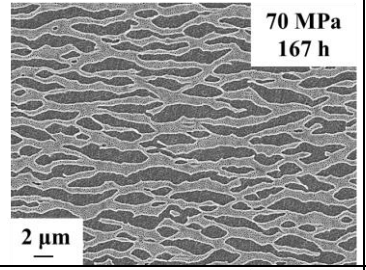
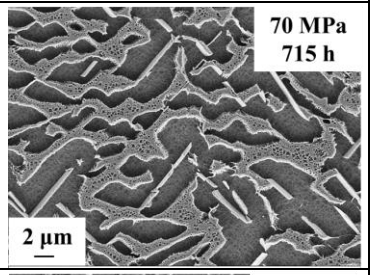
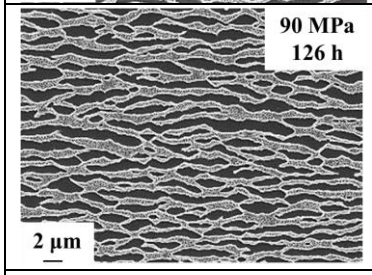
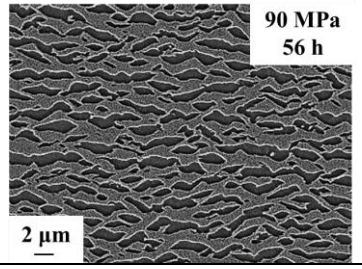
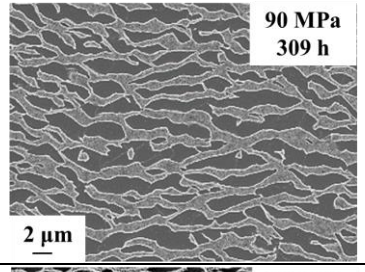
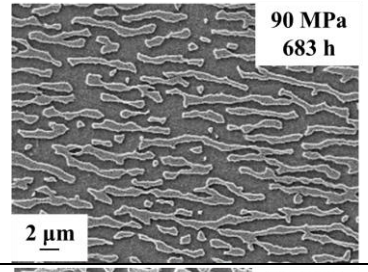
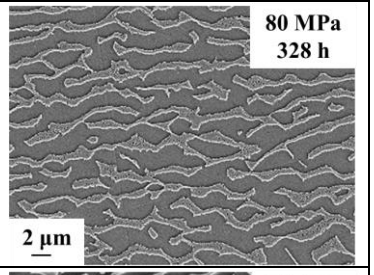
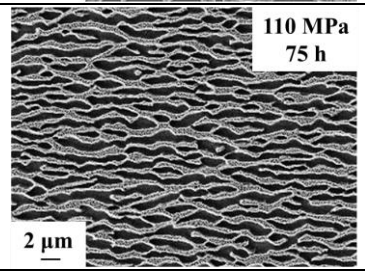
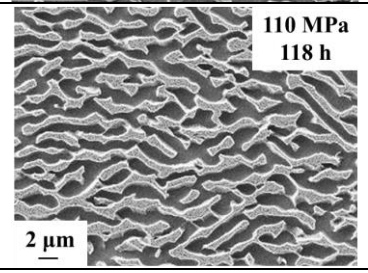
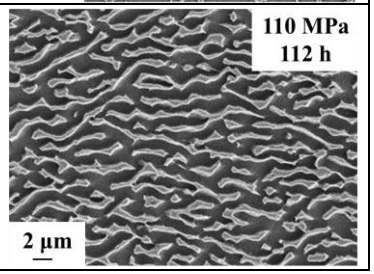
AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
		/	/	
				
/	/			

Figure 6.21 - Microstructure γ/γ' imagées en MEB/SE sur des coupes parallèles à l'axe de sollicitation pour les cinq alliages après fluage à 1150 °C sous différentes contraintes. Dans la mesure du possible, les images sont prises dans les dendrites. Pour tous les cas, la direction de sollicitation est verticale

Les épaisseurs et les fractions surfaciques des phases γ et γ' sont déterminées par analyse d'image des microstructures présentées Figures 6.19, 6.20 et 6 .21. La méthodologie a été décrite dans le chapitre 2 – partie 4. Pour rappel, une épaisseur et une fraction surfacique moyennes entre les dendrites et les espaces interdendritiques sont mesurées pour comparer les alliages entre eux lorsque la distinction entre ces deux zones est visible. Pour augmenter la précision de l'analyse :

- plusieurs zones sont imagées (au minimum 3 images par zone – zone dendritique et zone interdendritique) ;
- le grandissement le plus faible pour couvrir une surface maximum sans perdre de précision de mesure (bonne résolution entre les radeaux) a été déterminé : x 3000 pour les essais à 950 °C et x 2000 pour les essais à 1050 et 1150 °C ;
- les précipités de phase γ' dans les canaux de phase γ qui se forment au cours du refroidissement en fin d'essai sont éliminés par traitement d'image (Figure 6.22 (a)) ;
- les zones où la microstructure est fortement dégradée par la présence d'un agrégat eutectique et/ou de pores ne sont pas utilisées dans l'analyse (Figure 6.22 (b)) ;
- les zones où des précipités de phases TCP (cas du CMSX-10K) ou des carbures (cas du René N5) sont présents ne sont pas non plus utilisées (Figure 6.22 (c) et (d)).

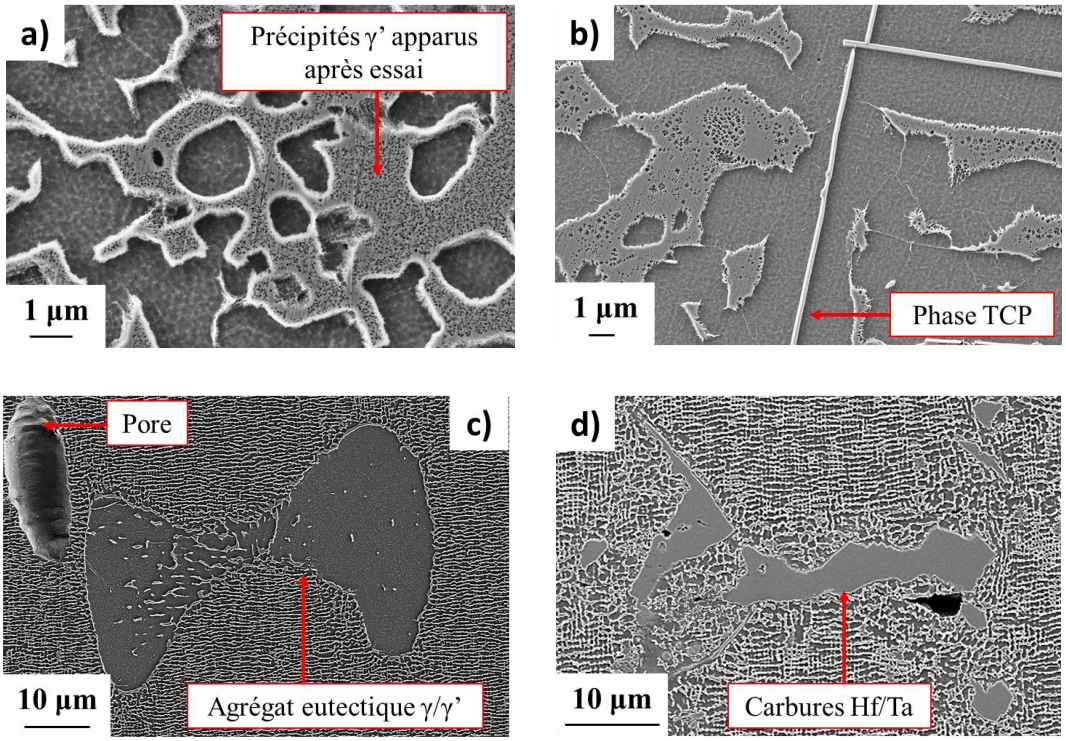


Figure 6.22 – Microstructures imagées en MEB/SE (coupe parallèle à l'axe de sollicitation) illustrant des différentes sources d'artefacts de mesure dans l'analyse de la mise en radeaux dans : (a) AM1 après fluage à rupture à 1150 °C et 90 MPa ; (b) CMSX-10K après fluage à rupture à 1150 °C et 80 MPa ; (c) AM1 après fluage à rupture à 950 °C et 390 MPa ; (d) René N5 après fluage à rupture à 950 °C et 390 MPa

Les histogrammes de la Figure 6.23 représentent la distribution de l'épaisseur des radeaux de la phase γ' pour les cinq alliages de l'étude après les essais de fluage à rupture pour trois conditions : 950 °C / 390 MPa (350 MPa pour le CMSX-10K), 1050 °C / 160 MPa (170 MPa pour le CMSX-10K) et 1150 °C / 90 MPa (80 MPa pour le CMSX-10K). Les distributions sont ajustées par une loi normale qui est plus représentative de la distribution des épaisseurs de radeaux mesurées (même si ce fit peut être discutable). Le Tableau 6.9 donne l'épaisseur

moyenne des radeaux de la phase γ' (moyenne des valeurs moyennes de plusieurs images de radeaux pour une même condition de fluage mais dans des zones de l'alliage différentes). On peut alors confirmer de manière quantitative l'évolution de l'épaisseur des radeaux de la phase γ' en fonction de la température de l'essai de fluage. On retrouve des radeaux plus épais à 1150 °C avec une distribution plus large dans la plupart des cas. A l'inverse, les radeaux à 950 °C sont relativement minces avec une distribution plus resserrée.
Cependant, on peut remarquer que dans les cas de l'AM1 et du René N5 les tailles moyennes des radeaux à 1050 et 1150 °C (Tableau 6.9) sont relativement proches. On peut émettre une première hypothèse : il existe une taille limite de radeaux, c'est-à-dire une taille moyenne maximale qui ne pourrait pas être dépassée et qui est propre à chaque alliage.

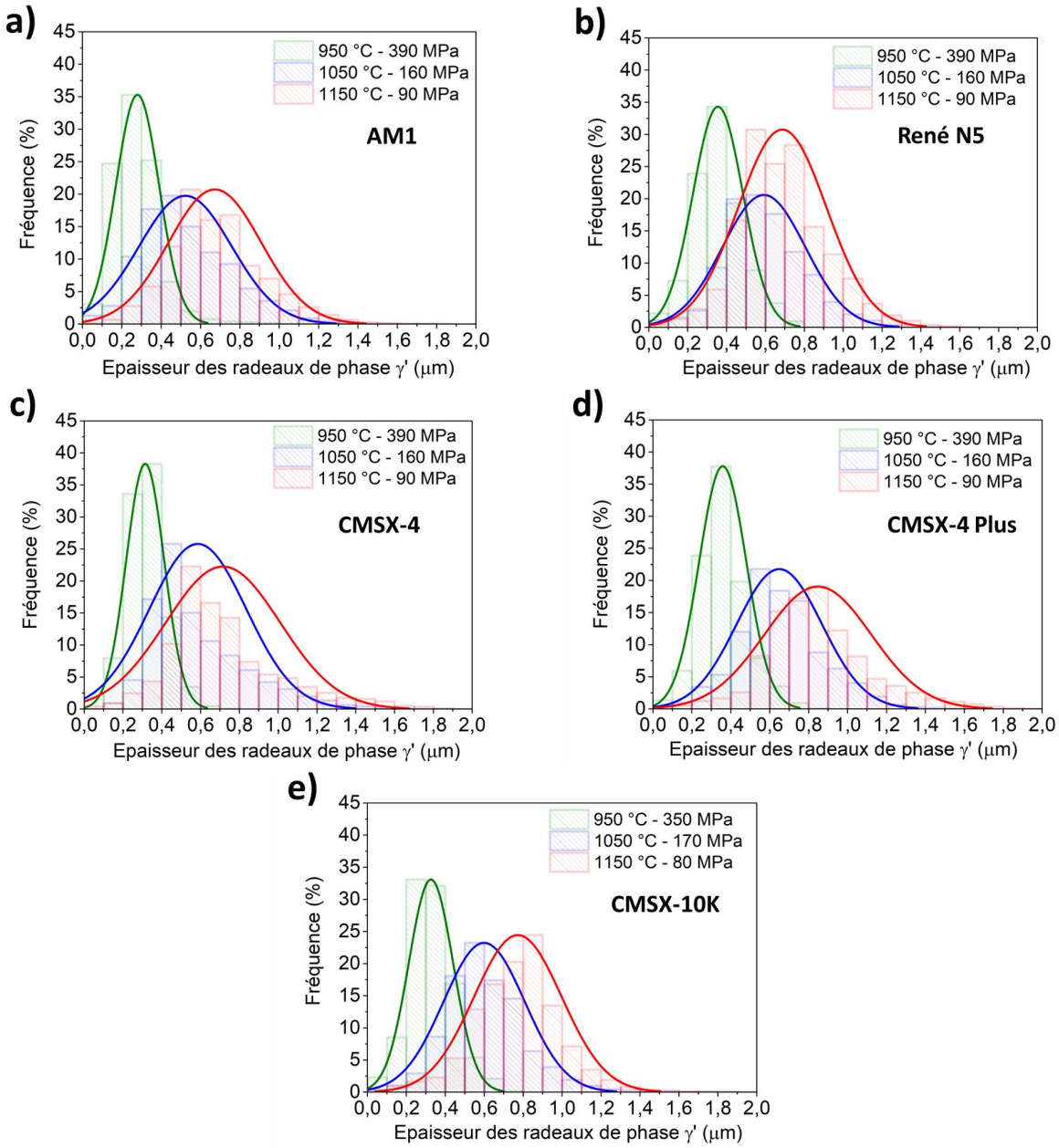


Figure 6.23 – Distributions des épaisseurs des radeaux de la phase γ' déterminées par analyse d'images pour trois conditions de fluage : 950 °C / 390 MPa (350 MPa pour le CMSX-10K), 1050 °C / 160 MPa (170 MPa pour le CMSX-10K) et 1150 °C / 90 MPa (80 MPa pour le CMSX-10K) pour : (a) l'AM1 ; (b) le René N5 ; (c) le CMSX-4 ; (d) le CMSX-4 Plus et (e) le CMSX-10K

Tableau 6.9 – Tailles moyennes initiales des précipités γ' avant fluage et épaisseurs moyennes (en µm) des radeaux de la phase γ' pour les différentes conditions de fluage mesurées par analyse d'images dans les éprouvettes des essais à rupture

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Taille moyenne initiale des précipités γ' avant fluage en cœur de dendrite (µm)	0,31 ± 0,06	0,32 ± 0,07	0,30 ± 0,09	0,44 ± 0,06	0,42 ± 0,10
950 °C 390 MPa (*350 MPa)	0,28	0,36	0,31	0,36	0,33*
1050 °C 160 MPa (*170 MPa)	0,51	0,58	0,58	0,64	0,60*
1150 °C 90 MPa (*80 MPa)	0,65	0,68	0,72	0,85	0,77*

Essais à 950 °C :

Le Tableau 6.9 permet de comparer l'épaisseur des radeaux pour les différentes conditions de fluage avec la taille moyenne des précipités γ' avant fluage. A 950 °C, l'épaisseur des radeaux est très proche de la taille moyenne des précipités γ' avant fluage. A première vue aucune corrélation entre la taille moyenne des précipités γ' avant fluage et l'épaisseur moyenne des radeaux à rupture ne semble pouvoir être établie.

La Figure 6.24 présente les microstructures de quatre des alliages étudiés après un essai de fluage interrompu en début de stade de fluage tertiaire (lorsque la vitesse de déformation augmente significativement). Pour les quatre alliages de la Figure 6.24, on observe une mise en radeaux incomplète, en particulier pour l'AM1 et le CMSX-4 (Figure 6.24 (a) et (c)). Pour le CMSX-4Plus, la coalescence des précipités γ' ne fait que débuter après 65 heures (Figure 6.24 (d)). Cependant pour le René N5, la mise en radeaux est déjà bien avancée après seulement 20 heures (Figure 6.24 (b)) et la microstructure est déjà proche de la microstructure en radeaux à rupture (Figure 6.19). A partir de ces données, on peut déjà dire que les cinétiques de mise en radeaux et plus particulièrement l'établissement de la structure en radeaux (initiation du phénomène de coalescence orientée) sont très différentes en fonction de la composition chimique de l'alliage. Les épaisseurs de radeaux après fluage sont donc à la fois liées à la taille des précipités γ' avant fluage mais aussi à la cinétique d'apparition, de développement et de grossissement des radeaux. Il y a coalescence puis épaississement mais tout se passe par diffusion. Ces phénomènes se produisent donc plus ou moins lentement en fonction de la température et de la contrainte.

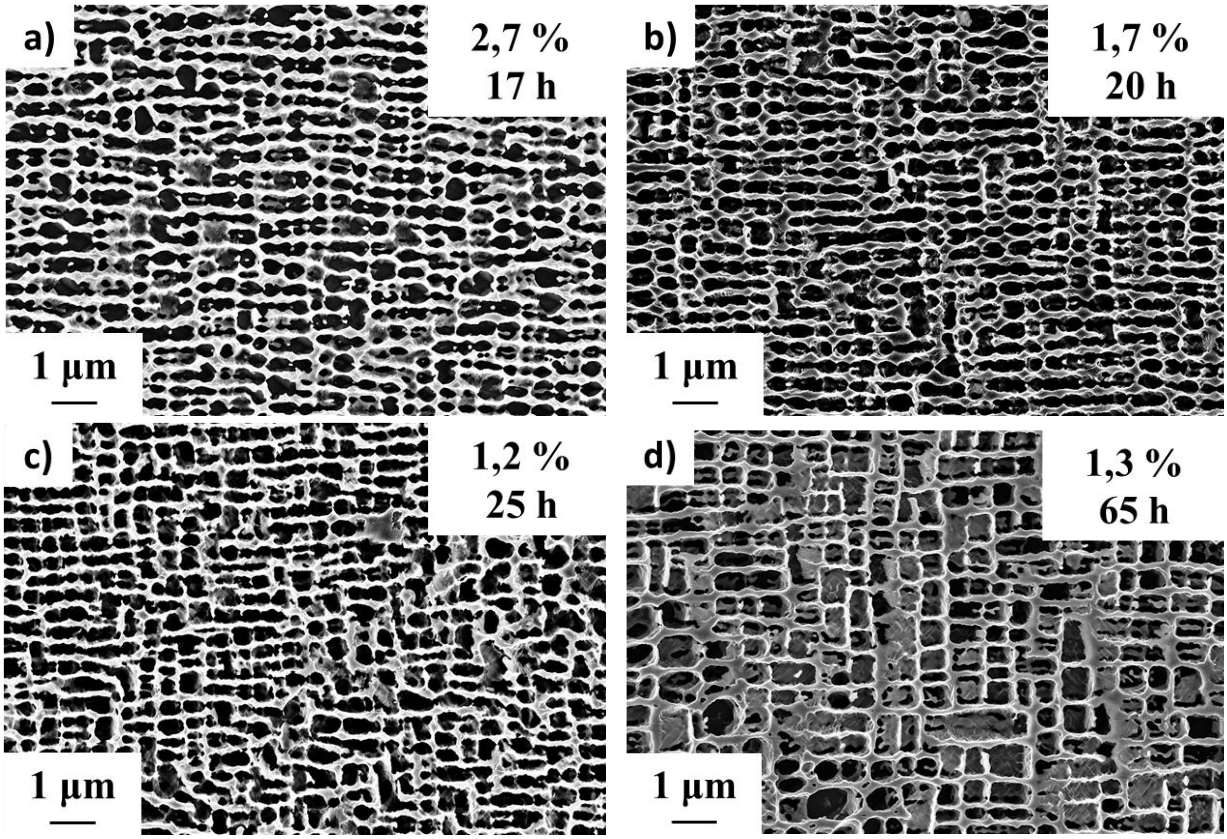


Figure 6.24 – Microstructures γ/γ' imagées en MEB/SE après des essais de fluage interrompus à 950 °C et 390 MPa (le temps de l'essai et la déformation atteinte sont précisées en haut à droite des images) pour : (a) l'AM1 ; (b) le René N5 ; (c) le CMSX-4 ; (d) le CMSX-4 Plus

Les observations effectuées après le fluage à 950 °C (Figure 6.24) confirment que les précipités γ' ont coalescé perpendiculairement à l'axe de sollicitation mais la température est encore trop faible pour observer une mise en radeaux rapide et un grossissement significatif des radeaux. L'évolution de la microstructure à 950 °C et 390 MPa s'effectue donc au cours du stade de fluage tertiaire simultanément avec l'endommagement de l'éprouvette.

Nous avons vu dans le chapitre 4 que la taille des précipités γ' avant fluage pouvait modifier le temps à la rupture en fluage du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus à 950 °C. Nous avons vu que pour des tailles de précipités γ' du CMSX-4 Plus comprises entre 0,44 et 0,61 µm, les temps à la rupture en fluage à 950 °C et 390 MPa sont similaires. Cependant, en-dessous et au-dessus de ces tailles de précipités γ', on observe un abattement des temps à la rupture.
Pour rappel, le CMSX-4 Plus présente les temps à la rupture les plus longs (213 h) à 950 °C / 390 MPa, suivi sur ce critère par le CMSX-10K (150 h), le CMSX-4 (71 h), le René N5 (49 h) et l'AM1 (41 h). Si on représente la taille moyenne des précipités γ' avant fluage en fonction du temps à la rupture (Figure 6.25 (a)), on peut se rendre compte qu'une corrélation existe entre les deux paramètres. On peut alors supposer qu'une taille initiale moyenne de précipités γ' élevée est favorable à une bonne durée de vie en fluage à 950 °C et 390 MPa si on ne tient compte que de la taille des précipités. Or, plus les précipités seront gros, plus les canaux de matrice seront larges et plus facile seront le glissement des dislocations dans ces canaux ainsi que la déformation plastique.

Comme cela a été montré dans le chapitre 4, pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus ayant subi un traitement thermique initial et un autre optimisé visant à réduire les hétérogénéités chimiques les durées de vie pour les deux traitements thermiques sont égales (Figure 4.3 (b)). Les hétérogénéités chimiques (provenant de la solidification) et les différences de mise en radeaux associées n'ont pas d'effet sur les propriétés en fluage. Les hétérogénéités de la microstructure n'ont donc que peu d'effet sur les propriétés en fluage à 950 °C.

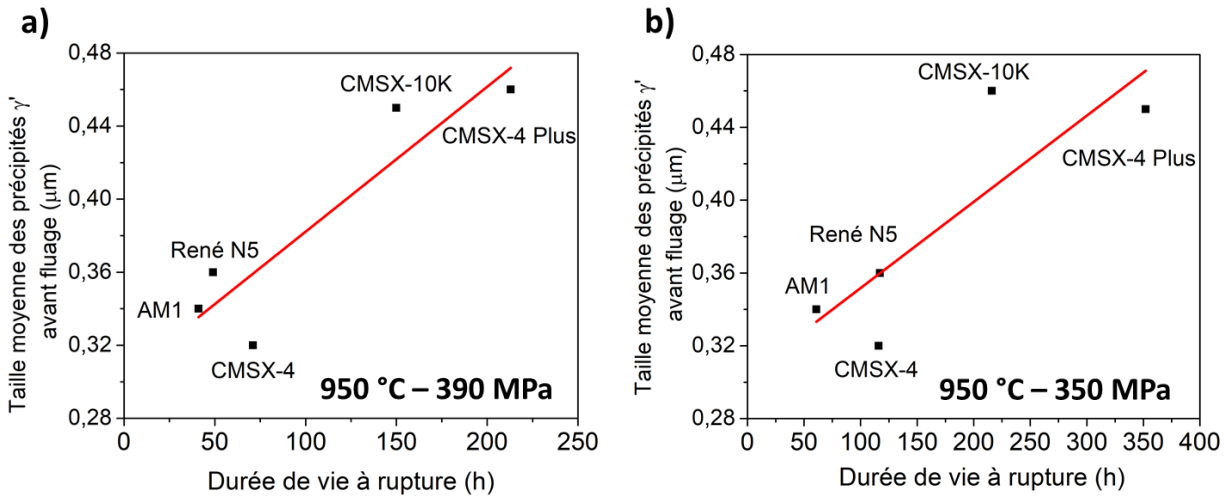


Figure 6.25 – Corrélation entre la taille moyenne initiale des précipités γ' avant fluage et la durée de vie à rupture en fluage pour les cinq superalliages de l'étude : (a) à 950 °C / 390 MPa ; (b) à 950 °C / 350 MPa

On peut alors conclure, en prenant en compte les résultats des précédents chapitres et les nouveaux éléments présentés dans le présent chapitre que, pour le fluage à 950 °C :

- une taille moyenne initiale des précipités γ' relativement élevée semble favorable pour allonger le temps à la rupture ;
- la taille des radeaux qui se développent au cours de l'essai ne semble pas avoir d'effet positif ou négatif sur la durée de vie à rupture ;
- la composition chimique de l'alliage modifie le temps de formation de plaquettes avant leur épaississement (mise en radeaux totalement établie) et semble jouer sur la durée de vie à rupture ;
- l'homogénéité chimique de l'alliage ne semble pas primordiale pour augmenter la durée de vie (chapitre 4 - partie 1) ;
- le nombre de cavités produites au cours de la solidification doit être minimisé pour augmenter le temps à la rupture (chapitre 4 - partie 2).

Si on s'intéresse maintenant à l'effet de la contrainte, la même corrélation entre la taille de précipités γ' avant fluage et le temps à la rupture semble aussi pouvoir s'appliquer à 950 °C et 350 MPa (Figure 6.25 (b)). L'épaisseur moyenne des radeaux peut également être déterminée pour les autres contraintes testées (à l'exception du CMSX-10K à 450 MPa pour lequel la mise en radeaux partielle ne permet pas de déterminer avec justesse une taille de radeaux) (Tableau 6.10). Intuitivement, il semble que l'épaisseur des radeaux augmente lorsque la contrainte appliquée diminue. Cela résulte du fait que le temps à la rupture augmente lorsque la contrainte appliquée diminue et que les radeaux ont alors plus de temps pour poursuivre leur épaississement. Cependant, comme vu sur la Figure 6.17 zone 1, les radeaux sont plus épais dans la zone strictionnée (pour laquelle la contrainte est plus élevée) que dans le reste du

fût soumis à la contrainte nominale. La contrainte devrait donc favoriser l'épaississement des radeaux mais la rupture de l'éprouvette (et l'endommagement) intervient trop rapidement. Aucune anomalie d'évolution microstructurale n'est à déplorer entre les différents essais aux différentes contraintes. Aucune corrélation ne semble ici encore se profiler entre l'épaisseur des radeaux à rupture et le temps à la rupture.

Tableau 6.10 – Epaisseurs moyennes (en µm) des radeaux de la phase γ' à 950 °C après des essais de fluage à rupture à différentes contraintes déterminées par analyse d'images. Le temps à rupture est indiqué entre parenthèse pour faciliter la lecture

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
270 MPa	/	/	/	/	0,35 (626 h)
350 MPa	0,38 (61 h)	0,37 (117 h)	0,36 (116 h)	0,38 (352 h)	0,33 (216 h)
390 MPa	0,28 (41 h)	0,36 (49 h)	0,31 (71 h)	0,36 (213 h)	/
430 MPa	/	/	0,29 (49 h)	0,26 (116 h)	/

Essais à 1050 °C :

Avec l'augmentation de la température de l'essai, on s'attend à favoriser un épaississement des radeaux de phase γ et de phase γ' au cours du fluage. On trouve effectivement des épaisseurs moyennes de radeaux nettement plus importantes à 1050 qu'à 950 °C (Figure 6.23 et Tableau 6.9). Les épaisseurs mesurées après les essais à rupture pour les cinq alliages de l'étude aux différentes contraintes appliquées à 1050 °C sont présentées dans le Tableau 6.11.

Tableau 6.11 – Epaisseurs moyennes (en µm) des radeaux de la phase γ' à 1050 °C après les essais de fluage à rupture à différentes contraintes. Le temps à rupture est indiqué entre parenthèse pour faciliter la lecture

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
140 MPa	/	/	/	0,78	0,66 (672 h)
160 MPa	0,63 (233 h)	0,64 (304 h)	0,58 (374 h)	0,64 (582 h)	/
170 MPa	/	/	/	/	0,60 (340 h)
210 MPa	/	/	0,51 (72 h)	0,56 (147 h)	/
220 MPa	/	/	/	/	0,40 (79 h)

Comme pour les essais de fluage à 950 °C, des essais interrompus à 1050 °C et 160 MPa ont été réalisés. Des interruptions en fin de stade de fluage primaire/début de stade secondaire et à un stade avancé du fluage secondaire ont été réalisés sur les différents alliages. Les résultats étant identiques (pour des temps d'interruption différents selon les alliages) pour l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus, seules les microstructures de ce dernier sont

commentées. La Figure 6.26 présente donc les microstructures γ/γ' après un essai de fluage interrompu sur du CMSX-4 Plus à 1050 °C et 160 MPa après 40 heures d'essai (Figure 6.26 (a)) et 400 heures d'essai (Figure 6.26 (b)).

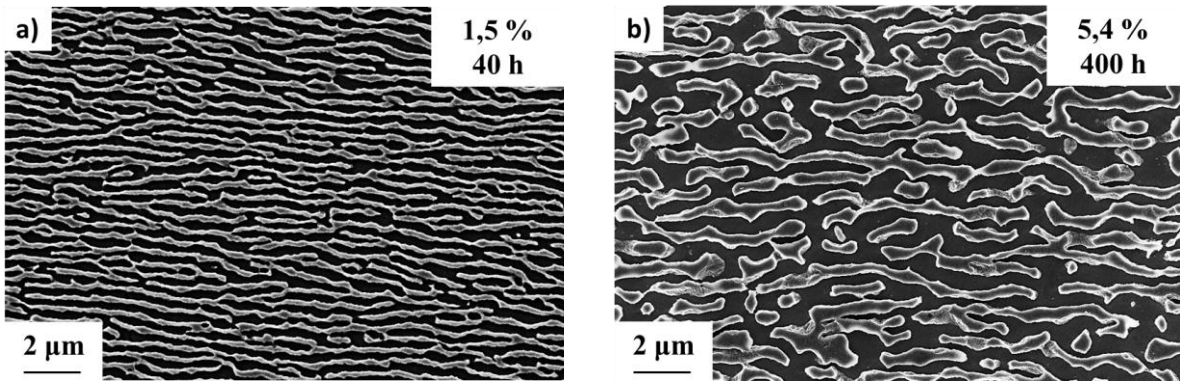


Figure 6.26 – Microstructures γ/γ' observées en MEB/SE du CMSX-4 Plus après un essai de fluage interrompu à 1050 °C et 160 MPa après : (a) 40 heures et 1,5 % de déformation (fin du stade du fluage primaire) ; (b) 400 heures et 5,4 % de déformation (stade avancé du fluage secondaire)

Une mise en radeaux totale des précipités γ' est observée en fin de stade de fluage primaire, (après 40 heures de fluage pour le CMSX-4 Plus par exemple - Figure 6.26 (a)). Au cours du stade de fluage secondaire, on observe un grossissement des radeaux des phases γ et γ' (Figure 6.26 (b)). La mise en radeaux pour ces conditions de fluage est donc plus rapide qu'à 950 °C (inférieure à 40 heures). A partir de ces données et des différentes microstructures à rupture présentées dans la Figure 6.20, l'épaisseur dépend évidemment de la cinétique et celle-ci résulte de cinétiques de diffusion, donc de la composition chimique de l'alliage.
Cependant, au vu des conclusions établies dans le chapitre 4 – partie 3, une corrélation entre le temps à la rupture à 1050 °C et 160 MPa et la taille initiale moyenne des précipités γ' avant fluage peut encore être établie (Figure 6.27 (a)). On trouve (comme pour les essais à 950 °C) que plus la taille initiale des précipités γ' est importante plus le temps à la rupture (à 1050 °C et 160 MPa) est élevé.

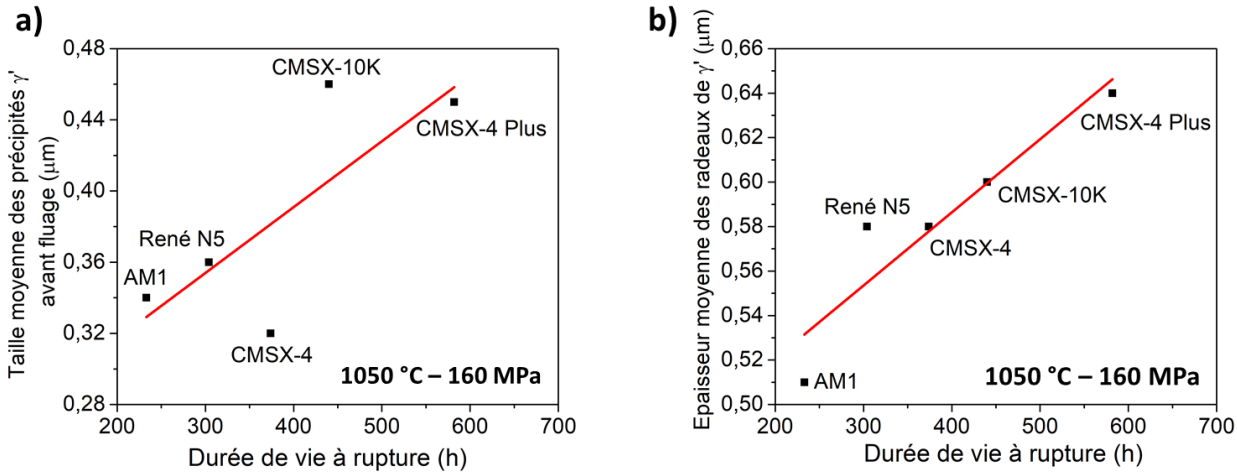


Figure 6.27 - Corrélation à partir des essais de fluage à 1050 °C et 160 MPa de (a) la taille moyenne initiale des précipités γ' avant fluage ; (b) l'épaisseur moyenne des radeaux de la phase γ' et la durée de vie à rupture pour les cinq superalliages de l'étude

Nous avons vu dans le chapitre 4 – partie 1, que l'hétérogénéité chimique des superalliages créée des hétérogénéités de microstructure γ/γ'. Ces hétérogénéités se sont traduites par une baisse significative du temps à la rupture pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus pour les essais à haute température (1050 et 1150 °C) (Figure 4.3 (c)). Suite à l'analyse de la microstructure en radeaux après rupture des éprouvettes de CMSX-4 et CMSX-4 Plus dans leurs deux états de traitement thermique (état initial présentant encore d'importantes hétérogénéités chimiques et état optimisé), les épaisseurs de radeaux sont différentes en fonction des hétérogénéités de microstructures qui résultent des hétérogénéités chimiques. La Figure 6.27 (b) présente l'épaisseur moyenne des radeaux de phase γ' après fluage à rupture en fonction du temps à la rupture. On se rend alors compte de la relation entre épaisseur des radeaux et temps à la rupture. Cette constatation peut paraître évidente – plus la durée de l'essai est longue, plus les radeaux ont le temps de se développer et de s'épaissir – cependant on peut aussi supposer que pour un alliage dans un état d'homogénéité chimique absolue, une taille de radeaux maximale existe et lorsque celle-ci est atteinte, cela entraine le passage en stade de fluage tertiaire, l'endommagement et la rupture de l'éprouvette. Cette taille de radeaux maximale dépendrait alors de la cinétique d'épaississement de la microstructure qui est, elle même relative à la composition chimique de l'alliage (et à la composition des phases γ et γ'), aux hétérogénéités chimiques et à la température de l'essai.

De même, on peut supposer que la contrainte appliquée joue un rôle dans le développement des radeaux et que l'épaisseur maximale des radeaux est fonction de cette contrainte (effet du temps à la rupture). En effet, l'épaisseur des radeaux diminue lorsque la contrainte augmente (Tableau 6.11).

On peut donc conclure, sur la base des hypothèses que nous venons d'énoncer, que trois facteurs semblent conditionner la durée de vie en fluage pour les essais à 1050 °C :

- la microstructure initiale (taille et organisation/agencement des précipités γ') ;
- les hétérogénéités chimiques résultantes de la solidification qui ont subsisté après les traitements thermiques ;
- la cinétique de développement de la mise en radeaux (dépendante de la chimie des phases, des hétérogénéités chimiques, de la température et de la contrainte de l'essai).

Essais à 1150 °C :

En augmentant une nouvelle fois la température de l'essai, on s'attend de nouveau à favoriser un épaississement des radeaux de la phase γ et de la phase γ' au cours du fluage. On retrouve bien des épaisseurs moyennes de radeaux plus grandes à 1150°C qu'à 950 °C et 1050 °C (Figure 6.23 et Tableau 6.9).
Les épaisseurs mesurées après les essais à rupture pour les cinq alliages de l'étude pour les différentes contraintes appliquées à 1150 °C sont présentées dans le Tableau 6.12. On observe une tendance à la diminution des épaisseurs des radeaux avec l'augmentation de la contrainte (effet du temps à la rupture).

Tableau 6.12 – Epaisseurs moyennes (en µm) des radeaux de la phase γ' mesurées après les essais de fluage à rupture à 1150 °C. Le temps à rupture est indiqué entre parenthèse pour faciliter la lecture

Alliage	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
70 MPa	0,67 (571 h)	0,69 (167 h)	/	/	1,08 (715 h)
80 MPa	/	/	/	/	0,77 (328 h)
90 MPa	0,65 (126 h)	0,68 (56 h)	0,72 (309 h)	0,85 (683 h)	/
110 MPa	/	/	0,58 (75 h)	0,73 (118 h)	0,70 (112 h)

Pour le fluage à 1150 °C et 90 MPa, la corrélation entre la taille initiale des précipités γ' et le temps à la rupture est moins évidente que pour les températures plus basses (950 et 1050 °C) (Figure 6.28 (a)). Cela corrobore les hypothèses émises par Nathal et al. qui supposent que la taille initiale des précipités γ' n'a plus d'effet sur le fluage à haute température [15]. L'agencement, la régularité et l'homogénéité de la distribution en taille des précipités γ' ont un effet plus important sur les propriétés en fluage à haute température que la taille initiale des précipités γ'.

Si on s'intéresse maintenant à l'épaisseur des radeaux à rupture en fonction du temps à la rupture, on trouve une bonne corrélation entre ces deux paramètres pour les superalliages étudiés (Figure 6.28 (b)). Comme à 1050 °C, la durée de vie semble être conditionnée par l'épaisseur maximale qui peut être atteinte par les radeaux de la phase γ' (ou de la phase γ). On retrouve alors que les alliages qui présentent l'épaisseur de radeaux la plus importante atteignent les temps à la rupture à 1150 °C les plus élevés.

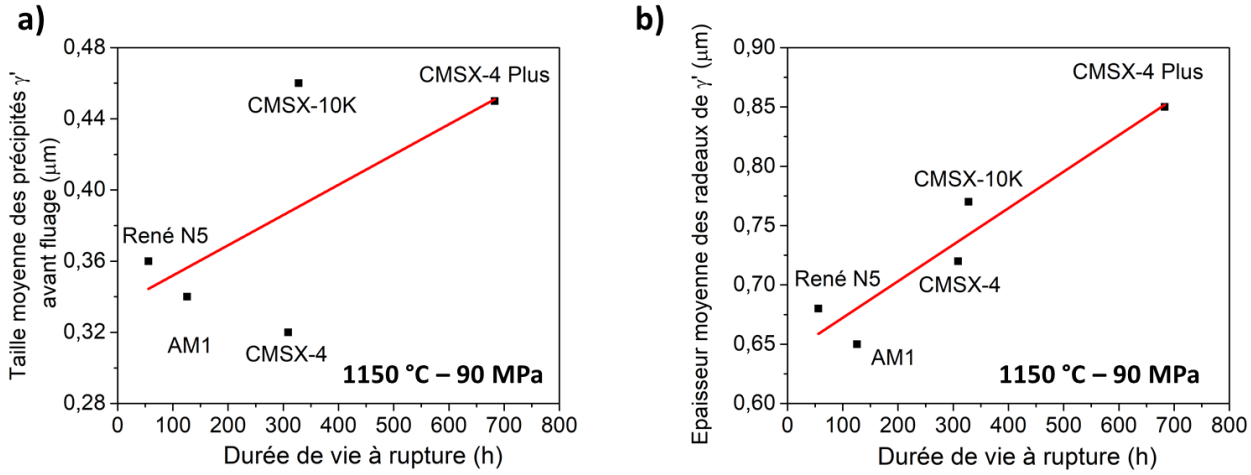


Figure 6.28 - Corrélation entre : (a) la taille moyenne initiale des précipités γ' avant fluage ; (b) l'épaisseur moyenne des radeaux de la phase γ', et le temps à la rupture en fluage à 1150 °C et 90 MPa pour les cinq superalliages de l'étude

Afin d'étudier plus en détails les cinétiques de mise en radeaux, de multiples essais de fluage interrompus ont été effectués à 1150 °C et 90 MPa et l'épaisseur moyenne des radeaux de la phase γ' a été mesurée. L'évolution de l'épaisseur est détaillée pour les essais à 1150 °C car

c'est à cette température que les plus grands écarts en termes d'épaisseur de radeaux sont visibles et que l'évolution de la microstructure sera la plus notable. C'est aussi à cette température que les écarts de temps à la rupture entre les différents alliages sont les plus importants.

Les durées des essais interrompus ont été définies de manière à permettre un suivi de l'évolution de la microstructure γ/γ' et une analyse des mécanismes de déformation et des microstructures de dislocations en MET (qui sera détaillée ultérieurement). Les interruptions ont été planifiées lors de la transition entre le stade de fluage primaire et le stade de fluage secondaire (le temps de l'essai et la déformation restent encore faible) et vers la fin du stade de fluage secondaire. Par précaution, les interruptions en fin de stade de fluage secondaire ont été effectuées aux ¾ (en temps) de la durée du stade (préalablement déterminée grâce aux essais à rupture) afin d'éviter une interruption en stade tertiaire. La Figure 6.29 regroupe les images des microstructures γ et γ' de quatre des superalliages testés : AM1, René N5, CMSX-4 et CMSX-4 Plus, pour chacun des deux stades de déformation auquel l'essai de fluage a été interrompu, ainsi que, pour rappel, la microstructure après rupture. Les cinétiques d'épaississement des radeaux au cours du stade de fluage secondaire ont été déterminées par la mesure des épaisseurs de radeaux sur ces images (Figure 6.30).

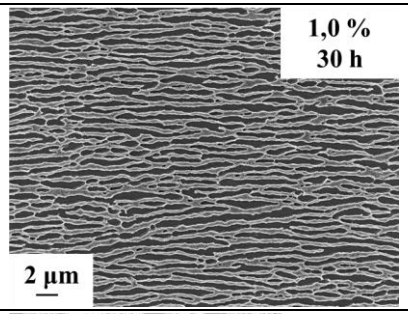
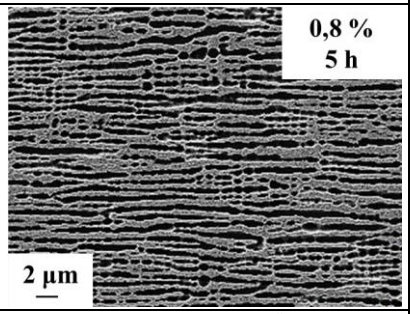
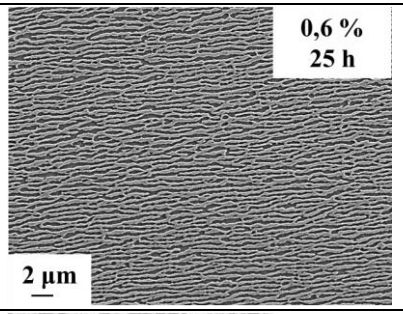
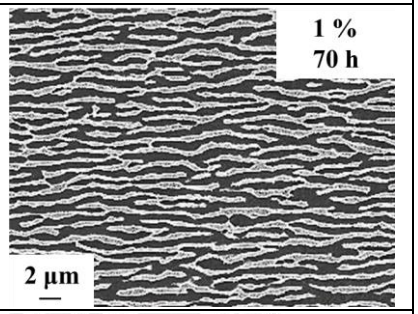
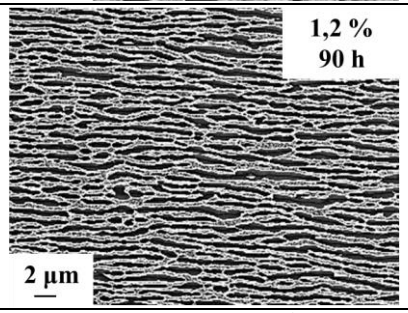
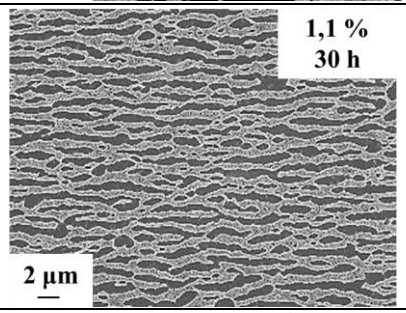
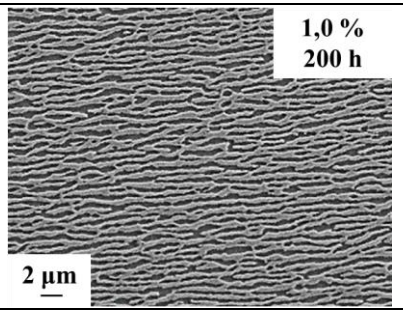
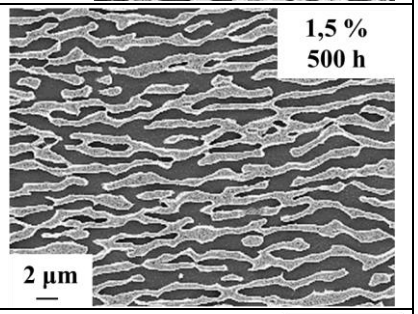
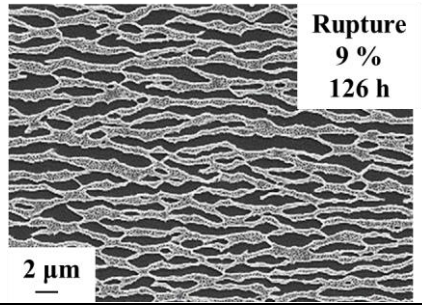
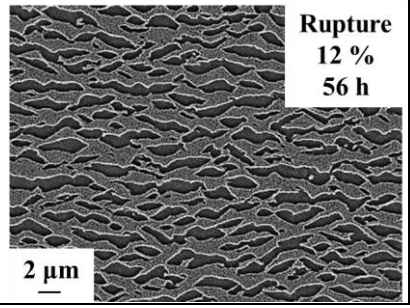
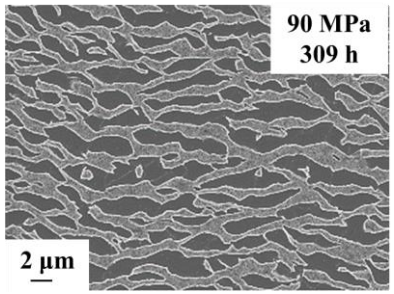
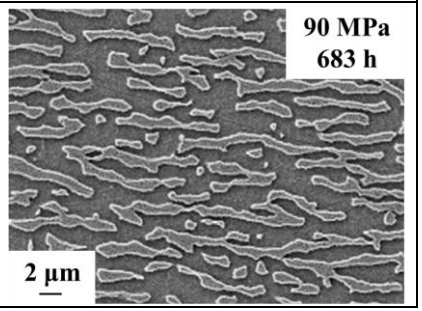
	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus
Interruption en fin de stade primaire / début de stade secondaire				
Interruption en fin de stade secondaire				
Rupture				

Figure 6.29 - Microstructures γ/γ' imagées en MEB/SE sur des coupes parallèles à l'axe de sollicitation pour quatre superalliages après fluage interrompu à 1150 °C et 90 MPa pour différents niveaux de déformation et temps d'interruption avant la rupture. Dans la mesure du possible, les images sont prises dans les dendrites

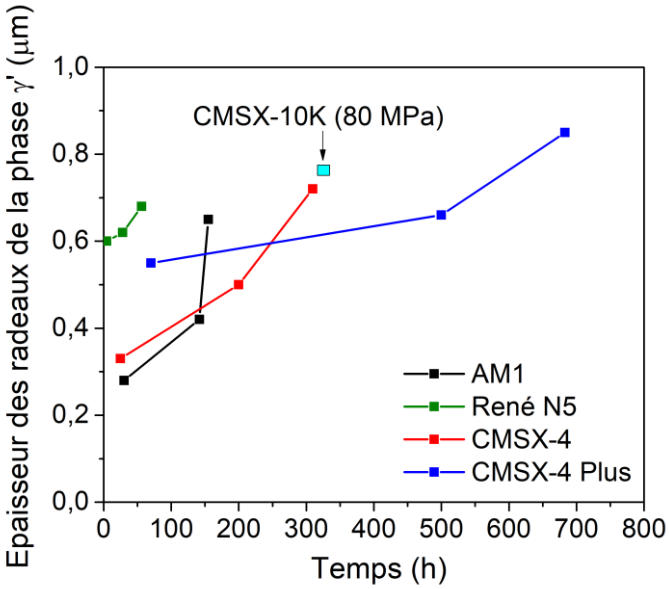


Figure 6.30 – Evolution de l'épaisseur des radeaux de la phase γ' en fonction du temps de fluage à 1150 °C et 90 MPa

En fonction de l'alliage (et donc de sa composition chimique), la mise en radeaux est plus ou moins rapide (Figure 6.30 et Figure 6.29). Par exemple, après seulement 5 heures d'essai, la microstructure est totalement mise en radeaux pour le René N5 avec une épaisseur de radeaux déjà considérable (0,60 µm), qui est proche de leur épaisseur à la rupture (0,68 µm). A l'inverse pour l'AM1 et le CMSX-4, lors du début du stade de fluage secondaire, les radeaux de phase γ' sont encore de faible épaisseur (de l'ordre de 0,30 µm) après plus d'une vingtaine d'heures d'essai. Cependant, leur épaisseur évolue de manière significative au cours du fluage secondaire. Pour le CMSX-4 Plus, une interruption après 35 heures de fluage a été réalisée, cependant la mise en radeaux n'était pas encore totalement établie. Après une interruption après 70 heures de fluage, la mise en radeaux est bien établie avec une épaisseur de radeaux déjà importante (de l'ordre de 0,55 µm). La mise en radeaux est donc plus lente pour le CMSX-4 Plus (établissement de la mise en radeaux plus longue), ce qui semble être favorable pour les propriétés mécaniques, à l'inverse du René N5 par exemple, qui présente une mise en radeaux très rapide et un temps à la rupture court. Pour le CMSX-4 Plus, au cours du stade de fluage secondaire, l'épaisseur des radeaux évolue très lentement (avec une épaisseur moyenne de 0,60 µm après 500 heures de fluage). On peut déjà supposer que la teneur en éléments d'alliage réfractaires à faible vitesse de diffusion dans le nickel en est responsable).

Enfin, pour les quatre alliages (AM1, René N5, CMSX-4 et CMSX-4 Plus), on observe une nette augmentation de l'épaisseur des radeaux en fin de fluage secondaire et au cours du fluage tertiaire (Figure 6.29). Cette transition est provoquée par l'inversion de connexité, ce qui déstabilise le réseau de dislocations d'interface entre les phases γ et γ' et conduit à l'épaississement des précipités des deux phases (chapitre 1 – partie 2) [13], [14]. La Figure 6.31 suggère une corrélation entre la teneur en éléments réfractaires (Re, W et Ta) et l'épaisseur maximale des radeaux qui peut être atteinte à la rupture à 1150 °C et 90 MPa. Plus la teneur en éléments réfractaires est élevée, plus l'épaisseur des radeaux l'est (de même pour le temps à la rupture). Une corrélation linéaire peut être faite (courbe verte sur la Figure 6.31) si l'on écarte le CMSX-10K qui présente une rupture prématurée avec la précipitation de phases TCP.

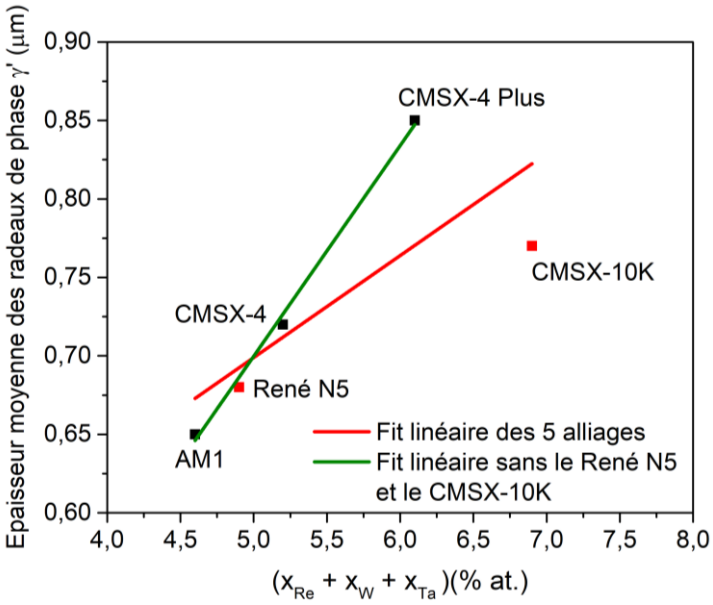


Figure 6.31 – Corrélation entre l'épaisseur moyenne des radeaux de phase γ' après fluage à rupture à 1150 °C et 80 MPa pour le CMSX-10K et 90 MPa pour les autres alliages et la somme des concentrations en Re, W et Ta

A partir de ces données on peut donc conclure que pour augmenter le temps à rupture en fluage à 1150 °C (et 90 MPa), il faudrait :

- une microstructure γ/γ' la plus homogène possible (en termes de taille, de forme et d'organisation des précipités γ') ;
- ralentir la période d'établissement de la mise en radeaux ;
- ralentir la cinétique d'évolution (d'épaississement) des radeaux de la phase γ' (ou de la phase γ) au cours du stade de fluage secondaire ;
- favoriser une épaisseur de radeaux élevée.

On pourrait donc conclure que la présence des éléments d'alliage (Re, W et Ta) joue de multiples rôles (période d'établissement de la mise en radeaux, cinétique d'évolution, épaisseur de radeaux élevée) et contribue aux durées de vie élevées en fluage à haute température.

On peut alors chercher à favoriser la formation de radeaux épais de phase γ' au cours du fluage à haute température. Aucun lien direct entre la taille initiale des précipités γ' et la taille des radeaux à la rupture n'est identifiable à 1150 °C et 90 MPa. On peut alors s'intéresser aux fractions de phase γ et γ' en fonction de la température.

4.1.2. Fraction des phases γ et γ'

Le Tableau 6.13 présente les valeurs des fractions surfaciques des phases γ et γ' après les essais de fluage à rupture aux différentes températures pour la contrainte de référence (pour rappel, les contraintes de référence sont écrites en caractères gras dans le Tableau 6.1). La Figure 6.32 présente sous forme de graphique l'évolution de la fraction surfacique de phase γ' en fonction de la température de l'essai de fluage. Ces valeurs de fractions surfaciques ont été déterminées par analyse d'image sur les microstructures imagées en MEB parallèlement à l'axe de sollicitation. L'incertitude de mesure a été évaluée à ± 4 %. Les valeurs données dans le tableau 6.13 et la figure 6.32 sont donc relativement imprécises mais permettent de

visualiser les tendances de l'évolution de la fraction de phase γ' en fonction de la composition chimique de l'alliage et de la température. Ces fractions de phase pourront être comparées aux calculs réalisés par Thermo-Calc.

*Tableau 6.13 – Fractions surfaciques des phases γ et γ' (en %) en fonction de la température de fluage à rupture pour les cinq superalliages étudiés. La contrainte indiquée pour chaque température n'est pas valable pour le CMSX-10K : sur cet alliage les paramètres d'essai sont : : 950 °C / 350 MPa, 1050 °C / 170 MPa, 1150 °C / 80 MPa **

	950 °C / 390 MPa*		**1050 °C / 160 MPa***		**1150 °C / 90 MPa***	
Phase	**γ**	**γ'**	**γ**	**γ'**	**γ**	**γ'**
AM1	46,7	53,3	49,2	50,8	56,9	37,1
René N5	50,0	50,0	51,4	48,6	64,5	35,5
CMSX-4	47,0	53,0	51,4	49,6	57,1	42,9
CMSX-4 Plus	47,9	52,4	48,3	51,7	49,7	50,3
CMSX-10K*	47,2	52,9	47,3	52,5	48,8	51,2

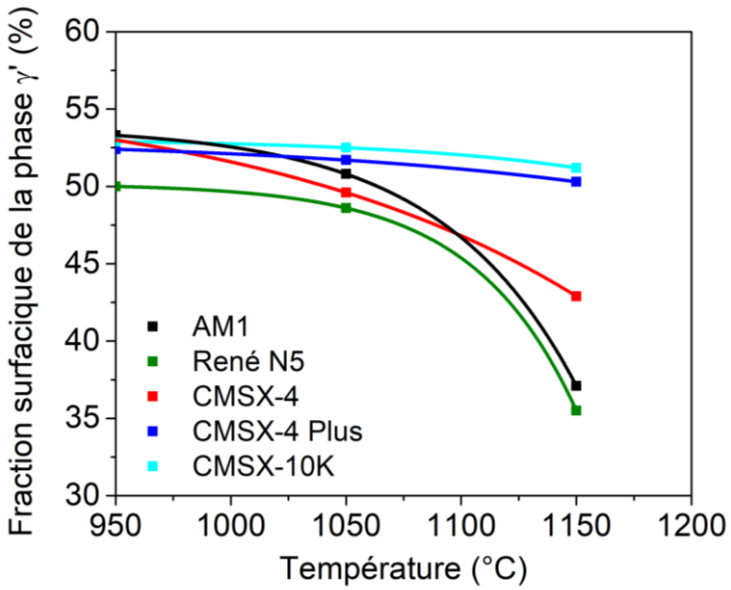


Figure 6.32 – Evolution de la fraction surfacique de la phase γ' en fonction de la température de fluage à rupture pour les cinq superalliages étudiés

Une tendance à la diminution de la fraction surfacique de phase γ' est observée avec l'augmentation de la température de l'essai à l'exception des alliages CMSX-4 Plus et CMSX-10K. A 950 °C, les fractions des deux phases sont à peu près équivalentes pour chacun des alliages. La fraction surfacique moyenne de γ' se situe effectivement autour de 53 %, à l'exception du René N5 dont la fraction surfacique moyenne de γ' n'est que de 50 %. Pour rappel, les cinq alliages dans leur état traité thermiquement avant les essais de fluage, ont tous une fraction volumique de l'ordre de 68 % volumique (soient 77 % surfacique). De même, après les essais à 1050 °C, la fraction surfacique de la phase γ' pour les différents alliages reste équivalente (de l'ordre de 50 %). Cependant, à 1150 °C, les écarts entre les fractions surfaciques des différents alliages commencent à s'accentuer. La fraction surfacique de phase γ' de l'AM1 après fluage à 1150 °C est de l'ordre de 34 % contre plus de 50 % pour le CMSX-4 Plus par exemple.
On peut donc remarquer que la fraction de phase γ' de l'AM1 et du René N5 chutent drastiquement à 1150 °C. Pour le CMSX-4, la chute de la fraction de phase γ' est moins

prononcée. Pour le CMSX-4 Plus et le CMSX-10K, la diminution de la fraction de phase γ' est très faible (de l'ordre de 1 %) entre 1050 et 1150 °C. Il est donc probable qu'une épaisseur de radeaux plus importante dans le CMSX-4 Plus et le CMSX-10K que dans le CMSX-4, l'AM1 et le René N5 soit favorisée par une fraction de phase γ' plus élevée dans ces deux alliages à 1150°C. Il semble que cette fraction de phase soit directement liée à la température de solvus des précipités γ'. La Figure 6.33 présente la corrélation entre la fraction surfacique de phase γ' après fluage à 1150 °C et la température de solvus de la phase γ' déterminée par ATD (chapitre 3 - les températures sont présentées dans le Tableau 3.21). Une température de solvus de la phase γ' élevée permet de conserver une fraction de phase γ' importante à une température d'essai élevée, ce qui favoriserait donc une épaisseur de radeaux plus importante. En couplant cela avec des éléments ralentissant la diffusion et donc la cinétique d'évolution des radeaux, on peut obtenir potentiellement un alliage présentant une grande durée de vie en fluage à haute température, comme c'est le cas pour le CMSX-4 Plus. Le CMSX-10K pourrait lui aussi être un bon candidat (avec une température de solvus de la phase γ' élevée) mais sa tendance à former des phases TCP nuit à ses propriétés mécaniques à haute température lorsque la précipitation devient trop pénalisante. Un compromis doit alors être recherché pour déterminer la teneur des éléments caractérisés par une diffusion lente dans le nickel.

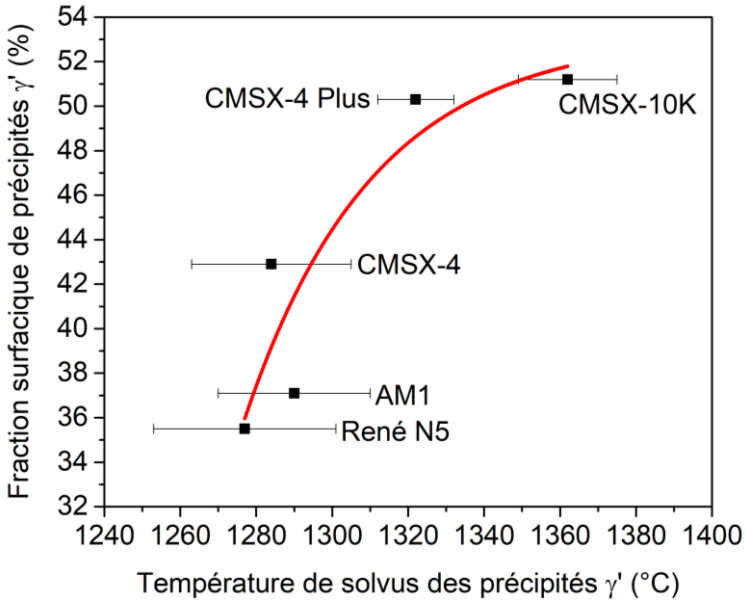


Figure 6.33 – Fraction surfacique de précipités γ' après fluage à 1150 °C en fonction de la température de solvus des précipités γ' déterminées par ATD pour les cinq superalliages de l'étude

Les fractions surfaciques des microstructures γ/γ', déterminées par analyse d'images après fluage, peuvent être comparées aux fractions volumiques calculées à l'aide du logiciel Thermo-Calc et la base de données TCNI7. Le but ici n'est pas de comparer les valeurs numériques mais plutôt la tendance que présente l'évolution de la fraction des phases en fonction de la température. En effet, les calculs thermodynamiques considèrent le système à l'équilibre thermodynamique sans application de contrainte externe. Dans notre cas, les alliages étudiés sont toujours hors équilibre et sous une contrainte mécanique pendant un temps limité, conditionné par la rupture de l'éprouvette. Le Tableau 6.14 et la Figure 6.34 présentent l'évolution de la fraction volumique de phase γ' en fonction de la température à partir des calculs thermodynamiques.

Tableau 6.14 - Fractions volumiques des phases γ et γ' (en %) en fonction de la température obtenues à l'aide des calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel Thermo-Calc avec la base de données TCNI7 pour les compositions chimiques des alliages données dans le chapitre 3

	950 °C		1050 °C		1150 °C	
Phase	**γ**	**γ'**	**γ**	**γ'**	**γ**	**γ'**
AM1	36,4	60,4	45,1	51,8	62,2	36,5
René N5	40,2	58,7	51,5	48,5	67,1	32,9
CMSX-4	38,1	61,4	46,8	53,2	62,3	37,7
CMSX-4 Plus	37,0	62,8	44,9	55,1	49,6	40,7
CMSX-10K	47,4	65,9	38,5	61,2	47,4	52,6

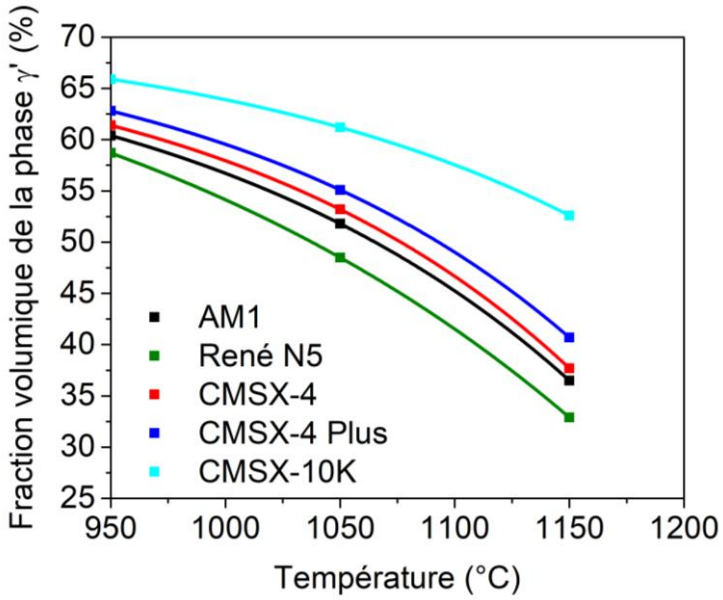


Figure 6.34 - Evolution de la fraction volumique de phase γ' en fonction de la température pour les cinq superalliages de l'étude obtenue à l'aide des calculs thermodynamiques avec le logiciel Thermo-Calc et la base de données TCNI7

La Figure 6.34 met en évidence la diminution de la fraction volumique de phase γ' avec la température pour tous les alliages étudiés (Figure 6.34). Le René N5 présente la fraction volumique de phase γ' la plus basse pour toutes les températures et le CMSX-10K la plus haute. On retrouve bien une fraction de phase γ' plus basse pour le René N5 de 950 à 1150 °C comme cela a été déterminé expérimentalement. Cependant, expérimentalement, les fractions de phase γ' pour les autres alliages (AM1, CMSX-4, CMSX-4 Plus et CMSX-10K) sont équivalentes, alors qu'avec les calculs thermodynamiques, la fraction du CMSX-10K est nettement supérieure à celle des autres alliages (65 % contre environ 61 % pour les autres). Avec l'augmentation de la température, la fraction diminue de manière similaire pour les cinq alliages. Or, expérimentalement, la diminution de cette fraction avec la température n'est pas identique pour tous les alliages.
Selon le calcul thermodynamique, le CMSX-10K garde la plus grande fraction volumique de phase γ' pour toutes les températures et dépasse la fraction du CMSX-4 Plus (d'environ 12 % à 1150 °C). Or expérimentalement, les fractions du CMSX-10K et du CMSX-4 Plus sont très proches (environ 50 % surfacique) à 950 et 1150 °C.

Pour l'AM1 et le René N5, on ne retrouve pas dans le calcul la chute drastique de la fraction de phase γ' à 1150 °C observée expérimentalement.
L'évolution de la fraction de phase γ' avec la température dans le CMSX-4 semble concordante avec les observations expérimentales effectuées.

5. Evolution de la microstructure de dislocation

Afin d'étudier plus en détails les mécanismes de déformation survenant lors du fluage à moyenne et haute température, comme pour le fluage à basse température présenté dans le chapitre précédent, un approfondissement de la bibliographie sur les mécanismes de déformation est nécessaire.

5.1. Mécanismes de déformation : état de l'art

Au cours du fluage à haute température, le développement du réseau de dislocations s'établit de manière simultanée avec la mise en radeaux [16]. En fonction de l'alliage, de la température et de la contrainte appliquée, un réseau complexe de dislocations se forme. D'abord ce réseau est irrégulier au cours du fluage primaire et devient de plus en plus régulier au cours du temps. Nous résumons sur la Figure 6.35 la forme et l'évolution du réseau de dislocations au cours du fluage [16]. Plusieurs modèles décrivant ce réseau existent dans la littérature. Dans le chapitre 1, le modèle de R. D. Field et al. a été détaillé [17], le détail du modèle proposé par A. Fredohlm est proposé ici [16]. Lors des premiers instants de fluage, la densité de dislocations augmente rapidement et un réseau de dislocations carré se forme aux interfaces γ/γ' (Figure 6.35 (a)) qui va rapidement évoluer vers un réseau constitué d'octogones (Figure 6.35 (b) et (c)) afin de relaxer plus efficacement les contraintes de cohérence entre les phases γ et γ'. La transition vers le stade de fluage secondaire est liée à l'organisation en un réseau hexagonal aux interfaces entre γ et γ' résultant d'interactions entre les dislocations dans les couloirs de la matrice γ 1/2<110> provenant de différents systèmes de glissement 1/2<110> {111} et de segment <100> qui ferment le réseau ((Figure 6.35 (d) et (c)). La déformation se traduit donc par une succession de glissements et de montées de dislocations dans la matrice. Quelques paires de dislocations 1/2<110> (provenant du réseau de dislocations d'interface) peuvent être trouvées dans les radeaux de la phase γ'.

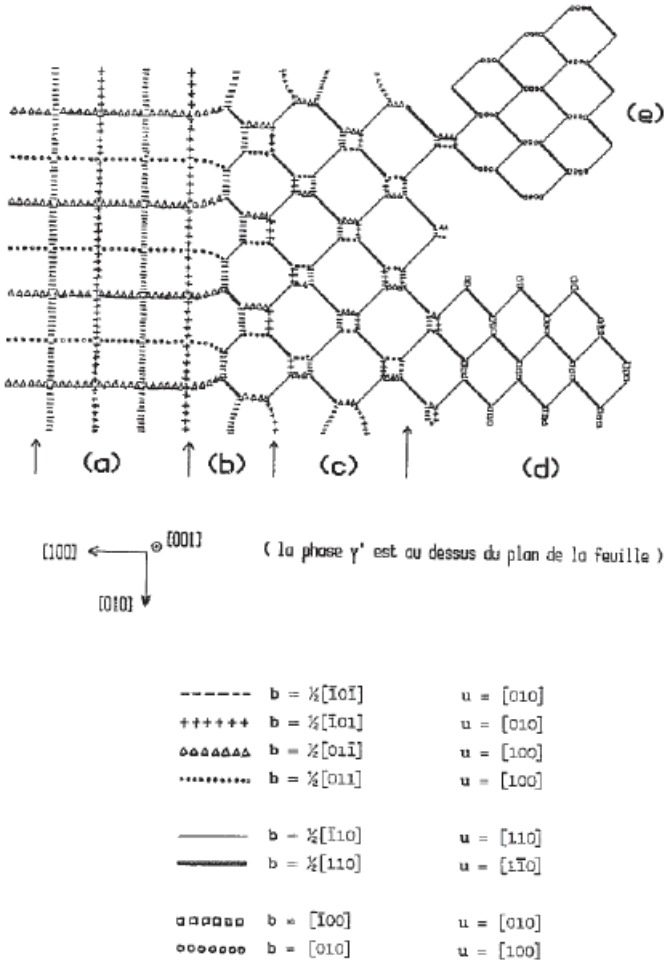


Figure 6.35 – Formes et évolutions du réseau de dislocations d'interface γ/γ' au cours du fluage à haute température : a) réseau carré de dislocations, ayant une composante coin hors interface ; b) réseau constitué d'octogones et de carrés dû à la formation de jonctions dont le vecteur de Burgers est dans l'interface ; c) stabilisation des dislocations la plus efficace pour relaxer les contraintes de cohérence ; d) et e) formation de segments de type [100] ou [010] [16]

Deux facteurs peuvent être pris en compte afin d'estimer la mobilité des dislocations dans la phase γ au cours du fluage à haute température [18], [19]:

- la largeur des couloirs de la matrice γ ;
- la résistance intrinsèque de la phase γ au glissement des dislocations.

Dans le cas du CMSX-4 Plus, la taille de précipités γ' est relativement élevée en comparaison aux autres alliages ce qui conduit à une largeur de couloir de la matrice γ plus grande. De plus, nous avons vu dans la partie précédente que la présence des éléments réfractaires à faible vitesse de diffusion dans le nickel (Re, W, Ta, Mo) ralentit les mécanismes contrôlés par la diffusion (mise en radeaux et montée des dislocations). Aussi, le Re, W et Mo augmentent la résistance intrinsèque de la phase γ au fluage par leur taille et la distorsion du réseau cristallin qu'ils produisent.

Les données présentées dans le Tableau 6.15 indiquent que les teneurs en éléments Re, W et Mo de la phase γ avant fluage sont parmi les plus élevées pour le CMSX-4 Plus (à partir de la composition chimique de la phase γ déterminée en MET/EDX, Tableau 3.9 dans le

chapitre 3). On peut donc supposer que la résistance intrinsèque de la phase γ du CMSX-4 Plus est l'une des plus élevée des superalliages de notre étude et que cela favorise une diminution de la mobilité des dislocations dans la matrice malgré une taille de couloir de la phase γ importante. Cela permet alors de justifier que le temps d'établissement de la mise en radeaux totale est plus long pour le CMSX-4 Plus que pour les autres alliages de l'étude et que toujours dans cet alliage, les vitesses de déformation en fluage sont plus lentes, ce qui peut résulter en un temps à la rupture plus long.

Tableau 6.15 – Teneur totale en éléments Re, W et Mo (at. %) de la phase γ avant fluage (obtenue en MET/EDX (Tableau 3.9))

AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
5,3	6,3	5,9	9,0	9,2

Si on s'intéresse maintenant à la composition chimique de la phase γ' avant fluage, la valeur de l'énergie de paroi d'antiphase de la phase γ' (γ_{APB}) peut être estimée en utilisant l'Eq. 6.2 [20] (Tableau 6.16). Pour rappel, le cisaillement de la phase γ' par des paires de dislocations de type a/2<110> implique la création d'une paroi d'antiphase (défaut de forte énergie) dont l'énergie dépend de la composition chimique de la phase γ'.

$$\gamma_{APB} = 195 - 1{,}7x_{Cr} + 1{,}7x_{Mo} + 4{,}6x_{W} + 27{,}1x_{Ta} + 21{,}4x_{Nb} + 15x_{Ti} \quad Eq.\ 6.2$$

où x_{Cr}, x_{Mo}, x_{W}, x_{Ta}, x_{Nb} et x_{Ti} les concentrations (en % at.) de chaque élément présent dans la phase γ'.

Tableau 6.16 - Energie de paroi d'antiphase de la phase γ' (mJ/m²) estimée à partir des compositions chimiques de cette phase dans les différents alliages (obtenues en MET/EDX (Tableau 3.9))

AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
358	298	323	340	325

Les valeurs de l'énergie de paroi d'antiphase calculées (Tableau 6.16), montrent que le CMSX-4 Plus présente une énergie élevée (x_{Ta} et x_{Ti} les plus élevés). Or, plus l'énergie de paroi d'antiphase est élevée plus la résistance au cisaillement de la phase γ' est forte [21], et cela contribue à l'augmentation de la durée du stade de fluage secondaire (ou plutôt un retardement du démarrage du stade de fluage tertiaire qui se traduit à haute température par un cisaillement important des radeaux de la phase γ'). La forte énergie de paroi d'antiphase du CMSX-4 Plus pourrait donc contribuer un peu plus à l'allongement de sa durée de vie en fluage.

5.2. Microstructures de dislocations dans le CMSX-4 Plus au cours du fluage à 950 °C, 1050 °C et 1150 °C

La microstructure de dislocations observée pendant le fluage à 950 C, 1050 °C et 1150 °C dans chacun des alliages est finalement peu différente d'un alliage à l'autre. Le mécanisme de déformation est donc fondamentalement identique pour tous les alliages. C'est pourquoi,

seules les microstructures de dislocations étudiées dans le CMSX-4 Plus sont présentées ci-dessous.

950 °C et 390 MPa :

Pour le fluage à 950 °C et 390 MPa, des essais interrompus au début du stade de fluage tertiaire (lorsque la déformation plastique est encore modérée) ont été réalisés. Pour le CMSX-4 Plus, l'interruption de l'essai a été effectuée après 65 heures de fluage (1,3 % de déformation). Nous avons vu précédemment que la mise en radeaux n'était pas encore en place (Figure 6.24 (d)). La microstructure de dislocations obtenue pour le CMSX-4 Plus est présentée sur la Figure 6.36.

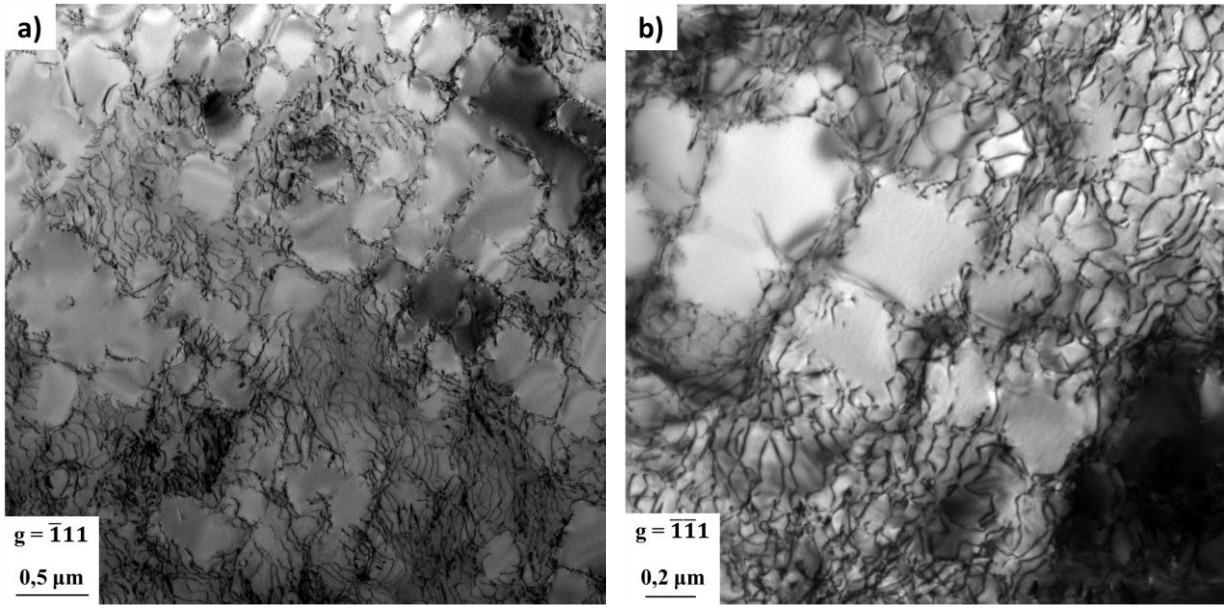


Figure 6.36 - Images MET en champ clair du CMSX-4 Plus après fluage à 950 °C / 390 MPa à 1,3 % de déformation (après 65 heures de fluage) révélant la microstructure de dislocations suivant deux vecteurs de diffraction différents : (a) $\vec{g}$ = ($\bar{1}$11) ; (b) g = ($\bar{1}\bar{1}$1)

On observe un début de coalescence des précipités γ' et le début de la mise en place d'un réseau (assez irrégulier) de dislocations dans certaines zones. En analysant les vecteurs de ligne et les vecteurs de Burgers de ces dislocations, on retrouve les caractéristiques des dislocations d'interface (provenant du glissement dans la phase γ) avec le vecteur de ligne le long d'une direction type <110> et de vecteur de Burgers type 1/2 <110>.
Pour ces conditions de fluage (950 °C et 390 MPa), l'étude de la microstructure de dislocations ne permet pas d'expliquer les plus longs temps à la rupture en fluage du CMSX-4 Plus (la densité de dislocations est très élevée et concentrée dans la matrice γ ce qui rend les analyses complexes). Le réseau de dislocations reste très hétérogène et très irrégulier pour tous les alliages étudiés. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la forte teneur en éléments présentant une faible vitesse de diffusion dans le Ni (Re, W, Ta et Mo) ralentit la mise en radeaux et le déplacement des dislocations. Cela a probablement pour effet de retarder l'endommagement et donc la rupture.

1050 °C et 160 MPa et 1150 °C et 90 MPa :

Pour le fluage à 1050 et 1150 °C, des essais interrompus en début de stade secondaire ou à un niveau assez avancé du stade secondaire ont été réalisés pour les différents alliages. Aucune

différence en termes de direction de vecteur de ligne et de vecteur de Burgers des dislocations n'est observée.
Un exemple de microstructure est présenté sur la Figure 6.37 pour le CMSX-4 Plus après un essai interrompu à 1050 °C et 160 MPa après 40 heures de fluage (1,5 % de déformation). Une forte densité de dislocations se retrouve aux interfaces entre les deux phases γ et γ'. Les interfaces γ/γ' sont normales à l'axe de traction. Les dislocations d'interface sont contenues dans un plan (001) par glissement dans la phase γ suivant un plan de type {111} comme cela a été vu précédemment. Une faible densité de dislocations est visible dans les canaux de phase γ et dans la phase γ'. Du cisaillement de radeaux de γ' est visible de manière occasionnelle (Figure 6.37 (b)).

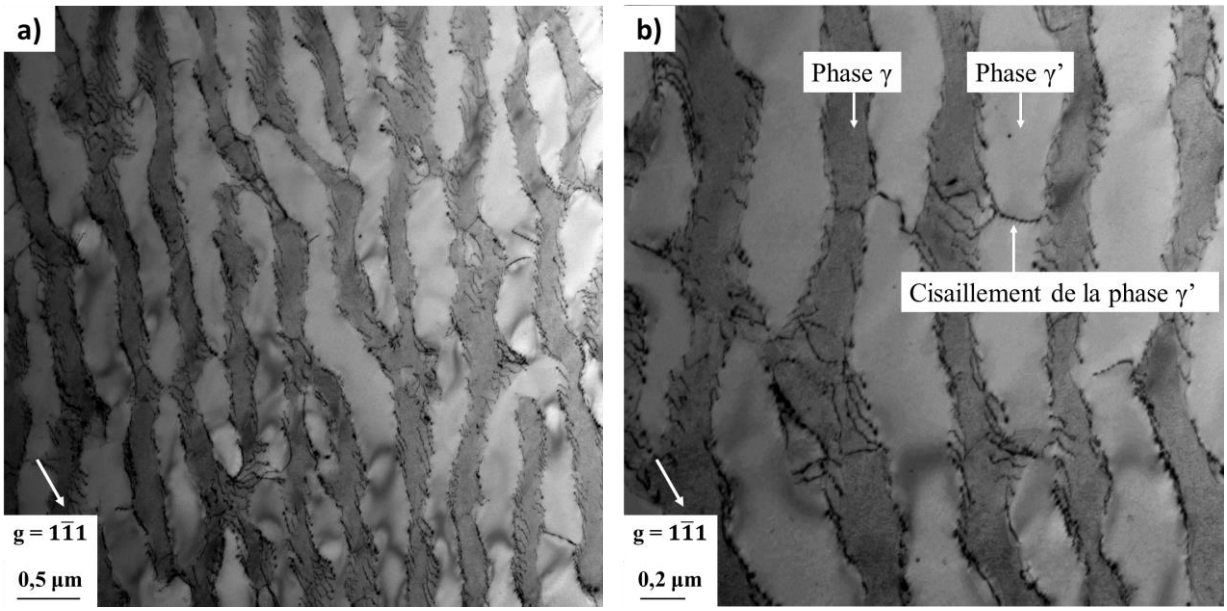


Figure 6.37 –Images MET en champ clair du CMSX-4 Plus après fluage à 1050 °C / 160 MPa à 1,5 % de déformation (après 40 heures de fluage) révélant : (a) à faible grossissement ; (b) à fort grossissement, la microstructure de dislocations suivant un vecteur de diffraction $\vec{g}$ = (1$\bar{1}$1)

On retrouve un réseau de dislocations aux interfaces entre la phase γ et la phase γ' avec deux familles de dislocations perpendiculaires avec le vecteur de ligne le long des directions type <110>.
Afin de déterminer la distance entre les dislocations constituant le réseau, les dislocations avec un vecteur de ligne type <110> et avec un vecteur de Burgers de type 1/2<110> sont imagées en champ clair au MET à 300 kV. Environ 300 mesures de distance sont réalisées pour chaque alliage dans différentes zones de la lame mince afin d'estimer cette distance avec une bonne statistique de mesure. Les analyses ont donc été réalisées sur des lames minces prélevées dans les éprouvettes de fluage interrompu en début de stade de fluage secondaire (lorsque le réseau de dislocations formé est stable). Les distances sont mesurées sur des images MET en champ clair avec un vecteur de diffraction g = (200). Les lames minces découpées perpendiculairement à l'axe des éprouvettes sont approximativement parallèles au plan (001) du monocristal qui est le plan du réseau de dislocations d'interface entre γ et γ'.
Les images en champ clair en deux ondes avec g = (200) peuvent être obtenues avec une faible inclinaison de la lame par rapport à sa position horizontale perpendiculaire au faisceau incident. Ainsi l'image obtenue est une projection du réseau de dislocations d'interface sur un plan faiblement incliné par rapport à (001). La correction nécessaire pour transformer les distances mesurées sur l'image en distance dans le plan (001) du réseau de dislocations

d'interface est donc négligeable. Un exemple d'images MET révélant la phase γ, la phase γ' et le réseau de dislocations d'interface pour l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus est présenté sur la Figure 6.38. La mesure de distances entre dislocations est réalisée manuellement sur des images avec un grossissement plus important que celui présenté sur la Figure 6.38. Le choix d'une mesure manuelle s'explique par les forts contrastes qui sont produits par ce mode d'imagerie et par l'irrégularité, dans certaines zones, du réseau de dislocations. Le développement d'un logiciel d'analyse et de mesure automatique (comme pour la mesure de l'épaisseur des radeaux) n'a pas donné des résultats probants.

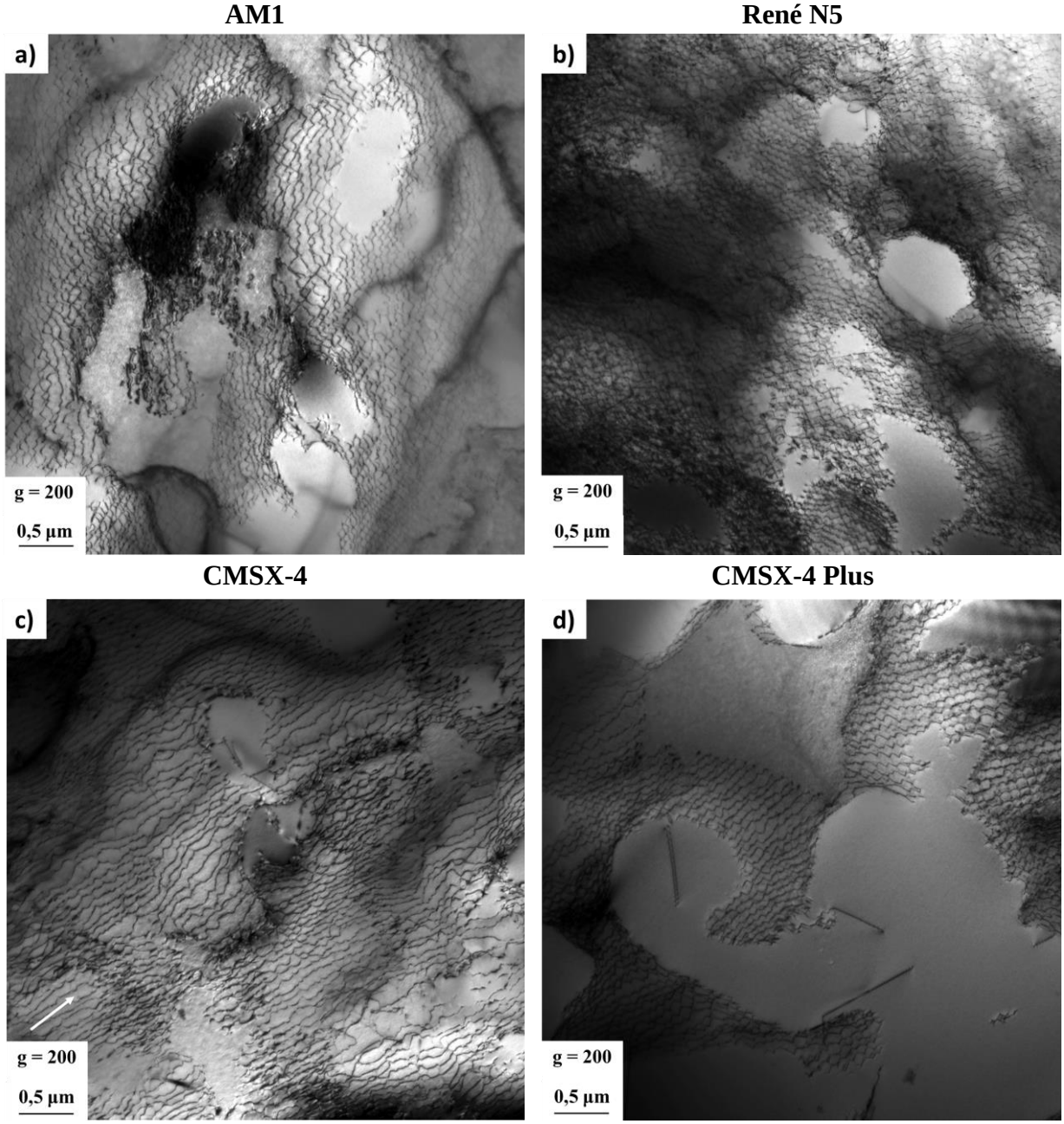


Figure 6.38 - Images MET en champ clair en deux ondes selon $\vec{g}$ = 200 révélant la microstructure de dislocations après essais de fluage interrompus en début de stade secondaire pour : (a) l'AM1 ; (b) le René N5 ; (c) le CMSX-4 ; (d) le CMSX-4 Plus

Les quatre microstructures présentées ne révèlent pas de différences notables (Figure 6.38). Le réseau de dislocations est bien visible dans le CMSX-4 (Figure 6.38 (c)). On peut aussi

identifier, de manière occasionnelle, du cisaillement de la phase γ' par des paires de dislocations (exemple avec la Figure 6.38 (d)).

Il est important de rappeler qu'aucun essai interrompu n'a pu être réalisé sur le CMSX-10K. Les mesures de distances entre les dislocations du réseau ont donc été réalisées sur des lames minces prélevées sur des éprouvettes à rupture (le plus éloignées possible de la zone de rupture). Il s'avère que les réseaux de dislocations dans le CMSX-10K dans ces conditions sont très hétérogènes et de nombreuses dislocations se retrouvent dans la phase γ' du fait de la précipitation de phases TCP (Figure 6.39 (a)). Des dislocations semblent se localiser proche des précipités de phases TCP dans la phase γ' (Figure 6.39 (b)).

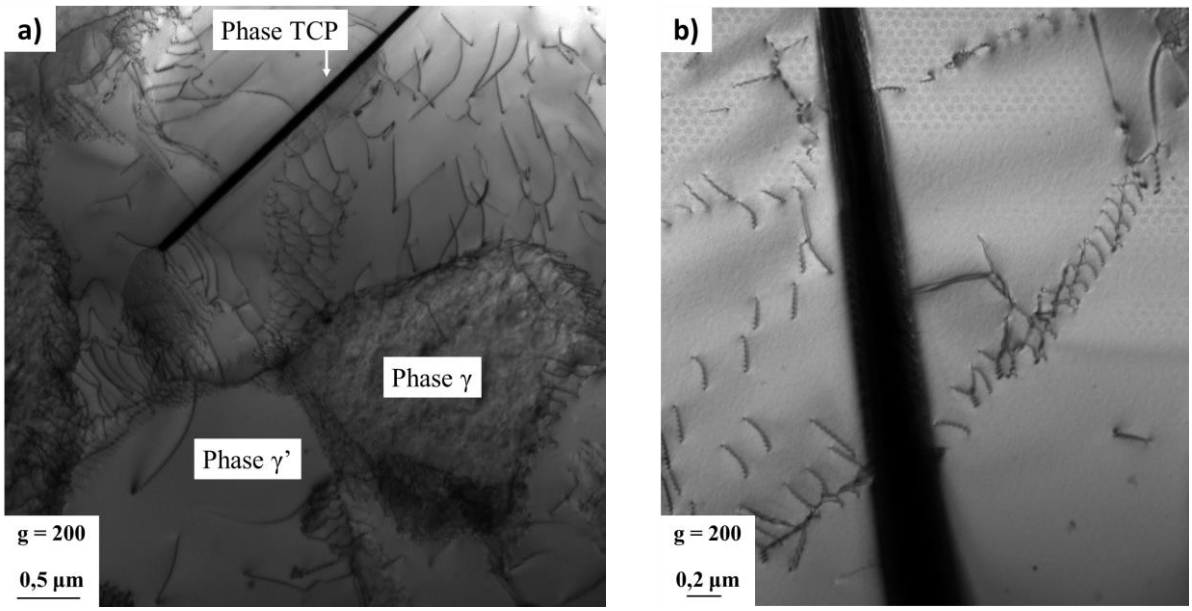


Figure 6.39 - Images MET en champ clair en deux ondes selon $\vec{g}$ = 200 révélant la microstructure de dislocations dans le CMSX-10K après un essai de fluage à rupture à 1150 °C et 80 MPa : (a) à faible grossissement ; (b) à fort grossissement, dans une zone comportant un précipité de phase TCP

La Figure 6.40 représente la distribution des distances entre deux dislocations du réseau pour les cinq alliages de l'étude. Le Tableau 6.17 regroupe la distance moyenne (à partir d'un ajustement log-normal) entre deux dislocations du réseau formé au cours du fluage à 1150 °C et 90 MPa (80 MPa pour le CMSX-10K), la largeur à mi-hauteur de la distribution ainsi que le rappel des vitesses de déformation minimales (vitesse de déformation au cours du stade de fluage secondaire). Enfin, la Figure 6.41 représente une corrélation linéaire entre la distance moyenne entre les dislocations et la vitesse de déformation minimale. Seules les valeurs pour l'AM1, le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus sont représentées car :

- le René N5 présente une rupture précoce qui modifie sa vitesse de déformation suite à l'amorçage de fissure sur les carbures (présenté sur la Figure 6.41 mais exclu du fit linéaire) ;
- les mesures de distance sur le CMSX-10K ont été réalisées sur une éprouvette à rupture, l'essai de fluage a été réalisé à une contrainte différente des autres alliages (80 MPa contre 90 MPa pour les autres alliages) et il présente une très forte fraction de phases TCP qui ont conduit à la rupture prématurée de l'alliage (la vitesse de déformation n'est donc pas comparable avec les autres alliages et essais de l'étude).

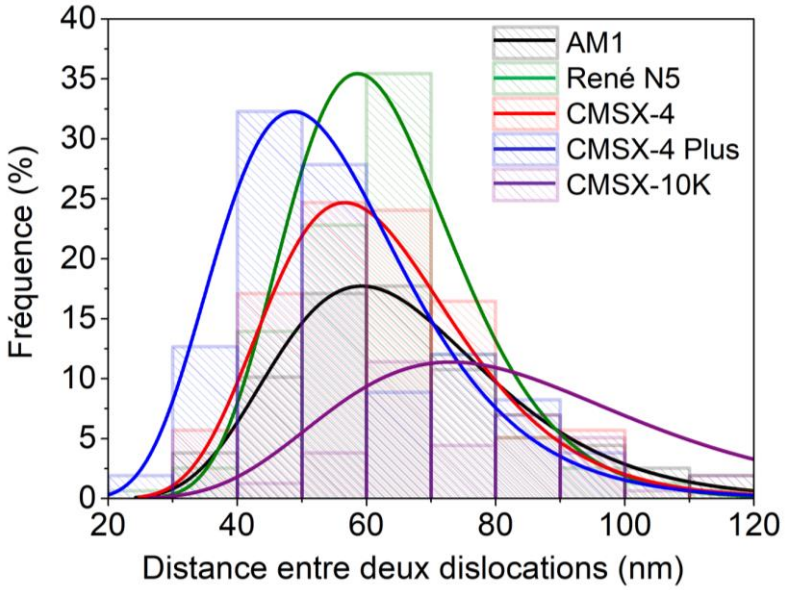


Figure 6.40 – Distribution de la distance entre deux dislocations voisines du réseau de dislocations après fluage à 1150 °C et 80 MPa pour le CMSX-10K et 90 MPa pour les autres alliages à partir des images MET en champ clair avec un fit par une loi log-normale

Tableau 6.17 – Distance moyenne (fit log-normal) et largeur à mi-hauteur (FWHM) de la distribution de distance entre deux dislocations du réseau de dislocations après fluage à 1150 °C et 80 MPa pour le CMSX-10K et 90 MPa pour les autres alliages à partir des images MET en champ clair

	AM1	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Distance moyenne entre deux dislocations d'interface (nm)	60	59	57	49	79
Largeur à mi-hauteur FWHM (nm)	38	26	33	32	66
Vitesse de déformation en stade de fluage secondaire (h^{-1})	$8{,}5.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-4}$	$5{,}1.10^{-5}$	$2{,}2.10^{-5}$	$1{,}8.10^{-5}$

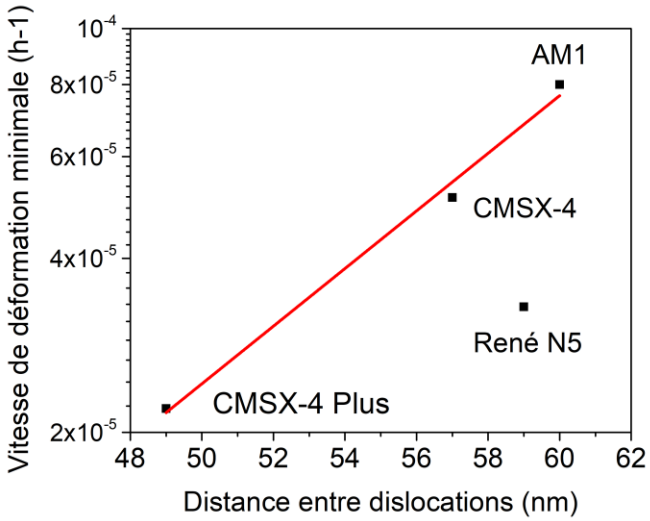


Figure 6.41 – Corrélation entre la distance entre dislocations voisines du réseau formé au cours du fluage à 1150 °C et 90 MPa en fonction de la vitesse de déformation minimale

Le CMSX-4 Plus présente le réseau de dislocations le plus dense (Figure 6.40 et Tableau 6.17). Il possède également l'une des distributions les plus homogènes (FWHM relativement faible). Les alliages de seconde génération (René N5 et CMSX-4) présentent ensuite les réseaux de dislocations les plus denses suivi par l'AM1 puis le CMSX-10K. On peut donc conclure à partir de ces analyses qu'un réseau de dislocations resserré semble favorable pour diminuer la vitesse de déformation au cours du fluage secondaire (Figure 6.41) et cela contribue à l'augmentation in fine du temps à la rupture (si on écarte les autres causes de rupture prématurée – carbures, précipités de phases TCP). Cette faible distance entre les dislocations résulte d'un plus grand désaccord paramétrique entre les phases γ et γ' : plus le désaccord paramétrique est grand (en valeur absolue), plus il faut plus de lignes de dislocations dans l'interface pour assurer, périodiquement, sa compensation et permettre la cohérence entre les réseaux cristallins des phases γ et γ' en limitant les déformations élastiques de chacun de ces deux réseaux. Un faible désaccord paramétrique (en valeur absolue), ou d'ailleurs le désaccord paramétrique quel qu'il soit, s'il reste « raisonnable », entre de petits précipités et la matrice peut être accommodé élastiquement. On peut suggérer que, plus le réseau de dislocations d'interface sera dense et stable, plus il sera difficile de faire pénétrer les dislocations dans la phase γ' et ainsi cisailler les radeaux de γ'. Des travaux de Zhang et al. peuvent appuyer cette constatation [22], [23]. Ils ont étudié des réseaux de dislocations pour différentes générations d'alliages (troisième – TMS 75 - et quatrième générations – TMS 162) avec des teneurs en Re, Mo et Ru différentes (Figure 6.42 (a)) après fluage à 1100 °C et 137 MPa. Ils en ont conclu que plus le réseau de dislocations est dense et homogène, plus la vitesse de déformation minimale est faible et plus le temps à la rupture est long (Figure 6.42 (b)). Le désaccord paramétrique est donc un facteur essentiel à la durée de vie en fluage à haute température et faible contrainte et il produit un effet direct sur la configuration des dislocations et la possibilité qu'ont celles-ci de glisser dans la phase γ et de pénétrer dans la phase γ'.

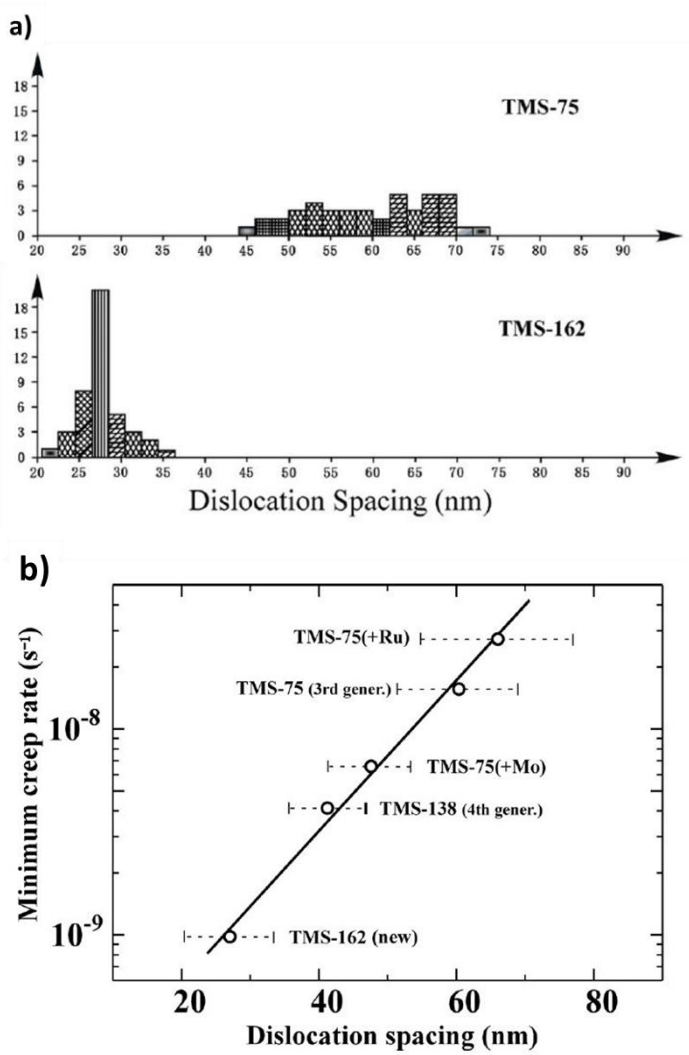


Figure 6.42 - (a) Distribution de la distance entre dislocations voisines du réseau formé au cours du fluage à 1100 °C et 137 MPa pour un alliage de seconde génération (TMS-75) et de quatrième génération (TMS-162) ; (b) corrélation obtenue entre la distance entre dislocations voisines et la vitesse de déformation minimale pour plusieurs alliages de différentes générations [23]

Pour conclure, le réseau de dislocations fait donc office de barrière au cisaillement des radeaux de la phase γ'. Plus les dislocations sont rapprochées les unes des autres et réparties de manière homogène plus le cisaillement des radeaux de la phase γ' est difficile. Cela provoque donc la diminution caractéristique de la vitesse macroscopique du fluage. Ce résultat permet d'expliquer encore un peu plus les temps à la rupture en fluage du CMSX-4 Plus, plus long que ceux des autres alliages étudiés à haute température.

5.3. Effet du Re ?

Dans la continuité de l'analyse de la microstructure de dislocations pour mieux comprendre le comportement en fluage du CMSX-4 Plus et l'effet des éléments d'alliage (en particulier l'effet du Re), des lames minces prélevées dans des éprouvettes fluées (essais interrompus et à rupture) de CMSX-4 et de CMSX-4 Plus ont été analysées en MET haute résolution. Sur la base des travaux de Ding et al., des échantillons d'un monocristal de seconde génération (2,9 % mass. de Re) ont été analysés en STEM-HAADF en haute résolution après traitement thermique et sollicitation en traction [24]. Ils ont pu observer et « quantifier » des

ségrégations en Re aux cœurs de dislocations au niveau des interfaces entre la phase γ et la phase γ'. Afin d'étudier, si, après fluage à 1050 et 1150 °C, les mêmes ségrégations en Re pouvaient être observées mais aussi si des amas de Re pouvaient être visibles et expliquer l'effet du Re, des analyses en STEM-HAADF en haute résolution sur un MET TITAN^3 G2 opérant à 300 kV avec quatre détecteurs EDX, ont été réalisées à Centrale Supélec. Le système d'analyse EDX dans ce microscope peut fournir une cartographie chimique très précise à l'échelle atomique. Les lames minces utilisées ont été amincies par le même procédé que pour les analyses en MET conventionnelle réalisées précédemment. Les cartographies ont été réalisées sur du CMSX-4, un alliage de seconde génération comparable, en termes de composition chimique à l'alliage étudié dans les travaux de Ding et al., et du CMSX-4 Plus afin de pouvoir comparer deux alliages de composition chimique proche mais avec un taux de Re presque deux fois supérieur pour le CMSX-4 Plus.
Des lames minces extraites des éprouvettes des essais interrompus et à rupture ont été étudiées afin d'être en mesure d'étudier la ségrégation du Re pour différents taux de déformation et temps de fluage.

La Figure 6.43 présente un exemple d'images en STEM- HAADF à fort grandissement (Figure 6.43 (a)) et en STEM-HAADF en haute résolution (Figure 6.43 (b)) obtenues sur une lame mince de CMSX-4 Plus après un essai interrompu de fluage à 1150 °C en fin de stade secondaire. Le contraste en HAADF de l'image révèle les lignes de dislocations du réseau d'interface formé au cours du fluage et présenté précédemment. Les rangées atomiques peuvent être discernées sur la Figure 6.43 (b) et on peut voir deux zones (rectangles rouges sur la Figure 6.43 (b)) où un contraste plus prononcé est visible. A partir de ce constat, des cartographies et des pointés EDX ont été réalisés dans les différentes zones à l'aide des quatre détecteurs EDX afin de déterminer si ce contraste en HAADF est lié à une ségrégation en élément lourd, tel que le Re au niveau des dislocations d'interface.

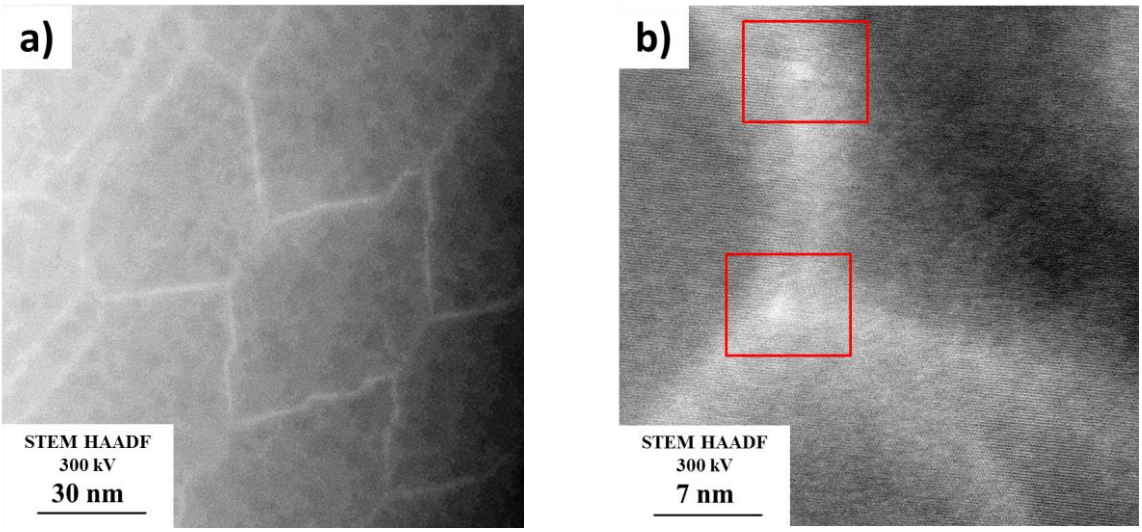


Figure 6.43 – Images en STEM-HAADF : (a) image à fort grandissement du réseau de dislocations ; (b) image en haute résolution révélant deux zones de lignes de dislocations présentant une accentuation du contraste dans le CMSX-4 Plus après un essai de fluage interrompu (fin de stade secondaire – 1,5 % de déformation, 500 h à 1150 °C et 90 MPa)

Les cartographies et pointés réalisés dans les zones où le contraste est accentué ne révèlent aucune trace de ségrégation majeure (Figure 6.44). La composition chimique entre ces différentes zones semble être similaire. On peut donc supposer qu'aucun enrichissement en

Re (ou un autre élément) ne s'est produit dans le CMSX-4 Plus pour ces conditions de fluage. Les observations réalisées par Ding et al. n'ont pas été confirmées ici. Les mêmes analyses ont été réalisées sur le CMSX-4 après un essai interrompu et à rupture. Cependant, le constat est le même que pour le CMSX-4 Plus, aucune ségrégation au niveau des dislocations d'interface n'a été détectée.

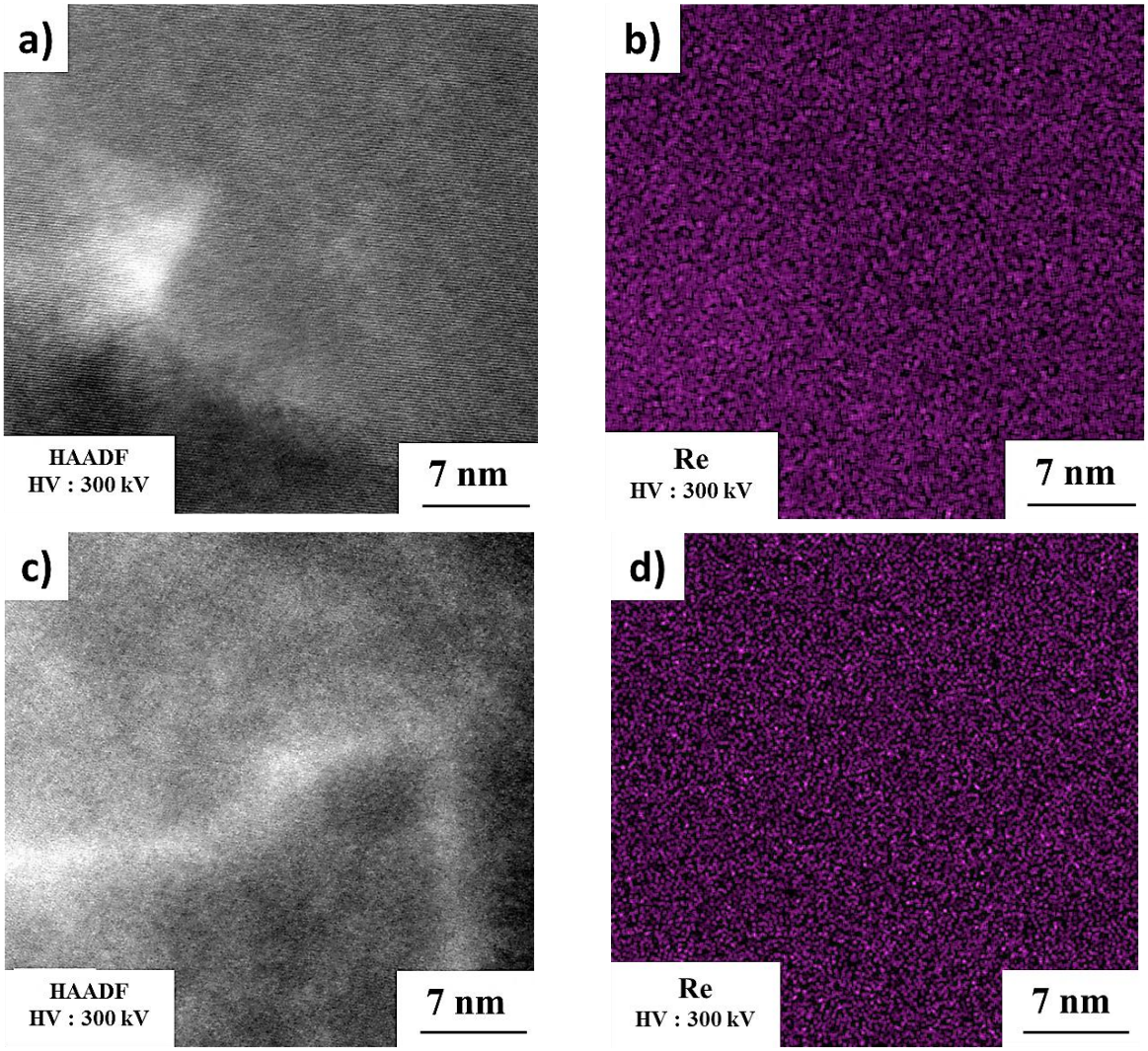


Figure 6.44 – (a) et (c) Images en STEM-HAADF en haute résolution du réseau de dislocations d'interface ; (b) et (d) cartographies chimiques EDX du Re pour du CMSX-4 Plus après un essai de fluage interrompu (fin de stade secondaire – 1,5 % de déformation, 500 h à 1150 °C et 90 MPa)

A partir de ces résultats plusieurs hypothèses peuvent alors être émises :

- la première consiste à supposer que la précision de l'analyse est encore trop faible, auquel cas des analyses en sonde atomique seraient nécessaires pour valider une potentielle ségrégation du Re au niveau des dislocations d'interface. Cependant, des analyses en sonde atomique ont été réalisées et seule une ségrégation en Cr et Co a été détectée (ainsi qu'un appauvrissement en Al, Ni et Ti) [25] ;
- la deuxième hypothèse consiste à supposer qu'aucune ségrégation et qu'aucun amas de Re (ou d'un autre élément) n'est présent. Le contraste observé en HAADF ne serait qu'un artefact. L'explication de l'effet du Re en fluage serait donc ailleurs ;

- la troisième hypothèse consiste à supposer que les alliages étudiés (composition chimique) et les conditions d'essais (temps, température et contrainte) n'ont pas favorisé l'apparition de ce mécanisme et de cette ségrégation aux cœurs des dislocations. De plus, les analyses sont difficiles et les interprétations (celles de Ding et al. entre autres [24]) peuvent être sujettes à caution, en particulier ce qui relève du renforcement du contraste en HAADF. L'effet du Re n'est donc pas encore totalement élucidé pour le fluage à haute température.

6. Compositions chimiques des phases

L'évolution des compositions chimiques des phases au cours du fluage a été étudiée car c'est un paramètre qui pourrait contribuer à la durée de vie en fluage et permettre d'interpréter les différences observées pour les cinq alliages étudiés.

6.1. Détermination de la composition chimique des phases

La détermination de la composition chimique des phases γ et γ' est réalisée par EDX en MET (méthodologie décrite dans le chapitre 2 – partie 4). Les compositions de chaque phase avant fluage pour chaque alliage ont été présentées dans le chapitre 3 – partie 1. Sur le même principe, des profils et des pointés ont été réalisés sur des lames minces prélevées dans les éprouvettes après fluage à rupture à 950, 1050 et 1150 °C. La composition chimique moyenne de chaque alliage après fluage à 1150 °C et 90 MPa (80 MPa pour le CMSX-10K) est présentée dans le Tableau 6.18. Une représentation sous forme de diagrammes « radars » est présentée pour le CMSX-4 Plus sur la Figure 6.45 (a) car les évolutions de composition chimique sont similaires pour les autres alliages. Seules les compositions chimiques des phases après fluage à 1150 °C sont présentées car c'est à cette température que les différences sont les plus significatives. Les diagrammes radars pour les autres alliages sont présentés en annexe.

Tableau 6.18 - Composition chimique des phases γ et γ' déterminée en MET/EDX après fluage à rupture à 1150 °C à 80 MPa pour le CMSX-10K et 90 MPa pour les autres alliages

Alliage	Phase	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni
AM1	γ	10,5	19,0	2,3	2,7	1,2	5,5	0,5	/	Bal.
	γ'	4,9	2,8	0,5	1,4	4,6	13,7	2,1	/	Bal.
René N5	γ	11,3	15,0	1,5	2,3	0,9	6,3	/	2,3	Bal.
	γ'	5,7	3,3	0,4	1,5	3,7	13,7	/	0,2	Bal.
CMSX-4	γ	16,8	18,2	0,7	2,8	0,8	5,4	0,4	2,6	Bal.
	γ'	7,8	3,1	0,2	1,8	3,7	8,3	1,7	0,1	Bal.
CMSX-4 Plus	γ	15,2	8,0	0,7	2,6	1,9	5,9	0,6	3,9	Bal.
	γ'	8,5	2,1	0,2	1,6	4,2	7,3	1,3	0,4	Bal.
CMSX-10K	γ	6,4	7,1	0,5	2,0	1,9	9,8	0,2	5,9	Bal.
	γ'	3,6	2,4	0,2	2,1	4,0	10,1	0,2	0,6	Bal.

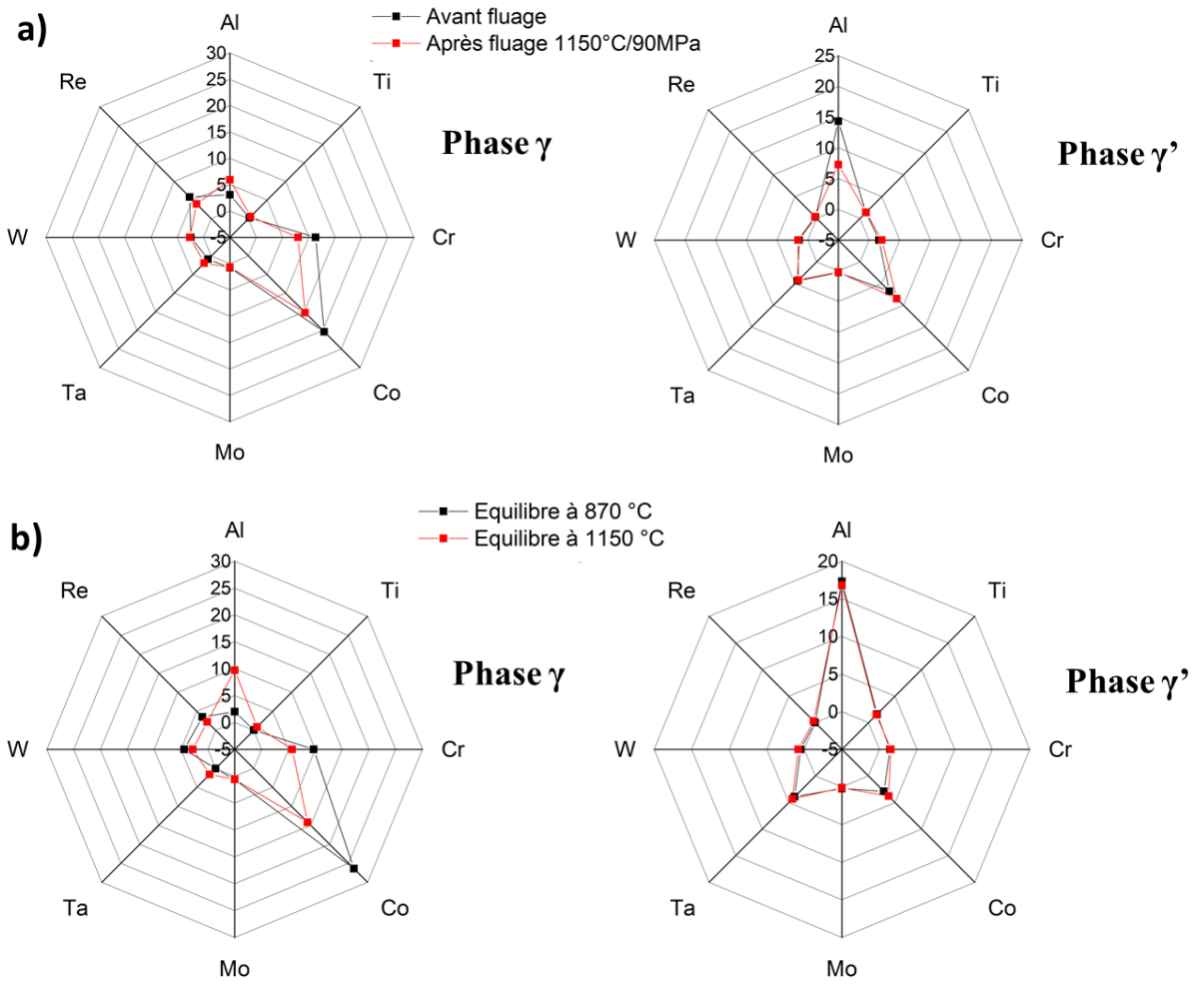


Figure 6.45 - Composition chimique des phases γ et γ' présentée sous forme de diagrammes radars pour le CMSX-4 Plus (a) avant et après fluage (à 1150 °C et 90 MPa à rupture) à partir de mesures en MET/EDX ; (b) à partir de calculs thermodynamiques avec la base de données TCNI7 à une température d'équilibre de 870 °C et de 1150 °C pour une composition nominale déterminée en micro-sonde de Castaing

Le Tableau 6.18 et la Figure 6.45 (a), permettent de suivre l'évolution de la composition chimique des phases γ et γ', plus particulièrement dans le CMSX-4 Plus mais les constatations qui sont présentées ici sont aussi valables pour l'AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-10K. Sur la Figure 6.45 (a), la courbe noire représente la composition chimique avant fluage et la courbe rouge celle après fluage à 1150 °C et 90 MPa. Après fluage à 1150 °C, on observe une diminution de la teneur en éléments γ-gènes (particulièrement visible pour le Cr, le Co et le Re) dans la phase γ. La teneur en W et en Mo reste très proche avant et après fluage. A l'inverse, on observe une augmentation de la teneur en éléments γ'-gènes dans la phase γ (Al, Ta et Ti). En ce qui concerne la phase γ', peu d'évolution de la composition chimique est observée. Les concentrations en Re, en W, en Mo, en Ta et en Ti restent très proches avant et après fluage. On peut remarquer une légère augmentation de la teneur en Co et en Cr. Cependant, une chute considérable de la teneur en Al est observée.

Les calculs thermodynamiques, réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc et la base de données TCNI7, permettent de déterminer les compositions chimiques des phases à 900 °C pour le René N5 et 870 °C pour les autres alliages (température du second revenu) et à

1150 °C afin d'analyser l'évolution de la composition chimique en fonction de la température. De même que précédemment dans le cas de la détermination des fractions de phases en fonction de la température, la détermination de la composition chimique des phases suppose que les alliages soient dans un état d'équilibre thermodynamique. Or, dans notre cas, les alliages étudiés sont toujours hors équilibre et sous contrainte mécanique pendant un temps limité conditionné par la rupture de l'éprouvette. La Figure 6.45 (b) présente la composition chimique des phases γ et γ' obtenue par les calculs thermodynamiques sous forme de diagrammes « radars » pour le CMSX-4 Plus (les diagrammes pour les autres alliages et le tableau de composition sont présentés en annexe). Pour la phase γ, les calculs prédisent les mêmes évolutions avec la température que celles observées expérimentalement : une diminution de la teneur en éléments γ-gènes – Cr, Co et Re – mais aussi pour le Mo et le W contrairement à ce qui a pu être observé expérimentalement ; et une augmentation de la teneur en éléments γ'-gènes – Al, Ta et Ti comme ce qui a pu être observé expérimentalement. Pour la phase γ', on observe, de même qu'expérimentalement, peu d'évolution de la teneur en élément d'alliage (à l'exception d'une faible augmentation en Re, W, Ta et Co). Peu d'évolution de la teneur en Al est visible par les calculs contrairement à ce qui a pu être observé expérimentalement.
On peut conclure que l'évolution de la composition chimique des phases avec la température (pour tous les alliages de l'étude) est relativement limitée, en particulier pour les éléments produisant un durcissement de solution solide important (Re, W, Mo, Ta, Ti). La résistance mécanique de la phase γ et de la phase γ' ne devrait donc pas ou peu évoluer avec l'exposition en température.

Expérimentalement et par le calcul, on a observé une diminution de la fraction de phase γ' (soit une augmentation de la fraction de phase γ) entre la microstructure avant fluage et celle après fluage à 1150 °C (Figure 6.32 et Figure 6.34). On peut donc expliquer la baisse de la teneur en élément γ-gènes dans la phase γ par l'augmentation de la fraction volumique de la phase (dilution des éléments). Peu d'évolution de la teneur en W et Mo est visible car ces deux éléments se retrouvent en concentrations proches dans la phase γ et dans la phase γ'. Leurs concentrations respectives ne sont donc pas considérablement impactées par l'évolution de la fraction de phase. De même, peu d'évolution de composition chimique est observée pour la phase γ', on peut donc supposer que sa composition est quasiment indépendante de la température.
Enfin, la diminution de la teneur en Al dans la phase γ' observée expérimentalement mais pas par le calcul reste inexpliquée. Une hypothèse viendrait de la précipitation, lors du refroidissement après l'essai de fluage, de précipités γ' tertiaires dans les canaux de la matrice γ. En effet, à haute température, la solubilité de l'Al dans la phase γ doit être conséquente et entraine, lors du refroidissement de l'éprouvette, une sursaturation et une précipitation de γ' tertiaires. Or, dans le chapitre 4, nous avons vu que quelle que soit la vitesse de refroidissement (même après une trempe eau rapide), on ne peut empêcher cette précipitation. Il est donc possible qu'une partie de l'Al présent dans la phase γ au cours du fluage se retrouve dans les précipités γ' tertiaires après refroidissement de l'éprouvette. Les mesures de composition chimique des phases réalisées se sont focalisées sur des zones de matrice vierge en précipités γ' tertiaires, nous ne connaissons donc pas leur composition chimique moyenne.

On peut donc conclure qu'aucune différence d'évolution de la composition chimique des phases entre les cinq alliages n'est détectable (ou en tout cas n'est significative) expérimentalement et par le calcul. On peut donc supposer que l'augmentation de la durée de

vie du CMSX-4 Plus ne provient pas de l'évolution de la composition chimique des phases mais bel et bien de la composition chimique des phases.

7. Evolution du misfit avec la température

Afin de déterminer le misfit en fonction de la température, plusieurs méthodes ont été utilisées et celles-ci fournissent des données plus ou moins fiables :

- à partir de la composition chimique des phases déterminée précédemment en EDX en MET et par des calculs thermodynamiques et en utilisant des relations identifiées dans la référence [26] (Eq. 3.1 et 3.2 dans le chapitre 3 – partie 1).
- à partir des mesures réalisées en DRX de hautes énergies au synchrotron sur des tronçons d'éprouvette fluées post-mortem (mesures réalisées à température ambiante). La méthode de mesure est détaillée dans le chapitre 2 et en annexe du chapitre 2.
- à partir du réseau de dislocations d'interface entre la phase γ et la phase γ' mesuré dans la partie 4 de ce chapitre.

Cette dernière méthode est brièvement détaillée ci-dessous. La Figure 6.46 présente la relation pouvant relier la distance entre les dislocations d'interface entre les phases γ et γ' avec leur paramètre de maille [27], [28]. On peut alors obtenir le désaccord paramétrique.

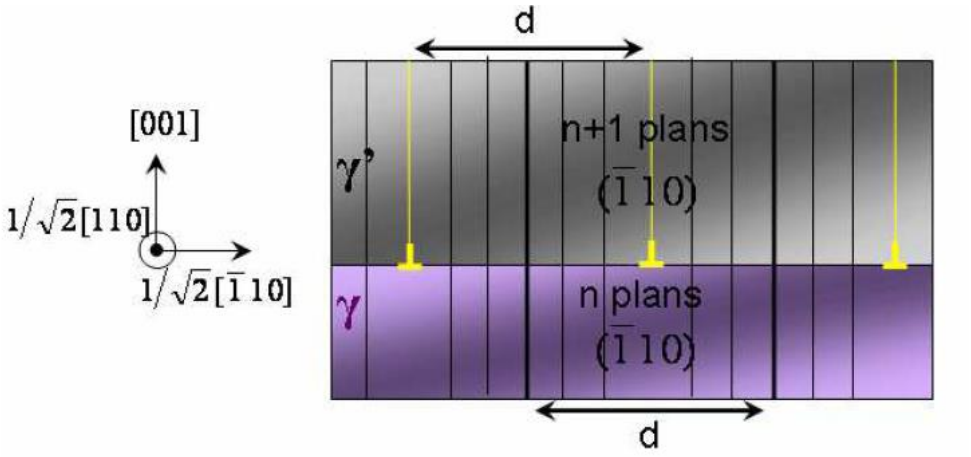


*Figure 6.46 – Relation entre la distance moyenne entre les dislocations voisines d'interfaces entre les phases γ et γ' et leur paramètre de m*aille [11]

Pour une dislocation avec un vecteur de ligne <110> et un vecteur de Burgers $\frac{1}{2} < \bar{1}10 >$, on obtient (Eq. 6.3) :

$$n\frac{a_{\gamma'}}{\sqrt{2}} = (n-1)\frac{a}{\sqrt{2}} = d \qquad \textit{Eq. 6.3}$$

En combinant l'équation 6.3 avec la définition du désaccord paramétrique, on obtient (Eq. 6.4) :

$$\delta_{\perp} = \frac{a_{\gamma\prime}-a_{\gamma}}{\bar{a}} = \frac{n\frac{a_{\gamma\prime}}{\sqrt{2}}-n\frac{a_{\gamma}}{\sqrt{2}}}{n\frac{\bar{a}}{\sqrt{2}}} = \frac{n\frac{a_{\gamma\prime}}{\sqrt{2}}-(n-1)\frac{a_{\gamma}}{\sqrt{2}}-\frac{a_{\gamma}}{\sqrt{2}}}{d} = -\frac{a_{\gamma}}{d\sqrt{2}} \qquad \textit{Eq. 6.4}$$

On retrouve alors la formule de Brooks (Eq. 6.5) [27] :

$$|\delta_{\perp}| = -\frac{a_{\gamma}}{d\sqrt{2}} = \frac{|\vec{b}|}{d} \qquad \text{Eq 6.5}$$

Avec $|\vec{b}|$ le vecteur de Burgers des dislocations d'interface (~ 0,254 nm) et *d* la distance moyenne entre deux dislocations d'interface (le module de $|\vec{b}|$ est le module de 1/2 de <110> dans γ).

Le Tableau 6.19 regroupe les valeurs de misfit mesurées à partir des trois méthodes décrites précédemment.

Tableau 6.19 – Valeurs du misfit (en %) des cinq superalliages de l'étude déterminées par trois méthodes différentes avant et après fluage à 1150 °C

			AM1	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Composition chimique	**MET EDX**	Avant fluage	0,38	0,10	0,21	0,18	0,11
		Après fluage	0,13	- 0,12	0,15	0,13	- 0,15
	Thermo -Calc	Avant fluage	0,65	0,18	0,46	0,26	0,56
		Après fluage	0,33	0,27	0,30	0,22	0,30
DRX haute énergie		Avant fluage	0,22	0,16	0,08	0,20	0,06
		Après fluage	0,26	0,14	0,24	- 0,25	0,13
Dislocation d'interface		Après fluage	- 0,42	- 0,45	- 0,45	- 0,50	- 0,34

Par composition chimique en MET/EDX :

La Figure 6.47 représente l'évolution du misfit avant et après fluage à 1150 °C pour les cinq superalliages de l'étude : les paramètres de maille (calculés à température ambiante avec les compositions supposées être celles à haute température) évoluent avec l'augmentation de la température, on trouve alors un misfit qui diminue (cependant d'autres facteurs interviennent comme les coefficients de dilatation thermiques par exemple). On retrouve donc les conclusions de nombreuses études [11], [29]. Le misfit passe éventuellement de valeurs positives à des valeurs négatives après l'exposition en température (cas du René N5 et du CMSX-10K). Le misfit du CMSX-4 et du CMSX-4 Plus évolue peu avec la température. En valeur absolue, l'AM1 possède le misfit le plus important (différence de paramètre de maille de la phase γ et de la phase γ' la plus grande) avant fluage et le CMSX-4 et le CMSX-10K après fluage. A l'inverse, le René N5 et le CMSX-10K possède le misfit le plus faible avant fluage et le CMSX-4 Plus et l'AM1 après fluage.

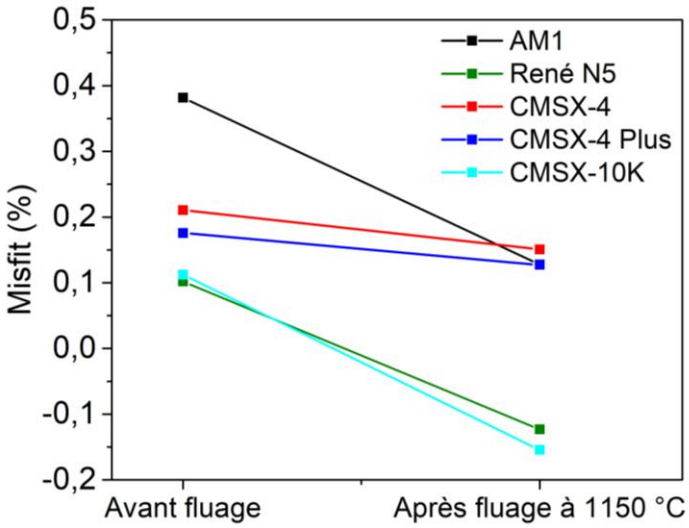


Figure 6.47 – Evolution du misfit avant et après fluage à 1150 °C pour les cinq superalliages de l'étude à partir des compositions chimiques mesurées en MET/EDX et l'application des lois de Végard (voir équations dans le chapitre 3)

Par composition chimique par les calculs thermodynamiques :

La Figure 6.48 représente l'évolution du misfit en fonction de la température pour les cinq superalliages de l'étude à partir des calculs thermodynamiques. On peut se rendre compte là aussi, qu'avec l'augmentation de la température, les paramètres de maille évoluent, ce qui diminue le misfit (à l'exception du René N5). Le misfit reste cependant toujours avec des valeurs positives même à l'équilibre à 1150 °C (en excluant les autres facteurs qui interviennent avec la variation de température). Le misfit du René N5 et du CMSX-4 Plus évolue peu avec la température. En valeur absolue, l'AM1 possède le misfit le plus important de 870 à 1150 °C. A l'inverse, le René N5 et le CMSX-4 Plus possèdent le misfit le plus faible sur toute la gamme de température.

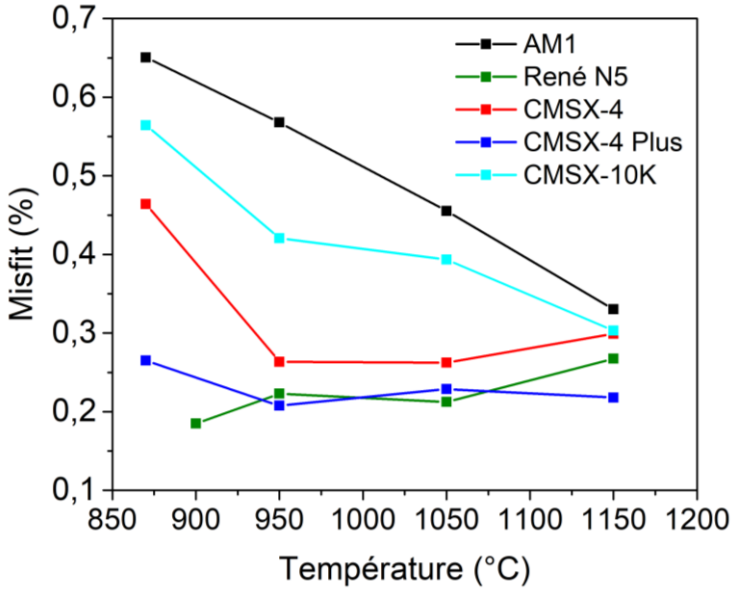


Figure 6.48 – Evolution du misfit en fonction de la température pour les cinq superalliages de l'étude à partir des compositions chimiques déterminées par calculs thermodynamiques avec la base de données TCNI7 et des compositions chimiques globales mesurées par micro-sonde de Castaing et l'application des lois de Végard (voir équations dans le chapitre 3)

Par DRX de haute énergie :

La Figure 6.49 représente l'évolution du misfit avant et après fluage à 1150 °C pour les cinq superalliages de l'étude à partir des mesures réalisées en DRX de haute énergie à la température ambiante (la dilatation thermique des phases n'est pas alors prise en compte). Seul le misfit du CMSX-4 Plus et du René N5 diminuent avec l'augmentation de la température. Le misfit passe aussi par une valeur négative après l'exposition en température pour le CMSX-4 Plus. En valeur absolue, l'AM1 et le CMSX-4 Plus possèdent le misfit le plus important avant fluage et après fluage à 1150 °C. A l'inverse, le CMSX-10K possède le misfit le plus faible avant fluage et après fluage.

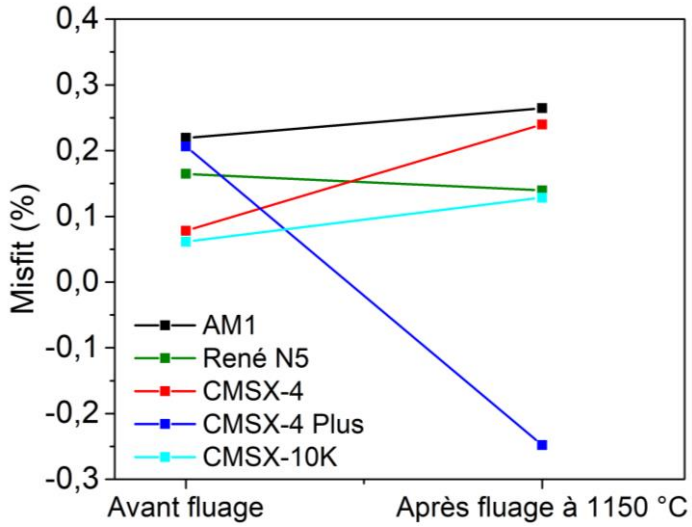


Figure 6.49 – Evolution du misfit avant et après fluage à 1150 °C pour les cinq superalliages de l'étude à partir des paramètres de maille déterminés par DRX en haute énergie au synchrotron

Par les dislocations d'interface :

Si on se fie aux dislocations d'interface (Tableau 6.19), le CMSX-4 Plus présente la plus grande valeur de misfit après fluage à 1150 °C, le CMSX-10K la plus faible et l'AM1, le René N5 et le CMSX-4, une valeur intermédiaire similaire.

Finalement, aucune des méthodes détaillées ici ne semble très fiable, aucune tendance nette n'est visible et n'est reproductible d'une méthode à l'autre. La détermination du misfit et/ou des paramètres de maille reste compliquée et hasardeuse avec les moyens employés. Les limites sont brièvement rappelées ci-dessous :

- la détermination par la composition chimique des phases : lois de Végard imprécises basées sur des compositions d'alliage de première génération. De plus, les incertitudes de mesure sur les compositions chimiques mesurées en MET/EDX sont non négligeables. De même, les compositions chimiques des phases déterminées par Thermo-Calc ne donnent qu'une tendance et ne tiennent compte que des compositions en utilisant des lois indépendantes de la température ;
- la détermination par la DRX de haute énergie : imprécisions de mesure importantes (rotation non continue du cristal) pour la détermination des paramètres de maille (voir annexe du chapitre 2 pour le détail de la méthode et ses limites) ;

- la détermination par le réseau de dislocations d'interface : forte dispersion de la distance entre deux dislocations voisines du réseau pour certains alliages et l'utilisation de la formule de Brooks est peu documentée.

Malgré les limites, on peut émettre quelques hypothèses sans réelle certitude en combinant les différentes observations :

- le misfit diminue lorsque la température augmente ;
- le CMSX-10K et le René N5 présentent le misfit le plus faible en valeur absolue (différence de paramètres de maille entre les deux phases la plus faible) ;
- l'AM1 présente le misfit le plus élevé en valeur absolue (différence de paramètres de maille entre les deux phases la plus élevée) ;
- aucune tendance claire ne peut être faite pour le CMSX-4 Plus et le CMSX-4. Cependant, le CMSX-4 Plus présente le réseau de dislocations le plus resserré, on peut donc supposer que cet alliage présente un misfit important, ce qui est favorable vis-à-vis du mécanisme de déformation et contribue aux bonnes propriétés mécaniques de l'alliage.

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu classer les cinq alliages testés en fonction du temps à la rupture de 950 à 1150 °C pour plusieurs contraintes. Le CMSX-4 Plus présente le plus long temps à la rupture pour toutes les conditions (température/contrainte) testées. Plus la température augmente plus l'écart en termes de temps à la rupture avec les autres alliages de l'étude augmente. Le CMSX-10K présente le deuxième plus long temps à la rupture de 950 à 1050 °C suivi par le CMSX-4, le René N5 et l'AM1. Cependant à 1150 °C, le temps à la rupture de l'AM1 dépasse celui du René N5 du fait de la présence de carbures dans ce dernier qui favorise une rupture prématurée de l'éprouvette. De même, le temps à la rupture du CMSX-4, à 1150 °C et faible contrainte (≤ 90 MPa), dépasse celui du CMSX-10K qui voit une importante précipitation de phases TCP conduire à une rupture prématurée.

Les faciès de rupture révèlent un mode de rupture équivalent pour tous les alliages de l'étude. On peut retrouver des facettes de clivage localisé à 950 °C (comme pour les essais à 760 °C et 800 MPa) qui disparaissent si la température de l'essai augmente et la contrainte diminue. On retrouve alors un faciès de rupture très ductile où de nombreuses cavités se sont formées. En particulier, on retrouve très nettement des amorçages de fissures et/ou une forte localisation de cavités aux voisinages des agrégats eutectiques (cas de l'AM1), ou des carbures (cas du René N5), ou des précipités de phases TCP (cas du CMSX-10K). On constate alors la nécessité de dissoudre les agrégats eutectiques (cas du chapitre 4 – partie 1), de supprimer les carbures et de ralentir l'apparition des phases TCP pour augmenter les propriétés mécaniques en fluage.

Afin de mieux comprendre l'origine des meilleures propriétés mécaniques du CMSX-4 Plus (en comparaison aux autres alliages de l'étude), des analyses de la microstructure au cours du fluage (essais interrompus) et après fluage (essais à rupture) ont été réalisées. En particulier, le CMSX-4 Plus présente une mise en radeaux qui s'établit plus tardivement que dans les autres alliages pour toutes les températures testées. Une fois la mise en radeaux établie, des radeaux de phases γ et γ' sont relativement épais, cela grâce à une taille moyenne de précipités γ' initiale importante (0,45 µm). De plus, la distribution en taille des précipités γ' avant fluage est très homogène avec un agencement des précipités uniforme et une morphologie très régulière dans tout le matériau (à la fois dans les dendrites et dans les

espaces interdendritiques), ce qui est favorable à une mise en radeaux homogène. Le CMSX-4 Plus ne présente pas d'agrégat eutectique et un taux de pores relativement faible. Toutes les conditions sont donc, en théorie, réunies afin de garantir de bonnes propriétés mécaniques en fluage.
L'évolution de la mise en radeaux (c'est-à-dire l'épaississement des radeaux) se fait plus lentement dans le CMSX-4 Plus que dans les autres alliages. L'épaisseur des radeaux à la rupture est aussi toujours plus importante pour le CMSX-4 Plus. Enfin, cet alliage conserve une forte fraction de phase γ' même à 1150 °C (idem pour le CMSX-10K) mais ne précipite qu'une très faible fraction de phases TCP qui ne semble pas nuire considérablement aux propriétés mécaniques. La forte teneur en éléments à faible vitesse de diffusion dans le Ni contribue à la grande stabilité de la microstructure du CMSX-4 Plus sans qu'elle ne soit déstabilisée par une précipitation de phases TCP.

Aucune différence significative en termes de mécanisme de déformation en fluage n'a été décelée entre les différents alliages étudiés. Il s'avère cependant que le CMSX-4 Plus présente le réseau de dislocations aux interfaces γ/γ' le plus dense et l'un des plus homogènes parmi tous les alliages de l'étude. Il contribue à protéger efficacement contre le cisaillement des radeaux de phase γ' et favorise une faible vitesse de déformation au cours du fluage secondaire. Cela a pour conséquence de retarder l'apparition du stade de fluage tertiaire, l'endommagement et donc la rupture. Un réseau de dislocations dense (avec des dislocations proches les unes des autres) est corrélé à un désaccord paramétrique élevé, ce qui semble favorable pour la stabilité de la microstructure.

Nous n'avons observé aucune évolution notable de la composition chimique des phases γ et γ'. Les bonnes propriétés du CMSX-4 Plus viendraient en partie de la composition des phases γ et γ' : la phase γ présente une grande concentration en éléments produisant un fort durcissement de solution solide et la phase γ' présente une forte énergie de paroi d'antiphase. Ces deux caractéristiques apportent une résistance accrue aux mouvements des dislocations : glissement des dislocations dans la phase γ et cisaillement de la phase γ' par des superdislocations composées de paires de superpartielles (correspondant chacune à une dislocation entière de la matrice) séparées par une paroi d'antiphase (APB).

Pour résumer, nous avons analysé les différentes causes pouvant expliquer les bonnes propriétés du CMSX-4 Plus en fluage à 950, 1050 et 1150 °C. On retrouve notamment une microstructure avant fluage optimisée (taille, forme, organisation, composition chimique des phases), une stabilité de la microstructure élevée (peu de précipitation de phases TCP, un établissement et une évolution lente de la mise en radeaux, grande fraction de phase γ' à haute température) grâce à des concentrations en éléments réfractaire adaptées, une microstructure de dislocations stable, homogène et dense qui limite la déformation. Pour toutes ces raisons, le CMSX-4 Plus est un alliage présentant des propriétés mécaniques remarquables pour le fluage haute température. C'est donc sur la base de cet alliage que des critères d'optimisation de composition pour les nouveaux superalliages monocristallins peuvent être établis afin de pouvoir encore améliorer les propriétés en fluage de futurs alliages.

Bibliographie du Chapitre 6 :

[1] F.R. Larson, J. Miller, « A time-temperature relationship for rupture and creep stresses », Transactions of the ASME 174, (1954) 765-775.
[2] J. B. Wahl, K. Harris, « CMSX-4 Plus Single Crystal Alloy Development, Characterization and Application Development », in Superalloys 2016, M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman, et S. Tin, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 25-33.
[3] R. C. Reed, « The Superalloys: Fundamentals and Applications », Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
[4] S. H. Ai, V. Lupine, M. Maldini, « Creep Fracture Mechanisms in Single Crystal Superalloys », Scripta Metallurgica & Materialia vol. 26, no 4, p. 6, 1991.
[5] A. Epishin, T. Link, « Mechanisms of High Temperature Creep of Nickel-Base Superalloys Under Low Applied Stress », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), p. 137-143.
[6] M. Probst-Hein, A. Dlouhy, G. Eggeler, « Interface dislocations in superalloy single crystal », Acta Mater, vol. 47, no. 8, p. 2497-2510, 1999.
[7] R. C. Reed, D. C. Cox, C. M. F. Rae, « Damage accumulation during creep deformation of a single crystal superalloy at 1150°C », Materials Science and Engineering: A, vol. 448, no 1-2, p. 88-96, mars 2007.
[8] J.-B. le Graverend, J. Cormier, S. Kruch, F. Gallerneau, J. Mendez, « Microstructural parameters controlling high-temperature creep life of the Nickel-base single-crystal superalloy MC2 », Metall. & Mater. Trans. A, vol. 43, pages 3988-3997, 2012.
[9] K. Matuszewski, A. Müller, N. Ritter, R. Rettig, K. J. Kurzydłowski, R. F. Singer, « On the Thermodynamics and Kinetics of TCP Phase Precipitation in Re- and Ru- Containing Ni-base Superalloys », Advanced Engineering Materials, vol. 17, no 8, p. 1127-1133, 2015.
[10] D. Ayrault, « Fluage à haute température de superalliage base nickel monocristallins », Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1989.
[11] L. Dirand, « Fluage à haute température d'un superalliage monocristallin expérimentation in situ en rayonnement synchrotron », Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2011.
[12] R. C. Reed, D. C. Cox, C. M. F. Rae, « Kinetics of rafting in a single crystal superalloy: effects of residual microsegregation », Materials Science and Technology, vol. 23, no 8, p. 893-902, 2007.
[13] A. Epishin, T. Link, U. Brükner, P. D. Portella, « Kinetics of the Topological Inversion of the γ/γ'-microstructure during creep of a nickel-based superalloy », Acta mater. 49 4017-4023, 2001.
[14] P. Caron, C. ramusat, F. Diologent, « Influence of the γ' fraction on the topological inversion during high temperature creep of single crystal superalloys », in Superalloys 2008, Seven Springs, Champion, PA, USA, 2008, p. 159-167.
[15] M. V. Nathal, « Effect of initial gamma prime size on the elevated temperature creep properties of single crystal nickel base superalloys », Metallurgical Transactions A, vol. 18, no 11, p. 1961-1970, 1987.
[16] A. Fredholm, « Monocristaux d'alliages base Nickel : relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température » Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987.
[17] R. D. Field, T. M. Pollock, W. H. Murphy, « The development of γ/γ' interfacial dislocation networks during creep in Ni-base superalloys », Superalloys 1992, p557-566.
[18] T. M. Pollock, A. S. Argon, « Creep resistance of CMSX-3 nickel base superalloy single crystals », Acta Metallurgica et Materialia, vol. 40, no 1, p. 1-30, 1992.

[19] R. C. Reed, N. Matan, D. C. Cox, M. A. Rist, C. M. F. Rae, « Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of rafting at high temperature », Acta Materialia, vol. 47, no 12, p. 3367-3381, 1999.
[20] R. Reed, Z. Zhu, D. Credden, « A Nickel-Based Alloy Pattern », Patent Application Publication US 2018/0216212 A1, Oxford University Innovation limited, Aug. 2,2018.
[21] F. Diologent, « Comportement en fluage et en traction de superalliages monocristallins à base de nickel », Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 2002.
[22] J. X. Zhang, T. Murakumo, H. Harada, Y. Koizumi, T. Kobayashi, « Creep Deformation Mechanisms in Some Modern Single », in Superalloys 2004 (Tenth International Symposium), p. 137-143.
[23] J. X. Zhang, T. Murakumo, Y. Koizumi, H. Harada, « The influence of interfacial dislocation arrangements in a fourth-generation single crystal TMS-138 superalloy on creep properties », Journal of Materials Science 38 4883 - 4888, 2003.
[24] Q. Ding, S. Li, L. Q. Chen, X. Han, Z. Zhang, Q. yu, J. Li, « Re segregation at interfacial dislocation network in a nickel-based superalloy », Acta Materialia, vol. 154, p. 137-146, 2018.
[25] P. Kontis, Z. Li, D. M. Collins, J. Cormier, D. Raabe, B. Gault, « The effect of chromium and cobalt segregation at dislocations on nickel-based superalloys », Scripta Materialia, Volume 145, P. 76-80, 2018.
[26] P. Caron, « High Gamma Prime Solvus New Generation Nickel-Based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications », Superalloys 2000, p.737-346.
[27] A. Lasalmonie, J. L. Strudel, « Interfacial dislocation networks around γ' precipitates in nickel-base alloys. », Philos Mag, vol. 32, no. 5, p. 937-949, 1975.
[28] T. Link, A. Epishin, M. Paulisch, T. May, « Topography of semicoherent γ/γ'-interfaces in superalloys: Investigation of the formation mechanism », Materials Science and Engineering, vol. 528, no. 19-20, p. 6225-6234, 2011.
[29] M. Arnoux, « Etude du comportement en fluage à haute température du superalliage monocristallin à base de nickel MCNG : Effet d'une surchauffe », Thèse de doctorat, Engineering science, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2009.

Conclusions et Perspectives : vers des critères de composition chimique

Dans ce chapitre, nous nous proposons de conclure sur les différents résultats de cette étude en convergeant vers de potentiels critères de composition chimique pour la définition de nouvelle composition d'alliages avec les propriétés en fluage améliorées par rapport au CMSX-4 Plus qui apparait comme le meilleur alliage de l'étude en termes de temps à la rupture en fluage à 950, 1050 et 1150 °C.
Une première partie reprendra les critères de composition chimique établis dans un brevet récemment paru [1] et leurs limites.
Une seconde partie reprendra toutes les conclusions de l'étude afin de proposer nos propres critères de composition chimique.

1. Critères de composition chimiques – Brevet Reed et al. (Juillet 2018)

Des critères de composition chimique ont récemment été développés dans un brevet de Reed et al. pour la conception de superalliages pour aubes de turbine haute pression [1].
Dans ce brevet, des critères de composition pour optimiser les propriétés des superalliages à base nickel sont donnés pour répondre aux exigences de contrainte et de température des futurs moteurs. On retrouve notamment :

- une fenêtre de remise en solution assez large pour réaliser les traitements thermiques ;
- une bonne résistance en fluage (fraction élevée de précipités γ', forte teneur en éléments réfractaires) ;
- une augmentation de la résistance à la déformation en fluage (avec une dépendance limitée vis-à-vis de la désorientation du monocristal) ;
- une précipitation de phases néfastes aux propriétés mécaniques limitée (phases TCP et autres) ;
- un compromis entre le coût et le poids.

Dans le brevet, une approche par la modélisation appelée « Alloys-by-Design » (ABD) est utilisée pour définir de nouvelles compositions d'alliages à partir d'une base de données d'alliage modèle afin d'estimer les propriétés les plus significatives sur une très large gamme de composition chimique. Cette modélisation est couplée à une méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) implémentée dans le logiciel Thermo-Calc par exemple, pour la prédiction des fractions volumiques de phases (phase γ' et phases TCP) et du misfit.

Résistance en fluage :

Le premier paramètre à maximiser définit dans le brevet de Reed et al. est nommée « M_{Creep} » [1]. Il est défini par l'Eq. 7.1 sur la base d'un modèle physique de la déformation en fluage sous une charge uniaxiale selon une direction <001> et plusieurs simplifications :

$$M_{Creep} = \sum_i \frac{x_i}{\widetilde{D}_i} \qquad \text{Eq. 7.1}$$

Avec x_i la fraction atomique de l'élément i dans l'alliage et $\widetilde{D}_i$ le coefficient de diffusion de l'élément i dans le Ni.
Les valeurs numériques calculées pour le paramètre M_{Creep} sont présentées dans le Tableau 7.1 pour les alliages de notre étude. Afin de maximiser ce paramètre, un critère de composition, appelé f(Creep) a été défini dans le brevet (Eq. 7.2, Tableau 7.1).

$$f(Creep) = 2{,}92W_{Re} + W_W + W_{Mo} \qquad \text{Eq. 7.2}$$

avec W_{Re}, W_W et W_{Mo}, les concentrations en pourcentage massique des éléments Re, W et Mo. Il est indiqué que pour une valeur de f(Creep) supérieure à 21,9, M_{Creep} est supérieur à 12.10^{15} m^{-2}.s. Un alliage avec un f(Creep) supérieure ou égal à 21,9 est préconisé afin de garantir de bonnes propriétés mécaniques en fluage (à basse et à haute température). Un alliage avec un f(Creep) supérieure ou égal à 24,6 serait optimal.

Tableau 7.1 - Critère de composition pour la résistance en fluage défini dans le brevet de Reed et al. pour les superalliages étudiés [1]

	Optimal	**AM1**	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
M_{Creep} ($.10^{15}$) (m^{-2}. s)	/	4,2	8,8	8,5	10,6	13,1
f(creep)	≥ 24,6	7,7	16,0	15,5	19,3	24,0

Le critère de composition étant limité aux concentrations en Re, W et Mo, il apparait évident que le CMSX-10K présente en théorie la résistance en fluage la plus élevée, suivi par le CMSX-4 Plus. Cependant, aucun des alliages de notre étude ne semble avoir des propriétés en fluage optimales (f(creep) ≥ 24,6). Or les propriétés en fluage du CMSX-4 Plus sont remarquables. Soit le critère optimal de 24,6 doit être revu à la baisse, soit le critère de composition chimique f(creep) doit être affiné, en reconsidérant par exemple le coefficient attribué aux différents éléments d'alliage. En effet, ce dernier critère, ne considère que la concentration en Re, W et Mo alors que le Ta joue aussi un rôle déterminant dans la résistance en fluage. Ce critère ne prend pas non plus en compte la concentration en Cr qui favorise grandement la formation de phases TCP ce qui se traduit par un abattement des propriétés mécaniques (cas du CMSX-10K). Des modifications de ce critère sont donc nécessaires.

Un deuxième critère (γ_{APB}) a été défini sur la base de l'optimisation de l'énergie de paroi d'antiphase qui a un effet significatif sur le comportement en déformation des superalliages. La valeur de l'énergie de paroi d'antiphase a un effet majeur sur le cisaillement des précipités γ'. Les valeurs de cette énergie de paroi d'antiphase, estimées à partir de la composition chimique de la phase γ' en MET/EDX (Tableau 3.9 et Eq. 6.1), sont rappelées dans le Tableau 7.2. D'après Reed et al., une énergie supérieure à 270 mJ/m² est optimale pour les propriétés en fluage [1]. Cependant aucun véritable critère sur la concentration en éléments n'a été défini. On peut donc supposer qu'il faudrait essentiellement jouer sur la teneur en Ta et Ti. De plus, la concentration en Al n'apparait pas dans le calcul de l'énergie de paroi d'antiphase alors qu'il est l'un des éléments essentiels dans la formation des précipités γ'. Seul un critère sur la fraction volumique de précipités γ' est utilisé (Eq 7.3). Les valeurs numériques de ce critère pour les alliages de notre étude sont affichées dans le Tableau 7.2.

$$f(\gamma') = W_{Ta} + 5{,}1W_{Al} \qquad \text{Eq. 7.3}$$

Tableau 7.2 - Critère de composition pour la résistance en fluage défini dans le brevet de Reed et al. pour les superalliages étudiés – Energie de paroi d'antiphase (γ_{APB}) et fraction de précipités γ' (f(γ')) [1]

	Optimal	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
γ_{APB} (mJ/m²)	> 270	358	298	323	340	325
f(γ') (%)	60 - 70	62	67	65	67	69

Le critère sur l'énergie de paroi d'antiphase et le critère f(γ'), ne permettent pas de démarquer les alliages de notre étude. Ils répondent tous à ces deux critères. Ils ont tous une énergie de paroi d'antiphase supérieure à 270 mJ/m² et ils possèdent tous une fraction volumique de précipités γ' comprise entre 60 et 70 %. De plus, la concentration en Ti n'apparait pas dans la formule du f(γ') alors qu'il est fortement γ'-gène. De même que pour M_{Creep} et f(Creep), un affinement des critères est envisageable (ajustement des coefficients et incorporation du Ti dans le critère de f(γ')). Enfin, un troisième critère pourrait être proposé afin d'exclure et affiner la précision des compositions chimiques d'alliages. On pourrait imaginer un critère basé sur le misfit à partir des compositions chimiques des phases γ et γ' ou encore un critère basé sur la teneur en Re, W et Mo dans la phase γ pour la résistance à la mobilité des dislocations.

Fenêtre de remise en solution :

Un autre paramètre important est la température de solvus de la phase γ'. Nous avons vu que plus cette température est élevée, plus les propriétés mécaniques en fluage sont améliorées. Cependant, si la différence entre la température de solvus des précipités γ' et la température de solidus est trop faible, le traitement thermique et l'homogénéisation de l'alliage sont rendus difficiles voire impossibles. Le critère f(Tsol) a donc été défini dans le brevet de Reed et al. (Eq. 7.4). Les valeurs numériques de ce critère sont affichées dans le Tableau 7.3.

$$f(Tsol) = 5{,}15x_{Al} - 0{,}57x_{Al}^2 - x_{Ta} \qquad \text{Eq. 7.4}$$

Tableau 7.3 - Critère de composition pour la fenêtre de remise en solution défini dans le brevet de Reed et al. pour les superalliages étudiés [1]

	Optimal	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
f(Tsol)	≥ 2,9	3,4	4,9	5,0	3,1	3,0

Un critère optimal de 2,9 (ce qui correspond à une fenêtre de remise en solution supérieure ou égale à 50 °C) est préconisé. Tous les alliages de notre étude respectent ce critère (même si le f(Tsol) du CMSX-4 Plus et du CMSX-10K sont proches de la limite). Or, expérimentalement, en déterminant cette fenêtre de remise en solution par ATD ou par des calculs Thermo-Calc (voir chapitre 3, Tableau 3.21), une fenêtre de 50 °C n'est pas toujours atteinte selon l'alliage (cas de l'AM1, du CMSX-4 Plus et du CMSX-10K, soient les alliages avec une valeur de 3,x dans le Tableau 7.3). De plus, ce critère ne considère que la teneur en Al et en Ta, or nous avons remarqué que d'autres éléments d'alliage ont un effet non négligeable sur les températures de solvus des précipités γ' et la température de solidus. C'est en particulier le

cas du Ti et du Co sur la température de solvus et du Mo et du Ti sur la température de solidus. Une fois encore, le critère f(Tsol) mérite d'être ajusté et affiné afin de prendre en considération les autres éléments ayant un effet non négligeable sur les températures de transformation de phases.

Coût de l'alliage et densité :

Deux derniers critères sont avancés dans le brevet. Ils concernent le coût de l'alliage (en termes de matière première) et sa densité (Eq. 7.5 et Eq. 7.6). Les valeurs calculées sont présentées dans le Tableau 7.4.

$$f(Cost) = W_{Ru} + 0{,}225W_{Re} \quad \text{Eq. 7.5}$$

$$f(Density) = 1{,}13W_{Re} + W_W \quad \text{Eq. 7.6}$$

Tableau 7.4 - Critère de composition pour le coût et la densité de l'alliage définie dans le brevet de Reed et al. pour les superalliages de notre étude [1]

	Optimal	**AM1**	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
f(Cost)	≤ 3,9	0	0,2	0,2	0,3	0,5
f(Density)	≤ 14,4	5,6	8,9	9,8	10,8	12,8

Une valeur optimale a été définie :

- un f(Cost) inférieur à 3,9 coïncide avec un alliage coûtant moins de 260 $/lb (577 $/kg) ;
- un f(Density) inférieur à 14,4 coïncide avec un alliage de densité 8,9 g/cm^3.

Les alliages de notre étude valident ces critères de prix et de poids. Cependant, le critère de prix est défini sur la base d'alliage de quatrième génération (avec une teneur plus ou moins importante en Ru, élément extrêmement cher – voir chapitre 1, Tableau 1.3). Notre étude s'est restreinte à des alliages de la première à la troisième génération (donc sans Ru), il apparait évident que le critère sera respecté pour tous les alliages pour une génération antérieure à la quatrième. Or le prix du Re n'est pas négligeable, et pourrait à lui seul être un frein au développement d'un alliage trop chargé en Re. De même, la stabilité des pays producteurs, tel que le Co, est relativement discutable, il serait donc judicieux d'en limiter la concentration, or cela n'est pas pris en compte dans ce critère.

Enfin, tous les alliages de l'étude répondent au critère sur la densité. Il ne considère que la concentration en Re et W. Or la masse atomique du Ta est elle aussi considérable et mérite d'être prise en compte pour un critère de densité précis (181, 183 et 186 g/mol pour le Ta, le W et le Re respectivement).

2. Vers de nouveaux critères de compositions chimiques

Si nous prenons le cas du CMSX-4 Plus comme référence, au vu de ses bonnes propriétés en fluage à 950 °C, 1050 °C et 1150 °C, et si nous listons tous les points positifs de cet alliage, plusieurs conclusions qui découlent des différents chapitres peuvent être synthétisées. Nous avons vu que le CMSX-4 Plus présente :

- une taille moyenne de précipités γ' initiale relativement importante (de l'ordre de 0,45 µm) ce qui semble favorable pour les propriétés à 950 et 1050 °C (une taille importante favorise des radeaux de phase γ' épais) ;
- une taille moyenne de couloirs de la matrice γ initiale assez faible ce qui semble favorable pour les propriétés en fluage à haute température (diminution de la mobilité des dislocations dans la matrice) ;
- une microstructure homogène (en termes de taille et d'organisation) ce qui favorise une microstructure en radeaux et une microstructure de dislocation homogènes ;
- une faible dépendance à la vitesse de refroidissement après le traitement de remise en solution et de faible variation de propriétés mécaniques en fonction de la taille des précipités γ' (traitement thermique moins contraignants) (chapitre 4) ;
- une composition chimique de la phase γ' avec une forte teneur en Ta et Ti ce qui favorise une forte énergie de paroi d'antiphase (cela retarde l'apparition du stade de fluage tertiaire à haute température en diminuant le cisaillement des radeaux de γ') ;
- une composition chimique de la phase γ avec une forte teneur en W, Mo et Re, ce qui favorise une résistance élevée de la phase γ (diminue la mobilité des dislocations dans la phase γ à haute température) ;
- une période de mise en place des radeaux et une cinétique d'épaississement des radeaux plus lentes ce qui semblent favorable pour les propriétés en fluage à 1050 et 1150 °C grâce aux éléments à faible vitesse de diffusion dans le nickel (Re, W, Ta et Mo) ;
- un réseau de dislocations plus dense et plus homogène (avec un misfit élevé, c'est-à-dire une « grande » différence de paramètre de maille entre la phase γ et la phase γ') qui apparait au cours du fluage à haute température et faible contrainte aux interfaces entre γ et γ' ainsi qu'un misfit négatif pour faire des radeaux perpendiculaires à la direction de la contrainte en traction. Tout cela semble favorable pour :
    - limiter le cisaillement de la phase γ' ;
    - diminuer la vitesse déformation au cours du fluage secondaire - cela permet de retarder l'apparition du stade de fluage tertiaire et donc l'endommagement et l'amorçage de fissures ;
    - augmenter la stabilité de la microstructure ;
- une bonne stabilité de la microstructure. L'alliage ne présente qu'une faible fraction volumique de précipités de phases TCP à 1150 °C ;
- une forte fraction de précipités γ' maintenue jusqu'à au moins 1150 °C (grâce à une température de solvus des précipités γ' élevée).

Cependant le CMSX-4 Plus présente tout de même des limites qui peuvent faire office de critères limites :

- une sensibilité à la désorientation primaire pour le fluage à basse température et forte contrainte (chapitre 5) ;
- une sensibilité aux retassures et défauts de solidification en fonction du fondeur et des paramètres de solidification (chapitre 4) ;
- une fenêtre de remise en solution assez étroite (chapitre 3 et 4).

Les critères de composition chimique détaillés ci-dessous sont couplés avec les analyses thermodynamiques réalisées à l'aide du logiciel Thermo-Calc, en particulier les coefficients décrivant l'effet de chacun des éléments présentés dans le chapitre 3 (Tableau 3.23) sur les températures de transition et les fractions volumiques des phases en présences. L'utilisation des données déterminées à l'aide du calcul thermodynamique, dans le Tableau 3.23, est possible au vu de la bonne cohérence avec les données expérimentales présentées au fil des

chapitres (compositions chimiques de phases, fraction de phases et leur évolution en fonction de la température, températures de transformation de phases…).

2.1.1. Résistance en fluage

A partir de toutes les conclusions précédemment établies sur le CMSX-4 Plus et des critères de composition chimique provenant du brevet de Reed et al., des intervalles de composition pour la définition d'une nouvelle composition chimique d'un alliage avec des propriétés mécaniques équivalentes ou supérieures à celle du CMSX-4 Plus peuvent être définis.

Microstructure γ/γ' :

Une taille moyenne de précipités γ' de l'ordre de 0,45 µm (mais entraînant des couloirs de phase γ relativement large pour une fraction volumique de phase γ' constante) idéalement homogène entre les dendrites et les espaces interdendritiques (le coefficient de partition des éléments entre ces deux zones doit être le plus proche de 1) semble idéale. Des précipités γ' le mieux organisés et agencés les uns avec les autres le plus régulièrement possible ainsi qu'une fraction de précipités γ' de l'ordre de 65 à 70 % (f(γ'), Eq. 7.3) semblent aussi nécessaire (c'est-à-dire des gros précipités avec des couloirs le plus étroit possible donc viser la limite haute de la fraction volumique). Enfin, afin d'augmenter les propriétés en fluage à haute température, une température de solvus des précipités γ' élevée est privilégiée afin de conserver une forte fraction volumique de phase γ' à très haute température. La température de solvus des précipités γ' peut être estimée à l'aide des données obtenues à l'aide du logiciel Thermo-Calc (Tableau 3.23). Seuls les éléments d'alliage avec l'effet maximal sur la température de solvus de la phase γ' sont considérés (Ta, Al, Ti, Re et Co).
Le nouveau critère proposé est défini par l'Eq. 7.7 et les valeurs numériques correspondantes sont présentées dans le Tableau 7.5 où les températures de solvus des précipités γ' déterminées par ATD (du chapitre 3) sont également rappelées.

$$Critère\ Solvus\ \gamma' = 35x_{Ta} + 23x_{Al} + 9x_{Ti} + 7x_{Re} - 9x_{Co} \qquad \text{Eq. 7.7}$$

Tableau 7.5 - Nouveau critère pour la température de solvus de phase γ' calculés à l'aide de l'Eq. 7.7 pour les superalliages étudiés comparés avec les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de l'ATD

	AM1	**René N5**	**CMSX-4**	**CMSX-4 Plus**	**CMSX-10K**
Température de solvus de phase γ' (°C) (ATD)	1270 - 1311	1253 - 1300	1263 - 1305	1312 - 1332	1349 - 1376
Critère Solvus γ'	314	303	286	314	381

Avec l'Eq. 7.7 et les valeurs numériques du critère sur le solvus des précipités γ', on peut définir un (Critère Solvus γ') > 314, la valeur du CMSX-4 Plus, afin d'obtenir une température de solvus des précipités γ' suffisamment élevée et ainsi favoriser une fraction de phase γ' importante au cours du fluage à haute température. Cependant l'AM1 présente aussi un critère égal à 314 malgré une température de solvus des précipités γ' relativement faible (grâce à une forte concentration en Ti et Ta), le critère est donc à améliorer en travaillant sur les différents coefficients.

Composition chimique des phases γ et γ' :

Pour limiter le cisaillement de la phase γ', un γ_{APB} supérieur ou égal à 340 mJ/m² pourrait faire office de critère (soit une concentration globale de l'alliage, phase γ et phase γ' confondues, de Ta supérieure ou égale à 2,7 % at. et de 1,1 % at. pour le Ti – concentration du CMSX-4 Plus). Avec une concentration globale en Al de 12,5 % at., cela devrait donner une phase γ' avec une forte teneur en Ta et Ti favorable à une énergie de paroi d'antiphase élevée. Le but est de maintenir un ratio Al/(Ta + Ti) proche de celui du CMSX-4 Plus tout en respectant le critère f(γ') de Reed et al. (Eq. 7.3) pour l'Al et le Ta afin de conserver une fraction importante de précipités γ' tout en optimisant leur énergie de paroi d'antiphase. Cependant, il faut prendre en considération qu'une énergie de paroi d'antiphase trop élevée peut aussi être néfaste et modifier le mécanisme de déformation lors du fluage haute température. Pour rappel, au vu de la taille des précipités γ', on peut considérer que nous sommes dans la configuration de paires fortement couplées pour le cisaillement des précipités γ' (Figure 1.31). Une énergie de paroi d'antiphase trop faible et une taille de précipités γ' trop petite pourraient nuire aux propriétés mécaniques du superalliage monocristallin (cisaillement par des paires de dislocations faiblement couplées, ce qu'on peut retrouver dans les superalliages polycristallins par exemple).

Pour renforcer la phase γ, une concentration supérieure ou égale à 1,5 % at. en Re, 1,9 % at. en W et 0,4 % at. en Mo est nécessaire (concentrations du CMSX-4 Plus). Cependant, en augmentant la concentration de ces éléments, on risque de favoriser la précipitation de phases TCP (comme par exemple avec les 2,0 % at. en Re du CMSX-10K). Des calculs plus précis pour évaluer l'effet du durcissement de solution solide de chaque élément dans la phase γ sont donc nécessaires afin de définir précisément un critère de composition chimique.

Evolution de la microstructure et diffusion :

Afin de définir un critère de composition sur l'évolution de la microstructure et la diffusion (critère cinétique), nous pouvons ne considérer que les éléments qui présentent des coefficients de diffusion faible dans le Ni (à 900 °C), comme le Re ($6{,}0.10^{-17}$ m²/s), le W ($9{,}5.10^{-16}$ m²/s), le Ta ($9{,}5.10^{-15}$ m²/s) et le Mo ($8{,}0.10^{-14}$ m²/s) [2] car leur diffusion contrôlera des évolutions microstructurales. Ce nouveau critère est défini par l'Eq. 7.8 et les valeurs numériques sont présentées dans le Tableau 7.6.

$$Critère\ Diffusion = \frac{x_{Re}}{\tilde{D}_{Re}} + \frac{x_W}{\tilde{D}_W} + \frac{x_{Ta}}{\tilde{D}_{Ta}} + \frac{x_{Mo}}{\tilde{D}_{Mo}} \qquad \text{Eq. 7.8}$$

Tableau 7.6 - Valeur du critère de diffusion (Eq. 7.8) pour les superalliages de l'étude

	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Critère Diffusion ($.10^{15}$ s.m^{-2})	0,2	1,9	1,8	2,7	3,7

La valeur du critère de diffusion devrait donc être supérieure ou égale à $2{,}7.10^{15}$ s.m^{-2} (valeur du CMSX-4 Plus avec les compositions chimiques en Re, W, Ta et Mo déterminées en micro-sonde) pour des valeurs de coeifficents de diffusion dans le Ni à 900 °C. Cependant, les tendances sont similaires si on considère les coefficients de diffusion dans le Ni à plus haute

température. En optimisant la concentration de ces quatre éléments pour avoir le critère de diffusion supérieure ou égale à $2{,}7.10^{15}$ $s.m^{-2}$, tous les processus thermiquement activés devraient être ralentis comme c'est le cas pour le CMSX-4 Plus (établissement et évolution de la mise en radeaux, montée des dislocations). Ce critère doit être encore affiné, en particulier en considérant les différents couplages possibles entre les différents éléments tout en gardant à l'esprit que ces éléments d'alliages favorisent grandement la précipitation de phases TCP.

Sensibilité à la désorientation primaire :

Afin de diminuer la sensibilité à la désorientation primaire du monocristal (particulièrement en fluage à basse température et à forte contrainte), nous pouvons nous baser sur la teneur en Re et Co du CMSX-4 Plus. D'après nos résultats et les données disponibles dans la littérature, le CMSX-4 est sensible à la désorientation primaire du monocristal mais dans une moindre mesure que le CMSX-4 Plus. On peut donc définir un critère de composition chimique prenant en compte le Re et le Co, soient les éléments d'alliage qui favorisent le plus cette sensibilité (par la diminution de l'énergie de faute d'empilement de la phase γ). Il s'avère que le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus présentent la concentration en Co et le Re ($x_{Re} + x_{Co}$) les plus élevés des alliages de l'étude : 9,8 % at. de Co pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus et 10,8 et 11,3 % at. pour le ($x_{Re} + x_{Co}$) pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus respectivement. On peut donc définir un seuil limite afin de limiter la sensibilité à la désorientation primaire comme $x_{Co} < 9{,}8$ % at. et ($x_{Re} + x_{Co}$) < 10,8 % at..
Avec des teneurs en Re et Co plus faibles, le fort cisaillement des précipités γ' au cours du fluage à basse température et à forte contrainte devrait être limité. La valeur de l'énergie de faute d'empilement de la phase γ sera mieux ajustée afin de limiter la possibilité de ne cisailler que selon un unique système de glissement.

Désaccord paramétrique :

Sans connaitre l'effet de chacun des éléments sur le paramètre de maille de la phase γ et/ou de la phase γ', aucun critère de composition chimique ne peut être déterminé. En effet, les lois de Végard utilisées pour la détermination des paramètres de mailles et du misfit n'ont pas données des tendances claires et fiables sur l'évolution du misfit en fonction de la composition des phases γ et γ' (Tableau 6.19).

Précipitations de phases TCP et autres phases néfastes :

A partir des observations menées sur le René N5, il semble que la présence de carbures d'Hf/Ta/W soit la cause principale de la rupture prématurée survenue au cours du fluage à 1150 °C à 70 MPa et 90 MPa (Figure 6.7, Figure 6.9 (a) et Figure 6.15). Pour des applications hautes températures, la présence de carbone devra être alors proscrite afin d'éviter l'apparition de carbures.

On a mis en évidence un abattement des propriétés mécaniques en fluage du CMSX-10K du fait de la précipitation intensive de phases TCP dès 1050 °C. D'après le Tableau 1.4 qui synthétise les différents effets des éléments d'alliage et plus particulièrement l'effet sur la tendance favoriser la précipitation des phases TCP, tous les éléments à l'exception du Co favorise une précipitation d'une ou plusieurs natures de précipités de phases TCP. Si on considère les précipités en forme d'aiguilles qui ont précipité dans le CMSX-10K (un exemple de leur composition chimique est présenté dans le Tableau 6.8), on voit qu'ils sont fortement chargés en Re, W et Cr. Un critère de composition pourrait donc être trouvé en ne

considérant que ces trois éléments. Cependant, le CMSX-10K présente une concentration élevée en Re mais les teneurs en W et Cr sont relativement faibles (en particulier pour le Cr (3,5 % at.)). Ce n'est pas seulement parce que la concentration globale en Re, W et Cr est élevée que le CMSX-10K présente une forte précipitation de phases TCP, cet alliage a une concentration en Co très faible, or le Co est l'un des rares éléments capables de limiter la précipitation de phases TCP en augmentant la solubilité des éléments comme le Re dans les phases γ et/ou γ'. Aucun critère simple et fiable ne peut être finalement trouvé concernant la précipitation de phases TCP (malgré les méthodes de prévision : diagrammes TTT, méthodes PHACOMP/NEW PHACOMP…) car un grand nombre d'interaction entre les éléments sont possibles. Une des meilleures possibilités reste la simulation par les calculs thermodynamiques qui présentent une certaine fiabilité malgré une description inadéquate des phases TCP qui devrait être encore améliorée dans les bases de données disponibles. En utilisant les résultats du calcul thermodynamique (le chapitre 3 (Tableau 3.23)), un critère sur la précipitation de phases TCP (la phase σ et μ d'après Thermo-Calc) peut être établi (Eq. 7.9). Les valeurs numériques sont présentées dans le Tableau 7.7. Seul le Re, le Ti, l'Al (qui modifie la solubilité des éléments réfractaire), le Ta et le Cr semblent favoriser de manière notable la formation de la phase σ et le Mo pour la phase μ, à l'inverse de ce qui a pu être trouvé expérimentalement, où les phases TCP analysées contiennent essentiellement du Re, W et Cr, ce qui ne correspond pas ni à la phase σ ni à la phase μ. Cependant, la différentiation entre "favoriser la précipitation de phases TCP" et "participer à la précipitation de phases TCP" reste encore confuse.

$$Critère\ TCP\ (phase\ \sigma) = 3x_{Re} + 2x_{Ti} + x_{Al} + x_{Ta} + x_{Cr} \quad \text{Eq. 7.9}$$

$$Critère\ TCP\ (phase\ \mu) = 3x_{Mo} + 0{,}4x_{Ti} + 0{,}3x_{Ta} + 0{,}2x_{Al} + 0{,}2x_{Cr} - 0{,}3x_{Re} \quad \text{Eq. 7.10}$$

Tableau 7.7 - Valeurs de critère TCP (Eq. 7.9) pour les superalliages de l'étude

	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Critère σ	26,1	26,3	27,2	25,7	25,1
Critère μ	11,0	9,1	7,6	6,9	6,0

Si on impose un (critère TCP σ) > 25,1 (valeur du CMSX-10K), voir idéalement > 25,7 (valeur du CMSX-4 Plus), la précipitation de la phase σ pourrait être négligée ou inexistante. De même avec un (critère TCP μ) > 6,9. Cependant, beaucoup d'autres phases néfastes peuvent exister et la nature des phases TCP précipités dans nos alliages n'a pas été déterminée. Ce critère peut donc être amélioré.

2.1.2. Fenêtre de remise en solution

D'après le critère développé dans le brevet de Reed et al., tous les alliages étudiés semblent répondre au critère de composition chimique et devraient avoir une fenêtre de remise en solution supérieure à 50 °C (en particulier si on ne tient pas compte des hétérogénéités chimiques de l'élaboration) [1]. Cependant, ce n'est pas ce qu'on retrouve expérimentalement (Tableau 3.21). Par exemple, le CMSX-4 Plus présente une fenêtre de remise en solution inférieure à 50 °C lorsqu'on considère les ségrégations chimiques entre dendrite et espace interdendritique (Tableau 7.8). Il n'est donc pas aisé d'établir un critère de composition chimique pour une fenêtre de remise en solution sur la base d'une composition chimique globale en raison de la très forte hétérogénéité chimique de ces superalliages après leur coulée. Afin de pouvoir estimer une fenêtre de remise en solution (ainsi que toutes les

températures de transformation de phase), une estimation de la ségrégation chimique post-solidification est nécessaire. Une fois le taux d'hétérogénéité estimé par des simulations du procédé, les calculs thermodynamiques par Thermo-Calc pour prédire les températures de transformation de phase semblent bien adaptés. Un critère de composition chimique ne peut pas alors être défini sans connaissance de l'hétérogénéité chimique de l'alliage qui peut réduire considérablement la faisabilité du traitement thermique.

Tableau 7.8 - Récapitulatif des températures de transformation de phases (solvus des précipités γ', solidus) et fenêtre de remise en solution (température de solvus maximale – température de solidus) déterminée par les calculs thermodynamiques, par ATD et par analyses métallographiques pour le CMSX-4 Plus (une partie du Tableau 3.21)

Alliage	Méthode	Solvus γ' (°C)	Solidus (°C)	Fenêtre de remise en solution (°C)
CMSX-4 Plus	Thermo-Calc	1226 – 1342 Globale : 1292	1342 – 1362 Globale : 1349	0 – 20 Globale : 57
	ATD	1312 - 1332	1352	20 - 40
	Métallographie	1300 - 1315	/	/

Cependant, si on considère une remise en solution par paliers suffisamment longue et à plus basse température afin d'homogénéiser suffisamment la composition chimique sans prendre le risque de brûler l'alliage (comme cela a été fait dans le chapitre 3 pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus), un critère de composition permettant d'atteindre une fenêtre de remise en solution suffisamment large peut tout de même être établi. Sur le même principe que le critère de composition pour la température de solvus des précipités γ' (Eq. 7.7) et les calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel par Thermo-Calc et la base de données TCNI7, un critère de composition basé sur la concentration en Ta, Ti, Al, Mo et Co, les éléments ayant le plus d'effet sur la variation de la fenêtre de remise en solution, peut être proposé (Eq. 7.11). Les valeurs numériques du critère (Fenêtre RS) sont présentées dans le Tableau 7.9.

$$Critère\ fenêtre\ RS = 600 - 44x_{Ta} - 33x_{Ti} - 32x_{Al} - 14x_{Mo} - 9x_{Co} \quad \text{Eq. 7.11}$$

Tableau 7.9 - Valeur du critère de la fenêtre de remise en solution (Eq. 7.11) pour les superalliages étudiés

	AM1	René N5	CMSX-4	CMSX-4 Plus	CMSX-10K
Fenêtre de remise en solution (°C) (par ATD)	10 - 51	39 - 86	26 - 68	20 - 40	12 - 39
Critère Fenêtre RS	44	85	67	39	49

A partir des données expérimentales, l'AM1, le CMSX-4 Plus et le CMSX-10K ont une fenêtre de remise en solution inférieure à 50 °C. Pour obtenir une fenêtre de remise en solution de cet ordre de grandeur, on peut supposer que le critère (Fenêtre RS) doit être supérieur à 60 (comme pour le CMSX-4 et le René N5) afin de garantir une fenêtre de remise en solution (en comprenant les ségrégations chimiques de solidification) supérieure à 50 °C.

3. Perspectives

Dans cette étude, de nombreuses caractérisations ont été réalisées afin d'expliquer plus en détails l'effet des différents éléments d'alliage sur la microstructure, les propriétés mécaniques en fluage et sur les mécanismes de déformation des superalliages base nickel de différentes générations pour aubes monocristallines. Cette étude a aussi permis d'analyser les origines du bon comportement en fluage du CMSX-4 Plus à moyenne et haute température. Des défauts de comportement, en particulier en fluage à basse température et forte contrainte, du CMSX-4 Plus, ont également été étudiés afin de proposer des solutions pour s'en affranchir. En particulier, comment pourrait-on éviter l'abattement des propriétés mécaniques du CMSX-4 Plus pour des désorientations primaires de monocristal supérieures à 4° sans modifier la composition chimique de l'alliage ni la tolérance industrielle des pièces sur cette désorientation ? Une des solutions envisagées a été la pré-déformation à différentes températures et différents taux de déformation. Dans certains cas, la durée de vie du CMSX-4 Plus en fluage à basse température (760 °C) a pu être prolongée d'un facteur 3 par rapport à la durée de vie sans pré-déformation pour des fortes désorientations primaires. Une étude pour déterminer comment la pré-déformation affecte le mécanisme de déformation est nécessaire. Des essais de fluage complémentaires et des analyses de microstructures de dislocations doivent donc être réalisés sur des éprouvettes après pré-déformation et après rupture pour mieux comprendre comment les dislocations introduites au cours de la pré-déformation modifient le cisaillement des précipités γ' par des rubans de dislocations. Une solution technique pourrait ensuite alors être proposée pour l'utilisation industrielle du CMSX-4 Plus.

Enfin, après la démonstration de la fiabilité/validité des calculs thermodynamiques et de la base de données TCNI7, des nouveaux critères de composition chimique pour la définition d'un nouveau superalliage ont été proposés.
Les perspectives de cette étude peuvent se focaliser sur deux points : la compréhension plus précise de l'effet des éléments d'alliage et l'amélioration des critères de composition chimique.
Concernant le premier point :

- le rôle du Re sur les mécanismes de déformation reste toujours en cours de débat. Les analyses effectuées en STEM/EDX n'ont pas permis d'observer une ségrégation en Re (ou en d'autres éléments) au niveau des dislocations ou au niveau des interfaces γ/γ' ;
- l'effet croisé des différents éléments d'alliage sur la précipitation de phases TCP et les mécanismes de déformation restent encore à l'étude.

Concernant le second point :

- tous les critères de composition établis doivent être vérifiés et optimisés sur d'autres compositions d'alliage afin d'en juger la fiabilité avant de pouvoir établir de nouvelles compositions d'alliage ;
- de nouveaux critères peuvent voir le jour, en particulier sur la résistance mécanique de la phase γ, ou encore sur les paramètres de maille de la phase γ et de la phase γ'.

Bibliographie de la conclusion :

[1] R. Reed, Z. Zhu, D. Credden, « A Nickel-Based Alloy Pattern », Patent Application Publication US 2018/0216212 A1, Oxford University Innovation limited, Aug. 2,2018.
[2] R. C. Reed, « The Superalloys: Fundamentals and Applications », Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.

Annexe Chapitre 2

1. Machines de fluage

Le Tableau A2.1 détaille les cinq machines de fluage utilisées au cours de cette étude. Une machine par température a été utilisée. Cependant la machine « Fluage 4 » est tombée hors service au cours de l'étude et a été remplacée par la machine « Fluage HT2 » plus adaptée à la température de 1050 °C. Tous les étalonnage (température, bras de levier, LVDT) ont été réalisés avant les campagnes d'essais. La température a été régulièrement vérifiée pour s'assurer que la température affichée était bien celle correspondant à la température calibrée sur éprouvette.
Des LVDT avec une amplitude de 20 mm (± 10 mm) ont été choisi pour mesurer toute la déformation de l'éprouvette. Cependant, une gamme d'utilisation des LVDT a été établie car aux extrêmes (position totalement rentrée et position totalement sortie), la mesure dérive.
L'Eq. A2.1 présente l'équation utilisée par le programme LabView pour la mesure de la masse à suspendre. La mesure du bras de levier et de la compensation (masse du support de poids) a été déterminée avec des cellules de charge étalonnées.

$$m_{kg} = \frac{\left(\frac{\sigma_{MPa}}{9{,}81} . \frac{\pi . d^2_{mm}}{4}\right) - Compensation}{Bras\ de\ levier} \qquad \text{Eq. A2.1}$$

Tableau A2.1 – Détails des machines de fluage utilisées dans cette étude

Nom machine	Nombre de thermocouples	Température calibrée (°C)	Bras de levier	Compensation	Référence LVDT	Gamme LVDT (mm)
Fluage 3	1	760	15,0	37	149682	- 9 à + 9
Fluage 2	1	950	12,4	26,8	150771	- 9 à + 7
Fluage 4	1	1050	14,9	0	150770	- 10 à + 7
Fluage HT2	3	1050	19,8	0	/	
Fluage HT1	3	1150	19,9	0	/	

2. Analyse en microsonde de Castaing

Le microsonde de Castaing (de CAMECA) a été utilisée pour la détermination de la composition chimique des alliages de l'étude. Il opérait sous 15 keV avec un courant de 75 nA (condition de la colonne). Les témoins et les raies utilisées pour la quantification sont précisés dans le Tableau A2.2. Tous les alliages de l'étude ont été analysés de la même manière avec les mêmes conditions opératoires.

Tableau A2.2 – Raies utilisées pour la quantification de chaque élément d'alliage en microsonde de Castaing

Eléments	Raie utilisée	Témoin utilisé
Al	Kα	Al
Ti	Kα	Ti
Cr	Kα	Cr
Mo	Lα	Mo
Hf	Mα	Hf/C
Ta	Mα	Ta
W	Mα	W
Re	Mα	Re/C
Co	Kα	Co
Ni	Kα	Ni

3. Méthode de détermination du désaccord paramétrique par diffraction des rayons X de haute énergie au synchrotron

L'étude a été réalisée à Hambourg en Allemagne au synchrotron DESY (Deutsches Elektronen-SYnchrotron) sur la ligne P07 à PETRA III. Cette ligne est adaptée pour la diffraction des rayons X à haute énergie dans une gamme de 50 à 200 keV. L'énergie de rayonnement synchrotron est monochromatique (E = 100 keV, $\lambda = 0{,}124.\ 10^{-10}$ m) à l'aide d'un monochromateur DCM (double crystal monochromator) [1].

Du temps d'accès à un faisceau synchrotron a pu être consacré à la détermination du misfit des alliages de notre étude sur cette ligne. Ce temps de faisceau a pu être obtenu dans le cadre de l'étude de L. Finet (thèse de doctorat 2016-2019) sur des superalliages polycristallins. Par conséquent, le dispositif expérimental pour la détermination précise des paramètres de mailles n'était pas adapté à la structure monocristalline des alliages étudiés. En effet, cette ligne, adaptée aux échantillons polycristallins, est particulièrement bien adaptée à l'étude de transformation de phases avec la présence d'un dilatomètre pour la réalisation des traitements thermiques (Figure A2.1). Pour notre étude, ce dilatomètre n'a pas été utilisé, seul un support rotatif dont l'axe de rotation est perpendiculaire au faisceau incident a été installé (Figure A2.2). La distance échantillon – détecteur a été calibrée avec une poudre de LaB_6. Ce support rotatif ne peut être utilisé qu'à température ambiante avec une rotation séquentielle définie. En l'absence d'une rotation continue, la diffraction sur certains plans hkl peut être manquée à cause de la structure monocristalline, ce qui a pour conséquence de supprimer des tâches de diffraction ou d'en diminuer l'intensité. Le diffractogramme obtenue ne révèle donc pas les bonnes intensités et le maximum du pic de diffraction peut être manqué (seul une partie du pic est visible).

Cependant, malgré le manque de fiabilité de la mesure, les mesures ont été effectuées et la méthode est présentée ci-dessous.

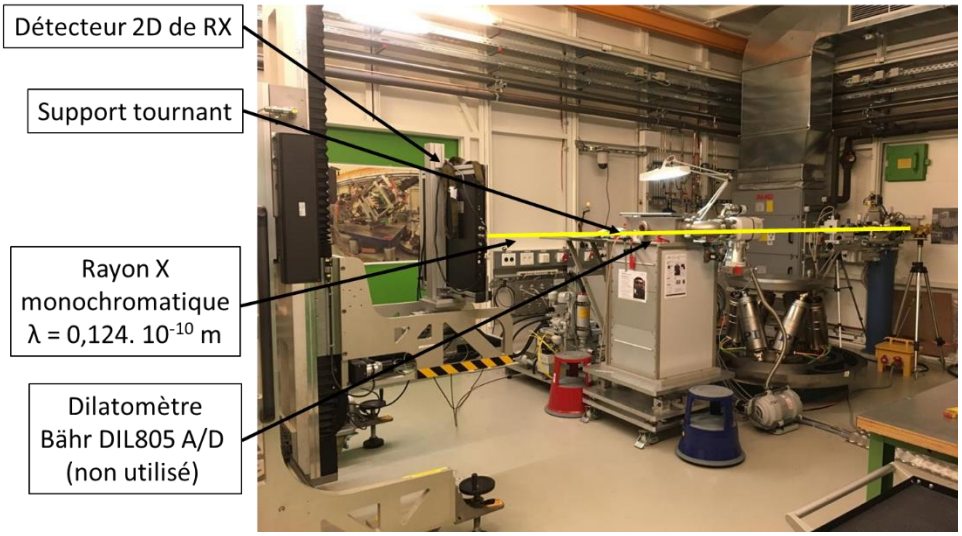


Figure A2.1 - Photographie de l'installation de la ligne P07 à PETRA III

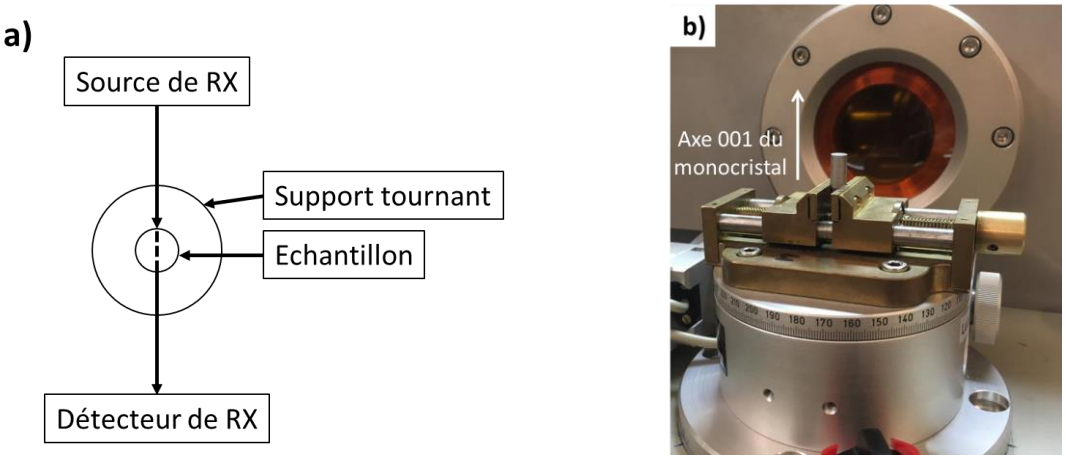


Figure A2.2 - (a) Schéma illustrant l'installation utilisée ; (b) Photographie du porte échantillon rotatif utilisé

L'échantillon est un cylindre d'environ 1 cm de longueur et de 3 mm de diamètre. Ce diamètre est suffisamment faible pour que le rayonnement X haute énergie traverse l'échantillon. Contrairement à d'autres études au synchrotron, nous ne disposions pas d'autres cristaux (analyseur) pour améliorer la finesse de la mesure et la résolution des pics de γ et γ' (diffraction à deux ou trois cristaux TCD et DCD Double ou Triple Crystal X-ray Diffraction) [2], [3]. L'échantillon est placé sur le support tournant avec la direction [001] du monocristal aligné avec l'axe de rotation (Figure A2.2). Entre chaque mesure, l'échantillon est tourné de 2° de 0 à 180°. Cette rotation de 2° est importante et entraine l'imprécision de notre mesure en passant à côté d'une diffraction sur un ou des plans hkl. La rotation a été définie en fonction du temps de faisceau disponible et du nombre d'échantillon à tester.

Les 90 clichés de diffraction 2D obtenus par échantillon sont ensuite sommés pour obtenir un cliché analogue à un cliché de cristal tournant par le logiciel Fit2D puis intégrés pour obtenir le diffractogramme 1D (Figure A2.3). La détermination précise de la distance entre la longueur de chambre des rayons X et le détecteur 2D nécessaire pour l'intégration des diffractogrammes de 2D a été réalisée en utilisant une poudre de LaB_6.

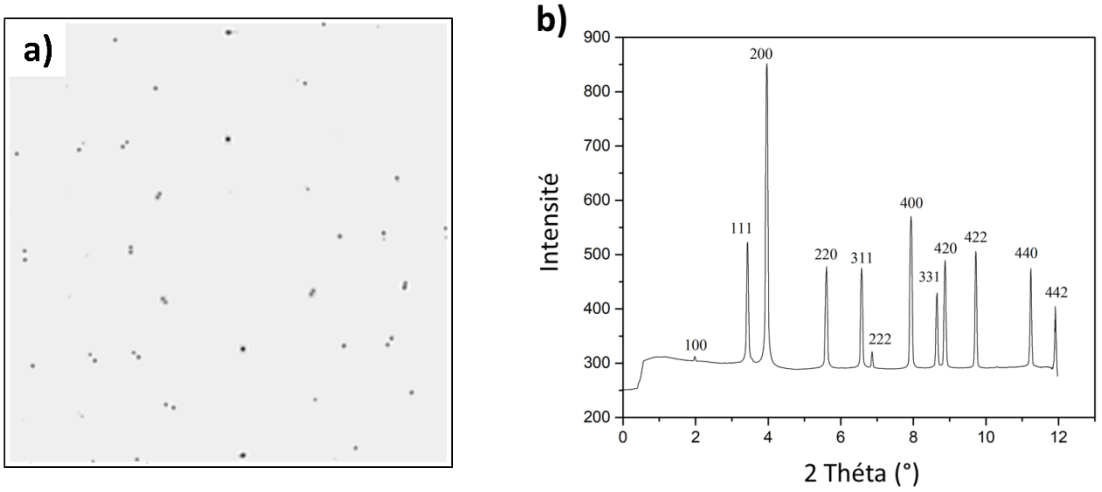


Figure A2.3 - (a) Diffractogramme 2D obtenu par cumul des clichés de diffraction ; (b) diffractogramme 1D indexé obtenu par intégration des intensités diffractées pour l'échantillon de CMSX-4

Tous les pics de diffraction possédant une grande intensité sont des pics provenant à la fois de la diffraction dans la phase γ et dans la phase γ'. Comme les réseaux des phases γ et γ' sont décrits par les mêmes vecteurs de base (à une très faible différence de paramètre - le « misfit » - prêt), mais que le réseau de γ est de mode F (faces centrées) alors que le réseau de γ' est de mode P (primitif), tous les pics correspondant à la diffraction dans γ intègrent également les intensités diffractées par γ' dans ces directions. En particulier les pics de forte intensité peuvent facilement être indexés avec les indices (hkl) tels que h,k et l sont de même parité et $2d(hkl)\sin\theta = n\lambda$ et $d(hkl) = a(\gamma) / (h^2+k^2+l^2)^{1/2}$.

Cependant certains pics de faible intensité, par exemple le pic (100), provenant uniquement de la phase γ' sont visibles. De ce fait, la position en 2 Théta de ce pic est déterminée par un fit en utilisant une gaussienne. Par ce fit, nous estimons la position en 2 Théta du pic et le paramètre de maille de la phase γ' (Figure A2.4 (a)) par la loi de Bragg (Eq. A2.2). Cependant, toujours en lien avec notre rotation séquentielle de 2°, il est fortement probable que seul une partie du pic de diffraction soit obtenue. On base alors notre mesure de paramètre de maille sur une partie du pic ne correspondant pas au maximum d'intensité, c'est à dire que le paramètre de maille mesuré est supérieur ou inférieur à celui réel, qui est lui définit par la loi de Bragg.

La détermination approximative du paramètre de maille nous permet de calculer les autres positions relatives en 2 Théta des autres pics de diffraction de la phase γ'. En prenant alors un pic de diffraction à 2 Théta élevé (440 ou 442 par exemple, pour mieux observer le découplage du pic de la phase γ et de la phase γ'), une légère asymétrie du pic nous permet de le déconvoluer en un pic de la phase γ et un pic de la phase γ'. En imposant la position du pic de la phase γ' par rapport à la position précédemment calculée, nous pouvons déterminer la position du deuxième pic (Figure A2.4 (b)). Nous avons alors accès aux paramètres de maille des phases γ et γ' et par conséquent au misfit à la température ambiante par cette méthode (Eq. A2.3). Les intensités relatives des pics ne sont pas corrélées à la fraction de phase étant donné l'imprécision de mesure et la très faible intensité avec laquelle ressortent les pics de la phase γ'.
L'incertitude quant à cette méthode de détermination du misfit reste grande car la mesure se base sur le pic (100) de la phase γ', probablement décalé de son maximum réel, qui est de très

faible intensité et avec une asymétrie des pics très faiblement perceptible. Cependant, cela peut nous apporter des mesures complémentaires aux autres mesures du misfit décrites dans les différents chapitres ainsi qu'une estimation des paramètres de maille. Il est important de noter que la diffraction et la méthode de détermination des paramètres de maille ont été réalisées de manière identique pour tous les échantillons.

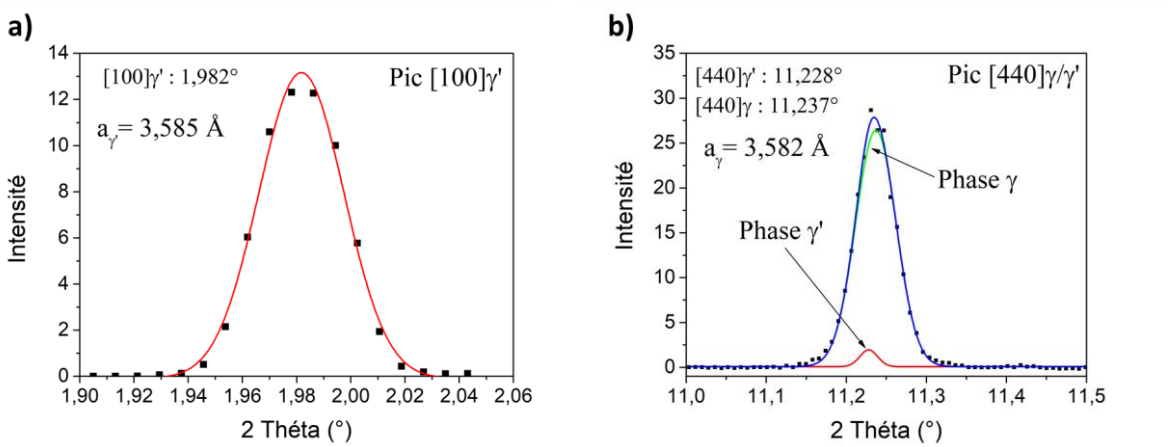


Figure A2.4 - Exemple de détermination du misfit entre les phases γ et γ' à la température ambiante pour l'alliage CMSX-4 avant fluage à l'aide de la diffraction des rayons X haute énergie : (a) analyse du pic de diffraction (100) de la phase γ' par une fonction de Gauss ; (b) déconvolution des pics (440) des phases γ et γ'. Les points sont les valeurs expérimentales et les traits plein les courbes gaussiennes identifiées

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad et\ a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad \text{Eq. A2.2}$$

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{(a_{\gamma'} + a_{\gamma})} \qquad \text{Eq. A2.3}$$

Par cette méthode, les alliages après les traitements thermiques complets et avant essai de fluage ont été passés au rayonnement de haute énergie au synchrotron mais aussi les mêmes alliages après les différents essais de fluage à rupture. Le but était de voir l'évolution du désaccord paramétrique post-mortem en fonction des différentes conditions de fluage (température/contrainte) et des alliages.

Bibliographie de l'annexe 2:

[1] N. Schell, A. King, F. Beckmann, T. Fischer, M. Müller, A. Schreyer, « The High Energy Materials Science Beamline (HEMS) at PETRA III », Materials Science Forum 772, 2014, 57-61.

[2] L. Dirand, « Fluage à haute température d'un superalliage monocristallin expérimentation in situ en rayonnement synchrotron », Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2011.

[3] R. Thehorel, « Comportement mécanique haute température du superalliage monocristallin AM1 : étude in situ par une nouvelle technique de diffraction en rayonnement synchrotron », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.

Annexe Chapitre 3

1. Cartographies WDS

La Figure A3.1 et la Figure A3.2 présentent des cartographies WDS des éléments présents dans le CMSX-4 Plus et dans le René N5. En particulier, on peut aisément se rendre compte des éléments constituants les agrégats eutectiques (Ta, Al, Ti, Ni) et de la ségrégation chimique dans les dendrites (W, Re majoritairement) (Figure A3.1). De même, on peut déterminer les éléments chimiques constituant les carbures présents dans le René N5 (W, Ta, Hf) (Figure A3.2).

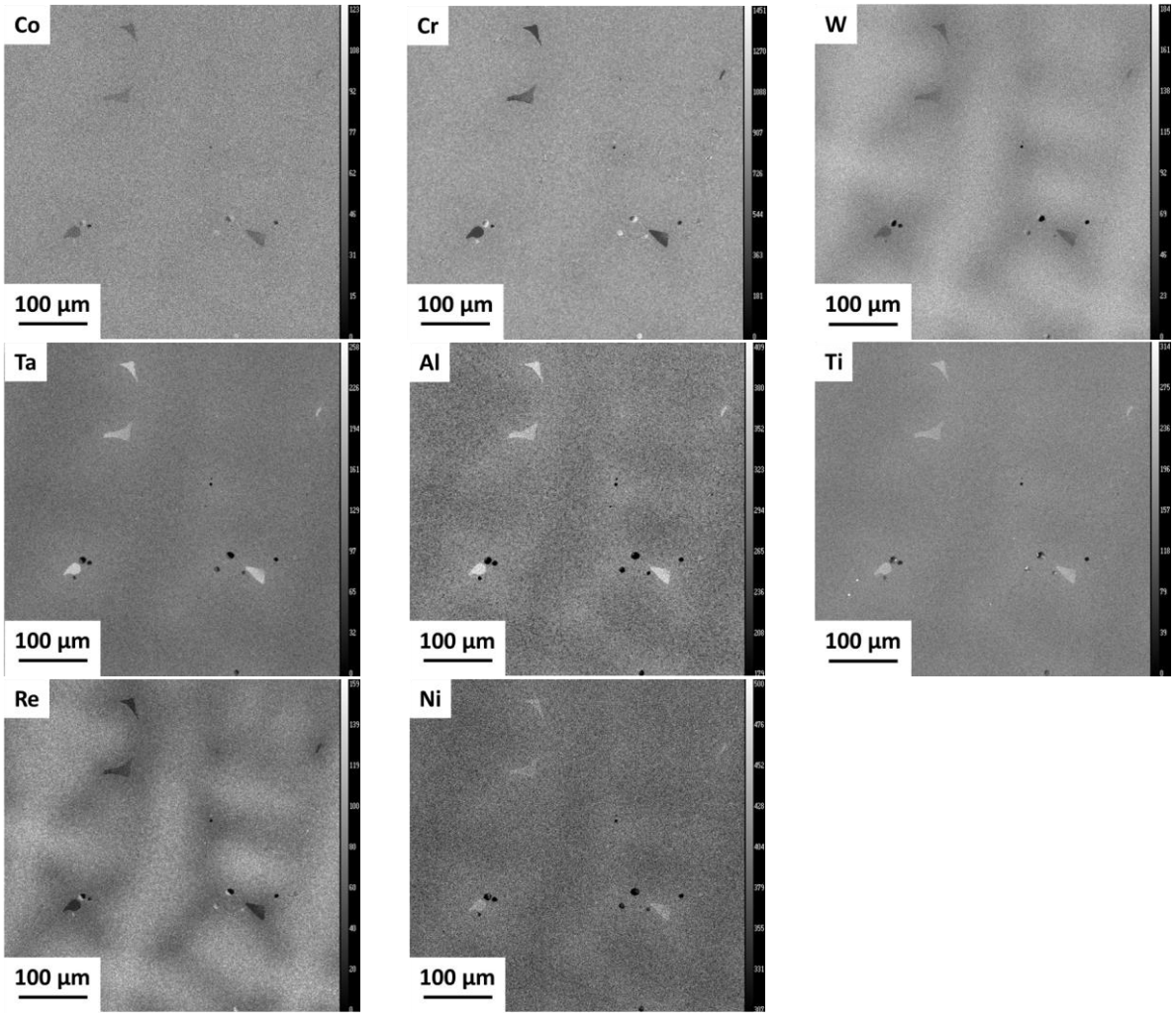


Figure A3.1 – Cartographie WDS en niveau de gris sur du CMSX-4 Plus (état initial) pour les différents éléments (l'image pour le Mo est manquante) où les ségrégations chimiques dans les dendrites et les agrégats eutectiques sont visibles

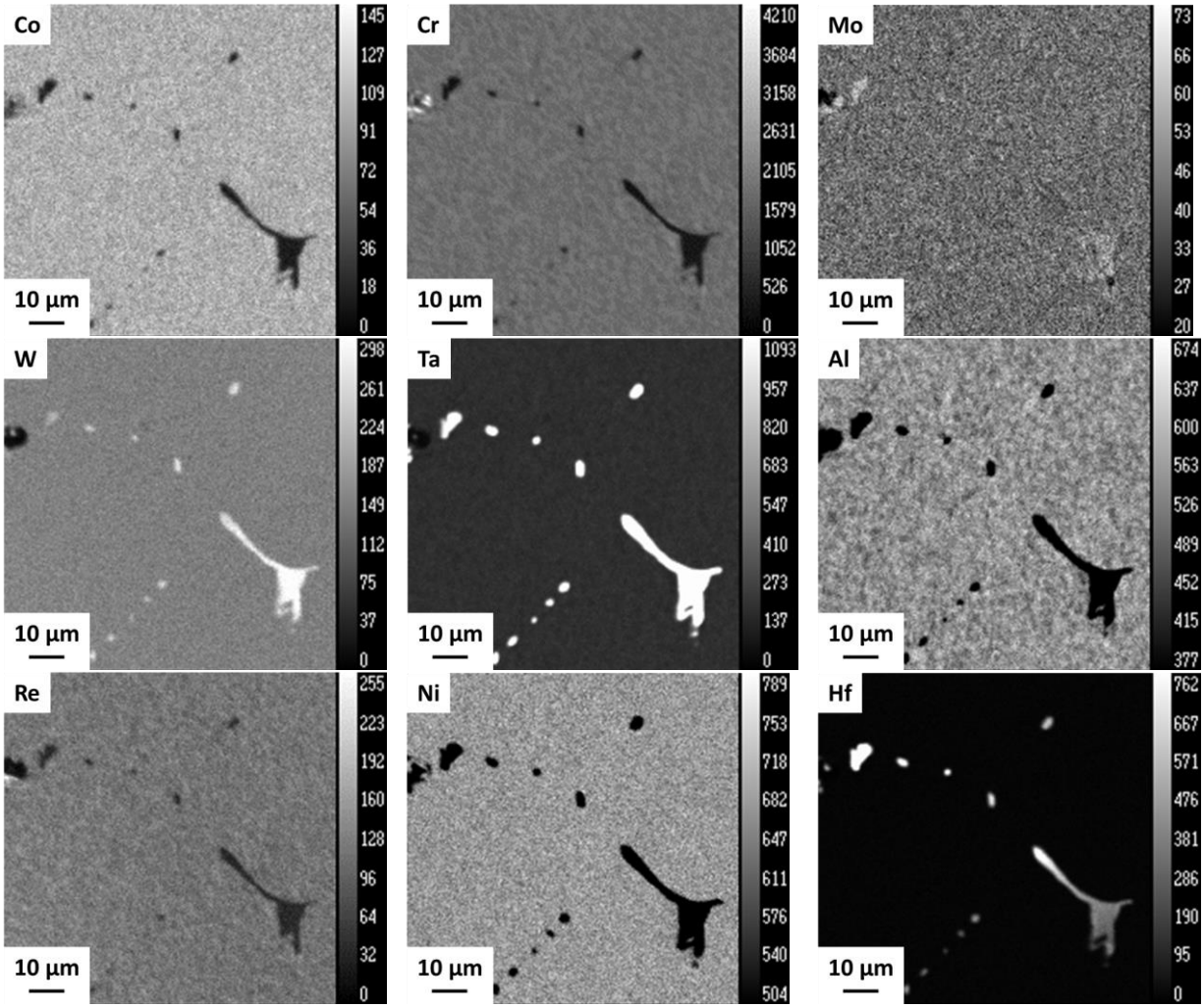


Figure A3.2 - Cartographie WDS en niveau de gris sur du René N5 (état initial) pour les différents éléments où des carbures sont visibles

2. Composition chimique en MEB/EDX en cœur de dendrite et dans les espaces interdendritiques

Le Tableau A3.1 présente les compositions chimiques moyennes en cœur de dendrites et dans les espaces interdendritiques obtenues à partir des profils réalisés en MEB/EDX pour les cinq alliages de l'étude. Ces données ont permis d'obtenir les coefficients de partage.

Tableau A3.1 – Composition chimique moyenne déterminée en cœur de dendrites (D) et dans les espaces interdendritiques (EI) pour les cinq alliages de l'étude à partir de profils de composition chimique réalisée en MEB/EDX

Alliage	Zone	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni
AM1	D	7,06	9,05	0,87	1,70	2,00	12,19	1,38	/	65,73
	ED	6,81	8,10	0,86	0,99	2,42	12,47	1,54	/	66,31
René N5	D	7,86	8,13	0,73	1,37	1,60	14,97	/	0,98	64,38
	ED	7,57	7,62	0,67	0,90	1,76	15,71	/	0,51	64,98
CMSX-4	D	10,25	7,78	0,22	1,86	1,84	13,52	1,07	1,43	62,58
	ED	9,39	7,25	0,16	0,85	2,18	14,30	1,26	0,41	64,27
CMSX-4 Plus	D	11,25	4,69	0,39	2,02	2,13	11,83	1,00	2,05	64,58
	ED	10,74	4,02	0,29	1,57	2,32	12,67	1,13	1,29	65,95
CMSX-10K	D	3,79	2,84	0,27	1,64	2,27	14,63	0,27	2,29	71,62
	ED	3,34	2,48	0,19	0,97	2,51	16,21	0,31	1,01	73,47

3. Distribution de la taille des précipités γ'

La Figure A3.3 présente les distributions de taille des précipités γ' pour les cinq alliages de l'étude dans leur état initial (après traitement thermique complet) qui ont permis de déterminer la taille moyenne de précipités γ' dans les dendrites (D) et les espaces interdendritique (EI). Nous observons que la taille des précipités γ' est toujours inférieure dans les dendrites que dans les espaces interdendritique. Les distributions de taille sont aussi plus larges dans les espaces interdendritique (précipités γ' moins réguliers et tailles plus disparates).

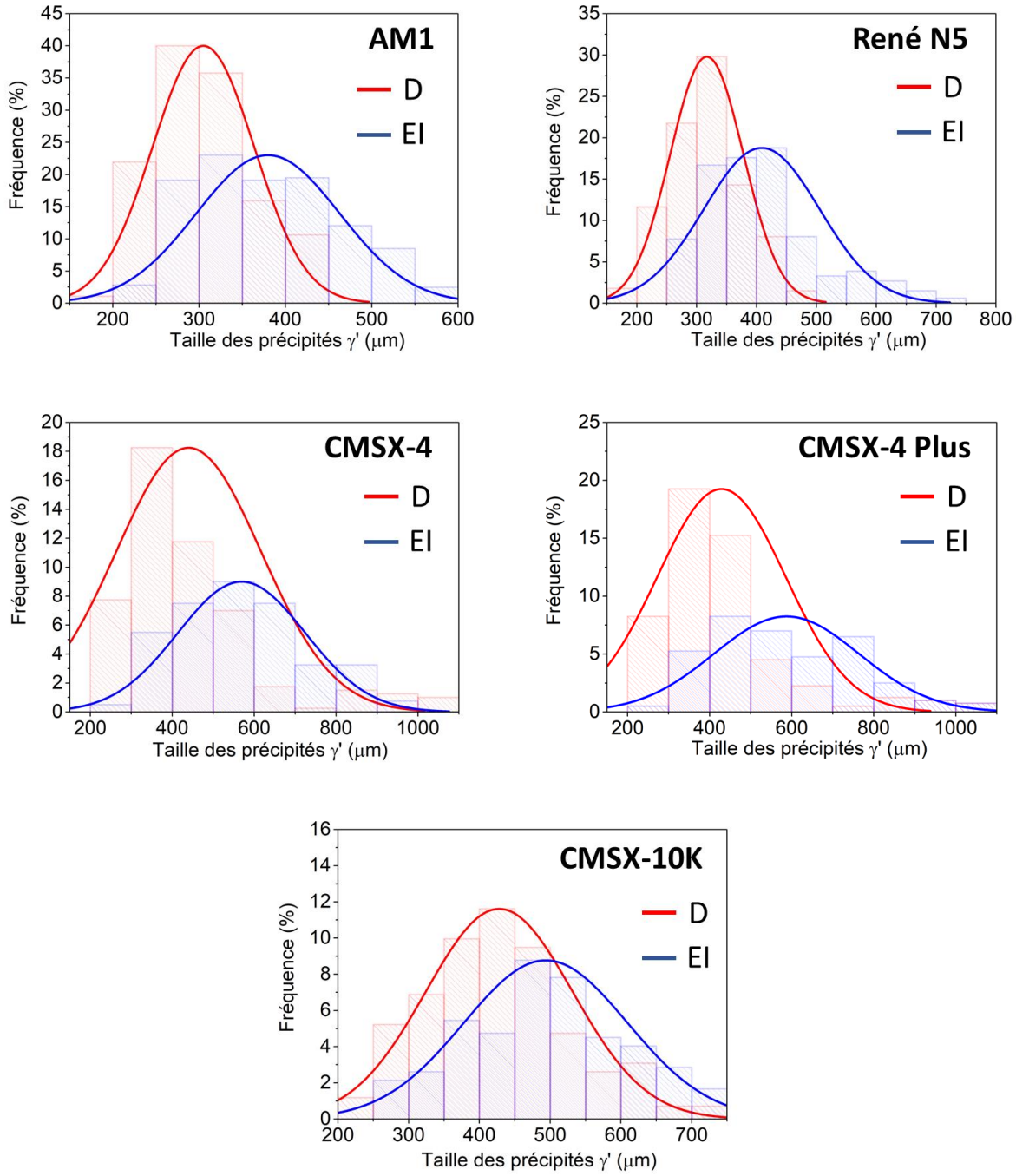


Figure A3.3 – Distribution de la taille des précipités γ' entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques pour les cinq alliages de l'étude (dans leur état initial) avec un fit normal

Annexe Chapitre 4

1. Distributions de la taille des précipités γ'

1.1. Cas du traitement thermique optimisé

La Figure A4.1 présente la distribution de taille des précipités γ' pour le CMSX-4 et le CMSX-4 Plus déterminée par analyse d'image, avec un fit par une loi normale. La Figure A4.1 superpose les distributions pour l'état initial et l'état optimisé (chapitre 4 – partie 1). Une grande disparité de taille des précipités γ' entre les cœurs de dendrites et les espaces interdendritiques pour les deux alliages dans l'état initial est observée. La taille moyenne des précipités γ' après le traitement optimisé devient presque identique si comparée entre les cœurs dendrites et les espaces interdendritiques respectivement pour chaque alliage. On peut aussi remarquer une diminution de la taille moyenne et une diminution de la largeur de la distribution des précipités γ' entre l'état initial et l'état optimisé.
On peut donc confirmer que l'état optimisé présente une distribution plus homogène, en termes de taille, dans chaque zone.

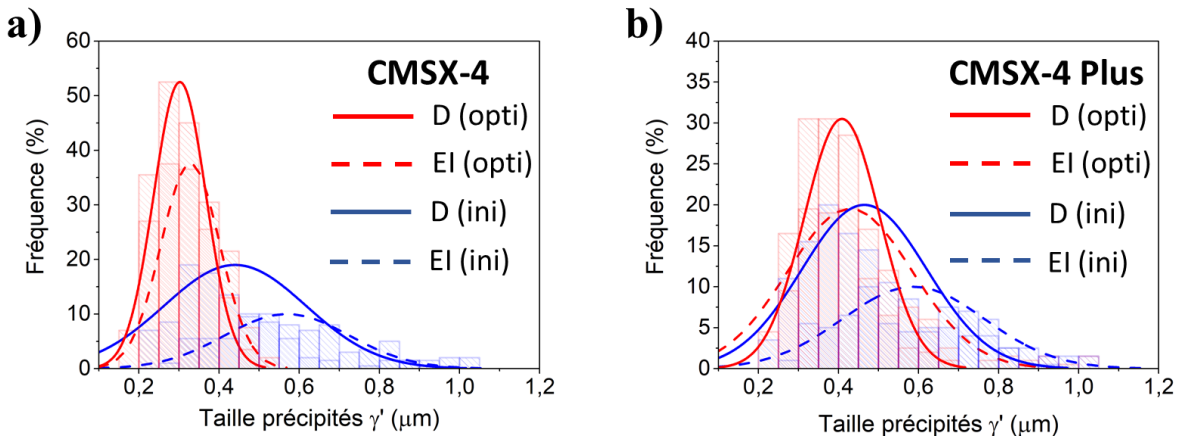


Figure A4.1 – Distributions de la taille des précipités γ' avec un fit par une loi normale dans les cœurs de dendrites (D, trait plein) et dans les espaces interdendritique (EI, trait en pointillés) pour les états de traitement thermique initial (ini) et optimisé (opti) pour : (a) le CMSX-4 ; (b) le CMSX-4 Plus

1.2. Cas du CMSX-4 Plus par deux fondeurs différents

La Figure A4.2 présente la distribution de taille des précipités γ' déterminée par analyse d'image, avec un fit par une loi normal pour le CMSX-4 Plus dans l'état de traitement thermique initial (de réception) du fondeur A et du fondeur B. On peut remarquer que quel que soit le fondeur, la distribution de taille des précipités est très similaire. On peut cependant noter, que la taille moyenne des précipités γ' dans l'alliage élaboré par le fondeur A est légèrement supérieure à la taille moyenne des précipités dans l'alliage élaboré par le fondeur B, dans les cœurs dendrites et dans les espaces interdendritiques. De même, la distribution est plus hétérogène en termes de taille pour le fondeur A (particulièrement dans les espaces interdendritiques).

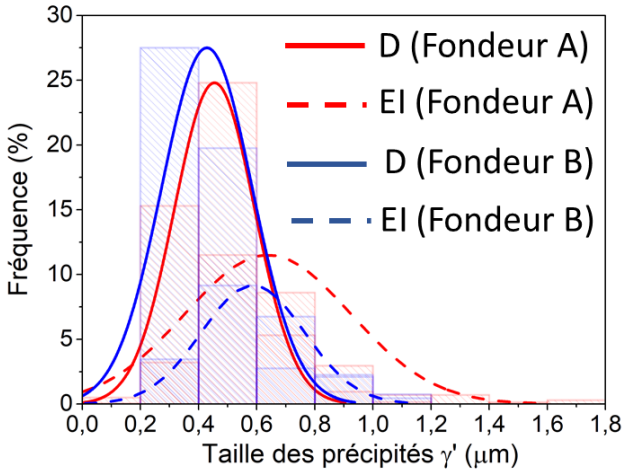


Figure A4.2 - Distributions de la taille des précipités γ' avec un fit par une loi normale dans les cœurs dendrites (D, trait plein) et dans les espaces interdendritiques (EI, trait en pointillés) pour le CMSX-4 Plus dans l'état de traitement thermique initial en fonction des deux fondeurs (A et B)

Annexe Chapitre 5

1. Composition chimique des phases γ et γ’ après fluage à 760 °C

Le Tableau A5.1 présente la composition chimique des phases γ et γ’ après fluage à 760 °C et 800 MPa de quatre alliages de l’étude (AM1, René N5, CMSX-4 et CMSX-4 Plus) à partir de profils et pointés réalisés en MET/EDX ont permis de tracer les diagrammes radars de composition des phases γ et γ’. La Figure A5.1présente les diagrammes radars pour l’AM1 et le CMSX-4. Les diagrammes radars du René N5 et du CMSX-4 Plus sont présentés sur la Figure 5.9 (chapitre 5).
Les conclusions réalisées dans le chapitre 5 sont confirmées par ces diagrammes radars : au cours du fluage à 760 °C, aucune évolution de la composition chimique des phases γ et γ’ n’est observée.

Tableau A5.1 - Compositions chimiques des phases γ et γ’ déterminées en MET/EDX après fluage à 760 °C à 800 MPa pour quatre alliages de l’étude

Alliage	Phase	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	Re	Ni
AM1	γ	13,8	25,5	2,6	2,0	0,7	2,1	0,2	/	Bal.
	γ'	3,8	2,0	0,6	1,2	4,8	13,7	2,2	/	Bal.
René N5	γ	13,8	18,7	1,5	1,6	0,7	4,3	/	3,0	Bal.
	γ'	4,5	2,9	0,6	1,5	3,6	17,0	/	0,2	Bal.
CMSX-4	γ	18,5	20,3	0,7	2,9	0,5	3,3	0,2	2,6	Bal.
	γ'	7,4	2,9	0,2	2,0	3,6	10,9	1,6	0,1	Bal.
CMSX-4 Plus	γ	21,3	10,9	0,6	2,1	1,1	2,1	0,3	5,7	Bal.
	γ'	6,6	1,8	0,3	1,4	4,6	13,7	1,4	0,3	Bal.

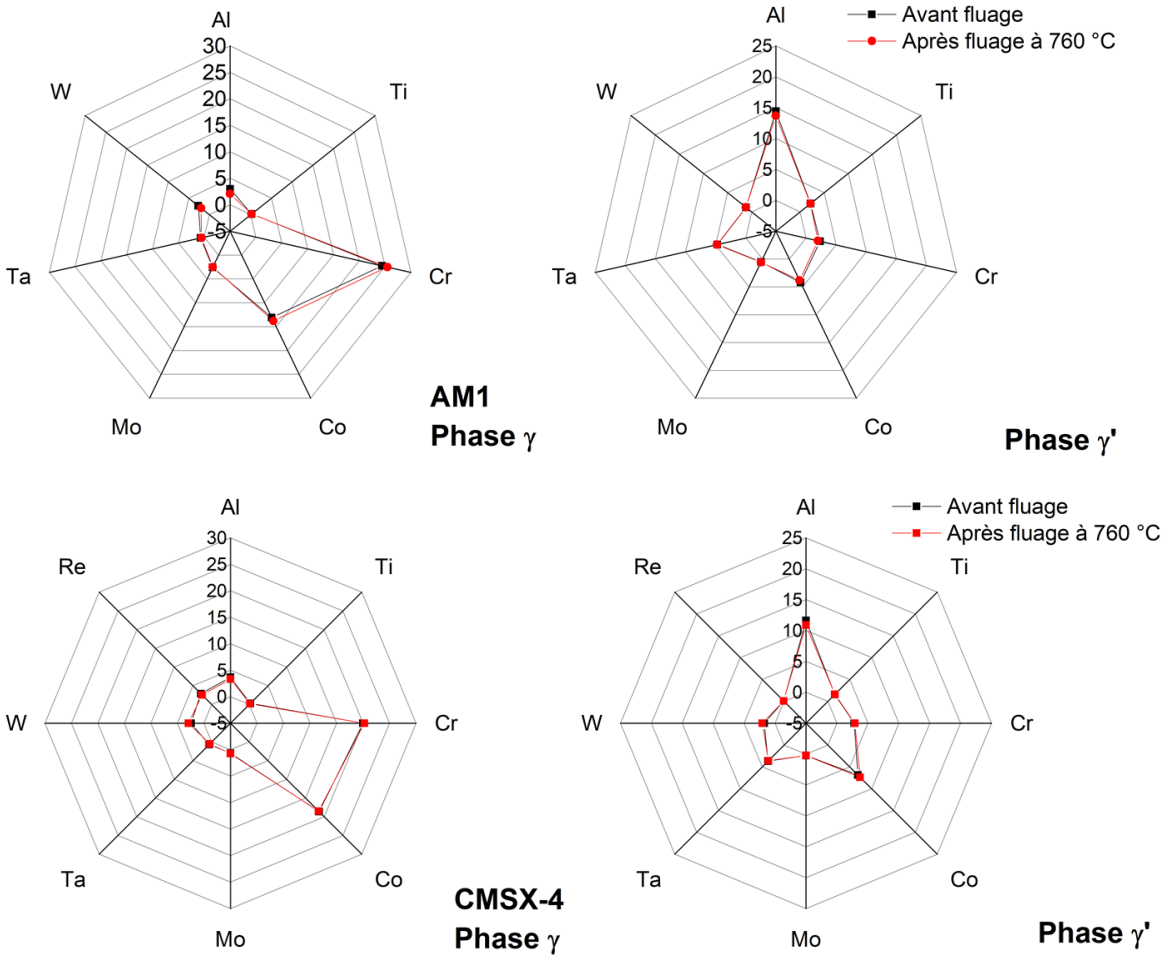


Figure A5.1 - Compositions chimiques des phases γ et γ' sous forme de diagrammes radars avant et après fluage (760 °C et 800 MPa à rupture) à partir de mesures en MET/EDX pour l'AM1 et le CMSX-4

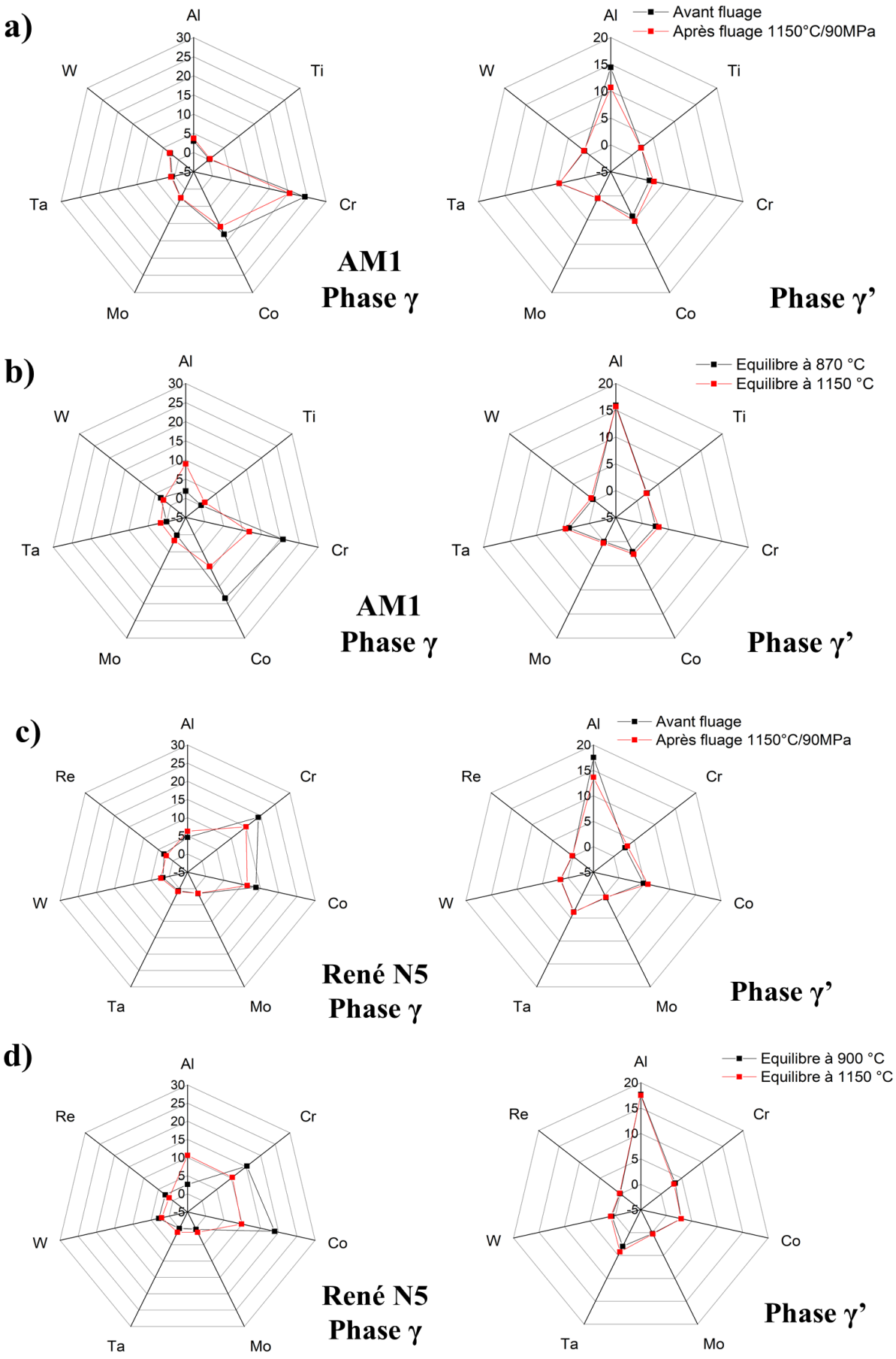
Annexe Chapitre 6

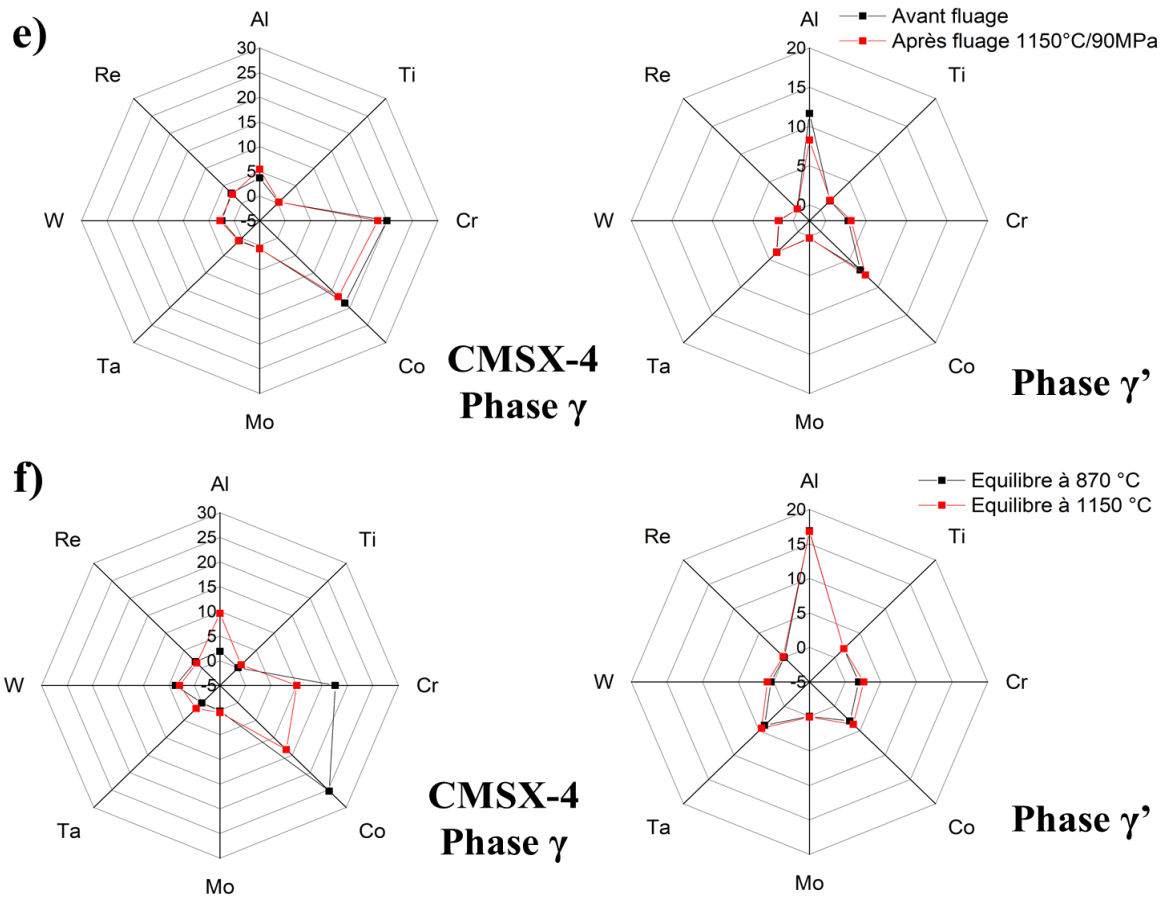
1. Composition chimique des phases γ et γ’ après fluage à 1150 °C

La Figure A6.1 présente les compositions chimiques des phases γ et γ’ après fluage à 1150 °C sous forme de diagrammes radars pour l’AM1, le René N5, le CMSX-4 et le CMSX-10K (ceux pour le CMSX-4 Plus sont présentés dans le chapitre 6). Ces diagrammes montrent la composition chimique des phases avant et après fluage à 1150 °C (80 MPa pour le CMSX-10K et 90 MPa pour les autres alliages) ainsi que la composition chimique d’équilibre déterminées par Thermo-Calc à une température d’équilibre de 870 °C (900 °C pour le René N5), soit la température du second revenu, et à 1150 °C.
Les constations réalisées pour le CMSX-4 Plus dans le chapitre 6 se vérifient pour chaque alliage :

- diminution de la teneur en éléments γ-gènes dans la matrice γ (particulièrement le Cr et le Co) et inversement pour les précipités γ’ après fluage ;
- augmentation de la teneur en éléments γ’-gènes dans la matrice γ (particulièrement l’Al) et inversement pour les précipités γ’ après fluage.

L’évolution de la composition en Al dans la phase γ et dans la phase γ’ est différente entre les calculs thermodynamiques et celle obtenue expérimentalement probablement dû à une précipitation de précipités γ’ tertiaire riche en Al dans la matrice γ au cours du refroidissement après l’essai de fluage (après la rupture de l’éprouvette). Cette précipitation est causée par une sursaturation en Al dans la matrice γ (par augmentation de la solubilité de l’Al dans la matrice à haute température).


a)
Al
Ti
Cr
Co
Mo
Ta
W
AM1
Phase γ
Avant fluage
Après fluage 1150°C/90MPa
Phase γ'
b)
Equilibre à 870 °C
Equilibre à 1150 °C
c)
Re
René N5
d)
Equilibre à 900 °C


e)
Al
Ti
Cr
Co
Mo
Ta
W
Re
30
25
20
15
10
5
0
-5
CMSX-4
Phase γ
Avant fluage
Après fluage 1150°C/90MPa
20
15
10
5
0
Phase γ'
f)
Equilibre à 870 °C
Equilibre à 1150 °C

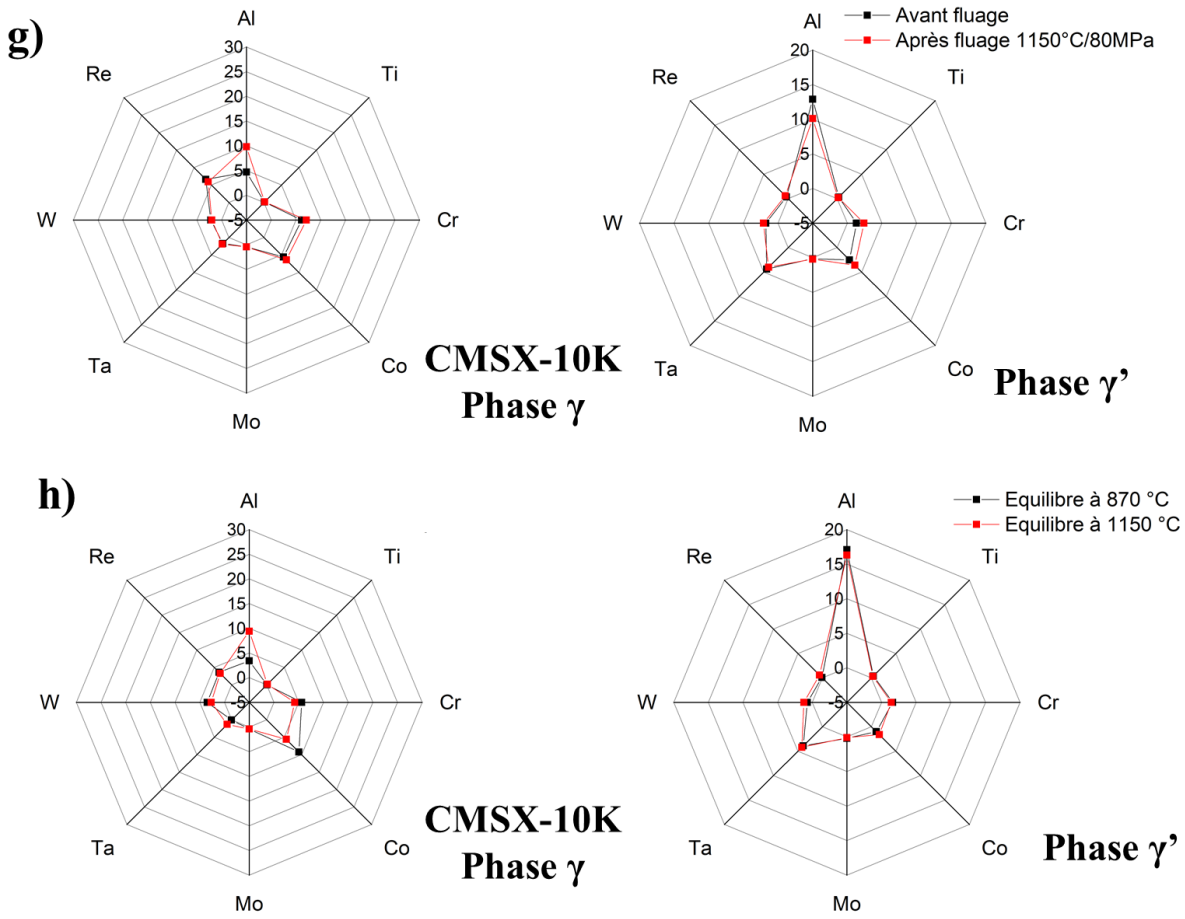


Figure A6.1 - Compositions chimiques des phases γ et γ' sous forme de diagrammes radars avant et après fluage à rupture (1150 °C et 80 MPa pour le CMSX-10K et 90 MPa pour les autres alliage) à partir de mesures en MET/EDX et de calculs thermodynamiques avec Thermo-Calc et la base de données TCNI7

RÉSUMÉ

Pour améliorer le rendement des moteurs, les parties les plus chaudes, notamment les aubes monocristallines de la turbine haute pression, réalisées en superalliages à base de nickel, doivent faire face à une amplification des sollicitations thermomécaniques. L'objectif de l'étude est de compléter les connaissances sur le rôle des différents éléments d'alliage sur la stabilité microstructurale et les propriétés en fluage, et d'en approfondir la compréhension. Sur la base de ces éléments de réflexion, des critères de composition chimique peuvent être établis pour répondre aux futures exigences de résistance aux contraintes thermomécaniques en service.

Cinq superalliages industrialisés de compositions chimiques différentes appartenant aux trois premières générations, ont été étudiés : AM1, René N5, CMSX-4, CMSX-4 Plus et CMSX-10K. Les températures des essais de fluage ont été choisies pour couvrir toute la gamme d'utilisation de ces alliages. Un comparatif détaillé, basé sur les évolutions microstructurales et les mécanismes de déformation se produisant au cours des essais aux différentes températures et sous différentes contraintes, a été réalisé.

L'étude s'est plus particulièrement focalisée sur l'analyse des spécificités du CMSX-4 Plus, alliage de troisième génération récemment développé, dont les propriétés en fluage à haute température sont remarquables, et qui pourrait répondre aux besoins des motoristes.
On s'est ainsi attaché à :

- l'optimisation des paramètres de traitement thermiques de l'alliage ;
- l'analyse approfondie de l'effet de la désorientation primaire du monocristal sur sa résistance en fluage à basse température et sous contrainte élevée ;
- l'analyse de l'évolution de la mise en radeaux des précipités γ', de la formation d'un réseau de dislocations ainsi que de la précipitation de phases TCP en fluage à haute température.

MOTS CLÉS

Superalliage base nickel, Fonderie monocristalline, Fluage, Evolution microstructurale, Mécanisme de déformation.

ABSTRACT

Single-crystal nickel-based superalloys have been developed in order to increase the resistance of aeronautic turbine blades to high temperatures and stresses to improve their efficiency. The objective of this study is to increase knowledges about the role of the various alloying elements on microstructural stability and creep properties. Based on these considerations, chemical composition criteria can be established to meet to the next requirements for thermomechanical resistance in service.

Five industrialized superalloys with different chemical compositions (from the first to the third generation) were tested: AM1, René N5, CMSX-4, CMSX-4 Plus et CMSX-10K. Temperatures of the creep tests have been chosen to cover the entire range of service temperature of these alloys. A detailed comparison has been performed, based on the microstructural evolutions and the deformation mechanisms occurring during these tests at various temperatures and under various stresses.

The study focused on the analysis of the CMSX-4 Plus, a third-generation alloy which has been recently developed, and which shows remarkable high-temperature creep properties.
We focused on:

- the optimization of the heat treatment parameters for this alloy;
- the analysis of the effect of the primary crystal misorientation on its creep resistance at low temperature and high stress;
- the analysis of the evolution of γ' precipitates rafting, the formation of the dislocation network as well as the precipitation of TCP phases during creep at high temperature.

KEYWORDS

Nickel-based superalloy, Single-crystal casting, Creep, Microstructural evolution, Deformation mechanism