

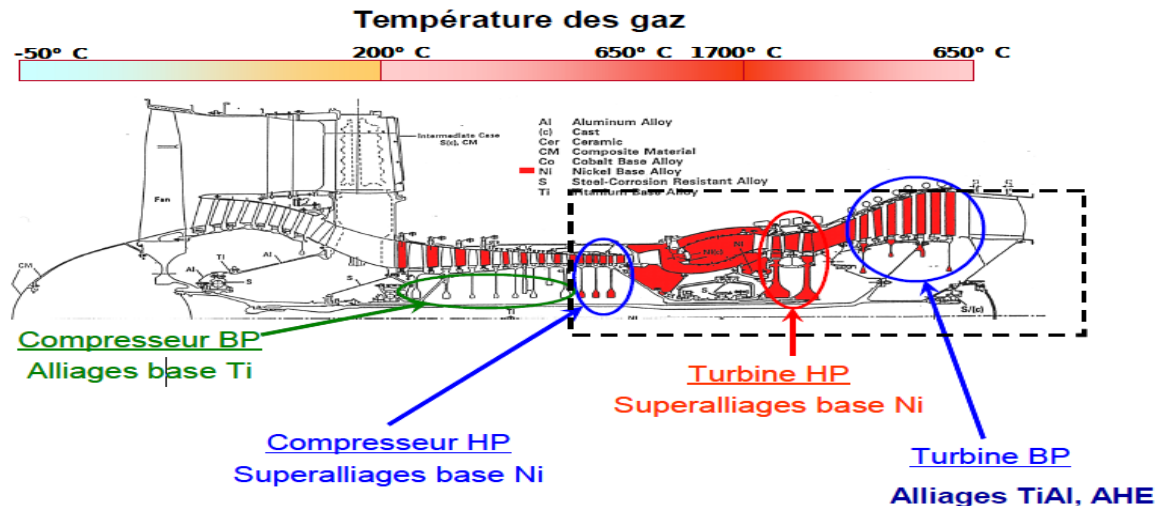
# Développement d'alliages réfractaires à compositions complexes par l'étude de couples de diffusions : couplage de cartographies spectrales et d'analyse d'image

A. Lacour-Gogny-Goubert<sup>1</sup>, Z. Huvelin<sup>1</sup>, M. Perrut<sup>1</sup>, N. Horezan<sup>1</sup>, D. Boivin<sup>1</sup>, I. Guillot<sup>2</sup>, Ph. Vermaut<sup>3</sup>, J.P. Couzinié<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ONERA, DMAS/M3P ; <sup>2</sup>ICMPE, MCMC ; <sup>3</sup>ENSCP, MS



# Contexte de l'étude



## Etat actuel de la turbine BP :

- Alliage base Nickel, TiAl....
- Température élevée ( $> 700^{\circ}\text{C}$ )
- Contraintes mécaniques (fluage, fatigue...) fortes
- Contraintes environnementales (oxydation, corrosion...)

## Objectifs :

- Réduction globale de la masse des composants
- Réduire la consommation de carburants et d'émission de gaz nocifs
- Augmenter le rendement des moteurs (augmentation des températures de service, réduction du poids)

# Contexte de l'étude

**TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

PÉRIODE	GROUPE																	
	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	H 1.0079 HYDROGÈNE																	He 4.0026 HÉLIUM
2	Li 6.941 LITHIUM	Be 9.0122 BÉRYLLIUM											B 10.811 BORE	C 12.011 CARBONE	N 14.007 AZOTE	O 15.999 OXYGÈNE	F 18.998 FLUOR	Ne 20.180 NEON
3	Na 22.990 SODIUM	Mg 24.305 MAGNÉSIIUM											Al 26.982 ALUMINIUM	Si 28.086 SILICIUM	P 30.974 PHOSPHORE	S 32.065 SOUFRE	Cl 35.453 CHLORE	Ar 39.948 ARGON
4	K 39.098 POTASSIUM	Ca 40.078 CALCIUM	Sc 44.956 SCANDIUM	Ti 47.867 TITANE	V 50.942 VANADIUM	Cr 51.996 CHROME	Mn 54.938 MANGANÈSE	Fe 55.845 FER	Co 58.933 COBALT	Ni 58.693 NICKEL	Cu 63.546 CUVRE	Zn 65.39 ZINC	Ga 69.723 GALLIUM	Ge 72.64 GERMANIUM	As 74.922 ARSENIC	Se 78.96 SÉLÉNIUM	Br 79.904 BROME	Kr 83.80 KRYPTON
5	Rb 85.468 RUBIDIUM	Sr 87.62 STRONTIUM	Y 88.906 YTRIUM	Zr 91.224 ZIRCONIUM	Nb 92.906 NIOBIUM	Mo 95.94 MOLYBDÈNE	Tc (98) TECHNETIUM	Ru 101.07 RUTHÉNIUM	Rh 102.91 RHODIUM	Pd 106.42 PALLADIUM	Ag 107.87 ARGENT	Cd 112.41 CADMIUM	In 114.82 INDIUM	Sn 118.71 ÉTAIN	Sb 121.76 ANTIMOINE	Te 127.60 TELLURE	I 126.90 IODE	Xe 131.29 XÉNON
6	Cs 132.91 CÉSIIUM	Ba 137.33 BARYUM	La-Lu 57-71 Lanthanides	Hf 178.49 HAFNIUM	Ta 180.95 TANTALE	W 183.84 TUNGSTÈNE	Re 186.21 RHÉNIUM	Os 190.23 OSMIUM	Ir 192.22 IRIDIUM	Pt 195.08 PLATINE	Au 196.97 OR	Hg 200.59 MERCURE	Tl 204.38 THALLIUM	Pb 207.2 PLOMB	Bi 208.98 BISMUTH	Po (209) POLONIUM	At (210) ASTATE	Rn (222) RADON
7	Fr (223) FRANCIUM	Ra (226) RADIUM	Ac-Lr 89-103 Actinides	Rf 104 RUTHERFORDIUM	Db 105 DUBNIUM	Sg 106 SEABORGIUM	Bh 107 BOHRRIUM	Hs 108 HASSIUM	Mt 109 MEITNERIUM	Uuu 110 UNUNNIUM	Uuu 111 UNUNUNIUM	Uub 112 UNUNBIUM	Uuq 114 UNUNQUADIUM					

## Alliages ternaires intermétalliques Ti-Nb-Al+Si :

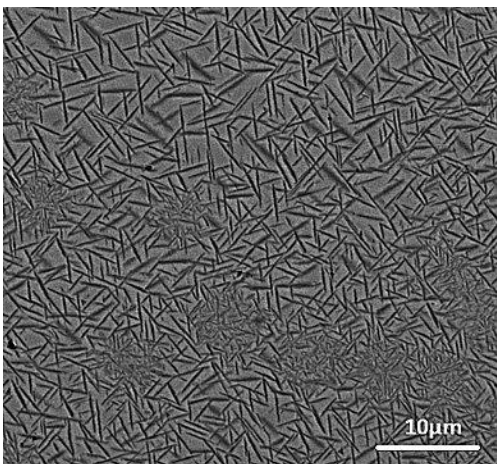
- Possibilités de durcissement structural par précipitations de phase intermétalliques ( $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al,  $\alpha$ 2-Ti<sub>3</sub>Al, O-Ti<sub>2</sub>NbAl...)

## Alliages réfractaire à compositions complexes :

- Alliages à 5 éléments ou plus avec une teneur comprise entre 5%.at et 35%.at
- Recherche de systèmes multiphasés pour obtenir durcissement structural

# Contexte de l'étude

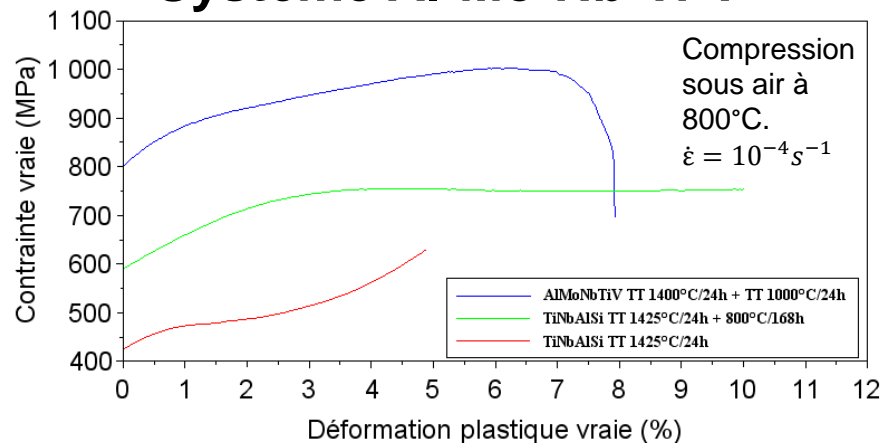
## Système Ti-Nb-Al+Si



➤ Microstructure BCC + O-Ti<sub>2</sub>AlNb :

- Bonne ductilité à température ambiante
- Dissolution au dessus de 950°C

## Système Al-Mo-Nb-Ti-V



- Meilleures propriétés mécaniques à chaud du système AlMoNbTiV

[Thèse L. Sikorav. Evaluation du système Nb-Ti-Al+Si, 2017]

## Nouveaux alliages : Système Ti-Nb-Al+Si + (Mo, Zr, Cr...)

**Objectif :** Rechercher une microstructure BCC + orthorhombique pour conserver une bonne ductilité à température ambiante, tout en améliorant les propriétés mécaniques à chaud par ajout d'éléments d'alliages tels que Mo, Ta, V...

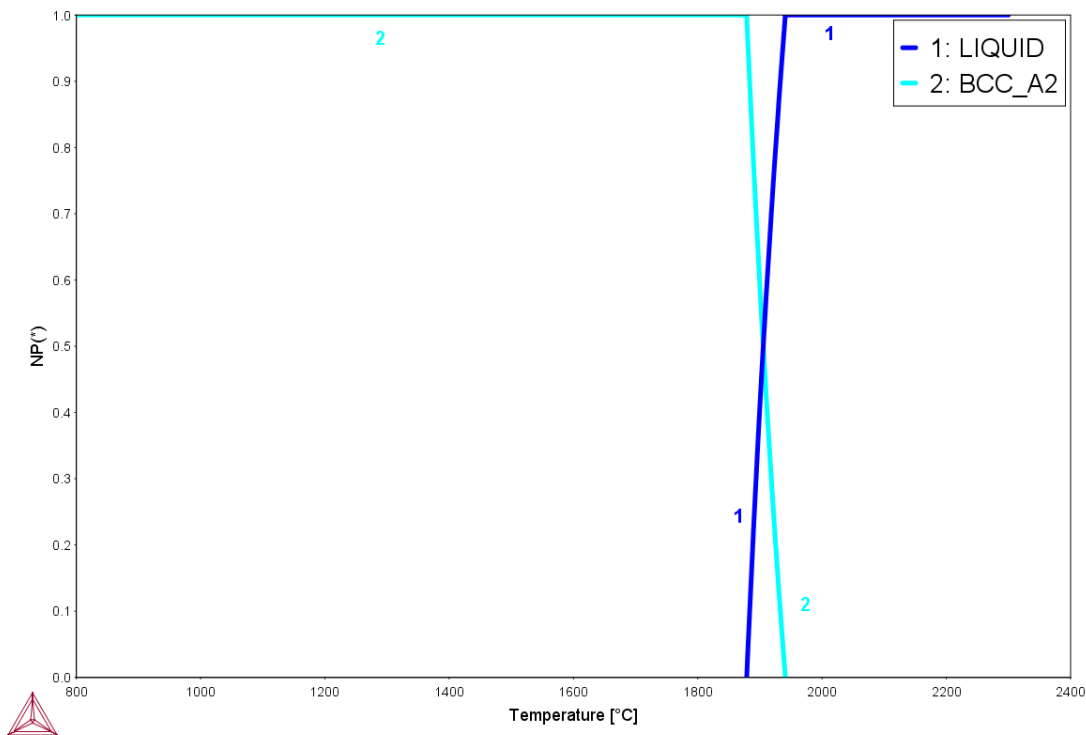
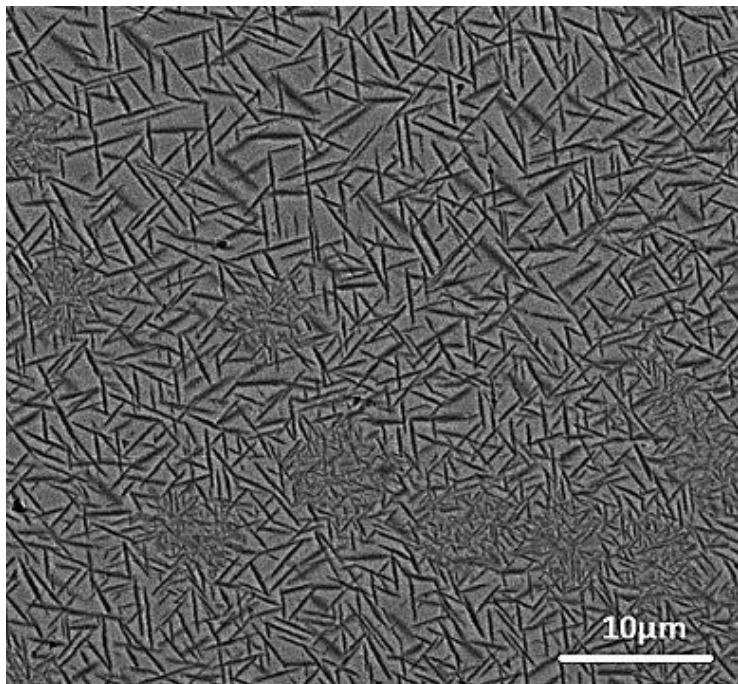
**Problématique :** Quel est l'effet de l'ajout d'un élément d'alliage sur le domaine d'existence de la phase orthorhombique?

# Contexte de l'étude

Base TCHEA1 : système Ti-Nb-Al

$P=1^e5$ ,  $n=1$

$x(\text{Ti})=0.425$ ,  $x(\text{Al})=0.15$



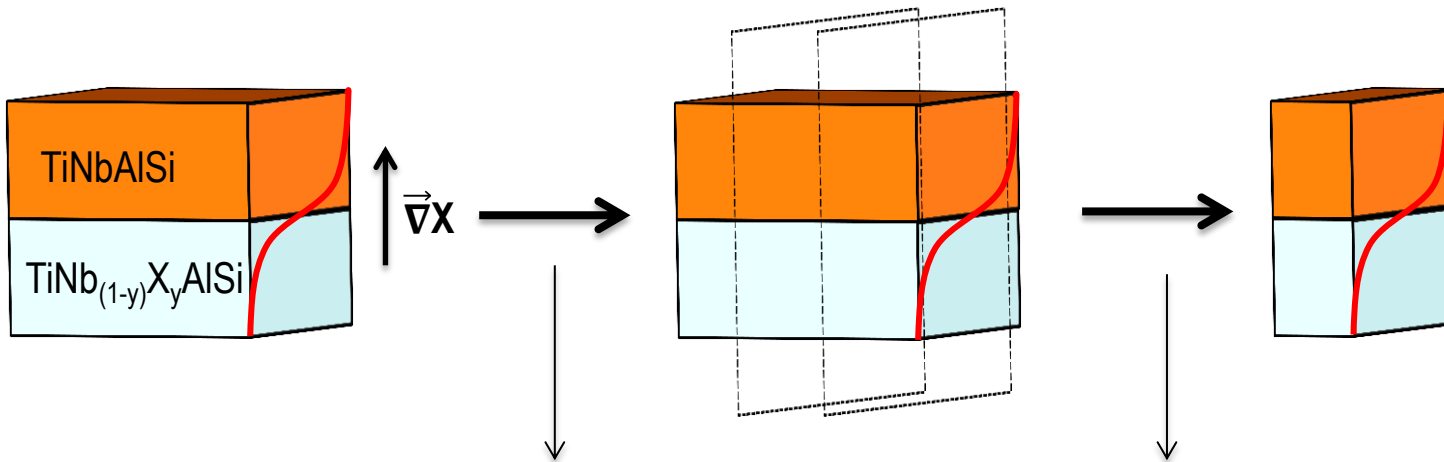
Bases de données thermodynamiques mal définies pour les alliages réfractaires

# Couple de diffusion : Principe

Traitement d'assemblage

Traitement de précipitation  
 $800^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$

Limite du domaine biphasé BCC+O  
Trouver un intervalle de composition où la fraction de phase O reste optimale



- Contrôle de la qualité de l'assemblage → Imagerie MEB
- Mesure du gradient chimique → Profil EDS

- Mesure de la fraction de phase → Imagerie MEB
- Mesure du gradient chimique → Cartographie spectrale

# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Mo_{25}Al_{15}Si_1 / Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

**Après assemblage** : Analyse sur MEB à filament W (Zeiss DSM962)

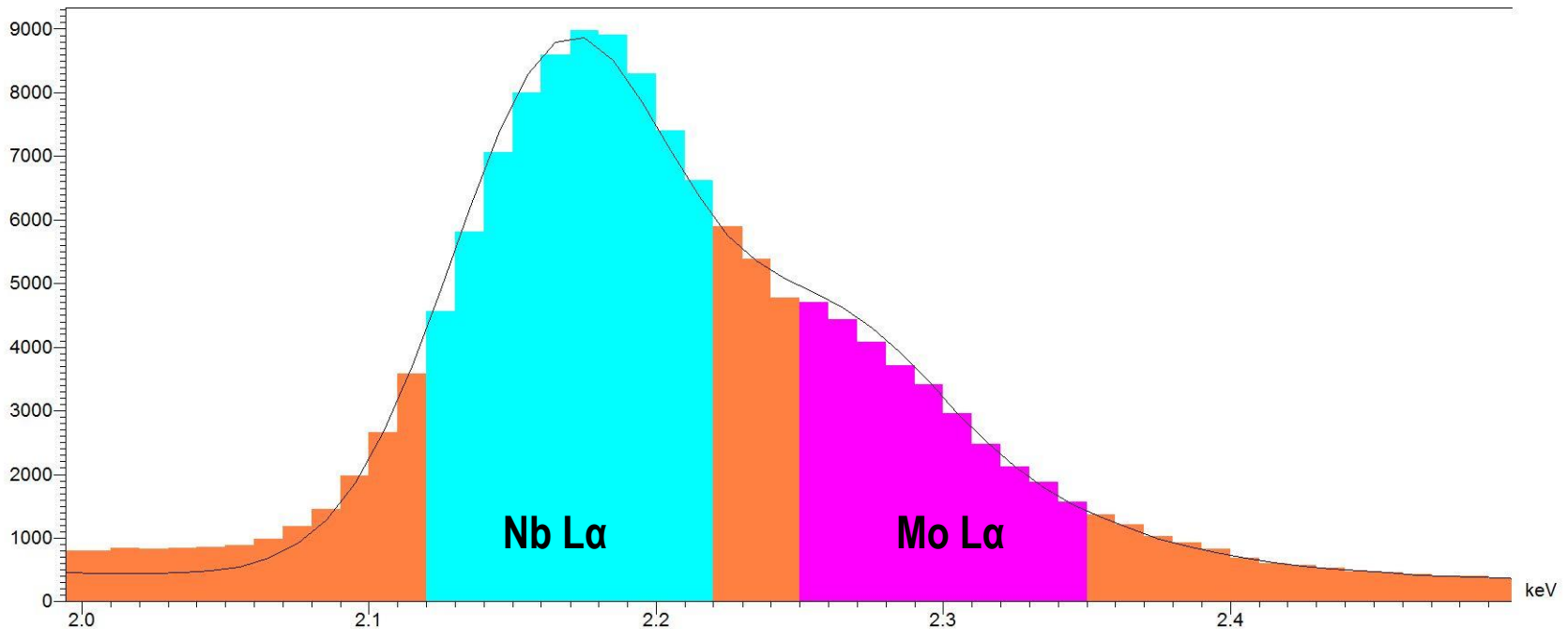
*Contrôle de la qualité de l'assemblage* : Imagerie BSE

*Mesure du gradient chimique* :

→ Interférence entre les raies Nb La et Mo La

→ Limiter l'absorption sur les éléments légers Al et Si

Profils EDS acquis à 10kV avec standards (Nb, Si, Mo purs et Ti3Al stœchiométrique) et déconvolution avec utilisation de standards.



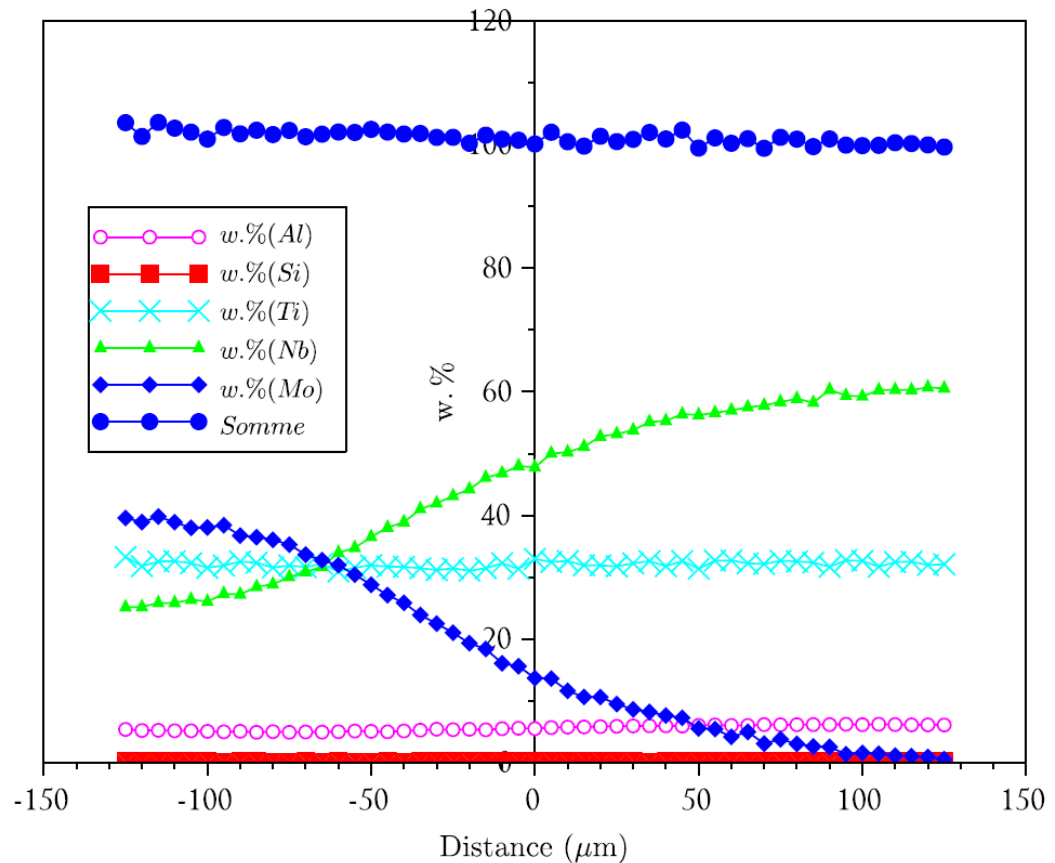
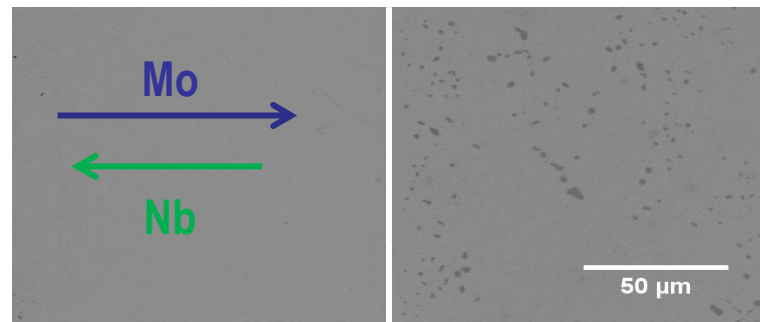
# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Mo_{25}Al_{15}Si_1 / Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

Après assemblage : Analyse sur MEB à filament W (Zeiss DSM962)

Conditions d'analyse :

- Temps de comptage : 30s
- Constante de temps :  $3\mu s$
- Nombre de coups :  $\approx 6000cps$
- Pas :  $5\mu m$

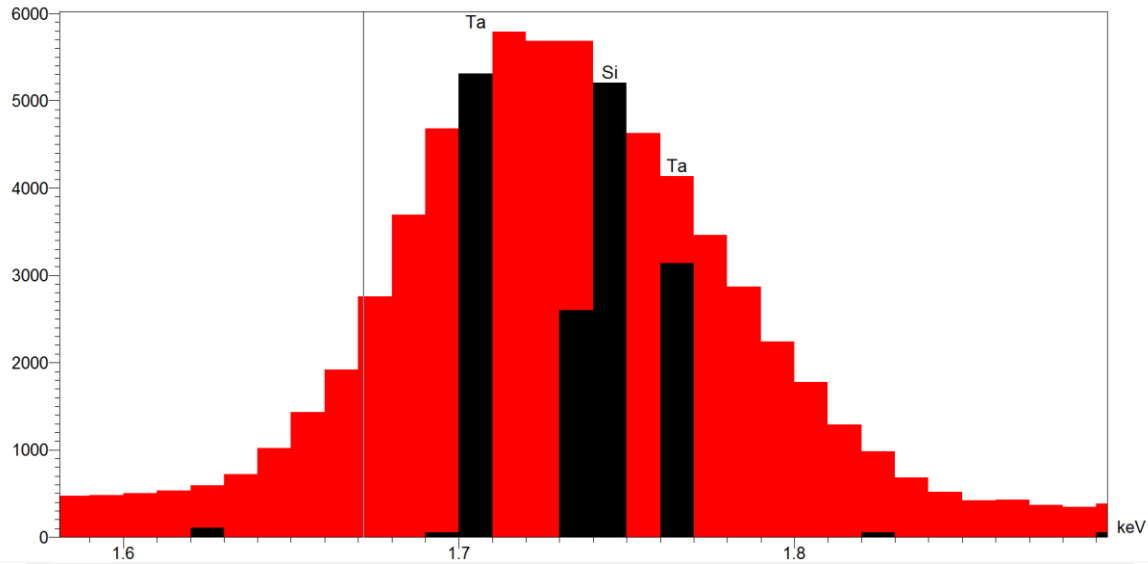
$d=0 \mu m$



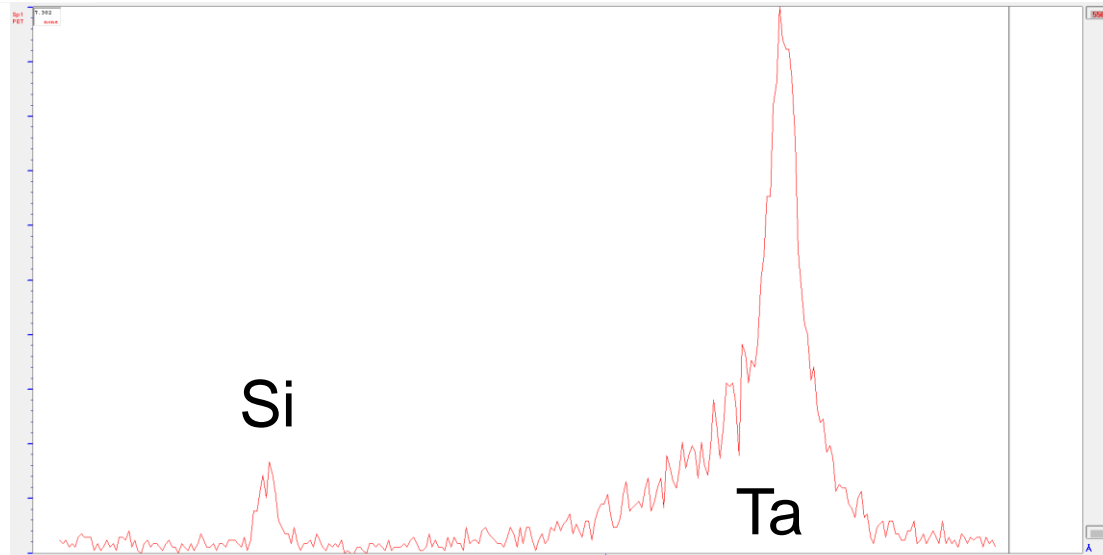


# Difficultés

Spectre EDS



Spectre WDS



Discrimination  
des raies  
Ta- $M_{\alpha}$  et Si- $K_{\alpha}$

7,055 Å

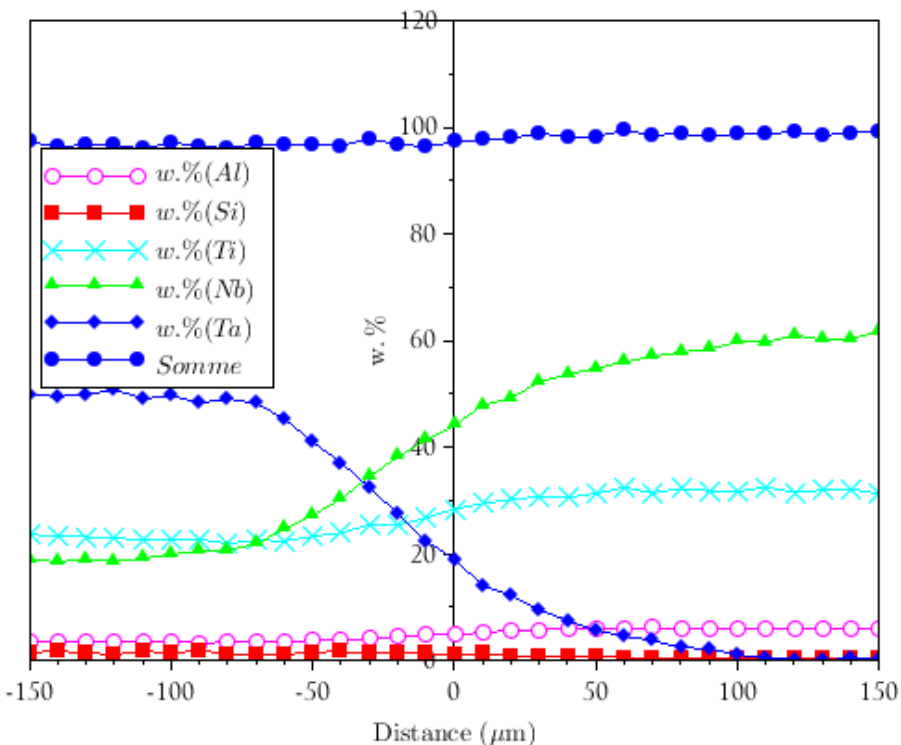
7,320 Å

# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Ta_{25}Al_{15}Si_1$ / $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

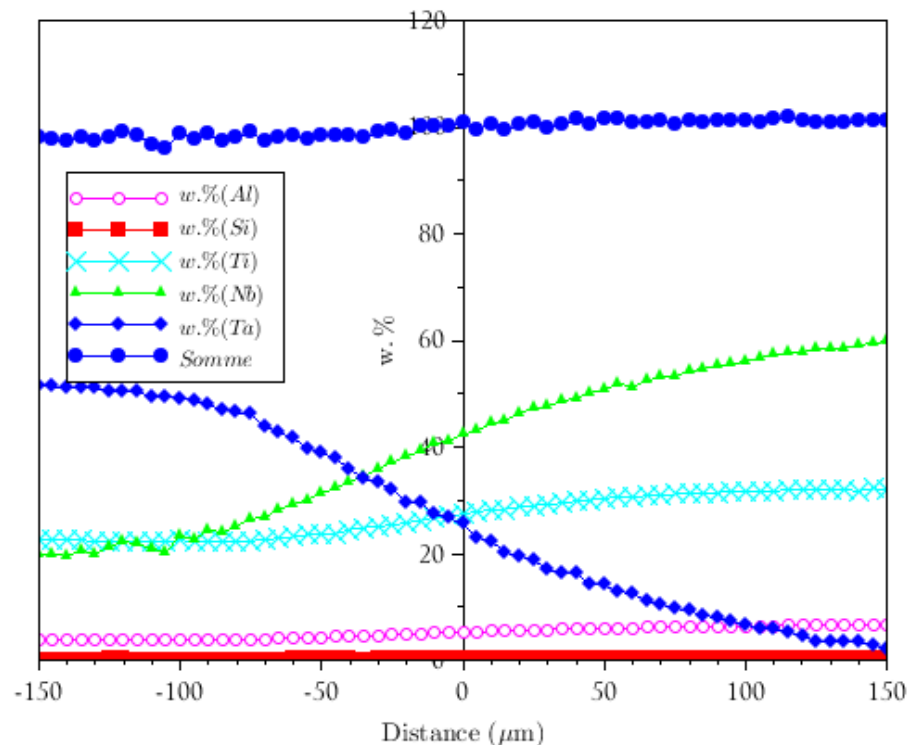
## Après assemblage :

Analyse EDS avec std (Nb, Ta, Si purs et Ti3Al stœchiométrique) à 10kV (MEB W - DSM962)

Analyse EDS-WDS avec std (Nb, Ta, Si purs et Ti3Al stœchiométrique) à 10kV (MEB FEG -MERLIN)



Bouclage à 95%.w dans la partie riche en Ta



Bouclage à 99%.w dans la partie riche en Ta

# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Mo_{25}Al_{15}Si_1 / Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

Observation des limites du domaine biphasé cubique centré+ orthorhombique à 800°C

Image MEB filament W

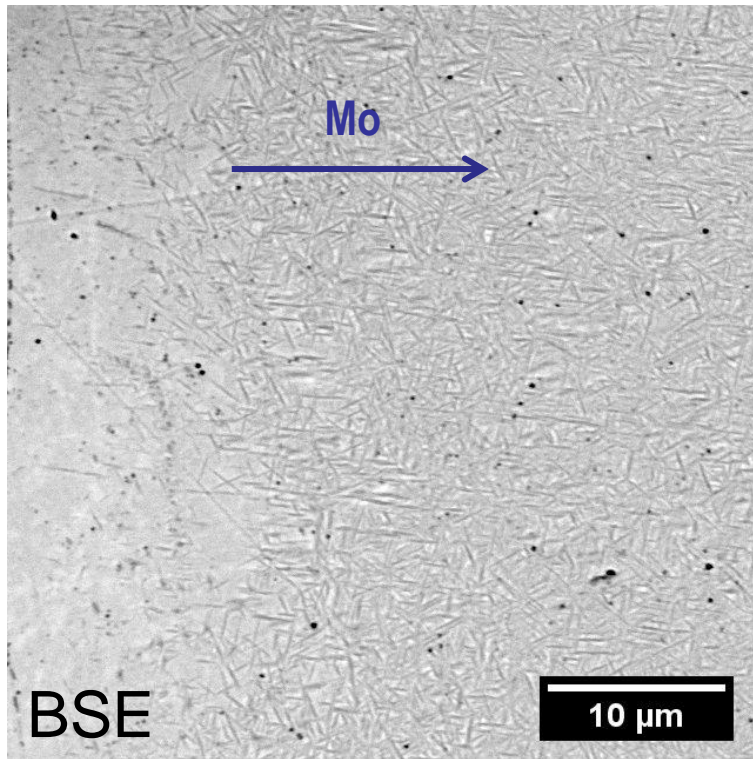
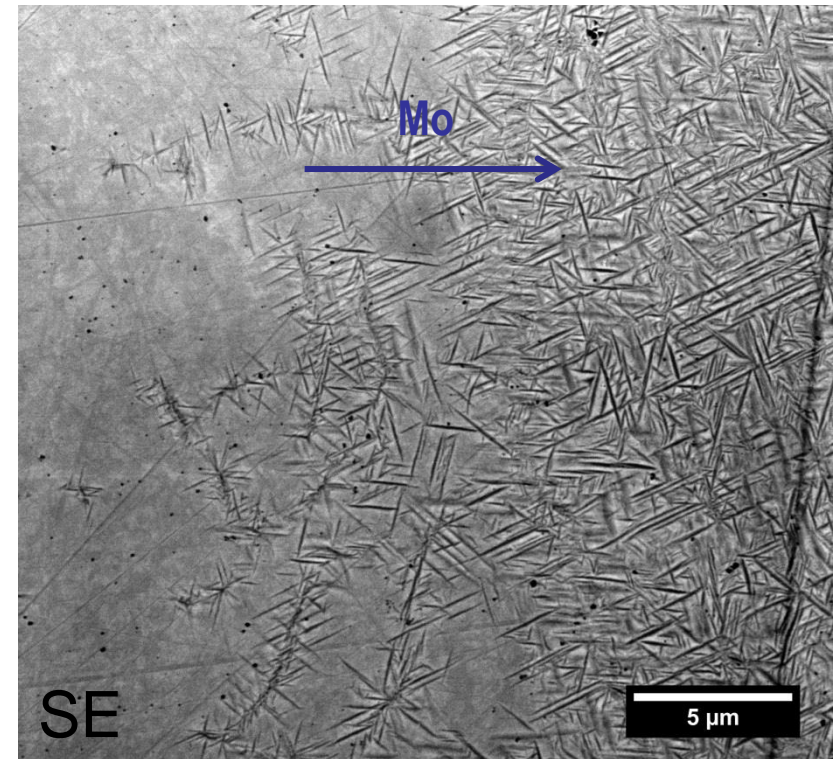
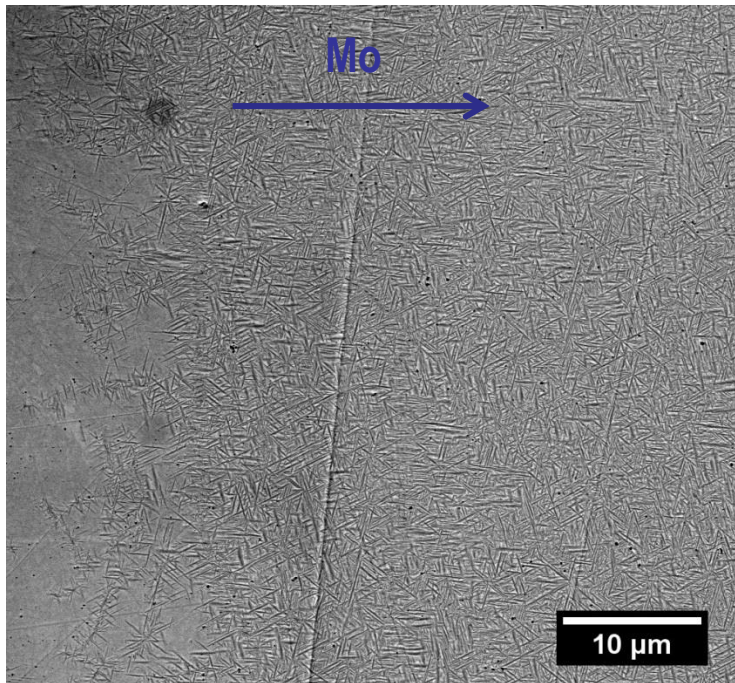


Image MEB-FEG



Limite de résolution en imagerie sur le MEB-W. Nécessité d'utiliser un MEB-FEG (Zeiss Gemini1)

# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Mo_{25}Al_{15}Si_1 / Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$



## Imagerie :

- Résolution élevée et taille de pixel fine afin de détecter les précipités et de garantir une bonne statistique de comptage → tranche large

## Cartographie spectrale :

- Résolution et taille de pixel petite afin de mesurer finement l'évolution du gradient → tranche fine
- Temps de comptage des spectres élevé afin d'avoir une bonne statistique de comptage (>10s)
- Temps de mesure raisonnable (<12h)

## Objectif :

- Observer les extrema de précipitations → champs importants
- Mesurer le gradient chimique et l'évolution de la précipitation → Image découpée en tranche d'égale largeur

# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Mo_{25}Al_{15}Si_1$ / $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

Traitement à 800°C

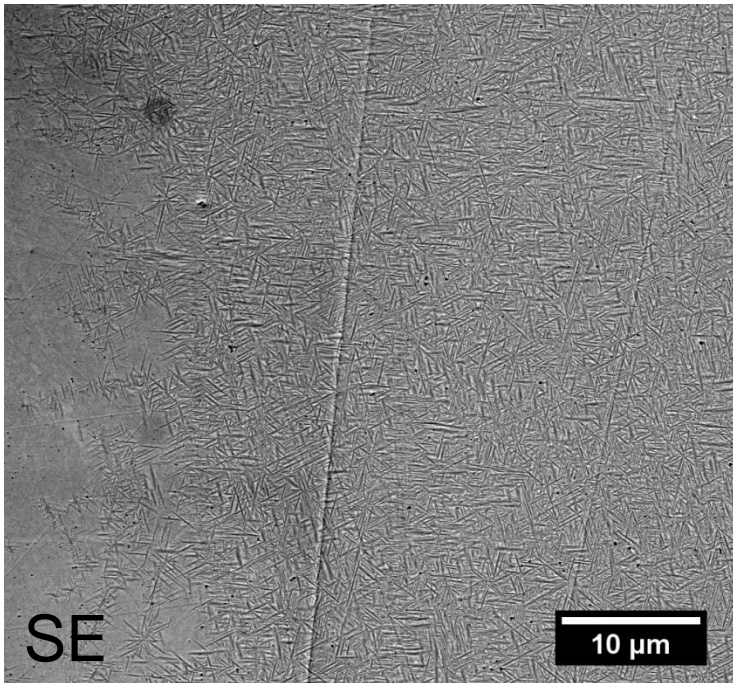
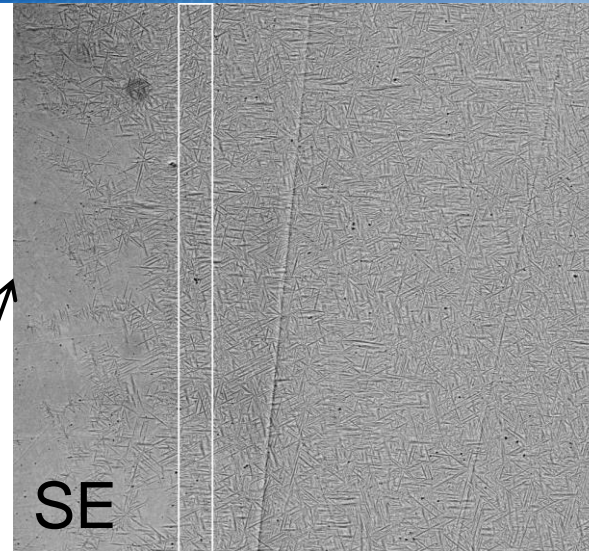


Image découpée en tranche d'égale largeur



Images SE

- Analyse d'image sur chaque tranche
- **Fraction surfacique de phase orthorhombique associée à chaque tranche**
- Réalisé sur 10 images

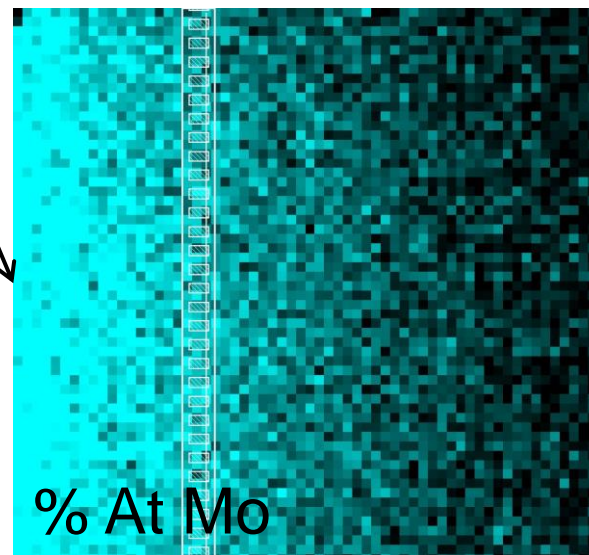


Image spectrale

- 64x64px, quantitative en chaque pixel
- Concentration des éléments en chaque pixel
- Somme des spectres dans chaque tranche
- **Concentration chimique associée à chaque tranche**

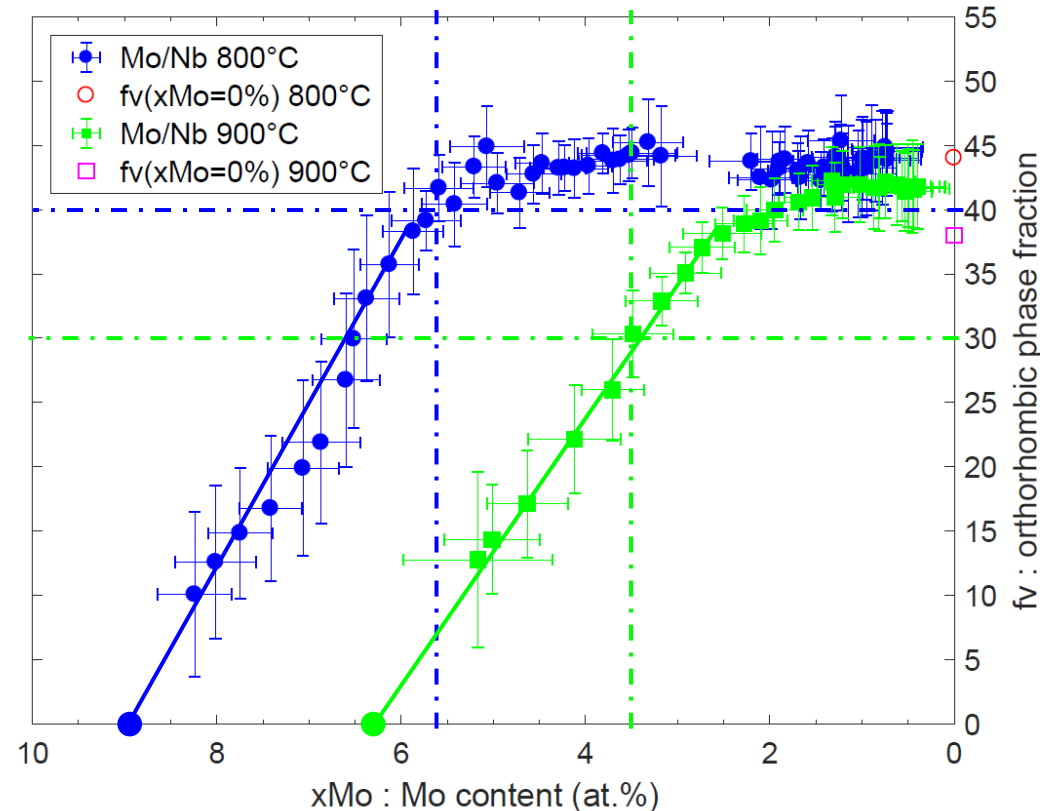
# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Mo_{25}Al_{15}Si_1 / Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

## Traitement à 800°C :

- Fraction surfacique de phase orthorhombique supérieure à 40% pour  $x_{Mo} < 5.5\%.at$
- Disparition de la phase orthorhombique pour  $x_{Mo} > 9 \%$

## Traitement à 900°C :

- Fraction surfacique de phase orthorhombique supérieure à 30% pour  $x_{Mo} < 3.5\%.at$
- Disparition de la phase orthorhombique pour  $x_{Mo} > 6 \%$



# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Ta_{25}Al_{15}Si_1$ / $Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

Traitement à 800°C

Traitement à 900°C

Interface initiale

BSE

5 μm

BSE

5 μm

Précipitation très fine (<1μm) sur l'étendu du gradient (300μm) → Grand nombre de pixels nécessaires

Interférence de raie Ta Ma et Si Ka et cartographie EDS-WDS plus lourde à mettre en oeuvre

Limitation atteinte pour le GEMINI1, passage sur un MEB plus performant (MERLIN) → Meilleure résolution spectrale

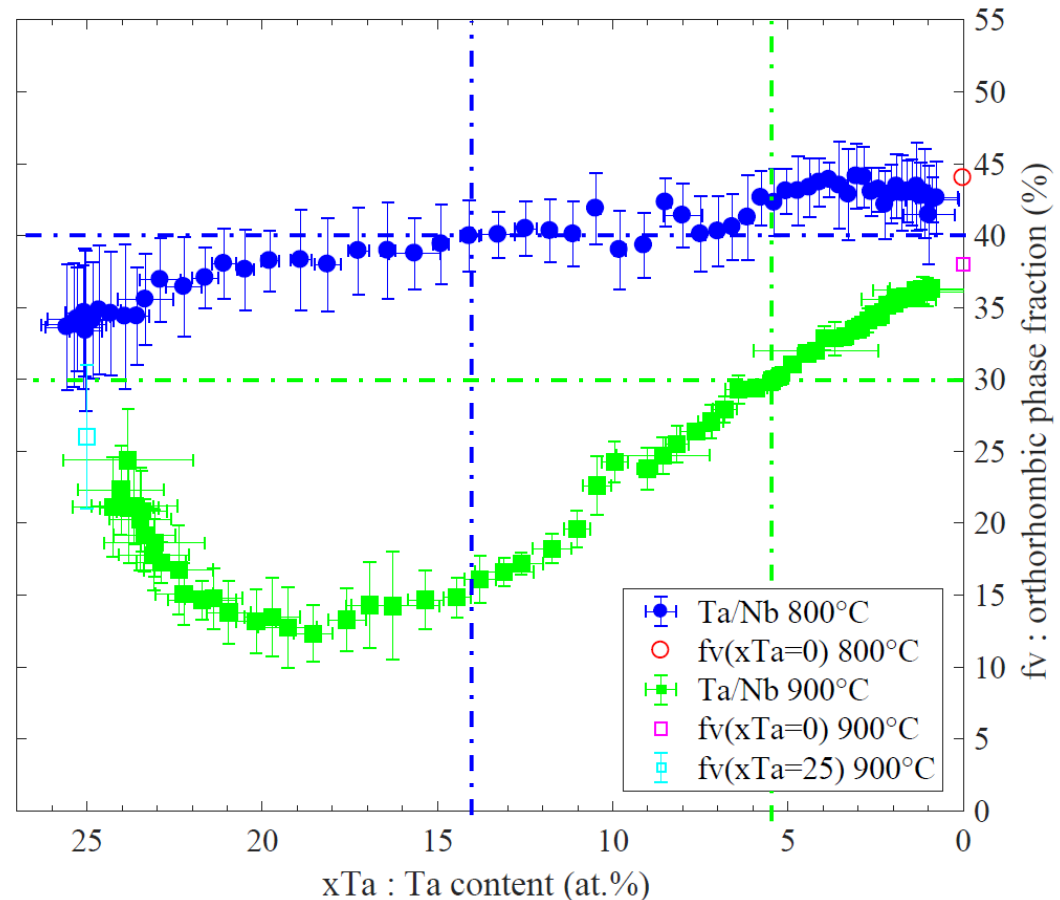
# Couple $Ti_{42}Nb_{17}Ta_{25}Al_{15}Si_1/Ti_{42}Nb_{42}Al_{15}Si_1$

## Traitement à 800°C :

- Fraction surfacique de phase orthorhombique supérieure à 40% pour  $x_{Ta} < 14\%.at$
- Phase orthorhombique stable jusqu'à  $x_{Ta} > 25 \%.at$

## Traitement à 900°C :

- Fraction surfacique de phase orthorhombique inférieur à 30% pour  $x_{Ta} < 5.5\%.at$
- Phase orthorhombique stable jusqu'à  $x_{Ta} > 25 \%$



Passage sur MEB MERLIN permet de réaliser des mesures fiables avec des barres d'erreurs faible, malgré l'interférence de raie en EDS → **Amélioration des performances (précision, rapidité d'acquisition X et électronique)**

Différents besoins en imagerie et en analyse chimique



Utilisation des différents MEB disponible à l'ONERA pour répondre aux mieux à chaque besoin



Mise au point d'une méthode d'analyse

## Merci de votre attention

S. Mercier et E. Rimpot (ONERA) pour les assemblages

C. Lopes (ONERA) pour les élaborations

L. Perrière et V. Lalanne (ICMPE) pour les traitements thermiques

P. Pradines (ONERA) pour les usinages