AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

13635 3335

N° attribué par la bibliothèque
03INPL0047N

[T] 2003 CHARPENTIER M

THESE DE DOCTORAT

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE NANCY
Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux
Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M)

présentée par

Matthias CHARPENTIER

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

HETEROGENEITES HERITEES DE LA SOLIDIFICATION ET FORMATION DES MICROSTRUCTURES DANS L'ALLIAGE Ti-48Al-2Cr-2Nb CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DES ALLIAGES INTERMETALLIQUES DE BASE γ-TiAl

Soutenue publiquement le 15 septembre 2003

devant la commission d'examen composée de :

Président :	J.-P. CHEVALIER	Professeur, ENSAM
Rapporteurs :	J. LACAZE	Directeur de Recherche, CNRS
	S. NAKA	Directeur de Recherche, ONERA
Examinateurs :	M. GRANGE	Ingénieur, SNECMA MOTEURS – Groupe SNECMA
	A. HAZOTTE	Professeur, Université de Metz - Directeur de Thèse
	D. DALOZ	Maître de Conférence, INPL - Co-directeur de Thèse
Invité :	P. BELAYGUE	Ingénieur, TURBOMECA – Groupe SNECMA

« Ce n'est pas le chemin qui est difficile…

…c'est difficile qui est le chemin »

Montaigne

A mes parents

A Christelle

A tous mes amis

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie, à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Messieurs André SIMON et Jean-Marie DUBOIS, Directeurs, pour m'avoir accueilli au sein du LSG2M.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance aux membres du jury qui m'ont fait le plaisir et l'honneur de juger mon travail. Je suis ravi que Monsieur Jean-Pierre CHEVALIER, du CECM de Vitry, ait accepté la qualité de président. Je suis particulièrement honoré que Messieurs Shigehisa NAKA et Jacques LACAZE, respectivement de l'ONERA et du CIRIMAT de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, aient accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et suis sincèrement touché par l'enthousiasme et l'intérêt qu'ils ont toujours manifesté à l'égard de mon travail. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à Madame Marjolaine GRANGE et Monsieur Philippe BELAYGUE, représentant respectivement SNECMA MOTEURS et TURBOMECA, d'une part pour avoir accepté de prendre part au jury et, d'autre part, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail tout au long du CPR.

Je ne sais comment remercier suffisamment Messieurs Alain HAZOTTE et Dominique DALOZ, Directeur et Co-Directeur de Thèse, sans qui ce travail n'aurait pu voir le jour. Je leur suis infiniment reconnaissant pour la qualité et la convivialité de leur encadrement au cours de ces quatre années de DEA et de doctorat, pour les précieux enseignements et conseils qu'ils m'ont apportés, et pour le rôle moteur qu'ils ont tenu dans l'avancement et l'aboutissement de ce travail.

Je remercie vivement Madame Elisabeth GAUTIER et Monsieur Gérard LESOULT, pour m'avoir accueilli au sein des Groupes Thématiques qu'ils animent et pour les enseignements dispensés au cours de la préparation du DEA et du doctorat.

J'adresse mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres du LSG2M, permanents et non-permanents, en particulier à David BONINA, Claude BOURGRAFF, Patrick WEISBECKER et au staff administratif représenté par Géraldine, Anne-Marie, Martine, Josette, Liliane, Laurence et Robert, pour leurs qualités scientifiques et humaines, et avec qui j'ai partagé à divers titres des moments inoubliables. Que les membres du CRITT Metall 2T et de l'atelier de mécanique de l'ENSMN soient également assurés de ma sincère reconnaissance.

Par ces remerciements, je ne saurai oublier enfin l'ensemble des thésards du LSG2M, LSGS et LPM, pour les agréables moments passés en leur compagnie et pour la convivialité des rencontres et séminaires organisés à l'ENSMN ... et en dehors.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Contrat de Programme de Recherche "Intermétalliques de base Titane", formidable aventure scientifique, humaine, conviviale, enrichissante à plus d'un titre et à laquelle je suis heureux d'avoir pu participer. J'adresse ici ma profonde reconnaissance à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la richesse de cette aventure, à savoir Messieurs Alain COURET, du CEMES, Yves BRECHET, du LTPCM, Bruno DAMBRINE, Alain LASALMONIE et Jean-Yves GUEDOU, de SNECMA MOTEURS, Dominique FOURNIER, de TURBOMECA, Pascal CHEREAU, de la DGA, Francis TEYSSANDIER, du Programme Matériaux du CNRS, Marc THOMAS et Jean-Louis RAVIART, de l'ONERA, Jérôme CREPIN

et Thierry BRETHEAU, du LMS, Madame Muriel VERON, du LTPCM, Messieurs Gilbert HENAFF, du LMPM et Alain MENAND, du GPM.

En finalisant ce manuscrit, j'ai une pensée toute particulière pour Anne RICAUD, Anne-Lise GLOANEC, Mélanie LAMIRAND, Lionel GELEBART, Frédéric-Emmanuel PICCA et Joël MALAPLATE, mes homologues et amis thésards du CPR, avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à échanger et partager les fruits de nos travaux respectifs au cours de ces quatre années.

Je remercie bien sûr toutes celles et tous ceux dont l'amitié d'aujourd'hui, a été un soutien incommensurable aux différentes étapes de mon aventure en tant qu'étudiant. En particulier, je remercie Corinne, sans qui cette aventure n'aurait peut-être jamais débuté.

Je dédie ce travail en premier lieu à mes parents. Je tiens à les remercier du fond du cœur pour le soutien et l'amour qu'ils m'ont toujours apportés, et dont j'espère aujourd'hui me montrer digne en leur renouvelant mon amour et en couronnant ces longues années d'études par l'obtention du titre de docteur.

Je garde le dernier mot de cet avant-propos à l'attention de Christelle, à qui je tiens à témoigner mon plus profond amour et ma reconnaissance, pour le bonheur et le réconfort qu'elle m'apporte depuis qu'elle partage ma vie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 7

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 11

I. Introduction 11

II. Présentation générale des alliages intermétalliques de base TiAl 12
II.1. Alliages binaires 12
II.1.1. Diagramme d'équilibre Ti-Al 12
II.1.2. Caractéristiques cristallographiques des alliages biphasés α_2-γ 13
II.1.3. Influence de la composition sur le chemin de solidification et sur la microstructure brute d'élaboration 15
II.1.4. Microstructures caractéristiques observées après traitements thermiques 18
II.1.5. Transformations de phases dans les alliages binaires α_2-γ 18
II.1.5.1. Formation de la structure lamellaire α_2-γ 18
II.1.5.2. Influence de la vitesse de refroidissement sur les transformations de phases 22
II.1.5.3. Formation des grains monolithiques γ 28
II.2. Influence des éléments d'addition – Alliages multiconstitués 28
II.2.1. Classification des différentes additions et conséquences sur les transformations de phases 28
II.2.2. Diagrammes ternaires Ti-Al-X : exemples avec X = Cr, Nb 29
II.2.3. Présence des éléments interstitiels : cas particulier de l'oxygène 31
II.3. Synthèse 31

III. Hétérogénéités rencontrées dans les alliages biphasés α_2-γ 32
III.1. Hétérogénéités associées au processus de solidification 32
III.1.1. Sélection de la phase primaire de solidification 32
III.1.1.1. Influence de la composition chimique 32
III.1.1.2. Influence des conditions d'élaboration 33
III.1.2. Distribution des éléments chimiques au cours de la solidification 34
III.2. Distribution des éléments chimiques à l'état solide 35
III.2.1. Distribution des éléments γ-gènes 35
III.2.2. Distribution des éléments α_2-gènes 35
III.2.3. Explication du partage préférentiel des éléments mineurs 36
III.2.4. Distribution des éléments interstitiels : exemple de l'oxygène 36
III.3. Phases secondaires stabilisées par les éléments d'additions : cas de la phase B2 37
III.4. Synthèse 38

IV. Relations propriétés mécaniques/microstructures/composition dans les alliages de base TiAl 39
IV.1. Influence de la microstructure et de la teneur en aluminium 39
IV.2. Influence des éléments d'addition et des éléments interstitiels 40
IV.3. Influence de la phase B2 40

V. Objet de l'étude 42

VI. Références bibliographiques 43

CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 51

I. Introduction 51

II. Techniques expérimentales 52
II.1. Elaboration et traitements thermiques 52
II.1.1. Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD) 52
II.1.1.1. Principe et protocole expérimental 52

II.1.1.2. Exploitation des enregistrements thermiques 54
II.1.2. Traitements thermiques 55
II.1.2.1. Traitements sans suivi des transformations de phases 55
II.1.2.2. Traitements avec suivi des transformations de phases 56
II.2. Techniques de caractérisation 57
II.2.1. Analyses thermique et calorimétrique différentielles 57
II.2.2. Analyses structurales 58
II.2.2.1. Préparations métallographiques 58
II.2.2.2. Microscopies optique et électronique 59
II.2.2.3. Analyses cristallographiques : DRX et EBSD 60
II.2.2.4. Microscopie quantitative et détermination des paramètres microstructuraux 60
II.2.3. Analyses chimiques 62
II.2.4. Mesures de dureté 63
II.3. Prévision des équilibres entre phases : l'outil Thermo-Calc© 63

III. Présentation des matériaux étudiés 65
III.1. Alliage élaboré par fonderie 65
III.1.1. Elaboration 65
III.1.2. Etat initial : composition chimique et microstructure 65
III.2. Alliage élaboré par métallurgie des poudres 67
III.2.1. Elaboration 67
III.2.2. Etat initial : composition chimique et microstructure 67

IV. Références bibliographiques 70

CHAPITRE III : HÉTÉROGÉNÉITÉS HÉRITÉES DE LA SOLIDIFICATION 73

I. Introduction 73

II. Caractérisation de produits de fonderie élaborés industriellement 74
II.1. Choix des produits étudiés 74
II.2. Caractérisation microstructurale 74
II.2.1. Macrostructure 74
II.2.2. Microstructure brute de coulée 74
II.2.3. Microstructure après Compactage Isostatique à Chaud (CIC) 77
II.2.4. Proportion des phases présentes à l'état brut de coulée et brut de CIC 78
II.3. Températures caractéristiques de transformations de phases 78
II.4. Analyses chimiques quantitatives 80
II.4.1. Evaluation de l'homogénéité macroscopique : macroségrégation 80
II.4.2. Evaluation de l'homogénéité microscopique : microségrégation 81
II.4.3. Analyse de la composition des grains γ et des particules de phase B2 83
II.5. Synthèse 84

III. Expériences de Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD) 84
III.1. Objectifs d'étude 84
III.2. Elaborations 85
III.2.1. Conditions d'élaboration 85
III.2.2. Produits bruts d'élaboration 85
III.2.3. Difficultés rencontrées lors des élaborations – Qualité métallurgique des échantillons 86
III.3. Profils de température dans les échantillons 87
III.4. Caractérisation microstructurale 91
III.4.1. Zone supérieure : métal liquide trempé 91
III.4.2. Zone intermédiaire : zone pâteuse et solidifiée pendant l'extraction à vitesse lente 91
III.4.3. Zone inférieure : alliage non refondu et traité thermiquement 92
III.5. Analyses chimiques quantitatives 94
III.5.1. Démarche suivie lors des analyses 94

III.5.2. Compositions moyennes mesurées 94
III.5.3. Amplitude des dispersions 96
III.5.4. Partage des éléments d'alliage 96
III.5.5. Courbes expérimentales de distribution cumulée 98
III.6. Synthèse 99

IV. Interprétation des résultats - Discussion 100
IV.1. Contrôle de l'intervalle de solidification 100
IV.2. Profils de microségrégation 102
IV.2.1. Evolution des profils expérimentaux au cours de la solidification 102
IV.2.2. Confrontation avec les modèles de redistribution de soluté 104
IV.2.3. Evolution des coefficients de partage 105

V. Conclusions 106

VI. Références bibliographiques 107

CHAPITRE IV : GENÈSE DE MICROSTRUCTURES À L'ETAT SOLIDE 109

I. Introduction 109

II. Equilibres entre phases à haute température 110
II.1. Démarche expérimentale 110
II.2. Détermination des températures de transformations 111
II.2.1. Exploitation des thermogrammes ATD 111
II.2.2. Sensibilité des techniques expérimentales : ATD / dilatométrie 111
II.3. Evolutions microstructurales entre 1000 et 1400°C 113
II.3.1. Homogénéisation des microstructures 113
II.3.2. Approche de la composition chimique d'équilibre des phases α et γ 115
II.4. Comparaison avec les prédictions *Thermo-Calc®* 117
II.5. Synthèse : limites du domaine biphasé ($\alpha+\gamma$) 118

III. Genèse de microstructures lors de refroidissements continus 119
III.1. Démarche expérimentale 119
III.2. Traitements thermiques dans le domaine monophasé α 120
III.2.1. Conditions de traitement 120
III.2.2. Suivi des transformations de phases 120
III.2.3. Caractérisation microstructurale 122
III.2.3.1. Morphologie des microstructures 122
III.2.3.2. Valeur moyenne des paramètres microstructuraux 122
III.2.3.3. Variabilité et distribution des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ 125
III.2.4. Influence des conditions de traitement sur la microdureté 128
III.3. Traitements thermiques dans le domaine ($\alpha+\gamma$) 130
III.3.1. Conditions de traitement 130
III.3.2. Suivi des transformations de phases 130
III.3.3. Caractérisation microstructurale 132
III.3.3.1. Evolution de la microstructure au cours des maintiens isothermes 132
III.3.3.2. Morphologie de la microstructure après refroidissements continus 133
III.3.3.3. Valeur moyenne des paramètres microstructuraux 135
III.3.4. Influence des conditions de traitement sur la microdureté 137
III.4. Synthèse 139

IV. Interprétation des résultats - Discussion 140
IV.1. Contraction enregistrée lors des maintiens à 1300°C 140
IV.2. Evaluation des coefficients de dilatation des phases α, α_2 et γ. 141
IV.3. Traitements dans le domaine α : esquisse de diagramme TRC 142

V. Conclusions 143

VI. Références bibliographiques 144

CHAPITRE V : RELATIONS ENTRE PROCÉDÉS D'ELABORATION, TRAITEMENTS THERMIQUES ET MICROSTRUCTURES *145*

I. Introduction 145

II. Développement de la structure lamellaire en rapport avec les hétérogénéités 146

II.1. Influence de la composition de la phase α sur les caractéristiques de la structure lamellaire 146

II.2. Approche qualitative de l'influence des ségrégations sur la structure lamellaire 147

III. Développement de la structure duplexe en rapport avec les hétérogénéités 148

IV. Stabilité de la phase B2 dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb 150

IV.1. Conditions d'observation 150

IV.1.1. Elaboration de l'alliage par Métallurgie des Poudres 150

IV.1.1.1. Observation après traitements thermiques 150

IV.1.1.2. Cas particulier de l'état brut d'élaboration par CIC 151

IV.1.2. Elaboration de l'alliage par Fonderie 152

IV.2. Origines – Stabilité thermodynamique 153

V. Conclusions 154

VI. Références bibliographiques 155

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES *157*

ANNEXES *161*

Annexe I : Transformations de phases subies par l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb sous forme de poudre atomisée lors du compactage à chaud. 163

Caractérisation de l'alliage sous forme de poudre brute d'atomisation 163

Analyse granulométrique 164

Analyse structurale et cristallographique 164

Analyses chimiques 167

Synthèse 168

Etude de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ subie lors du CIC 169

Démarche suivie 169

Stabilité thermique de la poudre en l'absence de charge appliquée 169

Approche expérimentale 169

Retour à une structure d'équilibre 169

- Allure des thermogrammes ATD 169
- Exploitation des thermogrammes 170
- Influence de la vitesse de chauffage 170
- Analyse cristallographique 172
- Enthalpie de transformation 173

Discussion 173

- Aspect cinétique du retour à une structure d'équilibre 173
- Prévisions à l'aide de *Thermo-Calc*® : calculs d'équilibres métastables 174
- Mécanismes de transformation 175

Approche du rôle de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ lors du compactage 176

Démarche et procédure expérimentale 176

Résultats des essais de compactage - frittage 177

- Produits obtenus 177
- Courbes de déplacement / densité relative / déformation 178

Interprétation - Discussion 179

- Intervalle de transformation 180
- Aspect cinétique 180

- Densification renforcée et plasticité de transformation 181
Conclusions 183
Références bibliographiques 183

Annexe II : Modélisation de la microségrégation 185
Modèle du bras de levier 185
Modèle de Gulliver-Scheil 186
Modèles de Brody-Flemings et Clyne-Kurz 187
Références bibliographiques 189

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les alliages à base de composés intermétalliques connaissent un intérêt grandissant au sein de la communauté scientifique, en vue d'**applications structurales dans les secteurs de l'aéronautique, de l'automobile et du transport maritime**. Avec leur **faible densité** associée à de très **bonnes propriétés mécaniques**, les aluminiures de titane constituent d'**excellents candidats pour l'amélioration des performances de turbomachines devant fonctionner à haute température** [LIP84, KIM94, HUAC95]. Dans le secteur aéronautique, de nombreux exemples d'applications possibles de ces alliages, sous forme de composants pour turboréacteurs (aubes de turbines basse pression, carters de compresseur), ont été rapportés et mettent en évidence des améliorations notables en termes de rapport poussée/poids et de tenue mécanique à hautes températures [CHE92, AUSK95, CHEHL96, RAMB96, MCQ98, DRALPN01, TETSKT02]. Dans les secteurs automobile et maritime, en plus d'applications potentielles sous formes de soupapes, les performances élevées des alliages de base TiAl répondent d'ores et déjà aux exigences de service de certains turbocompresseurs (roues à aubes de turbines à faible inertie) de moteurs équipant des véhicules à hautes performances [TETO99, MCQ01, TET01].

Parmi les aluminiures de titane, les alliages de base α_2-**Ti_3Al** et γ-**TiAl**, dont la **densité est de l'ordre de 4**, sont particulièrement attractifs en raison des propriétés intéressantes qu'ils offrent jusqu'à des **températures de l'ordre de 800°C**, à savoir un **module élastique**, une **résistance mécanique (traction, fluage), à l'oxydation et à la corrosion élevés**. Ces composés présentent en outre une **résistance intrinsèque à l'inflammation** ainsi qu'une dilatation thermique comparable à celle des alliages conventionnels [KIM89, KIMD91, BOYWC94, KIM95].

Comme le présentent la Figure 1 et le Tableau 1, les alliages de base α_2 et de base γ représentent un compromis intéressant entre les alliages classiques à base de titane et les superalliages à base de nickel. Cependant, à l'état monophasé, ces alliages présentent une **faible ductilité** et une **fragilité importante à température ambiante**. Au cours des dix dernières années, l'industrie aéronautique a particulièrement investi dans le développement d'alliages de fonderie biphasés α_2-γ - mais composés majoritairement de phase γ, d'où l'appellation d'alliages γ-TiAl - permettant d'atteindre des niveaux de ductilité améliorés. La plupart des auteurs cités précédemment s'accordent sur l'**effet bénéfique de la structure dite bimodale ou duplexe α_2-γ, vis-à-vis de la résistance et surtout de la ductilité à température ambiante** des alliages de base TiAl. Dans cette recherche d'une ductilité plus élevée et suffisante pour autoriser le dimensionnement de composants de moteurs d'avions à base d'alliages α_2-γ, l'établissement des relations entre microstructures et propriétés mécaniques a conduit à la définition de plusieurs nuances d'alliages de fonderie de base TiAl, binaires ou plus complexes, toutes généralement de composition proche de 48%at.Al (composition correspondant à l'optimum de ductilité). Parallèlement, les **additions d'éléments d'alliage**, tels que **Cr, Mn, Nb** ou **W**, ont été reconnues **bénéfiques vis-à-vis du comportement plastique et de la résistance à l'oxydation de ces alliages à structure duplexe**. Ces dernières nuances sont aujourd'hui considérées comme celles présentant le potentiel d'application à haute température le plus important.

Néanmoins, en dépit d'avancées technologiques certaines et d'effets bénéfiques largement démontrés, il apparaît au vu de la littérature qu'un des freins majeurs à l'utilisation de cette nouvelle classe de matériaux dans le secteur aéronautique réside, d'une part, dans la **variabilité de leurs propriétés mécaniques**, qui impose pratiquement aux bureaux d'études d'adopter de nouvelles approches lors de la conception de pièces et, d'autre part, dans le **coût prohibitif des procédés de fabrication** permettant d'élaborer ces pièces tout en réduisant cette variabilité [LAS01]. Du fait des contraintes imposées par leur réactivité à l'état liquide, de leur niveau de ductilité et de leur usinabilité limités, le rendement attendu pour la production de pièces à base d'alliage TiAl reste encore inférieur à

celui des alliages courants. De plus, la variabilité notable du comportement mécanique qui est associée à la variété des microstructures présentes dans les pièces après élaboration, constituent une barrière psychologique supplémentaire à franchir avant le lancement en série de l'élaboration de produits à base d'alliage γ-TiAl [DIMMK99, MCQ01].

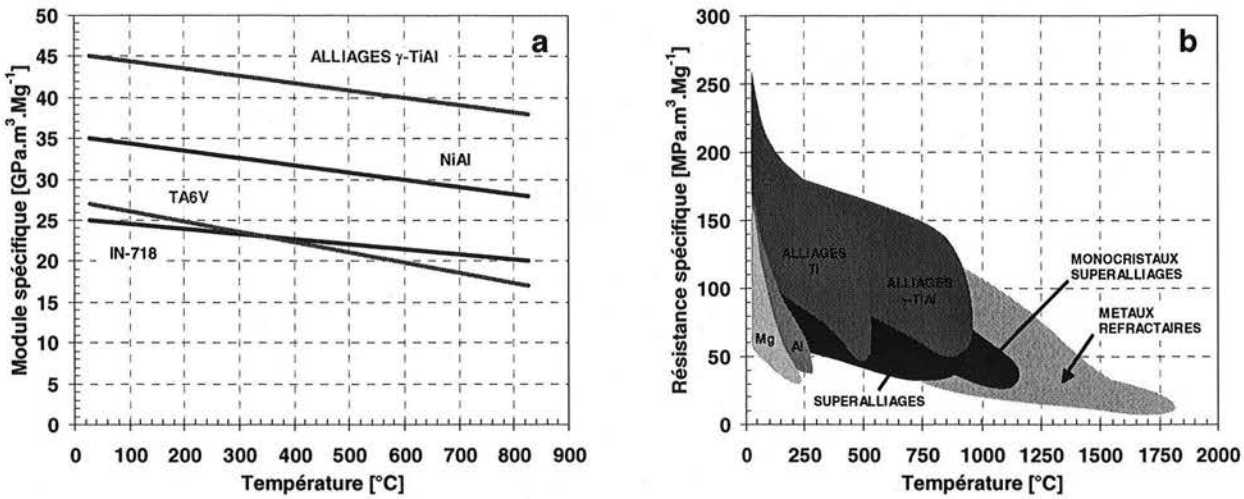


Figure 1 : *Propriétés spécifiques (rapportées à la masse volumique) de quelques matériaux structuraux, (a) module spécifique et (b) résistance spécifique en fonction de la température (d'après [DIMMK99]).*

Propriétés	Alliages base Ti	Alliages α_2 (Ti_3Al)	Alliages γ (TiAl)	Superalliages base Ni
Structure	hc / cc	DO_{19}	$L1_0$	cfc / $L1_2$
Masse volumique (g/cm³)	4,5	4,1 - 4,7	3,7 - 3,9	8,3
Module d'Young à 20°C (GPa)	95 - 115	110 - 145	160 - 180	206
Limite d'élasticité à 20°C (MPa)	380 - 1150	700 - 990	350 - 600	800 - 1200
Résistance à la traction à 20°C (MPa)	480 - 1200	800 - 1140	440 - 700	1250 - 1450
Ténacité à 20°C ($MPa.m^{1/2}$)	12 - 50	13 - 30	12 - 35	30 - 100
Ductilité à 20°C (%)	10 - 20	2 - 5	1 - 4	3 - 5
Ductilité entre 660 et 870°C (%)	12 - 50	10 - 20	10 - 60	10 - 20
Température limite de résistance au fluage, 1% / 100MPa (°C)	600	750	950	800 - 1090
Température limite de résistance à l'oxydation (°C)	600	650	950	1090
Température limite de stabilité (°C)	-	1180	1440	1450
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.°C^{-1}$)	-	7	22	11

Tableau 1 : *Propriétés des alliages conventionnels de titane, des aluminiures de titane de base α_2 et γ et des superalliages base nickel (d'après KIM89, BOYWC94, KIM94 et HUAC95).*

Il est depuis longtemps établi que l'élaboration d'un matériau multiconstitué par la voie de la fonderie conduit presque systématiquement à des niveaux d'hétérogénéité chimique significatifs, dont les conséquences, généralement peu bénéfiques vis-à-vis des produits finis, sont souvent difficiles à éliminer. Paradoxalement, parmi les nombreux travaux relatés dans la littérature et relatifs à l'élaboration par fonderie d'alliages TiAl multiconstitués, il apparaît que **la mise en place des hétérogénéités lors de leur élaboration et les conséquences de ces dernières sur leurs microstructures - et donc sur leurs propriétés - ont été très peu étudiées**. Par ailleurs, après l'élaboration par fonderie, la recherche d'une microstructure garantissant des propriétés mécaniques optimisées conduit naturellement à la réalisation de traitements thermiques supplémentaires. Là encore, il apparaît que les **relations entre conditions de traitements et microstructures produites sont loin d'être maîtrisées**. C'est pourquoi nous proposons, dans le travail présenté ici, d'**étudier et d'interpréter la formation des microstructures observées dans les alliages de base TiAl à l'issue de la solidification ainsi que l'évolution de ces microstructures lors de traitements thermiques post-élaboration**.

A l'heure où la réduction de la consommation des énergies non renouvelables et la protection de l'environnement sont au cœur des préoccupations de chacun, le potentiel d'applications des alliages de base TiAl est plus que jamais d'actualité. Il s'agit là de raisons essentielles justifiant d'efforts importants menés dans le but de concrétiser la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux, notamment dans les moteurs aéronautiques. En 1999, un **Contrat de Programme de Recherche (CPR)** intitulé "**Intermétalliques de base Titane**", établi entre le **CNRS**, la **DGA** et le groupe **SNECMA**, a été lancé en étroite collaboration avec l'**ONERA** afin d'accélérer, au niveau français, le développement des alliages structuraux de base TiAl. Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre de ce CPR lequel, en fédérant au total sept laboratoires universitaires français, a eu pour principale mission l'**optimisation de l'alliage d'étude retenu par le groupe SNECMA**, l'alliage **Ti-48Al-2Cr-2Nb** (teneurs en %at.). Comme lors du développement de tout nouveau matériau, l'optimisation de la nuance choisie dans le cadre de ce CPR passe, d'une part, par la **compréhension des mécanismes fondamentaux qui contrôlent la genèse des microstructures** et, parallèlement, les propriétés mécaniques et, d'autre part, par la **compréhension et la réduction des sources de dispersion**. **C'est dans cette problématique que s'inscrit précisément le travail mené au LSG2M à Nancy dans le cadre de la thèse présentée ici**. Notons que le contexte précis dans lequel cette dernière a été effectuée conduira à ce que certains points qui pourront paraître primordiaux au sens du lecteur ne seront pas abordés dans ce manuscrit, puisque faisant précisément l'objet des travaux menés au sein des laboratoires partenaires.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une **synthèse bibliographique** des connaissances relatives aux caractéristiques microstructurales et, dans une moindre mesure, aux propriétés mécaniques des alliages de base TiAl. Cette première partie a également pour projet de dresser un **bilan des connaissances relatives aux dispersions chimiques et microstructurales inhérentes à l'élaboration et au traitement** de ces alliages.

Le second chapitre est consacré à la **description des matériaux et moyens expérimentaux** mis à disposition au cours de cette étude. Hormis les différents outils et techniques de caractérisation utilisés, une attention particulière est portée à la description des expérimentations spécifiques en termes d'élaboration et de traitements mises en œuvre au cours de ce travail.

La dispersion des microstructures et des propriétés finales d'un produit métallurgique est conditionnée par les hétérogénéités générées lors de l'élaboration et par celles subsistant après des traitements conduits à l'état solide. Le troisième chapitre est entièrement consacré à l'**étude des hétérogénéités héritées de l'élaboration par fonderie**. Dans un premier temps, les niveaux de dispersions chimiques et structurales caractérisant des **produits coulés industriellement** sont précisés. La mise en place des ségrégations chimiques au cours de la solidification est ensuite présentée grâce à la mise en œuvre, à l'échelle du laboratoire, d'expériences de **Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD)**.

La microstructure des produits finis est, quelle que soit la voie d'élaboration, le résultat des transformations de phases subies par le matériau à l'état solide. La maîtrise de la microstructure finale de l'alliage d'étude passe donc nécessairement par la connaissance des équilibres de phases qui le caractérisent. En conséquence, l'**étude de la genèse des microstructures à l'état solide** est l'objet spécifique du quatrième chapitre de ce manuscrit. Dans un premier temps, les équilibres entre phases à haute température sont précisés. Dans un second temps, un intérêt particulier est porté à la détermination de l'influence des conditions de traitement thermique sur les microstructures produites. Notons que les travaux présentés dans ce chapitre sont effectués sur un lot d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par **métallurgie des poudres (MdP)**, que nous considérons donc comme **chimiquement homogène** à notre échelle de caractérisation.

Pour finir, au cours du cinquième chapitre, nous tentons de préciser les **relations existant entre les hétérogénéités héritées de la solidification** étudiées au troisième chapitre, **et les microstructures résultant des transformations de phases à l'état solide** caractérisées au quatrième chapitre. En particulier, nous nous attachons à préciser les mécanismes de développement des structures lamellaire et duplexe en rapport avec les hétérogénéités. Notre attention est également focalisée sur la stabilisation au sein de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, du fait des hétérogénéités de composition héritées de l'élaboration, de phases autres que les phases α_2 et γ.

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif de dresser un bilan des connaissances relatives aux alliages de base TiAl nécessaires pour aborder les sujets qui sont traités dans cette étude. Les caractéristiques microstructurales et les transformations de phases caractéristiques des alliages binaires et plus complexes sont présentées dans un premier temps. Au cours de la seconde partie, les différentes hétérogénéités rencontrées dans les alliages de base TiAl sont passées en revue, en accordant une attention particulière aux hétérogénéités liées à la solidification et aux composés spécifiques stabilisés par les éléments d'addition dans les alliages à la chimie complexe. Dans une troisième partie, les relations entre composition, microstructures et propriétés mécaniques sont brièvement abordées. Enfin, sur la base de cette revue bibliographique, les objectifs des travaux rapportés dans ce manuscrit sont développés au cours d'une quatrième et dernière partie.

II. Présentation générale des alliages intermétalliques de base TiAl

Le premier point de cette partie concerne l'établissement du diagramme de phase binaire Ti-Al, la cristallographie des phases présentes, les différents chemins de solidification ainsi que la morphologie des microstructures les plus caractéristiques observées dans les alliages binaires de base TiAl biphasés α_2-γ. Dans cette partie, nous présentons également les transformations de phases rencontrées dans ces alliages, afin de préciser la formation des différentes microstructures caractéristiques. Le dernier point de cette partie détaille l'influence des éléments d'addition sur les microstructures caractéristiques et sur les domaines d'équilibre des différentes phases.

II.1. Alliages binaires

II.1.1. Diagramme d'équilibre Ti-Al

La Figure I.1 présente le diagramme de phase binaire Ti-Al établi par Murray en 1986 [MUR86] et utilisé comme référence jusqu'en 1989. La composition de l'alliage Ti-48Al (teneurs en %at.) est reportée à titre de référence pour les transformations intervenant dans les alliages biphasés de base TiAl qui présentent le plus grand intérêt d'après la littérature actuelle. Ainsi, pour une teneur de l'ordre de 48%at.Al, quatre phases sont à prendre en considération, à savoir les deux variétés allotropiques du titane, solutions solides désordonnées (β-Ti), de structure A2 cubique centrée (a_β = 0,320 nm), et (α-Ti), de structure A3 hexagonale compacte (a_α = 0,290 nm et c_α = 0,460 nm), et les deux phases intermétalliques ordonnées α_2-Ti_3Al, de structure $D0_{19}$, et γ-TiAl, de structure $L1_0$. Jusqu'à des températures de l'ordre de 1100°C, seules les phases α_2 et γ sont observables dans les alliages binaires. Dans la partie centrale du diagramme d'équilibre, les phases α et β sont présentes uniquement à haute température et ne peuvent être retenues sous forme métastable à température ambiante, même après un refroidissement rapide. Ceci est à l'origine des incertitudes concernant les limites entre domaines d'équilibre pour des températures supérieures à la température T_e du palier eutectoïde $\alpha \leftrightarrow \alpha_2+\gamma$.

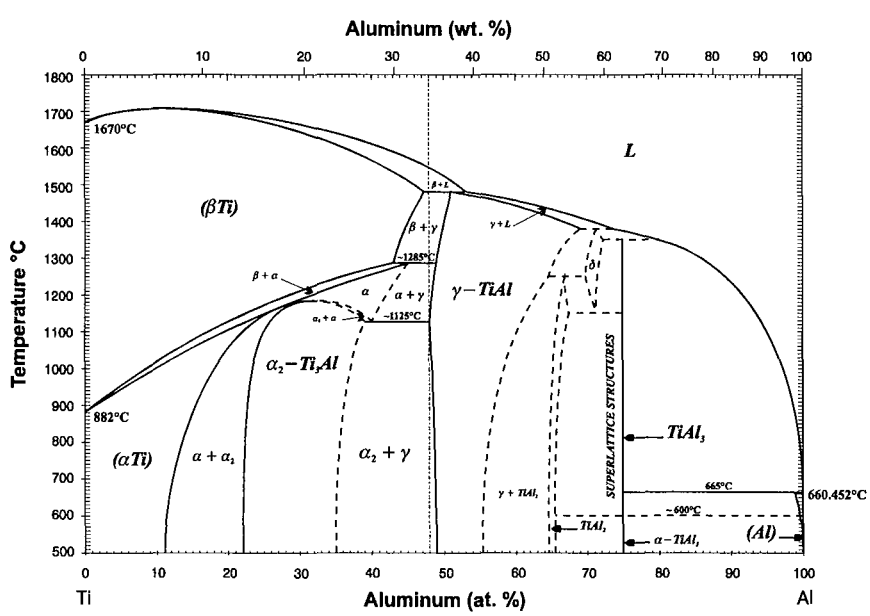


Figure I.1 : *Diagramme de phases Ti-Al proposé par Murray en 1986 [MUR86].*

Comme le présente la Figure I.2, les travaux de McCullough et coll. [MCCVLM89] les ont conduit à proposer une version révisée du diagramme de phase binaire pour la gamme de compositions comprises entre 30 et 60%at.Al. En remplacement des deux paliers péritectique β+L ↔ γ et

péritectoïde β+γ ↔ α, situés respectivement à 1480°C et 1285°C, le diagramme proposé par McCullough et coll. incorpore à haute température deux paliers péritectiques, β+L ↔ α aux environs de 1480°C et α+L ↔ γ aux environs de 1450°C. En comparaison du diagramme proposé par Murray, le domaine d'équilibre de la phase α se trouve étendu aux températures plus élevées. Bien que la majorité des lignes de transition entre domaines d'équilibre fasse encore l'objet de discussion et soit conditionnée par la présence d'impuretés en solution, cette version du diagramme binaire Ti-Al constitue, d'après Denquin [DEN94], la version de référence pour l'étude des alliages biphasés de base TiAl. Depuis son établissement en 1989, de nombreux travaux portant sur la caractérisation expérimentale des transformations de phases et la modélisation des équilibres thermodynamiques dans ces alliages, ont en effet largement confirmé les résultats obtenus par McCullough et coll., en particulier en ce qui concerne la détermination de la température de transition α/α+γ ou transus α, comme en atteste la Figure I.3 [KATLC92, HUA93, OKA93, ZHACCK97, VEEPNV98, JUNKLO99].

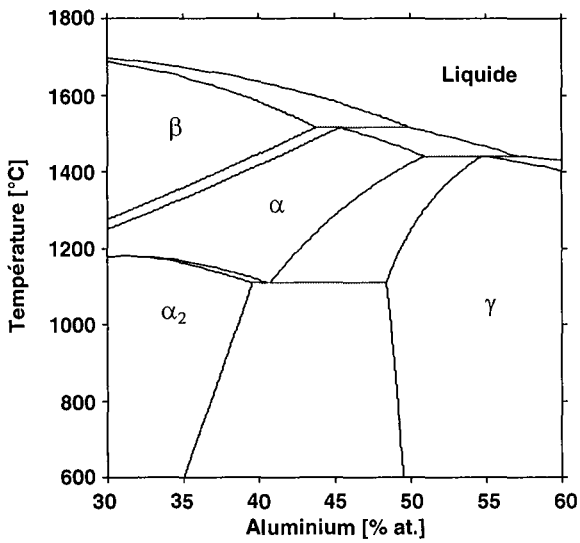


Figure I.2 : *Partie centrale du diagramme Ti-Al révisée par McCullough et coll. [MCCVLM89].*

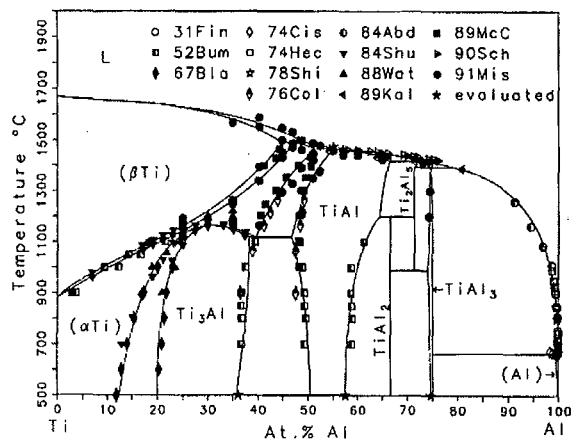


Figure I.3 : *Diagramme Ti-Al : comparaison entre expériences et calculs d'équilibres thermodynamiques [KATLC92].*

Des incertitudes subsistent toujours quant à la position des réactions invariantes figurant dans le diagramme d'équilibre, notamment en raison de l'influence sur les équilibres de phases, des éléments interstitiels indésirables présents en solution dans ce type d'alliages. La précision sur la température du palier eutectoïde α ↔ α_2+γ, aujourd'hui située entre 1100 et 1125°C, ne peut que difficilement être améliorée compte tenu du caractère délicat de son observation du point de vue expérimental [JONK93]. Par ailleurs, il a également été démontré que pour ses teneurs les plus élevées en Al, la phase cubique centrée β peut exister dans les alliages binaires sous forme ordonnée B2 [KAIFMO00, OHNFMI00]. La transition ordre-désordre B2-β est particulièrement sensible aux éléments d'addition et sera davantage examinée au cours des paragraphes II.2 et III.3.

II.1.2. Caractéristiques cristallographiques des alliages biphasés α_2-γ

Les phases observables à température ambiante pour des compositions proches de 48%at.Al sont les phases γ-TiAl et α_2-Ti_3Al, dont les caractéristiques cristallographiques sont détaillées ci-après.

- Phase γ-TiAl :

La Figure I.4 présente la structure quadratique ordonnée de la phase γ, construite sur le réseau cubique à faces centrées et notée $L1_0$ dans la notation du Strukturbericht (tP4, P4/mmm). La séquence d'empilement suivant la direction [001] est constituée d'une alternance de plans purs de Ti et Al. Les séquences d'empilement suivant les directions [100] et [010] sont quant à elles constituées d'une alternance de plans mixtes de composition stœchiométrique TiAl. D'après la littérature, la valeur du paramètre de maille *a* est comprise entre 0,397 et 0,401 nm et celle du paramètre *c* entre 0,404 et 0,408 nm. La quadraticité de la structure est donc minime, puisque le rapport *c/a* reste de l'ordre de 1,01, valeur qui correspond à la composition stœchiométrique exacte Ti-50Al. Cette valeur peut atteindre 1,03 pour des teneurs supérieures à 50%at.Al et est relativement sensible à la teneur en Al ainsi qu'à d'éventuels éléments d'addition [BOYWC94, MENFM96]. D'après le diagramme d'équilibre, la phase γ est stable sur une gamme de compositions comprises entre 48%at. (palier eutectoïde aux environs de 1120°C) et 69%at.Al (palier péritectique $\gamma + L \rightarrow \delta$ à 1380°C) et garde son caractère ordonné jusqu'au point de fusion de l'ordre de 1450°C. La Figure I.4 présente également la position des sites octaédriques préférentiels pour les éléments d'insertion tels que H, C, N et O. Dans la structure $L1_0$, deux types de sites sont à considérer, qui se différencient par l'environnement chimique qu'ils offrent aux éléments interstitiels, à savoir les sites Ti_2Al_4 et Ti_4Al_2. Nous aurons l'occasion de détailler plus amplement ces caractéristiques relatives aux éléments d'insertion au cours du paragraphe III.2.4.

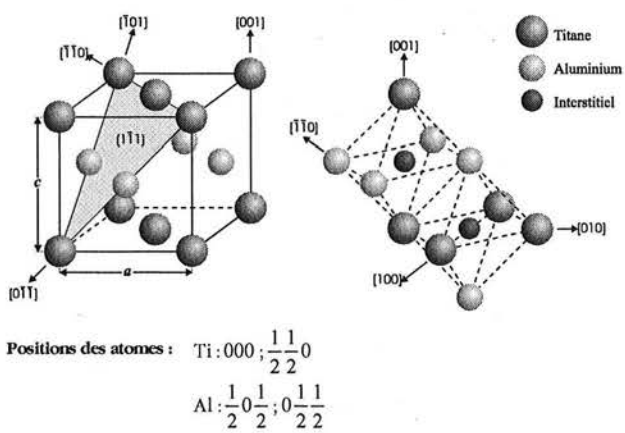


Figure I.4 : *Représentation schématique de la structure $L1_0$ de la phase γ-TiAl.*

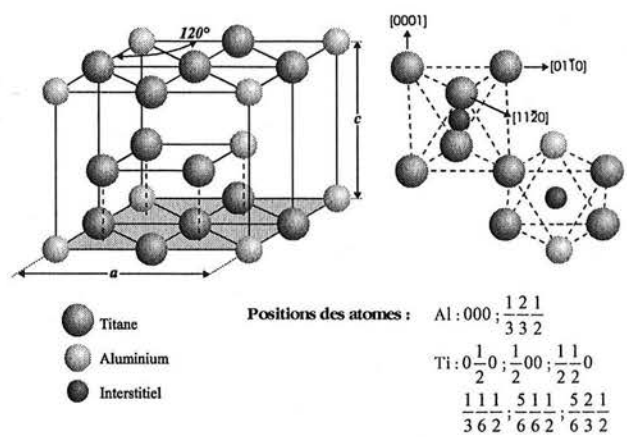


Figure I.5 : *Représentation schématique de la structure DO_{19} de la phase α_2-Ti_3Al.*

- ***Phase α_2-Ti_3Al :***

La Figure I.5 représente la structure ordonnée de la phase α_2-Ti_3Al. Celle-ci résulte d'une mise en ordre sur le réseau hexagonal compact de type A3 de la phase α, nommée DO_{19} selon la notation du Strukturbericht (hP8, $P6_3/mmc$). La maille élémentaire contient 2 atomes Al et 6 atomes Ti. Les plans denses (0001) ont la composition Ti_3Al. Le long de la direction $[10\bar{1}0]$, la séquence d'empilement est constituée d'une alternance de plans purs de Ti et de plans de composition stoechiométrique TiAl. La phase α_2 est stable sur une gamme de compositions comprises entre 22%at. et 39%at.Al (palier eutectoïde) et perd son caractère désordonné au point de congruence $\alpha \leftrightarrow \alpha_2$, correspondant à une composition de l'ordre de 32%at.Al et une température d'environ 1180°C. D'après la littérature, les paramètres cristallins de la phase α_2 sont reliés à ceux de la phase α par les relations $a_{\alpha_2} = 2a_\alpha$ et $c_{\alpha_2} = c_\alpha$. La valeur du paramètre *a* est de l'ordre de 0,574 nm et celle du paramètre *c* de l'ordre de 0,462 nm. Par analogie avec la phase γ, la Figure I.5 présente les deux sites octaédriques présents dans la

structure $D0_{19}$ de la phase α_2. Ceux-ci peuvent être notés Ti_6 et Ti_4Al_2 et se distinguent principalement par l'environnement chimique qu'ils offrent aux éléments d'insertion. La taille des sites octaédriques, à la fois dans la structure $L1_0$ de γ et $D0_{19}$ de α_2, est sensiblement identique. D'après Menand et coll. [MENHN96], ces sites offrent un rayon interstitiel de l'ordre de 58 pm.

II.1.3. Influence de la composition sur le chemin de solidification et sur la microstructure brute d'élaboration

D'après le diagramme d'équilibre binaire Ti-Al, les alliages ayant une composition proche de 48%at.Al présentent, à l'état brut de solidification, un mélange des deux phases ordonnées γ et α_2. En pratique, comme l'illustre la Figure I.6, ces deux phases coexistent sous la forme d'une **structure lamellaire**. Cette dernière résulte, d'une part, de la traversée du domaine monophasé α au cours du refroidissement de l'alliage depuis l'état liquide et, d'autre part, de la mise en ordre de la phase α en phase α_2 et de la précipitation de lamelles γ à partir d'une matrice désordonnée α ou ordonnée α_2. La particularité de cette structure lamellaire est que, **lors de la mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$, le plan de base de la phase α reste invariant. L'orientation cristallographique initiale des grains α est conservée.** Dans tous les cas, comme postulé par Blackburn au début des années 1970 [BLA70], la phase γ précipite de manière à ce que **les lamelles des deux phases α_2 et γ possèdent la relation d'orientation** suivante :

$$(0001)_{\alpha_2} \;//\; \{111\}_{\gamma} \quad \text{et} \quad \langle 11\bar{2}0\rangle_{\alpha_2} \;//\; \langle 1\bar{1}0\rangle_{\gamma}$$

Comme cela est largement admis, un grain monophasé α donne naissance à un seul grain lamellaire. De ce fait, de **larges grains lamellaires sont généralement obtenus suite à une solidification directe en phase α**, ce qui a pour conséquence une **forte texturation** du matériau et généralement une **forte anisotropie de ses propriétés mécaniques**.

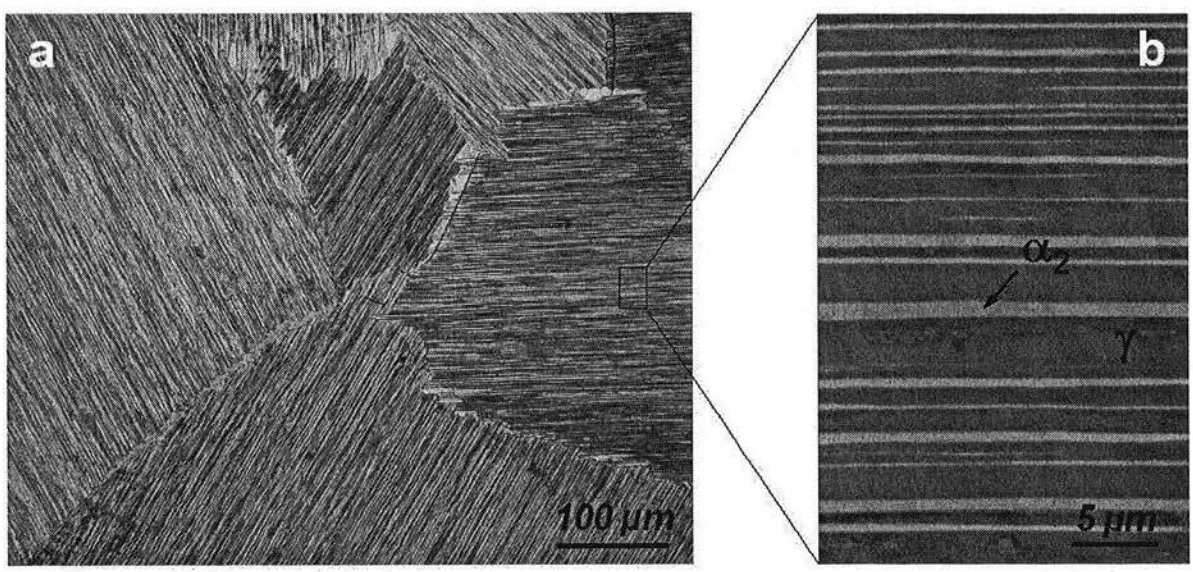


Figure I.6 : *Exemple de microstructure lamellaire α_2-γ obsenée dans les alliages de base TiAl (a) au microscope optique et (b) au microscope électronique à balayage en imagerie d'électrons rétrodiffusés.*

Des différences de microstructures importantes peuvent être expliquées par les **différents chemins de solidification** (domaines de phases traversés par l'alliage au cours du refroidissement depuis l'état liquide) possibles dans la gamme de compositions proche de la limite entre les domaines (α_2+γ) et γ du diagramme d'équilibre. Si l'on considère que la solidification s'effectue dans des conditions proches de l'équilibre, la phase primaire de solidification est la phase β pour les alliages

contenant moins de 49,5%at.Al et la phase α pour ceux contenant moins de 55,5%at.Al [JUNKLO99, JUNPC99]. Au delà de 55,5 %at.Al, l'alliage se solidifie directement en phase γ.

Conformément aux descriptions d'ordre général de Kurz et Fisher [KURF98], lorsque l'alliage considéré se solidifie en mode dendritique à partir du domaine β, de par la nature cristallographique de la phase primaire, les bras de dendrites présentent une symétrie cubique et se développent selon les trois directions orthogonales <100>. Lorsque l'alliage est plus chargé en Al et qu'il se solidifie à partir du domaine α, les bras de dendrites qui se développent au sein du métal liquide, croissent suivant l'axe principal [0001] ainsi que dans les directions $<10\bar{1}0>$ du plan de base hexagonal. La Figure I.7 illustre la morphologie dendritique caractéristique de la phase primaire de solidification, observable dans les retassures d'alliages solidifiés depuis le domaine β ou α [MCCVLM89]. Une des particularités liées à la formation de la structure lamellaire α_2-γ est que l'inclinaison du plan d'accolement des lamelles par rapport à la direction de croissance des bras de dendrites principaux diffère suivant que l'alliage s'est solidifié en phase α ou en phase β. Suite à une solidification en phase α, le plan d'habitat des lamelles peut apparaître parallèle à l'axe de croissance des troncs de dendrites. La Figure I.7.b illustre ces propos en présentant une vue micrographique de bras dendritiques de symétrie hexagonale et comportant la trace des plans d'accolement des lamelles parallèles à leur axe. Lorsque l'alliage s'est solidifié en phase β, le plan d'accolement des lamelles est toujours incliné par rapport à l'axe des bras dendritiques. Ceci s'explique par la décomposition, au cours du refroidissement, des grains β en plusieurs grains monophasés α. D'après McCullough et coll., cette transformation se produit conformément à la relation d'orientation suivante (relation de Burgers) :

$$\{0001\}_\alpha \,//\, \{110\}_\beta \quad \text{et} \quad \langle 11\bar{2}0\rangle_\alpha \,//\, \langle 111\rangle_\beta$$

D'après la relation ci-dessus, le plan de base de la structure hexagonale compacte de la phase α peut être accolé de manière équiprobable sur chacun des six plans {110} de la phase β cubique centrée. En comparaison du cas de la solidification directe dans le domaine α, cette transformation a pour principale conséquence une réduction de la taille des grains α devant subir la formation de la structure lamellaire α_2-γ au cours du refroidissement et une réduction de la texture associée à l'anisotropie de la structure lamellaire. Les mécanismes de formation de la structure lamellaire seront davantage décrits au cours du paragraphe II.1.5.1.

Dans les alliages de base TiAl, **Al présente un coefficient de partage inférieur à l'unité et tend à être rejeté dans le liquide en avant du front de solidification**. Cette ségrégation peut conduire à la précipitation de la phase α hexagonale compacte à la périphérie des dendrites cubiques β, du fait de la première réaction péritectique $\beta+L \leftrightarrow \alpha$ prévue par le diagramme de phases. Lorsque la ségrégation de Al est importante, elle peut également donner lieu à la précipitation de la phase γ-TiAl dans les zones de fin de solidification, à savoir les espaces interdendritiques, du fait de la seconde réaction péritectique $\alpha+L \leftrightarrow \gamma$. Ainsi, la ségrégation de Al au cours de la solidification conditionne le degré d'hétérogénéité des alliages de base TiAl à l'état brut de coulée et est souvent à l'origine de la non uniformité des propriétés des alliages élaborés par fonderie. Celle-ci doit être limitée car ses conséquences sur le plan microstructural sont généralement difficiles à atténuer lors des traitements thermiques ultérieurs à la solidification.

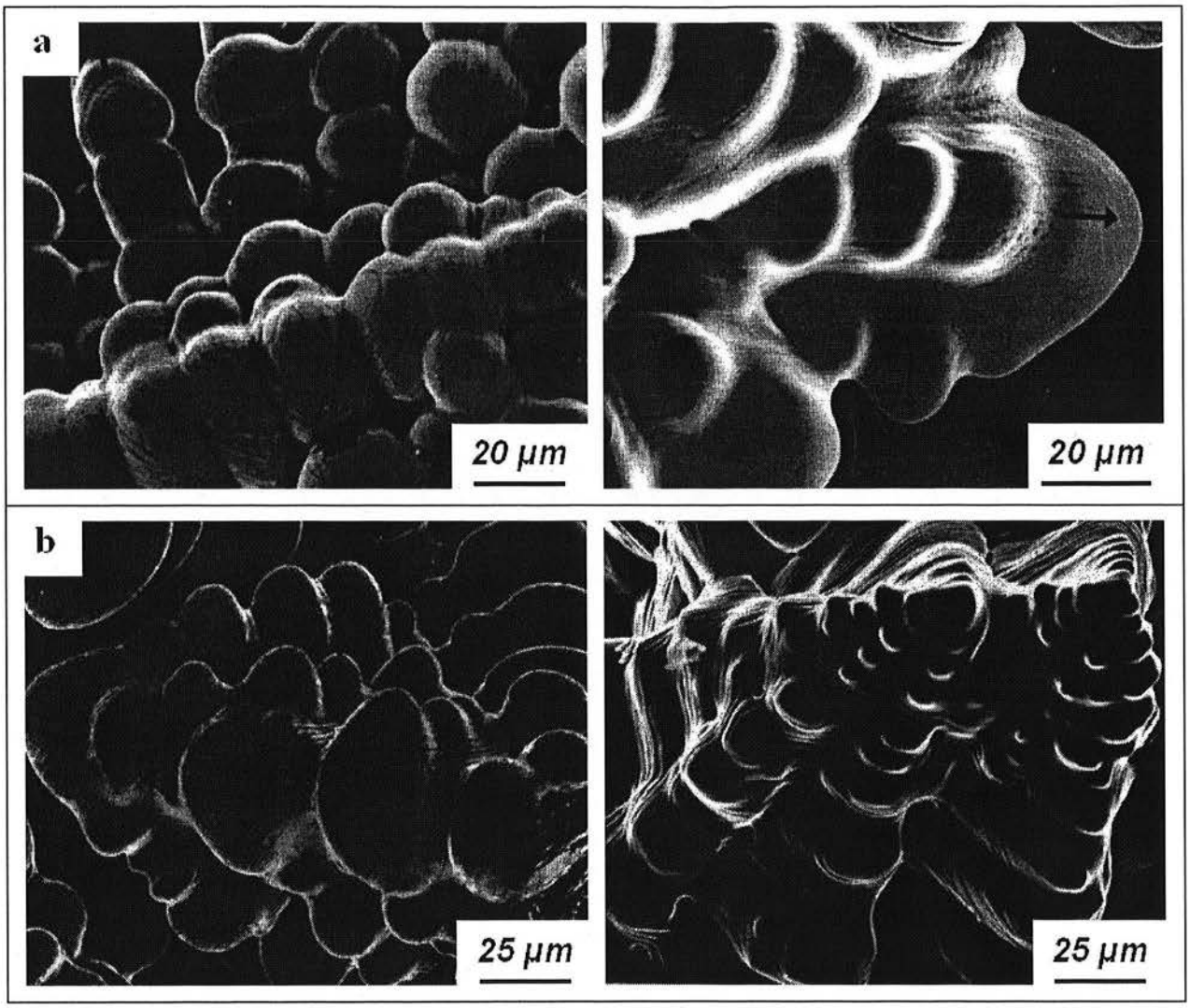


Figure I.7 : *Microstructures dendritiques observables à l'intérieur de retassures d'alliages de base TiAl solidifiés (a) depuis le domaine β et (b) depuis le domaine α.*

En résumé, pour différencier les différentes structures brutes d'élaboration, McCullough et coll. [MCCVLM89] proposent les chemins de solidification et de transformations à l'état solide schématiques suivants pour la gamme de compositions comprises entre environ 46 et 55%at.Al (cas pour lesquels la mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$ précède la précipitation des lamelles γ) :

- pour $46 < X_{Al} < 49$%at. :

$$L \rightarrow [\beta] + L \rightarrow [\beta + \alpha] + L \rightarrow [\beta + \alpha] + \gamma_s \rightarrow [\alpha] + \gamma_s \rightarrow [\alpha_2] + \gamma_s \rightarrow [(\alpha_2 + \gamma)_L] + \gamma_s$$

- pour $49 < X_{Al} < 55$%at. :

$$L \rightarrow [\alpha] + L \rightarrow [\alpha] + \gamma_s \rightarrow [\alpha + \gamma_c] + \gamma_s \rightarrow [\alpha_2 + \gamma_c] + \gamma_s \rightarrow [(\alpha_2 + \gamma)_L + \gamma_c] + \gamma_s$$

Notons que les auteurs différencient ici la phase γ_s associée à la ségrégation de l'aluminium dans les espaces interdendritiques, de la phase γ_c formée par germination et croissance lors de la traversée du domaine (α+γ). La phase γ_c se forme uniquement dans les alliages les plus chargés en aluminium (X_{Al} > 49 % at.) et provient essentiellement de la consommation des extrémités des dendrites α par la phase γ ségrégée. Localement, les phases γ_s et γ_c ont donc la même orientation cristallographique. En revanche,

les mêmes auteurs rapportent que la phase γ ayant précipité sous forme lamellaire, présente, du fait de mécanismes de formation différents, des orientations cristallographiques distinctes des phases γ_s et γ_c.

II.1.4. Microstructures caractéristiques observées après traitements thermiques

A partir des états bruts d'élaboration, constitués principalement de grains α_2-γ lamellaires, des traitements thermiques appropriés permettent d'obtenir une variété de microstructures. La Figure I.8 présente les quatre microstructures typiques pouvant être obtenues suite à différents traitements thermiques représentés schématiquement.

- La **microstructure presque monophasée** γ est obtenue suite à un traitement réalisé à une température proche du palier eutectoïde ou après un traitement dans le domaine (α+γ) suivi d'un refroidissement lent (vitesse de refroidissement de l'ordre de 5°C/min). La durée du traitement contrôle l'uniformité de la microstructure, qui est composée de **grains γ équiaxes** plus ou moins grossiers, souvent épinglés par des **particules de phase α_2**.

- La **microstructure duplexe** est obtenue suite à un traitement réalisé dans le domaine (α+γ) et suivi d'un refroidissement plus rapide. Elle est caractérisée par un **mélange de grains monolithiques γ et de grains lamellaires** α_2-γ, la proportion de grains lamellaires dépendant a priori de la température et de la durée du maintien.

- La **microstructure presque lamellaire** est composée majoritairement de grains lamellaires. Il s'agit de la microstructure la plus proche de celle caractérisant les états bruts d'élaboration dans les alliages biphasés de base TiAl. Cette dernière peut être obtenue suite à un traitement réalisé à une **température légèrement inférieure à celle du transus** α.

- La **microstructure entièrement lamellaire** est obtenue, quant à elle, après un traitement à une **température supérieure à celle du transus** α, ayant pour but de dissoudre entièrement les grains monophasés γ présents avant traitement. L'homogénéisation de l'alliage dans le domaine α entraîne un grossissement extrêmement rapide des grains α, ce qui résulte, après refroidissement, en un indice de grain beaucoup plus faible que celui caractérisant les microstructures précédentes (cf. différence d'échelle entre les micrographies a, b, c et d de la Figure I.8).

II.1.5. Transformations de phases dans les alliages binaires α_2-γ

II.1.5.1. Formation de la structure lamellaire α_2-γ

Dans les alliages biphasés de base TiAl destinés à des pièces de fonderie, la structure lamellaire α_2-γ est la plus fréquemment observée. La formation de la microstructure lamellaire décrite ici concerne les grains α qui composent l'alliage après une mise en solution dans le domaine monophasé α mais également ceux obtenus au cours du recuit dans le domaine (α+γ) d'une structure initiale presque monophasée γ. Cette transformation fait intervenir, d'une part, la **mise en ordre de la phase α en α_2** et, d'autre part, la **précipitation de la phase γ sous forme de plaquettes, indifféremment dans une matrice désordonnée α ou ordonnée α_2**. D'après Denquin [DEN94], les mécanismes de précipitation et de croissance de la phase γ restent rigoureusement identiques dans les deux domaines d'équilibre (α+γ) et (α_2+γ) et conduisent à l'obtention de structures lamellaires présentant, hormis des épaisseurs de lamelles différentes, des caractéristiques similaires.

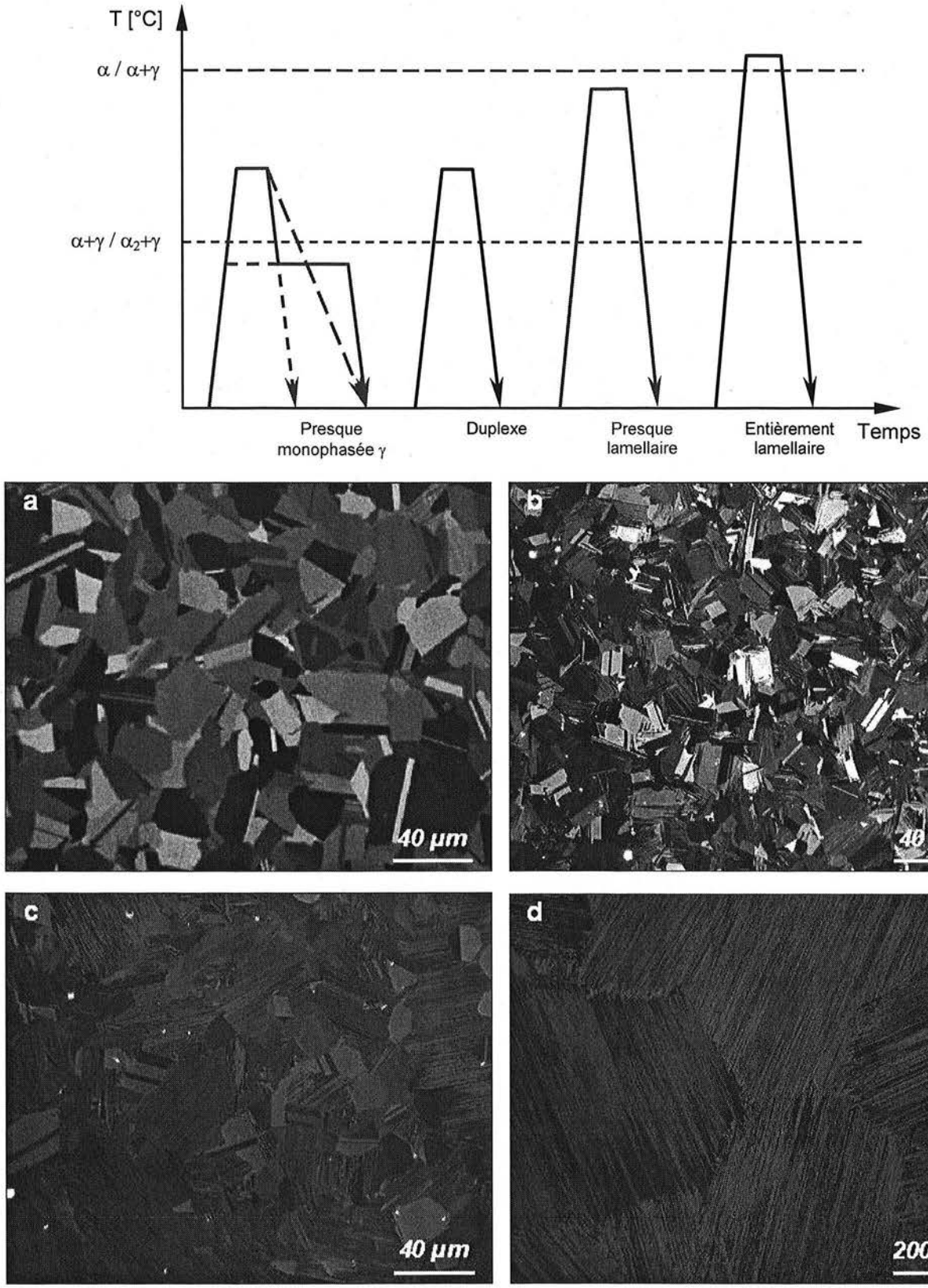


Figure I.8 : *Microstructures observées dans les alliages biphasés α_2-γ après différents traitements thermiques : (a) presque monophasée γ ; (b) duplexe ; (c) presque lamellaire ; (d) entièrement lamellaire.*

La **mise en ordre de la phase** α **en** α_2 procède, d'après Lipsitt [LIP84], suivant des mécanismes de **germination/croissance de petits domaines ordonnés**, lesquels, lors de leur rencontre, donnent lieu à la formation de **parois d'antiphase**. Cette mise en ordre peut intervenir au cours de deux séquences distinctes, à savoir **(1)** $\alpha \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_2+\gamma$ et **(2)** $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \alpha_2+\gamma$. La première

séquence est toujours observée pour des compositions inférieures à la composition eutectoïde. En revanche, pour des teneurs en Al supérieures à la composition eutectoïde, la sélection entre ces deux séquences de formation dépend de la vitesse de refroidissement. La ligne T_{α/α_2}, définie par Takeyama et Kikuchi [TAKK98] et schématisée sur le diagramme de phases de la Figure I.9, permet également de préciser le rôle de la température de transformation sur la mise en ordre effective $\alpha \rightarrow \alpha_2$. Pour des refroidissements lents ou modérés, la précipitation des lamelles γ débute dans le domaine $(\alpha+\gamma)$, soit à une température supérieure à la température de la mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$, T_{α/α_2}, qui dans ce cas coïncide avec la température du palier eutectoïde. La mise en ordre s'accompagne alors d'un changement de composition de la matrice hexagonale. Pour des refroidissements plus rapides, la mise en ordre massive de la phase α peut précéder la précipitation des lamelles γ et se produire à une température inférieure ou égale à T_{α/α_2}. Dans ce cas, la mise en ordre ne s'accompagne pas d'un changement de composition de la matrice hexagonale. Comme l'illustre la Figure I.10, du point de vue microstructural, l'indicateur immédiat de cette seconde séquence de formation réside dans la continuité des parois d'antiphase présentes à l'intérieur de la phase α_2 et héritées de la mise en ordre, de part et d'autre des lamelles γ.

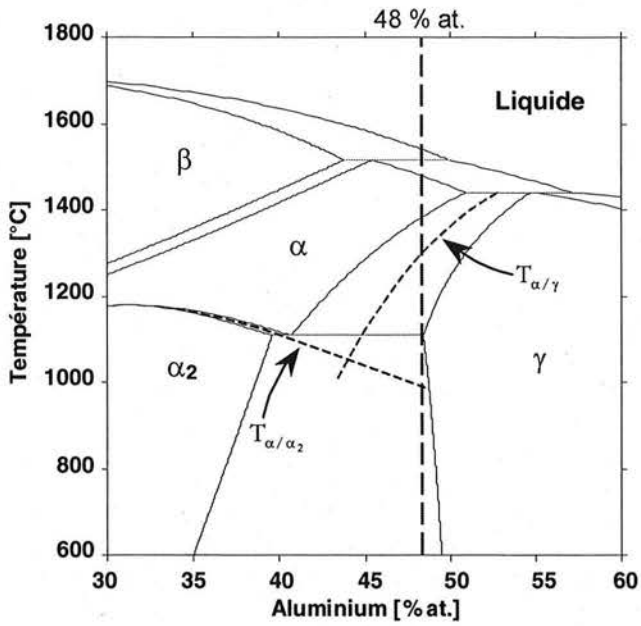


Figure I.9 : *Partie centrale du diagramme Ti-Al et représentation schématique des lignes métastables T_{α/α_2} et $T_{\alpha/\gamma}$ proposées par Takeyama et Kikuchi [TAKK98] et Wang et Vasudevan [WANV92].*

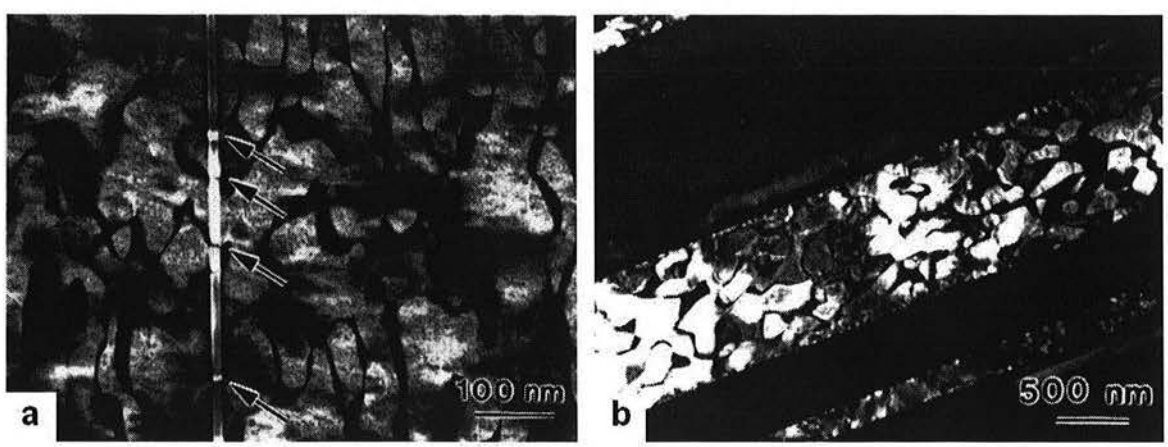


Figure I.10 : *Micrographies MET d'un alliage Ti-46Al (a) trempé depuis le domaine monophasé α et (b) trempé après un maintien de 72h à 1230°C [DEN94]. Les parois d'antiphase observables à l'intérieur des lamelles α_2 indiquent que la mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$ a eu lieu (a) avant (parois d'antiphase coupées par les lamelles γ) et (b) après la précipitation des lamelles γ.*

- Pré-germination, germination et croissance des lamelles γ

Comme explicité par Denquin [DEN94, DENN96-I], le mécanisme de formation de la structure lamellaire se décompose en **trois étapes distinctes**. La première étape, dite de **pré-germination des lamelles γ**, consiste en la propagation, dans le plan de base de la phase hexagonale mère et sous l'effet des contraintes provoquées par le refroidissement, de **dislocations partielles de Shockley** de type $1/3<10\bar{1}0>$ et $1/3<01\bar{1}0>$. Ces dislocations proviennent de la dissociation d'une dislocation de type $1/3<11\bar{2}0>$ au niveau des joints de grains et cisaillent chaque grain d'une extrémité à l'autre et suivant des plans parallèles. Comme illustré schématiquement sur la Figure I.11, le passage de chacune des partielles de Shockley décrites ci-dessus **altère la séquence d'empilement ABABAB de la structure hexagonale initiale, en une séquence ABCABC ou ACBACB caractéristique d'une structure cubique à faces centrées**. En se propageant dans la matrice, la paire de partielles de Shockley laisse derrière elle une **bande de fautes d'empilement dont l'arrangement atomique de type cfc va favoriser la germination de la phase γ**. Ce pré-germe est tel que le **plan d'interface coïncide avec les plans denses de la matrice hexagonale et de la structure cfc produite**. Sa création est d'autant plus facile que l'interface plane à créer est de faible énergie.

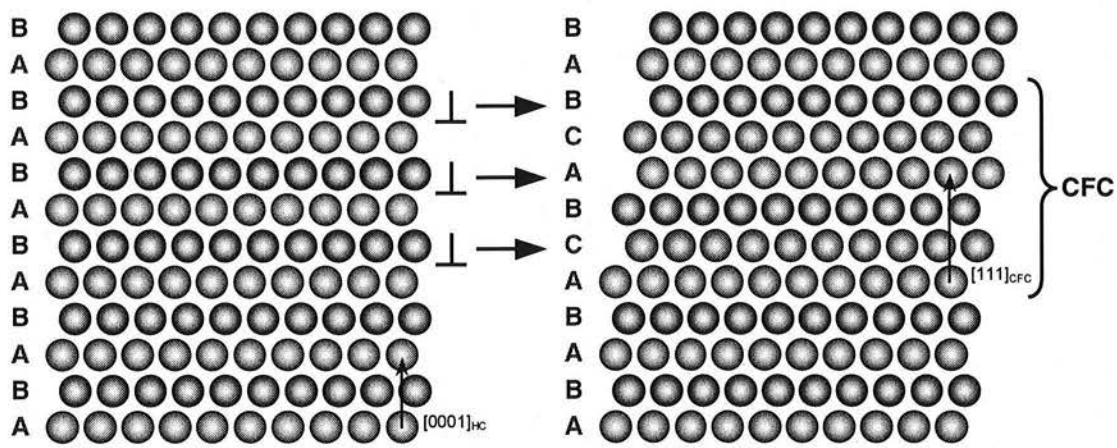


Figure I.11 : *Représentation schématique de l'altération de la séquence d'empilement ABABAB d'une structure hexagonale compacte en une séquence ACBACB de type cubique à faces centrées, par le passage de trois dislocations partielles de Shockley dans le plan de base $(0001)_{HC}$ [d'après RAM00].*

La seconde étape constitue le véritable stade de **germination des lamelles γ** puisque intervient la **mise en ordre des atomes Ti et Al sur les sites cfc des pré-germes** décrits ci-dessus, associée à une **diffusion chimique à courte distance pour accomplir le changement de composition entre la matrice et la phase γ**. D'après Denquin, la diffusion chimique accompagne la séparation et la propagation des partielles de Shockley. La mise en ordre, qui s'effectue au niveau local par la germination de différentes variantes d'orientation, est également très rapide. L'énergie d'activation de la germination des lamelles γ à partir des fautes d'empilement est donc très faible.

La croissance et l'épaississement des lamelles γ, qui requiert une diffusion chimique à plus longue distance, a lieu au cours de la troisième et dernière étape. De part le caractère bidimensionnel des lamelles, seule la **croissance latérale des plaquettes** est nécessaire. L'absence de gradient de composition dans la matrice hexagonale au niveau des interfaces révèle une **croissance contrôlée par les réactions interfaciales**. Devant la difficulté qu'ont généralement les atomes à traverser des interfaces cohérentes, associée à la nature ordonnée de la structure des lamelles γ et α_2, l'épaississement des lamelles γ ne peut être assuré que par un **mécanisme de marches**. Ce mécanisme requiert à nouveau la propagation longitudinale de partielles de Shockley en tête de marche mais présente l'avantage de maintenir le caractère plan des interfaces. De plus, en respectant la relation d'orientation

décrite au paragraphe II.1.3, après mise à composition des différentes lamelles, l'interface entre ces lamelles γ et α/α_2 présente une grande cohérence, notamment en raison des distances interatomiques qui sont très proches dans les plans denses des deux réseaux cfc et hc (écart paramétrique de l'ordre de 1,7 %).

- Variantes d'orientation des lamelles γ

Comme proposé par Zghal [ZGH97, ZGHNC97], l'altération de la séquence d'empilement HC en CFC lors de la pré-germination des lamelles γ, nécessite de distinguer **deux familles ou groupes d'orientation des lamelles** γ, suivant que leur séquence d'empilement est du type **ABCABC** (**groupe** γ_I) ou **ACBACB** (**groupe** γ_{II}). La mise en ordre CFC $\rightarrow L1_0$, qui débute au cours de la germination des lamelles γ et qui se poursuit durant leur croissance, s'accompagne intrinsèquement d'une perte de symétrie. Du fait de la quadraticité et de l'arrangement atomique de la phase γ, **les trois directions** $<1\bar{1}0>$ **du plan dense (111) ne sont pas équivalentes**. Seule la direction $[1\bar{1}0]$ peut être exactement parallèle à une des directions $<1\bar{1}\bar{2}0>$ équivalentes du plan dense de la phase α_2. En toute rigueur, la relation d'orientation présentée au paragraphe II.1.3. doit donc s'écrire :

$$\{111\}_\gamma // (0001)_{\alpha_2} \quad \text{et} \quad [1\bar{1}0]_\gamma // <1\bar{1}\bar{2}0>_{\alpha_2}$$

Pour chaque groupe d'orientation défini ci-dessus, la non-équivalence des directions $<1\bar{1}0>$ de γ donne lieu à la formation de **trois variantes d'orientation distinctes**. Dans le plan d'interface, la direction monoatomique de type $<110]$ de la phase γ peut se positionner parallèlement à l'une des trois directions denses $<1\bar{1}\bar{2}0>$ du plan de base de la structure hexagonale. Comme l'illustre la Figure I.12 établie par Zghal et coll., les lamelles γ d'un même grain lamellaire peuvent être orientées suivant **six orientations différentes notées VO1-6, réparties entre les deux groupes d'orientations** γ_I **et** γ_{II}. La propagation des différentes variantes d'orientation au sein des lamelles γ lors de leurs croissance et épaississement donne lieu au **morcellement** de celles-ci **en plusieurs domaines ordonnés** et à des **relations d'orientation spécifiques caractérisant les différentes interfaces**. Lorsque les deux domaines γ considérés présentent des séquences d'empilement des plans (111) identiques, ils sont en **relation d'antiphase** (APB pour "Antiphase Boundary") en l'absence de défaut d'ordre dans le plan d'interface et en **relation de domaine d'ordre** (ODB pour "Order Domain Boundary") lorsqu'un défaut d'ordre est présent dans le plan d'interface. Lors de la rencontre de deux domaines γ_I et γ_{II}, ces derniers sont en **relation de macle** (TB pour "Twin Boundary") en l'absence de défaut d'ordre au niveau de l'interface et en **relation de pseudo-macle** (PTB pour "Pseudo-Twin Boundary") lorsque l'interface présente un défaut d'ordre. En outre, il est important de noter que la présence de plusieurs lamelles γ accolées, dans l'espace séparant deux lamelles α_2, est pratiquement systématique dans la structure lamellaire α_2-γ. En conséquence, les relations d'orientation définies ci-dessus s'appliquent également aux interfaces séparant deux lamelles γ adjacentes.

II.1.5.2. Influence de la vitesse de refroidissement sur les transformations de phases

- Refroidissements lents : caractéristiques de la structure lamellaire α_2-γ

Comme nous l'avons abordé au cours du paragraphe II.1.4, lorsqu'un alliage de composition proche de 48%at.Al est refroidi lentement depuis le domaine monophasé α, comme lors de l'élaboration par fonderie, à une vitesse de l'ordre de 10°C/min, la microstructure produite est de type presque entièrement lamellaire, composée de larges grains lamellaires α_2-γ et de petits grains

monophasés γ. Ces derniers ont pu se former grâce au refroidissement lent dans le domaine (α+γ). Comme Perdrix a pu le montrer dans ses travaux portant sur l'alliage binaire Ti-48Al [PER00, PERTBC99], la formation de ces grains γ monolithiques peut être inhibée en augmentant la vitesse de refroidissement, ce qui garantit l'obtention d'une microstructure entièrement lamellaire.

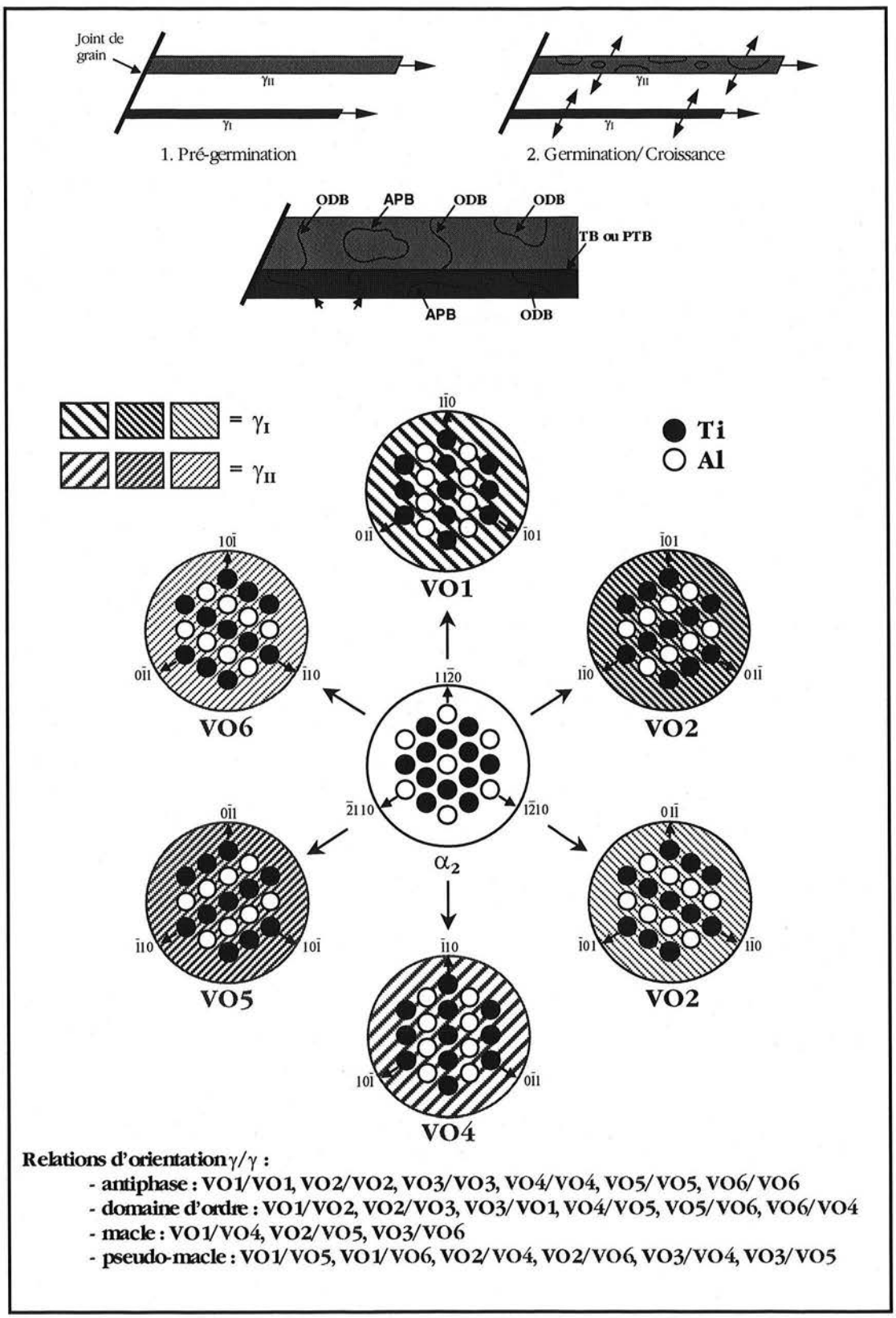


Figure I.12 : *Représentation schématique de la séquence de formation des lamelles γ et des différentes variantes d'orientation de la phase γ par rapport à la phase α_2 [DEN96-I, ZGH97].*

Les caractéristiques de la structure lamellaire α_2-γ sont très sensibles à la vitesse de refroidissement. Pour des vitesses de refroidissement inférieures à 50°C/min, les travaux de Perdrix montrent que **plus le refroidissement est rapide plus l'épaisseur des lamelles α_2 et l'espace interlamellaire (distance entre lamelles α_2) sont réduits et plus la fraction de phase α_2 est importante**. L'affinement de la microstructure lamellaire avec la vitesse de refroidissement contribue également à rendre celle-ci **plus homogène**.

- Refroidissements intermédiaires : structures Widmanstätten et en plumeaux

Comme le rapporte Denquin [DEN94], pour des **vitesses de refroidissement intermédiaires entre le refroidissement à l'air et la trempe à l'huile**, une transformation supplémentaire peut être observée et conduit à la formation d'une **microstructure de type Widmanstätten**. Perdrix [PER00] précise que cette microstructure peut être observée dès lors que la vitesse de refroidissement est supérieure à 50°C/min. Comme l'illustre la Figure I.13, la structure Widmanstätten se présente sous la forme d'**aiguilles aciculaires** ou de **fines colonies de lamelles**, d'orientations diverses, au sein de la structure lamellaire α_2-γ habituelle. Denquin rapporte également que ces aiguilles et fines colonies lamellaires sont **composées dans leur quasi-totalité de lamelles γ**, qui présentent des caractéristiques identiques à celles composant la structure lamellaire. Les relations d'orientation existant entre les lamelles de la structure Widmanstätten et la structure lamellaire environnante sont encore très discutées. Zhang et coll. [ZHAFEC97] rapportent que les lamelles γ de la structure Widmanstätten observée dans un alliage proche de Ti-48Al peuvent présenter deux inclinaisons préférentielles, 64 et 87°, par rapport au plan de base (0001) de la structure hexagonale. Nakai et Ohmori [NAKO99] avancent quant à eux, que les plans d'habitat des lamelles γ de la structure Widmanstätten correspondent aux six variantes équivalentes $\{0\bar{1}\bar{1}\}_\alpha$ // $\{\bar{1}1\bar{1}\}_\gamma$ dans le cas de l'alliage Ti-48Al. **La fraction volumique représentée par la structure Widmanstätten** pouvant être formée dans les alliages de base TiAl **augmente avec la teneur en aluminium ainsi qu'avec la vitesse de refroidissement**. Les mécanismes de formation de cette microstructure sont encore incertains. Aussi, parmi plusieurs hypothèses, Wang et Vasudevan [WANV93] proposent un mécanisme reposant sur la formation de macles sur les plans $\{10\bar{1}2\}$ de la phase α. Ces macles seraient générées lors du refroidissement, sous l'effet de l'accumulation des contraintes internes, entre la température de traitement et la température $T_{\alpha/\gamma}$ en dessous de laquelle la phase α doit se transformer (cf. Figure I.9). Les lamelles γ composant les colonies caractéristiques de la structure Widmanstätten proviendraient de la germination de la phase γ sur ces macles de diverses orientations. Ce mécanisme permettrait d'expliquer l'arrangement particulier des colonies, qui suggère fortement une dépendance vis-à-vis de la structure cristallographique de la phase mère α. Nakai et Ohmori rapportent que la structure Widmanstätten se développe dans le matériau jusqu'à ce qu'elle soit stoppée par la réaction de mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$ et par le déclenchement de la formation de la structure lamellaire α_2-γ décrite précédemment.

Une microstructure présentant une morphologie légèrement différente de celle de la microstructure Widmanstätten peut également être observée dans les alliages de base TiAl [WANV93, ABENKN99, ZHACE99]. Cette microstructure est observée **après des refroidissements légèrement plus sévères que ceux conduisant à la formation de la structure Widmanstätten**. Comme l'illustre la Figure I.14, celle-ci est caractérisée par de **nombreuses colonies lamellaires de faible taille** (5 à 10 µm), **dont l'orientation tend à dévier progressivement par rapport à celle des colonies voisines**. De part sa morphologie particulière, cette microstructure a reçu l'appellation de **microstructure en plumeaux** (de l'anglais "feathery microstructure"). D'après les travaux rapportés par Abe et ses collaborateurs [ABENKN99], la microstructure en plumeaux produite dans un alliage proche de Ti-48Al, lors d'un refroidissement à 60°C/min entre 1400 et 1370°C, contient moins de 5 % vol. de phase α_2. Les fines lamelles γ qui composent cette microstructure sont a priori exemptes de parois d'antiphase, ce qui suggère que chaque lamelle résulte de la mise en ordre complète d'un seul et même

domaine γ. En ce sens, pour les auteurs cités ci-dessus, ce type de microstructure constitue une forme métastable de la transformation massive hors équilibre $\alpha \rightarrow \gamma$ pouvant se produire lors de refroidissements rapides et que nous abordons au cours du paragraphe suivant.

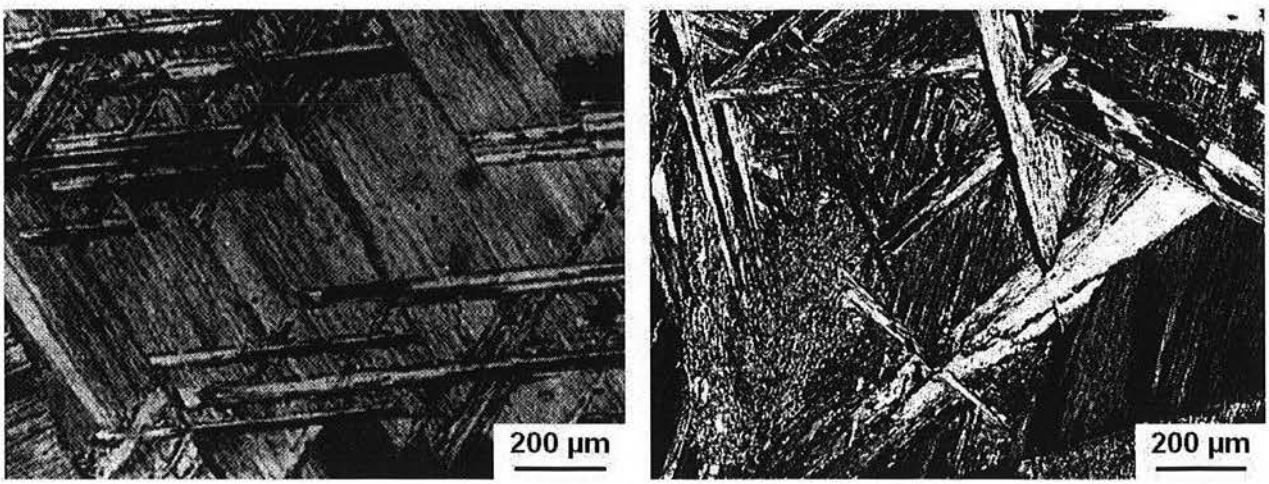


Figure I.13 : *Vues micrographiques de structures Widmanstätten obtenues dans un alliage Ti-48Al après un refroidissement à l'air depuis le domaine monophasé α [WANV93].*

Figure I.14 : *Vue micrographique de la structure en plumeaux obtenue dans un alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb refroidi depuis 1385°C à 650°C/min.*

- Refroidissements intenses : mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$ et transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$

Dans le cas de refroidissements intenses, de type trempe à l'huile, à l'eau ou au gaz depuis le domaine α (vitesse de refroidissement de l'ordre de 100 à 1000°C/s), le déclenchement de la formation de la structure lamellaire devient sensible à la composition de l'alliage. Ainsi, la formation de la structure lamellaire peut laisser place à deux autres transformations : la **réaction de mise en ordre** $\alpha \rightarrow \alpha_2$, observée d'après Denquin [DEN94] dans des alliages de composition inférieure à 46%at.Al, ou la **transformation massive de la phase α en phase γ, notée** γ_m, pour des teneurs en Al plus élevées.

La microstructure résultant de la mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$, est caractérisée par de **larges grains monophasés α_2 pourvus de nombreuses parois d'antiphase**. Les mécanismes de formation de ces grains sont a priori identiques à ceux décrits précédemment pour la mise en ordre de la phase α_2

constituant la structure lamellaire α_2-γ. Pour des alliages binaires, dont la teneur en Al est plus élevée, typiquement 48%at.Al, la microstructure obtenue après un refroidissement sévère est constituée de **nombreux domaines monophasés γ_m**. Ces domaines présentent de **multiples variants** ainsi qu'une **grande quantité de défauts** (fautes d'empilement, dislocations). Comme rapporté par Lefebvre [LEF01], la transformation massive est souvent incomplète. Les zones non transformées massivement sont occupées soit par la phase α_2, soit par une structure lamellaire α_2-γ ultrafine, soit par un mélange des deux. L'obtention d'une structure lamellaire ultrafine dans ces zones non transformées massivement dépend a priori de la composition et de la vitesse de refroidissement. La formation de cette structure est d'autant plus probable que la teneur en Al est élevée et que la vitesse de trempe est modérée. La cinétique de la transformation massive et les caractéristiques de la phase γ_m pouvant être générée dans des alliages binaires proches de Ti-48Al ont fait l'objet de nombreux travaux, notamment de la part de Vasudevan, Veeraraghavan et Wang [WANV92, WANV93, VEEV95, WANKHV98, WANKVV98, VEEWPV99, VEEWV99, WANKV00]. Ces travaux ont permis de montrer que **la transformation massive se produit dans une gamme de température comprise entre 1000 et 1150°C** environ et que sa **cinétique est contrôlée par la propagation de l'interface α/γ_m**, dont la vitesse de progression est de l'ordre du mm/s. Selon Wang et Vasudevan [WANV93], la gamme de température dans laquelle la transformation massive peut avoir lieu, est comprise entre les deux lignes métastables du diagramme Ti-Al, $T_{\alpha/\gamma}$ et T_{α/α_2}, représentées sur la Figure I.9.

En ce qui concerne les mécanismes propres à la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$, le modèle communément admis aujourd'hui postule que **la phase γ_m germe de manière hétérogène sur les joints de grains α/α**, sous la forme de précipités, voire de lamelles, **en relation de cohérence avec la matrice α composant un des grains adjacents**. **La phase γ_m peut croître uniquement dans les grains α voisins du site de germination pour lesquels l'interface α/γ_m est incohérente**, ce qui expliquerait le fait que cette transformation s'effectue très rapidement, a priori **sans diffusion chimique**, et que **la phase γ_m conserve la composition de la phase α initiale**. La croissance de la phase γ_m est de cette manière assimilée à la migration des anciens joints de grains α/α et est assurée par l'activation thermique de sauts d'atomes individuels à travers les interfaces. Plusieurs auteurs [DEN94, DENN96-II, ZHAGWS96] proposent que la phase γ_m se propage d'abord sous la forme d'une structure CFC, avant d'être le siège de la formation aléatoire de multiples domaines ordonnés $L1_0$, en relation de domaines d'ordre ou d'antiphase. **La croissance de la phase γ_m dans les grains α est stoppée par la mise en ordre de la phase α en α_2, laquelle est d'autant plus favorisée que la vitesse de refroidissement est élevée**. Les travaux de Lefebvre [LEF01] mettent en évidence que **la formation de la structure lamellaire ultrafine est préférée à la transformation massive dans les alliages possédant une teneur en oxygène élevée**. De même, dans les alliages moins riches en oxygène, il a été montré que, au niveau des joints de grains qui peuvent jouer le rôle de court-circuit pour la diffusion de l'oxygène, la transformation massive est également inhibée au profit de la formation de la structure lamellaire ultrafine ou de la mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$. La Figure I.15 présente quelques exemples de zones ayant subies la transformation massive dans un alliage Ti-48Al.

- Synthèse : Influence de l'homogénéité chimique de l'alliage

Plusieurs travaux rapportés dans la littérature ont tenté de préciser l'influence de la vitesse de refroidissement sur les microstructures pouvant être générées dans les alliages binaires proches de Ti-48Al et ont alors proposé des représentations schématiques de **diagrammes TRC (Transformation en Refroidissement Continu)**. Ces derniers présentent l'intérêt de fournir une vue d'ensemble des domaines de transformation pouvant être traversés successivement lors de différents refroidissements depuis le domaine monophasé α, par exemple. La Figure I.16 présente une synthèse de quelques-uns de ces résultats.

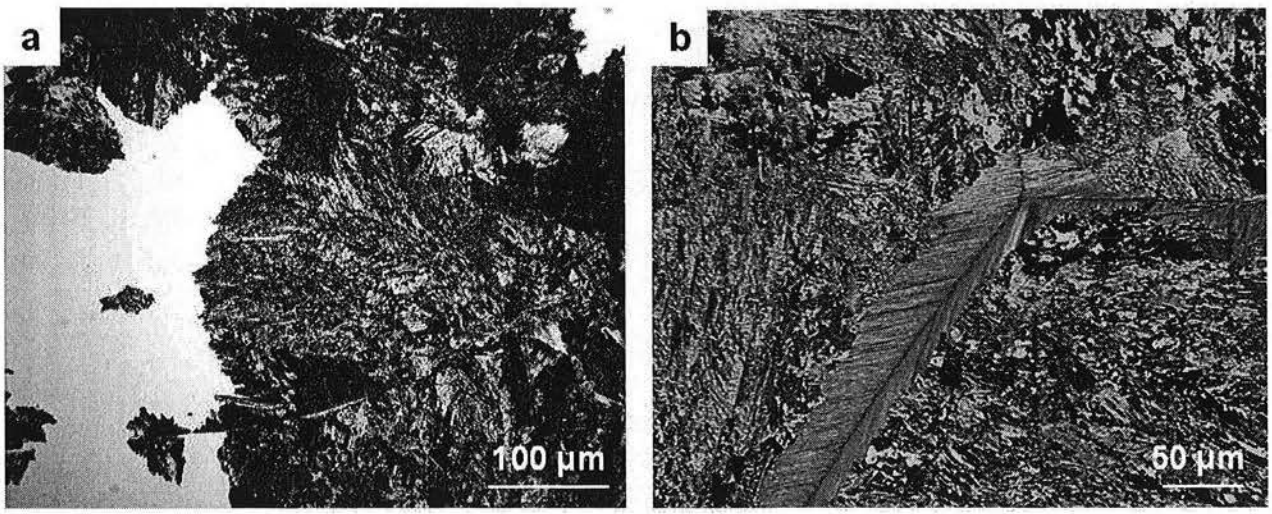


Figure I.15 : *Vues micrographiques de zones ayant subie la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$ dans un alliage Ti-48Al trempé depuis le domaine monophasé α, contenant (a) 0,1 % at. d'oxygène [VEEWV99] et (b) 0,7 % at. d'oxygène [LEF01].*

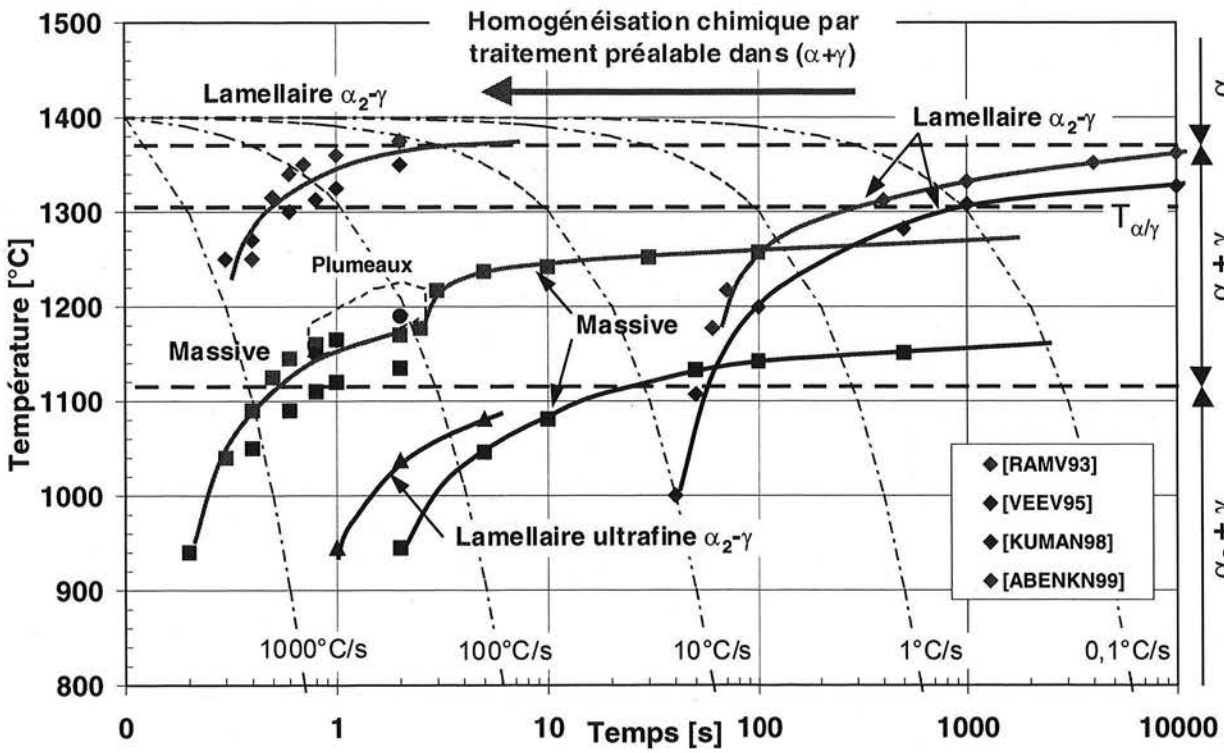


Figure I.16 : *Représentation schématique sous forme d'un diagramme TRC de l'influence de la vitesse de refroidissement depuis 1400°C, sur les températures de début de transformation et sur la microstructure d'un alliage proche de Ti-48Al [d'après RAMV93, VEEV95, KUMAN98 et ABENKN99].*

De cette synthèse, il apparaît que les transformations pouvant être déclenchées lors de refroidissements continus dans un alliage Ti-48Al, sont non seulement dépendantes de la vitesse de refroidissement mais également de l'état initial du matériau. Les alliages utilisés dans ces travaux contiennent tous une teneur en oxygène de l'ordre de 0,1 % at.. Les résultats rassemblés sur la Figure I.16 traduisent l'**effet d'un traitement préalable sur le début des transformations lamellaire et massive**. Les travaux rapportés par Ramanath, Veeraraghavan et Vasudevan [RAMV93, VEEV95] correspondent à des refroidissements réalisés depuis le domaine monophasé α, sur un matériau ayant subi préalablement un traitement de stabilisation (vieillissement) dans le domaine $(\alpha+\gamma)$. Ce traitement a vraisemblablement eu pour conséquence d'améliorer l'homogénéité chimique du matériau. Les travaux de Kumagai, Abe et collaborateurs [KUMAN98, ABENKN99] correspondent quant à eux à

des refroidissements réalisés depuis le domaine monophasé α, sur un matériau brut d'élaboration, a priori beaucoup moins homogène chimiquement. Au vu du diagramme de synthèse présenté sur la Figure I.16, la principale conséquence de ces différences en terme d'état chimique de départ semble consister en un **décalage global des domaines de transformations de phases**. Ainsi, pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 100°C/s, la microstructure obtenue sera de type γ **massive pour un matériau brut d'élaboration** et de type **lamellaire** α_2-γ **pour un matériau ayant été homogénéisé chimiquement** au cours d'un traitement long dans le domaine (α+γ).

II.1.5.3. Formation des grains monolithiques γ

Comme nous l'avons abordé au cours du paragraphe II.1.3, la microstructure des états bruts de solidification des alliages de base TiAl est souvent caractérisée par l'existence d'une **phase γ issue des dernières fractions de liquide se solidifiant** et donc **ségrégée dans les espaces interdendritiques**. Pour les alliages de composition de l'ordre de 48%at.Al, la croissance de ces cellules γ pour obtenir des grains monolithiques peut être obtenue lors d'un maintien isotherme juste au-dessus du palier eutectoïde. En raison d'une cinétique de formation visiblement lente, la formation des grains γ monolithiques dans les alliages coulés, sous simple sollicitation thermique, dépend particulièrement du niveau de ségrégation avant traitement et du temps de maintien dans le domaine (α+γ) [DEN94]. Néanmoins, la formation de ces grains monolithiques γ peut être considérablement facilitée, notamment lors de la réalisation de traitements thermomécaniques de forgeage, grâce aux phénomènes de recristallisation qui sont mis en jeu [KIMD91]. Enfin, il est important de souligner le fait que l'obtention de grains monolithiques γ peut être rendue délicate en raison du phénomène de **croissance discontinue de la microstructure lamellaire** rapporté par Denquin [DEN94, DEN96-II]. Cette croissance discontinue correspond à la formation d'une structure lamellaire grossière, préférée à la formation de grains monolithiques γ. D'après Denquin, le mécanisme de cette transformation implique la migration des joints de grains lamellaires, la dissolution des phases précipitées, la diffusion le long des joints de grains des éléments d'alliage et la précipitation des différentes phases sous forme lamellaire grossière à l'arrière du joint de grain.

Les paragraphes précédents nous ont permis de passer en revue les différentes transformations possibles dans les alliages biphasés de base TiAl. Cette revue a été volontairement limitée au cas des alliages binaires. A présent, afin de mieux comprendre le développement d'alliages de compositions nominales plus complexes, et avant d'en préciser l'intérêt du point de vue des propriétés mécaniques au cours de la quatrième partie, l'objet des prochains paragraphes consiste à préciser l'état des connaissances relatives aux caractéristiques et aux conséquences microstructurales de l'addition d'éléments chimiques supplémentaires dans les alliages biphasés de base TiAl.

II.2. Influence des éléments d'addition – Alliages multiconstitués

II.2.1. Classification des différentes additions et conséquences sur les transformations de phases

D'une manière générale, l'addition d'éléments chimiques aux alliages binaires de base TiAl est motivée par la recherche de **propriétés physiques et mécaniques améliorées**. La littérature relative aux alliages multiconstitués de base TiAl s'accorde sur le fait que le diagramme binaire Ti-Al peut être utilisé comme référence lors de l'étude d'alliages ternaires ou plus complexes ne contenant que quelques pour-cents atomiques d'éléments d'alliages mineurs. Plusieurs études se sont attachées à caractériser l'influence de la teneur en éléments d'addition sur les transitions entre domaines d'équilibre des différentes phases et sur les fractions de phases obtenues à température ambiante. La connaissance des effets des éléments d'addition sur les équilibres entre phases est primordiale puisqu'elle offre une

première compréhension de l'influence des différentes additions sur les propriétés mécaniques. **L'influence proprement dite des différents éléments d'addition sur les propriétés mécaniques sera détaillée au cours du paragraphe IV.**

D'après Kim et Dimiduk [KIM89, KIMD91] et Naka et coll. [NAKTSK97], deux types d'éléments d'addition sont à distinguer si l'on considère uniquement leur influence sur la forme du domaine de stabilité de la phase γ et sur la limite de solubilité de Al dans cette phase dans le diagramme binaire Ti-Al. On distingue ainsi les **éléments α_2-gènes**, qui **stabilisent la phase α_2 en augmentant la concentration minimum en Al dans la phase γ**, des **éléments γ-gènes**, qui **stabilisent plutôt la phase γ en diminuant la concentration en Al dans celle-ci**. D'après la classification établie par les auteurs cités ci-dessus, les éléments tels que **Ta**, **Zr** ou **Nb tendent à stabiliser la phase α_2**, alors que les éléments tels que **V**, **Cr**, **Mn**, **Fe**, **Mo**, **Re** ou **W agissent plutôt en faveur de la phase γ**. Pour un rapport Ti/Al constant (rapport des teneurs atomiques), un élément α_2-gène aura tendance à favoriser les transformations observées naturellement dans les alliages binaires moins riches en Al, alors qu'un élément γ-gène aura tendance à favoriser les transformations de phases caractéristiques d'alliages binaires dont la teneur en Al est plus élevée. Dans le cas de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, Denquin [DEN94] précise que l'addition simultanée d'un élément α_2-gène et d'un élément γ-gène revient à considérer un alliage binaire possédant un rapport Ti/Al légèrement supérieur à l'unité. C'est la raison pour laquelle de nombreux auteurs s'accordent à dire que **les transformations de phases caractéristiques de cet alliage quaternaire peuvent être assimilées aux transformations propres à l'alliage binaire Ti-48Al** (rapport Ti/Al de l'ordre de 1,08).

II.2.2. Diagrammes ternaires Ti-Al-X : exemples avec X = Cr, Nb

Dans la limite de teneurs de l'ordre de quelques %at., les éléments d'addition participant à la composition chimique des principaux alliages de base TiAl entrent en solution dans les différentes phases que nous avons considérées jusqu'à présent. Certains travaux visant à mieux comprendre l'influence de ces éléments d'addition sur les microstructures et les propriétés des alliages de base TiAl ont conduit à l'établissement de diagrammes ternaires relativement précis, notamment pour les systèmes Ti-Al-Cr et Ti-Al-Nb [TAKKK96, PALI97, HASKM98, TAKOKM98, SAU99, KAIFMO00, OHNFMI00, SADSC01]. En comparaison du diagramme binaire Ti-Al, ces travaux ont permis de mettre en évidence de **nouveaux équilibres entre phases à haute température**. Ces travaux établissent notamment que **les phases α_2 et γ peuvent être en équilibre avec la phase β, sous sa forme désordonnée A2 ou ordonnée B2, à des températures de l'ordre de 1000 à 1200°C**. A titre d'exemples, la Figure I.17 présente des portions de coupes isothermes des systèmes Ti-Al-Cr et Ti-Al-Nb à 1000 et 1200°C et, en particulier, les domaines d'équilibre entre les phases α, α_2, γ et β/B2 Les caractéristiques cristallographiques de la phase B2 sont présentées sur la Figure I.18.

Si l'on considère les équilibres entre phases à une température de l'ordre de 1000°C, les coupes isothermes des diagrammes Ti-Al-Cr et Ti-Al-Nb proposées dans la littérature mettent en évidence que **les phases α_2 et γ présentes dans les alliages de base TiAl possèdent des limites de solubilité de l'ordre de 2-3%at.Cr et 8-10%at.Nb**. Les travaux qui ont conduit à l'établissement de ces diagrammes mettent également en évidence que, pour des teneurs en Cr et Nb supérieures à ces limites de solubilité, la présence de la phase B2 est attendue dans cette gamme de températures dans la catégorie d'alliages nous concernant ici. Des observations similaires ont été rapportés pour des alliages multiconstitués enrichis en Mo ou V [SAU96, SAU99]. Dans les alliages de base TiAl, les domaines d'équilibre entre phases sont assez peu modifiés dans la gamme de températures inférieures à 1000°C. Il est donc légitime, sous certaines conditions d'élaboration et de traitement, de s'attendre à observer cette troisième phase au sein des alliages de base TiAl ternaires ou plus complexes contenant un ou plusieurs des éléments d'addition cités ci-dessus. Nous reviendrons plus largement sur la solubilité des éléments

d'addition les plus courants au sein des différentes phases composant les alliages de base TiAl et sur les conséquences de ces additions sur les propriétés mécaniques au cours des paragraphes III.2 et IV.2.

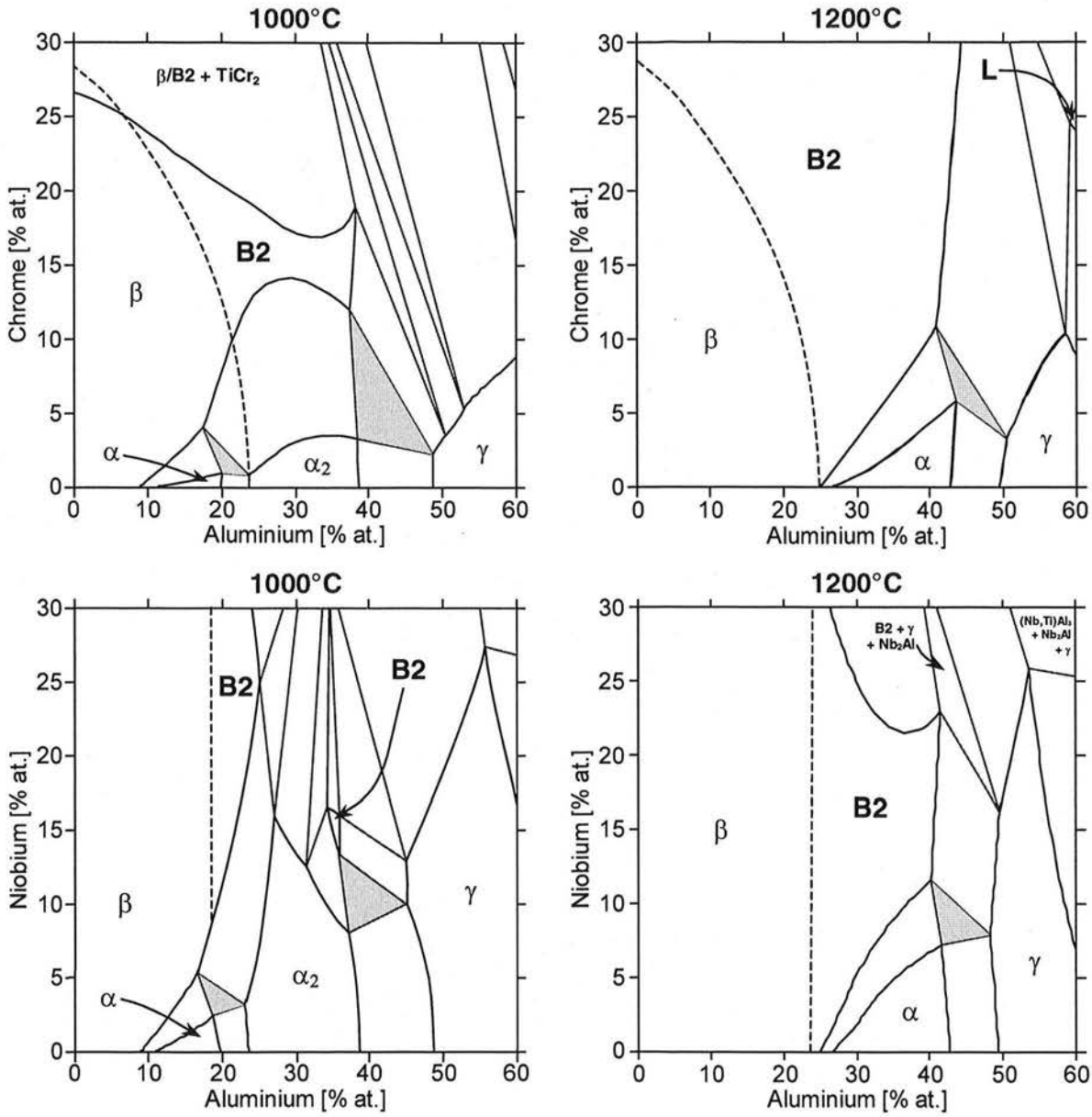


Figure I.17 : *Représentation de portions de coupes isothermes des systèmes Ti-Al-Cr et Ti-Al-Nb à 1000 et 1200°C, d'après une synthèse des travaux de [TAKKK96, PALI97, HASKM98, TAKOKM98, SAU99, KAIFMO00, OHNFMI00, SADSC01].*

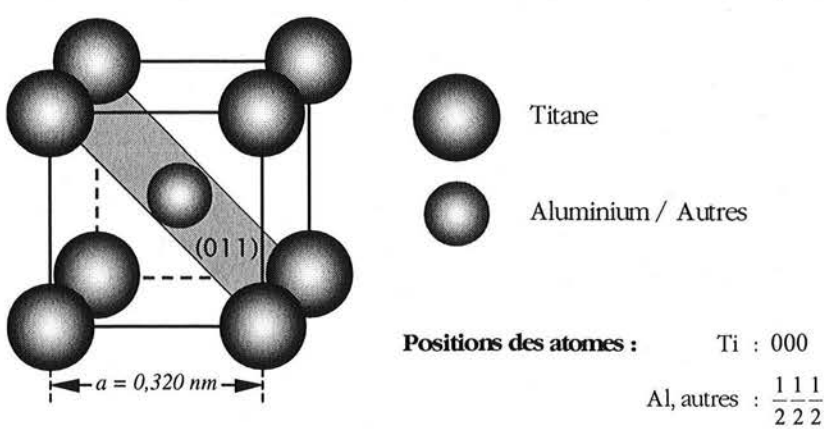


Figure I.18 : *Représentation de la structure cristallographique de la phase B2 (type ClCs, groupe d'espace n°221 $Pm\bar{3}m$).*

II.2.3. Présence des éléments interstitiels : cas particulier de l'oxygène

L'élaboration des alliages de base TiAl les plus courants, binaires ou plus complexes, étant réalisée à partir de produits généralement de pureté commerciale, les éléments interstitiels tels que O, C et N sont de fait toujours présents, en quantité parfois non négligeable, au sein de ces matériaux. De par son affinité naturelle pour Ti et Al, O est l'élément interstitiel le plus souvent rencontré dans ces alliages. Les nuances à vocation commerciale sont caractérisées par une teneur généralement comprise entre **500 et 2000 ppm at.O**. La quantité d'O présente en solution dans ces alliages dépend non seulement de la quantité présente au sein des matières premières mais surtout des précautions prises lors de l'élaboration et des traitements post-élaboration. Comme le soulignent Lefebvre [LEF01] et Perdrix [PER00], devant la sensibilité manifeste des transformations de phases et des propriétés mécaniques de l'alliage binaire Ti-48Al à la teneur en O, il est important de garder à l'esprit que **la plupart des alliages de base TiAl à vocation industrielle doivent être considérés au minimum comme des alliages ternaires Ti-Al-O**. Il semble établi que O conditionne fortement la température des transitions entre phases, notamment la température du transus α et l'intervalle de solidification. La distribution des éléments interstitiels, en particulier celle de O, entre les principales phases composant les alliages de base TiAl sera davantage détaillée au cours du paragraphe III.2.4. Néanmoins, à partir des informations et des quelques coupes isothermes du système ternaire Ti-Al-O relevées dans la littérature, nous pouvons rapidement constater que pour des teneurs de l'ordre de quelques %at.O, **la présence d'alumine en équilibre avec les phases α_2 et γ peut être rencontrée dans les alliages proche du composé TiAl**. La Figure I.19 présente une portion de la coupe isotherme Ti-Al-O à 1000°C déterminée à partir des travaux de Zhang et coll. [ZHAHDC92] et Saunders et coll. [LEES97, SAU99].

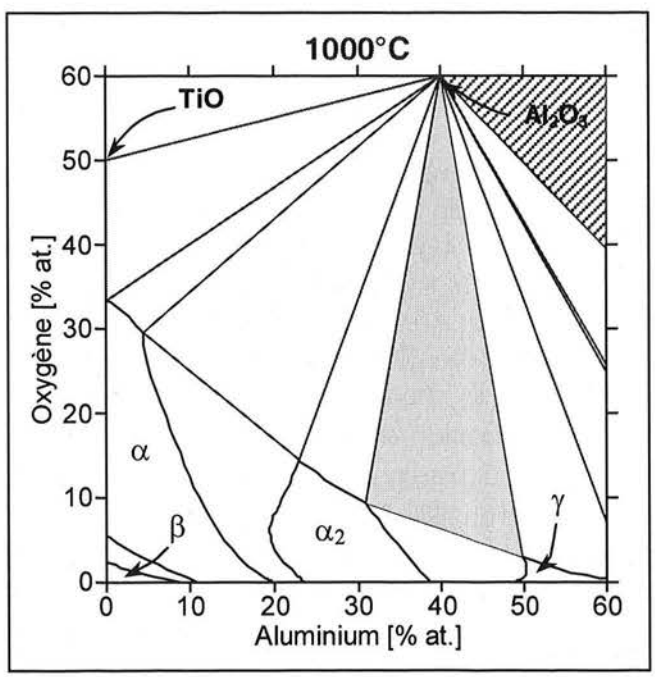


Figure I.19 : *Représentation d'une portion de la coupe isotherme du système Ti-Al-O à 1000°.*

II.3. Synthèse

En conclusion, nous pouvons retenir que, pour des additions de l'ordre de quelques %at. en éléments α_2-gènes et/ou γ-gènes, l'alliage de base TiAl étudié peut encore être considéré comme faisant partie de la catégorie des alliages biphasés α_2-γ. Les alliages complexes sont donc le siège des mêmes transformations de phases que celles caractérisant les alliages binaires. Ceci reste valable a priori dans la limite de teneurs en éléments d'addition de l'ordre de 3 à 5%at.. Pour des teneurs en éléments mineurs supérieures, la connaissance de quelques diagrammes d'équilibre ternaires nous enseigne que des

composés supplémentaires peuvent entrer en jeu et affecter les équilibres entre phases, les microstructures et par conséquent les propriétés mécaniques des alliages de base TiAl. Par ailleurs, l'influence des éléments interstitiels sur les équilibres de phases propres à ces matériaux doit également nous inciter à attacher une attention particulière à la quantité d'O présente dans les alliages binaires ou plus complexes étudiés. Ces considérations sont importantes en regard de la composition nominale de l'alliage dans le cas d'un matériau homogène mais également en regard des dispersions locales de composition chimique dans le cas d'un matériau hétérogène sujet aux phénomènes de ségrégation, comme dans le cas de l'élaboration par fonderie. **En somme, pour parvenir à une meilleure compréhension de la genèse des microstructures dans les alliages de base TiAl contenant des éléments d'addition, il convient de connaître à la fois les transformations propres aux différents systèmes chimiques considérés mais aussi la nature des hétérogénéités qui peuvent être rencontrées**.

III. Hétérogénéités rencontrées dans les alliages biphasés α_2-γ

L'objet de cette partie est de préciser l'état des connaissances relatives aux dispersions chimiques et au partage préférentiel des éléments d'addition et des interstitiels, caractéristiques des alliages multiconstitués de base TiAl.

III.1. Hétérogénéités associées au processus de solidification

III.1.1. Sélection de la phase primaire de solidification

III.1.1.1. Influence de la composition chimique

Comme nous avons pu le souligner au cours du paragraphe II.1.3, la composition nominale en Al influence considérablement le chemin de solidification suivi par l'alliage ainsi que la succession de transformations subies à l'état solide. Suivant la position de la composition nominale de l'alliage par rapport au palier péritectique $\beta+L \leftrightarrow \alpha$, la première phase solidifiée peut être la phase β ou la phase α (transition correspondant à X = 49%at.Al). Même s'ils résultent en des structures brutes d'élaboration de type lamellaire, ces deux modes de solidification se distinguent très nettement par le degré de **texture cristallographique** auquel ils conduisent. Contrairement au cas de figure que nous avons décrit précédemment pour la solidification depuis le domaine β, les grains dendritiques hérités de la solidification en α ne se décomposent pas en plusieurs colonies lamellaires mais en une seule et unique colonie. Chaque grain dendritique d'un alliage solidifié dans le domaine α est donc caractérisé par une orientation unique des lamelles qui le composent. **La solidification de l'alliage depuis le domaine α a donc pour conséquence directe une texturation plus importante de celui-ci, du fait de l'anisotropie de la structure lamellaire et de la taille caractéristique des colonies de lamelles composant l'état brut d'élaboration**. Le gain représenté par la réduction de ces effets de texture associés à la solidification en phase α est la raison majeure ayant conduit au **développement de nuances de base TiAl se solidifiant par la voie β** [NAKTSK97]. D'un point de vue pratique pour le métallurgiste, notons que, lorsque la détermination de la morphologie des dendrites ne peut être effectuée sans ambiguïté, l'observation des relations entre taille des colonies lamellaires et taille des grains primaires, caractérisés par une orientation unique des dendrites qui les constituent, représente un moyen permettant de différencier les deux modes de solidification possibles.

La présence d'éléments d'addition en solution modifie les valeurs de composition critique correspondant aux transitions entre phases primaires de solidification. Ainsi, Kim et coll. [KIMOLI98] se sont intéressés à l'**effet stabilisateur d'éléments comme Nb, Cr et Mo sur la phase β au cours de la solidification** d'un alliage contenant 46%at.Al. Ces auteurs ont montré notamment qu'un alliage

Ti-46Al-2X, où X = Cr, Nb ou Mo, qui équivaut à un alliage binaire Ti-47Al en supposant l'absence d'effet des éléments d'addition, se comporte comme un alliage Ti-44Al et tend à sélectionner prioritairement la phase β au cours de sa solidification. Ces travaux mettent en évidence que, en comparaison d'alliages binaires, des additions de Cr, Nb, ou Mo permettent de garantir une solidification en β pour des teneurs en Al plus élevées. Ces travaux ont depuis été confirmés par Muto et coll. [MUTYLJ01] qui proposent une série de coefficients permettant de quantifier le décalage induit par l'addition d'un pour-cent atomique d'élément d'addition sur la transition entre solidification en β et solidification en α. Ces coefficients permettent d'évaluer une limite équivalente à partir de la limite du diagramme binaire et de la teneur en élément(s) *i*, selon la formule suivante (X_i en %at.) :

$$X_{éq}^{\beta/\alpha} = 49 + \sum_i k_i . X_i$$

Le Tableau I.1 rassemble les coefficients k_i relatifs aux principaux éléments d'addition des alliages de base TiAl, qui sont positifs pour les éléments stabilisateurs de la phase β et négatifs pour les éléments stabilisateurs de la phase α.

	C	Si	Cr	V	Nb	Ta	Mo	Re	W
k_i	-4,2	-2,8	+0,1	+0,3	+0,3	+0,3	+0,6	+0,8	+1,0

Tableau I.1 : *Coefficients* k_i *des principaux éléments d'addition des alliages de base TiAl permettant d'évaluer la limite entre solidification en β et solidification en α (d'après [MUTYLJ01]).*

III.1.1.2. Influence des conditions élaboration

La microstructure des alliages de base TiAl est particulièrement sensible à la cinétique de refroidissement imposée à l'alliage. Dès l'état brut d'élaboration, des différences en termes de vitesses de refroidissement et de solidification donnent lieu à la formation de microstructures aux morphologies différentes. D'après les travaux rapportés par Muraleedharan et coll. [MURRDP97] au sujet de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, l'épaisseur des grains colonnaires formés au cours d'une solidification dirigée diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Pour des vitesses de refroidissement faibles, l'état brut d'élaboration possède une microstructure lamellaire α_2-γ, ayant comme particularité des lamelles orientées parallèlement à la direction de croissance des grains colonnaires. Pour des vitesses de refroidissement plus élevées, les lamelles ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la direction d'extraction de la chaleur et donc perpendiculairement à la direction de croissance des grains colonnaires. En comparaison des microstructures obtenues après un refroidissement lent, ces différences suggèrent des modifications notables du chemin de solidification suivi par l'alliage, conduisant ces auteurs à avancer que **la solidification primaire de la phase α est favorisée par des vitesses de solidification élevées**. Considérant la forme du diagramme d'équilibre Ti-Al et notamment les valeurs proches des pentes de liquidus des domaines β+L et α+L, ceci peut s'expliquer par la possibilité d'atteindre un **degré de surfusion suffisant pour permettre la solidification de la phase α prioritairement à celle de la phase β**. Des résultats similaires concernant la sélection de la phase primaire de solidification ont été rapportés par Johnson et coll. [JOHIY98] dans le cas d'alliages binaires proches de Ti-48Al. Comme le présente la Figure I.20, pour des conditions thermiques données, des calculs d'ordre de grandeur effectués à partir de modèles théoriques développés par Kurz et coll. [KURGT86] permettent de préciser la vitesse de solidification correspondant à la transition entre une solidification en phase β et une solidification en phase α, suivant la composition en Al de l'alliage.

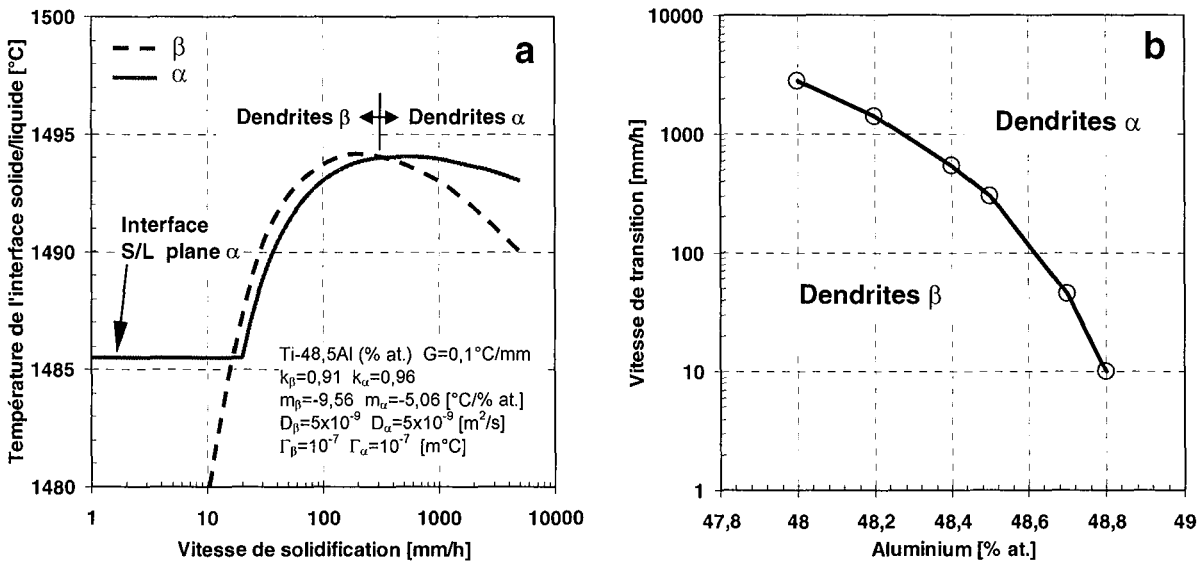


Figure I.20 : *Représentation de l'évolution (a) de la température de l'interface solide/liquide en fonction de la vitesse de solidification pour les phases α et β dans l'alliage Ti-48,5Al (la phase qui précipite correspond à celle pour laquelle la température de l'interface est la plus élevée) et (b) de la vitesse de transition entre la solidification en phase α ou β en fonction de la composition nominale en Al [JOHIY98].*

III.1.2. Distribution des éléments chimiques au cours de la solidification

Au cours du processus de solidification, la distribution des éléments chimiques présents dans l'alliage, entre la phase solide et la phase liquide, est représentée par le coefficient de partage de chaque élément (rapport entre la composition mesurée dans le solide et celle mesurée dans le liquide). En ce qui concerne la dispersion des éléments majeurs présents dans des alliages binaires ou plus complexes, des observations en microscopie électronique peuvent aisément révéler la ségrégation systématique de Al dans les espaces interdendritiques. Celle-ci est propice à la formation de grains monophasés γ, comme nous l'avons souligné précédemment. Le cœur des dendrites est donc naturellement enrichi en Ti. D'après McCullough et coll. [MCCVLM89], l'application du modèle de redistribution de soluté proposé par Gulliver et Scheil [GUL22, SCH42] à partir du diagramme d'équilibre Ti-Al proposé par les auteurs, indique que la fraction volumique de phase γ ségrégée dans les espaces interdendritiques ne doit pas excéder 10 % pour un alliage binaire proche de 48%at.Al. Pour des alliages plus complexes, certains auteurs rapportent la possibilité de rencontrer 20 à 40 % vol. de phase γ ségrégée. C'est le cas notamment d'alliages ternaires ou quaternaires contenant au moins 2%at.Nb [BRYS91, SEMM92].

Peu de travaux ont abordé les phénomènes de **macroségrégation** (dispersion de composition chimique à l'échelle de produits coulés) pouvant être rencontrés lors de l'élaboration d'alliages de base TiAl par la voie de la fonderie. Les travaux de Loretto et coll. [GODDL96, GOUL96] traitent le cas de la fabrication de lingots d'alliage Ti-48Al-2Mn-2Nb d'un diamètre de 100 mm par un procédé de fusion par arc-plasma en creuset refroidi. Ces travaux mettent en évidence une macroségrégation notable de Al dans la partie basse des lingots, sous forme de bandes distinctes alternant zones riches et zones pauvres en Al. Ce type d'hétérogénéité d'élaboration est, d'après les auteurs, associé au régime transitoire du début de l'élaboration. Ces travaux font état d'une variabilité globale sur la teneur mesurée après la première élaboration proche de 3%at.Al sur l'ensemble d'un lingot. La refusion des produits, associée à un meilleur contrôle de la vitesse d'extraction des lingots (de l'ordre de 10 mm/min), réduit considérablement ce degré de macroségrégation (variabilité inférieure à 0,2%at.Al). La fusion de la charge à plus haute température semble également propice à une réduction de la dispersion relevée sur la composition en Al. Ces auteurs rapportent que la variation des conditions de fusion et de coulée a malgré tout très peu d'effet sur la taille caractéristique de la microstructure dendritique formée. A titre

d'exemple, ces auteurs rapportent des valeurs de distance entre bras dendritiques secondaires systématiquement de l'ordre de 100 µm. De même, la **microségrégation** en éléments majeurs (dispersion de composition chimique à l'échelle des bras de dendrites) apparaît peu sensible à la position dans le lingot (distance depuis le centre ou depuis le bas du lingot). Notons que, pour des alliages binaires de type Ti-52Al ou Ti-54Al, soit de composition proche de la composition du **péritectique** $\alpha+L \leftrightarrow \gamma$, Bi et Abell [BIA94] et Johnson et coll. [JOHIY98] rapportent des résultats similaires de structures brutes de solidification en forme de bandes plus ou moins riches en Al, après des élaborations par un procédé à **fusion de zone**. La formation de ces structures en forme de bandes s'explique par la redistribution de Al de part et d'autre du front de solidification, qui accompagne une solidification tantôt en phase α, tantôt en phase γ, sous l'effet d'oscillations de la température du front de solidification de part et d'autre de la température du palier péritectique.

Peu d'études ont été consacrées à la **caractérisation quantitative du partage des éléments mineurs dans les alliages de base TiAl à l'échelle des structures de solidification**. Loretto et coll. [GODDL96, GOUL96] rapportent que **Mn** présente une tendance similaire à **Al** à se retrouver **ségrégé dans les espaces interdendritiques** et que **Nb** tend plutôt à être **retenu au cœur des dendrites riches en Ti**. Les auteurs de ces travaux annoncent un coefficient de partage pour Al de l'ordre de 0,94 à 0,99 mais ne proposent aucune valeur concernant les éléments mineurs. D'un point de vue qualitatif, McCullough et coll. [MCCVLM91 et MCCVLM92] et Martin et coll. [MARRM93] précisent que les **éléments lourds réfractaires**, notamment Nb, Ta et W, présentent une **tendance nette à la ségrégation à l'intérieur des dendrites**, au cours de la solidification d'alliages dont la teneur est voisine de 50%at.Al.

III.2. Distribution des éléments chimiques à l'état solide

Le comportement des différents éléments chimiques observé au cours de la solidification, en particulier celui des éléments mineurs dans le cas des alliages multiconstitués, doit être distingué de l'affinité qu'ont ces mêmes éléments pour les différentes phases générées au cours des transformations à l'état solide. En particulier, les éléments se localisant de préférence dans la phase α_2 doivent être différenciés de ceux ayant plutôt tendance à être incorporé dans la phase γ.

III.2.1. Distribution des éléments γ-gènes

D'après Kainuma et coll. [KAIFMO00], **les éléments γ-gènes comme W, Mo, Cr, Mn et Fe présentent une affinité prononcée pour la phase α_2**. Des analyses à la sonde atomique, telles que celles réalisées par Menand et coll. [NERM96, NERME96, MENZN98], mettent en évidence le **partage préférentiel de Cr pour la phase α_2 dans l'alliage quaternaire Ti-48Al-2Cr-2Nb brut d'élaboration**. Ces auteurs rapportent une teneur moyenne de l'ordre de 4,35%at.Cr dans la phase α_2 ainsi qu'un coefficient de partage, défini comme le quotient des compositions mesurées dans chacune des deux phases considérées, de l'ordre 2,6. Après un vieillissement de l'ordre d'une centaine d'heures à 1000°C, Menand et coll. mettent toutefois en évidence que Cr peut se redistribuer dans des proportions égales entre les deux phases α_2 et γ. Après ce type de vieillissement, une ségrégation en Cr et W au niveau des interfaces α_2/γ et γ/γ pourrait également être observée dans les alliages contenant ces éléments d'addition [LARLM97, LARM98, MENZN98].

III.2.2. Distribution des éléments α_2-gènes

Dans le même ordre d'idée, Kainuma et coll. [KAIFMO00] rapportent que **les éléments α_2-gènes comme Zr et Nb tendent à enrichir la phase γ**. Les travaux rapportés par Menand et coll. [NERME96, MENZN98] ayant porté sur le partage des éléments d'addition dans l'alliage quaternaire

Ti-48Al-2Cr-2Nb, le partage spécifique de Nb entre les phases α_2 et γ a également pu être quantifié. Suite à leurs analyses par sonde atomique, ces auteurs rapportent une teneur de l'ordre de 2,1%at.Nb dans la phase γ, ainsi qu'un coefficient de partage d'environ 2,3. Contrairement au cas de Cr relaté ci-dessus, aucune redistribution de Nb n'est observée après un traitement de vieillissement à 1000°C.

III.2.3. Explication du partage préférentiel des éléments mineurs

Les comportements présentés ci-dessus suggèrent l'existence d'interactions privilégiées entre les différents éléments d'addition et les éléments majeurs constituant les alliages biphasés de base TiAl. Par des approches atomistiques (variation de clusters, potentiels de Lennard-Jones, structure électronique) ou des mesures ALCHEMI (Atom Location Channelling Enhanced Microanalysis), plusieurs auteurs ont démontré que, dans les alliages ternaires ou plus complexes, **la distribution des éléments mineurs entre les phases α_2 et γ est liée à la nature de leurs sites de substitution préférentielle**. Yang et coll. [YANHL99, HAOYCL00] ont démontré que, pour les éléments chimiques appartenant à une même période (ligne) de la table périodique, la tendance à se substituer à Al augmente avec le numéro atomique. De même, pour les éléments chimiques d'un même groupe (colonne), la tendance à se substituer à Ti augmente avec le numéro atomique. Dans les phases γ-TiAl et α_2-Ti_3Al, les éléments Ta, W, Zr et Nb occupent les sites Ti et les éléments Fe, Co, Ni, Cu, Ga et Sn occupent les sites Al. Le comportement des éléments Mo, V, Cr et Mn, en particulier en ce qui concerne leur localisation dans la phase γ, dépend du rapport Ti/Al. Ces éléments ont davantage tendance à se substituer à Ti lorsque la teneur en Al augmente. Ces quatre éléments se substituent a priori toujours à Ti lorsqu'ils sont en solution dans la phase α_2. Onodera et Abe [ONOA96] précisent par ailleurs que certains éléments présentent des interactions plus fortes avec l'un des deux éléments majeurs composant les alliages de base TiAl et tendent à s'entourer le plus possible d'atomes Ti ou d'atomes Al . W, Mo, Cr et Co interagiraient plus fortement avec Ti alors que Nb, V et Mn pourraient interagir de façon plus marquée avec Al. Ces préférences en termes de sites de substitution, d'interactions avec les éléments majeurs, couplées à une distribution préférentielle entre les phases α_2 et γ, permettent d'appréhender l'effet stabilisant de certains éléments d'addition sur ces deux phases. Les éléments comme W, Mo ou Cr se distribuent préférentiellement dans la phase α_2 plus riche en Ti, du fait de leur affinité pour cet élément. En se substituant à Ti dans le réseau de la phase α_2, ils contribuent à augmenter la teneur en Ti et de façon concomitante à réduire la teneur en Al dans la phase γ. Ces éléments sont donc bien stabilisateurs de la phase γ. De même, lorsque Zr et Nb entrent préférentiellement en solution dans la phase γ, ils tendent, en se substituant également à Ti, à augmenter la teneur en Al de la phase γ et donc à jouer le rôle d'éléments stabilisateurs de la phase α_2.

III.2.4. Distribution des éléments interstitiels : exemple de l'oxygène

Comme nous l'avons signalé précédemment, les alliages de base TiAl contiennent toujours une quantité plus ou moins importante d'éléments interstitiels en solution. **Le partage des éléments d'insertion tels que H, C, N et O, entre les deux phases α_2 et γ, est fortement lié à l'environnement chimique offert par les différents sites octaédriques des deux structures DO_{19} de la phase α_2 et $L1_0$ de la phase γ** (cf. Figure I.4 et Figure I.5). Le partage préférentiel de ces éléments interstitiels pour la phase α_2 a été particulièrement mis en évidence dans la littérature par Menand et coll. [MENHN96, NERM96]. Ces tendances ont depuis été vérifiées par Qin et coll. [QINSID00] dans le cas d'un alliage Ti-47Al-2Nb-1Cr-1V. Pour une teneur habituelle de 500 à 2000 ppm at., les analyses effectuées par sonde atomique par ces différents auteurs ont permis notamment de déterminer la limite de solubilité de O dans chacune des phases α_2 et γ. Celle-ci est de l'ordre de 250 ppm at. dans la phase γ et serait au maximum de l'ordre de 2,1%at.O dans la phase α_2. La limite de solubilité des éléments interstitiels dans la phase γ , qui est ici nettement plus faible que le maximum prévu à partir de la coupe isotherme Ti-Al-O présentée sur la Figure I.19, est a priori peu sensible à la

présence d'éléments d'addition et est relativement constante dans la gamme de températures comprises entre 800 et 1300°C. Comme le rappelle Lefebvre [LEF01], cette différence de solubilité en éléments d'insertion réside principalement dans la nature des sites octaédriques présents dans la structure DO_{19} de la phase α_2. **Les éléments interstitiels semblent avoir une préférence marquée pour les sites offrant un environnement chimique de type Ti_6 et trouvent donc intrinsèquement davantage de sites d'insertion dans la structure cristalline de la phase α_2 que dans celle de la phase γ.**

III.3. Phases secondaires stabilisées par les éléments d'additions : cas de la phase B2

Nous avons pu souligner au cours des paragraphes précédents que l'addition d'éléments mineurs dans les alliages de base TiAl s'accompagne presque toujours d'un effet de stabilisation d'une ou plusieurs phases, que ce soit au moment de la solidification ou bien lors de la genèse des microstructures à l'état solide. Indépendamment des effets de stabilisation concernant les phases principales que sont γ et α_2, les additions les plus mentionnées dans la littérature, à savoir Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Mo, Nb, Zr, W et Ta, peuvent se traduire également par une **stabilisation plus ou moins forte de la phase β lors de la solidification**. Comme nous l'avons abordé au cours du paragraphe II.2.2. et comme le soulignent de nombreux travaux dans la littérature [SHIPZZ92, ZHEZT92, MARR93, FUC95, OTTP98, NIEHW99, DUZZC00, KAIOII00, ZHADC00, SUNCKL01, YUHCZ02], **ces éléments ont surtout pour conséquence, sous certaines conditions d'élaboration ou de traitement, de permettre à la phase β d'être retenue à basse température, la plupart du temps sous sa forme ordonnée B2**. Kainuma et coll. [KAIFMO00] soulignent que ces éléments possèdent une solubilité dans la phase B2 nettement supérieure à celles qu'ils présentent dans les phases α_2 et γ. Pour cette raison, l'addition de ces éléments mineurs conduit très fréquemment à l'obtention d'alliages triphasés α_2-γ-B2. Comme le présente la Figure I.21, pour tenir compte de la présence possible de la phase B2 dans les alliages de base TiAl, Ohnuma et coll. [OHNFMI00] ont proposé une forme adaptée du diagramme binaire Ti-Al, faisant apparaître la ligne de transition correspondant à la mise en ordre β/B2. La plupart des travaux traitant de la présence possible de la phase B2 au sein de la microstructure des alliages de base TiAl, indiquent que sa composition chimique est du type Ti-35Al-15X (dénomination Ti-(Al,X)) ou Ti-45Al-15X (dénomination $Ti-(Al,X)_2$), où X correspond à un ou plusieurs des éléments d'addition cités ci-dessus [HUAH91, DUZZC01, GILMM01].

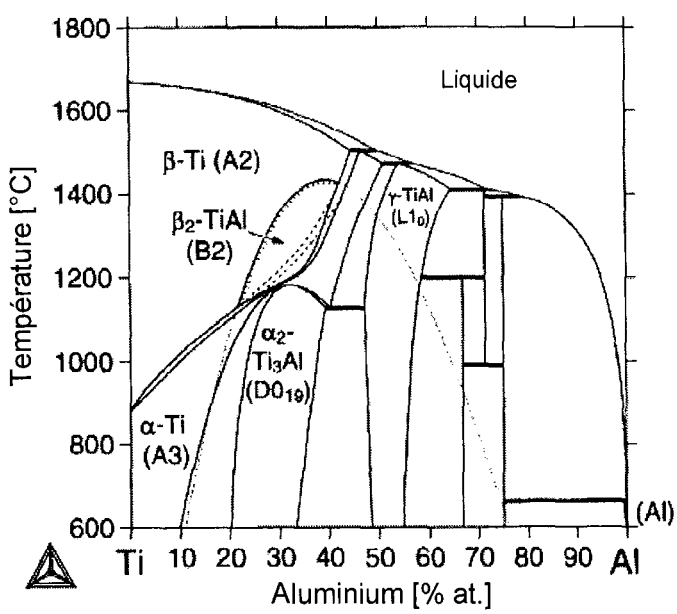


Figure I.21 : *Diagramme binaire Ti-Al proposé par Ohnuma et coll. [OHNFMI00] pour l'étude des alliages de base TiAl multiconstitués et permettant de tenir compte de la stabilisation de la phase B2 par les éléments d'addition.*

Les conditions et mécanismes de formation de cette phase sont encore très incertains. Actuellement, il est difficile de dire si la phase B2 observée dans certains alliages résulte directement des hétérogénéités héritées de la solidification et si elle est issue de la phase β de haute température ou si elle provient exclusivement d'une évolution des phases α_2 et γ au cours des transformations subies à l'état solide. **La phase B2 est souvent observée au niveau des interfaces α_2/γ et des relations d'orientation ont pu être déterminées entre ces trois phases** [SHATS99, YUHCZ02] :

$$(0\bar{2}21)_{\alpha_2} // (110)_{B2} \quad \text{et} \quad [2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha_2} // [\bar{1}10]_{B2} \quad \text{et} \quad (111)_{\gamma} // (1\bar{1}0)_{B2} \quad \text{et} \quad [0\bar{1}1]_{\gamma} // [111]_{B2}$$

D'après Zheng et coll. [ZHEZT92], la croissance des précipités de phase B2 est contrôlée par les mécanismes de redistribution des éléments d'addition accompagnant la transformation $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ et ne serait possible qu'au sein de la phase α_2. Gil et coll. [GILMM01] rapportent la possibilité de faire évoluer la structure lamellaire α_2-γ brute de solidification d'un alliage Ti-46,5Al-2W-0,5Si en une structure constituée de globules de phase B2 dispersés dans une matrice γ, directement après un traitement thermique à une température de l'ordre de 950-1000°C. Les travaux de Zhang et coll. [ZHADC00] mettent en évidence que la phase β/B2, présente sous forme de fines particules dans la microstructure d'un alliage Ti-46Al-2Cr-2Mo-0,25Si-0,3B, contribue à réduire la taille des grains lamellaires à l'état brut d'élaboration. Ces travaux soulignent également le fait que la phase B2 est particulièrement stable et qu'elle ne peut être dissoute lors d'un traitement thermique à haute température (en dessous ou au dessus du transus α). Cette stabilité serait attribuable aux faibles coefficients de diffusion chimique des éléments d'addition qui l'enrichissent, à savoir Cr et Mo. D'après ces auteurs, il semble que seule l'application d'une pression hydrostatique au cours de traitements de compactage isostatique à chaud (CIC), puisse limiter la formation de la phase B2 et réduire notablement sa fraction volumique observée à température ambiante.

Enfin, signalons que pour des teneurs en éléments d'addition plus importantes que celles relatées ci-dessus, notamment en Cr ou W, des composés supplémentaires peuvent être observés au sein des alliages de base TiAl. Ces composés correspondent généralement à des **phases de Laves** [SAU99, SHATS99].

III.4. Synthèse

Au cours de cette partie, nous avons voulu souligner la nécessité de se préoccuper de la distribution des éléments d'alliages mineurs et des interstitiels, compte tenu des hétérogénéités structurales et chimiques auxquelles ces espèces peuvent conduire au cours de la solidification et à la suite de traitements. En particulier, nous nous sommes attachés à mettre en évidence l'influence des éléments d'addition et des interstitiels sur la sélection de la phase primaire de solidification et sur la stabilité de nouvelles phases pouvant entrer en jeu lors des transformations subies à l'état solide, notamment la phase B2. Par ce point particulier que nous avons tenu à développer dans cette revue bibliographique, nous avons surtout cherché à démontrer la **nécessité d'approcher l'étude des microstructures des alliages de base TiAl les plus fréquemment rencontrés dans la littérature, en tant que matériaux dans lesquels plusieurs phases peuvent coéxister à l'état solide.**

L'optimisation de la microstructure d'un matériau a toujours pour finalité une réponse améliorée du point de vue des propriétés mécaniques. Aussi, pour appréhender plus précisément l'intérêt que présente, du point de vue du comportement mécanique, l'obtention d'un alliage de microstructure et/ou de composition spécifiques, nous nous intéressons au cours d'une quatrième partie à quelques unes des caractéristiques du comportement mécanique des alliages de base TiAl.

IV. Relations propriétés mécaniques/microstructures/composition dans les alliages de base TiAl

L'objet de cette dernière partie est de dresser un **bilan succinct des relations existant entre composition, additions ternaires ou plus complexes, microstructure et propriétés mécaniques dans les alliages de base TiAl**. Comme nous avons pu le souligner au cours de l'introduction, les alliages de base TiAl présentent un intérêt grandissant, pour les industries aéronautique et automobile principalement, du fait du panel de propriétés exceptionnelles qu'ils offrent dans une large gamme de températures. Nous pouvons rappeler, entre autres, une faible densité, un module élastique élevé, un coefficient d'expansion thermique relativement bas, une bonne résistance au fluage et à l'oxydation. Le facteur majeur qui a jusqu'à présent freiné leur application effective est, comme nous l'avons souligné, une ductilité insuffisante à température ambiante. Cette caractéristique est un inconvénient majeur si l'on considère que le dimensionnement de nouvelles pièces de moteurs aéronautiques est basé sur la ductilité du matériau envisagé. De ce fait, il est aisé de constater qu'une grande majorité d'études recensées dans la littérature ont été motivées, d'une part par la caractérisation du comportement mécanique en traction de ces alliages, d'autre part par le désir d'améliorer leurs performances sous ce type de sollicitations, en recherchant l'alliage ou le traitement conduisant à une ductilité optimale à température ambiante, à savoir la plus élevée possible mais n'affectant pas ou peu les propriétés à haute température. Kim et Dimiduk rapportent dans leurs premiers travaux [KIMD91] que l'allongement plastique en traction des alliages biphasés de base TiAl varie généralement entre 0,4 et 3,5 %. Comme le présentent les paragraphes suivants, ces niveaux de propriétés mécaniques dépendent avant tout de la microstructure, du rapport Ti/Al et des éléments d'addition.

IV.1. Influence de la microstructure et de la teneur en aluminium

Comme nous avons pu le souligner précédemment, le rapport Ti/Al (teneur en Al dans les alliages binaires) est le premier facteur conditionnant la microstructure des alliages de base TiAl. La Figure I.22 présente l'évolution de l'allongement à la rupture d'alliages binaires de base TiAl, en fonction de la teneur en Al et par conséquent de la microstructure correspondante. **Le meilleur compromis en terme de ductilité correspond à une microstructure duplexe**, et donc une gamme de compositions comprises généralement entre 45 et 51%at.Al. Cette gamme de compositions permet de maintenir une ductilité proche de 2 %, tout en conservant une résistance mécanique appréciable [HUAC95]. C'est la raison pour laquelle, parmi les nuances complexes développées, on cherche avant tout à garder un rapport Ti/Al proche de celui de l'alliage binaire Ti-48Al. Le fait que les alliages α_2-γ présentent une ductilité supérieure à celle des alliages monophasés peut être corrélé, d'après Kim [KIM89], à un effet de taille de grains ainsi qu'à la valeur du rapport (fraction volumique de grains lamellaires)/(fraction volumique de grains monophasés γ) ou rapport L/γ. **Une microstructure composée uniquement de larges grains lamellaires α_2-γ présente une ductilité relativement faible, alors que pour une taille de grains réduite et un rapport L/γ de l'ordre de 0,3 à 0,4, la ductilité est maximale**. Certains auteurs s'accordent à dire que la présence de la phase α_2 dans les alliages majoritairement γ contribue, en "piégeant" les éléments interstitiels et notamment O, à augmenter la ductilité de la phase γ et à réduire globalement la fragilité des alliages de base TiAl [MENHN96]. En outre, la **ductilité** des alliages dont la microstructure est duplexe peut encore être **améliorée grâce à un affinage des grains**, obtenu souvent par l'intermédiaire d'un **traitement thermomécanique**. La microstructure duplexe est, en revanche, **peu favorable à la ténacité et à la résistance au fluage**. Dans ce cas, une microstructure lamellaire est davantage préconisée. La **ténacité accrue et la tenue améliorée en fluage procurées par la structure lamellaire** semblent devoir être attribuées à l'effet renforçateur des lamelles α_2 (obstacles supplémentaires au mouvement des dislocations). En ce qui concerne les alliages binaires, la littérature s'accorde généralement sur le fait que le maximum de résistance à l'oxydation peut être obtenu pour la composition stœchiométrique TiAl. D'après Kim [KIM89], **la résistance à l'oxydation se trouve considérablement réduite lors de la**

réduction de la teneur nominale en Al ou lors de l'augmentation de la fraction volumique de phase α_2. Cette résistance à l'oxydation est fortement liée à l'affinité de O pour Ti et Al à haute température. La tendance à la formation en surface du composé Al_2O_3, souhaitée à haute température pour son action passivante, ne supplante celle à la formation de TiO_2 qu'au dessus de 900°C. Pour résumer les relations entre propriétés mécaniques et microstructures, Kim et Dimiduk [KIMD91] ont proposé le diagramme présenté sur la Figure I.23, lequel rappelle schématiquement l'évolution de la taille de grains, et de quelques propriétés mécaniques usuelles mesurées à température ambiante en fonction des microstructures caractéristiques des alliages de base TiAl.

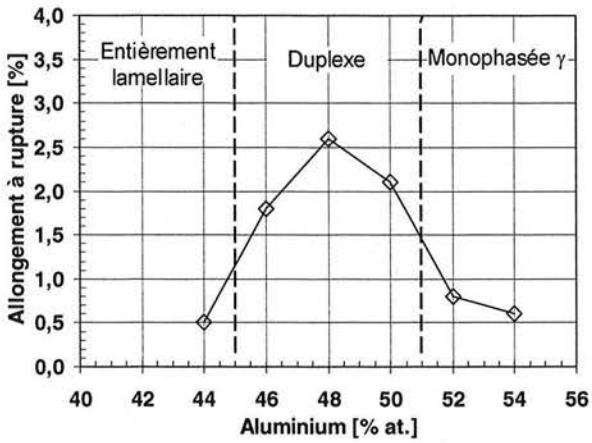


Figure I.22 : *Influence de la teneur en Al et de la microstructure sur la ductilité d'alliages binaires de base TiAl [HUAC95].*

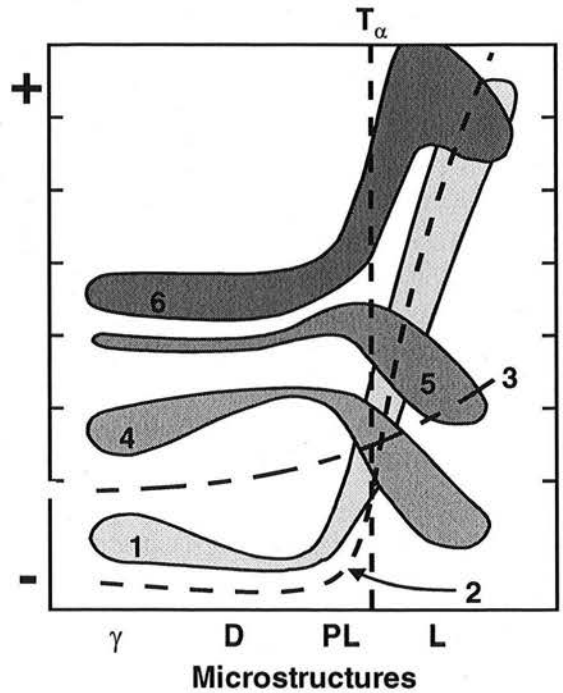


Figure I.23 : *Représentation schématique des relations entre microstructures (L : entièrement lamellaire ; PL : presque lamellaire ; D : duplexe ; γ : monophasée γ), taille de grains (1) et propriétés mécaniques à 20°C (2 : résistance au fluage ; 3 : résistance à l'impact ; 4 : allongement à rupture ; 5 : résistance à la traction ; 6 : ténacité) [KIMD91].*

IV.2. Influence des éléments d'addition et des éléments interstitiels

Les tendances décrites ci-dessus peuvent être fortement modifiées par les éléments d'addition et par les éléments interstitiels. Le Tableau I.2 récapitule, à partir du bilan établi par Huang [HUA93], les effets connus des principaux éléments d'addition et des interstitiels sur les caractéristiques et les propriétés mécaniques des alliages de base TiAl. Toutefois, comme le soulignent Kim et Dimiduk [KIMD91], il n'est pas aisé d'appréhender avec certitude le rôle spécifique de chaque élément, car les différentes additions peuvent être à l'origine, non seulement de modifications intrinsèques des propriétés, mais aussi de modifications des microstructures et donc des propriétés mécaniques qui en découlent.

IV.3. Influence de la phase B2

L'influence de la phase β/B2 sur les propriétés mécaniques des alliages de base TiAl est encore incertaine et plusieurs travaux recensés dans la littérature conduisent à des conclusions souvent contradictoires. Néanmoins, les tendances suivantes ont été constatées.

Eléments	Effets connus
Al	Influence la ductilité via la microstructure. Meilleure ductilité pour 46-50 % at. Al. Dans cette gamme de compositions, la ténacité diminue lorsque la teneur en Al augmente.
B	Additions > à 0,5 % at. réduisent la taille de grains Améliore la résistance, l'usinabilité ainsi que la coulabilité.
C	Améliore la résistance au fluage et à la fatigue mais réduit la ductilité.
Cr	Additions de 1-3 % at. augmentent la ductilité des alliages à structure duplexe. Additions > 2 % at. améliorent l'usinabilité et le comportement superplastique. Additions > 8 % at. augmentent fortement la résistance à l'oxydation.
Fe	Améliore la fluidité en coulée mais augmente la tendance à la fissuration à chaud.
Mn	Additions de 1-3 % at. augmentent la ductilité des alliages à structure duplexe.
Mo	Améliore la ductilité et la résistance des alliages à grains fins et la résistance à l'oxydation.
Ni	Améliore la fluidité en coulée.
Nb	Améliore considérablement la résistance à l'oxydation.
O	Réduit la ductilité.
P	Réduit la cinétique d'oxydation.
Si	Addition de 0,5-1 % at. améliore la résistance au fluage, à l'oxydation, augmente la fluidité en coulée mais réduit la tendance à la fissuration à chaud.
Ta	Améliore la résistance à l'oxydation et au fluage. Augmente la tendance à la fissuration à chaud.
V	Additions de 1-3 % at. augmentent la ductilité des alliages à structure duplexe. Réduit la résistance à l'oxydation.
W	Améliore considérablement la résistance à l'oxydation et au fluage.

Tableau I.2 : *Influence des éléments d'addition et des interstitiels sur les caractéristiques et propriétés mécaniques des alliages de base TiAl (d'après [HUA93]).*

D'une part, la présence de phase β/B2 laisse envisager un **gain de ductilité**, par analogie avec les alliages intermétalliques de base α_2 ou Ti_2-(Al,X) (où X = Nb, Mo, V, etc.), si l'on considère l'effet ductilisant bien connu de cette phase dans cette catégorie d'alliages intermétalliques [NAK96]. Nieh et coll. [NIEHW99] rapportent la possibilité d'observer, dès 800°C, un **comportement superplastique** dans un alliage Ti-47Al-2Cr-1Nb-1Ta élaboré par métallurgie des poudres et possédant une microstructure duplexe α_2-γ contenant des particules métastables de phase B2. Habel et coll. [HABYM99, HAB01] rapportent que, au cours de leurs travaux menés sur des alliages Ti-46Al-2Cr-2Nb, Ti-46Al-2Cr-2Nb-0,2B et Ti-47Al-2Cr-2Nb élaborés par métallurgie des poudres, une amélioration notable de ductilité a été obtenue suite à la réalisation de traitements thermiques conduisant à l'obtention de microstructures α_2-γ-B2. A contrario, d'après Muto et coll. [MUTYLJ01] et Huang et Hall [HUAH91], la présence de la phase β/B2 en faible quantité dans les alliages de base TiAl aurait plutôt des **conséquences néfastes sur la ductilité**, puisque les précipités présents dans la microstructure constitueraient des **sites d'amorçage de la rupture**. De même, par leurs travaux, Gil et coll. [GILMM01] démontrent que l'évolution de la microstructure lamellaire α_2-γ d'un alliage Ti-46,5Al-2W-0,5Si en une structure constituée de globules de phase B2 dispersés dans une matrice γ, s'accompagne d'une réduction importante de la résistance du matériau évaluée par microdureté.

Ott et Pollock [OTTP98] rapportent que la phase B2 stabilisée par l'addition de 1%at.Mo à l'alliage Ti-48Al-2Cr-2NB contribue à une nette **amélioration de la résistance au fluage** de l'alliage. Du et coll. [DUZZC00, DUZZC01] rapportent que la phase B2 ayant précipité dans un alliage Ti-46,5Al-2Cr-3Nb-0,2W lors d'essais de fluage conduits à 800°C sous 270 MPa, aurait pour effet de **réduire la mobilité des dislocations** et donc d'améliorer la résistance au fluage. Les précipités de phase B2 formés dans cet alliage se localisent de préférence au niveau des interfaces α_2/γ, en respectant dans ce cas les relations d'orientation, rapportées précédemment par Zheng et coll. [ZHEZT92] :

$$<1\bar{1}\bar{1}>_{B2} // <10\bar{1}>_{\gamma} // <11\bar{2}0>_{\alpha_2} \quad \text{et} \quad \{110\}_{B2} // \{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\alpha_2}$$

A l'opposé, Wang et Nieh [WANN00] démontrent au cours de leur travaux que la présence de la phase B2 dans un alliage Ti-46,5Al-2Cr-2Nb-0,8Mo-0,2W-0,2Si aurait plutôt tendance à réduire la résistance au fluage du matériau testé entre 700 et 815°C, sous 35 à 414 MPa. Dans leurs travaux, Sun et coll. [SUNCKL01] soulignent que les éléments Fe, Cr, V et Nb contribuent à augmenter la résistance à la traction et au fluage d'alliages ternaires Ti-48Al-xM (où x = 1 à 6%at. d'élément M, M = Fe, Cr, V ou Nb), grâce au renforcement associé à leur mise en solution solide dans la phase γ. Cependant, la proportion de ces éléments d'addition en solution solide dans la phase γ est considérablement réduite lorsqu'ils conduisent préférentiellement à la précipitation de la phase B2. Dans ce cas, la présence de la phase B2 contribue à une **détérioration de la résistance au fluage et à la traction à température ambiante** dans ces alliages.

V. Objet de l'étude

Nous avons pu mettre en évidence au cours des derniers paragraphes de cette revue bibliographique l'importance de la microstructure, des principaux éléments d'addition et des éléments interstitiels vis-à-vis des propriétés mécaniques des alliages de base TiAl. En outre, aborder ces différents points nous a permis d'appréhender indirectement le **caractère hétérogène du comportement mécanique** attendu de cette catégorie d'alliages. Le comportement mécanique étant intrinsèquement conditionné par la microstructure et par la chimie de l'alliage considéré, il apparaît que **l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des principaux alliages reportés dans la littérature résulte fortement des dispersions chimiques, et donc microstructurales,** susceptibles de les caractériser. Ces dispersions dépendant à leur tour fortement des conditions d'élaboration imposées, une appréciation plus précise de l'origine des hétérogénéités mécaniques dans les alliages de base TiAl, et en particulier dans l'alliage d'étude Ti-48Al-2Cr-2Nb, passe par une **étude approfondie des ségrégations chimiques issues de la solidification et des transformations à l'état solide se produisant lors de l'élaboration et des traitements post-élaboration**.

Dans cette étude, nous nous proposons donc d'aborder en premier lieu la **mise en place des ségrégations chimiques au cours de la solidification de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb**. Nous tenterons notamment de corréler les degrés de dispersion chimique déterminés lors des élaborations effectuées au laboratoire, aux hétérogénéités relevées dans des produits élaborés industriellement. En second lieu, nous nous attacherons à préciser les **équilibres entre phases à haute température**, propres à l'alliage d'étude, avant d'**étudier qualitativement et quantitativement l'influence des conditions de traitement thermique sur la genèse de microstructures à l'état solide**. Les mécanismes des principales transformations de phases intervenant dans l'alliage d'étude ont pu être traités à plusieurs reprises dans la littérature. Aussi, pour ne pas être redondant, nous nous appuierons largement sur ces travaux pour décrire et interpréter nos résultats. Au cours du dernier chapitre, nous aborderons la possibilité de relier l'ensemble des résultats concernant le processus de solidification du matériau étudié, à ceux concernant les modifications subies par celui-ci à l'état solide, dans le but d'approcher une **description complète des modifications structurales subies par l'alliage Ti-**

48Al-2Cr-2Nb, depuis son élaboration jusqu'aux traitements thermiques conduits en phase solide.

Nous avons pu souligner le fait que **la phase B2 est souvent rencontrée dans les alliages de base TiAl, enrichis notamment en Cr et Nb**, comme dans le cas de l'alliage que nous nous proposons d'étudier. Les mécanismes de formation de cette troisième phase sont encore loin d'être élucidés, de même que son influence sur les propriétés mécaniques d'un alliage particulier est encore méconnue. Ceci témoigne de l'actuelle **nécessité de caractériser ses conditions d'apparition** dans l'alliage d'étude, ce que nous tenterons également de préciser au cours de ce manuscrit. L'influence de la phase B2 sur les propriétés mécaniques pourra faire, ultérieurement, l'objet d'une caractérisation plus spécifique, dans le cas d'une dispersion manifeste des propriétés mécaniques de l'alliage étudié, constatée par ailleurs. Rappelons que les propriétés mécaniques de l'alliage étudié sont caractérisées au cours de travaux menés parallèlement à notre étude, dans le cadre du programme de recherche présenté en introduction. Pour cette raison, ces propriétés ne feront pas l'objet de travaux détaillés dans ce manuscrit. Seules quelques mesures de dureté effectuées dans le but d'obtenir une première appréciation qualitative de l'influence des différentes microstructures produites sur les propriétés mécaniques, seront présentées.

VI. Références bibliographiques

[ABENKN99] E. ABE, K. NINOBE, T. KUMAGAI, M. NAKAMURA, T. TSUJIMOTO, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3), Ed. M. Koiwa et coll., The Japan Institute of Metals, Tokyo, 57-60, **1999**

[AUSK95] C.M. AUSTIN, T.J. KELLY, Gamma Titanium Aluminides, TMS, Warrendale, 21-32, **1995**

[BIA94] Y.J. BI, J.S. ABELL, Scripta Metallurgica et Materialia, **31**, 751-756, **1994**

[BLA70] M.J. BLACKBURN, The Science, Technology and Application of Titanium, Ed. R.I. Jaffee et N.E. Promisel, Pergamon Press, Oxford, 633, **1970**

[BOYWC94] R. BOYER, G. WELSCH, E.W. COLLINGS, Materials Properties Handbook : Titanium Alloys, ASM International, 1009-1034, **1994**

[BRYS91] J.D. BRYANT, S.L. SEMIATIN, Scripta Metallurgica et Materialia, **25**, 449-453, **1991**

[CHE92] J.C. CHESNUTT, Superalloys 92, Proceedings of the 7th International Symposium on Superalloys, ASM International, 381-389, **1992**

[CHEHL96] J.C. CHESNUTT, J.A. HALL, H.A. LIPSITT, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 70-79, **1996**

[DEN94] A. DENQUIN, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **1994**

[DENN96-I] A. DENQUIN, S. NAKA, Acta Materialia, **44**, 343-352, **1996**

[DENN96-II] A. DENQUIN, S. NAKA, Acta Materialia, **44**, 353-365, **1996**

[DIMMK99] D.M. DIMIDUK, P.A. McQUAY, Y-W. KIM, Titanium '99 : Science and Technology, Proceedings of the 9th World Conference on Titanium, Ed. I.V. Gorynin et S.S. Ushkov, Saint-Petersbourg, 259-268, **1999**

[DUZZC00] X-W. DU, J. ZHU, X. ZHANG, Z.Y. CHENG, Y-W. KIM, Scripta Materialia, **43**, 597-602, **2000**

[DUZZC01] X-W. DU, J. ZHU, X. ZHANG, Z.Y. CHENG, Y-W. KIM, Intermetallics 9, 181-187, **2001**

[DRALPN01] S.L. DRAPER, B.A. LERCH, J.M. PEREIRA, M.V. NATHAL, C.M. AUSTIN, O. ERDMANN, Metallurgical and Materials Transactions A, **32A**, n°11, 2743-2758, **2001**

[FUC95] G.E. FUCHS, Materials Science and Engineering A, **192/193A**, 707-715, **1995**

[GILMM01] I. GIL, M.A. MUNOZ-MORRIS, D.G. MORRIS, Intermetallics 9, 373-385, **2001**

[GODDL96] B. GODFREY, A.L. DAWSON, M.H. LORETTO, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 489-496, **1996**

[GOUL96] P.I. GOUMA, M.H. LORETTO, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 550-557, **1996**

[GUL22] G.H. GULLIVER, Metallic Alloys, Ed. Griffin, Londres, **1922**

[HAB01] U. HABEL, Euromat 2001, Conference Proceedings, CD ROM, AIM, Milan, **2001**

[HABYM99] U. HABEL, C.F. YOLTON, J.H. MOLL, Gamma Titanium Aluminides 1999, Ed. Y-W. Kim et coll., TMS, Warrendale, 301-308, **1999**

[HAOYCL00] Y.L. HAO, R. YANG, Y.Y. CUI, D. LI, Intermetallics 8, 633-636, **2000**

[HASKM98] K. HASHIMOTO, N. KIMURA, Y. MIZUHARA, Intermetallics 6, 667-672, **1998**

[HUA93] S-C. HUANG, Structural Intermetallics, Ed. R. Darolia et coll., TMS, Warrendale, 299-307, **1993**

[HUAC95] S-C. HUANG, J.C. CHESNUTT, Intermetallics Compounds, Principles and Practice, Ed. J.H. Westbrook et R.L. Fleischer, Wiley, New York, **2**, 73-90, **1995**

[HUAH91] S-C. HUANG, E.L. HALL, Metallurgical Transactions A, **22A**, 2619-2627, **1991**

[JOHIY98] D.R. JOHNSON, H. INUI, M. YAMAGUCHI, Intermetallics 6, 647-652, **1998**

[JONK93] S.A. JONES, M.J. KAUFMAN, Acta Metallurgica et Materialia, **41**, 387-398, **1993**

[JUNKLO99] I-S. JUNG, M-C. KIM, J-H. LEE, M-H. OH, D-M. WEE, Intermetallics 7, 1247-1253, **1999**

[JUNPC99] J.Y. JUNG, J.K. PARK, C.H. CHUN, Intermetallics 7, 1033-1041, **1999**

[KAIFMO00] R. KAINUMA, Y. FUGITA, H. MITSUI, I. OHNUMA, K. ISHIDA, Intermetallics 8, 855-867, **2000**

[KAIOII00] R. KAINUMA, I. OHNUMA, K. ISHIKAWA, K. ISHIDA, , Intermetallics 8, 869-875, **2000**

[KATLC92] U.R. KATTNER, J-C. LIN, Y.A. CHANG, Metallurgical Transactions A, **23A**, 2081-2090, **1992**

[KIM89] Y-W. KIM, Jounal of Metals, **41**, 24-30, **1989**

[KIM94] Y-W. KIM, Jounal of Metals, **46**, 30-39, **1994**

[KIM95] Y-W. KIM, Jounal of Metals, **47**, 38-41, **1995**

[KIMD91] Y-W. KIM, D.M. DIMIDUK, Jounal of Metals, **43**, 40-47, **1991**

[KIMOLI98] M.C. KIM, M.H. OH, J.H. LEE, H. INUI, M. YAMAGUCHI, D.M. WEE, Materials Science and Engineering A, **239/240A**, 570-576, **1998**

[KUMAN98] T. KUMAGAI, E. ABE, M. NAKAMURA, Metallurgical and Materials Transactions A, **29A**, 19-26, **1998**

[KURF98] W. KURZ, D.J. FISHER, Fundamentals of Solidification, 4th Revised Edition, Trans Tech Publications, Zürich, 69, **1998**

[KURGT86] W. KURZ, B. GIOVANOLA, R. TRIVEDI, Acta Metallurgica, **34**, 823-830, **1986**

[LARLM97] D.J. LARSON, C.T. LIU, M.K. MILLER, Materials Science and Engineering A, **239/240A**, 220-228, **1997**

[LARM98] D.J. LARSON, M.K. MILLER, Materials Science and Engineering A, **250A**, 65-71, **1998**

[LAS01] A. LASALMONIE, Séminaire Alliages TiAl, Aspet, 16-17 janvier **2001**

[LEES97] B-J. LEE, N. SAUNDERS, Zeitschrift für Metallkunde, **88**, n°2, 152-161, **1997**

[LEF01] W. LEFEBVRE, Thèse de doctorat de l'Université de Rouen, **2001**

[LIP84] H.A. LIPSITT, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, MRS Symposium Proceedings, **39**, 351-364, MRS, Warrendale, **1984**

[MARR93] P.L. MARTIN, C.G. RHODES, Titanium '92 : Science and Technology, Symposium of the 7th World Conference on Titanium, TMS, Warrendale, 399-406, **1993**

[MARRM93] P.L. MARTIN, C.G. RHODES, P.A. McQUAY, Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, 177-186, **1993**

[MCCVLM89] C. McCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN, Acta Metallurgica, **37**, 1321-1336, **1989**

[MCCVLM91] C. McCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN, Acta Metallurgica et Materialia, **39**, 2745-2758, **1991**

[MCCVLM92] C. McCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN, Materials Science and Engineering A, **156A**, 153-166, **1992**

[MCQ01] P.A. McQUAY, Structural Intermetallics 2001, Ed. K.J. Hemker et coll., TMS, Warrendale, 83-90, **2001**

[MCQ98] P.A. McQUAY, Foundry Management and Technology, n°9, 58-67, **1998**

[MENFM96] E.S.K. MENON, A.G. FOX, R. MAHAPATRA, Journals of Materials Science Letters, **15**, 1231-1233, **1996**

[MENHN96] A. MENAND, A. HUGUET, A. NERAC-PARTAIX, Acta Materialia, **44**, 4729-4737, **1996**

[MENZN98] A. MENAND, H. ZAPOLSKY-TATARENKO, A. NERAC-PARTAIX, Materials Science and Engineering A, **250A**, 55-64, **1998**

[MUR86] J.L. MURRAY, Binary Alloy Phase Diagrams, **2**, ed. T.B. Massalski, ASM, 173-176, **1986**

[MURRDP97] K. MURALEEDHARAN, L.L. RISHEL, M. DEGRAEF, A.W. POLLOCK, G.T. GRAY III, Structural Intermetallics 1997, Ed. M.V. Nathal et coll., TMS, Warrendale, 215-224, **1997**

[MUTYLJ01] S. MUTO, T. YAMANAKA, H.N. LEE, D.R. JOHNSON, H. INUI, M. YAMAGUCHI, Advanced Engineering Materials, **3**, 391-394, **2001**

[NAK96] S. NAKA, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol.1, 333-339, **1996**

[NAKO99] K. NAKAI, Y. OHMORI, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3), Ed. M. Koiwa et coll., The Japan Institute of Metals, Tokyo, 153-156, **1999**

[NAKTSK97] S. NAKA, M. THOMAS, C. SANCHEZ, T. KHAN, Structural Intermetallics 1997, Ed. M.V. Nathal et coll., TMS, Warrendale, 313-322, **1997**

[NERM96] A. NERAC-PARTAIX, A. MENAND, Scipta Materialia, **35**, 199-203, **1996**

[NERME96] A. NERAC-PARTAIX, A. MENAND, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 121-128, **1996**

[NIEHW99] T.G. NIEH, L.M. HSIUNG, J. WADSWORTH, Intermetallics 7, 163-170, **1999**

[OHNFMI00] I. OHNUMA, Y. FUJITA, H. MITSUI, K. ISHIKAWA, R. KAINUMA, K. ISHIDA, Acta Materialia, **48**, 3113-3123, **2000**

[OKA93] H. OKAMOTO, Journal of Phase Equilibria, **14**, 120-121, **1993**

[ONOA96] H. ONODERA, T. ABE, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 80-87, **1996**

[OTTP98] E.A. OTT, T.M. POLLOCK, Matellurgical and Material Transactions A, **29A**, 965-978, **1998**

[PALI97] M. PALM, G. INDEN, Structutal Intermetallics 1997, Ed. M.V. Nathal et coll., TMS, Warrendale, 73-82, **1997**

[PER00] F. PERDRIX, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, **2000**

[PERTBC99] F. PERDRIX, M.F. TRICHET, J.L. BONNENTIEN, M. CORNET, J. BIGOT, Intermetallics 7, 1323-1328, **1999**

[QINSID00] G.W. QIN, G.D.W. SMITH, B.J. INKSON, R. DUNIN-BORKOWSKI, Intermetallics 8, 945-951, **2000**

[RAM00] R.V. RAMANUJAN, International Materials Reviews, **45**, n°6, 217-240, **2000**

[RAMB96] S.V. RAM, J.R. BARRETT, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 88-96, **1996**

[RAMV93] G. RAMANATH, V.K. VASUDEVAN, MRS Symposium Proceedings, vol.288, MRS, Warrendale, 223-228, **1993**

[SADSC01] F.A. SADI, C. SERVANT, G. CIZERON, Materials Science and Engineering A, **311A**, 185-199, **2001**

[SAU96] N. SAUNDERS, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 2167-2176, **1996**

[SAU99] N. SAUNDERS, Gamma Titanium Aluminides 1999, Ed. Y-W. Kim et coll., 183-188, **1999**

[SCH42] E. SCHEIL, Zeitschrift für Metallkunde, **34**, 70-72, **1942**

[SEMM92] S.L. SEMIATIN, P.A. McQUAY, Metallurgical Transactions A, **23A**, 149-161, **1992**

[SHATS99] G. SHAO, P. TSAKIROPOULOS, Intermetallics 7, 579-587, **1999**

[SHIPZZ92] J-D. SHI, Z. PU, Z. ZHONG, D. ZOU, Scripta Metallurgica et Materialia, **27**, 1331-1336, **1992**

[SUNCKL01] F-S. SUN, C-X. CAO, S-E. KIM, Y-T. LEE, M-G. YAN, Metallurgical and Materials Transactions A, **32A**, 1573-1589, **2001**

[TAKK98] M. TAKEYAMA, M. KIKUCHI, Intermetallics 6, 573-578, **1998**

[TAKKK96] M. TAKEYAMA, Y. KATO, M. KIKUCHI, Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 294-301, **1996**

[TAKOKM98] M. TAKEYAMA, Y. OHMURA, M. KIKUCHI, T. MATSUO, Intermetallics 6, 643-646, **1998**

[TETO99] T. TETSUI, S. ONO, Intermetallics, **7**, 689-697, **1999**

[TET01] T. TETSUI, Advanced Engineering Materials, **3**, 307-310, **2001**

[TETSKT02] T. TETSUI, K. SHINDO, S. KOBAYASHI, M. TAKEYAMA, Scripta Materialia, **47**, 399-403, **2002**

[VEEPNV98] D. VEERARAGHAVAN, U. PILCHOWSKI, B. NATARAJAN, V.K. VASUDEVAN, Acta Matarialia, **46**, 405-421, **1998**

[VEEV95] D. VEERARAGHAVAN, V.K. VASUDEVAN, Gamma Titanium Aluminides, Ed. Y-W. Kim et coll., TMS, Warrendale, 157-164, **1995**

[VEEWPV99] D. VEERARAGHAVAN, P. WANG, U. PILCHOWSKI, V.K. VASUDEVAN, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3), Ed. M. Koiwa et coll., The Japan Institute of Metals, Tokyo, 149-152, **1999**

[VEEWV99] D. VEERARAGHAVAN, P. WANG, V.K. VASUDEVAN, Acta Materialia, **47**, 3313-3330, **1999**

[WANKHV98] P. WANG, M. KUMAR, K.J. HEMKER, V.K. VASUDEVAN, Materials Letters, **35**, 283-289, **1998**

[WANKV00] P. WANG, M. KUMAR, V.K. VASUDEVAN, Philosophical Magazine A, **80**, 185-199, **2000**

[WANKVV98] P. WANG, M. KUMAR, D. VEERARAGHAVAN, V.K. VASUDEVAN, Acta Materialia, **46**, 13-90, **1998**

[WANN00] J.G. WANG, T.G. NIEH, Intermetallics 8, 737-748, **2000**

[WANV92] P. WANG, V.K. VASUDEVAN, Scripta Metallurgica et Materialia, **27**, 89-94, **1992**

[WANV93] P. WANG, V.K. VASUDEVAN, MRS Symposium Proceedings, vol.288, MRS, Warrendale, 229-236, **1993**

[YANHL99] R. YANG, Y.L. HAO, D. LI, Titanium '99 : Science and Technology, Proceedings of the 9th World Conference on Titanium, Ed. I.V. Gorynin et S.S. Ushkov, Saint-Petersbourg, 278-284, **1999**

[YUHCZ02] R. YU, L.L. HE, Z.Y. CHENG, J. ZHU, H.Q. YE, Intermetallics 10, 661-665, **2002**

[ZGH97] S. ZGHAL, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, **1997**

[ZGHNC97] S. ZGHAL, S. NAKA, A. COURET, Acta Materialia, **45**, 3005-3015, **1997**

[ZHACCK97] F. ZHANG, S.L. CHEN, Y.A. CHANG, U.R. KATTNER, Intermetallics 5, 471-482, **1997**

[ZHACE99] W.J. ZHANG, G.L. CHEN, E. EVANGELISTA, Metallurgical and Materials Transactions A, **30A**, 2591-2598, **1999**

[ZHADC00] D. ZHANG, G. DEHM, H. CLEMENS, Scripta Materialia, **42**, 1065-1070, **2000**

[ZHAFEC97] W.J. ZHANG, L. FRANCESCONI, E. EVANGELISTA, G.L. CHEN, Scripta Materialia, **37**, 627-633, **1997**

[ZHAGWS96] X.D. ZHANG, S. GODFREY, M. WEAVER, M. STRANGWOOD, P. THREADGILL, M.J. KAUFMAN, M.H. LORETTO, Acta Materialia, **44**, 3723-3734, **1996**

[ZHAHDC92] M.-X. ZHANG, K.-C. HSIEH, J. DEKOCK, Y.-A. CHANG, Scripta Metallurgica et Materialia, **27**, 1361-1366, **1992**

[ZHEZT92] Y. ZHENG, L. ZHAO, K. TANGRI, Scripta Metallurgica et Materialia, **26**, 219-224, **1992**

Chapitre II : MATERIAUX ETTECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Introduction

Comme annoncé au cours de l'introduction, la nuance choisie pour mener nos investigations est la nuance **Ti-48Al-2Cr-2Nb**. Cette nuance correspond aux spécifications ayant fait l'objet du brevet déposé par S-C. Huang pour **GENERAL ELECTRIC** en 1989 [HUA89]. Cette nuance a été choisie par nos partenaires industriels pour deux raisons majeures. D'une part, elle présente un **très bon compromis en termes de ductilité à température ambiante et de résistance mécanique et à l'oxydation à haute température**. D'autre part, au moment du lancement du programme de recherche ayant fédéré notre étude, parmi les nombreuses nuances émergentes dans la littérature, celle-ci figurait parmi les plus étudiées et, de fait, parmi les plus avancées en termes de développement et les plus prometteuses en terme d'application dans le secteur aéronautique.

Au cours de ce second chapitre, nous passons en revue dans un premier temps les différentes **techniques expérimentales** mises en œuvre pour mener à bien l'élaboration, les traitements thermiques et la caractérisation d'échantillons à base d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Nous abordons également la procédure suivie lors de la mise en œuvre de calculs d'équilibres thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel *Thermo-Calc*© développé par THERMO-CALC AB (Foundation of Computational Thermodynamics, Stockholm, Suède). Dans un second temps, nous présentons les **matériaux étudiés** au cours de ce travail, notamment les nuances élaborées par fonderie et par métallurgie des poudres transmises par nos partenaires industriels, SNECMA MOTEURS et TURBOMECA.

II. Techniques expérimentales

II.1. Elaboration et traitements thermiques

II.1.1. Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD)

L'intérêt de réaliser des essais de Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD) sur l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb réside dans l'obtention d'états bruts d'élaboration dont il est possible de caractériser les dispersions chimiques et structurales en cours de développement pendant le processus de solidification. Un de nos principaux objectifs est de pouvoir préciser le **comportement des divers éléments d'alliage au cours de la solidification** (coefficients de partage entre phases solide et liquide) afin d'en cerner l'influence sur la nature et sur la cinétique des transformations de phases à l'état solide et d'expliquer la formation de certains composés. Par ailleurs, la réalisation de ces essais doit également nous permettre de préciser l'**influence de certains paramètres opératoires sur la mise en place des structures lors de la solidification** (gradient thermique, vitesses de solidification et de refroidissement, surchauffe).

II.1.1.1. Principe et protocole expérimental

Dans son principe, la technique de TSD permet d'étudier l'**influence du gradient thermique et de la vitesse de solidification sur les microstructures de solidification et les ségrégations chimiques**. Une des caractéristiques du système utilisé à cet effet est qu'il offre la possibilité de fixer le gradient et la vitesse de manière indépendante pendant l'essai. Le système utilise un four de type Bridgman, c'est à dire à gradient thermique vertical. Comme le représente schématiquement la Figure II.1, après avoir porté localement l'échantillon à une température supérieure à sa température de fusion (métaux purs) ou de liquidus (alliages métalliques), celui-ci est déplacé, à vitesse constante, dans un gradient thermique vertical. L'interface solide/liquide se déplace dans l'échantillon, assurant une solidification unidirectionnelle du matériau étudié. L'avantage du dispositif est qu'il offre à l'expérimentateur la possibilité d'interrompre le processus de solidification et de traitement à haute température par une trempe rapide à la fois des parties solidifiées et non solidifiées (zone pâteuse et bain liquide) de l'échantillon.

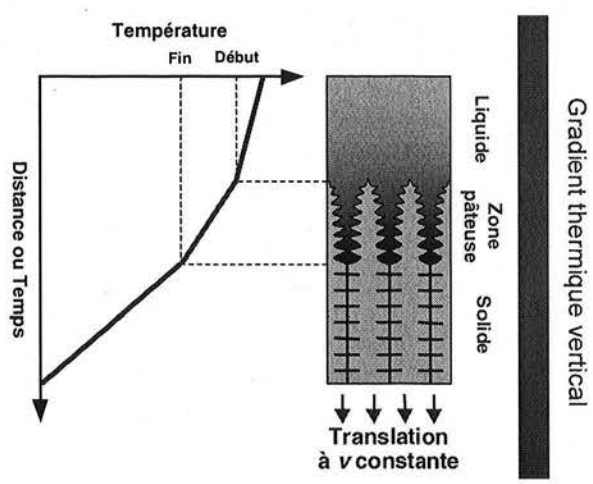


Figure II.1 : *Représentation schématique du processus de solidification dirigée mis en œuvre au cours des essais de TSD.*

La représentation schématique du dispositif expérimental développé et utilisé au laboratoire est présentée sur la Figure II.2. Le dispositif comporte quatre éléments principaux : un élément chauffant, un porte échantillon instrumenté, un système de translation et un dispositif de refroidissement.

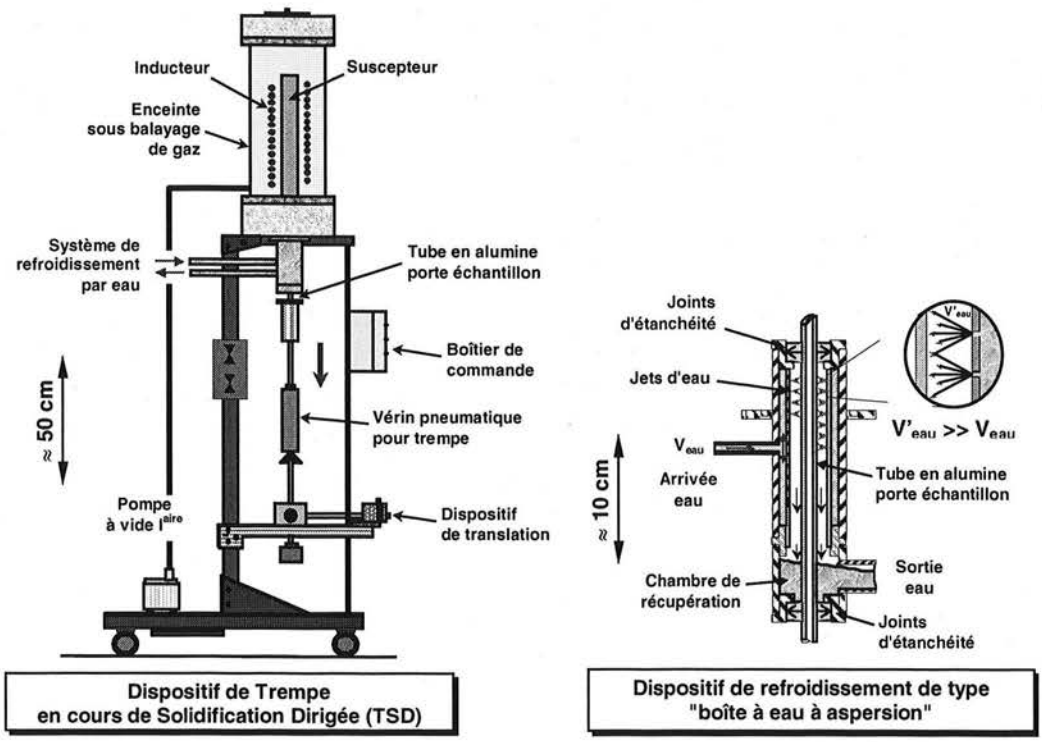


Figure II.2 : *Représentation schématique du dispositif de Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD) utilisé au LSG2M.*

L'élément chauffant est composé d'un **inducteur** alimenté par un générateur hautes fréquences d'une puissance maximale de 25 kW et disposé autour d'un **suscepteur en graphite** assurant le chauffage de l'échantillon par rayonnement. Le suscepteur joue le rôle supplémentaire d'isolant vis-à-vis du champ électromagnétique généré par l'inducteur et permet ainsi d'éviter le brassage du métal fondu (garantie d'une croissance unidirectionnelle non perturbée). La régulation de la température du four est assurée par l'intermédiaire d'un thermocouple de type S (Pt-10%Rh/Pt) placé dans le suscepteur en graphite. Le contrôle de la puissance de chauffage est effectué manuellement en faisant varier la puissance du générateur alimentant l'inducteur. Lors des essais, le protocole suivi a permis d'assurer des **vitesses de chauffage de l'ordre de 30°C/min**. Le gradient thermique imposé au niveau du front de solidification pendant l'essai dépend de la surchauffe imposée au bain de métal liquide au niveau du point chaud de l'inducteur et également de la position de celui-ci par rapport au dispositif de refroidissement. Dans la configuration utilisée pour l'étude, l'ordre de grandeur du **gradient thermique** mesuré entre le point le plus chaud et la zone refroidie de l'installation est **d'environ 40°C/cm**.

Les échantillons utilisés lors d'essais de TSD (barreaux cylindriques de diamètre 5 mm et de longueur maximale 200 mm) sont rainurés à leur base sur une longueur de 80 mm environ (largeur environ 2 mm). Dans le cas des essais réalisés sur l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, l'usinage de la rainure est effectué par **électroérosion**. Un thermocouple de type B (Pt-30%Rh/Pt-6%Rh), destiné à la mesure de la température de l'échantillon pendant l'essai, est placé à l'intérieur d'une gaine fermée en alumine. L'ensemble est disposé dans la rainure de l'échantillon. La soudure chaude du thermocouple est mise en contact avec l'extrémité de la gaine d'alumine, laquelle est également en contact avec le matériau étudié. L'échantillon ainsi instrumenté est positionné dans un tube en alumine pure à 99,99 %, bloqué par une cale en acier. Le **tube en alumine fait office de creuset** pour la partie de l'échantillon portée à l'état liquide.

Le tube en alumine, d'une longueur de 800 mm environ, est raccordé à un vérin pneumatique, lui-même relié à un **dispositif de translation**, composé d'un moteur de précision et de deux galets. Ces derniers entraînent, par l'intermédiaire d'une tige de liaison, l'échantillon du point chaud de l'inducteur vers le dispositif de refroidissement. Les deux galets peuvent être changés afin de fixer des vitesses

d'extraction différentes et donc de faire varier la vitesse de solidification (vitesse de déplacement des isothermes horizontales le long de l'échantillon). En pratique, la **gamme de vitesses d'extraction pouvant être imposées est comprise entre 1 et 400 µm/s**. Avant le début de l'extraction, l'échantillon est maintenu à sa température maximale de surchauffe durant 5 à 10 minutes, afin de stabiliser globalement la thermique du dispositif.

Le vérin pneumatique est actionné au moment de la **trempe**, après une longueur d'extraction souhaitée, et assure le passage instantané de la zone de l'échantillon en cours de solidification, directement dans la zone refroidie du système. Le dispositif de refroidissement schématisé également sur la Figure II.1, fonctionne en permanence pendant l'essai et permet de fixer les conditions thermiques du système pendant le processus de solidification dirigée (gradient thermique imposé). Le dispositif consiste en une boîte à eau munie de buses d'aspersion, lesquelles permettent de refroidir par eau le tube en alumine circulant au centre du dispositif. Au cours de la trempe, la **vitesse de refroidissement** de l'échantillon imposée par les jets d'eau est **supérieure à 100°C/s**. Le dispositif de chauffage et le porte échantillon sont isolés du système de refroidissement grâce à une enceinte dans laquelle un **balayage de gaz neutre** est effectué **après purge**, pour protéger l'échantillon lorsqu'il est porté à haute température et à l'état liquide. Dans le cas présent, **les élaborations ont été effectuées sous balayage d'argon**.

II.1.1.2. Exploitation des enregistrements thermiques

La température de l'échantillon mesurée par le thermocouple de type B est enregistrée sur disquette et sur papier au moyen d'un enregistreur graphique multivoies, ce qui permet de suivre l'établissement du thermogramme $T = f(t)$ pendant l'essai. La Figure II.3 présente l'exemple d'un thermogramme obtenu lors d'un essai de TSD, que l'on peut convertir, connaissant la vitesse d'extraction, en courbe représentant la température mesurée au niveau de la soudure chaude du thermocouple échantillon en fonction de la distance d parcourue par l'échantillon lors de son extraction. Sur la courbe de refroidissement représentée sur la Figure II.3, la singularité pouvant être observée aux environs de 1440°C pourrait correspondre à la fin de la solidification comme nous le verrons au cours du prochain chapitre.

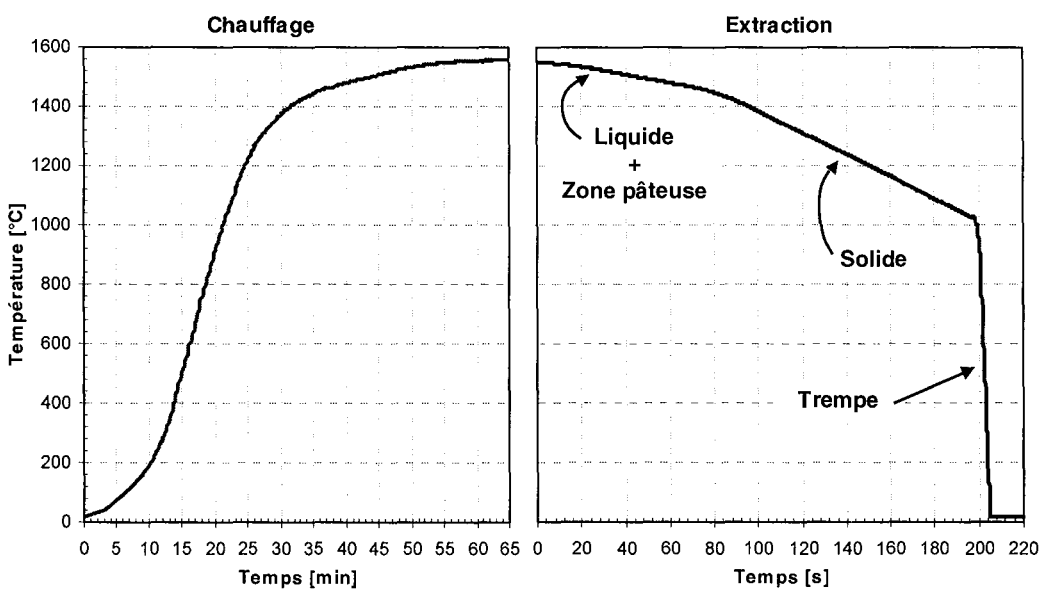


Figure II.3 : *Exemple de thermogramme de TSD obtenu lors d'un essai réalisé avec une vitesse d'extraction de 25 mm/min.*

Sur une coupe longitudinale d'un barreau solidifié unidirectionnellement et trempé, le front de solidification et les différentes zones de l'échantillon sont repérés par rapport à la position du thermocouple échantillon, par la distance d. A partir du thermogramme $T = f(d)$, il est possible de

déterminer la température du front de solidification. Le gradient thermique intervenant dans les applications numériques s'appliquant à ce type de conditions de solidification est le gradient dans le liquide au niveau de l'extrémité de la zone pâteuse (pointes de dendrites). Ce gradient correspond à la pente locale de la courbe $T = f(d)$, à la distance d correspondant au front. Grâce à cette instrumentation, l'histoire thermique des échantillons élaborés est connue dans sa quasi-totalité. Les paramètres auxquels nous pouvons avoir accès sont :

- la vitesse d'extraction, v, assimilée à la vitesse d'avancée des isothermes donc à la vitesse d'avancée de la zone pâteuse ;
- la longueur d'échantillon extraite pendant l'essai, $L_{ext.}$;
- la vitesse moyenne de chauffage, $(dT/dt)_{chauff.}$;
- la température maximale atteinte pendant la fusion, T_{max} ;
- la durée du palier passé par l'échantillon à T_{max}, t_{palier} ;
- la vitesse moyenne de refroidissement pendant l'extraction, $(dT/dt)_{refr.}$;
- le gradient thermique moyen G_T déterminé par la relation $G_T=(dT/dt)_{refr.}/v$;
- le gradient thermique G_L mesuré au niveau du front de solidification ;
- la température mesurée par le thermocouple juste avant la trempe, T_{trempe} ;
- la vitesse de refroidissement enregistrée pendant la trempe, $(dT/dt)_{trempe}$.

II.1.2. Traitements thermiques

Au cours de cette étude, différents traitements thermiques ont été conduits à haute température sur des échantillons massifs, dans le but de caractériser les équilibres et les transformations de phases à l'état solide ainsi que l'influence des paramètres de traitement sur la formation des microstructures. Nous distinguons ici les traitements ayant nécessité la mise en œuvre d'une technique de suivi des transformations, de ceux pour lesquels cela n'a pas été nécessaire.

II.1.2.1. Traitements sans suivi des transformations de phases

Une campagne de traitements thermiques consistant en des **maintiens isothermes à différentes températures et de différentes durées**, **suivis de refroidissements rapides par trempe à l'eau**, nous a permis d'évaluer les fractions de phases d'équilibre dans une gamme de températures comprises **entre 1000 et 1400°C** et également d'appréhender les mécanismes et les cinétiques de transformation mis en jeu à ces températures. Pour les maintiens longs aux températures n'excédant pas 1200°C, les traitements ont été réalisés dans un four de trempe horizontal pouvant travailler sous un vide de l'ordre de 10^{-2} Pa. Dans ce cas, les échantillons ont été emballés dans un feuillet de tantale d'une épaisseur de 25 µm et une vitesse de chauffage d'environ 25°C/min a été utilisée. Pour les maintiens de courte durée et tous ceux réalisés à des températures supérieures à 1200°C, les traitements ont été réalisés dans un four vertical prévu pour les hautes températures mais ne permettant pas de travailler sous vide secondaire. Afin d'éviter une oxydation excessive de l'alliage, les échantillons emballés dans du tantale ont été traités à l'intérieur d'ampoules en quartz scellées sous un vide de l'ordre de 5.10^{-2} Pa. L'emballage des échantillons dans un feuillard de tantale a ici pour rôle majeur d'éviter le contact de l'alliage porté à haute température avec le quartz des ampoules. Les échantillons ont été portés jusqu'à la température de maintien à raison d'une **vitesse de l'ordre de 5°C/min**. Une vitesse de chauffage lente a été retenue dans tous les cas afin d'éviter lors du chauffage la formation de la phase α sous forme de lamelles, comme cela a été relaté, entre autres, par Ott et Pollock [OTTP98, OTTP99] au sujet des modifications microstructurales subies par l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb lors de traitements thermiques dans le domaine $(\alpha+\gamma)$ mettant en œuvre des montées en température rapides. Au cours des traitements, la température des échantillons a pu être suivie à l'aide de thermocouples placés à proximité de l'échantillon ou de l'ampoule de traitement. Les refroidissements rapides ont été assurés par une trempe à l'eau à 20°C. De telles conditions de refroidissement sont supposées garantir le "gel" de la microstructure, donc la **préservation des fractions volumiques et de la composition chimique des**

phases présentes à la température de maintien isotherme. Il est à noter que, au cours de cette trempe, la phase α désordonnée de haute température est supposée se transformer intégralement en phase α_2 ordonnée (proportion de phase conservée).

II.1.2.2. Traitements avec suivi des transformations de phases

Une seconde campagne de traitements thermiques a été réalisée afin d'étudier l'**influence des conditions de traitement thermique** (température et durée du maintien isotherme, vitesse de refroidissement) **sur les microstructures formées**. Le caractère original de cette campagne réside dans le **suivi dilatométrique** qui a été mis en œuvre dans le but d'analyser plus précisément les transformations de phases subies par le matériau lors de chaque traitement. Ces traitements ont été conduits sur des dilatomètres horizontaux, de marques NETZCH (DIL402C) et ADAMEL (DI24), dont la configuration est sensiblement identique. La Figure II.4 présente une vue schématique de la cellule de traitement et de mesure de l'expansion linéaire des éprouvettes.

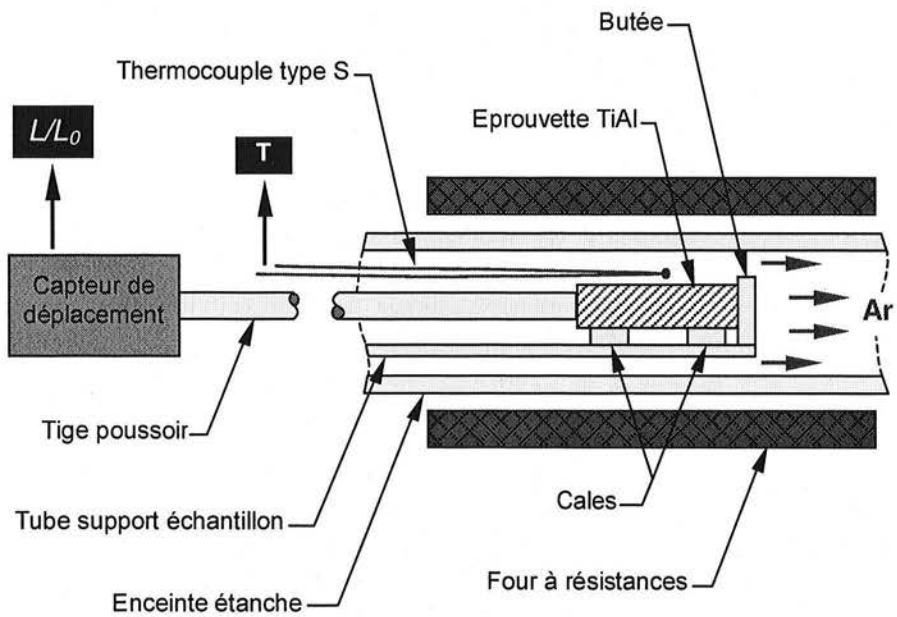


Figure II.4 : *Représentation schématique du dispositif de traitement thermique avec suivi dilatométrique (cellule de mesure des dilatomètres NETZSCH DIL402C et ADAMEL DI24).*

Les dilatomètres en question utilisent des fours à résistances. Les pièces constituant le support échantillon, la butée et la tige poussoir sont en alumine. Le thermocouple utilisé pour mesurer la température de l'échantillon et piloter la régulation du four est placé au plus près de la surface des échantillons, de manière à minimiser l'imprécision sur la mesure de la température. Rappelons que le contact direct entre un thermocouple à base de Pt et un échantillon d'alliage de base TiAl est strictement prohibé pour l'exploration de températures supérieures à 1100°C en raison de la formation d'un eutectique essentiellement à base de Pt et d'Al. La formation de cet eutectique rend donc particulièrement délicate la mesure de la température des échantillons dans la gamme nous intéressant pour notre étude. Dans le cas des traitements effectués sur le dilatomètre NETZSCH, le signal du thermocouple placé à proximité des échantillons est utilisé pour évaluer la température des éprouvettes. L'erreur sur la température mesurée ici sans contact direct et due aux gradients thermiques locaux à l'intérieur de l'enceinte de traitement, a été étalonnée par rapport à des mesures effectuées dans un dispositif d'analyse thermique différentielle. A partir de cet étalonnage, l'ensemble des mesures de température effectuées sur cet appareil a été corrigé d'une valeur prenant en compte la différence entre la valeur du transus α mesurée par ATD et celle mesurée sur le dilatomètre NETZSCH, dans des conditions de chauffage identiques. Dans le cas des traitements effectués sur le dilatomètre ADAMEL, un thermocouple de type S supplémentaire a pu être utilisé pour instrumenter directement les

éprouvettes. De manière analogue aux traitements effectués par Ramanath et Vasudevan [RAMV93], ce thermocouple est soudé par point sur une pastille de tantale d'une épaisseur de 25 µm, préalablement soudée par point sur la surface des échantillons. De cette manière, l'erreur commise sur la mesure de la température de l'échantillon est pratiquement négligeable. De plus, l'accord entre les valeurs de transus α mesurées suite aux essais conduits sur les deux dilatomètres, a permis de vérifier la justesse de la correction appliquée sur la température mesurée lors des traitements effectués sur le dilatomètre NETZSCH.

Avant essai et avant tout préchauffage, l'enceinte de traitement est mise sous vide primaire pendant 5 à 10 min, puis placée sous balayage d'argon, afin d'éliminer au mieux les traces d'oxygène dans l'environnement des échantillons pendant la durée des traitements thermiques. Le logiciel permettant d'enregistrer les variations de longueur de l'échantillon avec la température au cours des traitements permet de corriger les mesures par rapport au matériau constituant le support échantillon. La réalisation préalable d'un essai d'étalonnage, dans les conditions exactes du traitement envisagé, sur une éprouvette d'alumine, permet ensuite de s'affranchir complètement de la dilatation du support échantillon qui se superpose à celle de l'échantillon pendant le traitement.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Analyses thermique et calorimétrique différentielles

Des analyses thermiques et calorimétriques différentielles (ATD et ACD) ont été réalisées sur des appareillages de marque SETARAM (ATD SETSYS 1600 et DSC 111), afin de déterminer les températures caractéristiques des transformations pouvant être subies par les matériaux étudiés, sous diverses conditions de chauffage et de refroidissement. Rappelons que la principale différence entre ces deux techniques, dont le principe de mesure est similaire pour les appareils SETARAM, réside dans le fait que, dans le cas de l'ATD, l'enthalpie de la transformation subie par l'échantillon est quantifiée par l'écart de température mesuré entre celui-ci et le matériau de référence, alors que dans le cas de l'ACD, l'enthalpie de transformation est traduite par la différence de puissance de chauffage ou de régulation thermique à apporter à la cellule contenant l'échantillon pour équilibrer sa température avec celle de la cellule contenant le matériau de référence. Dans tous les cas, les traitements à haute température des lots de matière étudiés ont été réalisés sous balayage d'argon, afin de limiter l'oxydation des matériaux. L'alumine pure à 99,99 % a été utilisée comme matériau de référence dans les deux configurations ATD et ACD. Les creusets utilisés sont également à base d'alumine pure à 99,99 %. Lors de chaque essai, une masse minimale d'alliage de l'ordre de 200 mg a été analysée afin de garantir l'obtention d'un signal d'amplitude suffisante pour l'exploitation.

Le dépouillement des thermogrammes obtenus à la suite des essais d'ATD et d'ACD a été effectué en s'inspirant des méthodes décrites dans la littérature par différents auteurs [ROLB72, BRO88, HAI95]. Il est important de souligner le caractère délicat de l'interprétation des thermogrammes, compte tenu des procédures souvent contradictoires relevées dans la littérature pour déterminer les points particuliers d'un pic exothermique ou endothermique. En considérant que la chaleur dégagée ou absorbée par unité de temps - ou de température, compte tenu de la cinétique de chauffage ou de refroidissement qui est pratiquement constante - par la transformation est proportionnelle à l'avancement de celle-ci, il découle que l'intervalle de température bornant le pic exothermique ou endothermique étudié coïncide avec l'intervalle de transformation. Comme illustré sur la Figure II.5, les températures de début et de fin de transformation correspondent donc aux points de décrochement et de raccordement entre la courbe enregistrée pendant l'essai et une ligne de base, obtenue théoriquement en l'absence de toute transformation. Cette ligne de base est définie arbitrairement et est volontairement curviligne, afin de tenir compte de manière réaliste de la variation de chaleur spécifique du matériau lors de la transformation. Suivant cette méthode d'exploitation des pics exothermiques et endothermiques obtenus sur un thermogramme ATD ou ACD, nous pouvons

également considérer que le sommet du pic en question correspond à la température pour laquelle la cinétique de transformation est maximale. En suivant cette méthode d'exploitation des thermogrammes, nous admettons que l'inertie thermique et la constante de temps de la cellule de mesure sont négligeables par rapport à la cinétique des transformations étudiées. Par ailleurs, il est bon de remarquer que le meilleur accord entre résultat obtenu par dilatométrie et par analyse thermique a été obtenu de cette manière.

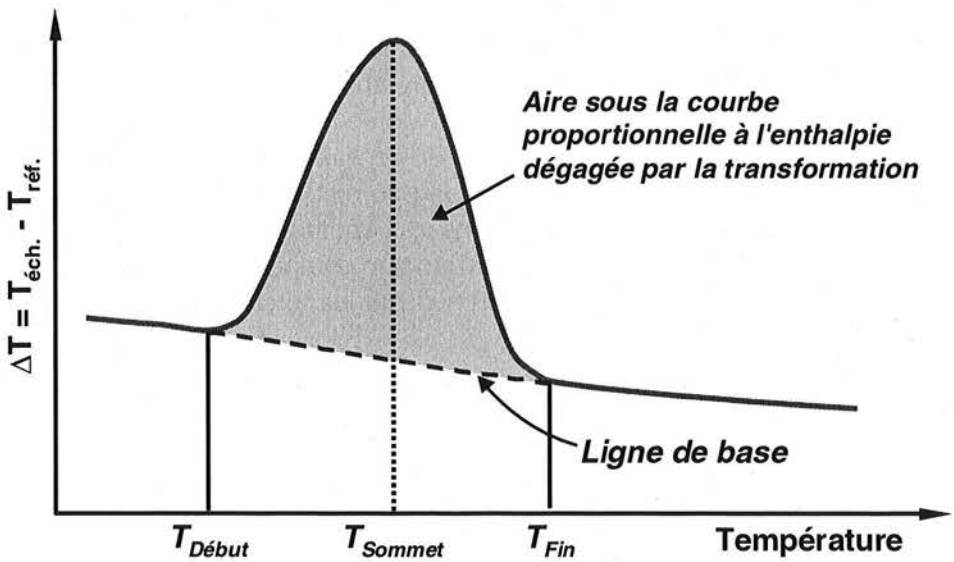


Figure II.5 : *Représentation schématique du signal (pic) enregistré par ATD lors d'une transformation à caractère exothermique.*

II.2.2. Analyses structurales

Nous détaillons ici les procédures expérimentales suivies lors des examens métallographiques réalisés en microscopies optique (MO) et électronique à balayage (MEB), ainsi que lors des analyses par diffraction des rayons X (DRX) et diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). En premier lieu, nous rappelons les principales méthodes de préparation des échantillons destinés aux diverses techniques. La méthode suivie lors de la quantification des paramètres microstructuraux par analyse d'images est également explicitée.

II.2.2.1. Préparations métallographiques

Les éprouvettes destinées aux examens métallographiques et aux analyses cristallographiques et chimiques ont été extraites des échantillons bruts d'élaboration ou traités thermiquement par découpe à la micro-tronçonneuse. Les surfaces destinées aux analyses ont été préparées par polissage mécanique sur papier abrasif SiC jusqu'à la granulométrie 4000 (taille de grain : 5 µm). Les analyses par diffraction des rayons X ne nécessitant pas de surfaces polies avec précision, les échantillons examinés ont été polis sur papier abrasif jusqu'à la granulométrie 1200, de manière à bénéficier d'une surface suffisamment plane et nettoyée au mieux de toute couche d'oxyde susceptible de fausser les analyses. Dans le cas des éprouvettes destinées aux observations au microscope électronique à balayage et aux analyses chimiques, le polissage de finition de la surface des échantillons a été réalisé sur feutre à l'aide de la suspension *OP-S* de STRUERS (silice colloïdale, taille de grain : 0,25 µm).

Dans le cas des éprouvettes destinées à l'examen au microscope optique sous lumière polarisée et aux analyses EBSD, le polissage de finition a été effectué par voie électrolytique. Cette préparation permet d'obtenir des surfaces non écrouies, dont il est possible d'examiner le contraste cristallographique associé aux différentes phases du matériau sous lumière polarisée au microscope optique. En outre, pour les analyses EBSD, cette méthode de préparation garantit l'obtention de

diagrammes de Kikuchi de bonne qualité et dont l'indexation est largement facilitée. L'**électrolyte** utilisé est constitué, en proportions volumiques, de **60 % de méthanol**, **35 % de 2-butoxyéthanol** (éther monobutylique de l'éthylèneglycol) et de **5 % d'acide perchlorique** (pureté : 60 %). Les éprouvettes constituant l'anode de la cellule électrolytique utilisée au laboratoire, ont été polies à une température d'environ **-50°C**, sous une tension de **25 V** (intensité mesurée de l'ordre de 80 à 120 mA suivant la taille de l'éprouvette) pendant **5 à 10 minutes**. Le maintien de l'électrolyte à la température indiquée ci-dessus est assuré par des additions d'azote liquide. La cellule électrolytique repose également dans un bain réfrigérant à base de méthanol et d'éthanol (proportions 1:1), maintenu à basse température grâce à des additions d'azote liquide.

Des observations à faible grossissement réalisées au microscope optique ont nécessité le recours à une attaque chimique des surfaces polies, afin de révéler les microstructures. Dans ce cas, le **réactif d'attaque** utilisé est constitué, en proportions volumiques, de **67 % d'eau distillée**, **23 % de peroxyde d'hydrogène H_2O_2**, **7 % d'acide fluorhydrique HF** (pureté : 40 %) et **3 % d'acide nitrique HNO_3** (pureté : 53 %). Cette solution constitue une forme modifiée du réactif de Kroll [MURRGC97]. Le recours à ce réactif d'attaque chimique est préconisé pour l'observation d'échantillons possédant une structure majoritairement lamellaire. Il agit de sorte que la phase γ est attaquée plus rapidement que la phase α_2 dans les échantillons biphasés. Toutefois, il est important de signaler que l'attaque de la phase γ se manifeste sous la forme de micro-veinules, dont l'orientation semble en rapport avec la structure cristallographique des grains ou des lamelles γ attaqués. Comme illustré sur la Figure II.6, lorsque l'attaque chimique n'est pas homogène, des grains monophasés γ attaqués par le réactif de Kroll peuvent facilement être confondus avec des grains lamellaires, ce qui peut conduire à des interprétations erronées.

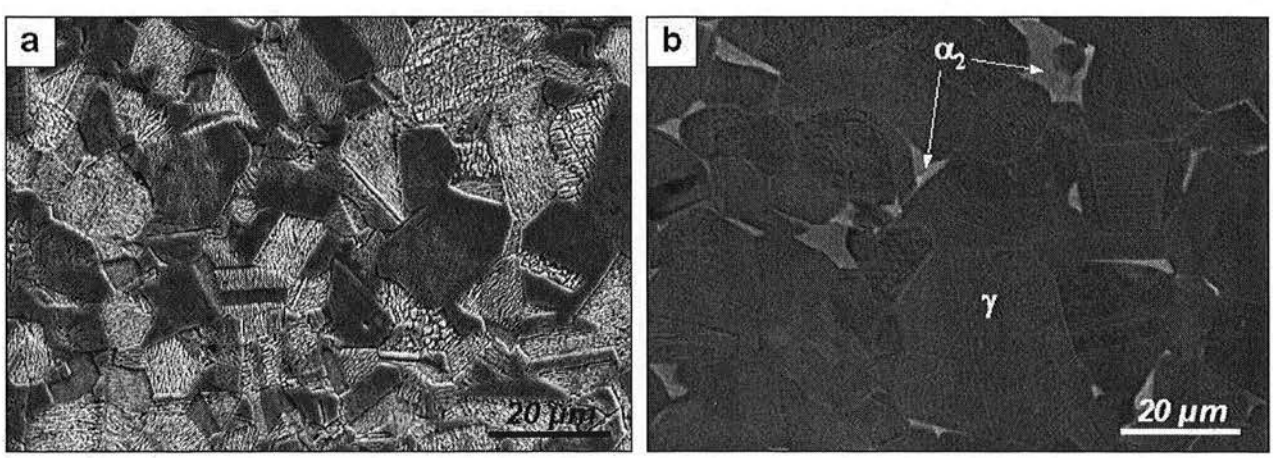


Figure II.6 : *Micrographies MEB d'un échantillon d'alliage de base TiAl à structure presque monophasée γ (a) attaqué au réactif de Kroll modifié (imagerie d'électrons secondaires) et (b) poli et non attaqué chimiquement (imagerie d'électrons rétrodiffusés).*

II.2.2.2. Microscopies optique et électronique

L'examen métallographique des échantillons en MO a été effectué sur un microscope REICHERT-JUNG POLYVAR MET muni d'une acquisition numérique. Les observations ont été réalisées, suivant la nature de la préparation, sous lumière normale sur des surfaces d'échantillons attaquées chimiquement ou sous lumière polarisée sur des surfaces non attaquées chimiquement et polies électrolytiquement.

L'examen métallographique des échantillons en MEB a été réalisé sur un microscope PHILIPS FEG XL30S muni d'un canon à effet de champ. Pour la plupart, les observations ont été effectuées sur des surfaces d'échantillons polies et non attaquées chimiquement, en imagerie d'électrons rétrodiffusés (BSE), sous des tensions de 15 à 25 kV, avec une taille de spot de l'ordre de 8-16 nm (spot 3 ou 4) et

avec une distance de travail de l'ordre de 5 mm. Les micrographies ont été saisies sous forme numérique.

II.2.2.3. Analyses cristallographiques : DRX et EBSD

Plusieurs échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) dans le but, d'une part, de confirmer la nature et la quantité des phases principales, α_2 et γ, et d'autre part, d'identifier des phases ou des composés minoritaires éventuels. Les analyses DRX ont été réalisées en mode $\theta/2\theta$ sur un diffractomètre SIEMENS KRISTALLOFLEX 760 muni d'un goniomètre D500, d'un monochromateur avant pour sélectionner la longueur d'onde de travail K_{α_1} d'une anticathode à base de Co ($\lambda(K_{\alpha_1})$ = 0,178897 nm), d'un collimateur avant avec fentes de 1°, d'un porte-échantillon trois points vertical et d'un détecteur à localisation linéaire. Les analyses ont été effectuées avec une tension de 37 kV et un courant de 20 mA, soit une puissance de travail de 740 W (environ 60 % de la puissance maximale supportée par l'anticathode). Signalons que, dans notre cas, une attention particulière a été accordée à la fluorescence de Ti. Celle-ci peut en effet gêner fortement l'obtention d'un rapport signal/bruit satisfaisant et contraint l'expérimentateur à un réglage fin des paramètres relatifs au bruit de fond avant toute analyse.

Les analyses EBSD effectuées au cours de cette étude ont été réalisées sur un MEB FEG PHILIPS XL30S, muni d'une caméra MTI, d'un détecteur SUTW et du dispositif MSC2200 développé par la société TSL. Au cours des analyses, l'indexation des diagrammes de Kikuchi a été effectuée à partir des données connues pour les phases principales α_2 et γ (cf. Chapitre I :II.1.2). Les analyses ont été réalisées sous une tension de 30 kV et avec une taille de spot de 64 nm (spot 6). Le pas d'analyse utilisé lors de la réalisation de cartographies d'orientation varie de 0.05 µm pour les analyses les plus rapides et nécessitant une résolution élevée sur des zones de faibles dimensions, à 1.5 µm pour les cartographies de plus grandes dimensions.

II.2.2.4. Microscopie quantitative etdétermination des paramètres microstructuraux

A partir des micrographies obtenues au MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés, grâce au contraste chimique existant entre les différentes phases présentes dans les matériaux étudiés, nous avons pu quantifier plusieurs paramètres caractéristiques des microstructures observées. Le traitement et l'interprétation des séries de micrographies MEB-BSE ont été effectués à l'aide du logiciel Aphelion© développé par ADCIS et AMERINEX APPLIED IMAGING. Ce logiciel intègre des fonctions de morphologie mathématique et de traitement automatique qui nous ont permis de développer des "macrocommandes" spécifiques, d'une part, pour la quantification de la fraction surfacique des différentes phases, égale à la fraction volumique des différents composés et, d'autre part, pour la détermination de l'épaisseur moyenne des lamelles α_2, notée $Lm(\alpha_2)$, et de l'espacement interlamellaire moyen, noté $IS(\alpha_2)$, caractérisant la structure lamellaire. Ces notations reprennent celles proposées par Perdrix au cours de ses travaux, auxquels nous pourrons faire référence par la suite [PER00]. De manière à pouvoir suivre une démarche statistique significative, les valeurs moyennes des différents paramètres rapportés dans ce manuscrit correspondent à des quantifications réalisées sur des séries de 30 à 50 micrographies, obtenues à des grandissements garantissant pour chaque image une quantification sur un nombre minimal d'une vingtaine de lamelles.

En ce qui concerne les échantillons possédant une microstructure lamellaire, sur chacune des coupes correspondant aux micrographies analysées, les valeurs de **$Lm(\alpha_2)$** et **$IS(\alpha_2)$** pouvant être déterminées de manière directe correspondent à des **valeurs apparentes**. Pour tenir compte de l'**inclinaison des lamelles α_2 et γ par rapport au plan d'observation**, et ainsi **estimer la valeur exacte** des paramètres $Lm(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$, il nous a fallu **corriger les valeurs apparentes obtenues**

après quantification, de la valeur du sinus de l'angle formé entre la normale au plan d'observation et la normale au plan des lamelles, noté φ sur la Figure II.7.

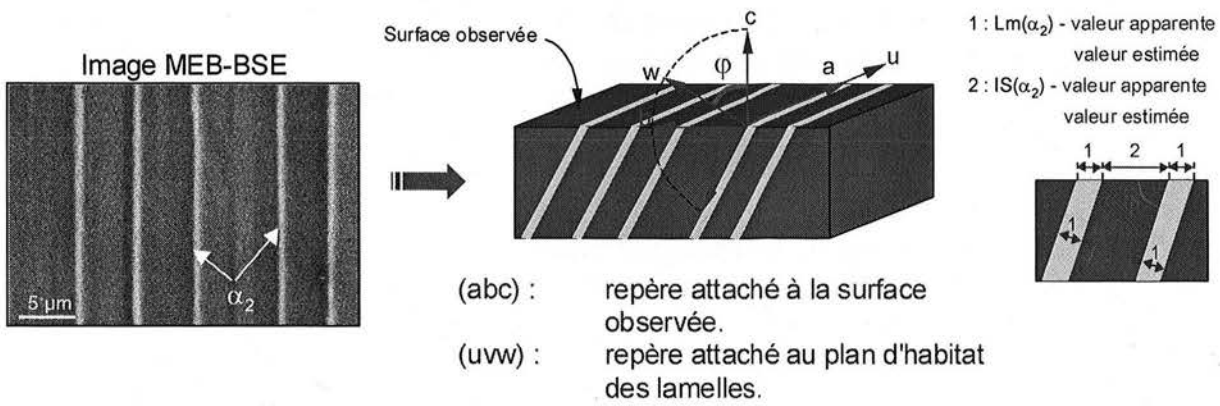


Figure II.7 : *Représentation schématique de la structure lamellaire, illustrant la démarche suivie pour déterminer les valeurs vraies des paramètres Lm(α2) et IS(α2).*

Dans les alliages de base TiAl, nous savons que **le plan d'accolement des lamelles α_2 et γ correspond au plan (0001) de la phase hexagonale, lequel est, d'après la littérature, unique dans un même grain lamellaire**. Par conséquent, pour obtenir la valeur de l'angle φ, il a été nécessaire de déterminer, préalablement à chaque série de micrographies effectuées sur un grain lamellaire, l'orientation des lamelles α_2. Comme l'a démontré Perdrix [PER00], dans le cas d'échantillons lamellaires possédant une taille de grains supérieure au millimètre, la détermination de l'angle φ peut être obtenue par la méthode de Laue. Cette technique n'est plus applicable à l'étude d'échantillons dont la taille de grains est inférieure au millimètre comme cela est le cas pour nos échantillons et pour l'alliage étudié. La valeur de l'angle φ a donc été déterminée à partir de cartographies EBSD réalisées avec une résolution élevée sur chacun des grains lamellaires analysés (pas d'analyse inférieur à 0,1 µm). Notons que ce niveau de résolution n'a pu être autorisé que par les performances du MEB FEG PHILIPS XL30S sur lequel le dispositif EBSD utilisé est installé. A notre connaissance, cette procédure d'analyse constitue une démarche originale.

Les valeurs estimées des paramètres $Lm(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ ont donc été déterminées à partir des relations suivantes :

$$Lm(\alpha_2)^{estimée} = \sin\varphi \,.\, Lm(\alpha_2)^{apparente} \quad \text{et} \quad IS(\alpha_2)^{estimée} = \sin\varphi \,.\, IS(\alpha_2)^{apparent}$$

Les incertitudes sur les valeurs ainsi estimées, $\Delta Lm(\alpha_2)^{estimée}$ et $\Delta IS(\alpha_2)^{estimée}$, peuvent être évaluées à l'aide des formules suivantes :

$$\Delta Lm(\alpha_2)^{estimée} = Lm(\alpha_2)^{estimée} \cdot \left[\frac{\Delta Lm(\alpha_2)^{apparente}}{Lm(\alpha_2)^{apparente}} + \frac{\Delta\varphi}{\tan\varphi} \right]$$

$$\Delta IS(\alpha_2)^{estimée} = IS(\alpha_2)^{estimée} \cdot \left[\frac{\Delta IS(\alpha_2)^{apparent}}{IS(\alpha_2)^{apparent}} + \frac{\Delta\varphi}{\tan\varphi} \right]$$

où $\Delta Lm(\alpha_2)^{apparente}$, $\Delta IS(\alpha_2)^{apparent}$ et $\Delta\varphi$ sont les précisions obtenues sur les valeurs de $Lm(\alpha_2)^{apparente}$, $IS(\alpha_2)^{apparent}$ (de l'ordre de 10 % de la valeur mesurée) et φ (de l'ordre de 0,5°) suite aux quantifications par analyse d'images et suite aux analyses EBSD.

De manière à effectuer nos analyses avec une statistique suffisamment représentative, pour **chaque échantillon** – soit chaque condition de traitement thermique – **5 grains lamellaires différents** (colonies lamellaires d'orientation différente) ont été analysés. Pour chacun des grains lamellaires analysés, **une dizaine d'images MEB-BSE** ont été réalisées, sur des plages contenant au minimum **une vingtaine de lamelles** α_2. Ainsi, pour chaque échantillon, la statistique de comptage des paramètres caractéristiques de la structure lamellaire a porté au minimum sur environ **un millier de lamelles** α_2 **différentes**. L'intérêt majeur de cette statistique de comptage a été de nous permettre d'apprécier la dispersion des paramètres caractérisant la structure lamellaire à l'intérieur d'un même grain ainsi qu'entre plusieurs grains d'un même échantillon. De plus, grâce à un algorithme d'analyse des images MEB-BSE (macrocommande développée spécialement pour l'application Aphelion®), il a été possible d'apprécier la **distribution en nombre de ces paramètres à l'intérieur de chaque grain lamellaire**. Cette approche nous a donc permis d'étudier la **variabilité des paramètres microstructuraux** caractérisant la structure lamellaire à différentes échelles d'observation.

II.2.3. Analyses chimiques

La **microsonde électronique de Castaing** est la principale technique d'analyse de composition chimique mise en œuvre au cours de cette étude. Les analyses chimiques quantitatives ont été effectuées à l'aide d'une microsonde CAMECA SX50 et ont permis de déterminer les concentrations en Ti, Al, Cr, Nb et O dans les différents échantillons analysés. Cette technique a été utilisée essentiellement pour réaliser des analyses multipoints en mode automatique.

Dans son principe, l'analyse se fonde sur l'exploitation de l'émission X caractéristique émise par un volume d'échantillon de l'ordre de 1 μm^3, soumis au bombardement d'un faisceau électronique similaire à celui d'un microscope électronique. L'émission X caractéristique est recueillie par des spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS). En pratique, la microanalyse X quantitative consiste à déterminer à partir des intensités X mesurées avec les mêmes conditions opératoires dans l'échantillon et dans un étalon standard, les concentrations massiques des différents éléments présents dans l'échantillon. La procédure permettant de déterminer les concentrations massiques met en œuvre des calculs permettant de corriger les effets de matrice, tels que ceux de numéro atomique (Z), d'absorption (A) et de fluorescence (F). Le logiciel de correction utilisé pour la microsonde CAMECA SX50 est basé sur le modèle de Pouchou et Pichoir [POUP84], qui intègre à la méthode ZAF conventionnelle la prise en compte de la fonction de distribution de l'émission X en profondeur, $\phi(\rho,z)$.

Le choix des conditions opératoires, notamment en termes de tension d'accélération et de courant de faisceau, est primordial pour la validité des résultats et a fait l'objet de plusieurs campagnes visant à atteindre des conditions expérimentales adéquates pour l'analyse de nos échantillons. Il est important de noter que sans cette démarche préalable d'optimisation des conditions d'analyse, des erreurs systématiques peuvent être obtenues lors du dosage des éléments majeurs, conduisant à des estimations erronées du rapport Ti/Al. La mesure du bruit de fond est une opération fondamentale, puisqu'elle conditionne directement la précision de l'analyse des éléments en faible concentration dans l'échantillon (O notamment). Au cours de nos analyses, afin d'améliorer la précision sur le dosage de O, nous avons également eu recours à un programme permettant de s'affranchir de l'interférence possible entre les raies caractéristiques K_α de O et L_{β_3} de Ti ("Overlapping"). Afin d'optimiser les conditions d'analyses conduites à l'aide de la microsonde de Castaing et de vérifier la justesse des dosages effectués, les résultats obtenus sur plusieurs lots d'alliage ont été comparés à ceux issus de mesures réalisées sur les mêmes lots par spectrométrie d'émission plasma (ICP, cf. paragraphe III.2.2).

Les conditions d'analyse adoptées finalement lors de notre étude sont rassemblées dans le Tableau II.1.

	Raie excitée	Energie	Cristal analyseur	Tension	Courant	Temps de comptage	Sinus pic	Sinus bruit de fond
		(keV)		(kV)	(nA)	(s)	($.10^{-5}$)	($.10^{-5}$)
Ti	K_α	4,508	LIF	15	250	20	68255	69255
Al	K_α	1,559	TAP	15	40	10	32465	29665
Cr	K_α	5,411	LIF	15	250	25	56855	57855
Nb	K_α	2,372	PET	15	250	50	65455	65955
O	K_α	0,531	PC1	15	250	15	38350	39250

Tableau II.1 : *Conditions opératoires utilisées lors des analyses chimiques quantitatives effectuées par microsonde électronique de Castaing.*

De manière plus ponctuelle, des analyses chimiques quantitatives par **spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)** ont été effectuées à l'aide du dispositif PHOENIX développé par la société EDAX, installé sur le MEB FEG PHILIPS présenté précédemment. Contrairement à la procédure suivie lors de la mise en œuvre de la microsonde électronique de Castaing, les analyses EDS ont été effectuées sans correction par rapport à des étalons standards. Lors des analyses, les corrections ont été effectuées par rapport aux étalonnages fournis par le constructeur. Lors de l'exploitation des analyses, les résultats obtenus sur des échantillons témoins d'alliage TiAl ont été calibrés par rapport aux mesures effectuées par microsonde de Castaing. Compte tenu de l'incertitude importante concernant l'analyse des éléments légers par EDS, seuls les éléments d'alliages Ti, Al, Cr et Nb ont été dosés. Cette technique a été utilisée pour effectuer des analyses ponctuelles, des analyses multipoints en mode automatique ainsi que quelques cartographies chimiques de régions d'intérêt, équivalentes à de l'imagerie X. Les conditions d'analyses utilisées sont une tension d'accélération de l'ordre de 20 kV, une taille de spot de 8-16 nm (spot 3-4) et une distance de travail de 5 mm.

Enfin, les analyses quantitatives WDS et EDS nécessitant, du fait des calculs de correction mis en œuvre, le recours à une préparation soignée des échantillons, les échantillons analysés ont été polis mécaniquement jusqu'à la finition correspondant au polissage à l'aide de la solution *OP-S*, de manière à garantir un état de surface le plus propre et le plus plan possible.

II.2.4. Mesures de dureté

Bien que la caractérisation mécanique du matériau étudié ne fasse pas partie de nos objectifs d'étude, des mesures de dureté ont tout de même été effectuées au cours de ce travail, notamment sur les échantillons ayant subi différents traitements thermiques. Ces mesures ont été effectuées afin d'apprécier, de manière rapide et plus qualitative que quantitative, l'influence des conditions de traitement sur la tenue mécanique globale du matériau. Comme Perdrix a pu le souligner dans sa thèse [PER00], la dureté constitue une caractéristique appréciable de la résistance à la déformation et les mesures effectuées restent suffisamment sensibles pour apprécier de faibles modifications microstructurales. Au cours de ses travaux, Perdrix a en effet montré que la dureté est fortement conditionnée par la quantité de phase α_2 présente dans le matériau. Afin de pouvoir nous référer à ses travaux, le type d'essai retenu pour caractériser la dureté de notre matériau d'étude, est l'essai Vickers $HV_{0,1}$, qui consiste à imprimer dans l'éprouvette un indenteur pyramidal, sous une charge de 100 grammes pendant 30 secondes. Les mesures de dureté présentées dans ce manuscrit ont été obtenues à l'aide d'un duromètre TESTWELL DIATESTOR 2Rc.

II.3. Prévision des équilibres entre phases : l'outil Thermo-Calc©

Au cours de nos travaux, nous avons effectué plusieurs **prévisions d'équilibres entre phases** à l'aide du **logiciel de calculs thermodynamiques Thermo-Calc©**. Le principe de calcul

thermodynamique propre à Thermo-Calc© est basé sur la **représentation et la modélisation de la fonction d'énergie libre de chacune des phases identifiées pour un système chimique** que l'on souhaite étudier, par une **fonction polynomiale d'allure réaliste**. Les paramètres de cette fonction sont optimisés par une procédure spécifique (module PARROT) à partir de données expérimentales disponibles dans la littérature. L'ensemble de ces informations est compilé dans une banque de données utilisée spécifiquement pour les calculs de prévision d'équilibres entre phases. Pour une composition chimique et des conditions de température et de pression données, le code de calcul recherche automatiquement la combinaison de phases permettant de minimiser l'énergie libre totale du système (équilibre thermodynamique). Ce type de calcul donne alors accès à un panel d'informations relatives à l'équilibre thermodynamique, telles que fractions molaires, compositions chimiques, grandeurs d'état thermodynamique des différentes phases, etc.. Lors de calculs relatifs à un système donné, la possibilité est offerte de "suspendre" un ou plusieurs composés, ce qui permet d'effectuer des prévisions d'équilibres thermodynamiques métastables. Notons, que compte tenu du fait que les résultats fournis correspondent toujours à des conditions d'équilibre thermodynamique, aucune information relative à la cinétique des transformations étudiées ne peut être fournie par Thermo-Calc©.

Notre démarche a consisté à effectuer les calculs à l'aide de la banque de données **TIAL-DATA**© développée pour les alliages de base TiAl par Saunders [SAU97]. Bien qu'à l'heure actuelle la nécessité se fasse sentir d'affiner les informations rassemblées dans ce type de bases de données, la banque de données TIAL-DATA© n'a pas fait l'objet d'une optimisation à partir des résultats expérimentaux que nous avons pu obtenir. Cette banque a été constituée à partir d'un échantillon restreint de données expérimentales relatives au système Ti-Al (0 à 100 % Al) disponibles dans la littérature. Les données utilisées concernent généralement des équilibres de phases déterminés à haute température. Cette base de données présente l'intérêt de pouvoir prendre en compte la solubilité de O dans les principales phases ainsi que la transition $\beta \rightarrow$ B2 lors de la prévision d'équilibres stables ou métastables, dans des nuances multiconstituées. En revanche, elle n'intègre aucune donnée relative à l'influence de la pression hydrostatique sur les équilibres entre phases.

Un des objectifs de notre approche a consisté à comparer les résultats ou tendances indiqués par le logiciel à quelques uns de nos résultats expérimentaux afin d'apprécier la **validité des calculs** et la **pertinence des prévisions** pouvant être obtenues. Dans l'ensemble, **les tendances dégagées à partir des calculs se sont révélées relativement cohérentes avec celles obtenues sur le plan expérimental**. Comme nous le verrons par la suite, ceci nous a donc incités à situer de manière systématique nos résultats par rapport aux prévisions Thermo-Calc© et à utiliser cette application comme un outil d'analyse. Au cours de notre étude, nous avons été amenés à **prendre en compte l'effet de la pression hydrostatique sur les équilibres entre phases** nous intéressant. Pour palier le fait qu'aucune donnée relative à la pression n'est disponible dans la banque développée par Saunders, nous avons eu recours à une fonction spécifique de Thermo-Calc© (commande "set_phase_addition") nous permettant de stabiliser ou de déstabiliser l'énergie libre de chacune des phases du système étudié, par l'addition d'une contribution équivalente au travail correspondant à la différence de pression hydrostatique appliquée au système étudié (terme $V_m^{\varphi}.\Delta P$ évalué à partir du volume molaire de chaque phase, V_m^{φ}, et de la différence de pression $\Delta P = P - P_0$).

III. Présentation des matériaux étudiés

L'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb a été étudié au cours de nos travaux après deux modes d'élaboration : la fonderie et la métallurgie des poudres.

III.1. Alliage élaboré par fonderie

III.1.1. Elaboration

L'alliage élaboré par fonderie mis à disposition par SNECMA MOTEURS a été approvisionné en deux lots différents.

Le premier lot (A) se présente sous la forme de barreaux de diamètre 8 et 16,5 mm, de longueur 70 ou 80 mm et sous deux états structuraux différents : brut de coulée et brut de compactage isostatique à chaud (CIC) post-coulée. Les barreaux en question ont été coulés par la société TARAMM à partir de lingots élaborés par la société OREMET et selon le procédé de fonderie de précision à cire perdue (coulée en moule carapace). Les barreaux disposés en grappe ont été coulés et solidifiés en moules centrifugés et peu préchauffés (température inférieure à 1000°C), ce qui laisse envisager une solidification rapide de l'ensemble des barreaux, avec toutefois le maintien d'un point chaud à proximité de la tête des barreaux dû à l'alimentation en métal liquide. Nous aurons l'occasion de revenir sur la description de la macrostructure des barreaux au cours du chapitre suivant. A l'état brut de coulée, les barreaux présentent des porosités internes et ouvertes en assez grande quantité, d'où la nécessité d'un traitement de consolidation ou densification par CIC. Le traitement de CIC en question est réalisé dans le domaine ($\alpha+\gamma$), après une purge préalable de l'enceinte de traitement par de l'argon. La vitesse de refroidissement correspond à un refroidissement lent en four (5 à 10°C/min). D'après SNECMA MOTEURS, l'examen radiographique par rayons X post-CIC a révélé que le traitement permet de refermer la plupart des porosités, celles qui subsistent étant celles connectées avec la surface.

Le second lot (B) correspond aux éprouvettes destinées à la réalisation des essais de TSD. Ces éprouvettes se présentent sous la forme de barreaux d'un diamètre de 5 mm et d'une longueur de 200 mm. Elles ont été usinées par électroérosion à partir de barreaux de diamètre 25 mm et de longueur 200 mm, coulés par la société HOWMET selon un procédé semblable à celui décrit ci-dessus. Ce second lot d'alliage a également reçu un traitement de densification par CIC dans le domaine ($\alpha+\gamma$).

III.1.2. Etat initial : compositionchimique et microstructure

Les compositions nominales des lingots d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb coulés par OREMET et des charges coulées par TARAMM (Lot A) et HOWMET (Lot B) sont rassemblées dans le Tableau II.2. Notons que, d'après les analyses effectuées par les différents fournisseurs, ces produits contiennent également des traces de C, N, H, Fe, Mo, Cu et Si. Les différences en termes de teneurs en éléments chimiques pouvant être relevées entre ces différents lots d'alliage restent conformes aux spécifications énoncées dans le brevet déposé par GENERAL ELECTRIC mais traduisent globalement l'amplitude de la variabilité de composition chimique dont nous ne pouvons intrinsèquement nous soustraire.

A l'**état brut de coulée**, l'alliage possède une **microstructure majoritairement lamellaire**, composée de grains grossiers (taille de l'ordre de 250 à 500 µm). Entre ces grains lamellaires, on peut également observer une population de grains monophasés γ, localisés a priori au niveau des anciens espaces interdendritiques (zones de fin de solidification) et de taille plus réduite (quelques dizaines de µm). L'analyse macrographique menée sur sections transversales par SNECMA MOTEURS a révélé

une structure de grains colonnaires disposés radialement ainsi qu'une zone centrale à grains équiaxes plus large à proximité de la tête qu'au niveau du pied des barreaux. La Figure II.8 rassemble quelques vues en coupe transversale d'un barreau de diamètre 16 mm et présente la structure radiale de solidification, majoritairement colonnaire, observée à différentes distances de la tête du barreau (environ 5, 23, 40 et 58 mm).

	Lot A - OREMET	Lot A - SNECMA	Lot B - SNECMA
Ti	48,11	47,42	48,80
Al	47,61	48,61	47,14
Cr	2,37	1,90	1,87
Nb	1,76	1,88	2,01
O	0,15	0,19	0,18

Tableau II.2 : *Composition nominale de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie, d'après dosages OREMET et analyses chimiques SNECMA MOTEURS (teneurs en % at.).*

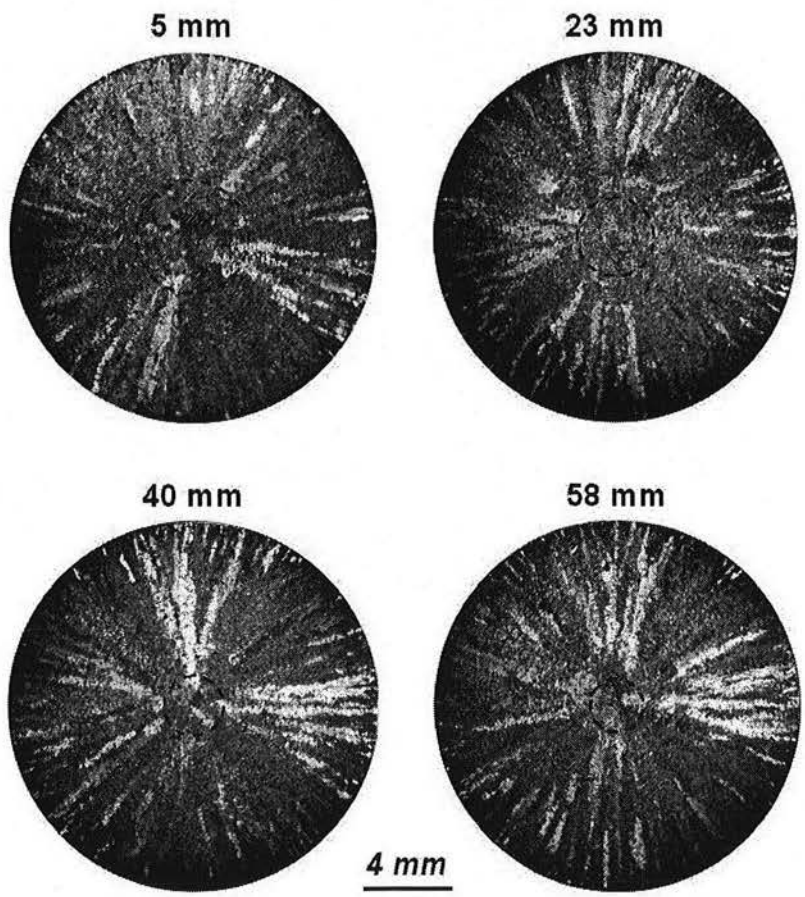


Figure II.8 : *Vues en coupe transversale de la structure de grains de solidification d'un barreau d'alliage GE, observée en microscopie optique et à différentes distances de la tête. La transition entre grains lamellaires colonnaires, en périphérie, et équiaxes, au centre, est schématisée par des traits pointillés noirs.*

Les examens réalisés par SNECMA MOTEURS avant et après CIC ont mis en évidence que **la structure macrographique n'est pratiquement pas affectée par le traitement de densification**, ce qui implique que la macrostructure des barreaux peut a priori être étudiée après CIC. Les effets de ce traitement sont davantage visibles à une échelle plus locale. **Le traitement de CIC a pour conséquence d'augmenter notablement la fraction de grains monophasés** γ. De ce fait, la microstructure des barreaux après CIC s'apparente quasiment à une **structure duplexe**. Les modifications structurales locales ainsi observées peuvent signifier que les dispersions de composition chimique héritées de la solidification doivent être modifiées par les transformations à l'état solide résultant du traitement post-élaboration. Par ailleurs, comme illustré sur la Figure II.9, des grains

monophasés, différents des grains γ, sont également présents entre les grains lamellaires α_2/γ et entre les grains monophasés γ. Sur la base de notre connaissance des équilibres entre phases dans cet alliage, il semble que ces grains soient constitués soit de phase α_2, soit de phase B2. La teneur élevée en Cr de ces grains, rapportée par SNECMA MOTEURS et confirmée lors des analyses chimiques quantitatives que nous présentons au cours du chapitre suivant, semble caractéristique de la phase B2. La caractérisation microstructurale de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie sera décrite de manière plus détaillée au cours du paragraphe II.2 du troisième chapitre.

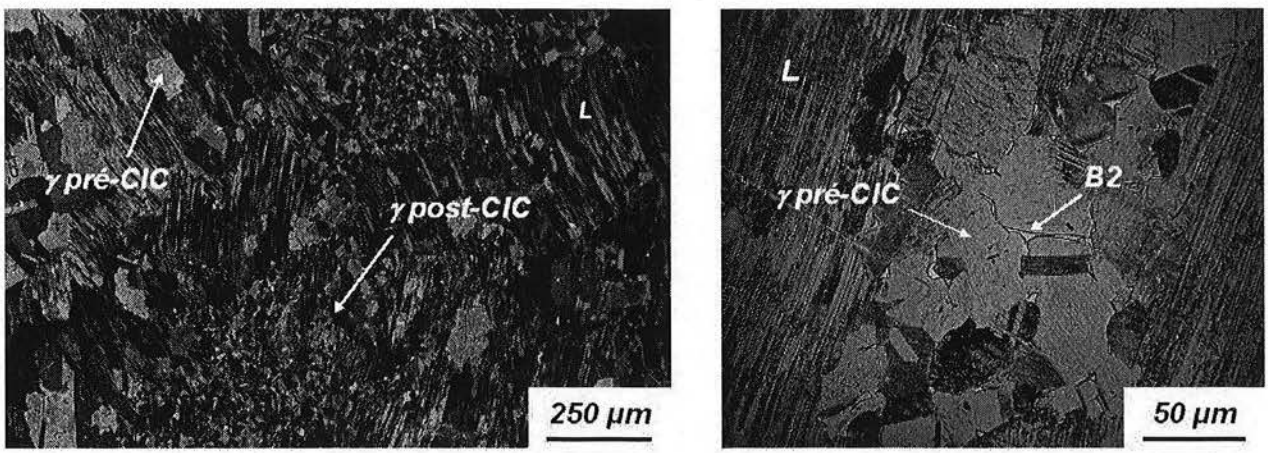


Figure II.9 : *Micrographies optiques de la microstructure de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie (proximité de la tête, mi-centre) présentant la morphologie des différentes phases observables.*

III.2. Alliage élaboré par métallurgie des poudres

III.2.1. Elaboration

L'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par métallurgie des poudres, notée MdP par la suite, nous a été transmis par TURBOMECA. Le lopin transmis a été élaboré par un traitement de CIC dans le domaine (α+γ), à partir d'un lot de poudre atomisée dont les caractéristiques et le comportement au cours du chauffage sont présentés en Annexe 1 et ont été publiés par ailleurs [CHADH00]. Au cours de ces travaux, nous avons mis en évidence que **l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb brut d'atomisation possède une microstructure métastable, composée majoritairement de phase hexagonale** α'. Le retour à une structure presque entièrement γ, a priori plus stable sur le plan thermodynamique, se produit de manière irréversible dès le premier réchauffage de la poudre, dans une gamme de température comprise entre 550 et 750°C. **Lors de traitements de compactage à chaud, la transformation** $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ **s'accompagne d'un phénomène de plasticité de transformation favorable à la densification du matériau** [SCHJ92].

III.2.2. Etat initial : composition chimique et microstructure

Les analyses métallographiques effectuées en microscopies optique et électronique à balayage ont révélé une **microstructure brute de CIC presque monophasée** γ. Comme nous pouvons le constater sur la Figure II.10, la microstructure est composée majoritairement de grains γ, souvent maclés et dont la taille moyenne est de l'ordre de 10 µm. La phase α_2 est présente sous forme de grains monophasés, de taille micrométrique (diamètre moyen équivalent, d_m = 1,2 ± 0,2 µm) et distribués principalement au niveau des joints triples entre grains γ. La fraction volumique de phase α_2 a été évaluée par microscopie quantitative à 3,5 ± 0,4 %.

Comme illustré sur le diffractogramme reporté sur la Figure II.11, les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la nature des deux phases présentes dans l'alliage et ont également révélé le caractère presque monophasé γ de l'alliage. Bien que les réflexions de surstructure de plus forte intensité (101) et (110) de la phase α_2 ne puissent être clairement distinguées du fond continu sur le diffractogramme présenté, l'indexation des pics correspondant à la seconde phase a permis de quantifier la phase α_2 présente dans l'alliage. La fraction massique de phase α_2 a été estimée grâce au logiciel Fullprof.98 (logiciel développé par Rodriguez-Carvajal au Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay) à 3,2 %, ce qui correspond à une fraction volumique de l'ordre de 2,8 %, si l'on admet que les phases α_2 et γ possèdent des densités respectives de l'ordre de 4,4 et 3,9 (cf. Tableau 1).

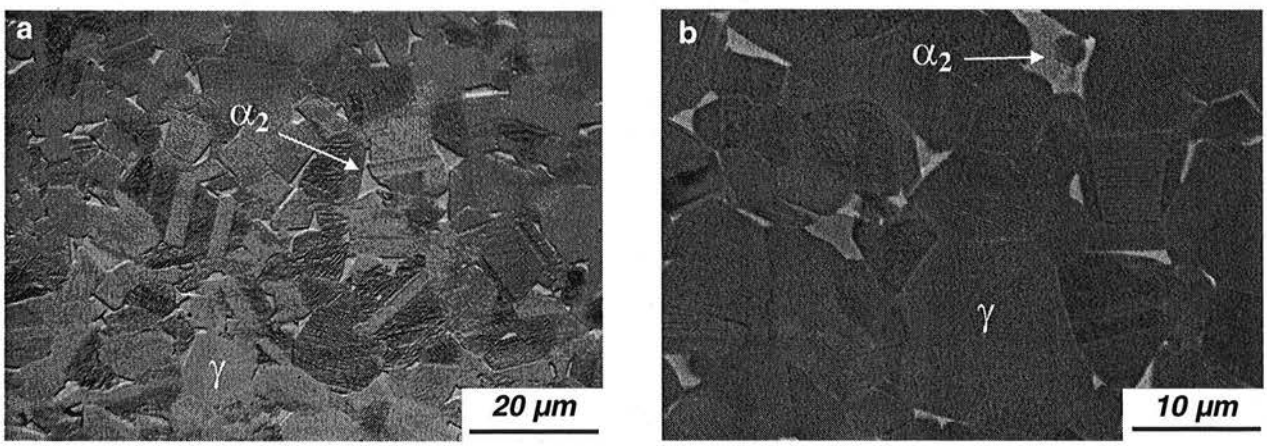


Figure II.10 : *Microstructure de l'alliage MdP observée (a) en microscopie optique et (b) en microscopie électronique à balayage en imagerie d'électrons rétrodiffusés.*

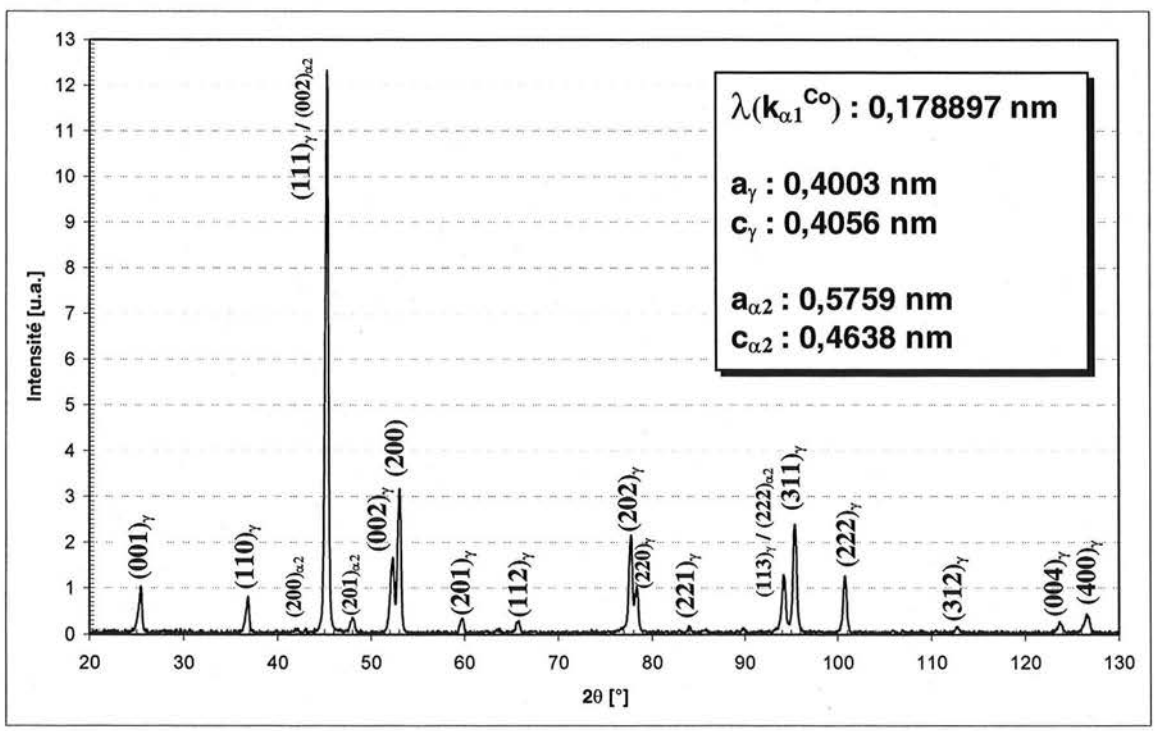


Figure II.11 : *Diffractogramme et paramètres de maille des phases γ et α_2 obtenus lors de l'analyse par diffraction des rayons X de l'alliage MdP.*

Le Tableau II.3 rassemble les résultats relatifs aux analyses chimiques quantitatives menées sur l'alliage MdP, avant et après compaction, par spectrométrie d'émission plasma (ICP, Service Central d'Analyses CNRS) et microsonde électronique de Castaing. Les analyses par microsonde réalisées sur l'alliage avant CIC ont été conduites après enrobage et polissage de grains de poudre, à raison d'une vingtaine de mesures effectuées sur une trentaine de grains de différentes granulométrie. Compte tenu

de la précision des analyses, les résultats issus des analyses par ICP permettent d'affirmer que la composition chimique moyenne de l'alliage MdP n'est pas modifiée significativement lors de la mise en forme par CIC. D'après ces analyses, il semble que seule la teneur en O ait été modifiée, dans le sens d'une légère augmentation de cette dernière lors de la compaction. Toutefois, il est possible que cette différence soit liée à la préparation de l'alliage compacté pour les analyses ICP (réduction à l'état de copeaux d'usinage), puisque les analyses effectuées par microsonde électronique n'ont pas mis en évidence de différence en terme de teneur en O.

	Avant CIC		Après CIC	
	ICP	Microsonde	ICP	Microsonde
Ti	48,32 ± 0,97	48,72 ± 0,07	47,18 ± 0,94	47,73 ± 0,20
Al	47,62 ± 0,95	47,09 ± 0,07	48,54 ± 0,97	48,15 ± 0,24
Cr	2,00 ± 0,04	2,02 ± 0,02	1,99 ± 0,04	2,01 ± 0,05
Nb	1,92 ± 0,04	2,03 ± 0,01	1,86 ± 0,04	1,97 ± 0,03
O	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,04	0,43 ± 0,01	0,14 ± 0,04

Tableau II.3 : *Composition nominale de l'alliage MdP, mesurée avant et après CIC, par ICP et microsonde électronique (teneurs en % at.).*

Le Tableau II.4 présente la composition chimique des phases α_2 et γ, mesurée par microsonde électronique. L'incertitude notable sur les mesures concernant la phase α_2 provient du fait que le volume de matière analysée par microsonde électronique en chaque point d'analyse est du même ordre de grandeur que celui des particules α_2, à savoir de l'ordre de 1 μm^3. La composition mesurée pour chaque grain de phase α_2 est donc légèrement modifiée par celle de la phase γ environnante. La fraction volumique de phase α_2 calculée pour chaque élément à partir de la règle du bras de levier est également présentée dans le Tableau II.4.

	γ	α_2	$F_v(\alpha_2)$
Ti	47,56 ± 0,06	51,20 ± 1,17	4,7 %
Al	48,43 ± 0,10	42,36 ± 1,25	4,6 %
Cr	1,98 ± 0,02	2,68 ± 0,29	4,3 %
Nb	1,98 ± 0,02	1,80 ± 0,15	5,6 %
O	0,06 ± 0,01	1,96 ± 0,21	4,2 %

Tableau II.4 : *Composition chimique des phases α_2 et γ présentes dans l'alliage MdP brut de CIC mesurée par microsonde électronique, et fraction volumique de phase α_2 déduite des différents éléments par la règle du bras de levier (teneurs en % at.).*

Ces derniers résultats, malgré l'incertitude relevée sur la composition de la phase α_2 (précision statistique des mesures), sont rassemblés sous la forme du diagramme présenté sur la Figure II.12 et confirment l'ordre de grandeur de la fraction de phase α_2 présente dans l'alliage GE-MdP brut de CIC que nous avons estimée précédemment[1]. Au vu des résultats, il apparaît que O et Cr présentent un caractère α_2-phile, selon des coefficients de partage respectifs de l'ordre de 32,7 et 1,4. Dans une plus faible mesure, Nb tend à présenter un caractère légèrement γ-phile, avec un coefficient de partage de l'ordre de 1,1. Globalement, ces observations vérifient donc les tendances relevées dans la littérature et rapportées au cours du premier chapitre.

[1] Dans le cas présent, la fraction volumique de phase α_2 peut être assimilée à la fraction molaire, puisque le volume atomique des phases α_2 et γ est pratiquement identique (V_{at}^{γ} = 16,25.10^{-3} nm^3 et $V_{at}^{\alpha_2}$ = 16,63.10^{-3} nm^3 d'après la valeur des paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X).

En résumé, **l'alliage MdP possède à l'état brut de CIC une microstructure presque monophasée γ contenant environ 3,6 % vol. de phase** α_2, présente sous forme de grains micrométriques monophasés et distribués de manière homogène au sein de la structure γ de l'alliage. **L'alliage MdP constitue un état de référence pour nos investigations, en termes d'homogénéité chimique et structurale initiale**. En conséquence, il a été décidé que l'étude des équilibres entre phases à haute température et de l'influence des conditions de traitement thermique sur la microstructure serait conduite sur ce matériau.

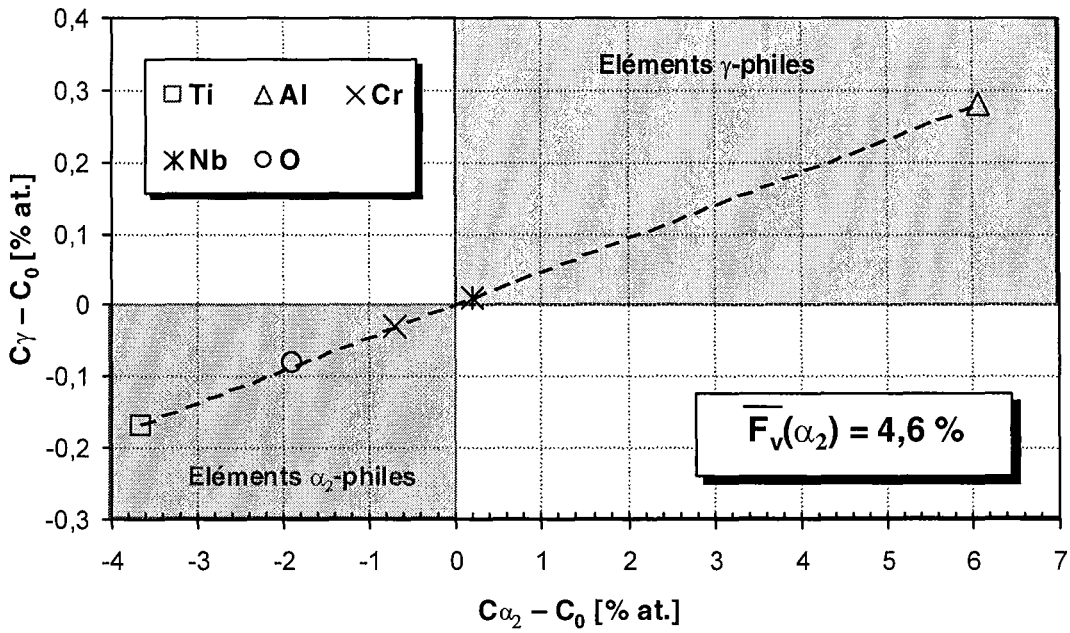


Figure II.12 : *Evaluation de la fraction volumique moyenne de phase α_2 à partir des compositions en différents éléments présentées dans le tableau II.4.*

IV. Références bibliographiques

[BRO88] M.E. BROWN, Introduction to thermal analysis – Techniques et applications, Ed. Chapman et Hall, Londres - New York, **1988**

[CHADH00] M. CHARPENTIER, D. DALOZ, A. HAZOTTE, La Revue de Métallurgie, SF2M, Nanterre, 112, **2000**

[HAI95] P.J. HAINES, Thermal methods of analysis – Principles, applications and problems, Ed. Chapman et Hall, Londres, **1995**

[HUA89] S-C. HUANG, U.S. Patent 4.879.092, **1989**

[MURRGC97] K. MURALEEDHARAN, L.L. RISHEL, M. DEGRAEF, A.W. CRAMB, T.M. POLLOCK, G.T.GRAY III, Structural Intermetallics 1997, Ed. M.V. Nathal et coll., TMS, Warrendale, 215-224, **1997**

[OTTP98] E.A. OTT, T.M. POLLOCK, Metallurgical and Materials Transactions A, **29A**, 965-978, **1998**

[OTTP99] E.A. OTT, T.M. POLLOCK, Scripta Materialia, **40**, 899-904, **1999**

[PER00] F. PERDRIX, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, **2000**

[POUP84] J.L. POUCHOU, F. PICHOIR, La recherche aérospatiale, **3**, 167-192, **1984**

[RAMV93] G. RAMANATH, V.K. VASUDEVAN, MRS Symposium Proceedings, **288**, MRS, Warrendale, 223-228, **1993**

[ROLB72] A-P. ROLLET, R. BOUAZIZ, L'analyse thermique, tome 1 – Les changements de phase, Ed. Gauthier-Villars, Paris, **1972**

[SAU97] N. SAUNDERS, TiAl-DATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Thermotech Ltd., Surrey Technology Centre, Guildford, **1997**

Chapitre III : HETEROGENEITES HERITEES DE LA SOLIDIFICATION

I. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présentons dans un premier temps la caractérisation des produits à base d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb coulés industriellement par fonderie de précision. L'objectif des travaux menés ici est de préciser le degré d'hétérogénéité microstructurale et chimique caractérisant ce type de produits. Dans un second temps, pour parvenir à une meilleure compréhension des phénomènes à l'origine de ces hétérogénéités, les résultats obtenus lors des expériences de Trempe en cours de Solidification Dirigée sont présentés et discutés.

II. Caractérisation de produits de fonderie élaborés industriellement

II.1. Choix des produits étudiés

Les produits étudiés ici consistent en des barreaux, d'un diamètre de 16 mm et d'une longueur de 80 mm environ, élaborés par fonderie de précision. Comme cela a pu être observé par SNECMA MOTEURS, la macrostructure de ces barreaux ne semble pas affectée par la réalisation du traitement de CIC dans le domaine ($\alpha+\gamma$). Pour cette raison, l'étude macroscopique de la structure de solidification des barreaux a été effectuée sur les pièces après CIC. Les analyses métallographiques et chimiques à une échelle plus réduite ont été conduites sur des pièces brutes de coulée et brutes de CIC, pour nous permettre de mieux apprécier les conséquences du traitement de consolidation dans le domaine ($\alpha+\gamma$) sur la microstructure à une échelle plus fine et sur les hétérogénéités chimiques.

II.2. Caractérisation microstructurale

II.2.1. Macrostructure

La Figure III.1 présente une coupe longitudinale d'un barreau de diamètre 16 mm, sur laquelle la **macrostructure de solidification** peut être observée. Celle-ci est **composée majoritairement de grains lamellaires allongés et orientés radialement**. Cette macrostructure largement **colonnaire** est révélatrice d'une solidification rapide, dirigée par une extraction radiale intense de la chaleur latente de solidification et des calories contenues dans le bain initialement liquide. La mise en place de cette macrostructure majoritairement colonnaire a pu être favorisée soit par une surchauffe élevée, soit par une coulée en moule peu préchauffé. Une **zone centrale à texture isotrope et composée de grains équiaxes** peut également être distinguée. Pour les grains primaires composant le cœur des barreaux, aucune direction de croissance n'a été privilégiée au cours de la cristallisation, du fait d'une extraction pratiquement isotrope de la chaleur latente. Cette zone à grains équiaxes s'élargit à proximité de la tête des barreaux, ce qui signifie qu'elle s'est solidifiée plus lentement (proximité du point chaud au niveau de la zone d'alimentation). Comme présenté sur la Figure III.1, la zone centrale à grains équiaxes occupe environ 10 % du diamètre du barreau au niveau du pied et 30 % au niveau de la tête. La présence de ces grains équiaxes signifie que le puits liquide contenu au centre des barreaux en fin de solidification est entré en **surfusion**. L'étendue de cette zone est révélatrice d'une conduction de la chaleur par l'alliage solidifié suffisamment importante pour que la température du bain liquide présent à cœur ait le temps d'atteindre la température de liquidus de l'alliage, permettant à celui-ci d'entrer en surfusion avant que le front de croissance des grains colonnaires ne rejoigne le centre des barreaux. Ceci est visiblement favorisé par la présence d'une quantité importante d'alliage à solidifier – donc nécessitant davantage de temps pour se solidifier – dans la partie centrale d'alimentation des barreaux. Les grains observables à cœur résultent de la germination et de la croissance de cristaux/grains directement au sein du puits liquide central. La taille des grains lamellaires équiaxes observables au centre des barreaux est de l'ordre de 500 µm.

II.2.2. Microstructure brute de coulée

La Figure III.2 présente la microstructure de l'alliage brut de coulée, observée en périphérie et au centre des barreaux. Celle-ci apparaît presque entièrement lamellaire, à savoir composée de grains lamellaires α_2-γ et de quelques grains monophasés γ. La Figure III.2.a, qui présente une micrographie de la structure périphérique, illustre la forme allongée des grains colonnaires qui ont pris naissance à quelques centaines de µm de la surface et peuvent s'étendre sur plusieurs mm. **Les lamelles de ces grains colonnaires sont développées plutôt perpendiculairement à la direction de croissance des grains, soit perpendiculairement à la direction du flux de chaleur extrait radialement**.

D'après la littérature, cet alignement caractéristique des lamelles par rapport à la direction de croissance des grains colonnaires est révélateur d'une solidification en phase α. En effet, lors d'une solidification en phase β, les lamelles α_2-γ sont orientées plutôt à 45° de l'axe de croissance des grains colonnaires [MCCVLM89]. Des grains lamellaires de plus petite taille et de morphologie équiaxe (diamètre moyen de l'ordre de 100 à 200 µm), dont l'orientation des lamelles est plus aléatoire, peuvent également être distingués à proximité du bord des barreaux et constituent la **zone de peau**. Cette zone est significative du refroidissement intense subi par l'alliage au moment de l'introduction de la charge fondue dans le moule.

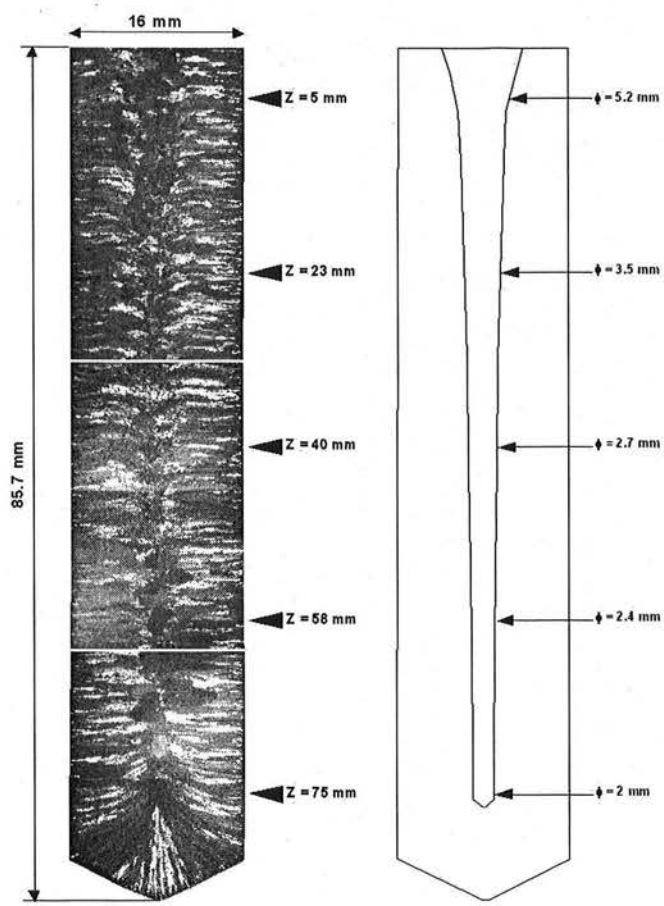


Figure III.1 : *Vue en coupe longitudinale de la structure de grains de solidification d'un barreau d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb et schématisation de la transition entre grains colonnaires et équiaxes (l'ordre de grandeur du diamètre de la zone équiaxe centrale est reporté à droite du schéma).*

La Figure III.2.b présente la microstructure observée au centre des barreaux, et notamment la texture plus isotrope des grains lamellaires équiaxes (GLE). Les grains γ pouvant être distingués à l'état brut de coulée tapissent essentiellement les joints de grains lamellaires. La Figure III.2.c et la Figure III.2.d présentent la **morphologie dendritique de la structure sous-jacente à la microstructure lamellaire**, et notamment, de part le contraste chimique auquel est sensible l'imagerie d'électrons rétrodiffusés, les différences de composition entre cœur de dendrite (CD) et espace interdendritique (EI). **L'intérieur des dendrites est visiblement plus riche en éléments chimiques dont le numéro atomique est élevé**. Sur ces micrographies, il est également possible de distinguer de fines particules au niveau des espaces interdendritiques. Comme illustré sur la Figure III.3, **ces particules ont été identifiées comme étant composées de phase B2**, notamment grâce aux travaux menés en MET par Anne Ricaud dans le cadre du CPR "Intermétalliques base Titane" [RIC02]. Il est également important de noter que la dimension caractéristique des hétérogénéités chimiques présentes à l'état brut de coulée (distance moyenne entre cœur de dendrite et espace interdendritique) est nettement inférieure à la taille des grains lamellaires. La précipitation des lamelles γ à l'intérieur de chaque grain primaire semble donc peu perturbée lors de la traversée de zones de compositions chimiques différentes.

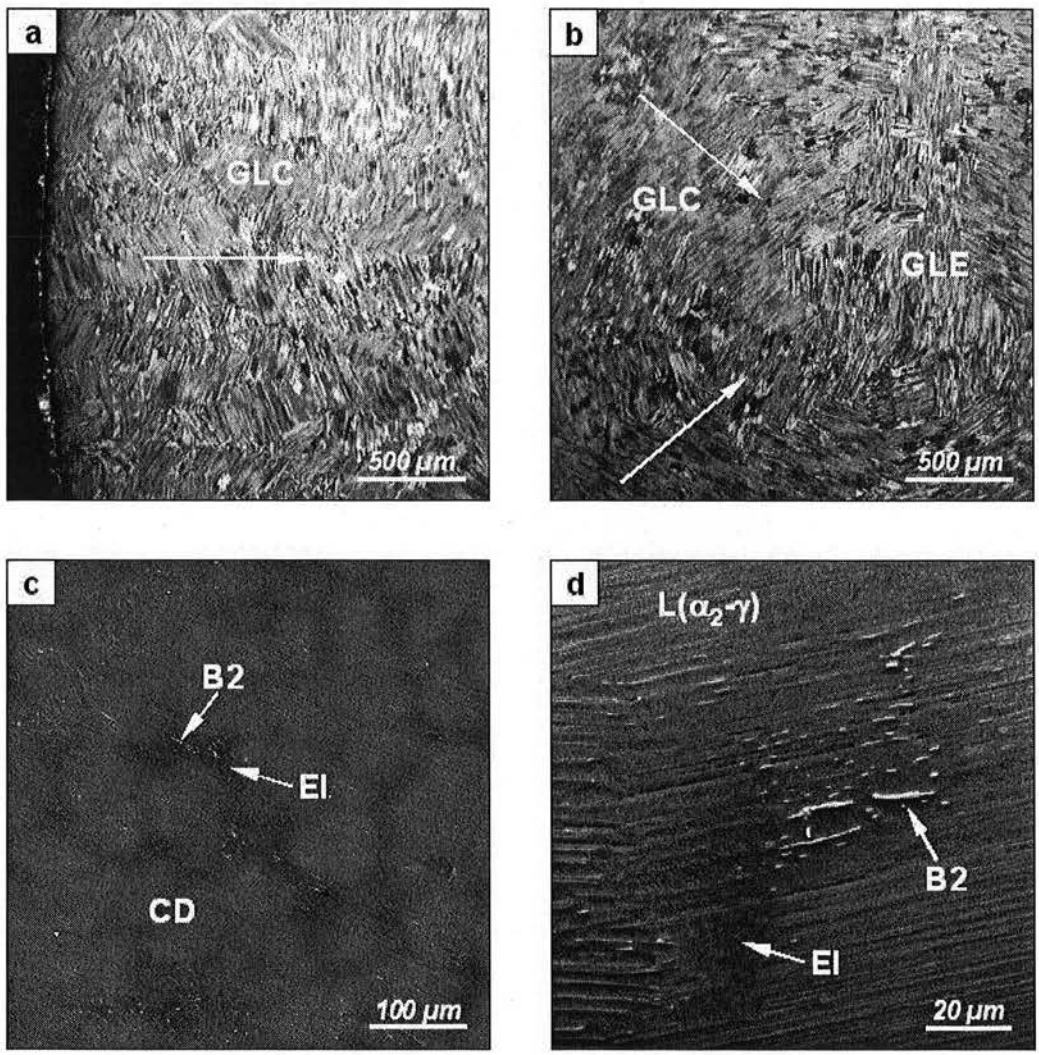


Figure III.2 : *Microstructure d'un barreau d'alliage brut de coulée, observée (a) en périphérie et (b) au centre au microscope optique et (c ; d) au centre au MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés. Les flèches en a et b indiquent les directions radiales du barreau observé (GLC : grain lamellaire colonnaire ; GLE : grain lamellaire équiaxe ; CD : cœur de dendrite ; EI : espace interdendritique).*

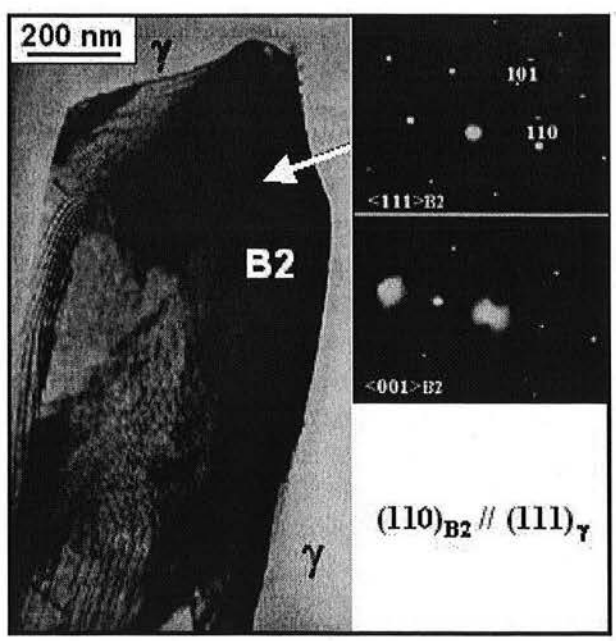


Figure III.3 : *Micrographie MET d'une particule de phase B2 observée dans l'alliage brut de CIC [RIC02].*

II.2.3. Microstructure après Compactage Isostatique à Chaud (CIC)

Le traitement de CIC dans le domaine ($\alpha+\gamma$) est effectué sur les barreaux bruts de coulée dans le but de refermer les porosités internes dans le matériau. Ces dernières proviennent du retrait se produisant au cours de la solidification, dans les zones n'ayant pu être alimentées en métal liquide aux derniers instants de la solidification. Le traitement n'affecte pas la morphologie de la macrostructure des barreaux, comme nous l'avons indiqué précédemment. Ses conséquences sont davantage visibles du point de vue microscopique. Comme le présentent les micrographies regroupées sur la Figure III.4, **le traitement de CIC a pour effet d'augmenter la taille des grains monophasés γ existant à l'état brut de coulée (γ pré-CIC) et de favoriser la formation de nouveaux grains γ (γ post-CIC).** Ces nouveaux grains constituent une seconde population de taille plus réduite et localisée au niveau des premiers grains et des zones où a priori des porosités ont été refermées (proximité des grains à lamelles déformées). Comme nous pouvons le constater sur la Figure III.4.d, en comparaison de la Figure III.2.d, le traitement de CIC a également pour conséquence une augmentation significative de la taille des particules de phase B2.

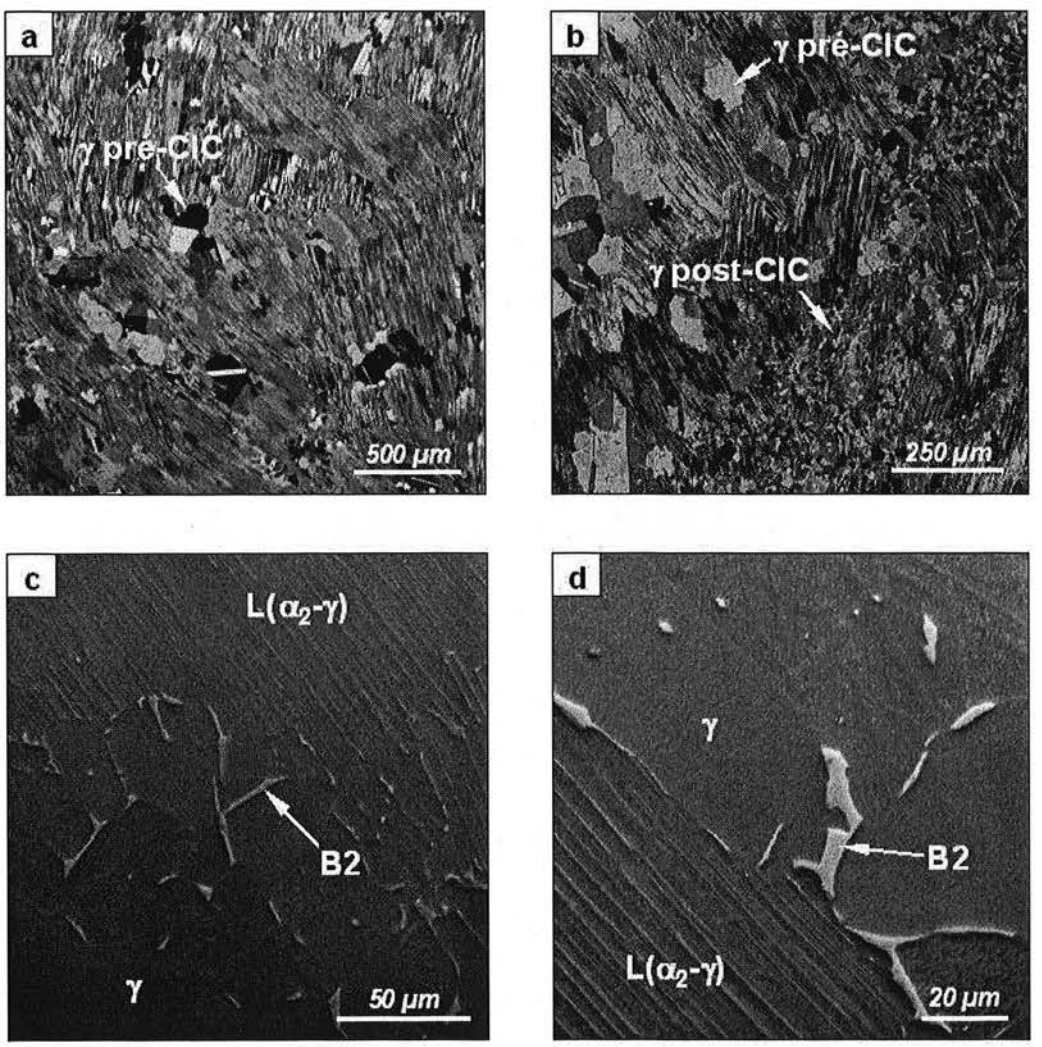
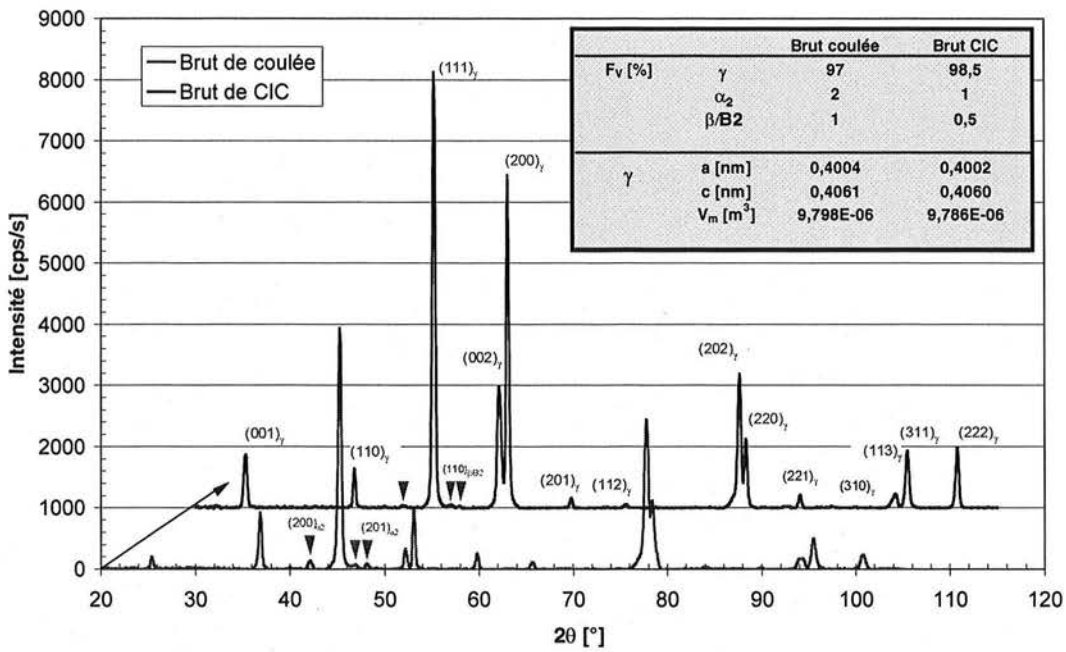


Figure III.4 : *Microstructure d'un barreau d'alliage brut de CIC, observée au centre (a ; b) au microscope optique et (c; d) au MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés.*

II.2.4. Proportion des phases présentes à l'état brut de coulée et brut de CIC

La proportion des phases présentes à l'état brut de coulée et brut de CIC a été évaluée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure III.5.

Dans les deux cas, nous pouvons constater que la fraction de phase α_2 présente dans le matériau est très faible, de l'ordre de 1 à 2 %. La phase γ quantifiée ici correspond à la fois aux lamelles γ présentes dans la structure lamellaire et aux grains monolithiques. La distinction entre ces deux morphologies ne peut être effectuée par DRX. La phase B2 est également détectée par la présence du pic de diffraction de plus forte intensité correspondant au plan (110) de cette phase. Cette dernière est présente dans le matériau à hauteur du pour-cent volumique, ce qui est cohérent avec les analyses quantitatives ayant pu être effectuées par microscopie. Compte tenu de l'incertitude sur la quantification des phases par DRX, il est difficile de conclure avec davantage de précision sur les effets du traitement de CIC sur la proportion des phases. Le traitement de CIC semble avoir une légère influence sur les paramètres de maille de la phase γ.



		Brut coulée	Brut CIC
Fv [%]	γ	97	98,5
	α_2	2	1
	β/B2	1	0,5
γ	a [nm]	0,4004	0,4002
	c [nm]	0,4061	0,4060
	V_m [m^3]	9,798E-06	9,786E-06

Figure III.5 : *Diffractogrammes et résultats de quantification obtenus lors de l'analyse par diffraction des rayons X de l'alliage à l'état brut de coulée et après CIC.*

II.3. Températures caractéristiques de transformations de phases

La détermination des températures de transformations de phases de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb par analyse thermique différentielle (ATD) a été conduite sur l'état brut de CIC. Les résultats présentés sur la Figure III.6 illustrent l'évolution des pics endothermiques au chauffage et exothermiques au refroidissement, en fonction de la vitesse de chauffage/refroidissement imposée entre 5 et 30°C/min. Nous pouvons constater que chacune des températures caractéristiques pouvant être déduites des thermogrammes d'ATD évolue sensiblement de manière linéaire avec la vitesse de chauffage ou de refroidissement. L'extrapolation de ces relations linéaires à une vitesse nulle permet de déterminer une température pouvant être apparentée à celle attendue dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. De l'extrapolation au chauffage et au refroidissement, nous pouvons déduire que **la température de liquidus de l'alliage est située à 1500°C**. **La température de solidus**, déduite des résultats obtenus uniquement au chauffage, **est située aux environs de 1430°C** (intervalle de solidification de 70°C). Il est à noter que sur les thermogrammes obtenus, faute d'avoir pu clairement

déconvoluer les pics de plus forte amplitude correspondant à la fusion et à la solidification, il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence d'une réaction de type péritectique, de manière analogue à ce qu'a pu démontrer Tarral-Baslé [TAR00].

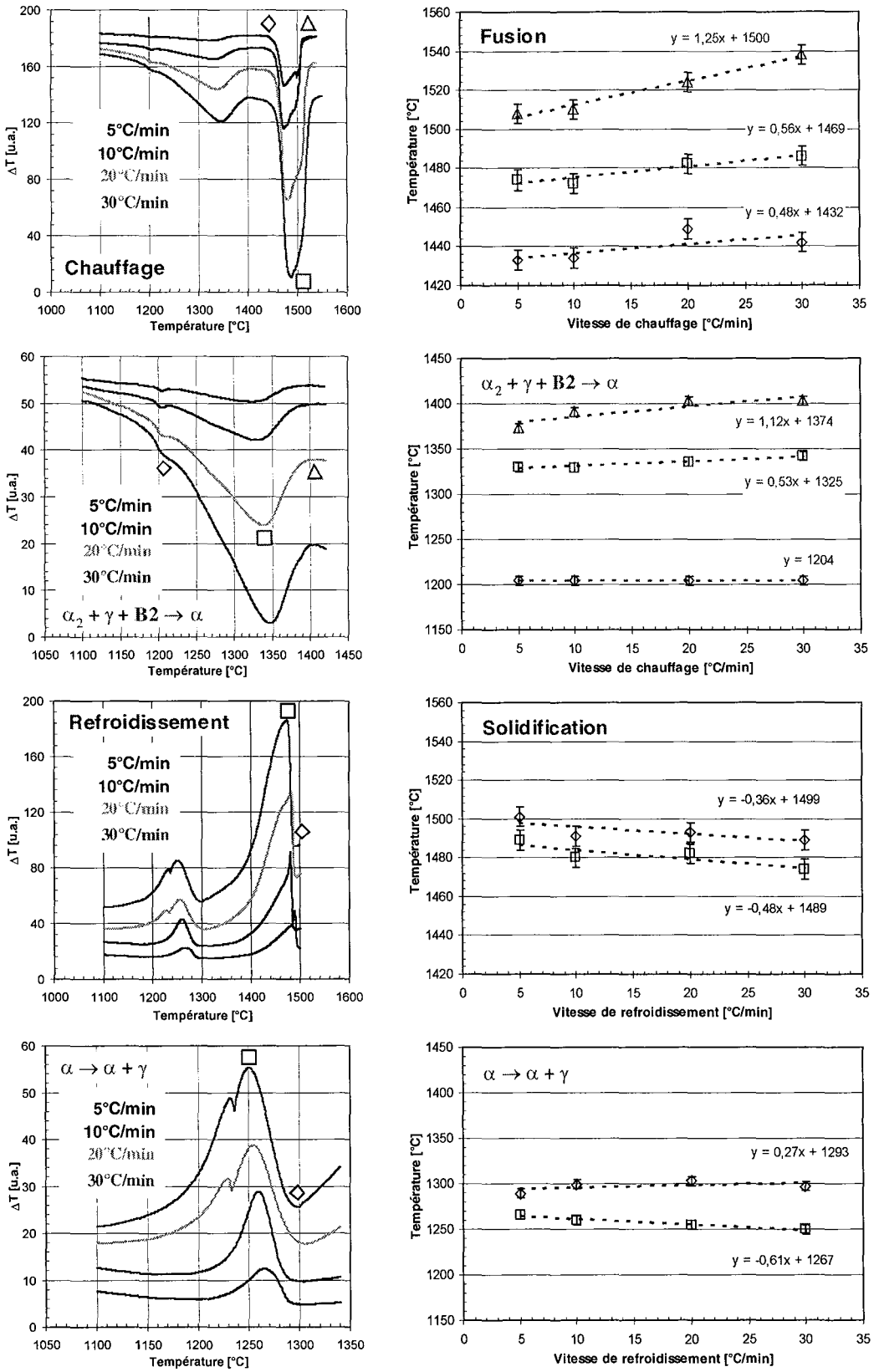


Figure III.6 : *Caractérisation par analyse thermique différentielle de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie.*

Sur chacun des thermogrammes au chauffage, un large pic endothermique, précédé d'un pic lui aussi endothermique mais d'amplitude beaucoup plus faible, peuvent être distingués avant le début de la fusion. Ces pics correspondent a priori à la tranformation $\alpha_2+\gamma+B2 \rightarrow \alpha$. Les travaux rapportés par Tarral-Baslé [TAR00] nous confirment dans l'idée que **le pic endothermique de faible amplitude, observé invariablement aux environs de 1205°C, peut être attribué à la transition ordre-désordre** α_2-α, soit à une température bien supérieure à la température du palier eutectoïde $\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma$ prévu aux environs de 1125°C par le diagramme d'équilibre Ti-Al. La transformation $\alpha+\gamma+B2 \rightarrow \alpha$ se manifeste quant à elle sous la forme du large pic endothermique. Dès lors, d'après nos analyses, **la température correspondant au transus α peut être située au chauffage aux environs de 1375°C** (fin du double endotherme). Sur les thermogrammes correspondant au refroidissement, nous pouvons constater que le début de la transformation inverse, $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$, qui correspond aux premiers stades de la transformation lamellaire, se situe aux environs de 1295°C. Ceci suggère qu'**un sous-refroidissement important, au minimum de 80°C, est nécessaire au déclenchement de la transformation lamellaire au cours du refroidissement**. Par ailleurs, pour les refroidissements les plus rapides (20 et 30°C/min), il est important de noter le dédoublement du pic exothermique correspondant à la transformation subie par l'alliage après solidification. Il est possible que ce second pic émergeant aux alentours de 1230°C soit lié à la mise en ordre de la phase α, à la formation de la phase B2 ou encore au déclenchement d'un second type de lamelles γ (cinétique de précipitation en deux étapes).

II.4. Analyses chimiques quantitatives

Les dispersions de composition chimique dans les barreaux d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie ont été caractérisées par microsonde électronique, en adoptant différentes procédures d'analyse en regard de la microstructure et de la géométrie des pièces, afin de déterminer l'échelle pertinente des ségrégations chimiques observables dans le produit coulé. Au cours des analyses, seules les teneurs en Ti, Al, Cr et Nb ont été mesurées, en gardant à l'esprit la présence probable d'éléments interstitiels (cf. paragraphe III.1.2 du second chapitre).

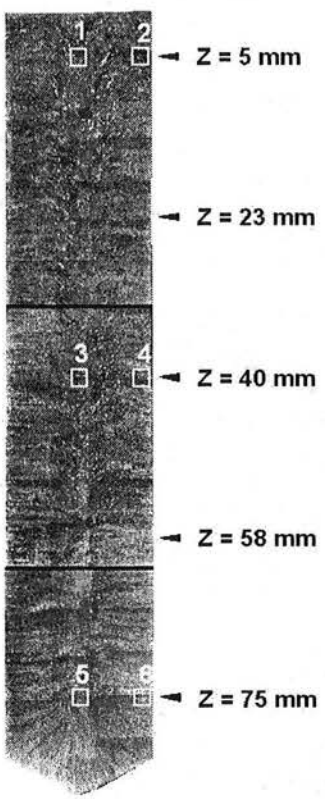
II.4.1. Evaluation de l'homogénéité macroscopique : macroségrégation

Afin d'évaluer les **dispersions chimiques à l'échelle des barreaux (macroségrégation)**, la démarche suivie a consisté à effectuer des trames d'analyse permettant d'apprécier les éventuelles dispersions dans le sens longitudinal (pied–milieu–tête) et dans le sens radial (bord–centre) des barreaux étudiés. La disposition des trames par rapport à la section longitudinale des barreaux est schématisée sur la Figure III.7. Dans le cas des trames d'analyse présentées ici, la sonde électronique focalisée sur la surface a été utilisée en mode balayage, de manière à augmenter la taille de la surface de la sonde d'analyse (20×30 µm environ) et à s'affranchir de la variabilité intrinsèque associée à l'existence des différentes phases dans le matériau (lamelles α_2-γ, grains monophasés γ et particules B2). Pour chaque pas d'analyse, une analyse moyennée par rapport à la dimension caractéristique de ces différentes phases a ainsi pu être effectuée.

Les résultats correspondant uniquement aux trames d'analyses effectuées sur l'alliage brut de CIC sont rassemblés dans le Tableau III.1, compte tenu du fait que des résultats similaires ont été obtenus pour l'alliage brut de coulée. Ces résultats permettent d'apprécier la **variabilité des teneurs en Ti, Al, Cr et Nb par rapport à la section longitudinale du barreau analysé**. Cette variabilité peut également être appréciée en déterminant la valeur du **rapport de ségrégation de chaque élément d'alliage i**, $\mathbf{R_S^i}$, défini par :

$$\mathbf{R}_S^i = 100 \times \left(\frac{\mathbf{X}_{moy}^i - \mathbf{X}_0^i}{\mathbf{X}_0^i} \right)$$

où $\mathbf{X}_{moy}^i$ et $\mathbf{X}_0^i$ sont respectivement la composition moyenne mesurée au niveau d'une trame et la composition nominale en élément i dans l'alliage. Ce rapport permet de situer la composition chimique de la zone analysée par rapport à la composition nominale de l'alliage et rend donc compte du degré de dispersion à l'échelle des barreaux, c'est à dire de la macroségrégation caractérisant ces produits coulés. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau III.2.



Trame	Ti	Al	Cr	Nb
1	47,81 ± 0,07	48,39 ± 0,09	1,89 ± 0,02	1,91 ± 0,01
2	47,49 ± 0,04	48,74 ± 0,05	1,91 ± 0,01	1,85 ± 0,01
3	47,81 ± 0,06	48,39 ± 0,08	1,88 ± 0,02	1,92 ± 0,01
4	47,54 ± 0,05	48,71 ± 0,06	1,90 ± 0,01	1,85 ± 0,01
5	47,83 ± 0,05	48,37 ± 0,06	1,92 ± 0,02	1,88 ± 0,01
6	47,61 ± 0,04	48,62 ± 0,06	1,92 ± 0,01	1,85 ± 0,01

Tableau III.1 : *Compositions chimiques moyennes mesurées par microsonde électronique au niveau des trames schématisées sur la Figure III.7 (teneurs en % at.).*

Trame	Ti	Al	Cr	Nb
1	0,27%	-0,29%	-0,53%	1,60%
2	-0,40%	0,43%	0,53%	-1,60%
3	0,27%	-0,29%	-1,05%	2,13%
4	-0,29%	0,37%	0,00%	-1,60%
5	0,31%	-0,33%	1,05%	0,00%
6	-0,15%	0,19%	1,05%	-1,60%

Tableau III.2 : *Rapports de ségrégation R_S^i déduits des compositions chimiques reportées ci-dessus (cf. composition nominale reportée dans le Tableau II.2).*

Figure III.7 : *Vue en coupe longitudinale de la structure d'un barreau d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb et schématisation de la disposition des trames d'analyses par microsonde électronique réalisées dans le but d'évaluer l'homogénéité macroscopique des produits coulés industriellement.*

Dans tous les cas, compte tenu de l'incertitude déterminée à partir de la statistique de comptage des analyses, nous constatons que **la variabilité sur la composition moyenne mesurée est très faible**. D'après la valeur des rapports de ségrégation, aucune dispersion significative en élément d'alliage n'est constatée dans le sens longitudinal du barreau analysé (comparaison trames 1-3-5 / 2-4-6). Une légère ségrégation positive en Ti et Nb et négative en Al et Cr dans le cœur du barreau peut être relevée (comparaison trames 1-2 / 3-4 / 5-6). Il est important de noter également que l'exploitation des trames d'analyses n'a pas permis d'identifier de ségrégations chimiques entre grains lamellaires, à savoir une dispersion présentant une périodicité pouvant être rapprochée de la taille des grains lamellaires.

II.4.2. Evaluation de l'homogénéité microscopique : microségrégation

Lors des analyses menées par microsonde électronique de Castaing dans le but d'évaluer la **variabilité de la composition chimique à l'échelle de la microstructure (microségrégation)**, des trames similaires à celles décrites précédemment ont été effectuées sur des barreaux brut de coulée et brut de CIC, en focalisant la sonde électronique (taille de sonde de l'ordre du 1 μm^2) et en utilisant un

pas d'analyse de l'ordre de 5 µm. Dans ce cas, chaque point d'analyse ne correspond pas à une zone pour laquelle une moyenne sur les différentes phases a été effectuée, mais correspond à la composition effectivement mesurée sur certains grains de petite dimension ou sur certaines régions telles que des espaces interdendritiques.

Comme le présente la Figure III.8, l'intensité des dispersions de composition chimique à l'échelle de la structure de solidification dans le matériau brut de coulée peut également être appréciée semi-quantitativement à l'aide de **cartographies chimiques réalisées par spectrométrie EDS**. Sur ces cartographies, les zones riches en éléments d'alliages considérés apparaissent avec un contraste clair. Il est alors aisé de constater que **Al et Cr tendent à ségréger préférentiellement dans les espaces interdendritiques** alors que **Nb, au même titre que Ti, enrichit préférentiellement l'intérieur des dendrites**. Ceci constitue un premier résultat révélateur du comportement des éléments d'alliage au cours de la solidification, dans l'alliage élaboré par fonderie. Sur la cartographie imageant la teneur en Cr dans la zone analysée, nous pouvons également constater que les particules de phase B2 sont particulièrement riches en Cr.

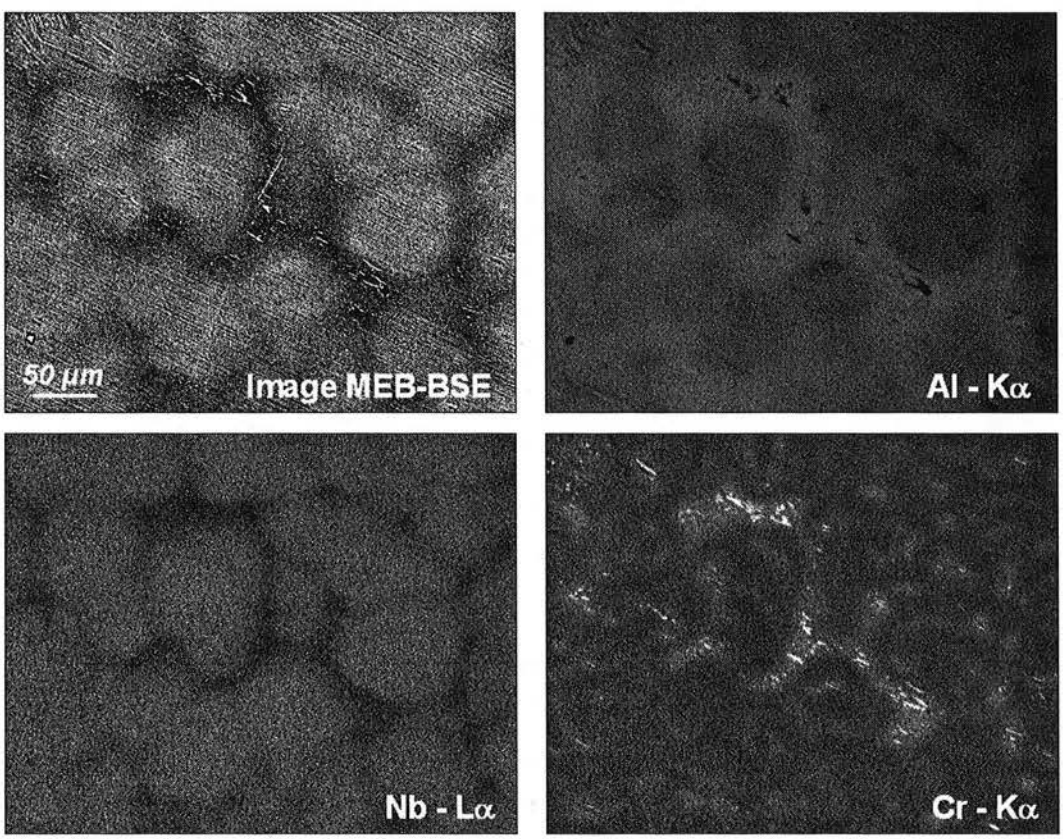


Figure III.8 : *Cartographies en régions d'intérêt réalisées au MEB par spectrométrie EDS sur l'alliage brut de coulée.*

L'analyse des résultats obtenus au cours des analyses par microsonde de Castaing, grâce aux indices de ségrégation rassemblés dans le Tableau III.3, nous permet d'apprécier quantitativement les dispersions de composition chimique à une échelle plus fine que celle abordée au cours du paragraphe II.4.1. Les indices de ségrégation utilisés ici sont définis pour chaque élément i de la manière suivante :

$$\mathbf{I_S^i(1)} = 100\times\frac{\sigma^i}{\mathbf{X^i_{moy}}} \quad \text{et} \quad \mathbf{I_S^i(2)} = 100\times\left(\frac{\mathbf{X^i_{max}} - \mathbf{X^i_{min}}}{\mathbf{X^i_{moy}}}\right)$$

avec σ^i l'écart type sur les mesures de composition effectuées au niveau des trame d'analyses, $\mathbf{X^i_{moy}}$, $\mathbf{X^i_{max}}$ et $\mathbf{X^i_{min}}$ respectivement les compositions moyenne, maximale et minimale en élément i. Ces deux

indices permettent d'apprécier les dispersions par rapport à la composition moyenne mesurée pour chaque élément d'alliage. Le second indice est toutefois davantage sensible aux écarts de compositions extrêmes, notamment entre la composition moyenne de l'alliage et celle des composés secondaires. D'une certaine manière, cet indice rend compte de la probabilité d'analyser les composés de faible dimension dispersés au sein du matériau, lors de la réalisation des trames d'analyse.

	Ti		Al		Cr		Nb	
	$I_S(1)$	$I_S(2)$	$I_S(1)$	$I_S(2)$	$I_S(1)$	$I_S(2)$	$I_S(1)$	$I_S(2)$
Brut de coulée	3,6%	44%	4,0%	46%	23,9%	265%	11,8%	74%
Brut de CIC	2,5%	15%	3,3%	28%	31,2%	362%	7,2%	37%

Tableau III.3 : *Indices de ségrégation $I_S(1)$ et $I_S(2)$ déterminés pour l'alliage brut de coulée et brut de CIC.*

Au vu des résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus, indépendamment de la position dans les barreaux analysés, nous pouvons constater que l'amplitude des dispersions est particulièrement significative à l'échelle de la structure de solidification. Quel que soit l'indice de ségrégation considéré, **Cr est l'élément d'alliage présentant la plus forte variabilité, laquelle tend visiblement à s'accentuer au cours du traitement de CIC, ce qui est en opposition avec une tendance à l'homogénéisation chimique observée pour les autres éléments d'alliage**. Ces tendances contradictoires sont à rapprocher des modifications microstructurales subies par le matériau lors du traitement de CIC, notamment en ce qui concerne les grains monolithiques γ et les particules de phase B2. En particulier, l'augmentation des indices de ségrégation obtenus pour Cr, entre l'état brut de coulée et celui brut de CIC, traduit l'augmentation de la probabilité d'analyser les particules de phase B2 parallèlement à l'augmentation de la taille de ces particules.

II.4.3. Analyse de la composition des grains γ et des particules de phase B2

Des analyses ponctuelles par microsonde électronique et par spectrométrie EDS ont été effectuées afin d'évaluer la composition chimique des grains γ et des particules de phase B2 présents dans l'alliage brut de coulée et brut de CIC. Les résultats obtenus après dosage de Ti, Al, Cr et Nb sont rassemblés dans le Tableau III.4. En comparaison de la composition nominale, il est intéressant de remarquer **la forte teneur en Cr et la faible teneur en Nb mesurées dans les grains γ et dans les particules B2 à l'état brut de coulée.** En gardant à l'esprit que ces grains et ces particules sont situés au niveau des espaces interdendritiques, les teneurs mesurées sont révélatrices d'un partage préférentiel au cours de la solidification pour la phase liquide dans le cas de Cr et pour la phase solide dans le cas de Nb, comme démontré au cours du paragraphe précédent. La composition chimique – notamment la teneur élevée en Cr - mesurée pour les particules B2 est à rapprocher de celle relevée dans la littérature (cf. paragraphe III.3 du premier chapitre). Par ailleurs, nous pouvons remarquer que **les teneurs en Cr et Nb des deux composés analysés sont particulièrement affectées par le traitement de CIC**. Si l'on considère l'augmentation de la proportion des grains γ et l'augmentation de la taille de certaines particules B2 suite au CIC, la tendance observée indique que **Cr est préférentiellement rejeté hors des grains γ, pour vraisemblablement être incorporé dans la phase B2**. En revanche, la tendance observée pour Nb tend plutôt à être significative de l'homogénéisation chimique attendue du traitement. D'une certaine manière, il semble qu'en fin de solidification la composition chimique des grains monophasés γ et les particules de phase B2 soit impactée par la microségrégation entre cœur de dendrite et espaces interdendritiques. Lorsque l'homogénéisation à longue distance peut s'opérer, chacun des deux composés tend à se rapprocher de sa composition d'équilibre. La phase B2 passe ainsi d'une stœchiométrie du type Ti-$(Al,X)_2$ à une stœchiométrie du type Ti-(Al,X).

	γ		B2	
	Avant CIC	Après CIC	Avant CIC	Après CIC
Ti	44,93 ± 0,02	45,83 ± 0,25	40,55 ± 1,02	51,20 ± 0,45
Al	50,57 ± 0,15	50,72 ± 0,16	42,63 ± 1,22	36,53 ± 0,51
Cr	3,43 ± 0,12	1,74 ± 0,32	16,10 ± 1,03	10,40 ± 0,90
Nb	1,08 ± 0,30	1,71 ± 0,23	0,73 ± 0,12	1,87 ± 0,23

Tableau III.4 : *Composition chimique moyenne de la phase γ et de la phase B2 présentes dans l'alliage brut de coulée et après CIC (teneurs en % at.).*

II.5. Synthèse

Dans cette partie, nous avons pu mettre en évidence que l'alliage GE élaboré par fonderie présente un mélange des trois phases γ, α_2 et B2 à l'état brut de coulée et après traitement de CIC. Ce dernier a pour principal effet, du point de vue microstructural, de favoriser le grossissement des grains γ monolithiques et des particules de phase B2.

Les barreaux analysés, avant et après CIC, présentent des dispersions de composition chimique minimes à l'échelle macroscopique des produits. La légère ségrégation relevée dans le sens radial des barreaux ne peut être expliquée sur la base de nos connaissances du partage des éléments d'alliage au cours de la solidification. Notamment, au vu du partage préférentiel de Al vers les dernières fractions d'alliage se solidifiant et de la macrostructure des barreaux, une ségrégation en Al inverse de celle constatée pouvait légitimement être attendue.

Nos analyses chimiques quantitatives ont en revanche démontré que les dispersions de compositions sont nettement plus significatives à l'échelle de la microstructure de solidification et à celle des phases formées lors de l'élaboration. En particulier, nous avons pu mettre en évidence que Cr présente un comportement analogue à celui de Al, puisqu'il est ségrégé dans les espaces interdendritiques au cours de la solidification. Nb tend à être retenu préférentiellement à l'intérieur des dendrites, naturellement plus riches en Ti. A l'inverse de la tendance à l'homogénéisation constatée pour Ti, Al et Nb, l'indice de ségrégation de Cr augmente au cours du traitement de CIC. De toute évidence, compte tenu de la teneur élevée en Cr mesurée dans la phase B2, la dispersion de cet élément d'alliage dès l'état brut de coulée est associée à la stabilité de cette troisième phase dans l'alliage GE élaboré par fonderie. De plus, ceci nous incite à penser que la diffusion chimique activée au cours du traitement de CIC, qui favorise la redistribution de Nb observée à la suite de nos analyses, permet également à la phase B2 d'évoluer vers une composition proche de Ti-35Al-12Cr-2Nb, conforme à la dénomination relevée dans la littérature Ti-(Al,X), où X = Cr, Nb. En somme, nos résultats tendent à prouver que, pour le domaine de température correspondant au traitement de CIC, la phase B2 est une phase thermodynamiquement stable dans le système correspondant à l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb.

III. Expériences de Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD)

III.1. Objectifs d'étude

Au cours de la partie précédente, nous avons pu mettre en évidence les dispersions de composition chimique pouvant caractériser l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie. Afin d'étudier plus précisément la mise en place de ces microségrégations, nous nous sommes attachés à la réalisation d'expériences de solidification dirigée interrompues par une trempe (TSD). L'objectif principal de ces expériences est de parvenir à une quantification des coefficients de partage des éléments d'alliage dans des conditions de solidification contrôlées. Par ailleurs, au cours de ces essais,

nous espérons pouvoir préciser le chemin de solidification suivi par le matériau dans les conditions d'élaboration imposées, et notamment la nature de la phase primaire de solidification.

III.2. Elaborations

III.2.1. Conditions d'élaboration

Les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration de deux échantillons traités dans ce manuscrit, notés TSD-A et TSD-B, sont rassemblées dans le Tableau III.5. Les thermogrammes enregistrés pendant les essais ont permis d'accéder à l'histoire thermique des échantillons. Au vu des informations reportées ci-après, nous considérerons que les deux échantillons ont été élaborés dans des conditions similaires.

	TSD-A	TSD-B
v [cm/min]	0,11	0,12
$L_{ext.}$ [mm]	20	30
$(dT/dt)_{chauf.}$ [°C/min]	31,8	31,3
T_{max} [°C]	1525	1535
t_{palier} [s]	330	510
$(dT/dt)_{ref.}$ [°C/min]	4,0	5,3
G_T [°C/cm]	35	44
T_{trempe} [°C]	1473	1463
$(dT/dt)_{trempe}$ [°C/min]	> 5000	> 5000

Tableau III.5 : *Conditions opératoires des essais de TSD réalisés sur les échantillons TSD-A et TSD-B.*

III.2.2. Produits bruts d'élaboration

La Figure III.9 présente la vue macrographique des échantillons TSD-A et TSD-B obtenus après essais. Comme nous pouvons le constater, les barreaux obtenus après trempe, une fois extraits de leur creuset en alumine, se présentent d'un seul tenant, ce qui fait que les thermogrammes enregistrés en cours d'essais peuvent être repositionnés par rapport à la structure des barreaux solidifiés. Sur ces barreaux, nous pouvons constater que plusieurs porosités débouchent en surface. De même, chaque échantillon présente au niveau de sa tête une retassure très prononcée, dont la profondeur est pratiquement équivalente au diamètre des barreaux, de l'ordre de 5 mm. Cette contraction résulte a priori des conditions de refroidissement intenses imposées à l'alliage liquide au moment de la trempe. Plusieurs fissures, attestant le caractère hautement fragile du matériau élaboré dans ces conditions, peuvent être observées à la surface des barreaux après essais.

En vue de leur caractérisation métallographique, les échantillons TSD-A et TSD-B ont été préparés de manière à pourvoir observer leur microstructure, d'une part sur coupe longitudinale complète (barreau TSD-A) et d'autre part sur différentes sections transversales (barreau TSD-B). Comme nous pourrons le constater sur les micrographies présentées par la suite, la fragilité des barreaux a rendu délicate cette préparation, notamment lors des découpes, donnant lieu à plusieurs ruptures et à une multiplication des fissures au sein du matériau.

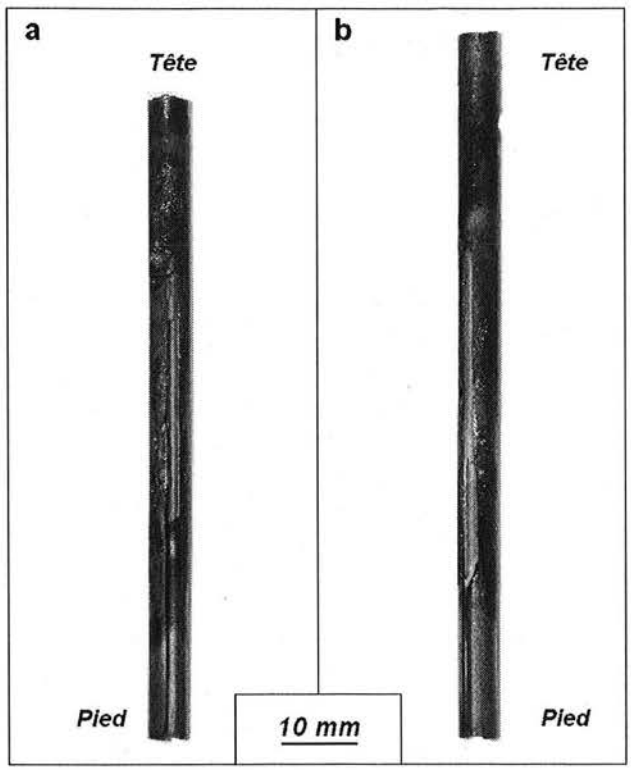


Figure III.9 : *Vues macrographiques des échantillons TSD-A et TSD-B après trempe.*

III.2.3. Difficultés rencontrées lors des élaborations – Qualité métallurgique des échantillons

Après préparation métallographique des échantillons de TSD, nous pouvons constater qu'un nombre important de porosités et d'inclusions sont présentes au sein du matériau. Dans certaines régions, notamment à proximité du logement du thermocouple, **les inclusions prennent la forme d'aiguilles, dont la taille peut atteindre quelques centaines de µm**. Dans la partie supérieure des barreaux, notamment au niveau de la zone trempée en cours de solidification, **les inclusions ont une forme plus grossière et une taille plus réduite**. Ces dernières sont **localisées de préférence au niveau des zones de fin de solidification (espaces interdendritiques)**. A titre d'illustration, la Figure III.10 présente quelques vues micrographiques d'inclusions observées au MEB et au microscope optique dans la partie supérieure des échantillons de TSD.

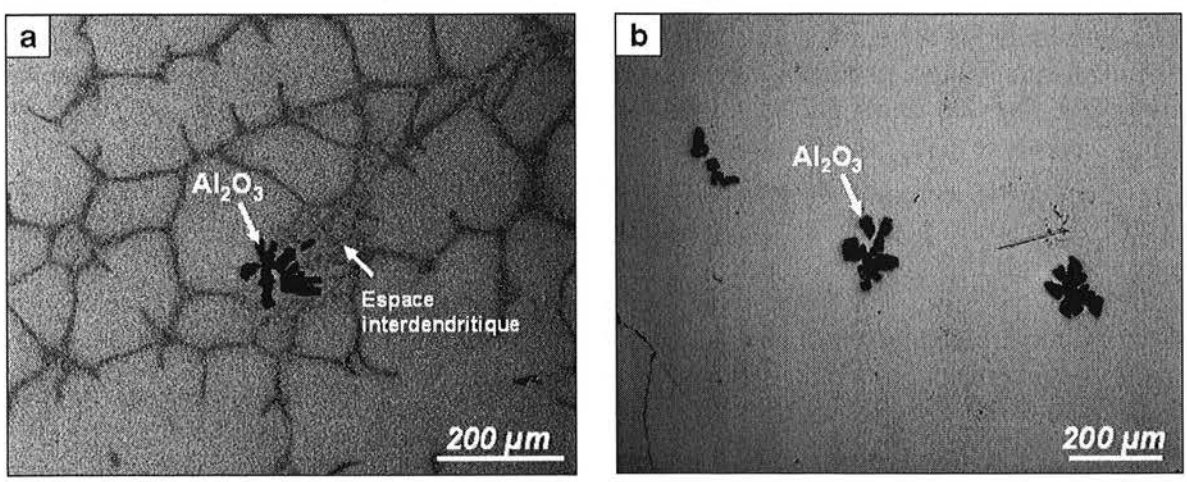


Figure III.10 : *Vues micrographiques d'inclusions observées dans les échantillons de TSD (a) au MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés et (b) au microscope optique.*

Après étude semi-quantitative par spectrométrie EDS au MEB, nous avons pu mettre en évidence que ces particules correspondent à de l'alumine. Actuellement, leur origine est encore

incertaine. Il est difficile de savoir si celles-ci proviennent d'une abrasion des pièces en alumine en contact avec l'alliage porté à l'état liquide (creuset, protection du thermocouple) ou si ces inclusions se sont formées par précipitation au cours de la solidification dirigée des échantillons. Il est intéressant de préciser que la morphologie de ces particules est très proche de celle observée par Lapin et coll. [LAPON02] à la suite d'expériences de solidification dirigée réalisées dans des moules en alumine avec un alliage Ti-46Al-2W-0,5Si. Ces auteurs rapportent notamment que les particules observées résultent effectivement d'une **réaction entre l'alliage liquide et l'alumine**, au niveau des joints de grains de la céramique constitutive des moules utilisés. La nature de cette réaction et les mécanismes conduisant aux deux morphologies distinctes ne sont pas précisés. Les particules formées dans la zone de réaction, à proximité des parois du moule, seraient redistribuées de manière homogène dans le volume d'alliage solidifié par la progression de l'interface solide/liquide, ce qui expliquerait la localisation préférentielle de ces particules au niveau des espaces interdendritiques. Ces auteurs proposent également des lois empiriques reliant la fraction volumique des particules formées à la durée du contact entre le métal liquide et la céramique ainsi qu'à la température du bain liquide.

III.3. Profils de température dans les échantillons

La Figure III.11 et la Figure III.12 présentent une vue complète en coupe longitudinale de l'échantillon TSD-A, après préparation métallographique et attaque chimique par le réactif de Kroll modifié. Sur cette coupe, la position de la soudure chaude du thermocouple échantillon au moment de la trempe ainsi que la température mesurée sont indiquées. A partir de l'enregistrement de l'histoire thermique connue par l'échantillon au cours de l'essai de TSD, il est possible de reporter une partie de la distribution de températures le long de la coupe longitudinale, correspondant d'une part, à la **température de chaque zone de l'échantillon au moment de la trempe** et, d'autre part, à la **température maximale atteinte par chaque zone juste avant le début du processus d'extraction**.

En considérant que le gradient thermique moyen reporté dans le Tableau III.5 est constant, le profil de température mesuré peut être extrapolé sur la totalité de la zone pâteuse. A partir de la vitesse de refroidissement moyenne enregistrée pendant l'essai, il est également possible de reporter sur la hauteur de la zone pâteuse, le temps après le début de la solidification correspondant à chaque isotherme, l'instant initial de la solidification dirigée étant situé au niveau du front de solidification, soit en tête de la zone pâteuse. Sous ces conditions, nous obtenons les profils de température et de temps de solidification partiels reportés en fonction de la distance au front de solidification sur la coupe longitudinale de la Figure III.11. Les profils en question permettent d'estimer **la température et le temps total de solidification** correspondant à la zone pour laquelle il n'est plus possible de distinguer les espaces interdendritiques sur la coupe longitudinale. Dans les conditions d'élaboration imposées, nous situons le **début de la solidification** à $\mathbf{T_{début}}$ **= 1475°C** et la **fin de la solidification** à $\mathbf{T_{fin}}$ **= 1420°C** et à $\mathbf{t_{fin}}$ **= 880 secondes**. Compte tenu de la vitesse d'extraction imposée pendant l'essai, ceci correspond à une **hauteur de zone pâteuse L** de 16,5 mm.

En supposant que le gradient thermique vertical reste constant sur la hauteur du barreau et égal à la valeur reportée dans le Tableau III.5, nous pouvons également extrapoler le profil de température reporté précédemment sur la zone pâteuse de l'échantillon, sur la totalité du barreau (cf. Figure III.12). En toute rigueur, considérant la chaleur latente de solidification et la différence de conductivité thermique possible entre les états solide et liquide, il est évident que ces extrapolations conduisent à une estimation relativement imprécise des températures régnant dans le solide au moment de la trempe (gradients thermiques différents dans le solide et dans le liquide).

Pour évaluer l'erreur commise lors du report des profils de température dans l'alliage solide à partir du gradient évalué au cours des essais, nous pouvons écrire un bilan enthalpique au niveau de l'interface solide/liquide. En faisant l'approximation d'une solidification en front plan dans des

conditions proches de l'équilibre thermodynamique, par unité d'aire d'interface et pour des volumes molaires identiques entre phase solide et phase liquide ($\mathbf{V_m^S} = \mathbf{V_m^L} = \mathbf{V_m}$), le bilan en question s'écrit :

$$\kappa^S.\mathbf{G_T^S} = \kappa^L.\mathbf{G_T^L} + \mathbf{v}.\frac{\Delta_f\mathbf{H_m}}{\mathbf{V_m}}$$

où κ^S et κ^L sont les conductivités thermiques du solide et du liquide, $\mathbf{G_T^S}$ et $\mathbf{G_T^L}$ les gradients thermiques dans le solide et dans le liquide, $\mathbf{v}$ la vitesse de solidification (progression de l'interface) et $\Delta_f\mathbf{H_m}$ l'enthalpie molaire de fusion. Si nous supposons que les conductivités thermiques du solide et du liquide sont très proches, ce qui est généralement le cas des matériaux métalliques, il nous est possible d'évaluer la valeur du gradient thermique dans le solide à partir des paramètres expérimentaux et de données tirées de la littérature ou déterminées à l'aide de *Thermo-Calc®*. Ainsi, avec les valeurs suivantes :

$\kappa^S = \kappa^L = \kappa \approx 34$ W/m.°C	[ZHARD01]
$\Delta_f\mathbf{H_m} \approx 18{,}6$ kJ/mol	[SAU97 ; calcul *Thermo-Calc®*, solidification α de la nuance correspondant au lot B présenté dans le Tableau II.2]
$\mathbf{V_m} \approx 9{,}9.10^{-6}$ m³/mol	[ZHADC00, phase α]
$\mathbf{v} = 0{,}11$ cm/min $= 1{,}8.10^{-5}$ m/s	[échantillon TSD-A]
$\mathbf{G_T^L} \approx \mathbf{G_T} = 35$°C/cm $= 3500$°C/m	[échantillon TSD-A]

nous estimons la valeur du gradient thermique dans le solide à environ **45°C/cm**, ce qui sur une hauteur de zone pâteuse de 16,5 mm conduit à une **erreur sur l'estimation de la température de fin de solidification (disparition du liquide) de l'ordre de 20°C (1400°C contre 1420°C)**. En gardant à l'esprit cette incertitude sur les températures reportées sur la coupe longitudinale de l'échantillon TSD-A, l'analyse des microstructures et des dispersions de composition chimique menée par la suite se référera uniquement au profil de températures extrapolé à partir du gradient thermique mesuré au cours des expériences.

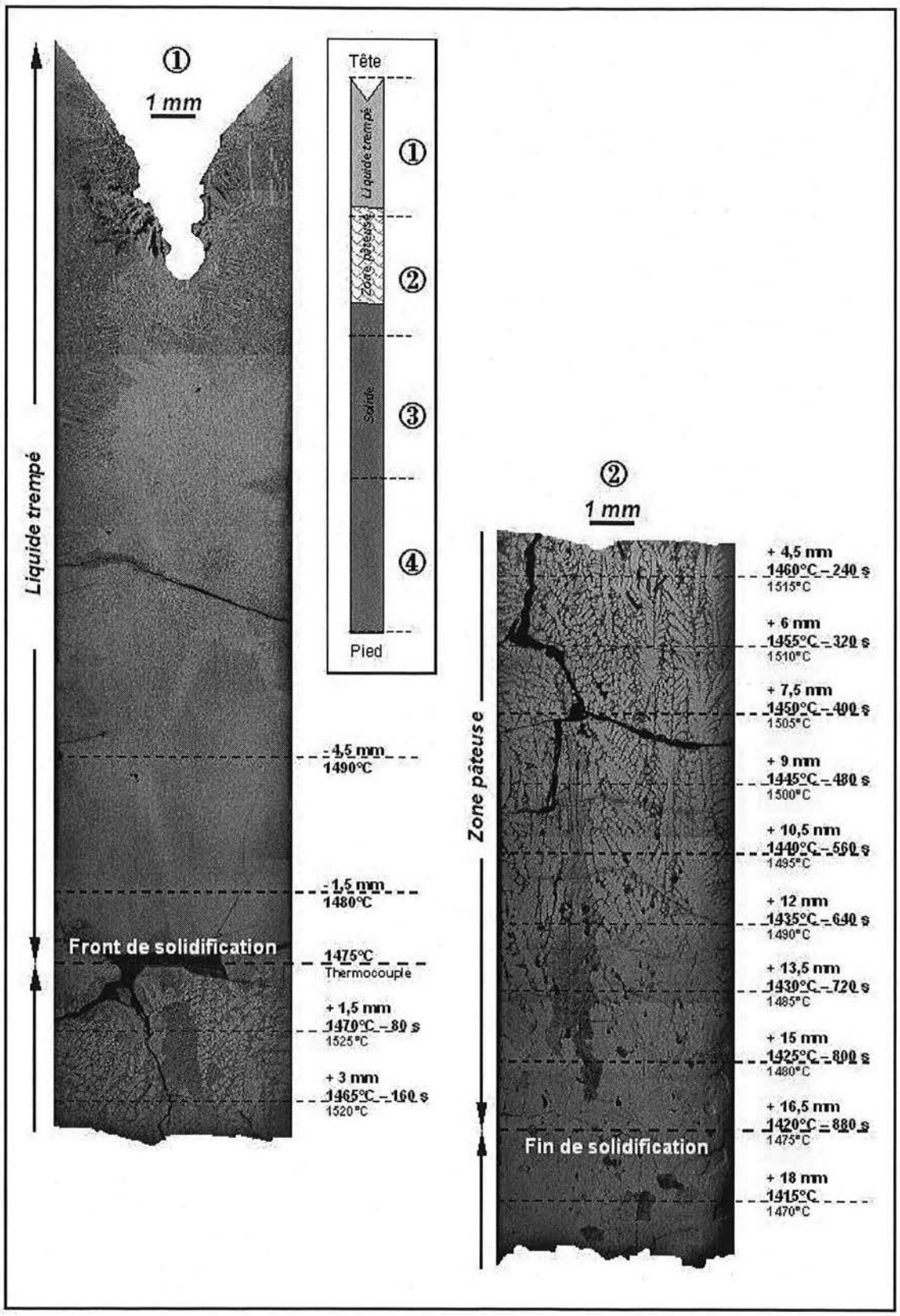


Figure III.11 : *Vue micrographique en coupe longitudinale de l'échantillon TSD-A observé au microscope optique (partie supérieure). Les températures indiquées en noir correspondent à la distribution de température dans l'échantillon au moment de la trempe ; celles indiquées en rouge correspondent à la distribution de température avant le début de l'extraction, soit aux températures maximales connues localement par le matériau. Le temps après le début de la solidification est déterminé à partir de la vitesse d'extraction et de la distance au front de solidification.*

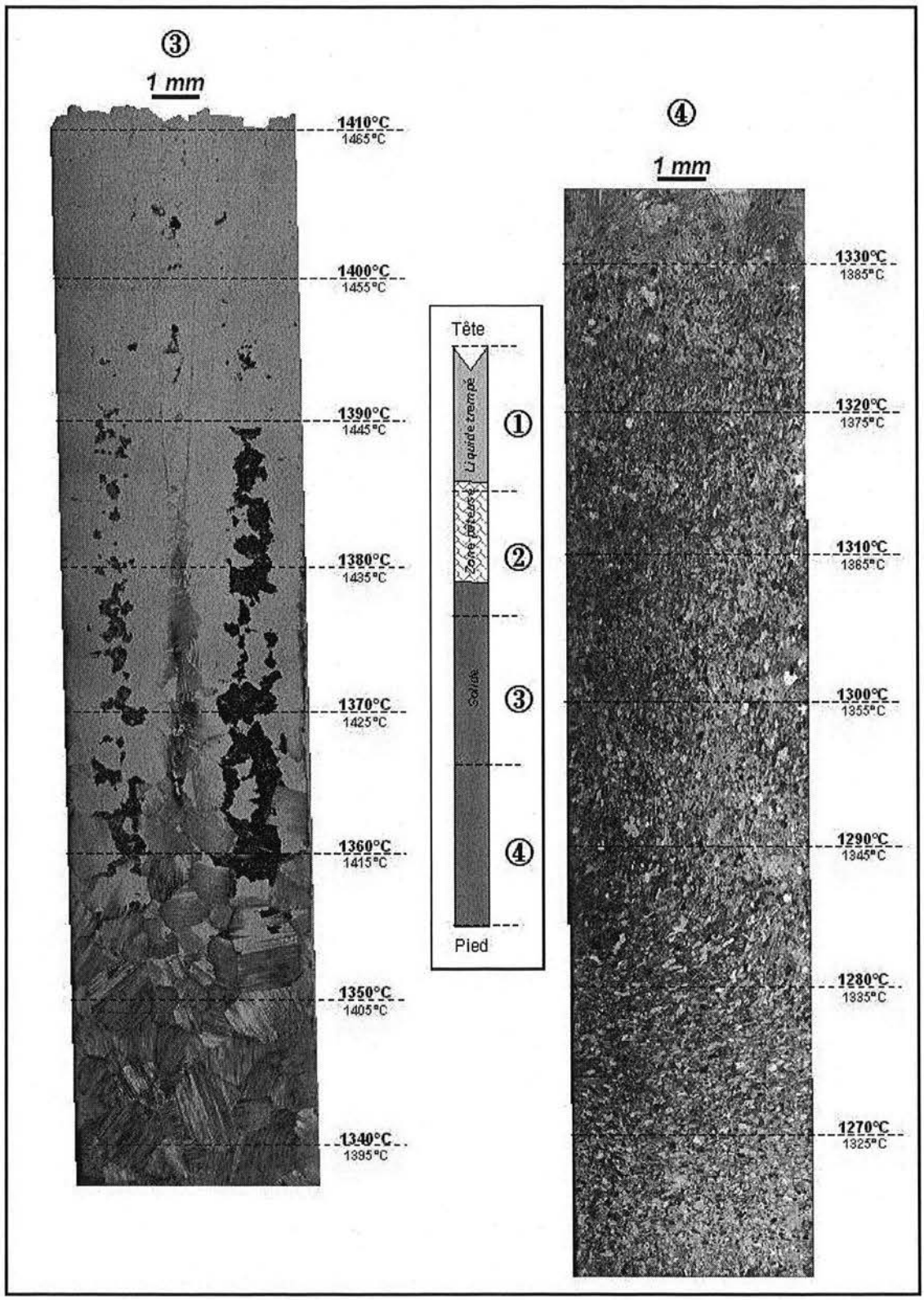


Figure III.12 : *Vue micrographique en coupe longitudinale de l'échantillon TSD-A observé au microscope optique (partie inférieure). Les températures indiquées en noir correspondent à la distribution de température dans l'échantillon au moment de la trempe ; celles indiquées en rouge correspondent à la distribution de température avant le début de l'extraction, soit aux températures maximales connues localement par le matériau.*

III.4. Caractérisation microstructurale

La Figure III.11 et la Figure III.12 présentent la vue en coupe longitudinale de l'échantillon TSD-A. Sur cette coupe, plusieurs zones peuvent être distinguées, notamment la zone supérieure correspondant à l'alliage trempé depuis l'état liquide, la zone inférieure correspondant à la partie de l'échantillon n'ayant pas été portée à l'état liquide pendant l'expérience de TSD et une zone intermédiaire comprenant la zone pâteuse et celle solidifiée au cours de l'extraction à vitesse lente.

III.4.1. Zone supérieure : métal liquide trempé

Dans la partie correspondant à l'alliage liquide trempé, la structure dendritique fine qui est observée ne présente pas d'orientation particulière. Comme l'illustre la Figure III.13.a, les cristaux dendritiques observables dans cette partie de l'échantillon sont de type équiaxe et présentent une symétrie hexagonale. Ceci tend à prouver que, **dans les conditions de solidification imposées par la trempe** (surfusion atteinte, vitesses de refroidissement et de solidification élevées), **la phase sélectionnée lors de la solidification est la phase hexagonale compacte** α. Dans ces conditions, la structure dendritique formée présente des **espacements entre bras secondaires de l'ordre de 20 µm**.

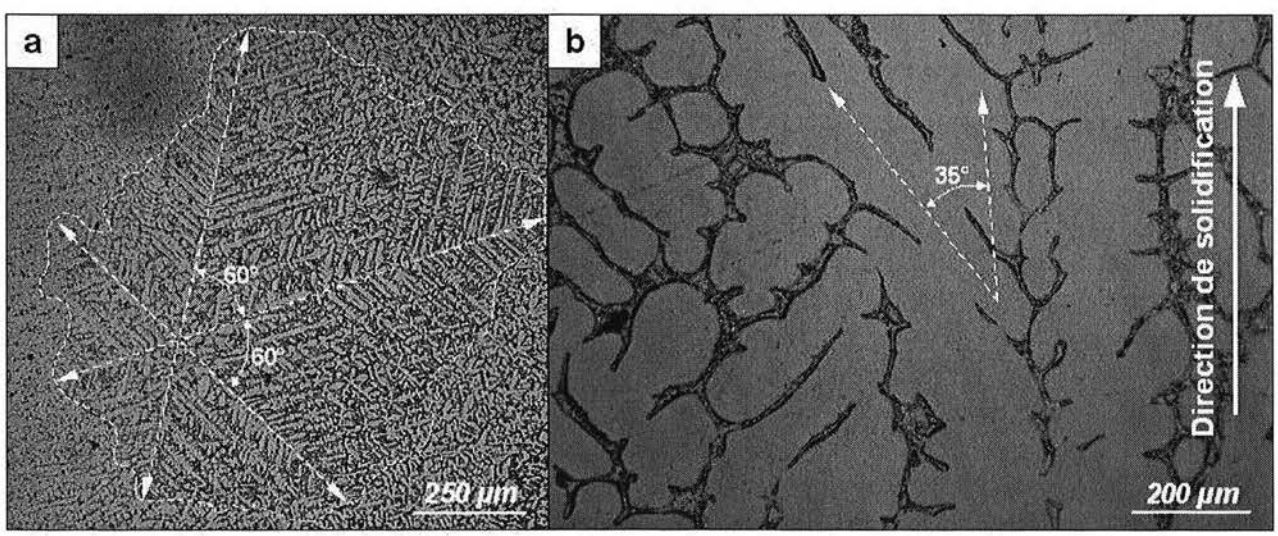


Figure III.13 : *Vues micrographiques de la structure dendritique développée dans l'échantillon TSD-A, observée au microscope optique (a) au niveau du métal liquide trempé et (b) dans la zone pâteuse.*

III.4.2. Zone intermédiaire : zone pâteuse et solidifiée pendant l'extraction à vitesse lente

En dépit des nombreuses fissures qui apparaissent sur la section longitudinale présentée sur la Figure III.11, nous pouvons remarquer une **tendance à l'alignement vertical des bras principaux de la structure dendritique composant la zone pâteuse**. Ceci révèle le caractère unidirectionnel de la solidification réalisée au cours de l'expérience. Globalement, la morphologie de la structure dendritique développée dans la zone pâteuse présente de nombreuses similitudes avec les observations expérimentales de structures dendritiques hexagonales relatées dans la littérature [HALH90, MCCVLM92, JUNKLO99, JUNJOL02]. Comme illustré sur la Figure III.13.b, les bras dendritiques secondaires forment un angle de l'ordre de 35° avec les bras primaires, ce qui peut correspondre à l'angle existant entre les directions denses de type $[42\bar{6}3]$, $[\bar{2}\bar{4}23]$ et $[\bar{2}203]$ et la direction de croissance $[0001]$ de la phase hexagonale compacte α. Devant l'absence de détails indicateurs d'une morphologie dendritique de symétrie cubique susceptible de correspondre à la phase β, nous considérons que **l'alliage a sélectionné également la phase α lors du processus de solidification dirigée**. Ainsi qu'il est illustré par les mesures quantitatives présentées sur la Figure III.14, l'évolution de la **fraction**

volumique de solide f_S et de l'**espacement entre bras de dendrite secondaires** λ_2 a été déterminée au sein de la zone pâteuse. Ces deux paramètres évoluent naturellement entre le haut et le bas de la zone pâteuse, dans le sens d'une augmentation de la fraction de solide et d'un épaississement des bras secondaires au fur et à mesure que la distance au front de solidification et le temps après le début de la solidification augmentent et que la température diminue (processus analogue au mûrissement d'Ostwald).

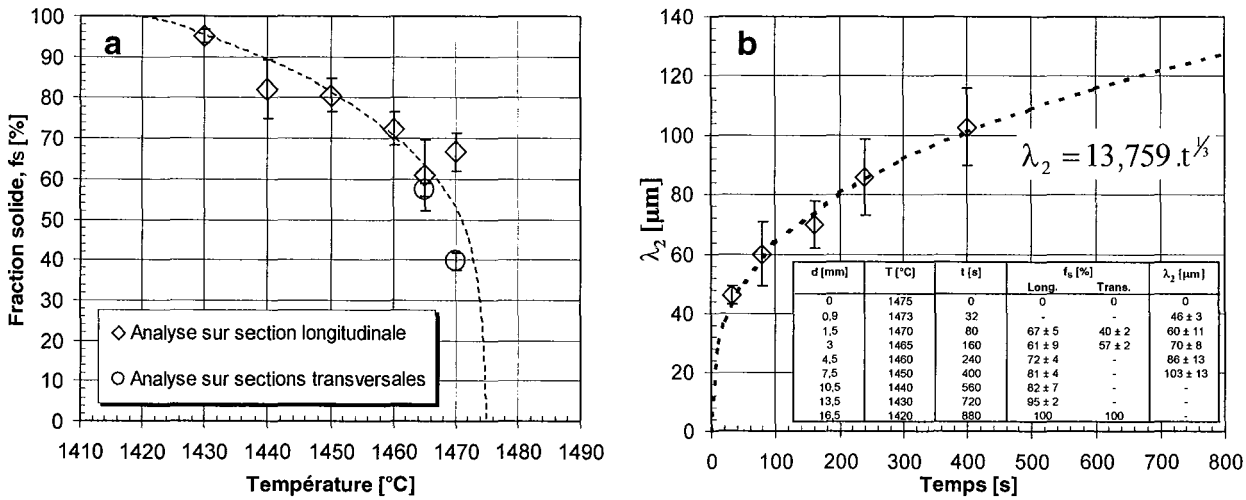


Figure III.14 : *Evolution (a) de la fraction d'alliage solidifié f_S et (b) de la distance entre bras de dendrite secondaires λ_2 au sein de la zone pâteuse des échantillons TSD-A et TSD-B.*

Au vu des diagrammes présentés sur la Figure III.14, la structure dendritique développée au cours du processus de solidification dirigée tend très rapidement vers une morphologie grossière. La fraction d'alliage solidifié est en effet supérieure à 50% sur une hauteur représentant près de 90% de la zone pâteuse. L'allure de la courbe d'interpolation présentée sur la Figure III.14.a rend compte d'une séquence de solidification se déroulant exclusivement en phase α. Conformément à la relation établie par Brody et Flemmings [BROF66] et par Kurz et Fisher [KURF98], l'évolution de la distance entre bras dendritiques secondaires au sein de cette zone pâteuse peut être décrite de manière satisfaisante par une loi puissance en $\mathbf{t^{1/3}}$.

III.4.3. Zone inférieure : alliage non refondu et traité thermiquement

La Figure III.12 présente la vue micrographique de la moitié inférieure de l'échantillon TSD-A. Dans cette partie de l'échantillon, plusieurs zones peuvent être distinguées et l'on retrouve une succession de microstructures correspondant aux différents domaines de stabilité des phases attendues relativement au champ de températures maximales atteintes localement pendant l'expérience et au champ de températures régnant dans l'échantillon au moment de la trempe. Immédiatement en dessous de la zone pâteuse, nous pouvons distinguer une zone monophasée sans détails structuraux particuliers. Dans cette zone, l'attaque chimique au réactif de Kroll s'est révélée sans effet. D'après nos précédentes observations, cette attaque chimique a pour principal effet une corrosion préférentielle de la phase γ. Nous pouvons donc en déduire que cette partie de l'échantillon est exempte de phase γ et correspond à la zone située dans le domaine monophasé α au moment de la trempe. La littérature suggère qu'au cours de la trempe, cette région a été le siège de la mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$. A mesure que la distance à la zone pâteuse augmente, il est possible d'observer, de part et d'autre de l'axe du barreau et à mi-rayon, un ensemble de détails structuraux s'apparentant aux premiers stades de la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$. La Figure III.15 présente quelques vues micrographiques à plus fort grandissement de cette partie du barreau, sur lesquelles nous pouvons reconnaître, après attaque chimique, la structure caractéristique de la phase γ_m, telle que nous avons pu la décrire au cours du premier chapitre de ce manuscrit. Des

grains monophasés, dont les joints de grains peuvent parfois être distingués et dont la taille moyenne est de quelques centaines de µm, coexistent avec ces zones ayant subi la transformation $\alpha \rightarrow \gamma_m$. Ceci suppose l'existence d'hétérogénéités de composition chimique à l'échelle des grains, notamment une teneur plus ou moins importante en oxygène. En effet, comme nous avons pu le préciser au cours du premier chapitre de ce manuscrit, l'enrichissement local en oxygène tend à inhiber la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$ au profit de la transformation de mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$.

De ces observations, il apparaît que la transformation massive a débuté aux joints de grains α, de préférence au niveau des points triples. Sur la base des observations rapportées précédemment, nous pouvons affirmer que la transformation massive s'est produite pendant la trempe à l'eau. Considérant que cette transformation se produit dans les parties de l'échantillon situées à une température supérieure au transus α, la disparition de la phase γ_m au sein du barreau permet d'estimer la position du transus au moment de la trempe. Au niveau de ce transus α supposé, il apparaît que le mélange de grains monophasés α et γ_m laisse place progressivement à des grains qui ont été le siège de la transformation lamellaire. La Figure III.15 présente une vue micrographique de cette zone dans laquelle des grains α ayant subi partiellement la transformation lamellaire coexistent avec des régions transformées massivement. En dessous de ces régions, soit à des températures de trempe inférieures au transus supposé, nous pouvons distinguer des grains grossiers entièrement lamellaires dont la taille peut dépasser le mm. En continuant à s'éloigner de la zone monophasée du barreau, nous constatons que la structure lamellaire laisse place progressivement à une structure duplexe, pour laquelle la fraction de grains monophasés γ augmente à mesure que la température atteinte dans l'échantillon au moment de la trempe diminue. Comme nous pouvons le constater sur la Figure III.15, cette structure duplexe reste proche de la structure initiale du matériau décrite au cours du second chapitre de ce manuscrit.

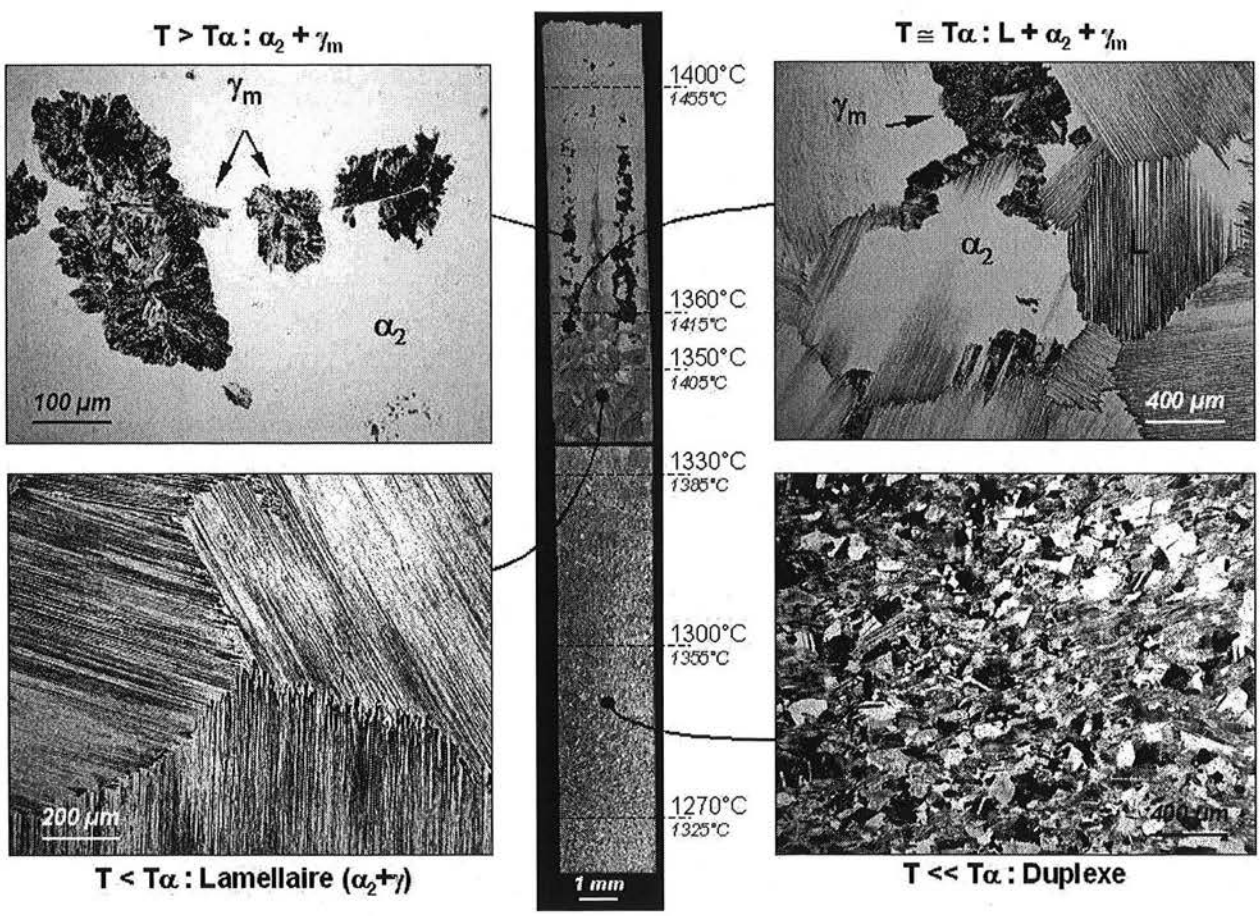


Figure III.15 : *Vues micrographiques des différents détails microstructuraux observables dans la partie inférieure de l'échantillon TSD-A.*

Le profil de température extrapolé à partir de l'histoire thermique enregistrée pendant l'extraction et reporté sur la coupe longitudinale de la Figure III.12 nous conduit à situer la **température du transus α aux environs de 1360°C**. Nous pouvons remarquer que cette température est relativement cohérente avec la valeur déterminée par analyse thermique différentielle pour la nuance GE élaborée par fonderie (1375°C) et décrite au paragraphe II.3 de ce chapitre. De même, nous pouvons situer la température au-dessus de laquelle les grains monophasés γ caractéristiques de la structure duplexe disparaissent complètement au profit de la structure entièrement lamellaire, à environ 1330°C. La disparition de ces grains γ nous indique la position des zones de l'échantillon ayant été homogénéisées dans le domaine α lors du maintien précédant l'extraction réalisée lors de l'essai de TSD. Le report du profil de température maximale connue pendant le maintien, nous indique que la mise en solution dans le domaine α précédant l'extraction a été effective pour des températures supérieures à 1385°C, ce qui est à nouveau en assez bon accord avec la température de transus attendue.

Malgré ces concordances relativement satisfaisantes, il est important de garder à l'esprit que ces résultats sont très qualitatifs, compte tenu du fait que le profil de température en question est extrapolé à partir de la vitesse d'extraction des barreaux et du gradient thermique mesuré dans la zone en cours de solidification (cf. paragraphe III.3). Néanmoins, il est intéressant de souligner que ce type d'élaboration nous permet de passer en revue pratiquement la totalité des modifications microstructurales caractéristiques des alliages de base TiAl.

III.5. Analyses chimiques quantitatives

III.5.1. Démarche suivie lors des analyses

Plusieurs séries d'analyses chimiques quantitatives par microsonde électronique ont été réalisées sur les échantillons TSD-A et TSD-B, dans le but d'apprécier les dispersions de composition chimique dans les zones des échantillons trempées en cours de solidification. Au cours de ces analyses, les éléments Ti, Al, Cr, Nb et O ont été dosés dans le matériau, en utilisant une sonde focalisée en mode ponctuel. Lors de l'interprétation des résultats, des précautions seront prises par rapport à l'élément O compte tenu du caractère délicat de son dosage. Les difficultés rencontrées, bien qu'inhérentes à tout dosage d'un élément chimique de faible numéro atomique par microsonde électronique, limitent la fiabilité pouvant être annoncée pour les valeurs quantitatives concernant cet élément. En ce qui concerne l'échantillon TSD-A, les analyses ont consisté en plusieurs lignes de points effectuées avec un pas d'analyse de 10 µm, parallèlement au front de solidification, à différentes distances de celui-ci et donc confondues avec différentes isothermes (cf. Figure III.11). En ce qui concerne l'échantillon TSD-B, des grilles de points, construites avec un pas d'analyse de 20 µm, ont été réalisées sur différentes coupes transversales de part et d'autre du front de solidification.

III.5.2. Compositions moyennes mesurées

Les résultats relatifs aux analyses effectuées sur l'échantillon TSD-A sont présentés sur la Figure III.16 sous forme de diagrammes d'évolution des teneurs moyennes en Ti, Al, Cr, Nb et O en fonction de la température correspondant aux différentes positions sélectionnées relativement au front de solidification. En ce qui concerne les résultats obtenus, compte tenu de la dispersion constatée sur chaque teneur, nous pouvons affirmer qu'**aucune variation significative en termes de teneur moyenne en Ti, Cr et Nb n'est observée** sur l'ensemble de la zone analysée. En revanche, les résultats obtenus témoignent d'un **appauvrissement significatif en Al** et d'un **enrichissement conséquent en O des zones ayant été portées à l'état liquide au cours des expériences**. L'appauvrissement constaté en Al peut signifier qu'une partie de cet élément a été vaporisée au cours de l'essai. L'enrichissement important en O résulte de toute évidence de la forte réactivité de l'alliage vis-à-

vis de cet élément à haute température. Celui-ci peut provenir à la fois de l'atmosphère de traitement et du contact avec les pièces en alumine.

Au regard de la dispersion mesurée sur chaque teneur, ces résultats traduisent également une **variation monotone significative des teneurs en Al et Cr entre le bas et le haut de la zone pâteuse**, notamment un enrichissement progressif au fur et à mesure que la distance par rapport au front de solidification diminue. Cette variation peut traduire le caractère non stationnaire des premiers stades de la solidification dirigée accomplie pendant l'essai. Le fait que le pied de la zone pâteuse soit moins riche en Al et Cr peut correspondre à la phase transitoire initiale de la solidification dirigée, ce qui pourrait être la conséquence de la courte longueur d'échantillon extraite pendant les essais de TSD. Dans la mesure où la diffusion chimique dans le sens longitudinal jouerait un rôle non négligeable, ces variations monotones le long de la zone pâteuse pourraient être révélatrices d'une légère macroségrégation. Par la suite, pour nous affranchir de cet effet, nous ne traiterons que les résultats correspondant à la moitié supérieure de la zone pâteuse, comprise entre 1440 et 1475°C, pour laquelle les variations en Al et Cr sont faibles.

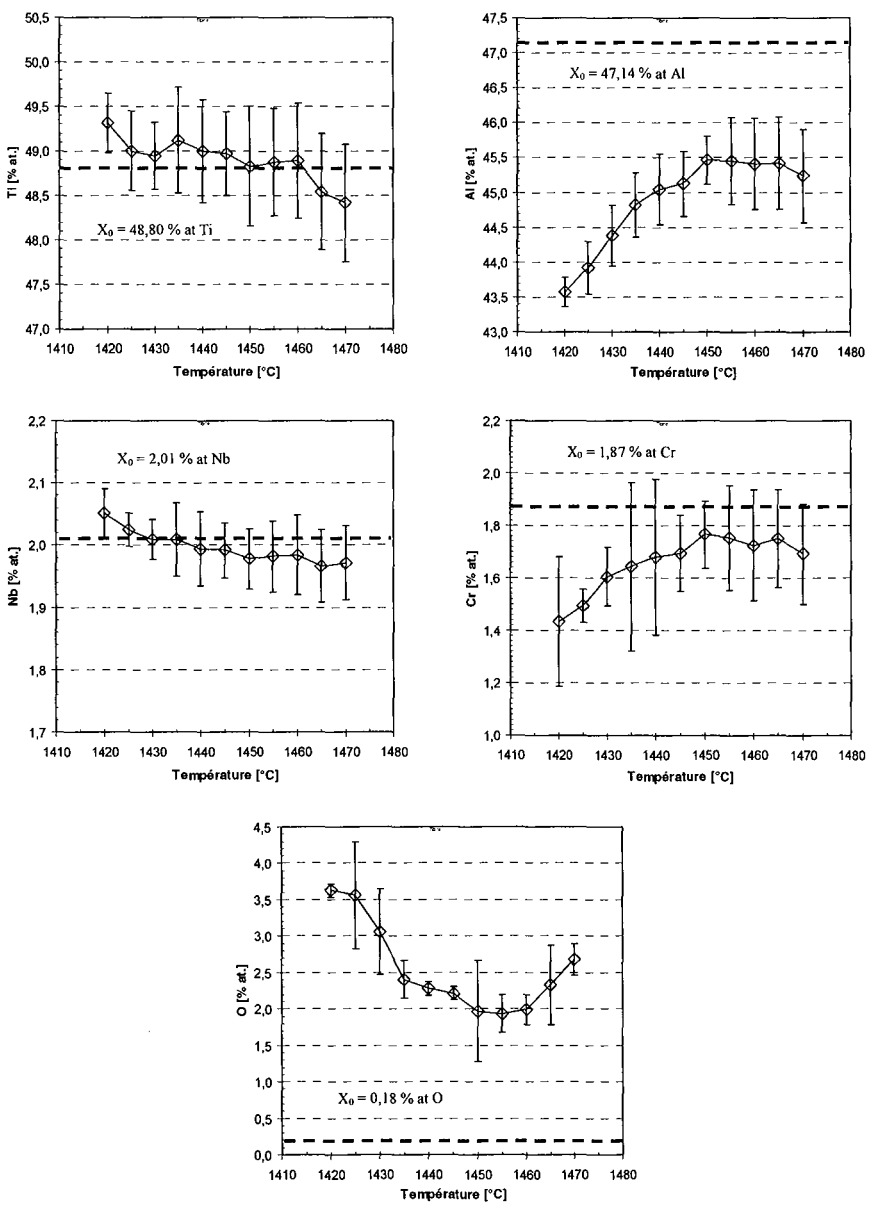


Figure III.16 : *Teneurs moyennes en Ti, Al, Cr, Nb et O mesurées dans la zone pâteuse des échantillons de TSD, reportées en fonction de la température de l'alliage avant trempe.*

Le Tableau III.6 permet de situer la composition nominale de l'alliage par rapport à la composition moyenne mesurée dans l'échantillon TSD-A dans le métal liquide trempé à proximité du front de solidification, sur la hauteur de la zone pâteuse et dans la partie supérieure de la zone solidifiée pendant l'expérience. Notons que des résultats similaires ont été obtenus suite aux analyses conduites sur l'échantillon TSD-B.

	Nominale	Liquide trempé	Zone pâteuse	Solide
Ti	48,80	48,64 ± 0,41	48,91 ± 0,55	49,05 ± 0,16
Al	47,14	46,00 ± 0,39	45,04 ± 0,49	46,20 ± 0,16
Cr	1,87	1,80 ± 0,15	1,68 ± 0,19	1,88 ± 0,09
Nb	2,01	1,97 ± 0,04	1,99 ± 0,05	1,98 ± 0,02
O	0,18	1,59 ± 0,25	2,38 ± 0,34	0,89 ± 0,06

Tableau III.6 : *Comparaison entre composition nominale et compositions moyennes mesurées dans l'échantillon TSD-A au niveau du métal liquide trempé, de la zone pâteuse et de la partie solidifiée pendant l'expérience (teneurs en % at.).*

III.5.3. Amplitude des dispersions

Pour apprécier l'amplitude des ségrégations et la dispersion sur la composition chimique dans chacune des zones analysées, nous avons déterminé la valeur de l'indice de ségrégation $\mathbf{I_S^i(2)}$ (cf. paragraphe II.4.2), qui rend compte du taux de ségrégation relatif à chaque élément chimique (microségrégation), et le rapport $\mathbf{R_S^i}$ (cf. paragraphe II.4.1), qui situe la composition chimique moyenne de la zone analysée par rapport à la composition nominale de l'alliage (macroségrégation). Les indices rassemblés dans le Tableau III.7 témoignent de la forte amplitude des ségrégations relevées au niveau des zones trempées en cours de solidification. Parmi les éléments d'alliage, **Cr est l'élément présentant la plus forte dispersion**. Nous pouvons noter que les tendances obtenues ici sont similaires à celles déterminées pour l'alliage élaboré par fonderie et présentées dans le Tableau III.3. Les indices de ségrégation déterminés dans la zone entièrement solidifiée au moment de la trempe sont significativement inférieurs à ceux mesurés dans les zones encore en cours de solidification. Ceci peut être révélateur d'un début d'homogénéisation chimique en phase entièrement solide et à très haute température. La forte valeur du rapport de ségrégation mesurée pour l'oxygène traduit la contamination de l'alliage lors de son passage à l'état liquide.

	Liquide trempé		Zone pâteuse		Solide	
	I_S	R_S	I_S	R_S	I_S	R_S
Ti	23%	-0,3%	30%	0,2%	8%	0,5%
Al	19%	-2,4%	27%	-4,5%	7%	-2,0%
Cr	173%	-3,8%	348%	-10,1%	98%	0,5%
Nb	46%	-1,9%	62%	-0,8%	23%	-1,7%
O	634%	783%	492%	1221%	144%	397%

Tableau III.7 : *Indices et rapports de ségrégation mesurés dans l'échantillon TSD-A au niveau du métal liquide trempé, de la zone pâteuse et de la partie solidifiée unidirectionnellement pendant l'expérience.*

III.5.4. Partage des éléments d'alliage

Des analyses complémentaires par spectrométrie EDS, calibrées par rapport à celles conduites par microsonde électronique, nous ont permis d'apprécier et de quantifier le partage spécifique des éléments d'alliage et de l'oxygène, comme nous pouvons le constater sur les cartographies présentées sur la Figure III.17.

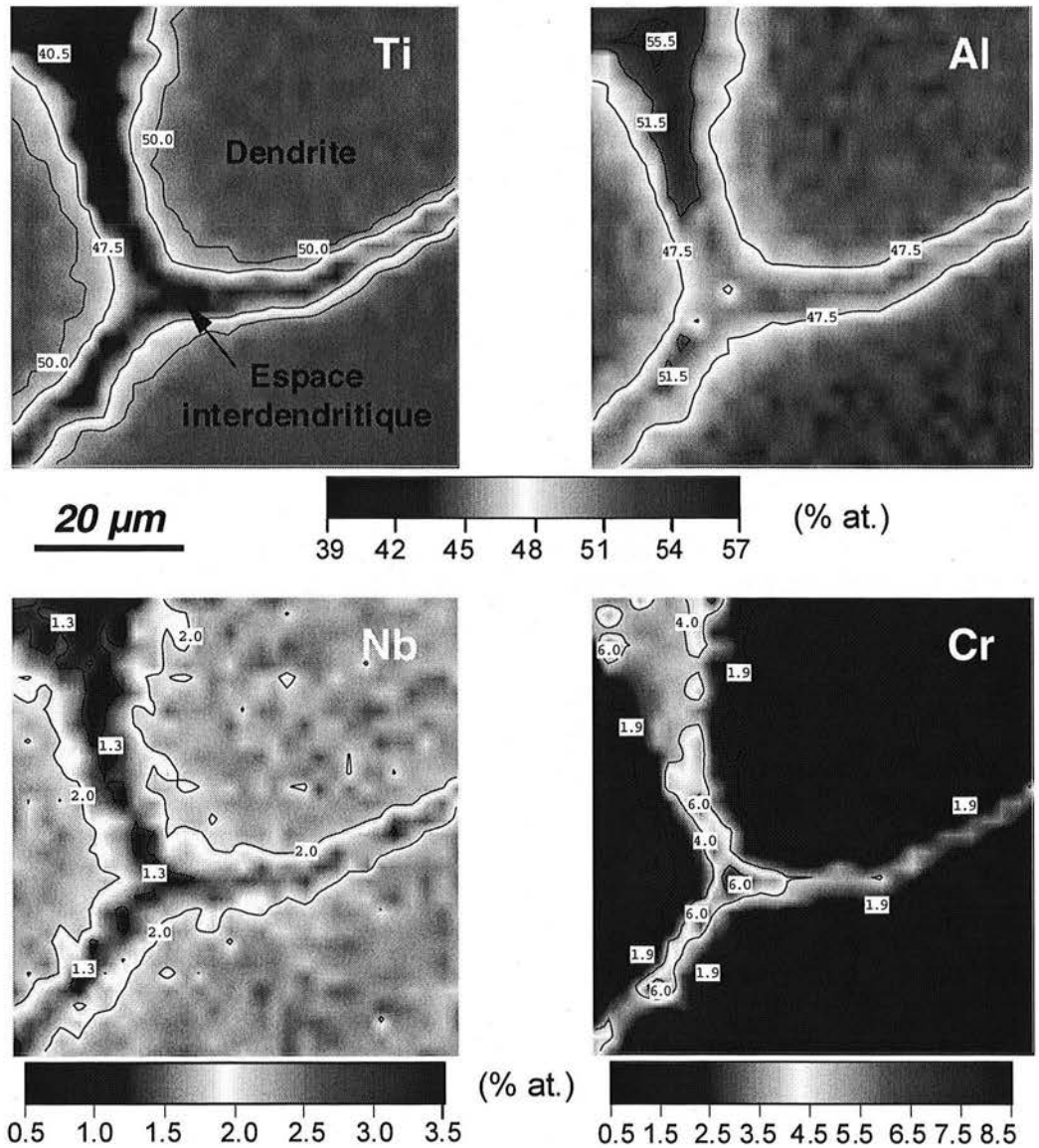


Figure III.17 : *Cartographies de composition chimique réalisées par spectrométrie EDS au sein de la zone pâteuse de l'échantillon TSD-A (analyse multipoints de 30 x 30 points).*

A partir de ces cartographies, il est aisé de constater que **la distribution des éléments d'alliage au cours des expériences de solidification dirigée est similaire au partage mis en évidence précédemment sur le matériau élaboré par fonderie : Al et Cr sont ségrégés dans les zones de fin de solidification alors que Ti et Nb enrichissent plutôt la phase solide**.

De manière plus quantitative, les analyses menées par microsonde électronique nous ont permis d'évaluer la composition chimique moyenne du liquide et du solide au moment de la trempe (composition moyenne correspondant à des zones sélectionnée à partir des cartographies, entre cœur de dendrite et espace interdendritique). A titre d'exemple, les résultats présentés dans le Tableau III.8 correspondent aux mesures effectuées à proximité du front de solidification. A partir de ces mesures quantitatives, des valeurs de **coefficient de partage effectif** pour chaque élément d'alliage peuvent être proposées. Par ailleurs, en gardant à l'esprit les réserves évoquées précédemment en ce qui concerne le dosage de l'oxygène, nos analyses mettent malgré tout en évidence que l'oxygène ayant contaminé le matériau lors de son passage à l'état liquide tend préférentiellement à enrichir la phase solide au cours de la solidification. La quantité d'oxygène dosée au niveau des espaces interdendritiques est très faible. Néanmoins, cette observation n'exclut pas la possibilité que la majeure partie de l'oxygène dissout dans

le liquide ait pu être piégée à l'intérieur des particules d'oxyde relatées précédemment et que nos analyses ne peuvent prendre en compte.

	Solide dendritique	Liquide interdendritique	$k^{S/L}$
Ti	50,96 ± 0,31	44,78 ± 1,19	1,14 ± 0,04
Al	43,38 ± 0,36	50,27 ± 0,97	0,86 ± 0,02
Cr	1,16 ± 0,06	3,38 ± 0,65	0,34 ± 0,08
Nb	2,21 ± 0,03	1,56 ± 0,13	1,42 ± 0,14
O	2,29 ± 0,12	0,03 ± 0,03	>> 1

Tableau III.8 : *Compositions chimiques moyennes du solide dendritique et du liquide interdendritique à proximité du front de solidification et coefficients de partage effectif correspondants (teneurs en % at.).*

III.5.5. Courbes expérimentales de distribution cumulée

Pour chaque grille ou profil d'analyses chimiques quantitatives correspondant à une température donnée dans la zone pâteuse, il est possible **d'ordonner l'ensemble des points d'analyse par rapport aux teneurs croissantes en Al**. Nous choisissons d'effectuer cette mise en ordre des points d'analyse en raison du partage préférentiel de Al pour la phase liquide lors de la solidification. La mise en ordre effectuée nous donne donc théoriquement accès à l'évolution de la composition chimique du volume de matière analysé, entre le début et la fin de la solidification. Pour chaque grille ou profil, le nombre de points d'analyse correspondant à une teneur inférieure à une valeur donnée est normalisé par rapport au nombre total de mesures. Cette normalisation des points d'analyse donne une **estimation de la fraction volumique de solide analysé ou fraction cumulée**. Pour une fraction solide f_S donnée, définie par le rapport entre le volume de solide et le volume total de l'élément en cours de solidification considéré, les courbes représentant l'évolution des différentes teneurs en éléments chimiques dosés lors des analyses en fonction de cette fraction cumulée peuvent être assimilées aux **profils de microségrégation en place dans le matériau au moment de la trempe, entre les zones solidifiées en premier et celles solidifiées en dernier**.

La Figure III.18 présente ainsi l'exemple des courbes de distribution cumulée obtenues suite aux analyses effectuées dans la zone pâteuse de l'échantillon TSD-A à 10,5 mm du front de solidification, soit à **T = 1440°C**, **t = 560 s** et **f_S = 85 %**. Le comportement relatif des éléments d'alliage décrit au cours du paragraphe précédent peut être retrouvé sur ces différentes courbes, à savoir une **tendance similaire de Al et Cr a être rejetés dans les zones de fin de solidification (coefficients de partage inférieurs à l'unité) et une tendance opposée pour Ti, Nb et O (coefficients de partage effectifs supérieurs à l'unité)**. De même, sur chacune des courbes, nous pouvons constater que le changement de pente se situe approximativement au niveau de la fraction cumulée correspondant à la fraction d'alliage effectivement solidifié, soit 85 % dans le cas présenté sur la Figure III.18. Sur cet exemple, nous pouvons donc considérer que les points d'analyse correspondant aux valeurs de fraction cumulée comprises entre 0,85 et 1 ont bel et bien été effectués sur des zones liquides avant trempe. Cette partie des différentes courbes correspond donc au profil de composition chimique développé dans les dernières fractions d'alliage liquide lorsque celles-ci se sont solidifiées au cours de la trempe. Ceci suppose que la vitesse de refroidissement atteinte au cours de la trempe soit insuffisante pour assurer une déstabilisation réellement rapide de l'interface en cours de solidification et par conséquent la formation d'une pellicule solide supplémentaire au niveau de l'enveloppe des dendrites développées dans la zone pâteuse.

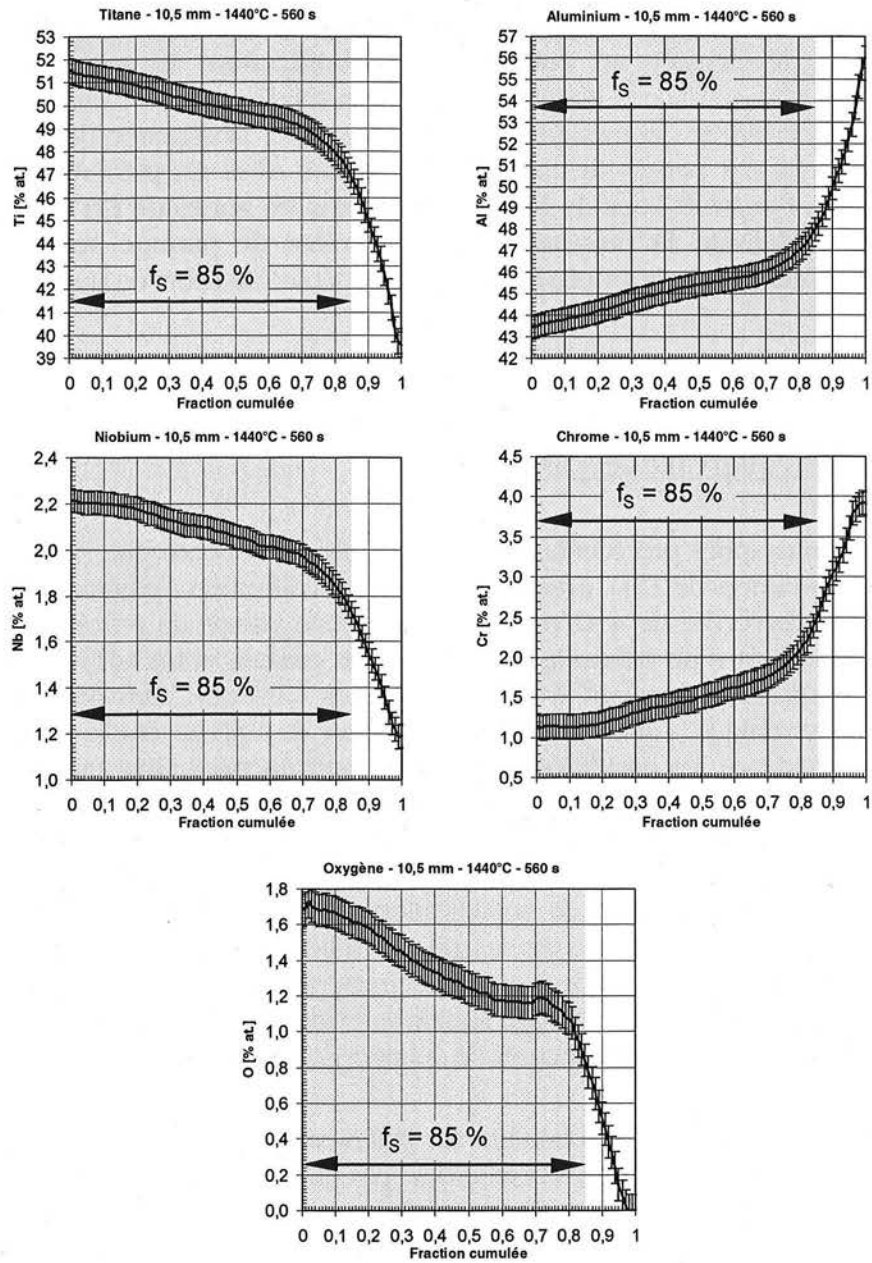


Figure III.18 : *Courbes expérimentales de distribution cumulée obtenues suite aux analyses effectuées dans la zone pâteuse de l'échantillon TSD-A, à 10,5 mm du front de solidification, soit T = 1440°C, t = 560 s et f_S = 85 %.*

III.6. Synthèse

Au cours de cette partie, nous avons pu présenter quelques uns des résultats obtenus à l'issue des expériences de TSD conduites sur l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb au cours de notre étude. La réalisation de ce type d'expérience nous a permis d'obtenir plusieurs échantillons dont le processus de solidification a pu être interrompu de manière efficace. L'instrumentation de ces échantillons nous a donné accès aux conditions thermiques et cinétiques d'élaboration imposées au cours des essais de TSD. En dépit d'une qualité métallurgique qui reste à améliorer, plusieurs résultats significatifs peuvent être rappelés. Nous avons mis en évidence que **dans les conditions d'élaboration imposées au cours des expériences de TSD, l'alliage étudié se solidifie uniquement en phase hexagonale α, dans un intervalle de températures compris entre 1475 et 1420°C**. L'évolution des paramètres microstructuraux au sein de la zone pâteuse a pu être déterminée. Les analyses chimiques quantitatives conduites sur ces échantillons ont permis, d'une part, de mettre en évidence la **contamination importante par l'oxygène des zones portées à l'état liquide au cours des élaborations** et, d'autre

part, de **quantifier le partage spécifique des différents éléments d'alliage et le degré de microségrégation développée au cours de la solidification**. La redistribution des éléments chimiques entre les phases solide et liquide au cours de la solidification a notamment pu être appréciée aussi bien par l'analyse directe des mesures effectuées que par la construction de courbes de distribution cumulée. Ces résultats ont permis de confirmer le fait que **Al et Cr présentent un coefficient de partage inférieur à l'unité et sont de fait ségrégés dans les zones de fin de solidification, alors que Ti, Nb et également O présentent un coefficient de partage supérieur à l'unité leur conférant une affinité plus prononcée pour le solide** déposé au cours de la solidification.

IV. Interprétation des résultats - Discussion

IV.1. Contrôle de l'intervalle de solidification

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence que l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré lors des expériences de TSD, avec une vitesse de solidification d'environ **0,02 mm/s** et sous un gradient thermique de l'ordre de **4°C/mm** - soit avec une vitesse de refroidissement de l'ordre de **5°C/min** - se solidifie dans un intervalle de températures compris entre **1475** et **1420°C**. Au cours du paragraphe II.3, nous avons démontré à partir de mesures ATD que, dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, l'intervalle de solidification de l'alliage étudié se situe entre **1500** et **1430°C**. De toute évidence, **les conditions d'élaboration imposées ainsi que la microségrégation développée lors des expériences de TSD sont à l'origine des écarts constatés entre les températures de début et de fin de solidification et les températures de liquidus et de solidus**. En solidification dirigée, la vitesse et le gradient thermique imposés à l'interface solide/liquide contrôlent la température du front de solidification. De même, au cours de la solidification, la redistribution des éléments d'alliage entre les phases solide et liquide conduit, lorsque la diffusion chimique est limitée dans la phase solide, à un abaissement plus ou moins important de la température à laquelle les toutes dernières fractions d'alliage liquide se solidifient. Une contamination significative peut quant à elle modifier à la fois les températures de début et de fin de solidification.

Compte tenu de l'incertitude subsistant sur la température de fin de solidification soulignée au cours du paragraphe III.3, nous ne chercherons pas à discuter davantage le contrôle de cette température au cours de nos expériences. En revanche, en nous replaçant dans le diagramme binaire Ti-Al, nous allons tenter d'estimer, grâce à des calculs d'ordre de grandeur, si les conditions d'élaboration (vitesse et gradient) nous permettent d'expliquer l'abaissement de la température du front de solidification constaté lors des expériences de TSD. A partir des relations développées par Kurz et Fisher [KURF98] dans le cas de l'approximation de pointes de dendrites hémisphériques, nous pouvons déterminer l'influence du gradient thermique **G** et de la vitesse de solidification **v** sur la température à la pointe des dendrites au niveau de l'interface solide/liquide, $\mathbf{T}^*$:

$$\mathbf{T}^* = \mathbf{T}_L - \mathbf{m}.\mathbf{X}_0.\left(1 - \frac{1}{1-(1-\mathbf{k}).\mathbf{P}_C}\right)$$

où $\mathbf{T}_L$ est la température de liquidus, **m** la pente de la ligne de liquidus, $\mathbf{X}_0$ la composition nominale de l'alliage, **k** le coefficient de partage et $\mathbf{P}_C$ le nombre de Péclet, défini par **r.v/D** avec **r** le rayon de la ponte des dendrites et s'exprime ici par :

$$\mathbf{P}_C = \pi.\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{D}}.\left(\frac{\Gamma}{\frac{\mathbf{v}.\Delta\mathbf{T}_0.\mathbf{k}}{\mathbf{D}} - \mathbf{G}}\right)^{1/2}$$

avec Γ la constante de Gibbs-Thomson (10^{-7} m.°C), **D** le coefficient de diffusion du soluté (arbitrairement : Al) dans le liquide (5.10^{-9} m^2/s) et ΔT_0 l'intervalle de solidification. En gardant un rapport Ti/Al identique à celui de l'alliage GE (**Ti/Al = 1,035** d'après la composition nominale), nous estimons que la composition de l'alliage binaire équivalent, X_0, est de **49,14 % at. Al**. D'après Johnson et coll. [JOHIY98], dans le diagramme binaire Ti-Al, la pente de la ligne de liquidus du domaine (α+L), **m**, vaut environ **-5°C/% at.** et le coefficient de partage de Al dans le domaine (α+L), **k**, est de l'ordre de **0,96**. La relation décrite ci-dessus s'applique lorsque le nombre de **Péclet est inférieur à l'unité**, ce qui est vérifié dans le cas des conditions imposées lors des expériences de TSD ($P_c \cong$ **8.10-3**). En assimilant l'intervalle de solidification déterminé par ATD à celui prévu dans les conditions d'équilibre, nous pouvons établir le diagramme reporté sur la Figure III.19 qui représente l'**évolution de T^* en fonction de v et G**. Les différents modes de solidification possibles correspondant au gradient thermique mesuré expérimentalement de l'ordre de 4°C/mm, à savoir en **fronts plan, cellulaire ou dendritique**, sont reportés sur ce diagramme. Dans les conditions de vitesse et de gradient imposées au cours des expériences de TSD, le mode de solidification prévu par ces calculs d'ordre de grandeur est de type dendritique. Ceci est en accord avec nos observations métallographiques mais implique que la température du front de solidification correspondante doit rester proche de la température de liquidus de l'alliage, soit légèrement en dessous de 1500°C, ce qui en l'occurrence n'est pas le cas. Une rapide étude paramétrique nous a permis de vérifier que même en faisant varier chaque paramètre intervenant dans ces calculs d'ordre de grandeur, le point de fonctionnement correspondant aux expériences de TSD reste proche de la température de liquidus. En particulier, nous avons pu vérifier qu'**en aucun cas le régime de solidification prévu par ces calculs ne tend à être cellulaire**, ce qui, à notre sens, pourrait induire une température de front de solidification significativement inférieure à la température du liquidus. En somme, ces calculs d'ordre de grandeur démontrent que **ni la vitesse de solidification, ni le gradient thermique imposés au cours des expériences ne nous permettent d'expliquer l'abaissement de la température du front de solidification observé expérimentalement**.

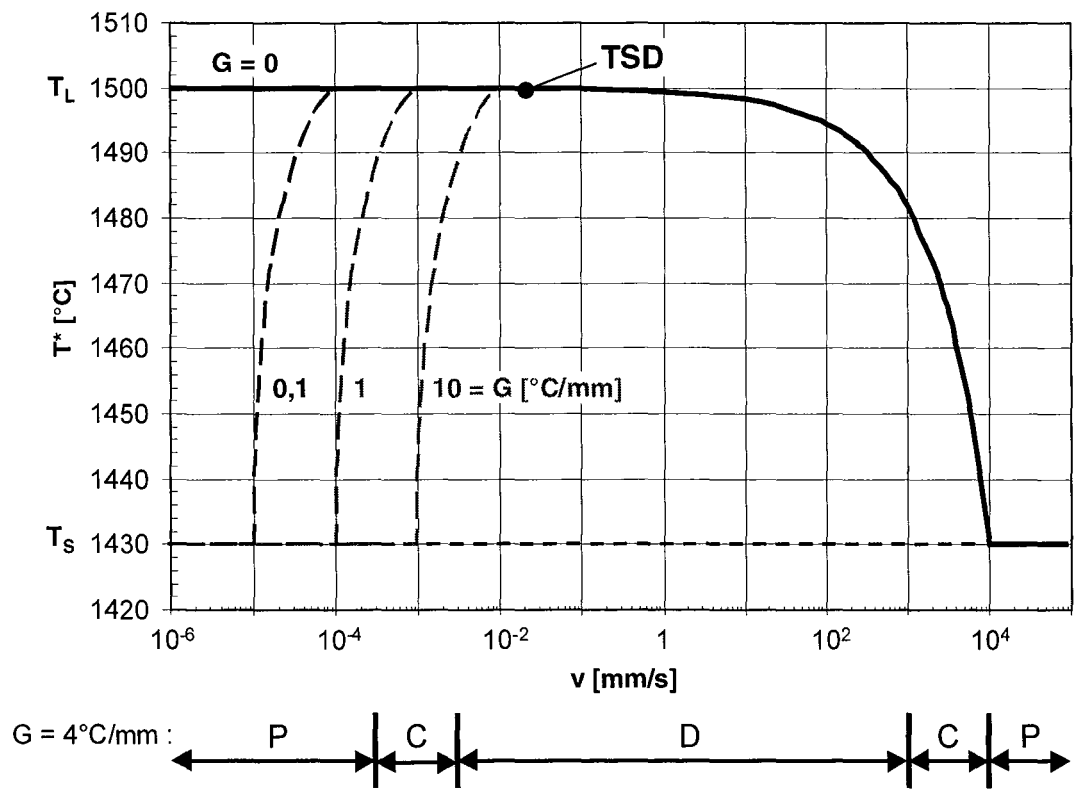


Figure III.19 : *Relation entre vitesse de solidification, gradient thermique et température au niveau du front de solidification dirigée pour l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb ; P = front plan ; C = cellules ; D = dendrites (d'après Kurz et Fisher [KURF98]).*

Les résultats présentés ci-dessus nous amènent donc à la conclusion selon laquelle **seule la contamination de l'alliage porté à l'état liquide lors des élaborations, notamment par l'oxygène, peut expliquer un abaissement significatif de la température du front de solidification**. En dépit des rares renseignements disponibles dans la littérature sur ce sujet, nous avons pu vérifier de manière approximative, à l'aide de calculs *Thermo-Calc*® réalisés à partir de la banque de données thermodynamiques développée par Saunders [SAU97], que l'addition d'oxygène à un alliage quaternaire pour lequel les proportions entre éléments Ti, Al, Cr et Nb correspondant à l'alliage étudié sont conservées, conduit à abaisser effectivement la température de liquidus de l'alliage. Ainsi, pour une teneur de l'ordre de **3,2 % at. O**, nous avons calculé que la température de liquidus correspondant à une solidification en phase α était précisément de l'ordre de **1475°C**. La teneur en oxygène annoncée ici est élevée mais peut être rapprochée de celle mesurée dans les zones des échantillons de TSD ayant été portés à l'état liquide au cours des élaborations. Néanmoins, il est essentiel de rappeler que ces interprétations restent très approximatives et qualitatives. En l'occurrence, la pertinence des résultats des calculs réalisés ici à l'aide de *Thermo-Calc*® reste à vérifier, compte tenu du fait que la banque de données n'a initialement pas été validée pour des teneurs en oxygène aussi élevées. De plus, il est à noter que cet effet de l'oxygène sur l'abaissement de la température du front de solidification tend à accréditer un coefficient de partage effectif de l'oxygène inférieure à l'unité, ce qui est en contradiction avec les valeurs déterminées précédemment.

IV.2. Profils de microségrégation

Au cours du paragraphe III.5.5, nous avons pu présenter l'allure des profils de distribution des éléments chimiques dans la phase solide en cours de solidification. L'analyse de ces résultats et l'interprétation des courbes de distribution cumulée font l'objet des paragraphes suivants.

IV.2.1. Evolution des profils expérimentaux au cours de la solidification

La Figure III.20 présente quelques courbes expérimentales de distribution cumulée, correspondant aux analyses chimiques réalisées sur la phase solide, dans la gamme de température comprise entre **1440** et **1470°C**. Pour chaque température, le profil de composition obtenu est représenté jusqu'à une valeur de fraction cumulée égale à la fraction solide déterminée par analyse d'images dans la zone d'analyse correspondante. Comme nous l'avons précisé au cours du paragraphe III.5.5, l'allure décroissante ou croissante de ces courbes est fonction du coefficient de partage de chaque élément d'alliage.

L'observation d'un gradient de composition dans la phase solide (fraction des mesures correspondant à la fraction solide mesurée dans la zone d'analyse) signifie que **la diffusion chimique est limitée dans la phase primaire de solidification, soit la phase** α. Ceci confirme que la solidification dirigée s'est accomplie dans des conditions différentes de l'équilibre thermodynamique pour lequel la diffusion des espèces est complète et le solide et le liquide sont homogènes chimiquement.

La composition des premières fractions d'alliage formé au cours du processus de solidification dirigée évolue d'une courbe à l'autre, à mesure que la température diminue et donc que le temps après le début de la solidification augmente. Ceci est de toute évidence révélateur d'une **diffusion chimique de Ti et Al non nulle dans la phase solide en cours de solidification**. Il s'agit ici de **rétrodiffusion**. Cette tendance est moins discernable en ce qui concerne les éléments mineurs Cr et Nb, ce qui peut signifier que la rétrodiffusion de ces espèces dans la phase solide est plus faible que celle des éléments majeurs. Ces tendances peuvent être vérifiées en comparant ces profils de microségrégation expérimentaux aux profils de redistribution de soluté prévus par les modèles disponibles dans la littérature. Cette approche sera abordée au cours du paragraphe suivant. Néanmoins, nous pouvons

vérifier à l'aide des diagrammes reportés sur la Figure III.21 que la composition chimique moyenne des premières fractions de solide formé (fraction cumulée équivalente à $\mathbf{f_s}$ = 0 à 40 %) tend vers la composition nominale de l'alliage lorsque le temps après le début de la solidification augmente, ce qui traduit bien une **tendance à l'homogénéisation du solide au cours de la solidification**.

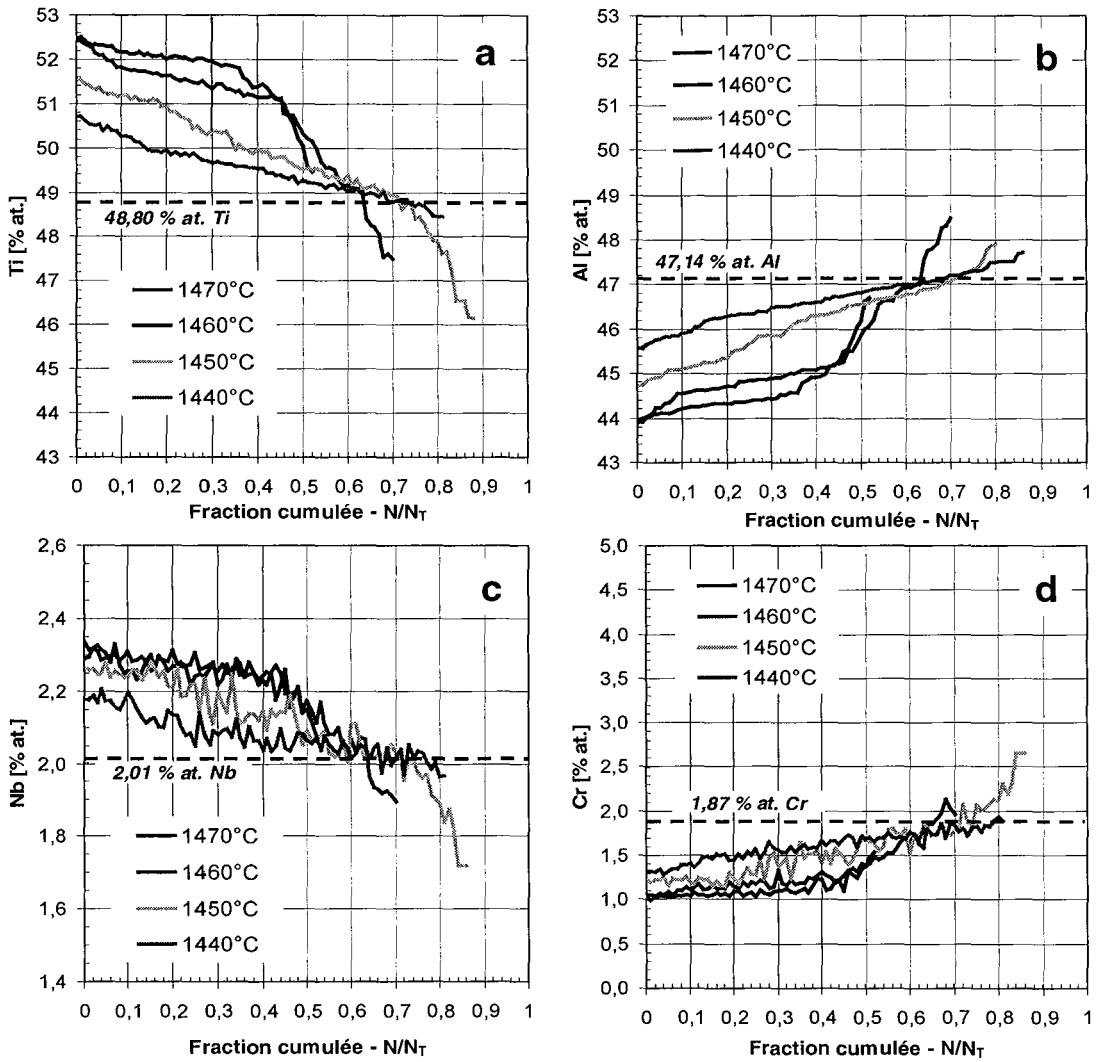


Figure III.20 : *Evolution des courbes expérimentales de distribution cumulée (a) en Ti, (b) en Al, (c) en Nb et (d) en Cr, entre 1440°C et 1470°C (f_S varie de 50 à 85 % entre 1470 et 1440°C).*

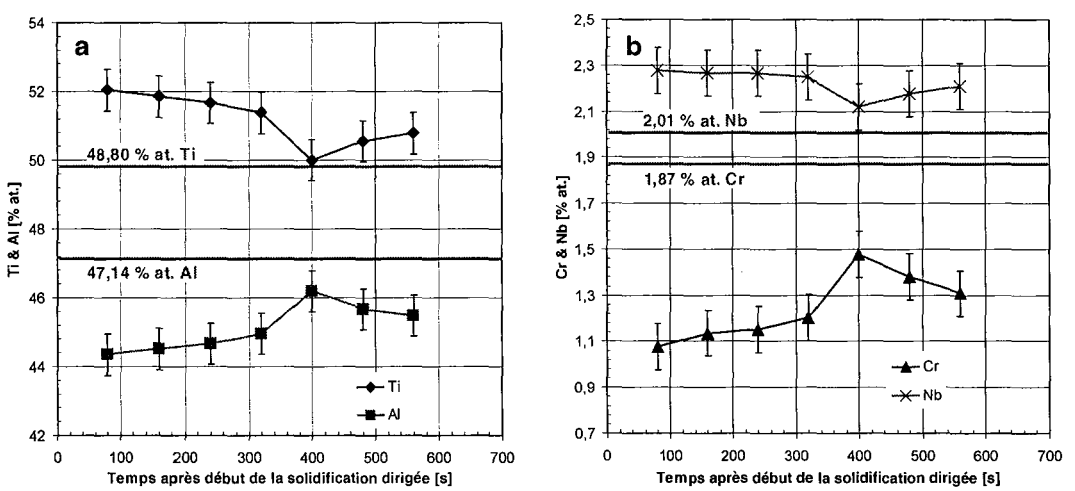


Figure III.21 : *Evolution de la composition moyenne (a) en Ti et Al et (b) en Cr et Nb, dans les 40 premiers pour-cents de solide formés, en fonction du temps après le début de la solidification dirigée et en comparaison de la teneur nominale des quatre éléments.*

IV.2.2. Confrontation avec les modèles de redistribution de soluté

La modélisation de la redistribution des éléments d'alliage repose sur l'écriture de l'équation de conservation des espèces considérées dans un système en cours de solidification unidirectionnelle, comme, par exemple, un élément de volume situé au niveau de l'interface solide/liquide d'un bras de dendrite. Les principaux modèles de redistribution de soluté développés dans la littérature sont explicités en Annexe III. **Ces modèles se distinguent principalement par une prise en compte différente de la diffusion chimique dans la phase solide**. Dans tous les cas, le transport solutal dans le liquide est considérée comme infiniment rapide. Dans le cas d'une solidification dans des conditions d'équilibre thermodynamique, la diffusion dans le solide est également parfaite et le modèle s'appliquant suit la **règle du bras de levier**. L'approche développée par **Gulliver** [GUL22] **et Scheil** [SCH42] est opposée à la règle du bras de levier et suppose l'absence totale de diffusion chimique dans le solide. Dans ce cas, le solide déposé à un instant donné de la solidification ne voit pas sa composition chimique modifiée par la suite en cours de solidification. Enfin, des modèles intermédiaires développés par divers auteurs tendent à rendre compte de la possible rétrodiffusion du soluté dans la phase solide. Dans ce cas, nous avons considéré les approches de **Brody et Flemings** [BROF66] et **Clyne et Kurz** [CLYK81].

Ainsi, à un instant donné de la solidification dirigée, il est possible de déterminer l'allure du profil de composition chimique en place dans la phase solide pour les trois cas de figure possibles décrits ci-dessus. Ceci est illustré schématiquement sur la Figure III.22, dans le cas d'un élément d'alliage possédant un coefficient de partage inférieur à l'unité. Cette représentation schématique nous permet de rappeler que le profil de composition tenant compte de la rétrodiffusion dans le solide se situe bien entre les deux profils prévus par les modèles extrêmes considérant une diffusion parfaite (bras de levier) et l'absence totale de diffusion dans le solide (Gulliver-Scheil).

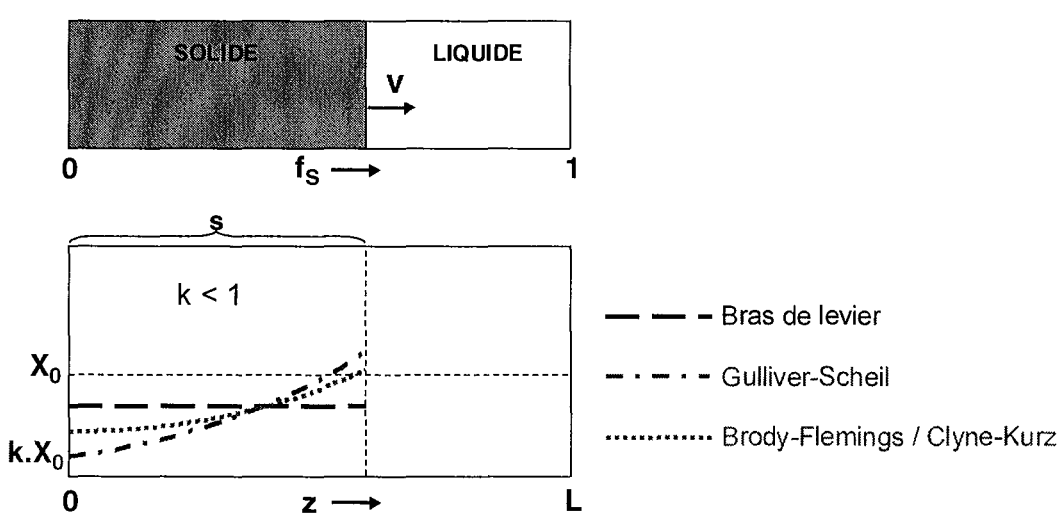


Figure III.22 : *Représentation schématique de l'évolution du profil de composition en soluté dans le solide à un instant donné de la solidification dirigée, d'après les principaux modèles de redistribution de soluté de la littérature.*

Comme nous l'avons présenté précédemment, des profils analogues peuvent être extraits des courbes de distribution cumulée et peuvent être comparés aux profils de composition théoriques. A titre d'exemple, la Figure III.23 présente la comparaison des profils de composition mesurés dans la zone pâteuse pour $\mathbf{f_s = 75\%}$ **(T = 1455°C)** avec les profils prévus par la règle du bras de levier et par le modèle de Gulliver-Scheil. L'ajustement des profils théoriques prévus par ce modèle avec les profils expérimentaux, pour les valeurs de fraction cumulée proches de l'interface solide/liquide (valeur de f_S) met en évidence que la composition en Ti, Al et Cr des premières fractions de solide formé (faibles valeurs de fraction cumulée) est intermédiaire entre celles prévues dans le cas où la diffusion chimique est parfaite (bras de levier) et nulle (Gulliver-Scheil) dans le solide. Ceci témoigne à nouveau de la

rétrodiffusion possible de ces éléments d'alliage dans le solide en cours de solidification. En revanche, il apparaît – et cela a également été constaté pour d'autres profils réalisés dans la zone pâteuse – que **la diffusion de Cr reste très limitée, puisque les profils expérimentaux en Cr sont généralement fidèlement représentés par les profils calculés à partir des hypothèses de Gulliver et Scheil**.

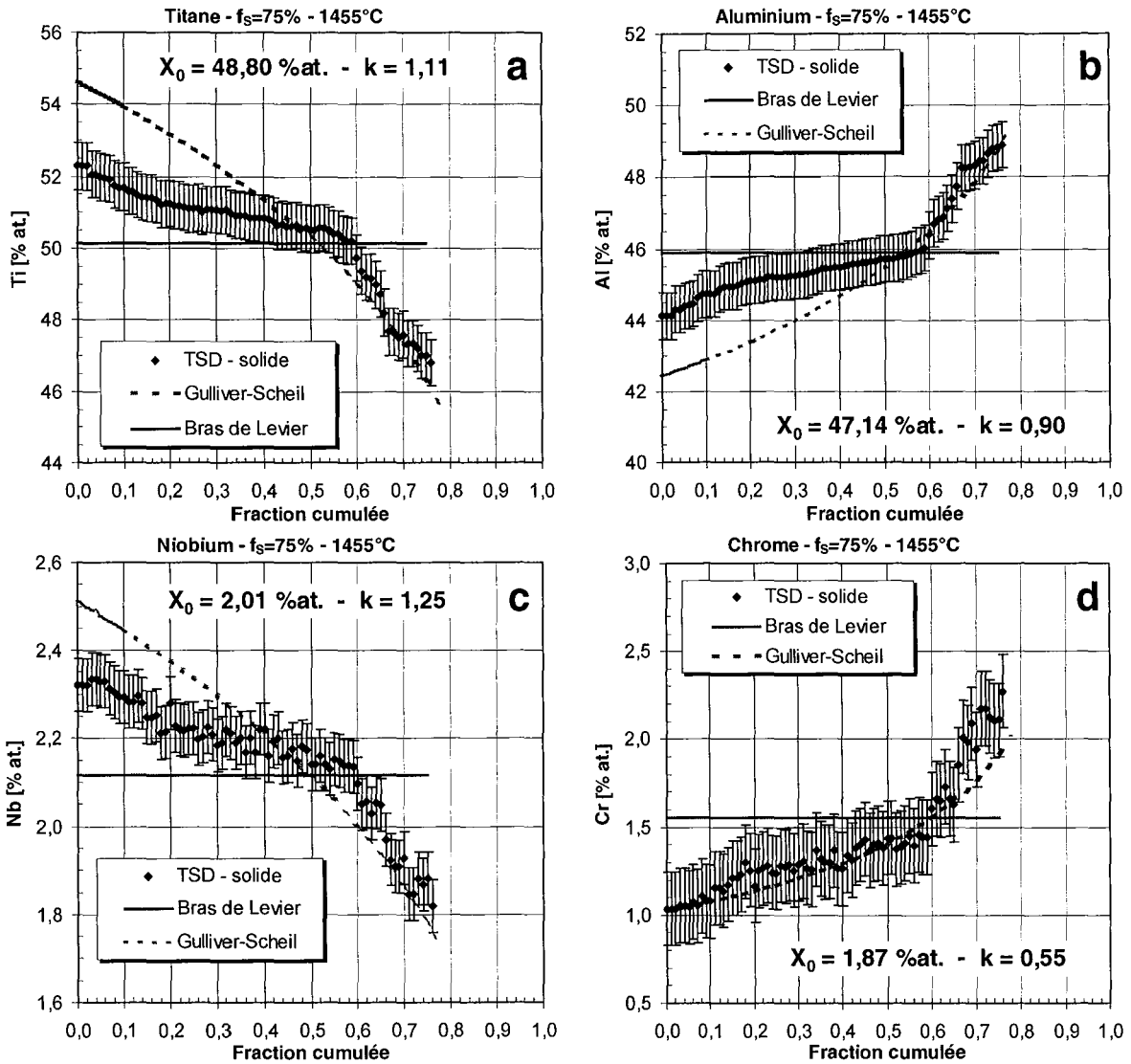


Figure III.23 : *Profils de composition (a) en Ti, (b) en Al, (c) en Nb et (d) en Cr mesurés dans le solide correspondant à f_S = 75% (T = 1455°C) et comparaison avec les profils prévus par la règle du bras de levier et par le modèle de Gulliver-Scheil.*

IV.2.3. Evolution des coefficients de partage

Comme le présente l'exemple reporté sur la Figure III.23, l'ajustement partiel (pour les valeurs de fraction cumulée proche de f_S) des profils de redistribution de soluté théoriques prévus par le modèle de Gulliver-Scheil avec les profils expérimentaux, nous offre la possibilité d'évaluer quantitativement des coefficients de partage pour Ti, Al, Cr et Nb à différentes hauteurs dans la zone pâteuse, donc pour différentes températures. L'évolution des valeurs obtenues dans la partie de la zone pâteuse analysée est reportée sur la Figure III.24. Ainsi, dans la gamme de températures comprises entre **1470** et **1440°C**, les coefficients de partage déterminés expérimentalement par cette approche sont de **1,09 ± 0,03** pour **Ti**, **0,92 ± 0,02** pour **Al**, **0,57 ± 0,03** pour **Cr** et **1,20 ± 0,06** pour **Nb**. Rappelons que la gamme de températures explorée ici correspond à une variation de la fraction solide dans la zone pâteuse de 50 à 85 % environ et que les 50 premiers pour-cents de solide formés le sont entre 1475 (température du front de solidification) et 1470°C. Aussi, nous pouvons admettre de manière légitime

que les valeurs des coefficients de partage moyens valables sur l'ensemble de l'intervalle de solidification compris entre 1420 et 1475°C risquent fortement d'être similaires à ceux déterminés ici.

Les valeurs de coefficients de partage obtenues ainsi pour Ti et Al sont très cohérentes avec les mesures quantitatives effectuées à proximité du front de solidification par microsonde électronique et rapportées au cours du paragraphe III.5.4. En revanche, des écarts importants sont constatés pour les éléments mineurs Cr et Nb. Les analyses quantitatives font état de coefficients de partage de Cr et Nb plus forts que ceux estimés à partir de l'ajustement partiel des profils de composition calculés avec les profils expérimentaux. Ceci pourrait traduire le fait que le partage de ces éléments est plus marqué aux premiers instants de la solidification.

Les valeurs expérimentales de coefficients de partage déterminées ci-dessus sont en relativement bon accord avec les valeurs pouvant être obtenues à partir de calculs *Thermo-Calc*® réalisés avec la base de données thermodynamiques développée par Saunders [SAU97] dans le cas de la solidification de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb en phase α. En effet, pour la composition nominale de l'alliage, les valeurs moyennes prédites par le calcul, entre **1430** et **1500°C**, sont de **1,13 ± 0,04** pour **Ti**, **0,92 ± 0,01** pour **Al**, **0,37 ± 0,2** pour **Cr** et **1,16 ± 0,4** pour **Nb**. Ainsi, nous pouvons constater que, en dépit d'un désaccord en terme d'intervalle de solidification (l'intervalle prévu par le calcul se situe entre 1430 et 1515°C) les valeurs de coefficients de partage pouvant être extraits de la base de données thermodynamiques optimisée par Saunders sont très cohérentes avec celles mesurables expérimentalement pour Ti, Al et Nb. En ce qui concerne Cr, un écart significatif est mis en évidence entre les valeurs expérimentale et calculée. Ceci peut signifier que les données associées à l'influence de Cr sur les courbes d'énergie libre des différentes phases prises en compte dans la base de données optimisée par Saunders, peuvent encore être améliorées. Néanmoins, avant de pousser plus avant ces considérations, des données expérimentales confirmant nos premiers résultats doivent être apportées.

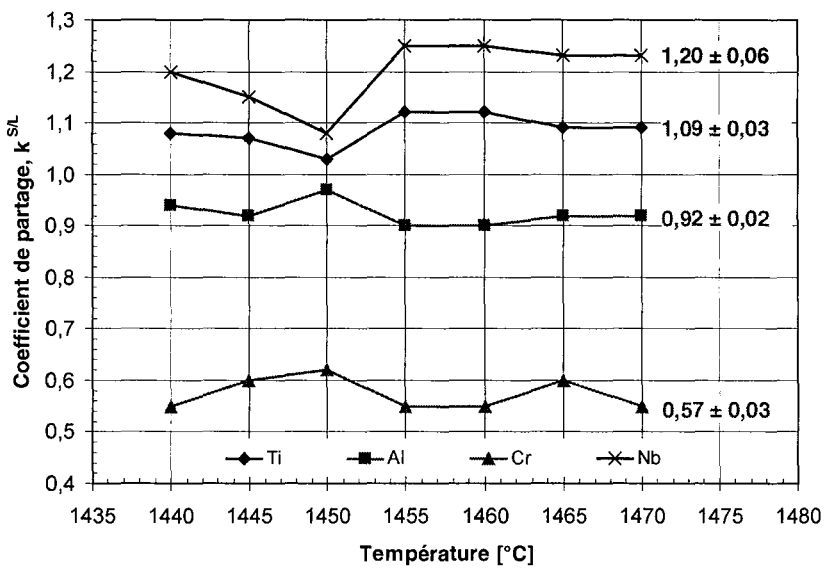


Figure III.24 : *Evolution des coefficients de partage de Ti, Al, Cr et Nb entre 1440 et 1470°C, d'après l'ajustement partiel (valeurs de fraction cumulée proches de f_S) entre profils de composition expérimentaux et théoriques.*

V. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes attachés à la caractérisation et à la quantification des hétérogénéités chimiques et microstructurales de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, héritées de l'élaboration par la voie de la solidification, de type industriel et expérimental au laboratoire. Les principales conclusions à retenir de ce travail sont les suivantes.

Aucune évidence expérimentale de solidification en phase β n'a pu être apportée au cours de nos investigations. Dans tous les cas, il semble que **l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb se solidifie en phase hexagonale** α. En ce sens, notre travail confirme un certain nombre de travaux recensés dans la littérature. La réactivité de l'alliage porté à l'état liquide, notamment vis-à-vis de sources de contamination possible par l'oxygène, a été soulignée. Nos travaux ont mis en évidence qu'un **enrichissement significatif en oxygène**, qui présente une **solubilité élevée dans la phase** α, peut être une explication à la sélection exclusive de cette dernière comme phase primaire de solidification. Cette **contamination par l'oxygène**, lors des élaborations réalisées au laboratoire, se traduit a priori par un **abaissement significatif de la température du front de solidification dirigée**.

Les analyses chimiques quantitatives réalisées sur l'alliage élaboré industriellement et au laboratoire ont permis de souligner l'importance et l'amplitude de la **microségrégation** directement héritée du processus de solidification (TSD) et pouvant caractériser les produits brut de coulée. Nos investigations ont en revanche démontré que la **macroségrégation** est peu significative dans les produits élaborés industriellement. Au cours de la solidification, **Al et Cr sont ségrégés dans les zones de fin de solidification**, en raison de **coefficients de partage** respectivement de l'ordre de **0,9** et **0,6**. **Ti et Nb** ont une solubilité plus importante dans la phase α que dans l'alliage liquide au cours du processus de solidification, en raison de **coefficients de partage** respectivement de l'ordre de **1,1** et **1,2**. Au cours du processus de solidification dirigée, une **rétrodiffusion possible des éléments Ti, Al et Nb** dans la phase solide a été mise en évidence. Quelle que soit la méthode d'élaboration (fonderie de précision industrielle ou TSD), **Cr** est systématiquement l'élément d'alliage sujet aux **plus fortes dispersions de composition**.

D'après nos résultats, la **solubilité de Cr** est de toute évidence **réduite dans la phase** γ, laquelle représente plus de 97 % du matériau élaboré industriellement (brut de coulée et après CIC). La fraction de phase α_2 présente dans l'alliage, laquelle d'après la littérature et d'après les analyses que nous avons effectuées par ailleurs, possède une limite de solubilité en Cr supérieure à la teneur nominale, n'est pas suffisante dans les produits coulés industriellement pour incorporer en solution la totalité de Cr en excès dans les zones de fin de solidification du matériau. Dès lors, du point de vue thermodynamique et au vu des conséquences manifestes du traitement de CIC réalisé dans le domaine (α+γ), il semble que l'excès de Cr tende plutôt à stabiliser la phase B2 plutôt que d'augmenter la fraction volumique de phase α_2. Il est à rappeler que les élaborations effectuées au cours des expériences de TSD ne nous ont pas permis d'étudier la formation ou l'apparition de la phase B2 dans l'alliage étudié après solidification. En somme, dans les conditions d'élaboration utilisées et pour ce qui est des hautes températures, il apparaît que **l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb doit être considéré comme un matériau dans lequel trois phases peuvent coexister**.

VI. Références bibliographiques

[BROF66] H.D. BRODY, M.C. FLEMINGS, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **236**, 615-623, **1966**

[CLYK81] T.W. CLYNE, W. KURZ, Metallurgical Transactions A, **12A**, 965-971, **1981**

[GUL22] G.H. GULLIVER, Metallic Alloys, Ed. Griffin, Londres, **1922**

[HALH90] E.L. HALL, S.C. HUANG, Acta Metallurgica et Materialia, **38**, n°4, 539-549, **1990**

[JOHIY98] D.R. JOHNSON, H. INUI, M. YAMAGUCHI, Intermetallics, **6**, 647-652, **1998**

[JUNJOL02] I.S. JUNG, H.S. JANG, M.H. OH, J.H. LEE, D.M. WEE, Materials Science and Engineering A, **A329-331**, 13-18, **2002**

[JUNKLO99] I.S. JUNG, M.C. KIM, J.H. LEE, M.H. OH, D.M. WEE, Intermetallics, **7**, 1247-1253, **1999**

[KURF98] W. KURZ, D.J. FISHER, Fundamentals of Solidification, 4th Revised Edition, Trans Tech Publications, Zürich, 85, **1998**

[LAPON02] J. LAPIN, L. ONDRUS, M. NAZMY, Intermetallics, **10**, 1019-1031, **2002**

[MCCVLM89] C. McCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN, Acta Metallurgica, **37**, 1321-1336, **1989**

[MCCVLM92] C. McCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN, Materials Science and Engineering A, **A156**, 153-166, **1992**

[RIC02] A. RICAUD, CPR "Intermétalliques base Titane", rapport technique, mars **2002**

[SAU97] N. SAUNDERS, TiAl-DATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Thermotech Ltd., Surrey Technology Centre, Guildford, **1997**

[SCH42] E. SCHEIL, Zeitschrift für Metallkunde, **34**, 70-72, **1942**

[TAR00] S. TARRAL-BASLE, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2000**

[ZHADC00] D. ZHANG, G. DEHM, H. CLEMENS, Scripta Materialia, **42**, 1065-1070, **2000**

[ZHARD01] W.J. ZHANG, B.V. REDDY, S.C. DEEVI, Scripta Materialia, **45**, 645-651, **2001**

Chapitre IV : GENESE DE MICROSTRUCTURES A L'ETAT SOLIDE

I. Introduction

Les résultats rassemblés dans ce chapitre présentent la caractérisation des équilibres entre phases et des microstructures générées au cours de traitements thermiques à l'état solide dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Comme nous l'avons souligné au cours du second chapitre, pour tout ce qui concerne l'étude des transformations de phases à l'état solide, nous avons eu recours à l'alliage élaboré par Métallurgie des Poudres (MdP), afin de nous affranchir de l'influence de dispersions chimiques et structurales pouvant caractériser le matériau initial. Dans une première partie, nous abordons la démarche suivie dans le but de mieux connaître les équilibres entre phases à haute température dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, ceci afin de préciser les températures caractéristiques de transformation du matériau, données nécessaires au choix des températures de traitements mis en œuvre par la suite. Dans une seconde partie, nous présentons les résultats obtenus à la suite de traitements thermiques réalisés dans le domaine α et dans le domaine $(\alpha+\gamma)$ et suivis de refroidissements continus, dans le but de préciser de manière quantitative les relations existant entre paramètres de traitement et microstructures résultantes.

II. Equilibres entre phases à haute température

Le principal intérêt de la mise en forme par métallurgie des poudres est qu'elle permet d'obtenir des **produits exempts de ségrégation chimique** et d'une **grande homogénéité microstructurale**. L'alliage MdP consolidé par CIC et présenté au cours du second chapitre constitue donc un candidat idéal à l'étude des équilibres entre phases à haute température propres à la nuance Ti-48Al-2Cr-2Nb. En comparaison de la structure lamellaire, la structure initiale de l'alliage MdP, composée uniquement de grains équiaxes γ et α_2, présente naturellement des facilités sur le plan métallographique pour la quantification des paramètres microstructuraux (taux de phases, tailles de grains, etc.). C'est pourquoi nous avons souhaité la faire évoluer tout en gardant sa morphologie. La microstructure à grains équiaxes est supposée évoluer plus rapidement vers des paramètres d'équilibre que la microstructure lamellaire, laquelle d'après la littérature possède une assez grande stabilité à haute température. L'évolution de la microstructure lamellaire vers des conditions d'équilibre suppose a priori des temps de traitement très longs, ce qui peut poser des problèmes de réactivité de l'alliage lorsque l'oxygène est présent dans l'atmosphère de traitement.

Un des objectifs du travail que nous avons pu réaliser dans le cadre du C.P.R. "Intermétalliques de base Titane" a consisté à **préciser la formation des microstructures résultant de traitements thermiques effectués dans les domaines α et $(\alpha+\gamma)$**. La connaissance du diagramme d'équilibre binaire Ti-Al ne suffisant pas à l'étude de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, la démarche que nous avons adoptée pour parvenir à l'objectif ci-dessus a consisté, dans un premier temps, à déterminer l'**étendue des domaines d'équilibre entre phases dans la gamme de températures comprises entre 1000 et 1400°C**.

II.1. Démarche expérimentale

Comme nous l'avons souligné lors du second chapitre, les domaines de transformation de l'alliage MdP ont été déterminés au cours de notre étude grâce à la synthèse de nos résultats issus d'analyses thermique différentielle, dilatométrique et chimique quantitatives. La démarche suivie nous a permis de déterminer, d'une part, la température à partir de laquelle la microstructure initialement presque monophasée γ se déstabilise au profit de la croissance de la phase hexagonale stable à la température considérée (α_2 ou α). D'autre part, ceci nous a également permis de déterminer la limite entre les domaines d'équilibre α et $(\alpha+\gamma)$ ou transus α. Rappelons que la détermination du transus α est importante puisqu'elle permet de connaître la température à laquelle l'alliage doit être porté pour être homogénéisé et en dessous de laquelle le caractère duplex de la microstructure peut être obtenu.

Dans un second temps, une campagne de traitements thermiques consistant en des maintiens isothermes à différentes températures et de différentes durées, suivis de refroidissements rapides par trempe à l'eau, nous a permis d'évaluer les fractions de phases d'équilibre dans le domaine biphasé $(\alpha+\gamma)$. Parallèlement, cette campagne nous a permis d'évaluer la confiance que nous pouvons accorder à la base de données optimisée par Saunders [SAU97] dont nous disposons pour effectuer des prévisions d'équilibres entre phases à partir de calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel *Thermo-Calc®*.

II.2. Détermination des températures de transformations

II.2.1. Exploitation des thermogrammes ATD

La caractérisation des températures de transformations de phases de l'alliage MdP par analyse thermique différentielle est analogue à celle réalisée sur la nuance élaborée par fonderie et présentée au cours du paragraphe II.3 du troisième chapitre. Les traitements réalisés ont été conduits uniquement à l'état solide, jusqu'à des températures maximales de l'ordre de 1400°C. Les résultats obtenus et présentés en partie sur la Figure IV.1 illustrent l'évolution des pics endothermiques au chauffage, en fonction de la vitesse de chauffage imposée entre 5 et 30°C/min. Les températures de transformation correspondant aux conditions proches de l'équilibre thermodynamique sont déduites de l'extrapolation à vitesse nulle des relations linéaires existant entre la vitesse de chauffage et les températures caractéristiques déduites des thermogrammes d'ATD. L'évolution de ces courbes lors des différents refroidissements mis en œuvre n'est pas présentée ici mais est analogue à celle obtenue dans le cas de l'alliage élaboré par fonderie, en particulier en ce qui concerne le sous-refroidissement nécessaire au déclenchement de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$.

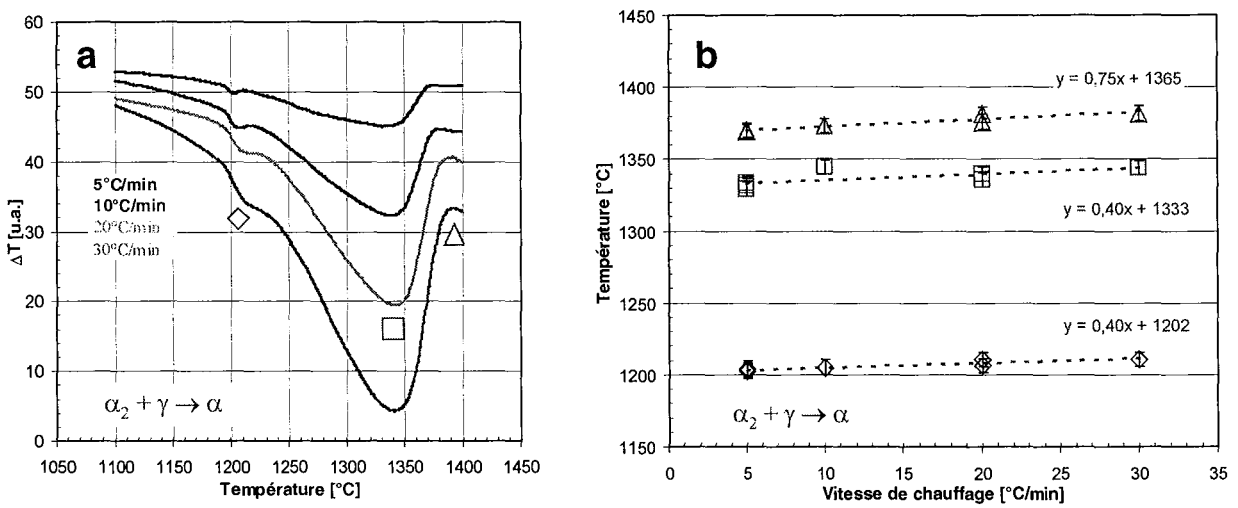


Figure IV.1 : *Evolution avec la vitesse de chauffage (a) des pics endothermiques enregistrés par ATD et (b) des températures caractéristiques de transformation à l'état solide pour l'alliage MdP.*

Compte tenu de la microstructure initiale de l'alliage MdP, les deux pics endothermiques enregistrés au chauffage correspondent à la succession de transformations comprenant la réaction ordre/désordre $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ et la dissolution de la phase γ au profit de la phase α. Le début de cette série de transformations est situé aux environs de **1180°C**. De manière similaire à l'alliage élaboré par fonderie, le premier pic endothermique, situé aux environs de **1205°C**, peut être attribué à la transition $\alpha_2+\gamma \rightarrow \alpha+\gamma$. Cette transition est peu sensible à la vitesse de chauffage. En pratique, il est beaucoup moins aisé de l'identifier sur les thermogrammes enregistrés lors du refroidissement (cf. Figure IV.2). L'exploitation des thermogrammes au chauffage a permis de situer la température du **transus α de l'alliage MdP à 1365°C**, ce qui est en très bon accord avec la valeur reportée dans la littérature par plusieurs auteurs [FUC93, HUB02].

II.2.2. Sensibilité des techniques expérimentales : ATD / dilatométrie

Comme nous l'avons explicité au cours du paragraphe II.1.2.2 du second chapitre, le suivi des transformations par dilatométrie a été mis en œuvre au cours des traitements thermiques présentés dans la suite de ce chapitre, afin d'apprécier l'influence des conditions de traitement sur les cinétiques de transformations et ainsi mieux comprendre la genèse des microstructures. La dilatométrie et l'analyse

thermique différentielle reposent sur des principes de mesure différents. La première technique consiste à mesurer les variations de volume associées à la dilatation thermique et aux transformations de phases subies par un matériau. La seconde repose sur la mesure de la variation de température associée à la variation d'enthalpie accompagnant toute transformation de phases. A priori, ces deux techniques ne présentent pas la même sensibilité lors de la détection des transformations subies par le matériau étudié. C'est ce que nous allons discuter à présent.

La Figure IV.2 présente l'exemple des thermogrammes correspondant à une vitesse de 5°C/min, enregistrés au chauffage et au refroidissement, en comparaison des enregistrements dilatométriques obtenus dans les mêmes conditions. Au vu de l'accord entre les résultats fournis par ces deux techniques en termes d'intervalle correspondant à la transformation globale $\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma \leftrightarrow \alpha$ (intervalle compris entre les températures apparentes de début et de fin de transformation, respectivement T_d et T_f), nous mettons ici en évidence le fait que les modifications structurales subies par l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb à l'état solide et à haute température, au chauffage comme au refroidissement, peuvent être suivies par dilatométrie en cours de traitement avec une précision correcte. Dans le cas des vitesses de chauffage "standard" pour l'ATD et la dilatométrie, l'accord entre ATD et dilatométrie associé à la détermination de la fin des transformations en fin de pic ATD, indique que la conduction thermique est négligeable par rapport au signal purement associé à la transformation. L'exploitation en terme d'évolution de l'**avancement de la transformation ξ(T)** est de ce fait envisageable. La dilatométrie est donc appropriée au suivi de la transformation globale subie par l'alliage à haute température et sa mise en œuvre au cours des traitements thermiques que nous avons réalisés est justifiée.

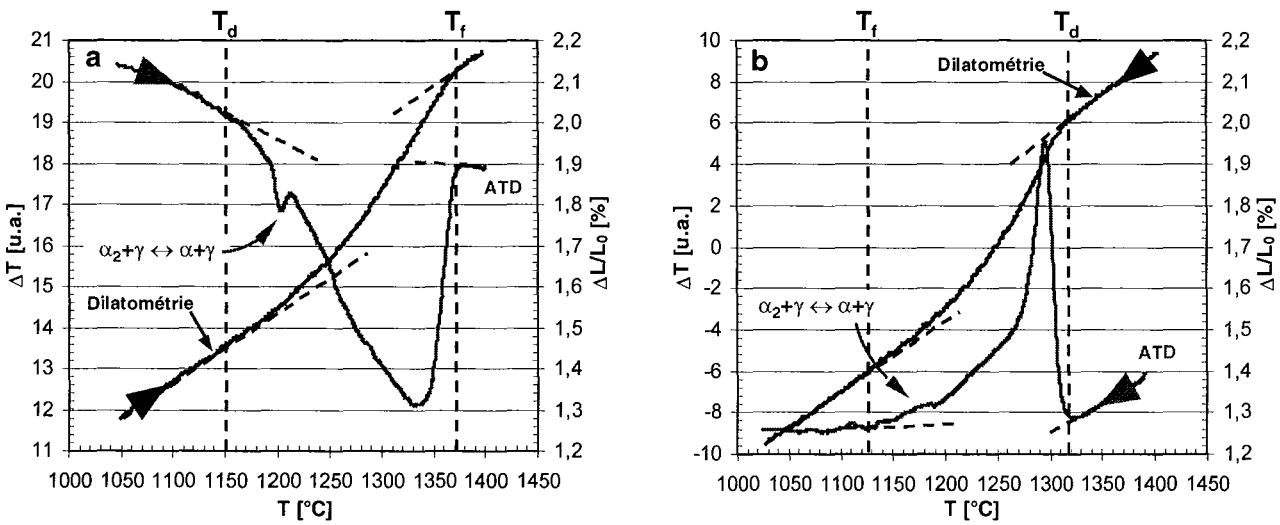


Figure IV.2 : *Comparaison entre thermogrammes ATD et enregistrements dilatométriques obtenus pour l'alliage MdP (**a**) lors d'un chauffage à 5°C/min et (**b**) lors d'un refroidissement à 5°C/min.*

Sur les diagrammes de la Figure IV.2, nous pouvons constater que la transition $\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma$ est moins observable par dilatométrie que par ATD. Cette transition ne peut être décelée que sur les courbes rendant compte de l'évolution de la fraction d'alliage transformée en fonction de la température. La Figure IV.3 présente schématiquement la procédure permettant de déterminer l'avancement de la transformation, ξ(T), ainsi que l'évolution de ξ(T) et de sa dérivée avec la température. Sur la Figure IV.3, la transition $\alpha_2+\gamma \rightarrow \alpha+\gamma$ peut être distinguée au chauffage sur les courbes $d\xi(T)/dT = f(T)$ par une vitesse de dilatation légèrement accentuée. Néanmoins, l'analyse de cette transition à partir de ce type de courbe reste très délicate. Ceci démontre qu'une technique basée sur une mesure enthalpique telle que l'ATD est beaucoup plus sensible à la transformation subie par l'alliage au cours du franchissement du palier eutectoïde $\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha$, que la dilatométrie. C'est pourquoi,

lors de la présentation des résultats concernant les traitements réalisés avec suivi dilatométrique, nous ne nous attacherons qu'à l'exploitation de l'intervalle global de la transformation $\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma \leftrightarrow \alpha$.

Il est intéressant de noter également que la dilatométrie présente les avantages de rester exploitable aux fortes comme aux faibles vitesses de refroidissement. Aux fortes vitesses, le refroidissement contrôlé en ATD n'est pas forcément disponible (limitation technologique du four équipant l'installation). De plus, aux très faibles vitesses de refroidissement, les pics endothermiques ou exothermiques en ATD peuvent être pratiquement indétectables. Dans tous les cas, la dilatométrie présente l'intérêt d'autoriser une exploitation directe des résultats par une approche de type "loi des mélanges", là où l'ATD, plus complexe, résulte de la compétition entre calories libérées ou absorbées par la transformation et retour à l'équilibre thermique par conduction. Aux faibles vitesses de chauffage ou refroidissement par exemple, l'amplitude du signal est pratiquement nulle alors que la transformation s'effectue.

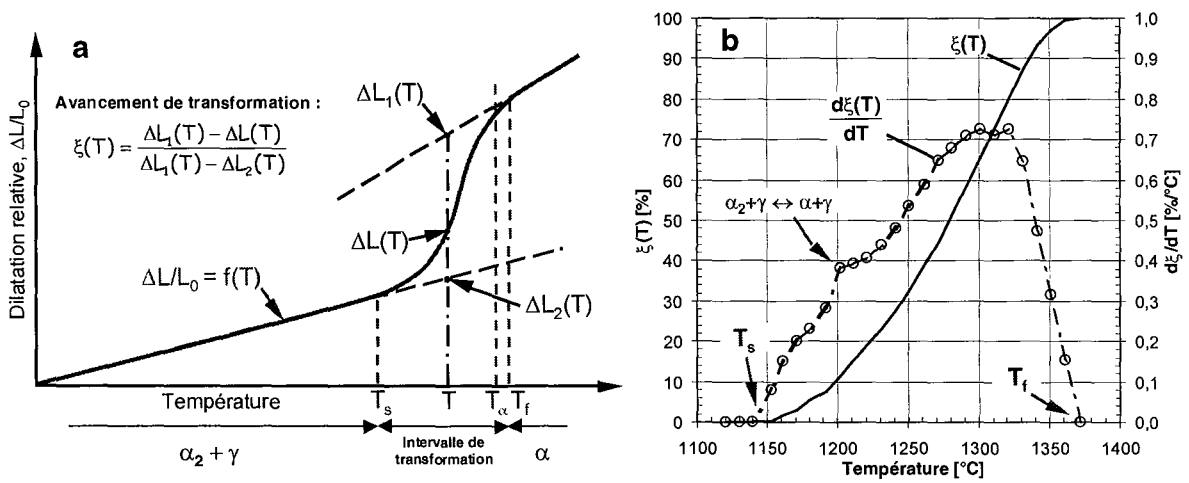


Figure IV.3 : *Détermination de l'avancement de la transformation $\xi(T)$ à partir des enregistrements dilatométriques, dans le cas de traitements effectués au-dessus du transus α, T_α ; (**a**) représentation schématique du principe de détermination de $\xi(T)$ à partir de la courbe de dilatation relative et (**b**) représentation de l'évolution de $\xi(T)$ et de sa dérivée avec la température lors d'un chauffage à 5°C/min.*

II.3. Evolutions microstructurales entre 1000 et 1400°C

Afin de déterminer les fractions de phases d'équilibre dans la gamme de températures comprises entre 1000 et 1400°C, des échantillons d'alliage MdP ont subi plusieurs traitements thermiques consistant en des maintiens isothermes de différentes durées, variant entre 1 et 96 heures, et suivis d'un refroidissement par trempe à l'eau. Les échantillons ont été portés jusqu'à la température de maintien à raison d'une vitesse de chauffage contrôlée de 5°C/min. Cette vitesse a été utilisée afin d'éviter, lors du chauffage, la formation de la phase α sous forme d'aiguilles à l'intérieur des grains γ monolithiques, sous l'effet d'une vitesse de chauffage trop rapide comme cela a été relaté par Ott et Pollock [OTTP98, OTTP99], et ainsi garder une structure de grains γ et α_2/α équiaxes, comme nous l'avons précisé précédemment. Au cours du chauffage et du maintien isotherme, nous supposons que l'évolution de la proportion des phases les unes par rapport aux autres se fait uniquement par **diffusion chimique** et par **redistribution des éléments d'alliage entre les grains équiaxes monophasés composant la microstructure** (croissance par déplacement des interfaces).

II.3.1. Homogénéisation des microstructures

Comme nous pouvons le constater sur la Figure IV.4, les microstructures obtenues après trempe depuis les différentes températures de maintien isotherme, sont biphasées. En imagerie

d'électrons rétrodiffusés, la phase γ apparaît en contraste sombre alors que la phase α_2 complémentaire apparaît en clair. Rappelons que, lors de la trempe à l'eau, la phase α subit dans tous les cas une mise en ordre en α_2. En pratique, le caractère ordonné de la phase complémentaire à la phase γ a pu être vérifié sur les échantillons traités à 1300°C contenant plus de 50 % vol. de phase hexagonale, grâce à l'observation des pics de surstructure de la phase α_2 lors d'analyses par diffraction des rayons X.

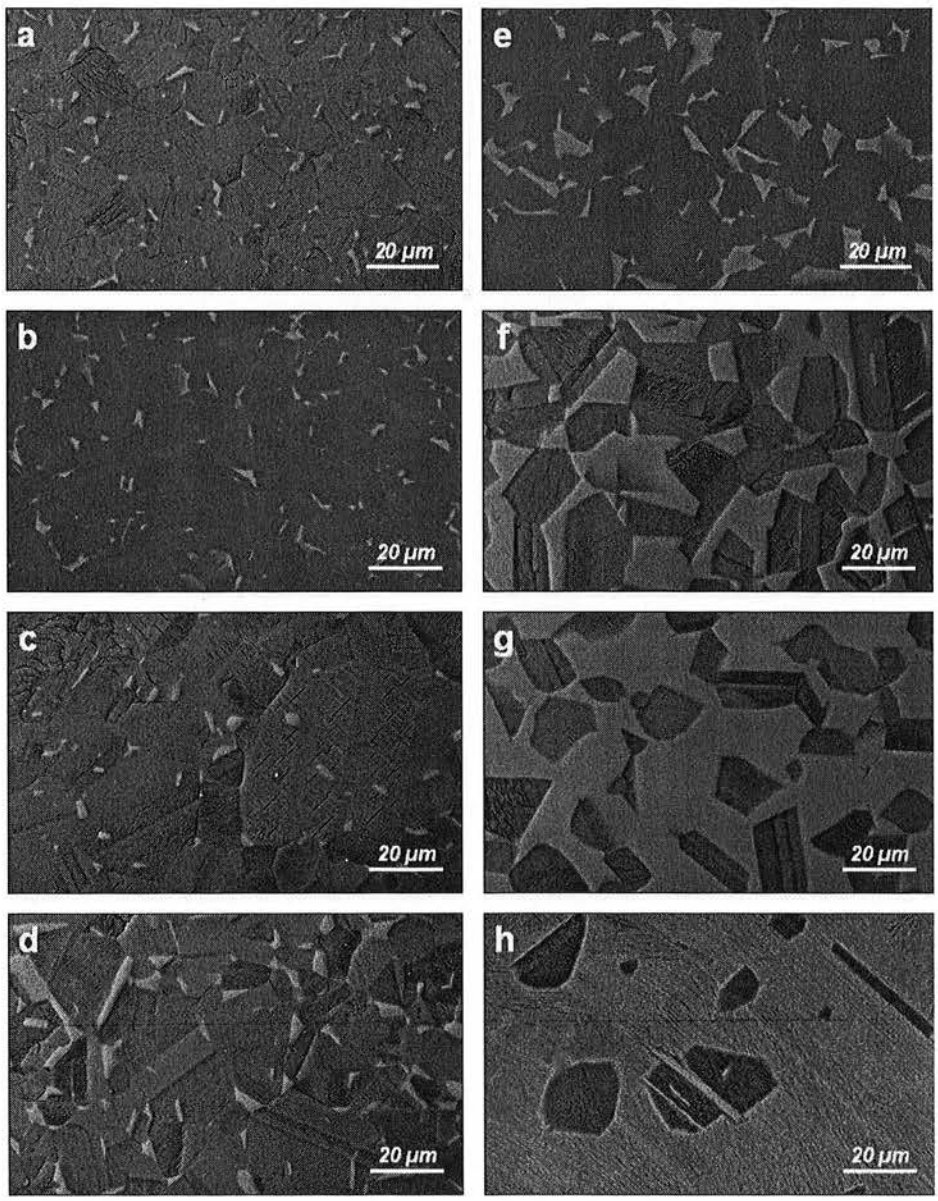


Figure IV.4 : *Vues micrographiques en imagerie d'électrons rétrodiffusés de la microstructure de l'alliage MdP après un traitement* ***(a)*** *de 96 h à 1000°C,* ***(b)*** *76 h à 1050°C,* ***(c)*** *96 h à 1100°C,* ***(d)*** *96 h à 1150°C,* ***(e)*** *40 h à 1200°C,* ***(f)*** *48 h à 1250°C,* ***(g)*** *24 h à 1300°C et* ***(h)*** *1 h à 1350°C (NB : la phase γ apparaît en contraste sombre).*

Pour la vitesse de refroidissement mise en œuvre au cours de la trempe, il apparaît que la microstructure initiale de l'alliage MdP (cf. Figure II.10 du second chapitre) n'est pas profondément modifiée par des traitements de longue durée jusqu'à des températures de l'ordre de 1100°C. Rappelons qu'initialement, l'alliage contient environ 3,5 % vol. de phase α_2 sous forme de petits grains décorant les joints de grains monophasés γ. Sur la Figure IV.5, qui présente l'évolution de la fraction volumique représentée par la phase complémentaire de la phase γ au cours des différents traitements, nous pouvons apprécier la cinétique d'homogénéisation de la microstructure de l'alliage aux différentes températures explorées. Lorsque les proportions entre phases n'évoluent plus, nous supposons que les microstructures correspondantes sont proches de celles attendues à l'équilibre. Aux **températures inférieures à 1100°C**, les proportions entre les différentes phases sont proches des fractions d'équilibre

après un maintien de **40 heures** à la température de traitement. L'augmentation de la température contribue largement à accélérer la cinétique d'homogénéisation de la microstructure, puisque les fractions de phases des différentes phases ne semblent plus évoluer après un maintien de **20 heures entre 1150 et 1250°C**, de **10 heures à 1300°C** et de **1 heure à 1350°C**. De ces résultats, nous pouvons déduire les fractions volumiques d'équilibre de la phase γ et des phases complémentaires α/α_2 (compte tenu de la réaction eutectoïde prévue aux environs de 1200°C) rassemblées dans le Tableau IV.1.

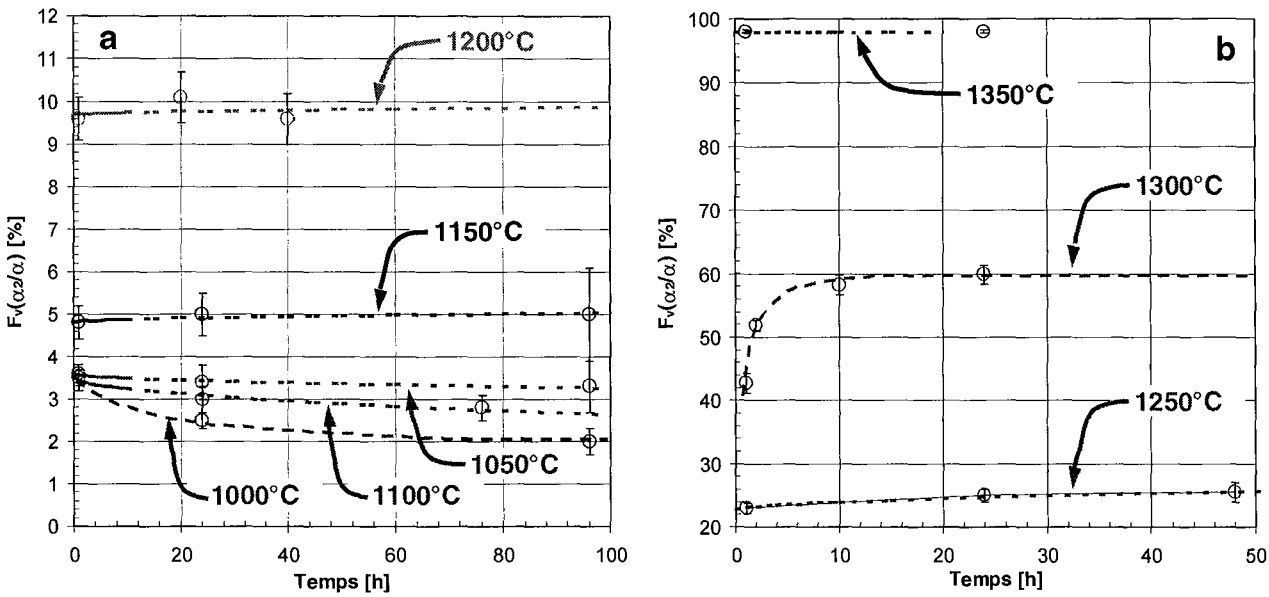


*Figure IV.5 : Evolution de la fraction volumique de phase(s) complémentaire(s) à la phase γ en fonction de la température et de la durée du traitement isotherme ; (**a**) traitements effectués entre 1000 et 1200°C et (**b**) traitements effectués entre 1250 et 1350°C.*

	Phase γ [% vol.]	Phases α_2/α [% vol.]
1000°C	98,0	2,0
1050°C	96,8	3,2
1100°C	97,2	2,8
1150°C	95,0	5,0
1200°C	90,2	9,8
1250°C	75,0	25,0
1300°C	40,0	60,0
1350°C	2,0	98,0
1365°C	0,0	100,0

***Tableau IV.1 :** Evolution des fractions d'équilibre des phases γ et α_2/α avec la température.*

II.3.2. Approche de la composition chimique d'équilibre des phases α et γ

En dessous de 1200°C, la fraction volumique des phases α_2 ou α est trop faible pour nous permettre de différencier ces deux phases par diffraction des rayons X, les pics de surstructure de la phase α_2 n'étant pas suffisamment intenses pour les distinguer du fond continu. Par ailleurs, l'analyse de la composition chimique de ces phases par microsonde électronique ou par microanalyses EDS ne peut être effectuée sans introduire d'erreurs d'analyse liées à l'influence de la matrice γ. Par conséquent, il ne nous est pas possible, à partir de ces résultats, de préciser la température exacte à laquelle la mise en ordre $\alpha_2 \leftrightarrow \alpha$ intervient. Nous garderons donc à l'esprit que cette transition se produit d'après, nos résultats d'analyse thermique différentielle, aux environs de 1200°C.

La composition chimique des phases présentes dans les échantillons traités aux températures supérieures à 1200°C a été analysée en considérant qu'au dessus de 1200°C seule la phase α peut être en

équilibre avec la phase γ. Les résultats obtenus par microsonde électronique pour les échantillons traités à 1200, 1250 et 1300°C sont rassemblés dans le Tableau IV.2 et sont comparés à la composition chimique nominale de l'alliage MdP, en ne considérant que les éléments d'alliage Ti, Al, Cr et Nb. Tout en gardant à l'esprit qu'avant traitement l'alliage contient 0,14 % at. O, nous considérons que la réalisation des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée n'a pas modifié de manière significative la teneur en éléments interstitiels de l'alliage, du moins au niveau du cœur des échantillons.

	Nominale	1200°C		1250°C		1300°C	
		Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α
Ti	47,80 ± 0,20	47,35 ± 0,12	52,17 ± 0,28	46,81 ± 0,31	51,83 ± 0,50	44,67 ± 0,13	49,59 ± 0,14
Al	48,22 ± 0,25	48,76 ± 0,12	42,71 ± 0,27	49,46 ± 0,38	43,25 ± 0,10	51,85 ± 0,13	46,14 ± 0,13
Cr	2,01 ± 0,05	1,90 ± 0,02	3,27 ± 0,04	1,61 ± 0,05	2,93 ± 0,03	1,37 ± 0,01	2,36 ± 0,01
Nb	1,97 ± 0,03	1,99 ± 0,02	1,85 ± 0,02	2,12 ± 0,05	1,99 ± 0,04	2,11 ± 0,02	1,91 ± 0,02
Ti/Al	0,991 ± 0,009	0,971 ± 0,005	1,221 ± 0,014	0,946 ± 0,014	1,198 ± 0,014	0,862 ± 0,005	1,075 ± 0,006

Tableau IV.2 : *Compositions chimiques nominale de l'alliage MdP et des phases γ et α évaluées par microsonde électronique après homogénéisation à 1200, 1250 et 1300°C.*

L'application de la règle du bras de levier à partir des compositions chimiques rassemblées dans le Tableau IV.2 conduit à la détermination du diagramme représenté sur la Figure IV.6. Ce dernier nous permet de vérifier que les compositions déterminées pour les phases α et γ à 1200, 1250 et 1300°C nous permettent d'évaluer la proportion des deux phases présentes à ces températures de manière cohérente avec la quantification effectuée précédemment par analyse d'images après homogénéisation. Nous pouvons donc admettre que les compositions mesurées ici sont très proches des compositions attendues à l'équilibre. Le diagramme de la Figure IV.6 nous permet également de visualiser le caractère α-phile de Cr et γ-phile de Nb. Le coefficient de partage de ces éléments entre les phases α et γ, défini comme le rapport des compositions mesurées dans chacune des phases, est rassemblé dans le Tableau IV.3. Il apparaît que, **entre 1200 et 1300°C**, les **coefficients de partage de Cr pour la phase α et de Nb pour la phase γ** sont relativement constants et valent respectivement **1,75** et **1,09**.

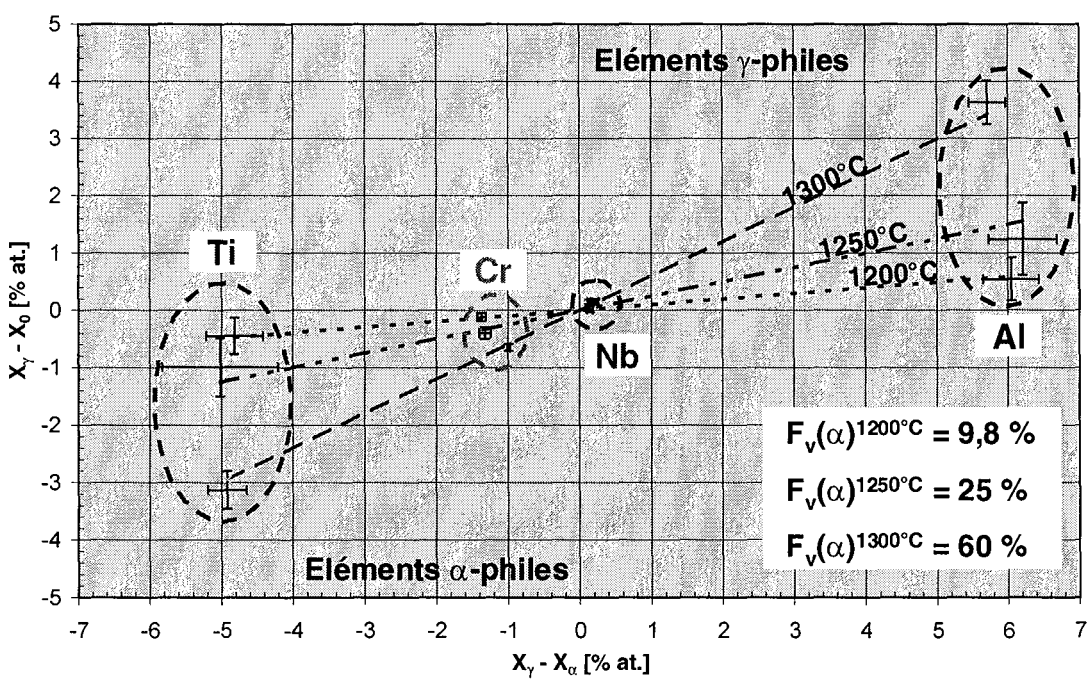


Figure IV.6 : *Evaluation de la fraction volumique de phase α à 1200, 1250 et 1300°C à partir des teneurs en Ti, Al, Cr et Nb déterminées par microsonde électronique.*

	Cr / Phase α	Nb / Phase γ
1200°C	1,72 ± 0,04	1,08 ± 0,02
1250°C	1,82 ± 0,08	1,07 ± 0,01
1300°C	1,72 ± 0,02	1,10 ± 0,02
Moyenne	1,75 ± 0,04	1,08 ± 0,02

Tableau IV.3 : *Coefficient de partage de Cr pour la phase α et de Nb pour la phase γ entre 1200 et 1300°C.*

II.4. Comparaison avec les prédictions *Thermo-Calc®*

La fraction et la composition chimique des phases α et γ évaluées ici dans des conditions a priori proches de l'équilibre thermodynamique peuvent être confrontées aux résultats reportés dans la littérature, à travers les calculs que nous pouvons effectuer à l'aide de *Thermo-Calc®* à partir de la banque de données thermodynamiques optimisées par Saunders [SAU97].

La Figure IV.7 représente l'évolution de la fraction molaire des phases prévues dans les conditions d'équilibre par *Thermo-Calc®* entre 950 et 1400°C. A l'équilibre, la banque de données utilisée pour nos calculs prévoit que l'alliage MdP est composé des trois phases α_2, γ et B2 en dessous de 1125°C. En première approximation, nous pouvons considérer que les phases α, α_2, γ etB2 possèdent des volumes molaires pratiquement identiques (10,1 ± 0,3 cm^3/mol). Sous cette hypothèse, nous pouvons confronter les résultat des calculs à l'évolution de la fraction molaire de la phase γ et celle de la ou des phase(s) complémentaire(s) déterminée(s) expérimentalement au cours de nos travaux. Entre 1000 et 1100°C, la fraction molaire de phase γ prévue par le calcul est en relativement bon accord avec celle mesurée expérimentalement. En conséquence, la fraction molaire cumulée des phases α_2 et B2 prévues par *Thermo-Calc®* dans cette gamme de températures est également cohérente avec les mesures expérimentales. En revanche, au delà de 1150°C, les proportions entre les phases α et γ prévues par le calcul diffèrent notablement des valeurs expérimentales. La température du transus α prévue par *Thermo-Calc®* est située à 1380°C, soit 15°C au dessus de la valeur déterminée expérimentalement, et des écarts pouvant aller jusqu'à 10 % sont constatés entre la fraction molaire des deux phases prévues par le calcul et celle déterminée au cours de notre étude. Ceci ce traduit naturellement par des écarts tout aussi notables en termes de composition chimique des phases α et γ, comme en attestent les valeurs déduites du calcul et rassemblées dans le Tableau IV.4. Néanmoins, les données présentées dans le Tableau IV.5 démontrent que le partage spécifique de Cr pour la phase α et de Nb pour la phase γ est correctement décrit dans la banque de données thermodynamiques utilisée pour le calcul.

Dans la mesure où une confiance suffisante peut être accordée aux résultats fournis par les calculs effectués à l'aide de *Thermo-Calc®*, nous pouvons supposer que la phase B2 est attendue dans l'alliage MdP dans les conditions d'équilibre et que les échantillons que nous avons traités entre 1000 et 1100°C puis trempés à l'eau sont composés des phases γ, α_2 et B2. Ceci n'a pu être confirmé expérimentalement lors de nos observations au MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés, au cours desquelles en principe la phase B2 se distingue nettement de la phase α_2 par un contraste beaucoup plus clair. Nous reviendrons sur la stabilité de la phase B2 dans l'alliage MdP au cours du cinquième chapitre de ce manuscrit.

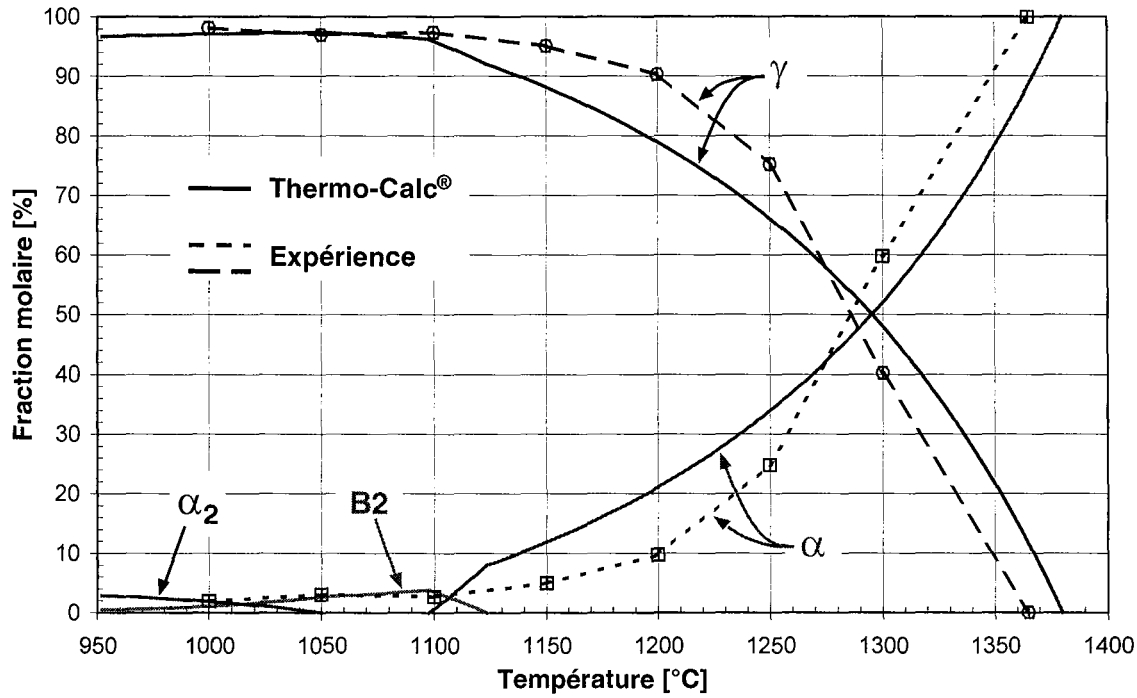


Figure IV.7 : *Variation de la fraction molaire des différentes phases prévues dans l'alliage MdP par Thermo-Calc® entre 950 et 1400°C et comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude.*

	1200°C		1250°C		1300°C	
	Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α
Ti	46,60	52,34	45,99	51,30	45,23	50,10
Al	49,64	42,84	50,34	44,12	51,19	45,56
Cr	1,74	3,03	1,64	2,73	1,53	2,44
Nb	2,02	1,79	2,03	1,85	2,05	1,90
Ti/Al	0,939	1,222	0,914	1,163	0,884	1,100

Tableau IV.4 : *Composition chimique des phases γ et α à 1200, 1250 et 1300°C prévues par Thermo-Calc®.*

	Cr / Phase α	Nb / Phase γ
1200°C	1,74	1,13
1250°C	1,66	1,10
1300°C	1,59	1,08
Moyenne	1,67 ± 0,08	1,10 ± 0,03

Tableau IV.5 : *Coefficient de partage de Cr et de Nb entre 1200 et 1300°C prévus par Thermo-Calc®.*

II.5. Synthèse : limites du domaine biphasé (α+γ)

Les résultats présentés au cours de cette première partie nous ont permis de préciser les **limites du domaine biphasé (α+γ) dans l'alliage MdP**. D'après les résultats d'analyse thermique différentielle, ce domaine est compris **entre 1200 et 1365°C**. Les limites de solubilité en Ti, Al, Cr et Nb des phases α et γ ont été proposées et confrontées aux prévisions pouvant être faites à l'aide du logiciel *Thermo-Calc®*. Cette confrontation nous a permis de mettre en évidence que, en dépit d'une description apparemment correcte du partage des éléments d'alliage entre les deux phases, des imprécisions sur les limites de solubilité de ces éléments dans chaque phase subsistent lors de prévisions faites à partir de la banque de données optimisée par Saunders. Toutefois, ces résultats, rassemblés en

Figure IV.8 sous la forme de la portion du diagramme pseudo-binaire Ti-Al correspondant au domaine ($\alpha+\gamma$) de l'alliage MdP, démontrent que les données concernant la phase α sont en meilleur accord avec nos résultats expérimentaux que celles concernant la phase γ. Ceci peut signifier qu'une optimisation des données thermodynamiques relatives à la phase γ dans la banque de données développée par Saunders s'avère nécessaire en vue d'une utilisation systématique du logiciel *Thermo-Calc®* pour décrire et prévoir les équilibres entre phases dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb.

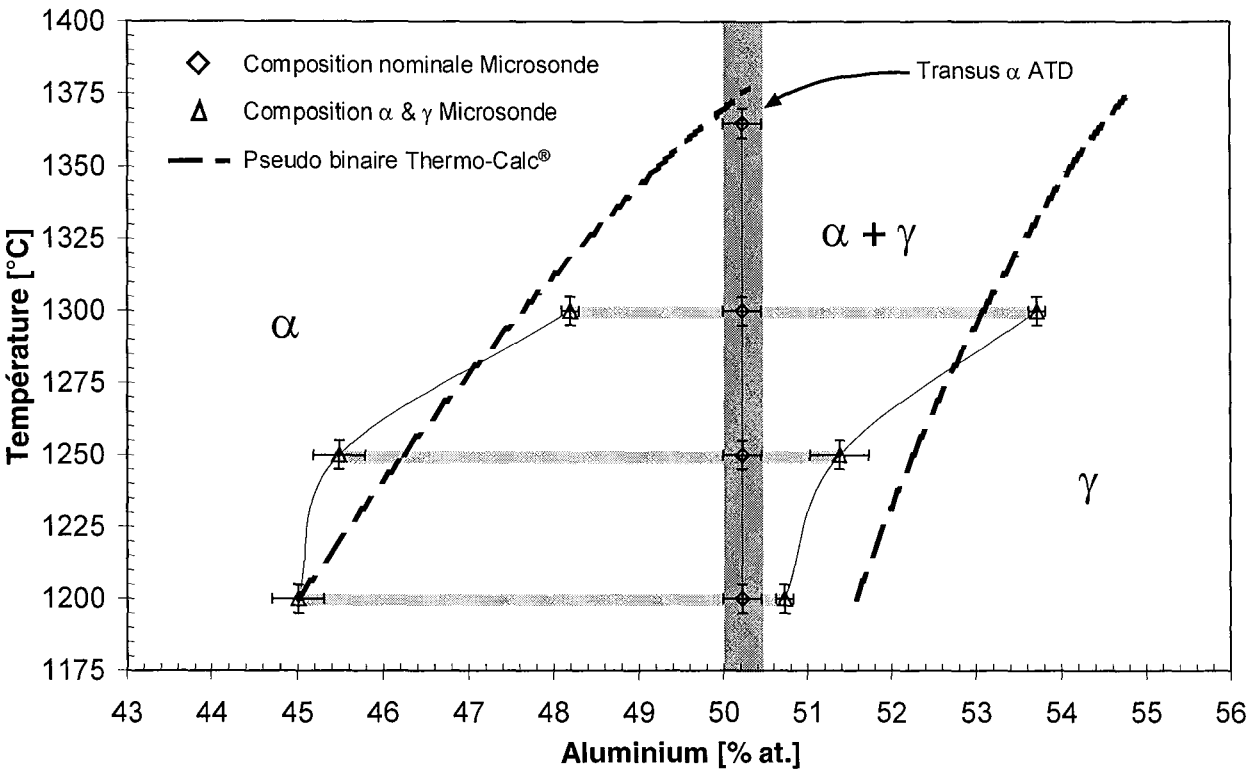


Figure IV.8 : *Représentation du domaine biphasé ($\alpha+\gamma$) dans le diagramme pseudo binaire Ti-Al correspondant à l'alliage MdP, d'après nos résultats expérimentaux et d'après les prévisions de Thermo-Calc®.*

III. Genèse de microstructures lors de refroidissements continus

III.1. Démarche expérimentale

Comme nous l'avons mentionné au cours du second chapitre de ce manuscrit, une série de traitements avec maintiens isothermes suivis de refroidissements continus a été menée sur l'alliage MdP dans le but de préciser de manière quantitative les relations existant entre les paramètres de traitements thermiques et les microstructures. Ces traitements ont été réalisés en mettant en œuvre le suivi des transformations de phases par dilatométrie, comme nous l'avons rappelé au cours du paragraphe II.2.2 de ce chapitre, dans le but d'évaluer également l'influence des paramètres de traitement sur la cinétique des transformations subies au cours du refroidissement. Les principaux paramètres étudiés sont la durée du maintien isotherme et la vitesse de refroidissement. La première série de traitements a été effectuée à une température supérieure au transus α, afin de préciser l'influence de ces paramètres sur la formation de la structure lamellaire α_2-γ. La seconde série de traitements a été conduite dans le domaine biphasé ($\alpha+\gamma$), dans le but de préciser les conditions de formation de la microstructure duplexe et d'apprécier également, en comparaison de la première série de traitements, l'influence de la composition chimique initiale de la phase α sur les caractéristiques de la structure lamellaire résultant de sa décomposition.

III.2. Traitements thermiques dans le domaine monophasé α

III.2.1. Conditions de traitement

La série de traitements dans le domaine α a été réalisée à 1380 ± 10°C, en respectant des durées de **maintien isotherme de 15, 60 et 600 min**. Le refroidissement contrôlé en four, d'une part, et la convection forcée par un balayage d'hélium, d'autre part, nous ont permis d'explorer une **gamme de vitesses de refroidissement comprises entre 5 et 3000°C/min**. Le système de régulation des fours utilisés nous a permis d'effectuer des séries de traitements mettant en œuvre des vitesses de 5 et 50°C/min, alors que le soufflage à l'hélium nous a permis de garantir des vitesses de refroidissement au minimum de l'ordre de 400°C/min.

III.2.2. Suivi des transformations de phases

La Figure IV.9 présente l'évolution avec la température, de l'avancement de la transformation ξ(T) subie par l'alliage MdP lors de divers refroidissements continus, après des maintiens isothermes à 1380°C de différentes durées. Rappelons que ξ(T) décrit l'évolution de la cinétique globale de transformation de l'alliage entre les températures apparentes de début et de fin de transformation, respectivement notées T_d et T_f.

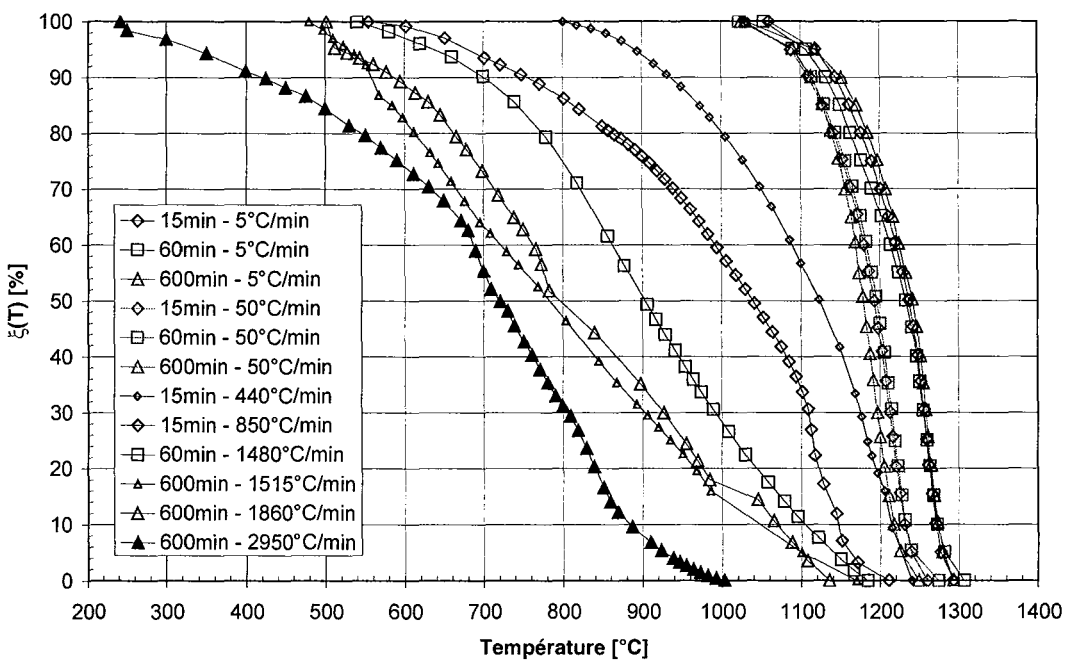


Figure IV.9 : *Evolution en fonction de la température, de l'avancement de la transformation de l'alliage MdP lors de refroidissements continus après des maintiens isothermes à 1380°C de différentes durées, d'après les enregistrements dilatométriques expérimentaux.*

Sur ce diagramme, nous pouvons constater que **la vitesse de refroidissement a un effet prépondérant sur l'intervalle de transformation ΔT et sur la température de début de transformation T_d**. La dépendance du début de la transformation vis-à-vis de la vitesse de refroidissement traduit le fait que les mécanismes mis en jeu lors de la formation de la structure lamellaire sont thermiquement activés. La durée du maintien isotherme n'a a priori qu'un effet de second ordre sur ces caractéristiques, notamment si l'on étudie plus précisément les courbes ξ(T) = f(T) obtenues lors des refroidissements à 5 et 50°C/min, mais également si l'on compare les courbes correspondant aux vitesses de refroidissement de 1480 et 1515°C. L'augmentation de la vitesse de

refroidissement tend à augmenter l'intervalle de température dans lequel la transformation globale de l'alliage s'effectue et à abaisser la température correspondant au début de cette transformation. L'influence de la vitesse de refroidissement sur ΔT et sur T_d est présentée sur la Figure IV.10. En première approximation, compte tenu des coefficients de régression linéaire obtenus, nous pouvons considérer que l'évolution de T_d et ΔT avec la vitesse de refroidissement peut être décrite de manière satisfaisante par des relations linéaires. Ces résultats mettent en évidence que, **même pour les refroidissements les plus lents, la température correspondant au début de la transformation est bien inférieure au transus α estimé à 1365°C**. L'extrapolation à vitesse de refroidissement nulle de la relation existant entre $\mathbf{T_d}$ et la vitesse, nous indique que la température maximale correspondant au début de la transformation est inférieure à 1300°C. Ceci signifie que, **dans tous les cas, une force motrice importante, correspondant à un sous-refroidissement de l'ordre de 70°C, est nécessaire au déclenchement de la germination et de la croissance des lamelles γ à partir de la matrice α.** Cette force motrice traduit vraisemblablement l'énergie consommée par le système lors de la création des interfaces entre lamelles.

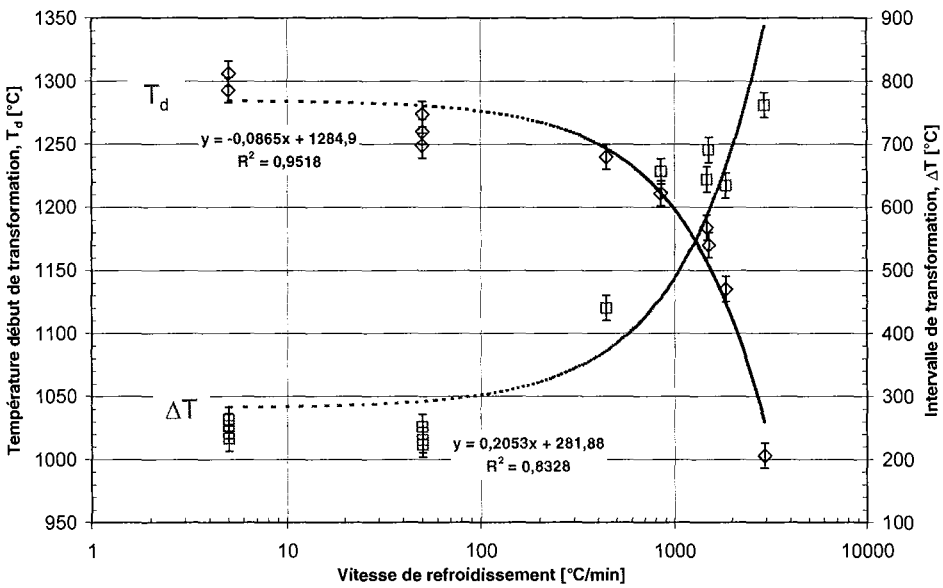


Figure IV.10 : *Evolution en fonction de la vitesse de refroidissement, de la température de début de transformation T_d et de l'intervalle de transformation ΔT de l'alliage MdP lors de refroidissements continus après des maintiens isothermes à 1380°C de différentes durées.*

L'analyse des courbes $\xi(T) = f(T)$ nous renseigne sur la cinétique globale de transformation adoptée par l'alliage au cours du refroidissement continu. Ces courbes suivent une allure sigmoïdale non symétrique, qui rend compte d'une transformation plutôt rapide dans les premiers instants et aux températures les plus hautes et d'une transformation plus lente et moins activée au fur et à mesure que la température diminue. Comme le présente la Figure IV.11, l'allure des courbes présentant l'évolution avec la température de la valeur absolue de la dérivée $d\xi(T)/dT$, peut se décomposer en deux régimes particulièrement distincts dans le cas des refroidissements à 5°C/min. Cette distinction pourrait traduire la compétition en termes de germination et de croissance pouvant exister entre deux familles de lamelles γ, se formant préférentiellement à des températures différentes. Cette différence de régime de transformation est moins distincte sur les courbes relatives aux refroidissements effectués à 50°C/min. Ceci peut signifier que lors de refroidissements lents, à des vitesses de l'ordre de 5°C/min, la structure lamellaire se forme en deux étapes alors que pour des vitesses de refroidissement plus rapides, au moins de l'ordre de 50°C/min, la formation des lamelles γ s'effectue en une seule étape. Ceci est à rapprocher de l'observation du dédoublement de pic faite sur les thermogrammes ATD obtenus pour l'alliage élaboré par fonderie dans le cas de vitesses de refroidissement inférieures à 30°C/min et présentés au

paragraphe II.3 du troisième chapitre. Néanmoins, il est à noter qu'un tel dédoublement de pic n'a pu être observé sur les thermogrammes correspondant à l'alliage MdP.

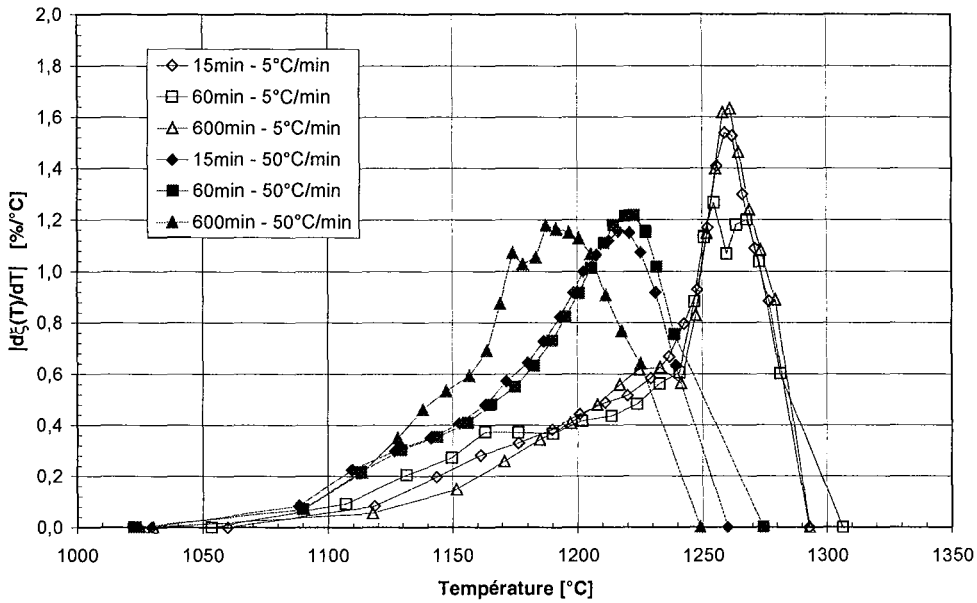


Figure IV.11 : *Evolution en fonction de la température, de la valeur absolue de la dérivée dξ(T)/dT dans le cas de refroidissements continus de 5 et 50°C/min.*

III.2.3. Caractérisation microstructurale

III.2.3.1. Morphologie des microstructures

La Figure IV.12 présente quelques vues micrographiques de la microstructure de l'alliage MdP obtenue à la suite des différents traitements présentés ci-dessus.

Dans tous les cas, la microstructure obtenue est très **majoritairement lamellaire**. Les traitements de courte durée (15min) conduisent à des structures dont la taille des grains est plus fine mais dont les joints de grains sont moins bien définis. Pour les refroidissements rapides réalisés par soufflage à l'hélium, quelques zones siège de la formation de la structure en plumeaux (*Pl.*) et des colonies de lamelles de type Widmanstätten (*Wid.*) sont observées dans l'alliage, en plus de la structure lamellaire α_2-γ. La présence de ces morphologies microstructurales supplémentaires ne gène pas outre mesure l'observation de la structure lamellaire qui s'est développée majoritairement dans les échantillons. Qualitativement, les lamelles de type Widmanstätten sont observées, en plus de la structure lamellaire et de quelques zones ayant une structure en plumeaux, pour des vitesses de refroidissement inférieures à 1000°C/min. Pour les vitesses plus élevées, seule les structures lamellaire et en plumeaux sont observables, la proportion plumeaux/lamellaire augmentant avec la vitesse de refroidissement.

III.2.3.2. Valeur moyenne des paramètres microstructuraux

L'influence des conditions de traitement thermique sur les paramètres caractéristiques des microstructures développées a été analysée par métallographie quantitative, conformément aux procédures décrites au cours du second chapitre. Les résultats obtenus pour les traitements les plus significatifs sont rassemblés dans le Tableau IV.6 ainsi que sur la Figure IV.13. Pour ces différents traitements, la valeur moyenne de la fraction volumique de phase α_2 retenue dans l'alliage après refroidissement, $F_v(\alpha_2)$, de l'épaisseur des lamelles α_2, $L_m(\alpha_2)$, de l'espacement entre ces lamelles, $IS(\alpha_2)$,

et de la taille des grains lamellaires, d_m, a pu être estimée avec une statistique représentative (cf. paragraphe II.2.2.4 du second chapitre).

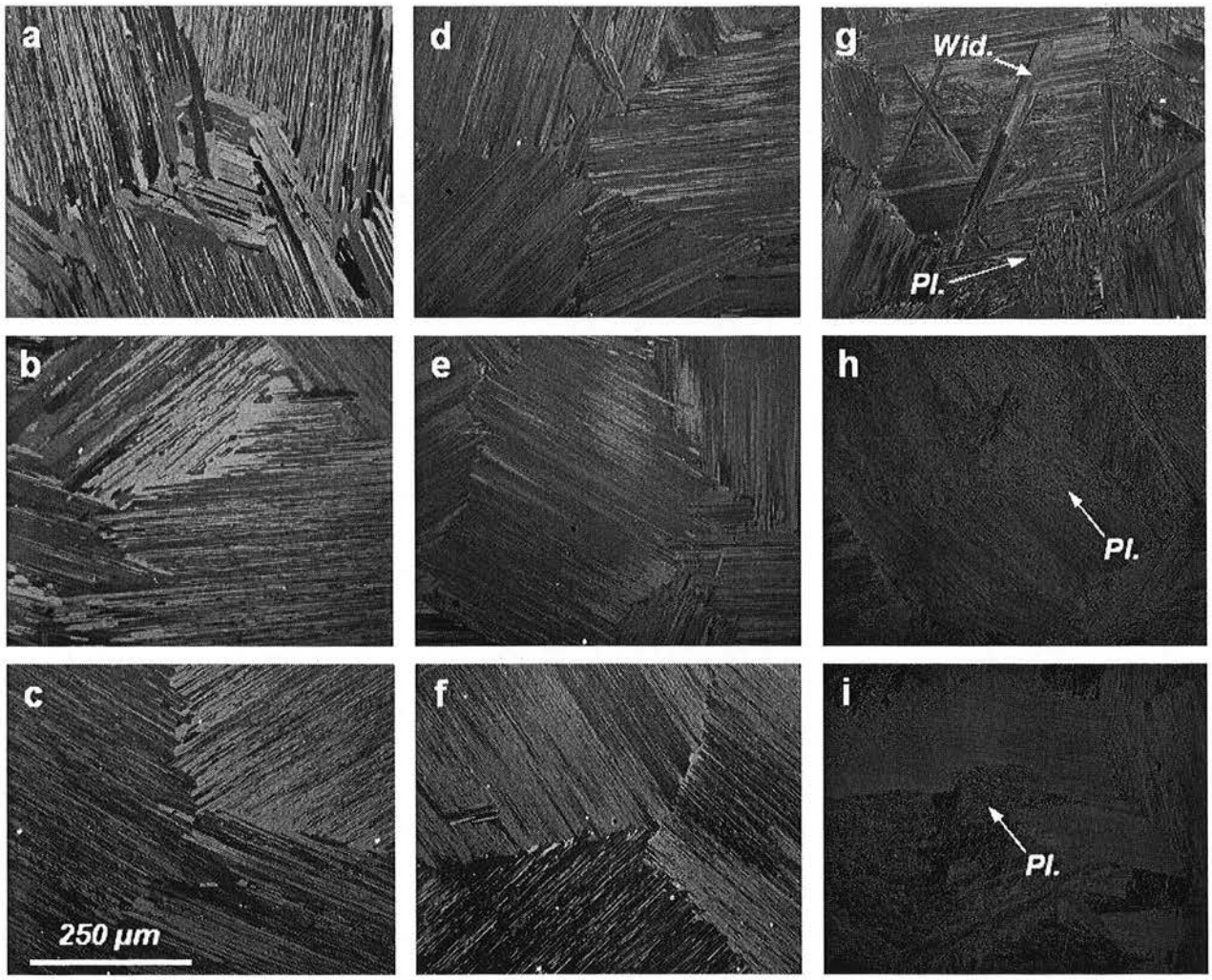


Figure IV.12 : *Vues micrographiques de l'alliage MdP, après maintiens isothermes de (**a,d,g**) 15min, (**b,e,h**) 60min et (**c,f,i**) 600min, suivis de refroidissements continus à (**a,b,c**) 5°C/min, (**d,e,f**) 50°C/min, (**g**) 850°C/min, (**h**) 1480°C/min et (**i**) 1515°C/min.*

Conditions TT	$F_s(\alpha_2)$ [%]	$L_m(\alpha_2)$ [µm]	$IS(\alpha_2)$ [µm]	d_m [µm]
1380°C-15min-5°C/min	6,9 ± 1,5	0,19 ± 0,01	2,07 ± 0,14	277 ± 25
1380°C-60min-5°C/min	7,3 ± 1,0	0,30 ± 0,03	3,14 ± 0,34	360 ± 30
1380°C-600min-5°C/min	9,2 ± 1,5	0,33 ± 0,03	2,97 ± 0,53	582 ± 84
1380°C-15min-50°C/min	7,9 ± 1,6	0,09 ± 0,01	1,00 ± 0,15	133 ± 9
1380°C-60min-50°C/min	10,8 ± 2,3	0,16 ± 0,02	1,63 ± 0,35	168 ± 15
1380°C-600min-50°C/min	11,3 ± 1,2	0,15 ± 0,01	1,27 ± 0,44	230 ± 24
1380°C-15min-440°C/min	29,4 ± 3,6	0,11 ± 0,01	0,25 ± 0,04	139 ± 35
1380°C-60min-1480°C/min	23,5 ± 1,0	0,08 ± 0,01	0,26 ± 0,01	196 ± 35
1380°C-600min-1515°C/min	25,8 ± 2,9	0,05 ± 0,01	0,15 ± 0,04	235 ± 35

Tableau IV.6 : *Paramètres microstructuraux de l'alliage MdP mesurés après traitements thermiques à 1380°C.*

Au vu de ces résultats, il apparaît que **la vitesse de refroidissement est le paramètre affectant le plus significativement les caractéristiques microstructurales** abordées ici. Lorsque la

vitesse de refroidissement augmente, $F_v(\alpha_2)$ augmente et $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ diminuent. La taille moyenne des grains lamellaires est contrôlée par la durée du maintien isotherme mais semble également dépendre de la vitesse de refroidissement. Plus le temps passé dans le domaine α est long, plus la valeur de d_m est élevée. Ceci est de toute évidence lié au grossissement des grains α lors du maintien dans le domaine monophasé, avant le déclenchement de la formation des lamelles γ à l'intérieur de ces mêmes grains lors du refroidissement. Néanmoins, il apparaît que, pour les refroidissements lents effectués à 5°C/min, la taille moyenne des grains lamellaires observés après refroidissement complet est significativement plus élevée que celle des grains observés pour des refroidissements plus rapides. La différence de durée passée dans le domaine α avant le début de la transformation, entre les différents traitements, ne suffit pas à expliquer cet écart en termes de taille de grains. En effet, la durée précédant la transformation est au maximum de l'ordre de 17 minutes dans le cas des refroidissements à 5°C/min, ce qui en regard des maintiens isothermes les plus longs (600min) peut raisonnablement être négligé. En conséquence, nos résultats nous permettent d'émettre l'hypothèse selon laquelle la vitesse de refroidissement influence également la formation des lamelles γ du point de vue du nombre de colonies lamellaires développées dans le matériau à partir des grains α initiaux. En particulier, dans la mesure où la taille des grains lamellaires observés après des refroidissements supérieurs à 50°C/min est représentative de la taille des grains α développés à haute température, nous pouvons supposer que, lors de refroidissements lents à 5°C/min, certaines colonies lamellaires, probablement énergétiquement favorisées, peuvent se développer sur des distances supérieures à la taille des grains α dans lesquelles elles précipitent.

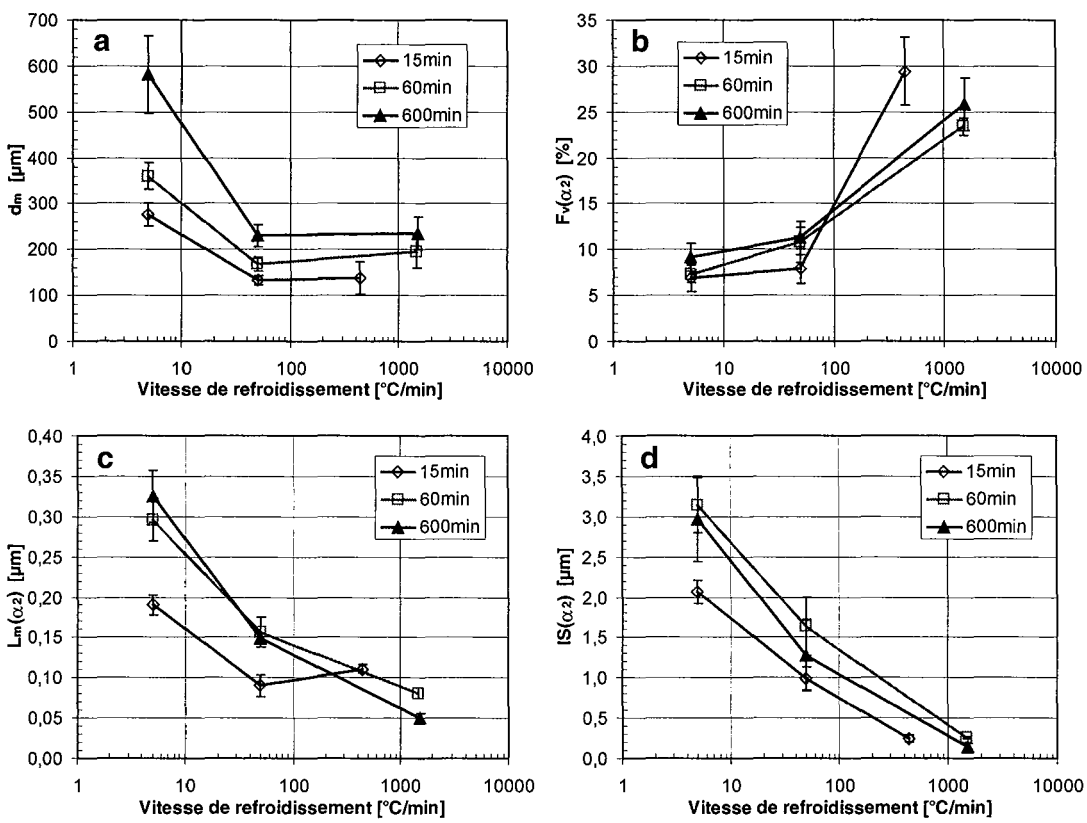


Figure IV.13 : *Influence de la vitesse de refroidissement et de la durée du maintien isotherme à 1380°C sur la valeur moyenne de (**a**) la taille des grains lamellaires, dm, (**b**) la fraction volumique de phase α_2, $F_v(\alpha_2)$,(**c**) l'épaisseur des lamelles α_2, $L_m(\alpha_2)$ et(**d**) l'espacement entre lamelles α_2, $IS(\alpha_2)$.*

Au vu des diagrammes reportés sur la Figure IV.13, il apparaît qu'au delà de 60 minutes de maintien isotherme dans le domaine α, la durée du traitement n'a pas d'effet significatif sur la valeur moyenne de $F_v(\alpha_2)$, $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$. Les caractéristiques de la microstructure lamellaire sont sensibles à la durée du traitement thermique uniquement dans le cas des maintiens courts et suivis de refroidissements rapides, pour lesquels des tendances différentes sont constatées pour $F_v(\alpha_2)$ et $L_m(\alpha_2)$.

Ceci peut provenir d'une homogénéisation incomplète avant refroidissement, qui aurait pour conséquence de modifier les caractéristiques de germination des lamelles γ lors du refroidissement.

L'augmentation de la fraction volumique de phase α_2 retenue à basse température lorsque la vitesse de refroidissement augmente est corrélée à l'affinement de la microstructure lamellaire, illustré par la diminution des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$. La diminution de $IS(\alpha_2)$ traduit une réduction de la coalescence des lamelles γ formées lors du refroidissement, due à un épaississement limité. L'épaisseur des lamelles γ n'étant pas quantifiable à notre échelle de caractérisation, nous ne pouvons déterminer si les conditions de traitement thermique affectent leur mode de germination et leur densité à l'intérieur des grains lamellaires. Néanmoins, compte tenu de la réduction simultanée de l'épaisseur des lamelles α_2, nous pouvons déduire de nos résultats que la diminution de $IS(\alpha_2)$ est due également à une augmentation de la densité des lamelles γ ayant précipité. En effet, si la réduction de $IS(\alpha_2)$ était uniquement liée à un épaississement des lamelles γ limité par le temps disponible lors du refroidissement, pour une densité de lamelles γ donnée, la diminution de l'épaisseur de ces lamelles résulterait en une augmentation de la fraction volumique de phase α_2 "résiduelle" et de la densité des lamelles α_2 mais également en une augmentation de l'épaisseur moyenne de ces lamelles, ce qui n'a pas été observé. Par conséquent, nous pouvons affirmer que **l'augmentation de la vitesse de refroidissement a pour effet d'augmenter le taux de germination et de réduire l'épaississement des lamelles** γ.

De manière similaire aux travaux rapportés par Kim et Dimiduk [KIMD97] et Perdrix [PER00] et comme le présente la Figure IV.14, l'évolution de l'épaisseur des lamelles α_2 et de l'espacement entre ces lamelles en fonction de la vitesse de refroidissement peut s'exprimer sous la forme d'une relation empirique en $\mathbf{V^{-1/2}}$.

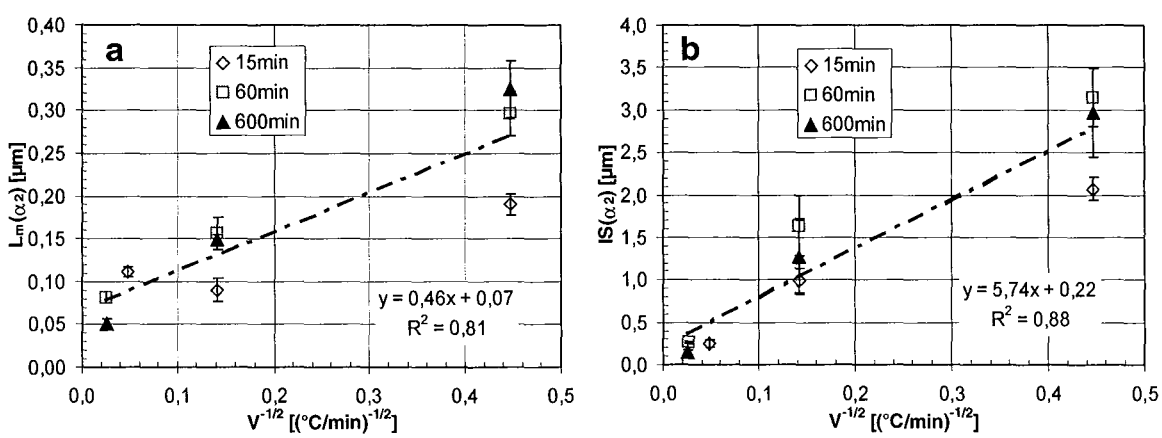


Figure IV.14 : *Relations existant entre la vitesse de refroidissement et (**a**) l'épaisseur des lamelles α_2, $L_m(\alpha_2)$ et (**b**) l'espacement entre lamelles α_2, $IS(\alpha_2)$.*

III.2.3.3. Variabilité et distribution des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$

Pour apprécier qualitativement l'effet des conditions de traitement sur la variabilité intrinsèque de $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ dans chaque échantillon, nous pouvons estimer le rapport entre la racine carrée de la variance sur $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ calculé pour chaque distribution (écart type de l'échantillon) et la valeur moyenne de ces paramètres. La valeur de ce rapport obtenue pour chaque traitement est reportée dans le Tableau IV.7. Nous pouvons constater que la variabilité de ces deux paramètres n'est pas profondément affectée par les conditions de traitement employées. En négligeant l'influence de la durée du maintien isotherme, il apparaît que la valeur du rapport entre écart type statistique et valeur moyenne tend légèrement à diminuer lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Néanmoins,

compte tenu de la dispersion observée sur ces valeurs, nous considérerons que ces tendances sont trop faibles pour être véritablement significatives.

Conditions TT	$L_m(\alpha_2)$		$IS(\alpha_2)$	
	Ecart type [µm]	Ecart type / Moyenne	Ecart type [µm]	Ecart type / Moyenne
1380°C-15min-5°C/min	0,12	0,61	2,73	1,32
1380°C-60min-5°C/min	0,15	0,48	1,90	0,60
1380°C-600min-5°C/min	0,23	0,68	2,81	0,95
1380°C-15min-50°C/min	0,06	0,62	0,65	0,65
1380°C-60min-50°C/min	0,09	0,58	1,24	0,76
1380°C-600min-50°C/min	0,08	0,54	0,72	0,56
1380°C-15min-440°C/min	0,06	0,52	0,22	0,88
1380°C-60min-1480°C/min	0,03	0,31	0,15	0,59
1380°C-600min-1515°C/min	0,02	0,34	0,15	1,00

Tableau IV.7 : *Valeurs de l'écart type et du rapport entre écart type et moyenne pour les paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$.*

En somme, nous en déduisons que **la variabilité intrinsèque des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ est relativement indépendante des conditions de traitement thermique** et que, bien que l'augmentation de la vitesse de refroidissement tende à affiner la microstructure lamellaire α_2-γ, elle ne conduit pas à réduire dans le même temps la variabilité attachée à la valeur moyenne de l'épaisseur des lamelles α_2 et de l'espacement entre ces lamelles.

Comme nous l'avons souligné au cours du paragraphe II.2.2.3 du second chapitre, la procédure d'analyse d'images mise en œuvre lors de la caractérisation quantitative des microstructures lamellaires produites au cours des traitements thermiques, nous donne accès, en plus des valeurs moyennes des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ décrits ci-dessus, à la distribution en nombre de ces paramètres à l'intérieur des différents grains et des échantillons analysés. Comme cela a pu être rapporté dans la littérature par Dimiduk et coll. [DIMPH01], cette information est d'un intérêt certain pour la construction de modèles destinés à la description des relations entre microstructures et comportement mécanique. Comme illustré sur la Figure IV.15, il apparaît que la distribution des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ peut être fidèlement décrite par une loi de distribution de type log-normal :

$$\mathbf{p(x)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}.\sigma.\mathbf{x}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}\ln\left(\frac{\mathbf{x}}{\mu}\right)^2\right)$$

où **p(x)** représente la densité de probabilité que $L_m(\alpha_2)$ ou $IS(\alpha_2)$ valent **x**, μ correspond à la valeur moyenne de $L_m(\alpha_2)$ ou $IS(\alpha_2)$ et σ l'écart type pouvant être défini dans le formalisme propre à la loi log-normale et qui est estimé dans le cas présent de manière à représenter correctement la distribution expérimentale par la distribution log-normale (approximation par la méthode des moindres carrés).

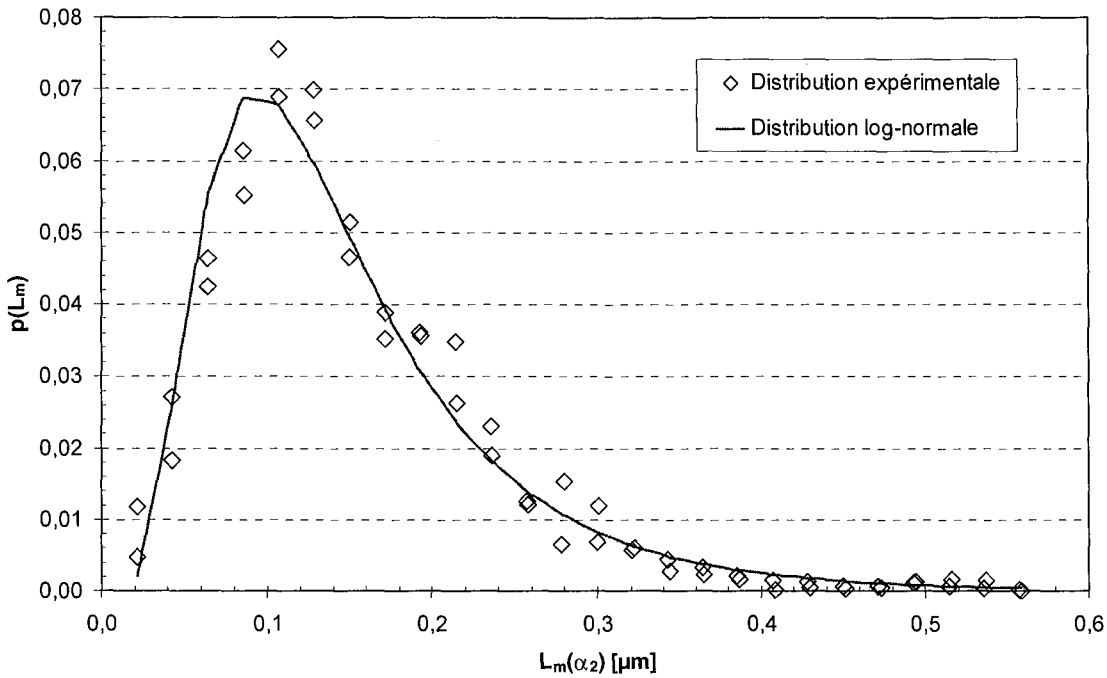


Figure IV.15 : *Distribution expérimentale de l'épaisseur des lamelles α_2, $L_m(\alpha_2)$, dans le cas d'un traitement de 600 min à 1380°C suivi d'un refroidissement à 50°C/min ; approximation par une loi log-normale.*

A l'aide des valeurs reportées dans le Tableau IV.8, nous pouvons représenter par des distributions log-normales, la distribution en nombre de $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ obtenue pour chaque traitement thermique. Ces courbes sont rassemblées sur la Figure IV.16.

Conditions TT	$L_m(\alpha_2)$		$IS(\alpha_2)$	
	µ [µm]	σ [µm]	µ [µm]	σ [µm]
1380°C-15min-5°C/min	0,19	0,75	2,07	2,78
1380°C-60min-5°C/min	0,30	0,57	3,14	0,86
1380°C-600min-5°C/min	0,33	0,54	2,97	0,88
1380°C-15min-50°C/min	0,09	0,64	1,00	0,79
1380°C-60min-50°C/min	0,16	0,61	1,63	0,98
1380°C-600min-50°C/min	0,15	0,56	1,27	0,75
1380°C-15min-440°C/min	0,11	0,54	0,25	1,21
1380°C-60min-1480°C/min	0,08	0,30	0,26	0,86
1380°C-600min-1515°C/min	0,05	0,67	0,15	1,22

Tableau IV.8 : *Paramètres d'entrée permettant de décrire la distribution en nombre de $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ par un formalisme de type loi log-normale.*

Au vu de la Figure IV.16, l'effet prépondérant de la vitesse de refroidissement sur la distribution en nombre des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ apparaît clairement. En parallèle de la diminution de la valeur moyenne de chacun de ces paramètres qui accompagne l'augmentation de la vitesse de refroidissement, la valeur maximale de chaque courbe de distribution tend à augmenter. Néanmoins, l'observation de la portée de chaque distribution (largeur à mi-hauteur ou au niveau de la base) ne nous renseigne pas plus précisément sur l'effet des conditions de traitement sur la variabilité des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$.

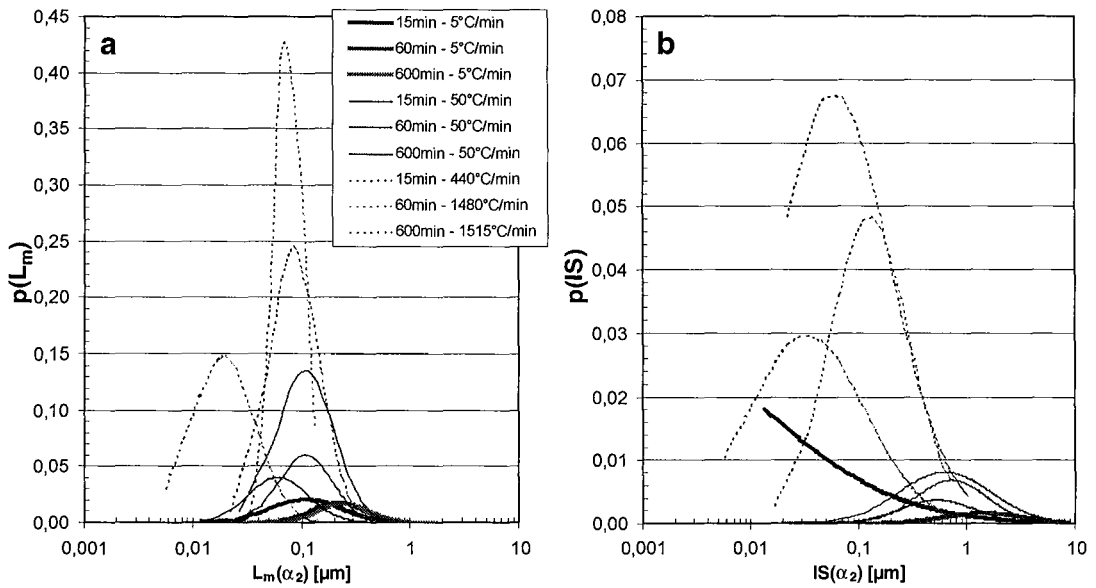


Figure IV.16 : *Influence de la vitesse de refroidissement et de la durée du maintien isotherme à 1380°C sur la distribution en nombre (a) de l'épaisseur des lamelles α_2, $L_m(\alpha_2)$ et (b) de l'espacement entre lamelles α_2, $IS(\alpha_2)$.*

III.2.4. Influence des conditions de traitement sur la microdureté

Pour obtenir une première appréciation de l'influence des conditions de traitement thermique sur les propriétés mécaniques de l'alliage, la Figure IV.17 présente l'évolution de la microdureté de l'alliage MdP déterminée à la suite des différents traitements abordés ci-dessus. L'augmentation de la vitesse de refroidissement se traduit par des niveaux de microdureté plus élevés. De même, l'augmentation de la durée du maintien isotherme semble contribuer à rehausser la microdureté de l'alliage. Toutefois, compte de la dispersion sur chaque mesure, l'effet de la durée du maintien reste négligeable en comparaison de l'influence manifeste de la vitesse de refroidissement. Ces évolutions sont à rapprocher de l'effet de la vitesse de refroidissement, sur la fraction volumique de phase α_2 retenue à température ambiante ainsi que sur les caractéristiques de la structure lamellaire, notamment l'espacement interlamellaire $IS(\alpha_2)$.

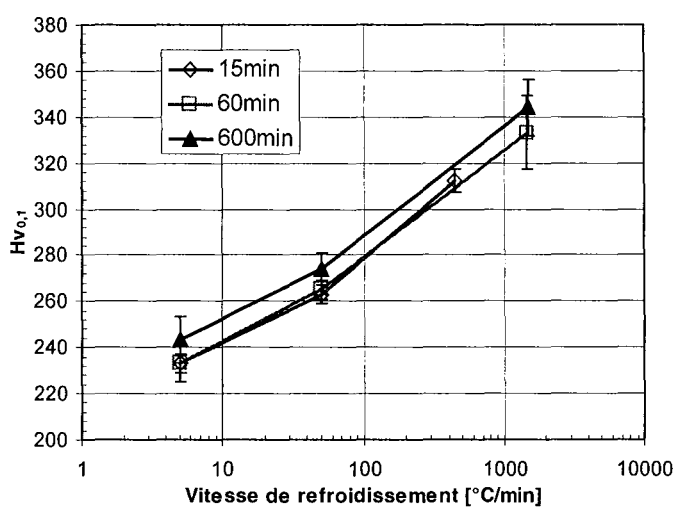


Figure IV.17 : *Influence de la vitesse de refroidissement et de la durée du maintien isotherme à 1380°C sur la microdureté.*

L'augmentation de la microdureté avec la vitesse de refroidissement peut être reliée à l'augmentation de la fraction volumique de phase α_2. En choisissant de ne considérer que les résultats des traitements dont la durée est supérieure à 60 minutes, nous pouvons constater à l'aide de la Figure

IV.18.a, qu'une relation linéaire entre la microdureté et la fraction de phase α_2 peut être proposée. En supposant que la microdureté caractéristique de la microstructure lamellaire de l'alliage MdP peut être décrite comme une combinaison linéaire des microduretés des phases α_2 et γ pondérée par leur fraction volumique respective, nous pouvons estimer grâce à la relation suivante :

$$\mathbf{Hv}_{0,1} = \mathbf{Hv}^{\gamma}.[1 - \mathbf{F}_v(\alpha_2)] + \mathbf{Hv}^{\alpha_2}.\mathbf{F}_v(\alpha_2)$$

la microdureté des phases α_2 et γ :

$$\mathbf{Hv}^{\gamma} = \mathbf{197 \pm 7} \quad \text{et} \quad \mathbf{Hv}^{\alpha_2} = \mathbf{776 \pm 27} \quad \text{(coefficient de régression linéaire } R^2 = 0{,}98)$$

Les résultats ci-dessus nous permettent de vérifier que la phase α_2 possède une dureté supérieure à celle de la phase γ, ce qui est largement admis dans la littérature. Les valeurs de microdureté proposées ici pour les phases α_2 et γ sont nettement différentes de celles obtenues par Perdrix pour l'alliage binaire Ti-48Al possédant une microstructure entièrement lamellaire [PER00]. A partir d'essais de microdureté réalisés dans des conditions similaires aux nôtres, Perdrix propose une microdureté de **379 ± 17** pour la phase α_2 et de **255 ± 5** pour la phase γ. La microdureté que nous avons déterminée pour la phase γ est significativement inférieure à celle mesurée par Perdrix, mais également à celle rapportée par d'autres travaux figurant dans la littérature. Dans la mesure où la microdureté de l'alliage MdP dépendrait uniquement de celle des phases α_2 et γ qui le composent, nos résultats tendent à prouver que l'addition de Cr et de Nb a pour conséquence de modifier significativement la microdureté des phases α_2 et γ. Néanmoins, ces différences peuvent également suggérer que, même si une corrélation satisfaisante peut être obtenue entre la microdureté de l'alliage et la fraction volumique des phases présentes, cette dernière n'est pas le paramètre contrôlant strictement la microdureté de l'alliage.

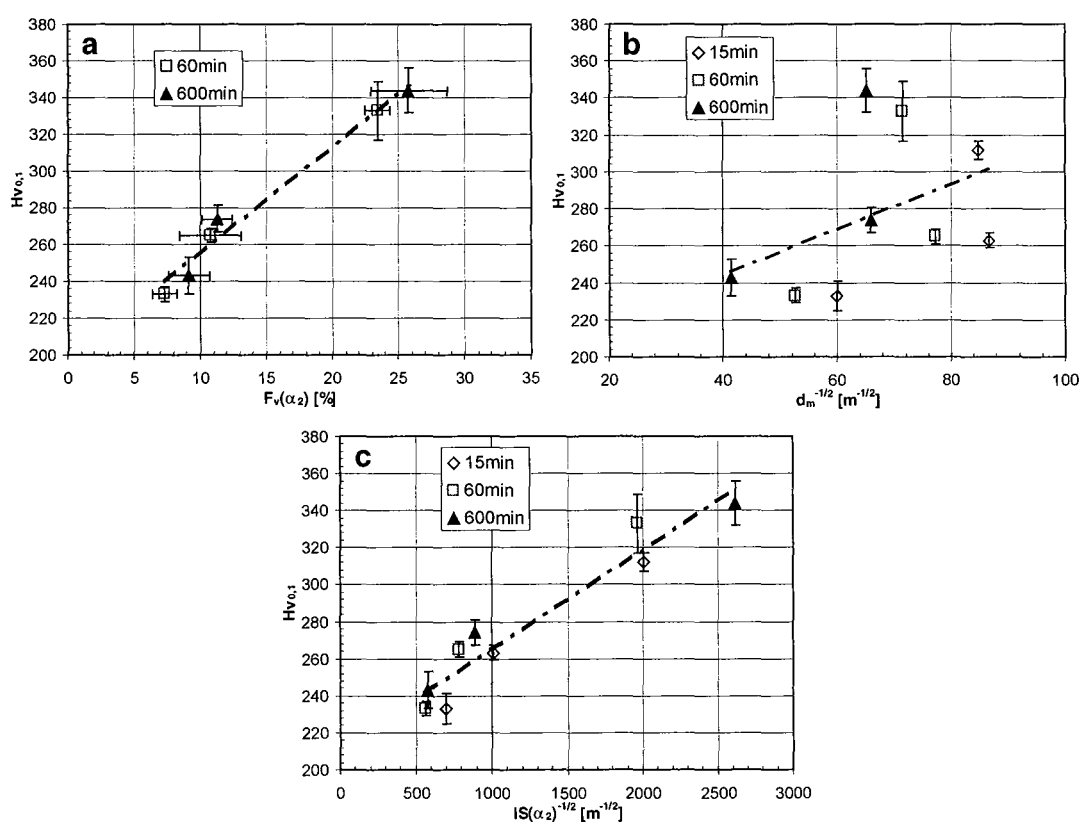


Figure IV.18 : *Variation de la microdureté de l'alliage MdP en fonction (**a**) de la fraction volumique de phase α_2, $F_v(\alpha_2)$, (**b**) de la taille des grains lamellaires, d_m, et (**c**) de l'espacement entre lamelles α_2, $IS(\alpha_2)$.*

En admettant que la microdureté de l'alliage MdP est proportionnelle à sa limite d'élasticité, une relation de type Hall-Petch peut être proposée pour décrire la variation de la microdureté en fonction de la grandeur microstructurale caractéristique contrôlant le plus le comportement mécanique du matériau. L'évolution de la microdureté de l'alliage MdP en fonction de la taille des grains lamellaires et de l'espacement entre lamelles α_2 est présentée sur la Figure IV.18 (b et c). Ces diagrammes mettent en évidence que seul l'espacement interlamellaire (exprimé en m) peut satisfaire une loi de type Hall-Petch, pouvant s'écrire sous la forme (coefficient de régression linéaire R^2 = 0,93) :

$$\mathbf{Hv_{0,1} = 211 + 0{,}054 IS(\alpha_2)^{-1/2}}$$

En somme, nous proposons que l'espacement entre lamelles α_2 constitue la grandeur microstructurale ayant le plus d'influence sur la microdureté et a priori la résistance de l'alliage MdP. Ceci est en accord avec les conclusions apportées par Perdrix [PER00] et Dimiduk et coll. [DIMHPS98] concernant l'influence de $IS(\alpha_2)$ sur la limite élastique des alliages Ti-48Al et Ti-45,3Al-2,1Cr-2Nb. La limite élastique et la microdureté dépendant fortement de la mobilité des dislocations, essentiellement dans la phase γ, la présence d'obstacles supplémentaires sur le chemin de glissement de ces dislocations (interfaces entre lamelles), due à un affinement de l'espacement interlamellaire et à une réduction de l'épaisseur des lamelles γ, conduit à des niveaux de microdureté et de limite élastique plus importants.

III.3. Traitements thermiques dans le domaine ($\alpha+\gamma$)

III.3.1. Conditions de traitement

La série de **traitements dans le domaine ($\alpha+\gamma$) a été réalisée à 1300 ± 20°C**, en respectant des **durées de 60 et 600 min**. La gamme de **vitesses de refroidissement explorées est comprise entre 5 et 1400°C/min environ**. Le système de régulation des fours utilisés nous a permis d'effectuer des traitements mettant en œuvre des vitesses de 5 et 50°C/min, alors que le soufflage à l'hélium nous a permis de garantir des vitesses de refroidissement au minimum de l'ordre de 1000°C/min.

III.3.2. Suivi des transformations de phases

La Figure IV.19 présente l'allure des enregistrements dilatométriques obtenus au cours des traitements réalisés à 1300°C. Ces enregistrements présentent plusieurs particularités. D'une part, lors des maintiens isothermes à 1300°C, une contraction dont l'amplitude est visiblement fonction de la durée du maintien, est observée de manière systématique. Pour des maintiens de 60 à 600 minutes, cette contraction varie de 0,1 à 0,5 %. Nous reviendrons sur l'origine de cette variation de longueur relative au cours du paragraphe IV. D'autre part, les courbes enregistrées au chauffage et au refroidissement rendent bel et bien compte de la transformation subie par l'alliage. Cette transformation, qui traduit la dissolution progressive de la phase γ au profit de la phase α lors du chauffage, est incomplète si nous nous référons aux résultats présentés au cours du paragraphe II.2.2. En effet, à l'arrivée à la température de maintien isotherme de 1300°C, l'avancement de la transformation subie globalement par l'alliage au cours du chauffage à 5°C/min n'a atteint qu'une valeur de l'ordre de 60 % (cf. Figure IV.3.b). Néanmoins, il apparaît qu'au refroidissement, la transformation inverse conduisant à la formation de la phase γ par croissance et/ou précipitation ne débute pas à la même température suivant la vitesse de refroidissement imposée. Pour des refroidissements à des vitesses inférieures à 50°C/min, le déclenchement de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ ne requiert aucun sous-refroidissement alors que pour les refroidissements plus rapides un sous-refroidissement important est nécessaire. La Figure IV.20 présente ainsi l'évolution de la température correspondant au début de la transformation en fonction de la vitesse de refroidissement.

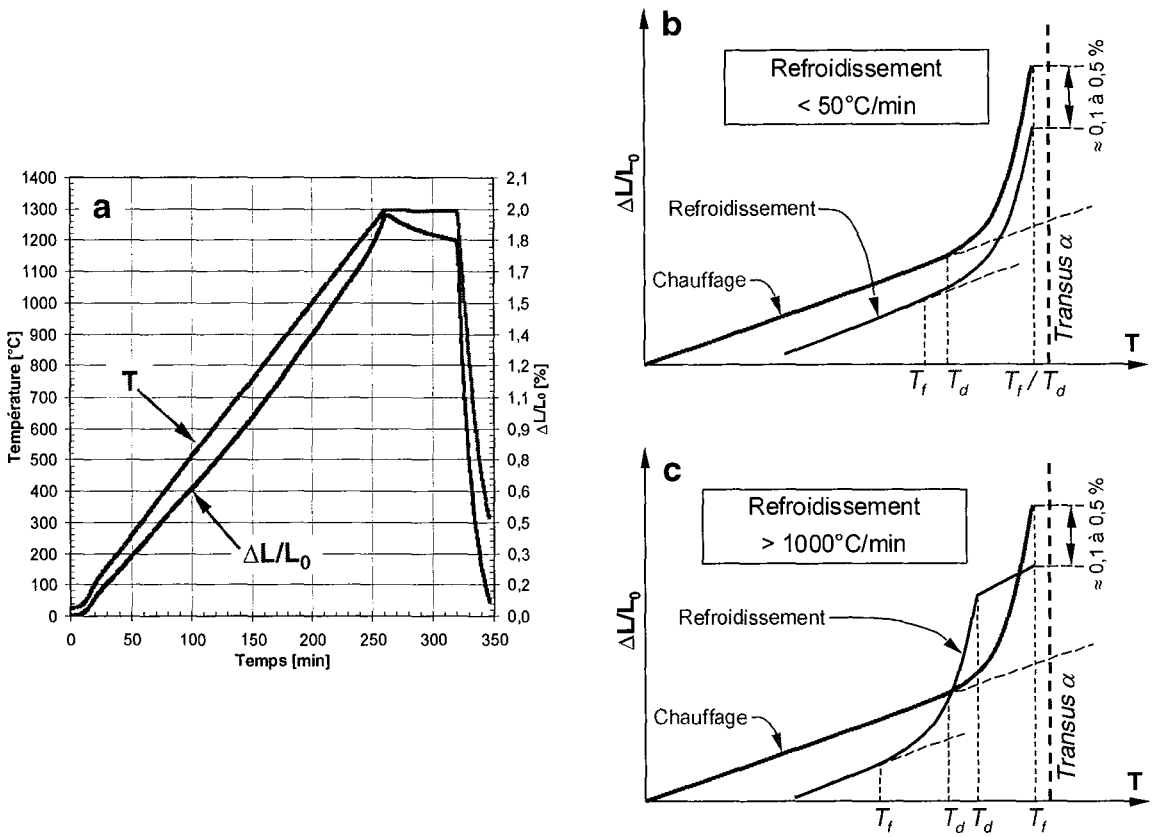


Figure IV.19 : *Allure des enregistrements dilatométriques obtenus au cours des traitements isothermes effectués à 1300°C. (**a**) Evolution de la température et de la variation de longueur relative en fonction de la durée du traitement (chauffage à 5°C/min - maintien de 60 min à 1300°C - refroidissement à 50°C/min) ; Représentation schématique des thermogrammes dans le cas de vitesses de refroidissement (**b**) inférieures à 50°C/min et (**c**) supérieures à 1000°C/min.*

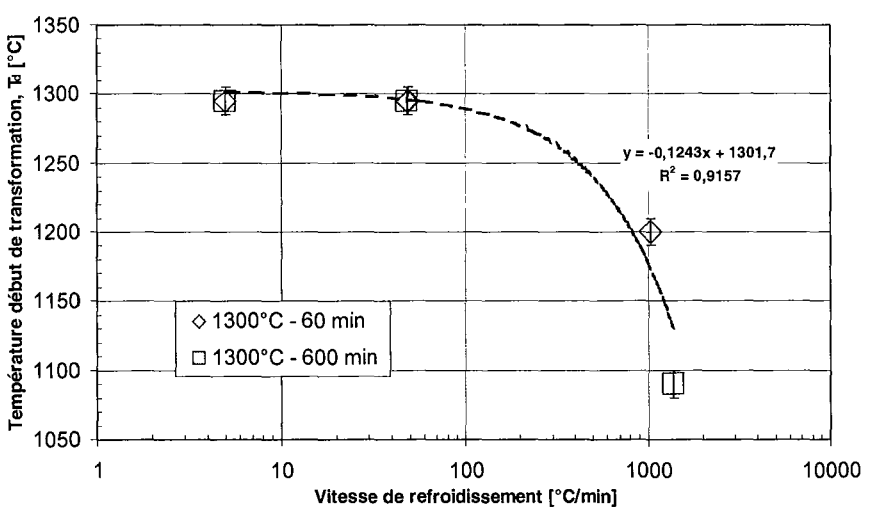


Figure IV.20 : *Evolution en fonction de la vitesse de refroidissement de la température de début de transformation T_d lors de refroidissements continus après des maintiens isothermes de 60 et 600 min à 1300°C.*

L'allure de la relation liant la température de début de transformation à la vitesse de refroidissement est relativement similaire à celle décrite sur la Figure IV.10. La relation linéaire pouvant être déterminée ici est très proche de celle proposée dans le cas des traitements effectués au dessus du transus α. Nous pouvons constater notamment que, pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 1000°C/min, la température correspondant au début de la transformation survenant après des traitements à 1300 ou 1380°C, est dans les deux cas de l'ordre de 1200°C. Ceci tend donc à prouver que, pour des vitesses de refroidissement suffisamment élevées, **le déclenchement de la précipitation de la phase γ sous forme de lamelles à l'intérieur des grains α est indépendant de la**

température de traitement, et donc de la composition chimique et de la taille des grains α. Néanmoins, nous avons pu remarquer que, dans le cas des traitements effectués à 1380°C et pour des vitesses de refroidissement inférieures à 50°C/min, la température de début de transformation dépend de la vitesse. Nos résultats démontrent donc que, lorsque l'alliage est encore biphasé α-γ, le déclenchement de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ est pratiquement insensible à la vitesse de refroidissement lorsque celle-ci est inférieure à 50°C/min.

III.3.3. Caractérisation microstructurale

III.3.3.1. Evolution de la microstructure au cours des maintiens isothermes

Les traitements présentés au cours du paragraphe II.3.1 nous ont permis de préciser l'évolution de la microstructure de l'alliage MdP lors de maintiens à 1300°C. Les microstructures développées à l'issue de maintiens isothermes de 60 et 600 minutes et retenues à température ambiante par une trempe à l'eau sont reportées sur la Figure IV.21. Au vu des résultats obtenus par microscopie quantitative et rassemblés sur la Figure IV.22, la fraction volumique de phase α présente dans l'alliage à 1300°C est de **46 ± 2 %** après **60 min** de maintien et **58 ± 2 %** après **600 min** de maintien. Après 60 min de maintien, la coalescence des grains α est déjà effective. Après 600 min de traitement, la phase α apparaît clairement comme une matrice continue et la distinction entre les grains α équiaxes originaux n'est plus possible. L'évolution de la structure de l'alliage vers une structure α-γ d'équilibre procède a priori, parallèlement à l'augmentation de la fraction volumique de phase α, par dissolution des grains γ dont la taille est la plus faible et par croissance des grains les plus gros. La taille moyenne et la densité des grains γ présents à 1300°C passent en effet respectivement de **7 ± 0,1 µm** et environ **11000 mm^{-2}** après **60 min**, à **11 ± 0,3 µm** et environ **3600 mm^{-2}** après **600 min**. L'évolution de la taille moyenne des grains γ en fonction du temps de maintien à 1300°C peut être décrite par une loi en $\mathbf{t^{1/2}}$, et peut donc être apparentée à un mécanisme de croissance et/ou coalescence contrôlée par la diffusion chimique. L'évolution de la fraction volumique de phase γ en fonction de la durée du maintien à 1300°C, pour tenir compte de la fraction d'équilibre déterminée au cours du paragraphe II.3.1, peut quant à elle être décrite par une relation empirique en **1/t**.

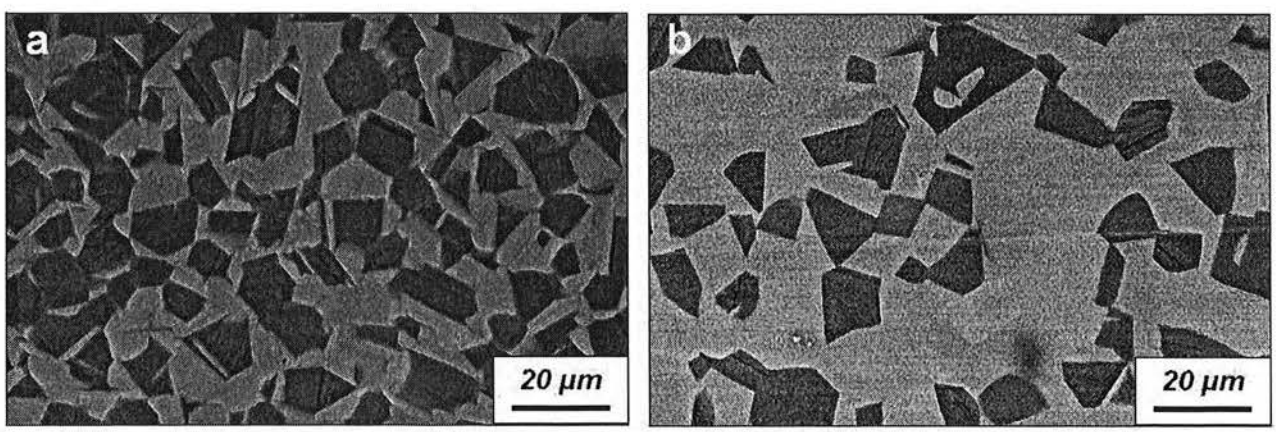


Figure IV.21 : *Microstructure de l'alliage GE-MdP retenue à température ambiante par une trempe à l'eau, après un maintien isotherme à 1300°C (**a**) de 60 min et (**b**) de 600 min.*

La connaissance de la microstructure de l'alliage à l'issue des maintiens isothermes de 60 et 600 min va nous permettre de mieux comprendre ces évolutions lors des différents refroidissements continus mis en œuvre lors des traitements thermiques que nous abordons à présent.

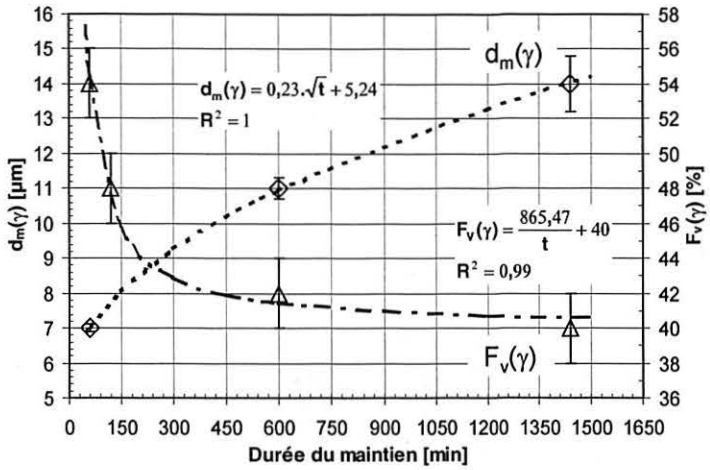


Figure IV.22 : *Evolution de la taille moyenne des grains γ, $d_m(\gamma)$, et de la fraction volumique de phase γ, $F_v(\gamma)$, en fonction de la durée du maintien isotherme à 1300°C.*

III.3.3.2. Morphologie de la microstructure après refroidissements continus

La Figure IV.23 et la Figure IV.24 présentent quelques micrographies optiques et en imagerie d'électrons rétrodiffusés de la microstructure de l'alliage MdP obtenues à la suite des traitements décrits au paragraphe III.3.1. Comme nous pouvons le constater, la morphologie de la microstructure est profondément affectée par les conditions de traitement thermique.

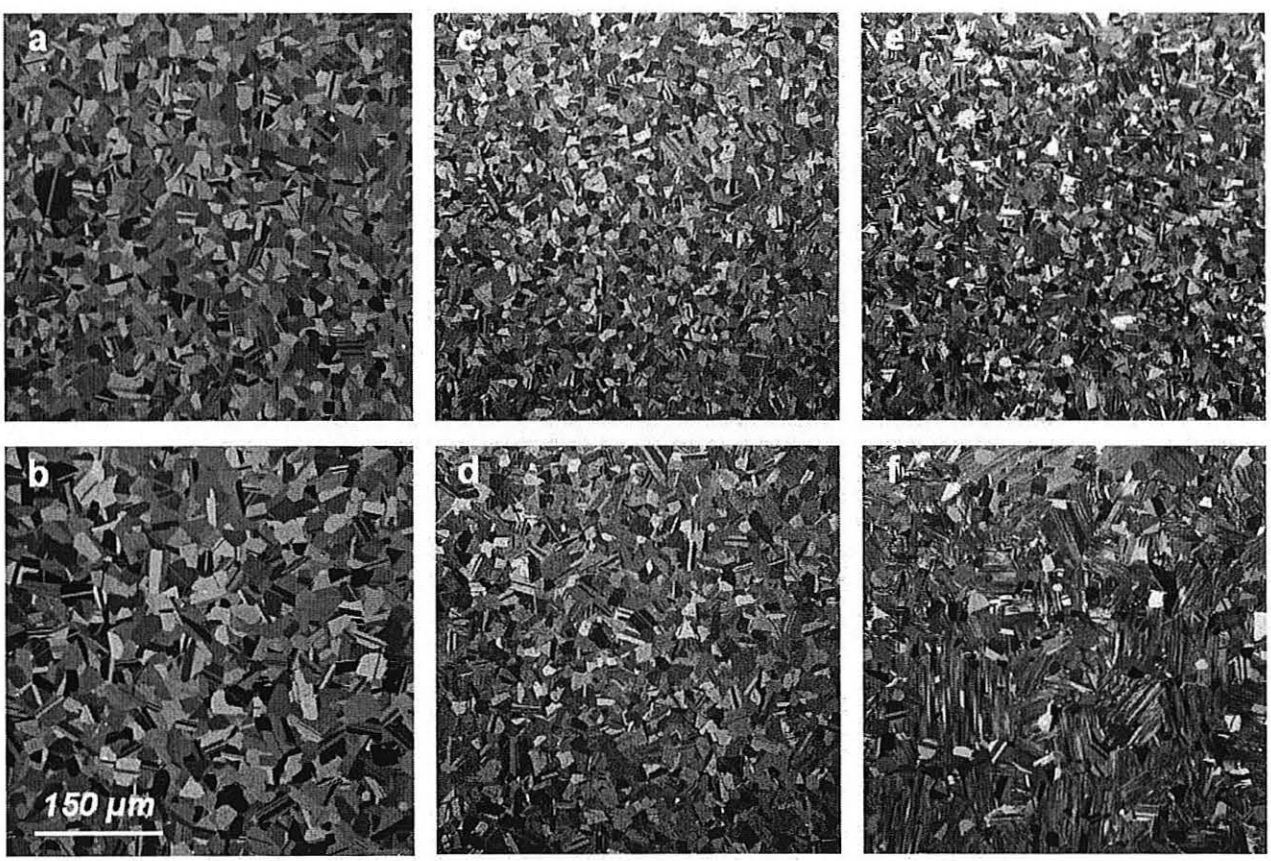


Figure IV.23 : *Micrographies optiques de l'alliage MdP, après maintiens isothermes à 1300°C (**a,c,e**) de 60 min et (**b,d,f**) de 600 min, suivis de refroidissements continus (**a,b**) à 5°C/min, (**c,d**) à 50°C/min, (**e**) à 1040°C/min et (**f**) à 1380°C/min.*

L'application d'une vitesse de refroidissement de 5°C/min conduit à une microstructure presque monophasée γ, à savoir constituée de grains γ et α_2 monolithiques, relativement similaire à la

structure initiale du matériau. L'augmentation de la vitesse de refroidissement favorise l'obtention d'une microstructure duplexe, c'est à dire comprenant une fraction plus ou moins importante de grains lamellaires α_2-γ. Pour une vitesse de refroidissement de 50°C/min, la microstructure de l'alliage est composée de grains γ et α_2 monolithiques et de grains lamellaires α_2-γ. Pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/min, la microstructure n'est constituée que de grains γ monolithiques et de grains lamellaires α_2-γ.

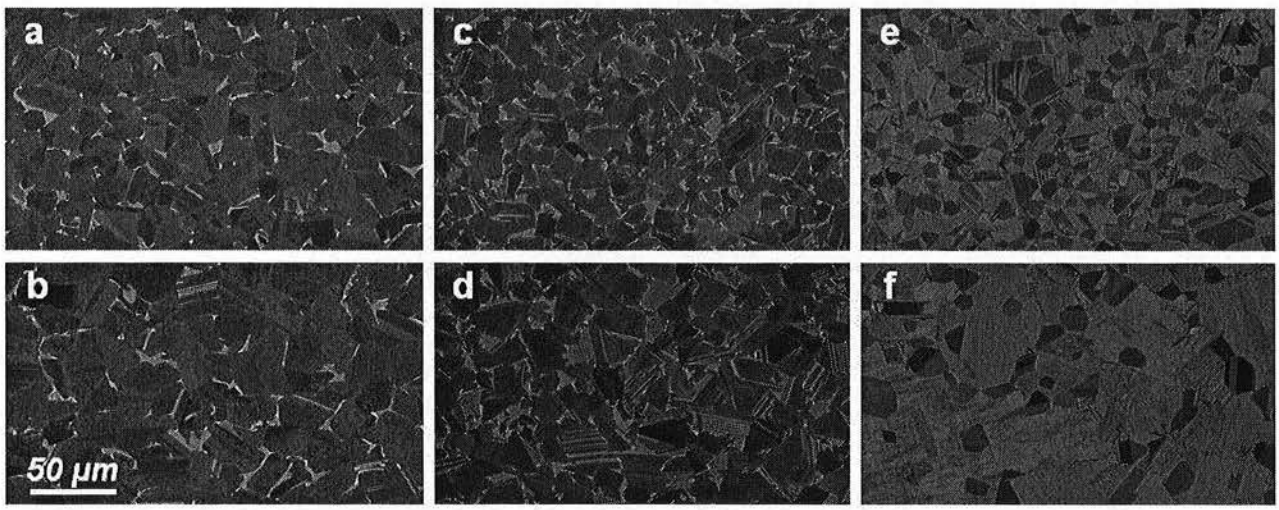


Figure IV.24 : *Micrographies en imagerie d'électrons rétrodiffusés de l'alliage MdP, après maintiens isothermes à 1300°C (a,c,e) de 60 min et (b,d,f) de 600 min, suivis de refroidissements continus (a,b) à 5°C/min, (c,d) à 50°C/min, (e) à 1040°C/min et (f) à 1380°C/min (NB : la phase γ apparaît en contraste sombre).*

Enfin, comme l'illustre la Figure IV.25, des particules de taille micrométrique sont distinguées au niveau des interfaces entre les phases γ et α_2 pour des vitesses de refroidissement inférieures ou égales à 50°C/min. La fraction volumique de ces particules reste de l'ordre du pour-cent volumique (cf. Tableau IV.9). L'analyse semi-quantitative par spectrométrie EDX de la composition chimique de ces grains nous a menés à la conclusion qu'il s'agit de particules de phase B2. Il convient donc de considérer l'alliage MdP comme triphasé dans le cas de refroidissements inférieurs ou égaux à 50°C/min. Pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/min, la présence de cette troisième phase n'a pas été décelée.

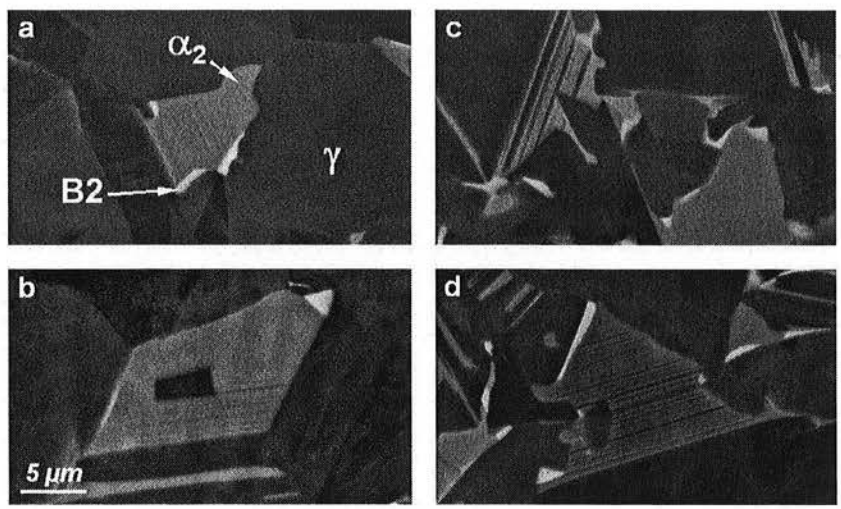


Figure IV.25 : *Micrographies en imagerie d'électrons rétrodiffusés de l'alliage MdP, après maintiens isothermes à 1300°C (**a,c**) de 60 min et (**b,d**) de 600 min, suivis de refroidissements continus (**a,b**) à 5°C/min, (**c,d**) à 50°C/min.*

III.3.3.3. Valeur moyenne des paramètres microstructuraux

L'influence des conditions de traitement sur les paramètres caractéristiques des microstructures développées après traitements à 1300°C a été analysée par microscopie quantitative. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.9, dans le Tableau IV.10 ainsi que sur la Figure IV.26.

		Grains monolithiques						Grains lamellaires		
Conditions TT	Microstructure	$F_v(\gamma)$ [%]	$d_m(\gamma)$ [µm]	$F_v(\alpha_2)$ [%]	$d_m(\alpha_2)$ [µm]	$F_v(B2)$ [%]	$d_m(B2)$ [µm]	$F_v(L)$ [%]	$F_v(\alpha_2^L)$ [%]	$F_v(\gamma^L)$ [%]
1300°C-60min-5°C/min	$\gamma + \alpha_2 + B2$	94,2 ± 1,4	12,3 ± 2,0	5,0 ± 0,9	2,5 ± 0,3	0,8 ± 0,2	1,2 ± 0,2	-	-	-
1300°C-600min-5°C/min	$\gamma + \alpha_2 + B2$	92,2 ± 1,5	17,4 ± 2,6	6,9 ± 1,4	3,4 ± 0,5	0,9 ± 0,3	1,3 ± 0,1	-	-	-
1300°C-60min-50°C/min	$\gamma + \alpha_2 + B2 + (\alpha_2+\gamma)_L$	70,9 ± 2,0	9,7 ± 1,3	9,0 ± 1,5	ND	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	19,3 ± 2,0	3,0 ± 2,0	16,3 ± 2,0
1300°C-600min-50°C/min	$\gamma + \alpha_2 + B2 + (\alpha_2+\gamma)_L$	65,1 ± 2,0	11,6 ± 1,0	9,0 ± 1,7	ND	0,7 ± 0,2	0,8 ± 0,1	25,2 ± 2,0	4,0 ± 2,0	21,2 ± 2,0
1300°C-60min-1040°C/min	$\gamma + (\alpha_2+\gamma)_L$	48,7 ± 1,3	7,3 ± 0,5	-	-	-	-	51,3 ± 1,3	18,4 ± 1,3	32,9 ± 1,3
1300°C-600min-1380°C/min	$\gamma + (\alpha_2+\gamma)_L$	35,8 ± 2,4	11,3 ± 0,7	-	-	-	-	64,2 ± 2,4	23,0 ± 2,4	41,2 ± 2,4

Tableau IV.9 : *Paramètres microstructuraux de l'alliage MdP mesurés après traitements thermiques à 1300°C (ND = non déterminé).*

Conditions TT	Microstructure	$F_v(\alpha_2)$ [%]	$L_m(\alpha_2)$ [µm]	$IS(\alpha_2)$ [µm]	d_m [µm]
1300°C-60min-50°C/min	$\gamma + \alpha_2 + B2 + (\alpha_2+\gamma)_L$	15,5 ± 1,5	ND	ND	4,3 ± 1,0
1300°C-600min-50°C/min	$\gamma + \alpha_2 + B2 + (\alpha_2+\gamma)_L$	15,9 ± 2,0	ND	ND	6,1 ± 2,0
1300°C-60min-1040°C/min	$\gamma + (\alpha_2+\gamma)_L$	35,8 ± 2,2	0,09 ± 0,01	0,16 ± 0,01	11,1 ± 1,8
1300°C-600min-1380°C/min	$\gamma + (\alpha_2+\gamma)_L$	35,8 ± 6,2	0,07 ± 0,02	0,13 ± 0,05	31,3 ± 6,4

Tableau IV.10 : *Paramètres microstructuraux des grains lamellaires présents dans l'alliage MdP après traitements thermiques à 1300°C (ND = non déterminé).*

La fraction volumique de grains γ monolithiques, $F_v(\gamma)$, diminue considérablement lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Cette diminution est corrélée à l'existence et à l'augmentation de la fraction volumique de grains lamellaires, $F_v(L)$, pour des vitesses de refroidissement supérieures à 50°C/min. Lorsque l'intensité du refroidissement imposé augmente, l'augmentation de la sursaturation chimique à l'intérieur des grains α privilégie la formation de la phase γ par précipitation sous forme de lamelles à celle par dissolution des grains monophasés α et croissance des grains γ monolithiques. Ainsi, pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 5°C/min, la force motrice disponible pour la formation de la phase γ n'autorise que la croissance des grains γ monolithiques. Lors de refroidissements plus rapides, la force motrice disponible est suffisante pour permettre la précipitation de lamelles γ à l'intérieur de certains grains α. La formation des grains lamellaires bloque a priori la croissance des grains γ monolithiques adjacents (cf. Figure IV.26.b). Aussi, pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/min, tous les grains α présents à 1300°C sont le siège de la précipitation de colonies lamellaires. Ceci explique, aux incertitudes expérimentales près, le fait que la fraction volumique et la taille moyenne des grains γ monolithiques observés après un refroidissement supérieur à 1000°C/min soient du même ordre de grandeur que celles déterminées après une trempe à l'eau et reportées au paragraphe III.3.3.1.

Comme l'illustre la Figure IV.26.c, de manière similaire à la tendance observée à la suite des traitements effectués à 1380°C (cf. Figure IV.13), l'augmentation de la vitesse de refroidissement permet de retenir davantage de phase α_2 dans l'alliage MdP. La fraction volumique de phase α_2 déterminée après traitements de 600 min tend à être supérieure à celle déterminée après les traitements de 60 min. La durée du traitement effectué dans le domaine $(\alpha+\gamma)$ – par conséquent la taille des grains α initiaux - semble donc influencer la fraction de phase α_2 pouvant être retenue dans l'alliage après refroidissement. Comme nous l'avons précisé précédemment, suivant l'intensité du refroidissement imposé, la phase α_2 se présente sous différentes morphologies, à savoir sous forme de grains monolithiques, de lamelles ou d'un mélange des deux. Au vu de la Figure IV.27.a, l'augmentation de la vitesse de refroidissement résulte en une hausse significative de la fraction volumique de phase α_2

présente à l'intérieur des grains lamellaires. L'évolution de cette fraction de phase α_2 est visiblement indépendante de la durée du maintien isotherme à 1300°C. Nous pouvons noter que la fraction de phase α_2 retenue à l'intérieur des grains lamellaires est plus élevée suite aux traitements effectués dans le domaine ($\alpha+\gamma$) que suite aux traitements effectués dans le domaine α.

Au vu de la micrographie correspondant à la Figure IV.24.f et d'après les données reportées sur la Figure IV.27.b, il apparaît que la taille des grains α augmente significativement entre 60 et 600 min de maintien à 1300°C. En effet, en admettant que la croissance des grains γ monolithiques est entièrement bloquée pour les refroidissements les plus intenses, la taille des grains lamellaires qui est, en première approximation, représentative de la taille des grains α développés à 1300°C, est multipliée par un facteur trois environ lorsque la durée du maintien isotherme passe de 60 à 600 minutes. La coalescence des grains α et la migration de leurs joints de grains au cours du maintien isotherme semblent donc s'effectuer indépendamment de la présence des grains monophasés γ. Pour un refroidissement à 50°C/min, la taille des colonies lamellaires qui ont pu se développer lors du refroidissement est inférieure à celle des colonies développées en l'absence de croissance des grains γ monolithiques (refroidissements plus rapides). Pour des refroidissements à des vitesses de l'ordre de 50°C/min, la compétition entre les deux modes de formation de la phase γ, à savoir par croissance des grains monolithiques ou par précipitation des lamelles à l'intérieur des grains α, est donc essentielle puisqu'elle conditionne la taille des grains lamellaires et des grains monophasés γ observables à température ambiante.

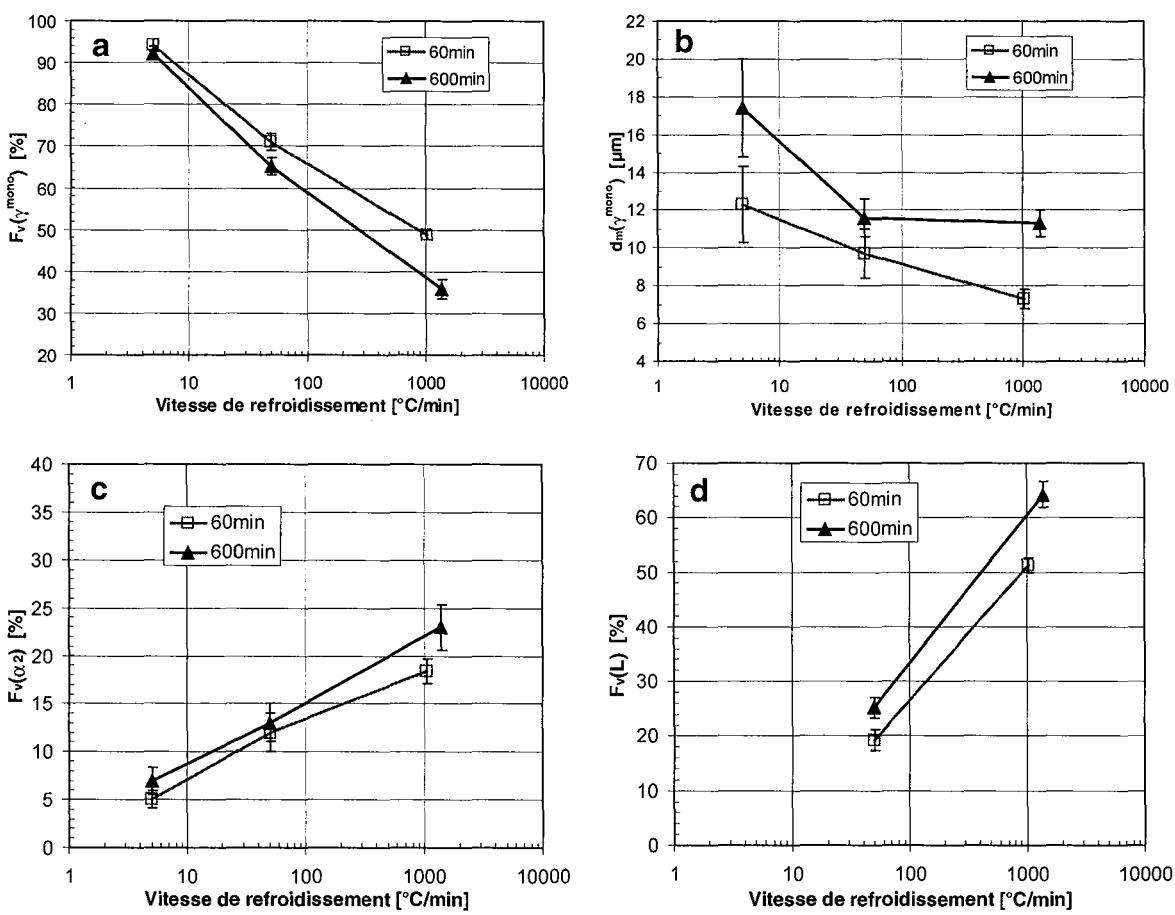


Figure IV.26 *: Influence de la vitesse de refroidissement et de la durée du maintien isotherme à 1300°C sur la valeur moyenne de la fraction volumique (**a**) de grains γ monophasés, (**c**) de phase α_2, (**d**) de grains lamellaires et (**b**) sur la taille des grains γ.*

Au vu des résultats rassemblés dans le Tableau IV.10, il semble que, pour les traitements suivis des refroidissement les plus rapides et en ce qui concerne les grains lamellaires, l'augmentation de la

vitesse de refroidissement s'accompagne effectivement d'une diminution des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$. En comparaison des résultats obtenus lors des traitements effectués dans le domaine α, nous pouvons constater que pour des vitesses de refroidissement similaires de l'ordre de 1000 à 1400°C/min, l'épaisseur des lamelles α_2 ne varie pas de manière significative et reste de l'ordre de 0,08 µm. En revanche, l'espacement entre lamelles α_2 est plus fin suite aux traitements effectués dans le domaine $(\alpha+\gamma)$ que suite à ceux effectués dans le domaine α. Ceci peut être relié au fait que la fraction volumique de phase α_2 obtenue dans les grains lamellaires après traitement dans le domaine $(\alpha+\gamma)$ est plus élevée que celle mesurée après traitement dans le domaine α, ce qui tend à prouver que la composition et la taille des grains α initiaux ont tout de même une influence significative sur la germination et l'épaississement des lamelles γ.

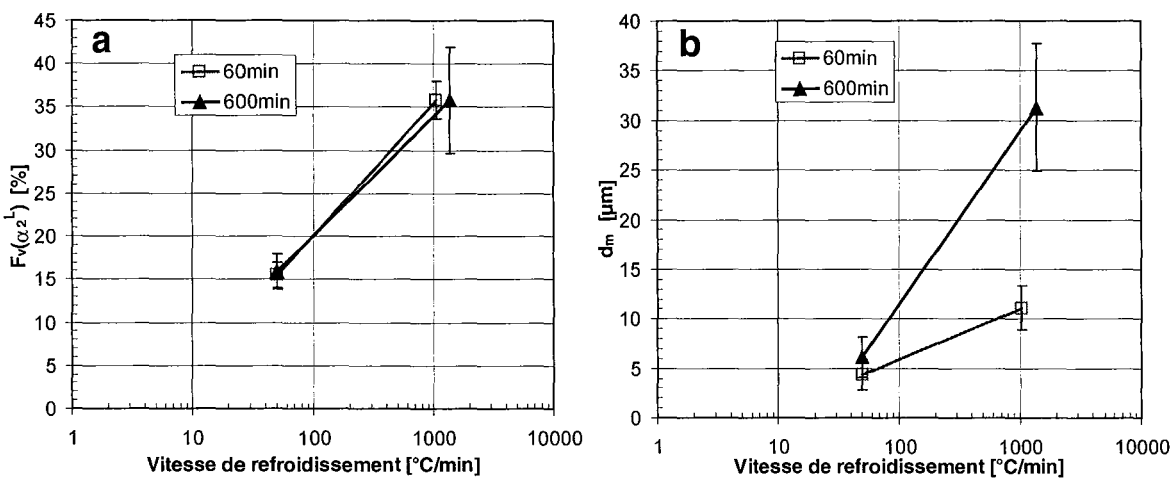


Figure IV.27 : *Influence de la vitesse de refroidissement et de la durée du maintien isotherme à 1300°C sur les caractéristiques des grains lamellaires ; (**a**) fraction volumique de phase α_2 présente dans les grains lamellaires ; (**b**) taille moyenne des grains lamellaires.*

III.3.4. Influence des conditions de traitement sur la microdureté

La Figure IV.28 présente l'évolution de la microdureté de l'alliage MdP en fonction de la vitesse de refroidissement et de la durée du maintien isotherme effectué à 1300°C. De manière analogue aux résultats reportés au paragraphe III.2.4 pour les traitements effectués à 1380°C, l'augmentation de la vitesse de refroidissement se traduit par une hausse significative de la microdureté du matériau. Cette augmentation de la résistance du matériau est vraisemblablement corrélée à l'effet de la vitesse de refroidissement sur les paramètres microstructuraux. La durée du maintien à 1300°C n'a pas d'effet significatif sur la microdureté de l'alliage. Enfin, nous pouvons remarquer que les microstructures lamellaires produites après traitement dans le domaine α conduisent à des niveaux de dureté supérieurs à ceux correspondant aux microstructures duplexes résultant des traitements effectués dans le domaine $(\alpha+\gamma)$.

Comme l'illustre la Figure IV.29.a, une loi linéaire peut être proposée pour relier la microdureté de l'alliage et la fraction volumique de phase α_2 contenue dans la microstructure (R^2 = 0,95). En négligeant la présence de la phase B2 et en supposant que cette relation linéaire traduit le fait que la microdureté caractéristique de la microstructure de l'alliage est reliée à la fraction volumique des phases α_2 et γ par une loi des mélanges, nous pouvons extraire de nos résultats les valeurs de microdureté suivantes pour les phases γ et α_2 :

$$\mathbf{Hv^{\gamma} = 211 \pm 3} \quad \text{et} \quad \mathbf{Hv^{\alpha_2} = 538 \pm 2.}$$

Par cette démarche, la microdureté estimée ici pour la phase γ est similaire à celle déterminée au paragraphe III.2.4 à la suite des traitements à 1380°C. En revanche, une différence importante est constatée entre les valeurs obtenues pour la phase α_2 dans le cas des deux types de traitements réalisés au cours de notre étude, ce qui pourrait éventuellement être expliqué par des compositions chimiques de phase α_2 différentes. Les valeurs que nous obtenons pour l'alliage MdP traduisent à nouveau des niveaux de dureté significativement différents de ceux reportés dans la littérature pour l'alliage binaire Ti-48Al. A nouveau, ces différences peuvent traduire un effet de la composition chimique et de la présence de Cr et Nb sur la microdureté des phases α_2 et γ. Comme nous l'avons souligné précédemment, les écarts constatés ici peuvent signifier que la fraction volumique des phases en présence n'est pas l'unique paramètre permettant de contrôler la microdureté de l'alliage MdP par sa microstructure.

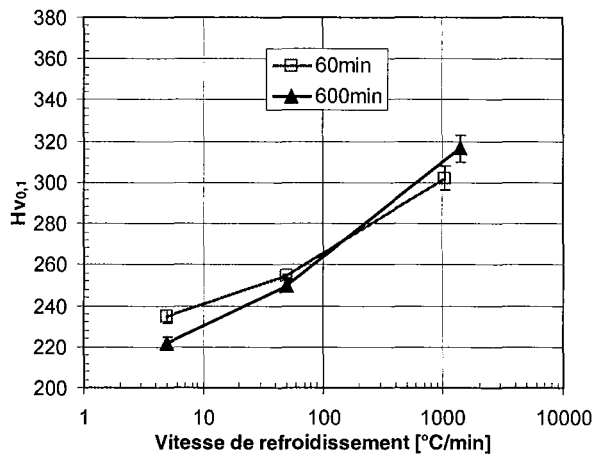


Figure IV.28 : *Influence de la vitesse de refroidissement et de la durée du maintien isotherme à 1300°C sur la microdureté de l'alliage MdP.*

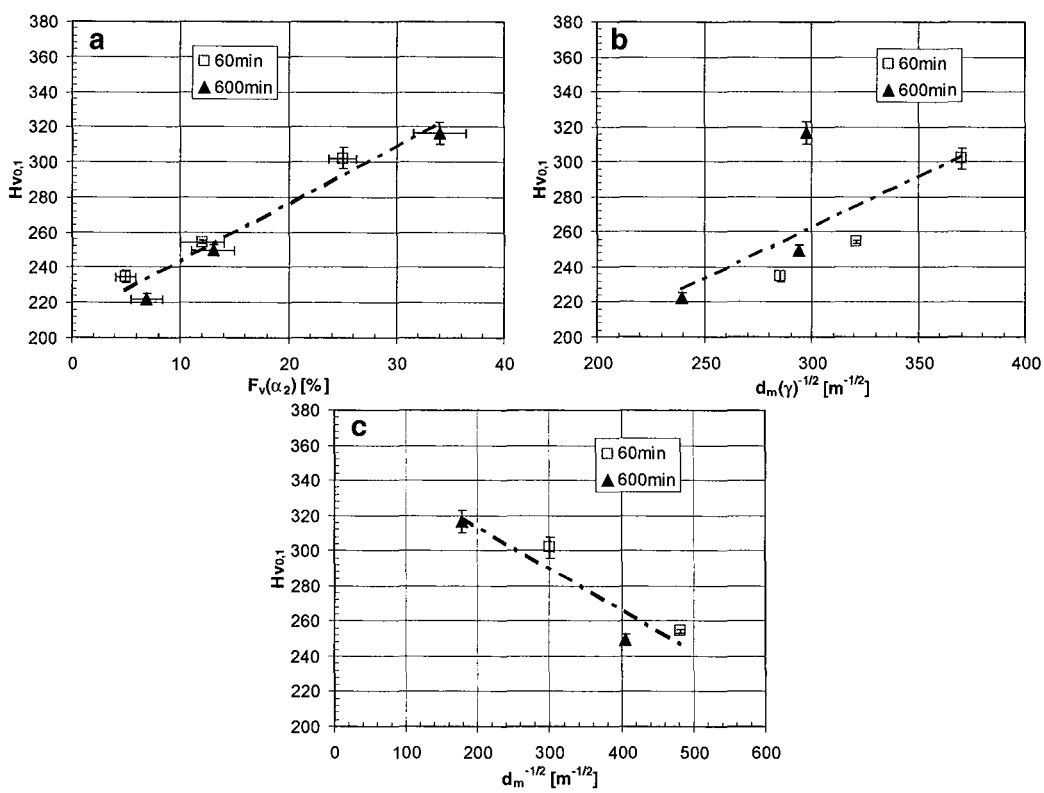


Figure IV.29 : *Variation de la microdureté de l'alliage MdP après traitement thermique à 1300°C, en fonction (**a**) de la fraction volumique de phase α_2, $F_v(\alpha_2)$, (**b**) de la taille moyenne des grains monophasés γ, $d_m(\gamma)$ et (**c**) de la taille moyenne des grains lamellaires, d_m.*

A l'aide des résultats rassemblés sur les Figures IV.29.b et IV.29.c, nous pouvons vérifier que l'évolution de la microdureté est pratiquement indépendante de la dimension des grains monophasés γ ou de celle des grains lamellaires. Le nombre restreint de résultats relatifs aux grains lamellaires ne nous permet pas de rechercher une relation de type Hall-Petch permettant de décrire l'évolution de la microdureté en fonction de l'espacement entre lamelles α_2, $IS(\alpha_2)$. Nous ne pouvons donc pas déterminer si dans le cas des traitements effectués dans le domaine $(\alpha+\gamma)$, $IS(\alpha_2)$ est également une grandeur microstructurale caractéristique contrôlant la résistance de l'alliage.

III.4. Synthèse

Au cours de cette partie, nous avons pu caractériser de manière quantitative la microstructure et la microdureté de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, lorsque celui-ci est refroidi à différentes vitesses après un traitement thermique réalisé dans les domaines monophasé α et biphasé $(\alpha+\gamma)$.

La série de traitements réalisés dans le domaine α nous a permis de mettre en évidence l'effet prépondérant de la vitesse de refroidissement sur les caractéristiques de la structure lamellaire : plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la fraction volumique de phase α_2 présente dans l'alliage après refroidissement complet est importante et plus la valeur moyenne de $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ est réduite. Nous avons pu déduire de ces évolutions que l'augmentation de la vitesse de refroidissement conduit à une augmentation du taux de germination et à une diminution de l'épaississement des lamelles γ. Des relations empiriques quantitatives reliant $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ à la vitesse de refroidissement sont proposées. Nos investigations ont permis de mettre en évidence que la distribution des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ à l'intérieur des grains lamellaires peut être représentée par une loi de type log-normal, dont les paramètres sont proposés, et que la variabilité de ces paramètres au sein des grains lamellaires est indépendante des conditions de traitement thermique et de refroidissement imposées. Le suivi dilatométrique de la transformation subie par l'alliage au cours de ces traitements nous a permis de déterminer l'évolution de l'avancement de la transformation en fonction de la vitesse de refroidissement et de la température : plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus l'intervalle de transformation et plus le sous-refroidissement (écart entre T_α et T_d) sont importants. Ces investigations nous ont permis de mettre en évidence qu'un sous-refroidissement minimum de l'ordre de 70°C est nécessaire au déclenchement de la transformation, donc à la germination et aux premiers stades de croissance des lamelles γ. Enfin, des relations quantitatives sont également proposées pour relier l'évolution de la microdureté de l'alliage à l'évolution de $F_v(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ induite par la variation de la vitesse de refroidissement.

La série de traitements réalisés dans le domaine $(\alpha+\gamma)$ nous a permis de mettre en évidence que, lorsque la microstructure initiale est biphasée, la vitesse de refroidissement contrôle la possibilité d'obtenir une microstructure duplexe, notamment la précipitation des lamelles γ à l'intérieur des grains α. Pour des refroidissements lents, la croissance de la phase γ s'effectue préférentiellement par grossissement des grains γ monolithiques, alors que pour des refroidissements rapides, la précipitation des lamelles γ au sein des grains α est privilégiée. Le suivi dilatométrique mis en œuvre a permis de démontrer qu'un sous-refroidissement important est nécessaire au déclenchement de la transformation lorsque la vitesse de refroidissement est élevée. Pour des vitesses de refroidissement suffisamment élevées, l'évolution du sous-refroidissement en fonction de la vitesse est similaire dans les deux cas de traitements, au-dessus et en-dessous du transus α. Ceci tend à prouver que l'influence de la température de traitement, donc de la composition chimique et de la taille des grains α initiaux, sur la température correspondant au début de la transformation est peu significative en comparaison de celle de la vitesse de refroidissement. Plus le refroidissement est rapide, plus la fraction représentée par les grains γ monolithiques est faible et plus la fraction de phase α_2 présente dans l'alliage, notamment à l'intérieur

des grains lamellaires, est élevée. Pour des vitesses de refroidissement élevées, l'épaisseur moyenne des lamelles α_2 observées après traitement dans le domaine ($\alpha+\gamma$) est identique à celle des lamelles observées après traitement à une température supérieure au transus α. En revanche, la diminution de la valeur moyenne de $IS(\alpha_2)$ tend à prouver que la température de traitement, donc la composition chimique et la taille des grains α, possède tout de même une influence sur le taux de germination et l'épaississement des lamelles γ. Dans le cas des traitements suivis d'un refroidissement relativement lent, la formation de la phase B2 a pu être constatée. Enfin, une relation quantitative entre la microdureté de l'alliage et l'évolution de $F_v(\alpha_2)$ induite par la variation de la vitesse de refroidissement, a pu être proposée.

IV. Interprétation des résultats - Discussion

IV.1. Contraction enregistrée lors des maintiens à 1300°C

Comme nous l'avons signalé au cours du paragraphe III.3.2, lors des maintiens isothermes effectués à 1300°C, une contraction de l'alliage a pu être enregistrée de manière systématique. En comparaison de la variation de longueur relative enregistrée lors de la montée à haute température, qui est de l'ordre de 2 %, l'amplitude de la contraction enregistrée lors du maintien est particulièrement significative puisque la variation de longueur relative associée peut dépasser 0,5 % à l'issue de maintiens de 10 heures. Comme le présente la Figure IV.30, l'amplitude de cette contraction s'accentue encore pour des traitements de 24 heures.

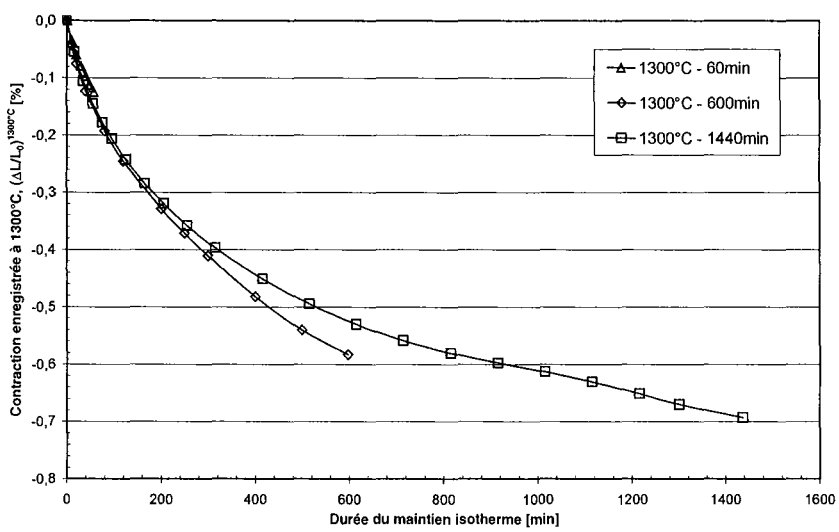


Figure IV.30 : *Evolution de la contraction enregistrée lors des maintiens isothermes à 1300°C en fonction de la durée du traitement.*

La Figure IV.31.b, qui met en évidence la dépendance de l'amplitude de la contraction enregistrée au cours du maintien isotherme vis-à-vis de la température de traitement et de l'amplitude de la force de contact, permet de démontrer que cette **contraction est la conséquence du fluage de l'alliage**. Lorsque l'amplitude de la force de contact passe de 45 à 15cN, l'amplitude de la contraction enregistrée après 10 heures de maintien isotherme est divisée par un facteur 2,5 environ à 1245°C et par un facteur 4 environ à 1320°C. Ces résultats mettent donc en évidence la sensibilité de l'alliage MdP au fluage à haute température puisque, même sous de faibles contraintes (45cN équivalent à 45.10^{-3}MPa), qui peuvent localement être supérieures à la valeur moyenne annoncée, des déformations de l'ordre de 0,5 % peuvent être enregistrée après 10 heures de maintien isotherme. De part l'évolution avec la température de l'amplitude de la contraction enregistrée, nos résultats démontrent également que **la phase γ est nettement moins résistante au fluage que la phase α**. En effet, aucun fluage significatif

n'est observé lorsque l'alliage est traité dans le domaine monophasé α. Dans le domaine (α+γ), bien que la température soit inférieure et que, a priori, les mécanismes associés au fluage soient moins activés, l'amplitude de la déformation enregistrée au cours du maintien isotherme augmente avec la fraction de phase γ présente dans le matériau.

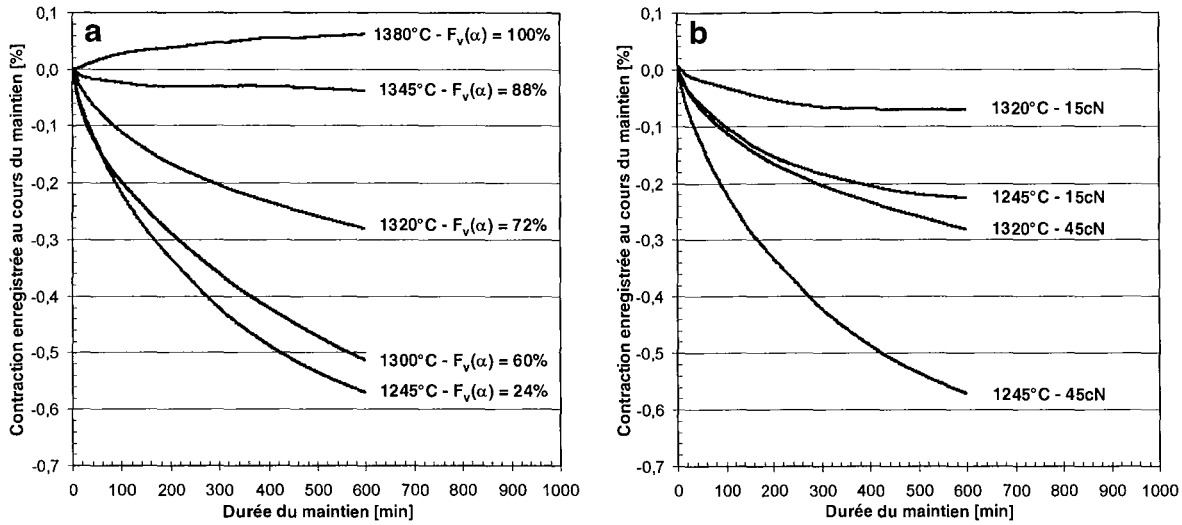


Figure IV.31 : *Evolution de l'amplitude de la contraction enregistrée lors du maintien isotherme en fonction de la température de traitement et (**a**) de la fraction volumique de phase α attendue à l'équilibre et (**b**) de la force de contact appliquée sur les échantillons.*

IV.2. Evaluation des coefficients de dilatation des phases α, α_2 et γ.

Les différents traitements thermiques réalisés avec suivi dilatométrique, notamment ceux effectués à 1380°C, nous ont permis de déterminer la valeur du coefficient de dilatation moyen de l'alliage MdP sous divers états microstructuraux. Ainsi, à haute température, lorsque l'alliage possède une microstructure monophasée α, son coefficient de dilatation vaut $\mathbf{22 \pm 2 .10^{-6}°C^{-1}}$. A basse température (T < 1000°C), lorsque la microstructure de l'alliage est biphasée α_2-γ et a priori stabilisée, la valeur de son coefficient de dilatation semble dépendre de la fraction volumique des phases α_2 et γ. Comme le présente la Figure IV.32, en dépit de fortes dispersions, une relation peut être proposée pour décrire l'évolution du coefficient de dilatation de l'alliage en fonction de la fraction volumique de phase α_2. A partir du coefficient de dilatation caractéristique de la microstructure lamellaire de l'alliage MdP, α^{MdP}, nous pouvons, grâce à la loi des mélanges suivante :

$$\alpha^{MdP} = \alpha^{\gamma}.[1 - F_v(\alpha_2)] + \alpha^{\alpha_2}.F_v(\alpha_2)$$

estimer la valeur du coefficient de dilatation propre aux deux phases α_2 et γ :

$$\alpha^{\gamma} = \mathbf{12,7 \pm 1,3 .10^{-6}°C^{-1}} \quad \text{et} \quad \alpha^{\alpha_2} = \mathbf{25,1 \pm 2,5 .10^{-6}°C^{-1}} \qquad (R^2 = 0,4)$$

L'ordre de grandeur du coefficient de dilatation déterminé pour la phase α_2 est proche de celui mesuré pour la phase α, ce qui est cohérent avec le fait que, indépendamment du caractère ordonné ou désordonné, ces deux phases possèdent la même microstructure hexagonale compacte. Compte tenu de la précision concernant la régression linéaire nous ayant permis de déterminer les valeurs de coefficients de dilatation reportées ci-dessus, une caractérisation plus systématique doit être envisagée afin de confirmer ou d'infirmer ces ordres de grandeur.

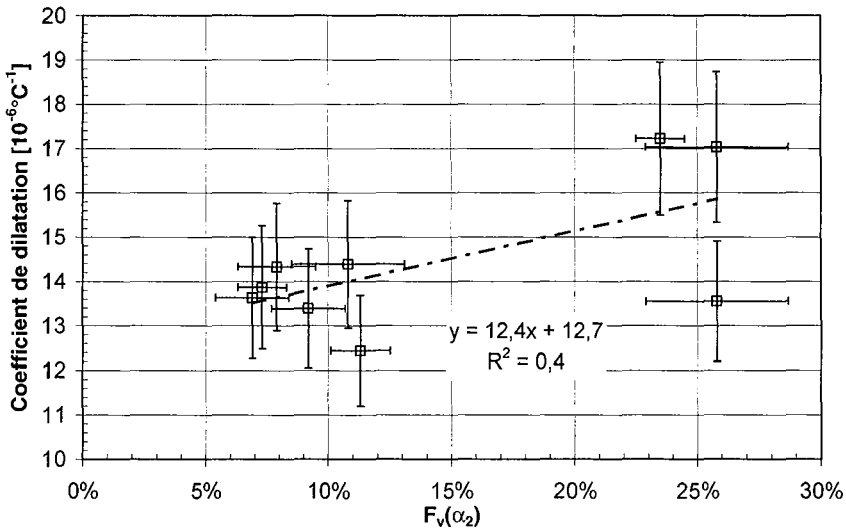


Figure IV.32 : *Evolution du coefficient de dilatation de l'alliage MdP mesuré entre 100 et 1000°C, en fonction de la fraction volumique de phase α_2, $F_v(\alpha_2)$, présente dans la structure lamellaire résultant des traitements effectués dans le domaine α.*

IV.3. Traitements dans le domaine α : esquisse de diagramme TRC

Les résultats présentés précédemment nous ont permis de mettre en évidence l'effet de la vitesse de refroidissement sur le déclenchement de la formation de la structure lamellaire α_2-γ après différents maintiens isothermes, notamment dans le domaine monophasé α. Ces résultats peuvent être présentés sous la forme d'un diagramme TRC (Transformation en Refroidissement Continu), comme nous l'avons abordé au cours du premier chapitre (paragraphe II.1.5.2). La Figure IV.33 rassemble les résultats déduits des traitements thermiques réalisés à 1380°C avec suivi dilatométrique et ceux obtenus par ATD. Ces résultats sont très cohérents et permettent de visualiser la courbe indiquant le début de la transformation conduisant à l'obtention d'une structure entièrement lamellaire, pour une gamme de vitesses de refroidissement comprises entre 0,01 et 50°C/s.

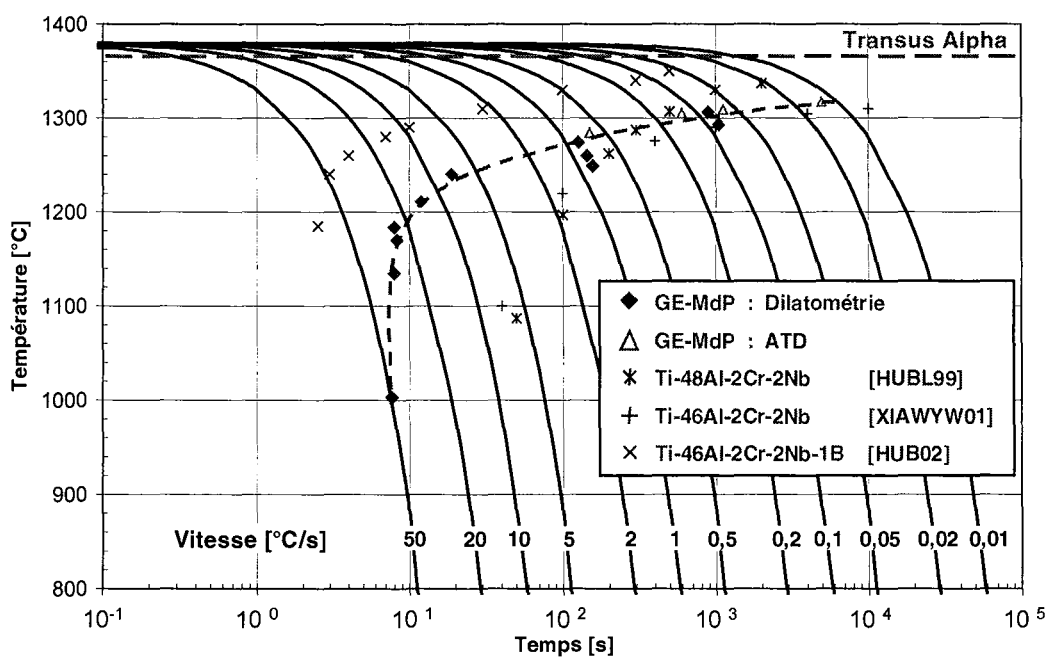


Figure IV.33 : *Représentation sous forme de diagramme TRC de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la température de début de formation de la structure lamellaire dans l'alliage MdP, en comparaison de résultats reportés dans la littérature pour des nuances similaires.*

Ces résultats sont ici comparés aux données disponibles dans la littérature, notamment pour des nuances proches de celle de l'alliage MdP. Nous constatons que nos résultats sont en assez bon accord avec ceux correspondant aux nuances Ti-48Al-2Cr-2Nb [HUBL99] et Ti-46Al-2Cr-2Nb [XIAWYW01] pour les vitesses de refroidissement inférieures à 1°C/s. Pour les refroidissements plus rapides, nos résultats rendent compte d'une température de début de transformation plus élevée que celle déterminée par ces auteurs. Cette différence peut raisonnablement être attribuée à la difficulté qui existe sur le plan expérimental à déterminer de manière fiable des températures de début de transformation aux vitesses de refroidissement élevées ou aux temps courts. La détermination de ce type de diagramme est en effet particulièrement délicate et fortement dépendante de la composition chimique du matériau et des moyens utilisés pour déterminer les températures de début de transformation.

V. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons pu préciser les caractéristiques microstructurales d'équilibre de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb MdP à l'état solide et à haute température. La variété des microstructures pouvant être obtenues à la suite de traitements thermiques réalisés dans les domaines monophasé α et biphasé ($\alpha+\gamma$) et mettant en œuvre différentes conditions de refroidissement continu, a été présentée.

Au cours de ces travaux, nous nous sommes attachés dans un premier temps à établir les limites du domaine biphasé ($\alpha+\gamma$). Nos observations ont mis en évidence une stabilité plus importante de la phase a par rapport à celle prévue par les calculs effectués à l'aide de *Thermo-Calc®* à partir de la base de données développée par Saunders [SAU97]. Dans un second temps, nous avons pu souligner l'effet prépondérant de la vitesse de refroidissement sur la transformation se produisant dans l'alliage MdP au cours du refroidissement et, notamment, sur les caractéristiques de la microstructure lamellaire α_2-γ produite. L'augmentation de la vitesse de refroidissement a pour conséquence un abaissement important de la température correspondant au début de la formation des lamelles γ, ce que nous sommes parvenus à représenter sous forme d'une première ébauche de diagramme TRC. La réalisation de traitements de part et d'autre du transus α a mis en évidence que la température de déclenchement de la précipitation de la phase γ sous forme de lamelles à l'intérieur des grains α est indépendante de la température de traitement, et donc de la composition chimique et de la taille des grains α. La mise en œuvre de refroidissements rapides permet d'augmenter la quantité de phase α_2 présente dans l'alliage à température ambiante et contribue à réduire l'épaisseur des lamelles α_2 et l'espacement entre ces lamelles. Cette diminution de l'espacement interlamellaire traduit à la fois un épaississement réduit et une augmentation de la densité des lamelles γ à l'intérieur des grains lamellaires. La distribution en nombre des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ à l'intérieur des grains lamellaires composant les divers échantillons, peut être décrite de manière satisfaisante par une loi log-normale. Rappelons que, lors de la description de la microstructure lamellaire nécessaire à la modélisation du comportement mécanique des alliages de base TiAl, la connaissance de cette distribution est tout aussi essentielle que celle de la valeur moyenne des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ [DIMPH01]. La variabilité intrinsèque de ces deux paramètres est relativement peu dépendante des conditions de traitement thermique. La taille moyenne des grains lamellaires dépend de la durée du maintien isotherme dans le domaine α, et correspond a priori à la taille moyenne des grains monophasés α initiaux. Toutefois, dans le cas de traitements effectués dans le domaine monophasé α, nos résultats mettent en évidence que des grains lamellaires significativement plus grossiers que la taille supposée des grains α initiaux, peuvent être obtenus pour des refroidissements lents à 5°C/min. Nous proposons que ce grossissement résulte de la croissance et de l'envahissement de certaines colonies lamellaires à l'intérieur de plusieurs grains α adjacents. Ceci suppose que, en dessous d'une certaine vitesse de refroidissement, certaines colonies de lamelles γ peuvent se développer dans les grains voisins (non encore transformés) sans relation de cohérence particulière (transformation de type allotriomorphe). Cette aptitude d'une colonie lamellaire à se propager dans un grain voisin est à rapprocher des structures de joints de grains enchevêtrés observées

couramment dans ces alliages. Enfin, nous avons mis en évidence que l'augmentation de la vitesse de refroidissement a également pour conséquence un accroissement significatif de la microdureté de l'alliage, qui peut être relié, d'une part à l'évolution de la fraction volumique des phases présentes dans l'alliage et, d'autre part et par analogie avec la loi de Hall-Petch, par une diminution significative de l'espacement entre lamelles α_2.

VI. Références bibliographiques

[DIMHPS98] D.M. DIMIDUK, P.M. HAZZLEDINE, T.A. PARTHASARATHY, S. SESHAGIRI, M.G. MENDIRATTA, Metallurgical Transactions A, **29A**, 37-47, **1998**

[DIMPH01] D.M. DIMIDUK, T.A. PARTHASARATHY, P.M. HAZZLEDINE, Intermetallics, **9**, 875-882, **2001**

[FUC93] G.E. FUCHS, Structural Intermetallics, Ed. R. Darolia et coll., TMS, Warrendale, 195-203, **1993**

[HUB02] D. HU, R.R. BOTTEN, Intermetallics, **10**, 701-715, **2002**

[HUBL99] D. HU, P.A. BLENKINSOP, M.H. LORETTO, Titanium '99 : Science and Technology, Proceedings of the 9th World Conference on Titanium, Ed. I.V. Gorynin et S.S. Ushkov, Saint-Petersbourg, 290-297, **1999**

[OTTP98] E.A. OTT, T.M. POLLOCK, Metallurgical and Materials Transactions A, **29A**, n°3, 965-978, **1998**

[OTTP99] E.A. OTT, T.M. POLLOCK, Scripta Materialia, **40**, n°8, 899-904, **1999**

[PER00] F. PERDRIX, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, **2000**

[SAU97] N. SAUNDERS, TiAl-DATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Thermotech Ltd., Surrey Technology Centre, Guildford, **1997**

[XIAWYW01] Q. XIA, J.N. WANG, J. YANG, Y. WANG, Intermetallics, **9**, 361-367, **2001**

Chapitre V : Relations entre Procedes d'Elaboration, Traitements Thermiques et Microstructures

I. Introduction

Pour expliquer la formation des microstructures observées dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb après élaboration, on ne peut dissocier les processus connus par le matériau lors de son élaboration de ceux connus lors des traitements auxquels il est soumis ultérieurement. Au cours des paragraphes suivants, nous dressons un bilan des évolutions microstructurales que nous avons pu observer et étudier au cours de nos travaux. En particulier, nous discutons le développement des microstructures lamellaire et duplexe par rapport aux hétérogénéités ainsi que la stabilité de la phase B2. Par cette démarche, nous espérons préciser les relations existants entre procédés d'élaboration, traitements thermiques et microstructures.

II. Développement de la structure lamellaire en rapport avec les hétérogénéités

II.1. Influence de la composition de la phase α sur les caractéristiques de la structure lamellaire

Au cours du quatrième chapitre, nous avons pu étudier l'influence des conditions de traitement thermique sur les caractéristiques microstructurales de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par métallurgie des poudres – exempt d'hétérogénéités chimiques – grâce à deux campagnes de traitements, l'une dans le domaine monophasé α, l'autre dans le domaine biphasé (α+γ). Dans le cas des vitesses de refroidissement les plus rapides ($V_{ref.}$ > 1000°C/min), nous sommes parvenus à une première approche de l'influence de la composition de la phase α sur les paramètres de la structure lamellaire, puisque, comme nous pouvons le constater à l'aide du Tableau V.1, dans un cas la composition de la phase α correspond à la composition nominale de l'alliage (traitements dans le domaine α) et dans l'autre cas la composition de la phase α correspond à un rapport Ti/Al plus élevé que celui équivalant à la composition nominale (traitements dans le domaine (α+γ)). Les deux types de traitements effectués se distinguent également par la teneur en Cr de la phase α. Il est à noter également que dans les deux cas, la taille initiale des grains α diffère. Pour les traitements réalisés dans le domaine α, la taille moyenne des grains après 60 à 600 min de traitement est de l'ordre de 215 µm, alors que pour les traitements effectués dans le domaine (α+γ), la taille moyenne des grains est de l'ordre de 24 µm.

	Domaine α T = 1380 ± 10°C	**Domaine (α+γ) T = 1300 ± 20°C**
Ti [% at.]	47,80 ± 0,20	49,59 ± 0,14
Al [% at.]	48,22 ± 0,24	46,14 ± 0,13
Cr [% at.]	2,01 ± 0,05	2,36 ± 0,01
Nb [% at.]	1,97 ± 0,03	1,91 ± 0,02
Ti/Al	0,991 ± 0,009	1,075 ± 0,006
d_m [µm]	215 ± 35	24 ± 14
$F_v(\alpha_2)$ [%]	24 ± 3	36 ± 6
$L_m(\alpha_2)$ [µm]	0,07 ± 0,02	0,08 ± 0,03
IS(α_2) [µm]	0,27 ± 0,08	0,13 ± 0,03

Tableau V.1 : *Composition chimique et taille de grains initiales de la phase α, fraction volumique de phase α_2, épaisseur moyenne des lamelles α_2 et espacement interlamellaire moyen obtenus à l'issue des traitements effectués dans le domaine α et dans le domaine (α+γ), pendant 60 à 600 min et suivis de refroidissements continus à une vitesse supérieure à 1000°C/min.*

Au vu des résultats rassemblés dans le Tableau V.1, il apparaît que la fraction volumique de phase α_2 présente dans la structure lamellaire est plus élevée à la suite des traitements effectués dans le domaine (α+γ) qu'à la suite des traitements effectués dans le domaine α. Ceci démontre que la fraction de phase α transformée au cours de la précipitation des lamelles γ ne dépend pas exclusivement de la réaction eutectoïde, pour laquelle le taux de la transformation $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ est normalement invariant. Pour mémoire, lors de la réaction eutectoïde se produisant au refroidissement, la totalité de la phase α encore présente se transforme en environ 80 % de phase α_2 et 20 % de phase γ. Nos résultats démontrent donc que, même pour une vitesse de refroidissement supérieure à 1000°C/min, la précipitation et surtout la croissance des lamelles γ à l'intérieur des grains α débutent dans le domaine (α+γ), c'est à dire avant que la transformation eutectoïde ne se produise. C'est ce que confirment les résultats rassemblés sur les Figures IV.10 et IV.20, qui indiquent l'évolution de la température

correspondant au début de la transformation en fonction de la vitesse de refroidissement. Pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 1000°C/min, nos résultats démontrent que la transformation $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ débute aux environs de 1200°C, indépendamment de la température de traitement et donc de la composition initiale de la phase α. Par conséquent, nous pouvons déduire des valeurs de fractions volumiques de phase α_2 déterminées à l'intérieur des grains lamellaires, que le rapport Ti/Al de la phase α initiale est le principal paramètre conditionnant le taux de phase transformée : plus le rapport Ti/Al est élevé, plus la fraction de phase α transformée sera faible et plus la fraction de phase α_2 observable à l'intérieur des grains lamellaires après refroidissement complet sera importante.

Les résultats rassemblés dans le Tableau V.1 mettent en évidence que la composition chimique et la taille des grains α de départ n'ont pas d'influence significative sur l'épaisseur des lamelles α_2 composant les grains lamellaires formés au cours du refroidissement. En revanche, nous pouvons constater un écart significatif en terme d'espacement entre lamelles α_2, donc indirectement en terme d'épaisseur des lamelles γ. Cette différence en terme d'espacement interlamellaire est corrélée à l'écart de fraction volumique de phase α_2 – donc de phase γ – entre les deux microstructures obtenues. Nos résultats tendent donc à indiquer que la composition chimique et la taille des grains α initiaux ont une influence sur le taux de germination et l'épaississement des lamelles γ. Ceci reste à préciser par une caractérisation des microstructures obtenues, à une échelle plus fine que celle à laquelle nous nous sommes placés au cours de notre étude. Rappelons qu'à notre échelle de caractérisation (MO, MEB, EBSD), il ne nous a pas été possible de déterminer précisément l'épaisseur des lamelles γ, compte tenu du fait qu'en l'absence d'information cristallographique propre à chaque lamelle γ, entre deux lamelles α_2, une ou plusieurs lamelles γ accolées peuvent exister mais ne pas être différenciées.

II.2. Approche qualitative de l'influence des ségrégations sur la structure lamellaire

Au cours de notre travail, nous n'avons pu étudier pratiquement qu'une seule composition d'alliage. Nous avons pu mettre en évidence et quantifier l'amplitude des dispersions de composition chimique pouvant caractériser ce type de matériau, dans les conditions d'élaboration correspondant à la fonderie. Pour pouvoir déterminer l'influence de ces variations de composition chimique inhérentes à ce mode d'élaboration, sur les caractéristiques structurales de l'alliage lorsque que celui-ci est composé de grains lamellaires α_2-γ, il nous faut extrapoler les observations présentées au cours du paragraphe précédent.

Pour des écarts de composition chimique du même ordre de grandeur que la différence de composition indiquée pour la phase α dans le Tableau V.1 entre 1300 et 1380°C, nous pouvons supposer que les hétérogénéités chimiques auront pour principale conséquence une modification de la fraction volumique de phase α_2 contenue à l'intérieur des grains lamellaires et de l'espacement interlamellaire, IS(α_2). Ceci n'est pas sans avoir de conséquence notable vis-à-vis des propriétés mécaniques, puisque d'après les corrélations que nous avons pu établir au cours du paragraphe III.2.4 du quatrième chapitre, nous pouvons estimer que les différences de $F_v(\alpha_2)$ et IS(α_2) constatées dans le cas présent peuvent induire des écarts en termes de microdureté de l'ordre de +45 à +70 HV entre certaines zones dont le rapport Ti/Al correspond à celui de la composition nominale de l'alliage - soit 0,991 - et d'autres dont le rapport Ti/Al est de l'ordre de 1,075. Ces ordres de grandeurs nous permettent d'ores et déjà d'apprécier dans quelles mesures les microségrégations peuvent conditionner l'homogénéité des propriétés mécaniques et du comportement de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie.

A l'état brut de solidification, la structure de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb est presque entièrement lamellaire. D'après nos observations, la précipitation des lamelles γ semble relativement peu affectée par

la présence d'hétérogénéités chimiques, puisque le développement des lamelles à l'intérieur d'un grain α n'est pas modifié lors de la traversée de zones hétérogènes chimiquement, notamment les régions correspondant initialement à des espaces interdendritiques. Ceci est probablement lié à la nature de la transformation, notamment au fait que le mécanisme associé à la germination des lamelles consiste essentiellement en du glissement de dislocations initiées aux joints de grains α (pré-germination). A ce stade, les lamelles s'accommodent visiblement facilement de variations de composition chimique le long de leur plan de glissement. Par contre, comme l'illustre qualitativement la Figure V.1, à l'issue de la croissance et de la coalescence, les hétérogénéités chimiques se traduisent par des variations évidentes des épaisseurs des lamelles α_2 et donc de la proportion relative entre phases à l'intérieur d'un même grain.

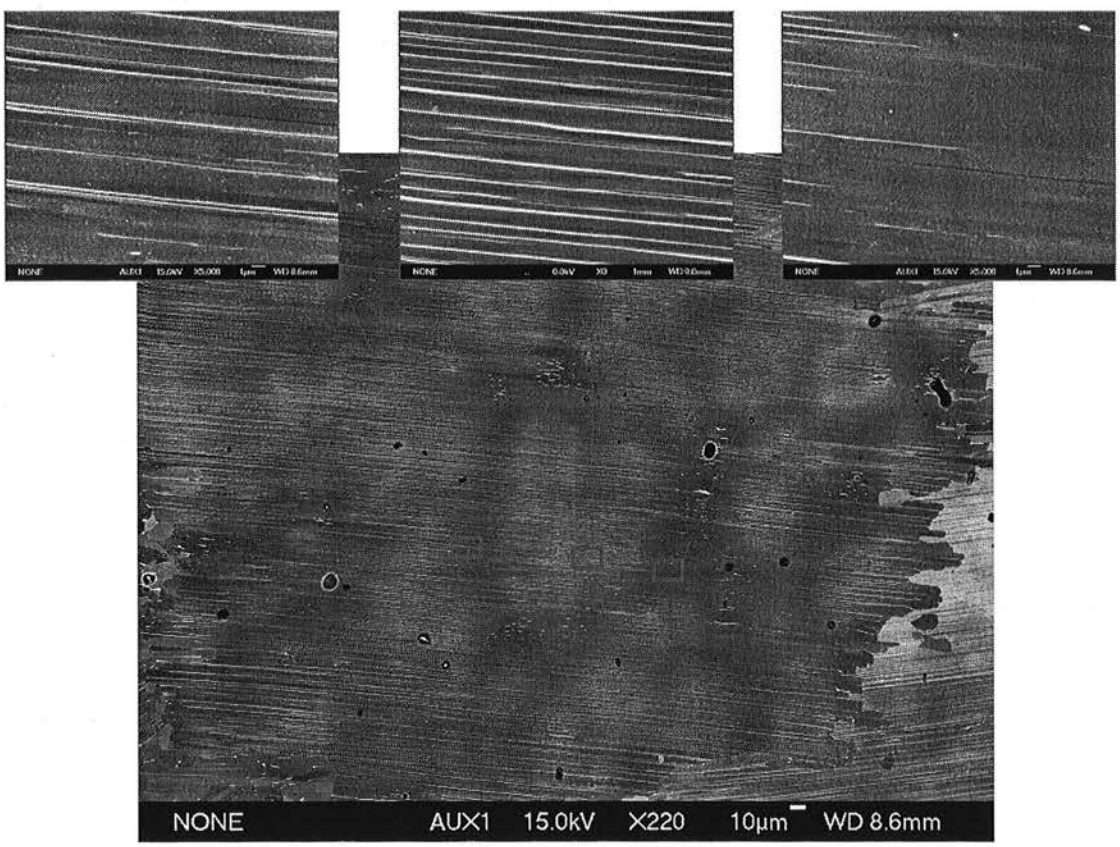


Figure V.1 : *Illustration de la variation des épaisseurs de lamelles α_2 à l'intérieur d'un même grain présentant des hétérogénéités de composition (structure lamellaire dans un grain brut de solidification).*

III. Développement de la structure duplexe en rapport avec les hétérogénéités

La formation de la structure duplexe, composée à la fois de grains α_2-γ lamellaires et de grains monolithiques γ, dépend de deux critères importants : la vitesse de refroidissement et les hétérogénéités locales de composition chimique.

Lors d'un refroidissement effectué depuis un maintien dans le domaine (α+γ), la vitesse utilisée conditionne la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et la croissance des grains γ monophasés. En particulier, la vitesse de refroidissement contrôle la compétition entre une croissance par propagation des joints de grains γ existants (grossissement des grains γ monophasés présents à la température de maintien) et une croissance associée à la précipitation de lamelles γ à l'intérieur des grains α. A la suite des traitements que nous avons pu effectuer dans le domaine (α+γ), nous avons pu mettre en évidence qu'une vitesse

de refroidissement minimale de l'ordre de 50 à 100°C/min est nécessaire pour activer la précipitation de lamelles γ à l'intérieur des grains α en équilibre avec les grains monophasés γ à la température de traitement. Dans le cas de traitements effectués à une température de l'ordre de 1300°C, cet ordre de grandeur en termes de vitesse de refroidissement correspond à une valeur critique pour l'obtention d'une microstructure duplexe.

Comme nous avons pu le constater au cours du troisième chapitre, l'élaboration par fonderie est davantage propice à l'obtention d'une structure duplexe, en raison des hétérogénéités chimiques qui se mettent en place à l'issue de la solidification. La microségrégation notable en Al au niveau des espaces interdendritiques est souvent suffisante pour conduire à la formation de grains monophasés γ de faibles dimensions dès l'état brut de coulée. Que ce soit lors de traitements de consolidation par CIC, comme nous l'avons illustré au cours de nos travaux, ou bien lors de maintiens isothermes, comme l'a étudié L. Duarte [DUA02], la croissance des grains monophasés γ lors de traitements post-élaboration dans le domaine (α+γ), au détriment d'une structure presque entièrement lamellaire, est relativement rapide. A l'issue d'un traitement de consolidation par CIC dans le domaine (α+γ) du type de celui abordé au cours du troisième chapitre, la proportion de grains monophasés γ peut aisément atteindre 70 % après une dizaine d'heures de traitement. A titre d'exemple, la Figure V.2 présente l'évolution de la fraction volumique de grains monophasés γ dans des barreaux d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie, en fonction de la durée du maintien isotherme effectué à 1175°C. Nous pouvons constater que l'augmentation de la proportion de grains monophasés γ au cours du maintien isotherme suit une loi parabolique du temps. Ce type d'évolution montre que la morphologie stable de la phase γ à l'intérieur des alliages de base TiAl est celle correspondant à des grains équiaxes monophasés. De fait, la morphologie lamellaire ne serait qu'une morphologie métastable, permettant d'accommoder la sursaturation chimique à l'intérieur des grains α, lors de refroidissements à une vitesse supérieure à 50°C/min lorsque la microstructure initiale comporte une certaine fraction de grains monophasés γ, ou bien lors de refroidissement moins rapides lorsque l'alliage a été homogénéisé dans le domaine monophasé α et qu'aucun pré-germe monophasé γ n'est présent dans la microstructure de l'alliage.

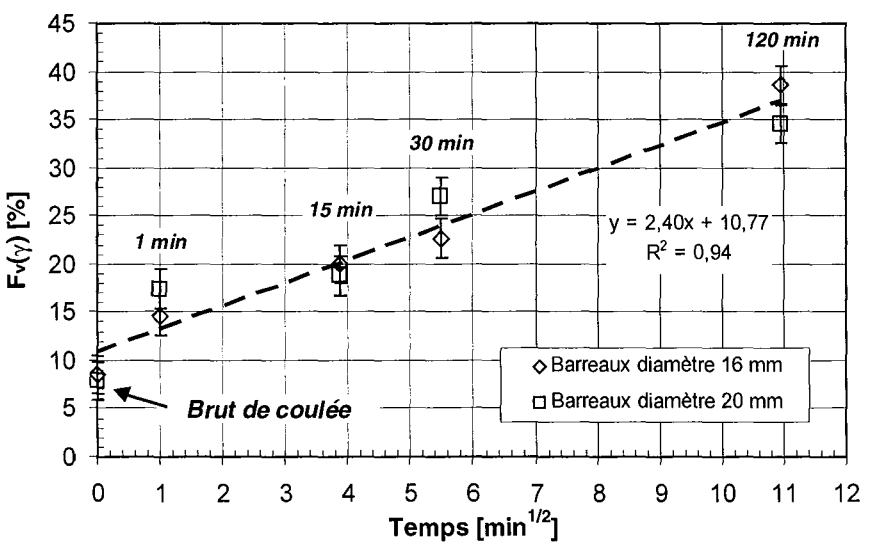


Figure V.2 : *Evolution de la fraction volumique de grains monophasés γ dans des barreaux d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie, en fonction de la durée du maintien isotherme à 1175°C [DUA02].*

Dans le cas de l'élaboration par fonderie, nous avons mis en évidence qu'au cours de traitements post-élaboration, l'augmentation de la fraction de grains monophasés γ au sein de la microstructure duplexe pouvait s'effectuer simultanément à la formation de particules de phase B2. Ce point est davantage discuté dans les paragraphes qui suivent.

IV. Stabilité de la phase B2 dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb

Au cours des travaux que nous avons rapportés dans les deux précédents chapitres, nous avons pu mettre en évidence que, en plus des phases α_2 et γ, une troisième phase compose souvent la microstructure de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, à savoir la phase intermétallique B2. Comme nous avons pu le préciser au cours de l'introduction bibliographique de ce manuscrit, cette phase se distingue des phases α_2 et γ par sa structure cubique centrée et par sa composition chimique, notamment une teneur en Cr nettement supérieure à la limite de solubilité de cet élément dans les phases α_2 et γ. Au cours des paragraphes qui vont suivre, nous allons tenter de préciser les conditions de formation de ce troisième constituant dans l'alliage étudié.

IV.1. Conditions d'observation

La possibilité d'observer la phase B2 dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb dépend fortement du mode d'élaboration.

IV.1.1. Elaboration de l'alliage par Métallurgie des Poudres

IV.1.1.1. Observation après traitements thermiques

Nous avons pu constater au cours du quatrième chapitre que des conditions de traitements thermiques particulières devaient être réunies pour nous permettre d'observer la phase B2 dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb lorsque celui-ci est élaboré par la voie de la Métallurgie des Poudres et que sa microstructure initiale est strictement biphasée α_2-γ.

Lorsque des refroidissements continus ont pu être mis en œuvre, les différents traitements effectués avec des vitesses de refroidissement au plus de l'ordre de 300°C/min (refroidissement à l'air) nous ont enseigné qu'une température de maintien minimum comprise entre 1200°C environ et la température de transus α, soit de l'ordre de 1365°C, devait être employée pour pouvoir donner lieu à la formation de la phase B2 dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Dans ces conditions de traitement thermique, la fraction volumique maximale de phase B2 observable après refroidissement complet jusqu'à température ambiante n'excède pas 1 %. La taille moyenne des grains ou des particules de phase B2 formée reste de l'ordre du micromètre. Les particules de phase B2 sont situées au niveau des joints de grains γ/α_2. Des microanalyses chimiques par spectrométrie EDS ont permis d'évaluer une composition chimique moyenne de la phase B2 produite à l'issue de ces traitements thermiques proche de Ti-35Al-12Cr-2Nb.

Il ne nous a pas été possible d'identifier formellement la présence de la phase B2 au sein du matériau à l'issue de traitements thermiques de diverses durées, conduits dans la gamme de température 1000–1400°C et interrompus par une trempe à l'eau. Toutefois, comme nous l'avons souligné au cours du paragraphe II.4 du quatrième chapitre, nous n'avons pu vérifier de manière analytique la nature de la phase complémentaire à la phase γ dans la gamme de température comprise entre 1000 et 1150°C. D'après les prévisions pouvant être faites à partir du logiciel *Thermo-Calc*® et de la banque de données thermodynamiques optimisées par Saunders [SAU97], il devrait être possible d'observer la phase B2 dans l'alliage MdP aux températures inférieures à 1150°C (cf. Figure IV.7).

Ces observations nous incitent à dire que, dans le cas de l'alliage MdP, le domaine de température dans lequel la phase B2 peut se former est inférieur à 1150°C. De plus, dans l'hypothèse où sa formation ne mettrait en jeu que des processus de diffusion chimique, une redistribution des

éléments chimiques - notamment de Cr - suffisamment activée thermiquement (T ≥ 1200°C) est nécessaire pour atteindre localement dans l'alliage les conditions de stabilité de la phase B2.

IV.1.1.2. Cas particulier de l'état brut d'élaboration par CIC

L'alliage MdP est constitué à l'état brut de CIC uniquement des deux phases α_2 et γ. Hors, au vu des éléments précédents, il semble que les conditions favorables à la formation de la phase B2 dans l'alliage MdP dès l'état brut d'élaboration par CIC devaient être réunies, puisque le traitement de compactage a été réalisé dans le domaine ($\alpha+\gamma$) - soit à une température supérieure à 1150°C - et que le refroidissement était modéré (refroidissement en four sous pression, vitesse de refroidissement a priori de l'ordre de 5 à 10°C/min).

Comme nous l'avons abordé au cours du paragraphe III.3 du premier chapitre, une explication au fait que la phase B2 n'a pu être observée dans l'alliage MdP à l'état brut de CIC peut être donnée à la lumière des travaux rapportés par Zhang et coll. [ZHADC00]. Zhang et ses collaborateurs ont étudié la stabilité et l'influence de la phase B2 au sein de la microstructure de l'alliage Ti-46Al-2Cr-2Mo-0,25Si-0,3B à l'état brut de coulée, brut de CIC et après traitements thermiques. Ces auteurs ont montré que la phase B2 est particulièrement stable dans les alliages enrichis en Cr et Mo et qu'elle ne pouvait être éliminée, ni par un vieillissement de longue durée dans le domaine (α + γ), ni par un maintien isotherme à une température supérieure au transus α. L'unique moyen permettant, à leur sens, de réduire de manière significative la quantité de phase B2 dans ce type d'alliage, réside dans l'application d'une pression hydrostatique, notamment lors de traitements de consolidation par CIC. L'explication apportée par ces auteurs repose sur la différence de volume molaire existant entre les phases présentes dans les alliages de base TiAl. Parmi les phases α, α_2, γ et B2, la phase B2 est la phase possédant le volume molaire le plus important : $\boldsymbol{V_m}$ vaut respectivement 9,8 , 9,9 , 10,1 et 10,4 $cm^3.mol^{-1}$ pour γ, α, α_2 et B2. Le volume molaire contribue défavorablement à la stabilité thermodynamique des constituants d'un système donné, puisque, lors de l'application d'une pression hydrostatique $\boldsymbol{P}$, l'énergie libre des $\boldsymbol{n}$ constituants du système reçoit une contribution positive correspondant à $\boldsymbol{V_m^n.(P-P_0)}$. Pour minimiser son énergie libre lors de l'application d'une pression hydrostatique, tout système a donc tendance à se transformer en une structure possédant le volume molaire le plus faible possible. Sachant que lors de la mise en forme de l'alliage MdP par CIC, la pression hydrostatique reste en grande partie appliquée lors du refroidissement, cette approche thermodynamique peut nous permettre d'expliquer qualitativement le fait que la phase B2 n'est pas observée à l'état brut de CIC.

Comme nous l'avons explicité au cours du paragraphe II.3 du second chapitre, la pression hydrostatique appliquée au cours du CIC a été prise en compte lors de calculs réalisés à l'aide de *Thermo-Calc®*, sous la forme d'un terme supplémentaire introduit dans l'expression de l'énergie libre de chacune des phases. Sur la Figure IV.7, nous pouvons constater que la prise en compte de la pression appliquée lors du CIC vis-à-vis de l'évolution avec la température de la fraction molaire des phases en équilibre dans l'alliage MdP, déstabilise voire inhibe pratiquement l'apparition de la phase B2. Ce résultat conforte l'hypothèse nous permettant d'expliquer l'absence de la phase B2 au sein de l'alliage MdP à l'état brut de CIC.

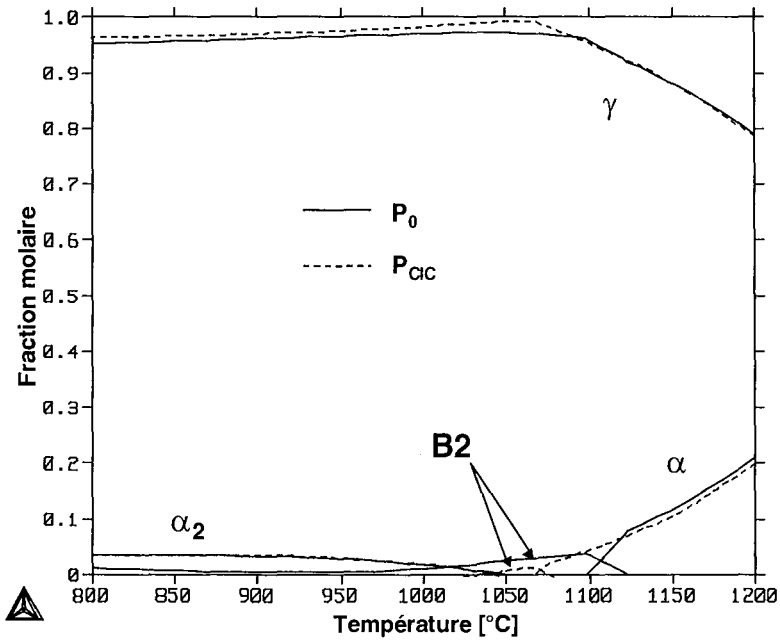


Figure V.3 : *Variation de la fraction molaire des différentes phases présentes dans l'alliage MdP par Thermo-Calc® entre 800 et 1200°C, dans les conditions normales de pression (P_0) et sous une pression hydrostatique équivalente à la pression utilisée lors du CIC (P_{CIC}).*

IV.1.2. Elaboration de l'alliage par Fonderie

Au cours du troisième chapitre, nous avons pu mettre en évidence que l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie se compose d'un mélange des trois phases γ, α_2 et B2 dès l'état brut de coulée. Dans ce cas, les particules de phase B2 sont localisées au niveau des espaces interdendritiques, au niveau des zones de fin de solidification ayant subi un enrichissement important en Al et Cr résultant du processus de microségrégation. Les particules de phase B2 sont situées au niveau des joints de grains γ/γ et γ/α_2. La fraction volumique représentée par la phase B2 dans l'alliage coulé dans des conditions industrielles est de l'ordre de 1 % vol.. Tout porte à croire que la formation de la phase B2 dans les espaces interdendritiques est précisément rendue possible par la teneur importante en Cr relevée dans ces zones de fin de solidification. Dans ce cas, la teneur en Cr de la phase B2 peut être supérieure à 16 % at. et sa composition moyenne proche de Ti-43Al-16Cr-1Nb.

La phase B2 est également présente dans l'alliage élaboré par fonderie après un traitement de consolidation par CIC dans le domaine (α+γ). Le principal effet de ce dernier, du point de vue microstructural, est de favoriser le grossissement des grains γ monophasés situés au niveau des espaces interdendritiques et, dans une moindre mesure, celui des particules de phase B2. Globalement, la fraction volumique occupée par les particules de phase B2 diminue légèrement au cours du traitement de CIC, alors que la taille moyenne de la population de ces particules tend à augmenter. De manière analogue à un processus de maturation, ceci signifie vraisemblablement que la plupart des particules de plus petite dimension présentes à l'état brut de coulée ont disparu au cours du CIC au profit des particules les plus grossières. La diminution apparente de la fraction volumique de phase B2 présente dans l'alliage au cours du traitement de CIC peut également être favorisée par l'application de la pression hydrostatique de consolidation, pour les raisons évoquées au cours du paragraphe précédent.

Nous avons vu au cours du paragraphe II.4.3 du troisième chapitre, que Cr présent en excès dans les grains γ situés au niveau des espaces interdendritiques (teneur supérieure à 3 % at.) est rejeté hors de ces grains au cours du CIC. Le grossissement des grains γ et le déplacement des joints de grains γ favorisent la redistribution de Cr le long de ces interfaces, en direction des particules de phase B2. Dans le même temps, la composition chimique moyenne des particules de phase B2 évolue de telle

manière qu'une partie de Al présent dans les particules à l'état brut de coulée est redistribuée en direction des grains γ. Les différences de composition chimique en Cr et Al entre les deux composés γ et B2 jouent donc le rôle de forces motrices pour la croissance des grains γ monolithiques et la maturation des particules de phase B2 de plus forte dimension.

Après CIC, la composition chimique moyenne des particules de phase B2 observée dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie est proche de Ti-35Al-12Cr-2Nb, donc cohérente avec la composition des particules observées dans l'alliage MdP.

IV.2. Origines – Stabilité thermodynamique

Les observations rappelées ci-dessus démontrent que la phase B2 présente dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb ne provient pas de la mise en ordre d'une fraction résiduelle de phase β de haute température. Plusieurs travaux reportés dans la littérature (cf. paragraphe III.3 du premier chapitre) évoquent cette possibilité pour expliquer la présence de la phase B2 dans cette catégorie d'alliage de base TiAl. Sous cette hypothèse, ces travaux suggèrent que la phase primaire de solidification est la phase cubique β, et que les résidus de cette phase présents à l'intérieur des grains primaires n'ayant pas subi la succession de transformations $\beta \rightarrow \alpha$ puis $\alpha \rightarrow (\alpha_2+\gamma)$, se transforment à basse température par une mise en ordre $\beta \rightarrow$ B2. Lors de nos travaux, nous avons pu démontrer que les zones privilégiées pour l'apparition de la phase B2 lors de l'élaboration par fonderie sont les espaces interdendritques plutôt que le cœur des dendrites, ce qui contredit la possibilité que l'origine de la phase B2 corresponde avec la phase primaire de solidification.

De par nos travaux, nous pouvons affirmer que la présence de la phase B2 dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb est réellement due à une stabilisation sur le plan thermodynamique par la composition chimique du matériau, notamment par la teneur en Cr. La limite de solubilité en Cr dans la phase γ, qui compose l'alliage à plus de 95 % lorsque des traitements de stabilisation de la microstructure de basse température sont réalisés, est inférieure à la teneur nominale de l'alliage de l'ordre de 2 % at.. Bien que sa limite de solubilité soit plus élevée, la fraction de phase α_2 pouvant compléter la microstructure de l'alliage est visiblement insuffisante pour absorber l'excès de Cr. Par conséquent, l'excès de Cr au niveau des joints interphases γ/γ et γ/α_2 peut être suffisant pour correspondre au domaine de stabilité de la phase B2. Ces considérations sur les limites de solubilité en Cr des phases α_2 et γ sont d'autant plus justifiées que la réalisation de traitements thermiques sur l'alliage élaboré par métallurgie des poudres, initialement exempt de phase B2 pour les raisons évoquées au cours du paragraphe IV.1.1.2, tend à favoriser la formation de cette phase. Quel que soit le mode d'élaboration, il apparaît que la composition chimique d'équilibre vers laquelle la phase B2 semble devoir tendre à l'issue de traitements thermiques est proche de Ti-35Al-12Cr-2Nb.

En conclusion, l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb est bel et bien un alliage devant être considéré comme triphasé à basse température. A la lumière des résultats que nous avons pu obtenir au cours de nos travaux, nous ne sommes pas en mesure de préciser davantage le domaine de température maximal dans lequel la formation de la phase B2 est possible. Des travaux spécifiques d'exploration des évolutions microstructurales dans la plage de température comprise entre 1000 et 1150°C sont nécessaires pour répondre à cette question. De même que des analyses fines par microscopie en transmission devraient permettre de préciser les modes de germination/croissance de ce composé. Néanmoins, il apparaît clairement que la présence de la phase B2 dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb ne doive pas être négligée et, bien que cela ne fasse pas partie des travaux de caractérisation prévus dans le cadre de notre étude et du C.P.R. "Intermétalliques de base Titane", son influence possible sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage doit être gardée à l'esprit et éventuellement précisée au cours de travaux à venir.

Les prévisions pouvant être faites à l'aide de *Thermo-Calc®* démontrent que la stabilité thermodynamique de la phase B2 dans les alliages de base TiAl est déjà relativement bien prise en compte dans la base de données développée par N. Saunders, notamment pour ce qui est de la plage de température dans laquelle la phase B2 est attendue. Les résultats apportés ici et les travaux complémentaires proposés ci-dessus permettront sans doute d'alimenter les données thermodynamiques utilisables pour cette application et devraient permettre d'améliorer la précision et la pertinence des premières coupes isoplèthes pouvant être obtenues à l'aide de *Thermo-Calc®*, telles que celle présentée sur la Figure V.4. Cette démarche d'optimisation des données thermodynamiques nécessaires pour améliorer la précision des prévisions d'équilibres entre phases dans les alliages de base TiAl, passe également par une optimisation des diagrammes ternaires Ti-Al-X faisant intervenir des éléments X stabilisateurs de la phase B2, tels que Cr ou Mo.

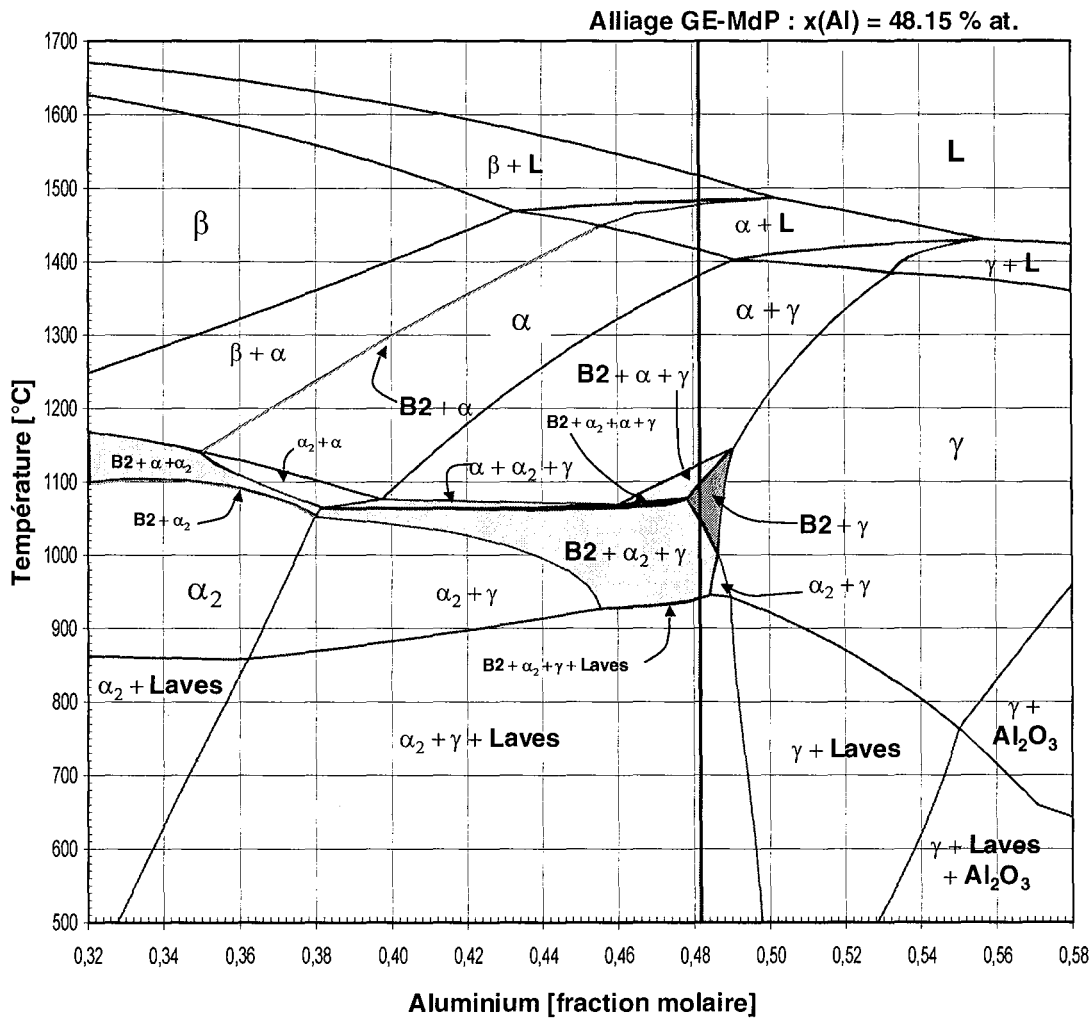


Figure V.4 : *Coupe isoplèthe Ti-Al-2,01Cr-1,97Nb-0,14O correspondant à l'alliage MdP, déterminée à l'aide de Thermo-Calc® à partir de la banque de données développées par N. Saunders [SAU97].*

V. Conclusions

Les travaux menés dans le cadre de notre étude ont permis d'améliorer la description des évolutions microstructurales pouvant être subies par l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb au cours de son élaboration et lors de traitements thermiques. L'apport d'informations quantitatives relatives aux paramètres pertinents en termes de microstructure et de domaines de stabilité des différents constituants de l'alliage, devrait permettre d'aborder dans de bonnes conditions le stade de la modélisation des transformations de phases de ce matériau. Dans ce sens, nos travaux constituent une

contribution certaine à l'application de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb lors de simulations destinées au dimensionnement de pièces pour les moteurs du secteur aéronautique.

VI. Références bibliographiques

[DUA02] L. DUARTE, Stage de fin d'étude d'Ecole d'Ingénieurs, LETAM, Université de Metz, **2002**

[SAU97] N. SAUNDERS, TiAl-DATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Thermotech Ltd., Surrey Technology Centre, Guildford, **1997**

[ZHADC00] D. ZHANG, G. DEHM, H. CLEMENS, Scripta Materialia, **42**, 1065-1070, **2000**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce mémoire a été inscrit dans le cadre du Contrat de Programme de Recherche "Intermétalliques de base Titane" qui vise à favoriser le développement des alliages de base TiAl en vue d'applications dans les moteurs d'avions. Les objectifs de ce travail ont été, d'une part, de préciser le développement des ségrégations chimiques au cours de la solidification et, d'autre part, d'étudier l'influence des conditions de traitements thermiques conduits à l'état solide sur les microstructures des alliages de base TiAl. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, élaboré par fonderie et par métallurgie des poudres. Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail sont rappelés ci-après.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à l'étude approfondie de la mise en place des hétérogénéités chimiques à la fois dans des produits coulés dans des conditions industrielles et dans des échantillons élaborés en laboratoire par Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD). Au cours de nos travaux, aucune évidence expérimentale d'une solidification en phase β n'a pu être apportée. Dans tous les cas, l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb se solidifie exclusivement en phase hexagonale α. Nos travaux ont mis en évidence qu'un enrichissement significatif en oxygène, qui présente une solubilité élevée dans la phase α, peut être une explication à la sélection exclusive de cette dernière comme phase primaire de solidification. Cette contamination par l'oxygène, lors des élaborations réalisées au laboratoire, a également pour conséquence un abaissement significatif de la température du front de solidification dirigée. Nos investigations ont démontré que la macroségrégation est peu significative dans les produits élaborés industriellement. Les analyses chimiques quantitatives réalisées sur l'alliage élaboré industriellement et au laboratoire ont permis de quantifier l'amplitude de la microségrégation héritée du processus de solidification, au cours duquel Al et Cr sont ségrégés dans les zones de fin de solidification, en raison de coefficients de partage respectivement de l'ordre de 0,9 et 0,6. Ti et Nb ont une solubilité plus importante dans la phase α que dans l'alliage liquide au cours de la solidification, en raison de coefficients de partage respectivement de l'ordre de 1,1 et 1,2. Au cours du processus de solidification dirigée, la rétrodiffusion possible des éléments Ti, Al et Nb dans la phase solide a pu être démontrée. Quelle que soit la méthode d'élaboration, Cr est systématiquement l'élément d'alliage sujet aux plus fortes dispersions de composition. D'après nos résultats, la solubilité de Cr est relativement réduite dans la phase γ qui représente plus de 97 % du matériau lorsqu'il est élaboré industriellement. La fraction de phase α_2, laquelle possède une limite de solubilité en Cr supérieure à la teneur nominale, n'est visiblement pas suffisante pour incorporer en solution la totalité de Cr en excès dans les zones de fin de solidification. Dès lors, à partir de la redistribution des éléments d'alliage mise en évidence au cours d'un traitement post-élaboration réalisé dans le domaine (α+γ), nous avons pu démontrer que l'excès de Cr tend plutôt à stabiliser la phase B2, plutôt qu'à augmenter la fraction volumique de phase α_2. L'ensemble de nos observations infirme l'hypothèse selon laquelle la présence de phase B2 résulterait d'une solidification primaire en phase β. Elles conduisent également à recommander de considérer l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb comme un matériau triphasé et non biphasé.

Dans un second temps, nous nous sommes attachés à l'étude des équilibres entre phases à haute température propres à l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par métallurgie des poudres, avant d'étudier les relations existant entre conditions de traitement thermique et microstructures générées à l'état solide. Les résultats obtenus ont permis de préciser l'étendu du domaine biphasé (α+γ) dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Les limites de solubilité en Ti, Al, Cr et Nb des phases α et γ ont été proposées et confrontées aux prévisions pouvant être faites à l'aide du logiciel *Thermo-Calc*®. La variété des microstructures pouvant être obtenues à la suite de traitements thermiques réalisés dans les domaines monophasé α et biphasé (α+γ) et mettant en œuvre différentes conditions de refroidissement continu, a fait l'objet d'une étude approfondie qui nous a permis de relier quantitativement les paramètres microstructuraux aux conditions de traitements. Au cours de ces travaux, nous nous sommes attachés à

souligner l'effet prépondérant de la vitesse de refroidissement sur la transformation $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ et, notamment, sur les caractéristiques de la microstructure lamellaire α_2-γ produite. L'augmentation de la vitesse de refroidissement a pour conséquence un abaissement important de la température correspondant au début de la formation des lamelles γ, œ que nous sommes parvenus à représenter sous la forme d'une première ébauche de diagramme TRC. La réalisation de traitements de part et d'autre du transus α a mis en évidence que la température de déclenchement de la précipitation de la phase γ sous forme de lamelles à l'intérieur des grains α est indépendante de la température de traitement, et donc de la composition chimique et de la taille des grains α. La mise en œuvre de refroidissements rapides permet d'augmenter la quantité de phase α_2 présente dans l'alliage à température ambiante et contribue à réduire l'épaisseur des lamelles α_2 et l'espacement entre ces lamelles. Cette diminution de l'espacement interlamellaire traduit à la fois un épaississement réduit et une augmentation de la densité des lamelles γ à l'intérieur des grains lamellaires. La distribution en nombre des paramètres $L_m(\alpha_2)$ et $IS(\alpha_2)$ à l'intérieur des grains lamellaires composant les divers échantillons, peut être décrite de manière satisfaisante par une loi log-normale. La variabilité intrinsèque de ces deux paramètres dépend relativement peu des conditions de traitement thermique. La taille moyenne des grains lamellaires dépend de la durée du maintien isotherme dans le domaine α, et correspond a priori à la taille moyenne des grains monophasés α initiaux. Toutefois, dans le cas de traitements effectués dans le domaine monophasé α, nos résultats mettent en évidence que des grains lamellaires significativement plus grossiers que la taille supposée des grains α initiaux, peuvent être obtenus pour des refroidissements lents. Nous proposons que ce grossissement résulte de la croissance et de l'envahissement de certaines colonies lamellaires à l'intérieur de plusieurs grains α adjacents. Ceci suppose qu'en dessous d'une certaine vitesse de refroidissement, certaines colonies de lamelles γ peuvent se développer sans relation de cohérence dans les grains voisins de celui dans lequel elles ont germé. Enfin, nous avons mis en évidence que l'augmentation de la vitesse de refroidissement a également pour conséquence un accroissement significatif de la microdureté de l'alliage, qui peut être expliqué, par analogie avec la loi de Hall-Petch, par la diminution significative de l'espacement interlamellaire.

Les travaux menés dans le cadre de notre étude ont permis d'approfondir la description des évolutions microstructurales pouvant être subies par l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb au cours de son élaboration et lors de traitements thermiques. L'apport d'informations quantitatives relatives aux paramètres pertinents en termes de microstructures et de domaines de stabilité des différents constituants de l'alliage, devrait permettre d'aborder dans de bonnes conditions le stade de la modélisation des transformations de phases de ce matériau. Dans ce sens, nos travaux constituent une contribution certaine à l'application de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb aux simulations destinées au dimensionnement de pièces pour les moteurs du secteur aéronautique. Pour poursuivre dans ce sens les activités nécessaires au développement de ce matériau, nous proposons ci-après quelques perspectives aux travaux présentés dans ce mémoire.

Les résultats originaux obtenus au cours des expériences de solidification dirigée interrompues par trempe rapportées dans ce mémoire constituent une part encore faible du potentiel d'informations que peut apporter cette technique sur le processus de solidification des alliages de base TiAl. En particulier, l'étude des relations existant entre paramètres d'élaboration, microstructures et amplitude des microségrégations devrait pouvoir être mise en œuvre dans la suite directe de ce travail. Comme explicité précédemment, le passage par certaines améliorations techniques du dispositif actuel est en premier lieu nécessaire pour pouvoir s'affranchir des problèmes de santé métallurgique rencontrés sur les produits solidifiés traités au cours de notre étude.

Nous avons souligné l'importance de considérer la phase B2 comme constituant à part entière de la microstructure de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Les mécanismes de germination et de croissance de cette troisième phase sont encore loin d'être élucidés. Une étude plus approfondie à l'échelle de caractérisation du microscope électronique en transmission apparaît aujourd'hui nécessaire pour compléter les premiers éléments de réponse apportés au cours de notre étude. A la lumière des travaux menés spécifiquement sur la détermination des caractéristiques mécaniques dans le cadre du C.P.R., l'influence de la phase B2 sur le comportement mécanique de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb devrait également faire partie des sujets à aborder par la suite.

La confrontation de nos résultats expérimentaux avec les prévisions pouvant être obtenues à l'aide du logiciel *Thermo-Calc*® s'est avérée particulièrement encourageante. Toutefois, elle a également démontré la nécessité de compléter et d'optimiser les données thermodynamiques déjà disponibles pour ce type de calculs. Les programmes d'étude proposés aujourd'hui à l'échelle européenne devraient conduire à des avancés certaines en la matière et, à terme, faciliter la modélisation des transformations de phases des alliages de base TiAl.

ANNEXES

Annexe I : Transformations de phases subies par l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb sous forme de poudre atomisée lors du compactage à chaud.

L'étude présentée ici a été menée dans le but de comprendre la formation de la microstructure de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb MdP lors de son élaboration par compactage isostatique à chaud (CIC). Elle a donc porté sur l'alliage sous forme de poudre atomisée. La démarche adoptée a consisté, dans un premier temps, à caractériser de manière approfondie la structure et la composition de l'alliage sous cette forme, pour, dans un second temps, s'attacher à l'étude des modifications structurales et des transformations de phases subies par le matériau lors du compactage à chaud.

Caractérisation de l'alliage sous forme de poudre brute d'atomisation

Avant CIC, l'alliage MdP se trouve sous la forme d'une poudre obtenue par un procédé d'atomisation par un gaz. L'alliage porté jusqu'à fusion dans un four à induction (fusion en creuset refroidi par eau) est pulvérisé lors de son écoulement par un jet d'argon, ce qui a pour conséquence la dispersion du métal liquide sous forme de fines gouttelettes qui se solidifient très rapidement au contact de l'atmosphère de la chambre d'atomisation. La pellicule d'alliage solide qui se forme au contact de la lingotière refroidie, limite la contamination de l'alliage fondu. De même, un haut degré d'homogénéité lors de la fusion de la charge est assuré par le brassage électromagnétique généré par le chauffage par induction. Les particules de poudre produites par atomisation à l'argon sont généralement sphériques. La poudre étudiée ici a été élaborée par la société CRUCIBLE MATERIALS CORPORATION. La Figure A1.1 présente une vue schématique de l'installation développée par CRUCIBLE pour l'atomisation à l'argon d'alliages de titane et de base TiAl [MOLM00].

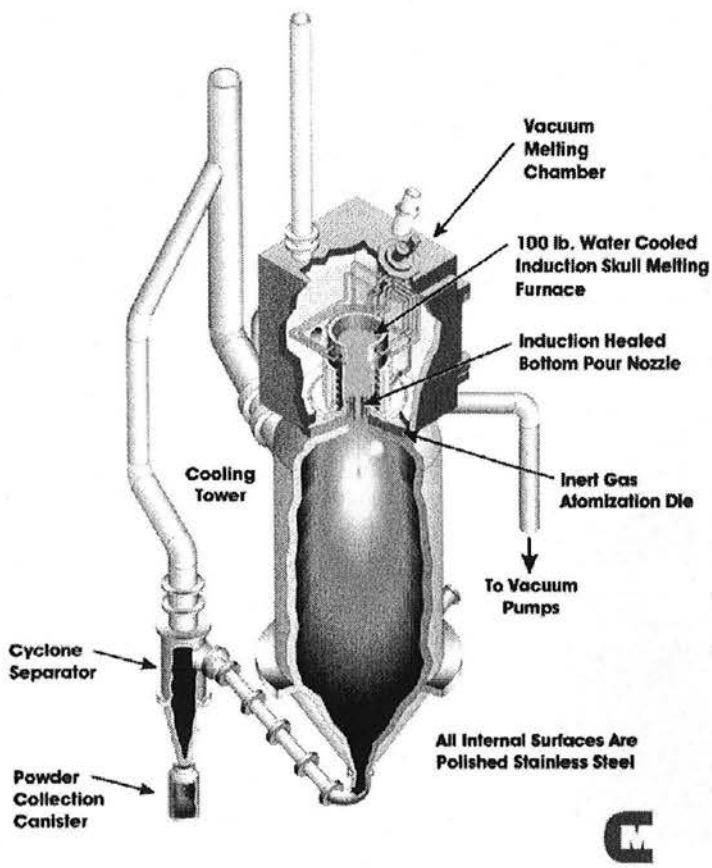


Figure A1.1 : *Représentation schématique du système d'atomisation développé par* CRUCIBLE MATERIALS CORPORATION.

Analyse granulométrique

Comme le présente la Figure A1.2, l'analyse granulométrique, menée sur un granulomètre laser COULTER LS 230, a révélé une distribution unimodale de la population des particules de poudre, avec un mode situé à environ **115 µm** et une limite supérieure de la distribution à environ **200µm**. Ceci est conforme à la préparation du lot en question (diamètre élaborateur < 80 MESH).

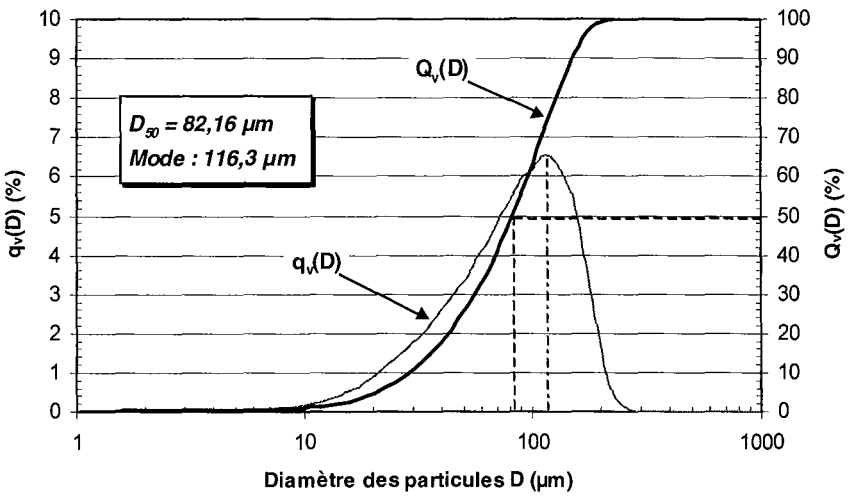


Figure A1.2 : *Distributions volumiques différentielle, $q_v(D)$, et cumulée, $Q_v(D)$, des particules de poudre d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb.*

Analyse structurale et cristallographique

Une brève étude bibliographique relative à l'élaboration de poudres d'alliages de base TiAl par atomisation a montré qu'il est possible, via certaines corrélations, d'estimer les vitesses de solidification et de refroidissement subies par les différentes classes de particules et de relier également la taille de ces particules aux caractéristiques de leur structure de solidification (taille de grains, morphologie, distance entre bras de dendrites) [CAIE96-I&II]. Les relations empiriques proposées par ces auteurs pour évaluer, à partir du diamètre D des particules, les vitesses de refroidissement, $\mathbf{v_{Ref.}}$, et de solidification, $\mathbf{v_{Sol.}}$, sont reportées ci-après :

$$\mathbf{v_{Ref.}} = 11{,}56 \times \frac{1 + 17{,}95.\sqrt{\mathbf{D}}}{\mathbf{D}^2} \qquad \mathbf{v_{Sol.}} = 0{,}016 \times \frac{1 + 17{,}95.\sqrt{\mathbf{D}}}{\mathbf{D}}$$

Comme le présente la Figure A1.3, l'observation par microscopie électronique à balayage en imagerie d'électrons secondaires, de la morphologie de surface des particules de poudre a permis de classer ces dernières en fonction de leur taille. L'application des corrélations reportées ci-dessus a permis d'estimer que la vitesse de refroidissement connue par les différentes classes de particules est comprise entre 10^5 et 10^8°C.s^{-1}. Cet ordre de grandeur est en bon accord avec d'autres valeurs reportées dans la littérature [HABYM00].

Les particules de poudre dont la taille est élevée possèdent un caractère sphérique et une morphologie de surface très polycristalline ("rosettes"). Des particules non sphériques et allongées peuvent toutefois être observées. Ceci semble inhérent à la technique d'atomisation employée [HABYM00]. Des particules "satellites" de petite taille sont souvent accolées aux particules de taille plus élevée. Le cœur et le bord des grains visibles en surface présentent des caractéristiques structurales de type cellulo-dendritique. Toutefois, aucune symétrie dendritique particulière, permettant de préciser la phase sélectionnée lors de la solidification (α ou β), n'a pu être révélée lors de nos observations.

Enfin, plus la taille des particules diminue, plus la morphologie de surface de celles-ci perd son caractère cellulaire et polycristallin. Les particules de plus petite taille semblent monocristallines et ne présentent pas de morphologie de type cellulo-dendritique. Tout porte à croire que dans ce cas, le mode de solidification choisi par l'alliage est pratiquement plan. Ceci est vraisemblablement la conséquence de vitesses de solidification et de refroidissement élevées, qui le sont d'autant plus que la particule est petite.

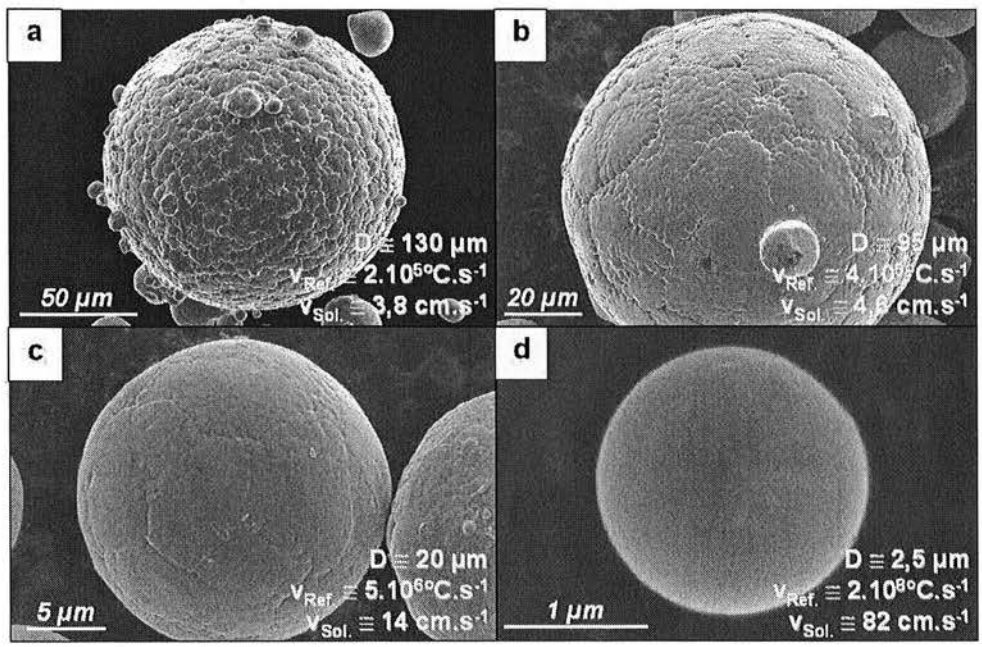


Figure A1.3 : *Evolution de la morphologie de surface des particules de poudre d'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb en fonction de leur taille D et des vitesses de refroidissement $v_{Ref.}$ et de solidification $v_{Sol.}$, estimées à partir de corrélations issues de la littérature.*

Comme le présente la Figure A1.4, l'observation de la structure interne des particules, en imagerie d'électrons rétrodiffusés, permet également de révéler le caractère cellulo-dendritique de la microstructure de solidification. La répartition des grains au sein des particules met en évidence un mode de solidification exclusivement équiaxe. Ceci indique que l'ensemble du volume de chaque gouttelette a pu entrer en surfusion avant solidification. Ceci est d'autant plus probable si l'on considère les vitesses de refroidissement extrêmement élevées imposées au cours de l'atomisation. L'imagerie d'électrons rétrodiffusés permet de visualiser des ségrégations chimiques au niveau des espaces intercellulaires/interdendritiques. Le contraste de numéro atomique moyen ainsi observé indique un rejet significatif de l'aluminium dans le métal liquide au cours de la solidification de ces particules. Ces observations coïncident avec les phénomènes de ségrégation chimique observés dans les alliages de base TiAl élaborés par fonderie.

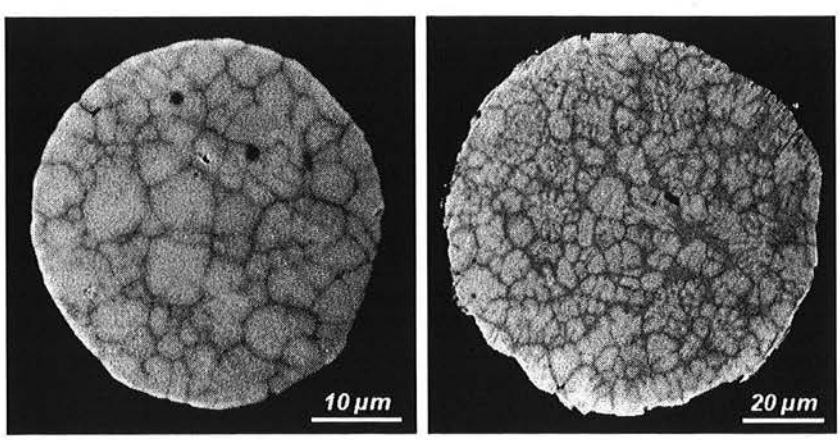


Figure A1.4 : *Microstructure et ségrégation chimique observées au sein des particules de poudre atomisée.*

Il est fréquemment mentionné dans la littérature que, dans le cas de l'élaboration par atomisation, la phase hexagonale α est privilégiée par les alliages de base TiAl lors de la solidification [CHODMP90, CHOMDM90, MCCVLM90, HABYM99]. Dans le cas des particules que nous avons pu analyser, il semble que le cœur des grains cellulo-dendritiques ne soit pas le siège de la formation d'une structure lamellaire, comme c'est le cas lors de l'élaboration de l'alliage massif. Compte tenu de la fraction volumique que semble occuper la phase hexagonale à l'intérieur des particules de poudre, la microstructure est de toute évidence fortement hors d'équilibre. Dans le cas présent, les analyses par diffraction des rayons X ont effectivement révélé le caractère hors d'équilibre de la structure cristallographique de l'alliage MdP sous forme de poudre brute d'atomisation, puisque celle-ci est constituée à plus de 90 % de phase hexagonale compacte. Toutefois, comme nous pouvons le remarquer sur la Figure A1.5, les premières réflexions de surstructure caractéristiques de la phase α_2, $(101)\alpha_2$ et $(110)\alpha_2$, sont clairement absentes du diffractogramme RX correspondant à la poudre étudiée. En conséquence, **la phase hexagonale compacte présente à température ambiante est désordonnée et correspond à la phase α, et non à la phase α_2[2].** Par la suite, la phase hexagonale compacte retenue à température ambiante lors de l'élaboration par atomisation sera notée α', afin de la différencier de la phase stable uniquement à haute température. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé également la présence en faible quantité des phases γ et β. La phase γ est supposée occuper les espaces intercellulaires et interdendritiques. La phase β est quant à elle supposée occuper le cœur des grains des particules de plus faible taille, comme cela a été mentionné dans la littérature [MCCVLM90]. Le Tableau A1.1 rassemble les paramètres de maille et les fractions volumiques des différentes phases présentes dans l'alliage à l'état brut d'atomisation. Les valeurs des paramètres de maille présentées ici sont cohérentes avec les résultats relatifs à l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb étudié par Fuchs et Hayden [FUCH92] et également ceux relatifs à l'alliage Ti-50Al-2Nb étudié par Shih et ses collaborateurs [SHISC88].

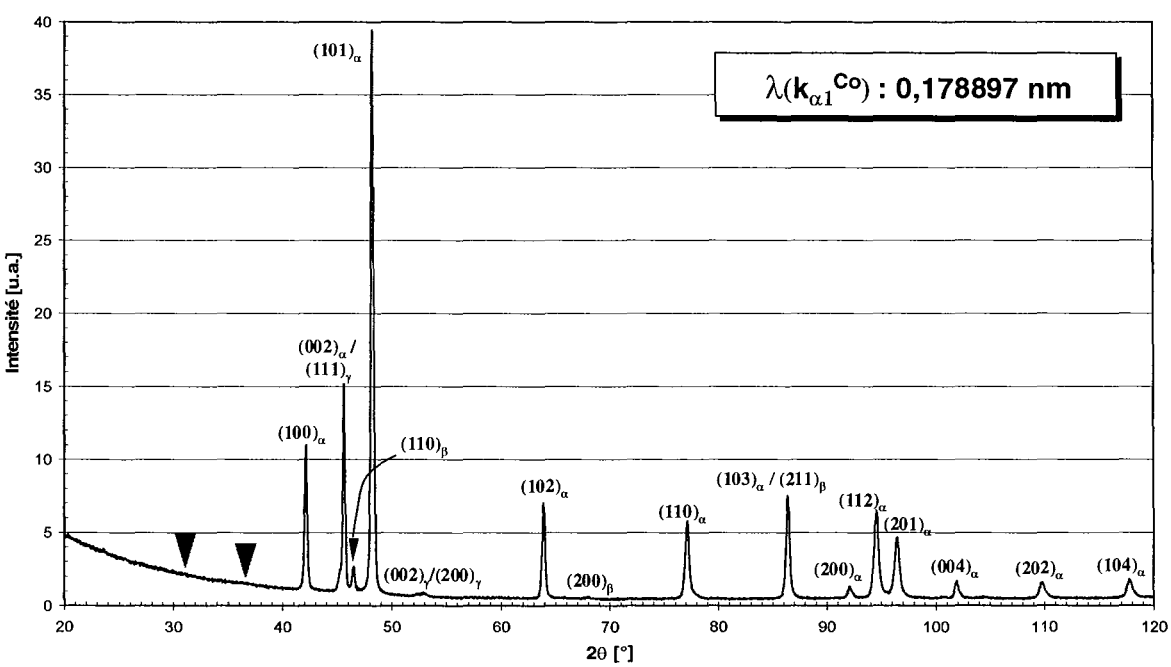


Figure A1.5 : *Diffractogramme obtenu lors de l'analyse par diffraction des rayons X de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb sous forme de poudre atomisée. Les marques triangulaires indiquent les angles d'émergence théoriques des réflexions de surstructure (101) et (110) de la phase α_2.*

[2] Il est à noter que l'absence des pics de surstructure sur les diffractogrammes obtenus n'est pas le résultat d'un biais d'analyse, puisque leur apparition a pu être vérifiée lors d'analyses DRX effectuées dans des conditions expérimentales identiques sur des alliages de base Ti_3Al.

Au vu des travaux rapportés par plusieurs auteurs, il apparaît que plusieurs incertitudes subsistent dans la littérature au sujet des caractéristiques cristallographiques de la microstructure de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb à l'état brut d'atomisation. Les résultats que nous présentons ici sont en partie en désaccord avec plusieurs travaux publiés portant sur l'élaboration de poudres d'alliages de base TiAl par atomisation, qui affirment que celles-ci sont constituées à l'état brut, des phases α_2 et γ. La phase α_2 occupe alors le cœur des grains dendritiques, soit complètement [MCCVLM90], soit partiellement et sous la forme d'une structure lamellaire α_2-γ [SCHJ92, ZHABW92, GOUSL96, HABYM99]. Les auteurs cités ici sont généralement parvenus à l'identification de la phase α_2 suite à une caractérisation par microscopie électronique en transmission ou par diffraction des rayons X. Cependant, dans le cas d'une caractérisation uniquement par diffraction des rayons X, les résultats publiés ne font pratiquement jamais état des réflexions de surstructure attestant le caractère ordonné de la phase hexagonale mise en évidence. Ainsi, Fuchs et Hayden [FUCH92] rapportent que les grains dendritiques observés au sein des particules de poudre sont constitués à la fois de phase α et de phase α_2, sans véritablement faire de distinction entre les deux phases, et admettent que la phase majoritairement présente à l'état brut d'atomisation est la phase α_2. Shih et coll. [SHISC88] précisent que les grains dendritiques sont constitués de phase α et que la phase α_2 est présente à l'intérieur de la phase α primaire de solidification, sous forme de domaines fins et dispersés, dont la taille est de l'ordre de 10 à 20 nm. Enfin, McCullough et coll. [MCCVLM90] rapportent également la possibilité d'observer à température ambiante la phase α désordonnée au sein de poudres atomisées de faible taille et exemptes de ségrégation chimique, dont la microstructure est de type martensitique et ferait suite à une transformation massive à partir d'une structure de solidification monophasée β.

	Phase α'	Phase γ	Phase β
F_v [%]	91,4	5,3	3,4
a [nm]	0,2867	0,4007	0,3199
c [nm]	0,4603	0,4049	-
c/a	1,605	1,01	-

Tableau A1.1 : *Fractions volumiques, F_v, et paramètres cristallographiques des phases α, γ et β présentes dans l'alliage MdP sous forme de poudre brute d'atomisation.*

Analyses chimiques

Des analyses chimiques quantitatives par microsonde électronique de Castaing et par spectrométrie d'émission plasma ICP (CNRS, Service Central d'Analyses de Vernaison) ont été effectuées afin d'évaluer la composition chimique moyenne de l'alliage sous forme de poudre atomisée ainsi qu'une éventuelle dispersion de celle-ci entre différentes classes de particules. En terme de composition moyenne, les analyses menées par microsonde et ICP sont en bon accord avec l'analyse chimique réalisée par le fournisseur, comme nous pouvons en juger au Tableau A1.2. Pour les éléments Ti, Al et Cr, les teneurs estimées sont dans tous les cas comprises dans l'intervalle de précision de la technique ICP (erreur relative de 2 %). La faible dispersion sur les teneurs en éléments majeurs évaluées par microsonde traduit l'homogénéité chimique globale de l'alliage à l'état de poudre.

Au cours des analyses effectuées par microsonde électronique, aucune dispersion de la composition moyenne avec la variation de la taille des particules de poudre n'a été relevée. Localement, les particules présentent cependant des dispersions de composition plus significatives, comme l'illustre le profil de composition présenté sur la Figure A1.6. De toute évidence, ces dispersions sont associées aux ségrégations chimiques observées au sein des particules lors des observations MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés.

	ICP [% at.]	Microsonde [% at.]	Analyse chimique élaborateur [%at.]
Ti	48,32 ± 0,97	48,79 ± 0,07	47,89
Al	47,62 ± 0,95	47,16 ± 0,07	47,80
Cr	2,00 ± 0,04	2,02 ± 0,02	2,03
Nb	1,92 ± 0,04	2,03 ± 0,01	2,06
O	0,14 ± 0,01	-	0,153
C	-	-	0,042
N	-	-	0,011
Fe	-	-	0,021

Tableau A1.2 : *Composition chimique moyenne de l'alliage MdP sous forme de poudre atomisée, évaluée par ICP et microsonde électronique (1250 points d'analyse), et comparaison avec la composition indiquée par l'élaborateur.*

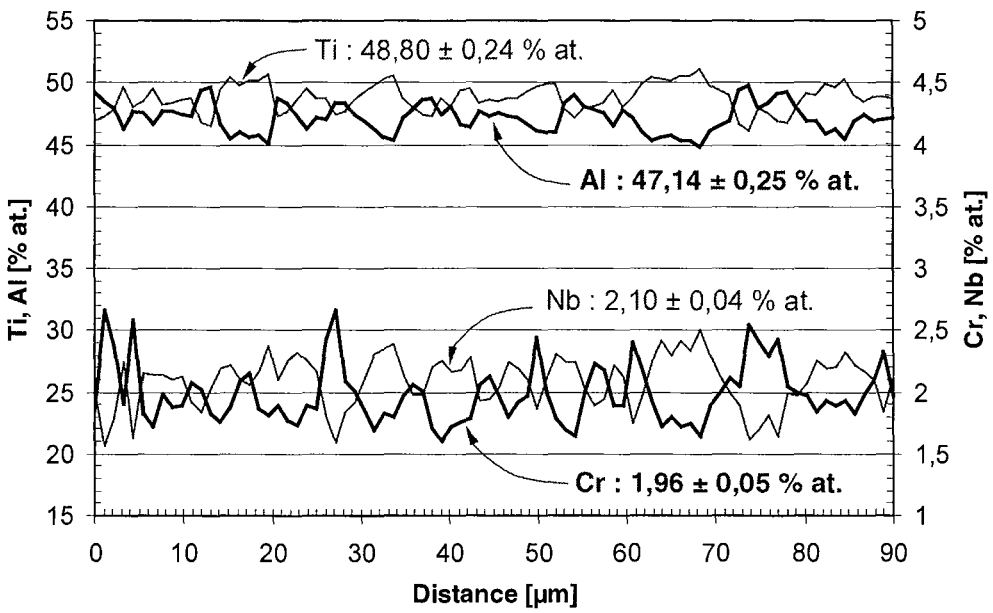


Figure A1.6 : *Variations de composition chimique au sein d'une particule d'alliage MdP sous forme de poudre brute d'atomisation, mesurées par microsonde électronique.*

Synthèse

La caractérisation de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb sous forme de poudre atomisée a révélé le caractère **hors d'équilibre** du matériau lorsqu'il est élaboré dans ces conditions. Les particules de poudre sont généralement **polycristallines** et leur microstructure présente une **morphologie de type cellulo-dendritique**, majoritairement composée de **phase hexagonale compacte désordonnée, notée** α'. Bien que la **composition chimique nominale** du lot de poudre étudié apparaisse relativement **homogène**, les différentes particules de poudre sont malgré tout caractérisées par des **hétérogénéités chimiques notables au niveau des espaces entre grains cellulo-dendritiques**.

Au cours des paragraphes suivant, nous allons nous attacher à la détermination des processus de changement de phases mis en jeu lors du passage de la structure initiale majoritairement α' à la structure α_2-γ observée après le traitement CIC, a priori plus conforme à la structure d'équilibre du matériau.

Etude de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ subie lors du CIC

Démarche suivie

La caractérisation structurale de l'alliage MdP sous forme de poudre atomisée et à l'état brut de CIC a permis d'identifier la transformation subie par le matériau lors de sa consolidation. L'objectif des travaux que nous présentons maintenant a été de caractériser cette transformation et de préciser son rôle lors de la mise en forme de l'alliage. Pour cela, la démarche adoptée a consisté, dans un premier temps, à étudier la stabilité de la poudre dans la gamme de températures comprises entre la température ambiante et la température de CIC, soit 1200°C, en l'absence de contrainte appliquée. Dans un second temps, notre approche nous a menés à caractériser cette transition dans des conditions proches des conditions de mise en forme, à savoir lors d'essais de compactage uniaxial à chaud, afin de discuter de son influence sur la densification effective du matériau.

Stabilité thermique de la poudre en l'absence de charge appliquée

Approche expérimentale

La stabilité au chauffage de la structure de l'alliage sous forme de poudre atomisée a été étudiée par analyse thermique différentielle (ATD) et analyse calorimétrique différentielle (ACD). Ces analyses ont été réalisées au moyen d'appareillages SETARAM (ATD Setsys 1600 et DSC 111) et conduites sous balayage d'argon. L'alumine pure à 99,99% a été utilisée comme matériau de référence dans les deux cas. Au vu des résultats issus de ces analyses, des traitements de recuit de courte durée, à différentes températures et suivis d'une trempé à l'air, ont été réalisés, afin d'obtenir des lots de poudre de structures différentes, destinés à faciliter l'interprétation des thermogrammes d'ATD et d'ACD. A cet effet, les différents lots de poudre ont été traités sous un vide de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} Pa, à l'intérieur d'ampoules de quartz et après avoir été emballés dans un feuillet en tantale. La structure de l'alliage après ces divers traitements thermiques (recuits, ATD et ACD) a été caractérisée par diffraction des rayons X.

Retour à une structure d'équilibre

- **Allure des thermogrammes ATD**

Les investigations par ATD ont été conduites dans la gamme de températures comprises entre 20 et 1200°C. Les analyses effectuées sur l'alliage à l'état brut d'atomisation, soit par ATD, soit par ACD, conduisent à l'obtention de thermogrammes similaires. Lors de chauffages jusqu'à 1200°C, ces thermogrammes présentent **un pic exothermique unique**, dont le maximum est situé aux environs de 650-700°C suivant la vitesse de chauffage utilisée. Aucune singularité pouvant être attribuée à une modification structurale subie par l'alliage n'est détectée lors du refroidissement. Ceci traduit la **nature irréversible de la transformation à caractère exothermique décelée au chauffage** et est de toute évidence indicateur du **retour de l'alliage à une structure d'équilibre**. Par analogie avec les travaux rapportés par Schaefer et Janowski [SCHJ92], il semble légitime d'attribuer cet événement thermique à la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$. La Figure A1.7 illustre ces propos et présente le thermogramme ATD obtenu lors d'un cycle réalisé entre 20 et 1200°C, dans le cas d'une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min.

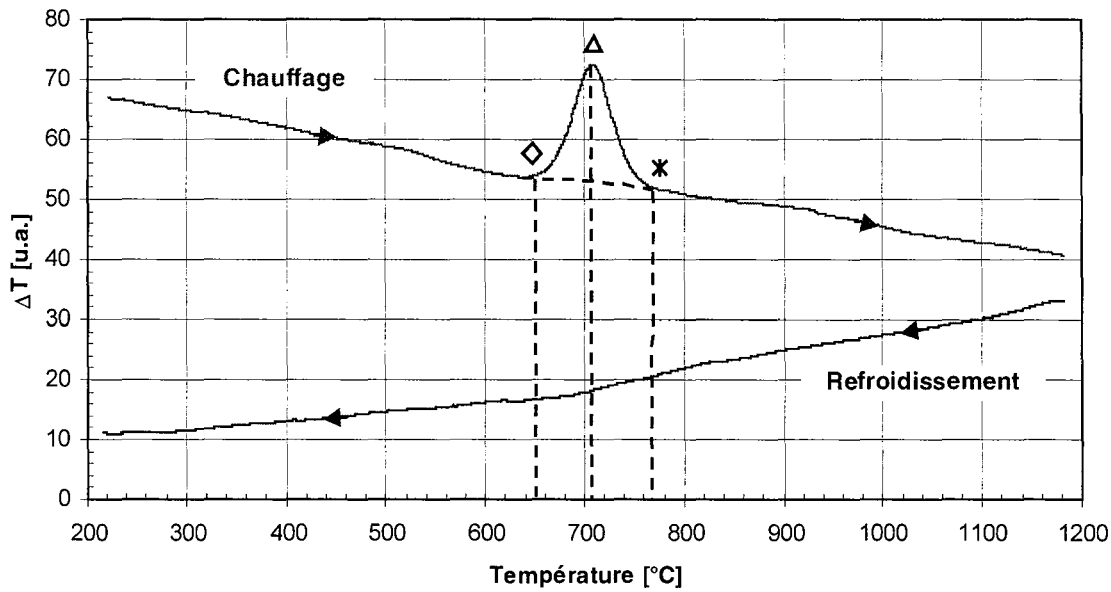


Figure A1.7 : *Thermogramme ATD relatif à l'alliage MdP sous forme de poudre brute d'atomisation, obtenu lors d'un cycle chauffage/refroidissement entre 20 et 1200°C à 10°C/min.*

- **Exploitation des thermogrammes**

Le dépouillement des thermogrammes correspondant au chauffage a été effectué en s'inspirant des méthodes décrites dans la littérature [ROLB72, BRO88, SPE94, HAI95]. Toutefois, il est intéressant de souligner ici le caractère délicat de l'interprétation des thermogrammes, compte tenu des procédures souvent contradictoires relevées dans la littérature pour déterminer les points particuliers d'un pic exothermique ou endothermique.

Dans le cas présent, en considérant que la chaleur dégagée par unité de temps (ou de température, compte tenu de la vitesse de chauffage constante) au cours de la transformation, est proportionnelle à l'avancement de celle-ci, et considérant que la constante de temps de la cellule de mesure est négligeable devant la cinétique de transformation, il découle que l'intervalle de température bornant le pic exothermique coïncide avec l'intervalle de la transformation. Par cette approche, les températures de début et de fin de transformation correspondent donc aux points de décrochement et de raccordement entre la courbe obtenue lors de l'établissement du thermogramme et une ligne de base obtenue en l'absence de transformation. Cette ligne de base est définie arbitrairement et volontairement curviligne, afin de tenir compte de manière réaliste de la variation de chaleur spécifique du matériau lors de la transformation.

- **Influence de la vitesse de chauffage**

La Figure A1.8 présente différents thermogrammes relatifs à l'alliage MdP sous forme de poudre atomisée, correspondant à des vitesses de chauffage de 1, 2, 5, 10, 20 et 30°C/min. Globalement, nous pouvons constater que **le pic exothermique est décalé vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente**. Ceci peut être expliqué, d'une part, par un retard au transfert thermique entre l'échantillon et le thermocouple de mesure accru lorsque la vitesse de chauffage augmente et, d'autre part, par l'inertie propre de la transformation. L'amplitude des pics est plus importante lors de chauffages rapides, parce que globalement la quantité de chaleur fournie au système par unité de temps est plus élevée. De même, lors de chauffages rapides, l'intervalle de

transformation est décalé et tend à augmenter, parce que le temps disponible pour l'avancement de la transformation, par unité de température, est plus faible.

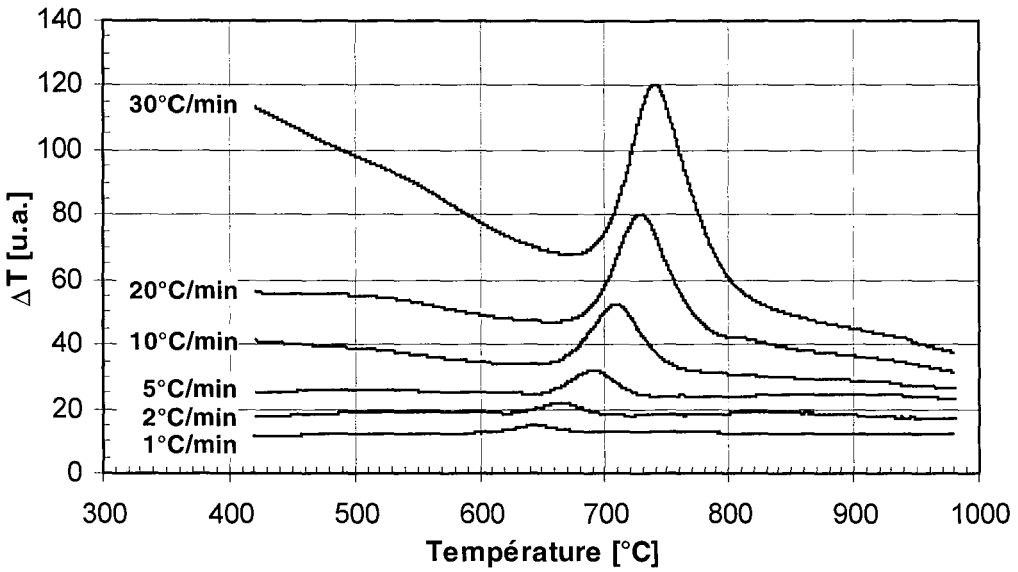


Figure A1.8 : *Effet de la vitesse de chauffage sur l'allure des thermogrammes ATD relatifs à l'alliage MdP sous forme de poudre atomisée.*

La Figure A1.9 représente l'évolution des températures de début, de maximum et de fin de pic exothermique en fonction de la vitesse de chauffage. Comme nous pouvons le constater, en première approximation, ces températures caractéristiques peuvent être reliées à la vitesse de chauffage par des lois linéaires.

Par analogie avec les travaux rapportés par McQuay [MCQ94], nous pouvons considérer que le sommet du pic exothermique coïncide avec la température limite de stabilité de la structure qui se transforme. Dans ce cas, extrapolée à vitesse de chauffage nulle, la température correspondant au sommet du pic exothermique définit l'équivalent d'une température de transformation ou de retour à l'équilibre dans des conditions isothermes. Cette extrapolation à vitesse de chauffage nulle conduit ainsi à une **température limite de stabilité de la structure initiale de l'alliage de l'ordre de 660°C** et à un **intervalle** de températures dans lequel ce retour à l'équilibre s'effectue **compris entre 620 et 700°C**.

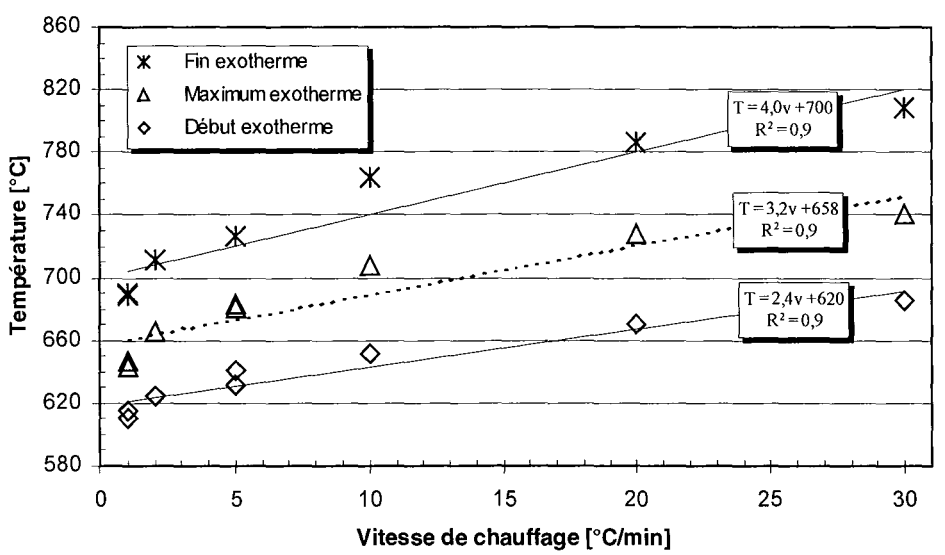


Figure A1.9 : *Représentation des températures caractéristiques de transformation évaluées par ATD en fonction de la vitesse de chauffage.*

Schaefer et Janowski [SCHJ92] ont mis en évidence au cours de leurs travaux portant sur la densification de poudres d'alliage Ti-45Al lors de traitements de compactage isostatique à chaud, que l'alliage brut d'atomisation passait, lors de sa mise en forme par CIC, d'un état initial métastable de structure α_2 à une structure d'équilibre formée principalement de la phase γ. Comme nous l'avons souligné précédemment, ces travaux diffèrent des nôtres par la nature de la structure initiale de l'alliage à l'état brut d'atomisation. Toutefois, au même titre que les résultats que nous présentons ici, ces auteurs ont également montré que cette transformation se manifestait lors du chauffage, par une réaction exothermique facilement observable par analyse thermique différentielle. En extrapolant à vitesse de chauffage nulle les données d'ATD qu'ils rapportent pour différentes vitesses de chauffage, nous situons la limite de stabilité de la structure initiale α_2 de l'alliage Ti-45Al aux environs de 705°C. Ces travaux font état d'un intervalle de températures correspondant au retour à l'équilibre du matériau, compris entre 545 et 785°C, soit un intervalle de températures plus large que celui que nous rapportons, mais qui globalement reste cohérent avec nos résultats. Par ailleurs, le décalage que nous constatons en termes de température limite de stabilité peut s'expliquer par une stabilité accrue de la structure initiale de la poudre étudiée par Schaefer et Janowski et de la phase α_2, en raison d'une teneur en aluminium moins importante dans l'alliage Ti-45Al que dans l'alliage MdP que nous étudions.

- **Analyse cristallographique**

Afin de vérifier la nature de la transformation mise en évidence par ATD, la structure cristalline de l'alliage a été analysée après différents recuits d'une durée de cinq minutes, à différentes températures et suivis d'une trempe à l'air. D'après les résultats rapportés ci-dessus, pour une vitesse de chauffage de 5°C/min, il est attendu que la transformation se produise entre environ 630 et 740°C. Différents lots de poudre ont donc été recuits à des températures inférieures et supérieures à cet intervalle de température, pour ensuite être analysés par diffraction des rayons X à température ambiante. A titre illustratif, la Figure A1.10 présente, en comparaison du diffractogramme RX correspondant à la poudre brute d'atomisation, les diffractogrammes de lots de poudre ayant subi des recuits à 550, 750 et 800°C.

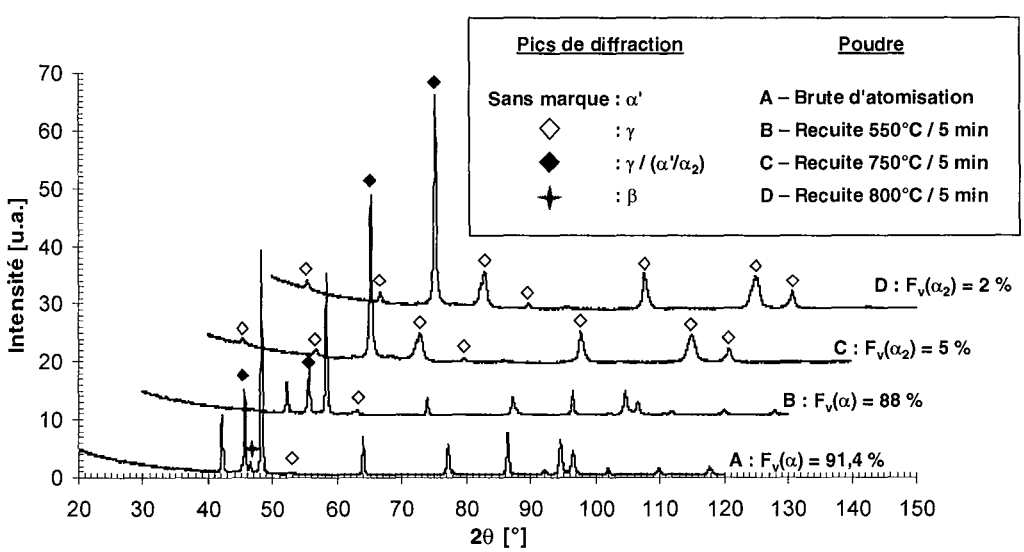


Figure A1.10 : *Diffractogrammes RX de l'alliage MdP à l'état brut d'atomisation et après recuit de 5 min à 550, 750 et 800°C (chauffage : 5°C/min ; trempe à l'air).*

Cette démarche a permis de vérifier que la réaction exothermique observée par ATD et ACD correspond bien au passage d'une structure majoritairement hexagonale correspondant à la phase α' à une structure correspondant presque entièrement à la phase γ. Entre 550 et 750°C, environ 83 % du volume d'alliage considéré subit la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$. Compte tenu de sa faible fraction

volumique, il est impossible de vérifier par DRX le caractère ordonnée de la phase hexagonale détectée après les recuits effectués à des températures supérieures à 750°C. Nous admettons que lors du retour à l'équilibre, la structure majoritairement α' se transforme en une structure composée des deux phases prévues par le diagramme de phases à température ambiante, à savoir α_2 et γ. Nos analyses ont révélé également que la phase β présente à l'état brute d'atomisation disparaît rapidement, puisque à la suite du recuit effectué à 550°C, aucune trace de cette phase n'est décelée par diffraction des rayons X. D'après les résultats quantitatifs rassemblés dans le Tableau A1.3, il apparaît que la phase β disparaît uniquement au profit de la phase γ. En outre, ces mêmes résultats révèlent que la phase α' commence à se déstabiliser à basse température compte tenu de la variation de sa fraction volumique suite au recuit à 550°C. Globalement, aucune variation significative des paramètres cristallins des différentes phases n'a été relevée suite aux divers traitements thermiques.

Recuit	Phase	F_v [%]	a [nm]	c [nm]	c/a
5min / 550°C	γ	12	0,4004	0,4044	1,01
trempe air	α'	88	0,2861	0,4603	1,61
5min / 750°C	γ	95	0,401	0,405	1,01
trempe air	α_2	5	0,5702	0,4618	0,81
5min / 800°C	γ	98	0,4008	0,4052	1,01
trempe air	α_2	2	0,5696	0,4622	0,81

Tableau A1.3 : *Fractions volumiques, Fv, et paramètres cristallographiques des phases γ, α et α_2 présentes dans l'alliage MdP après un recuit de 5 min à 550, 750 et 800°C, suivi d'une trempe à l'air.*

- **Enthalpie de transformation**

L'intégration du flux de chaleur mesuré par ACD sur l'intervalle de températures correspondant au retour à l'équilibre de la structure de l'alliage, nous a permis d'évaluer la variation d'enthalpie associée à la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$. Après normalisation par rapport à la masse d'échantillon effectivement transformée (fraction estimée par DRX ci-dessus) et par rapport à la vitesse de chauffage, **la variation d'enthalpie associée à la réaction exothermique $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ a été estimée à 57 J/g**, soit environ 2210 J/mol si l'on admet que la masse molaire de l'alliage GE-MdP est de l'ordre de 38,8 g/mol (calcul à partir de la masse molaire des éléments d'alliage). Cette valeur d'enthalpie est relativement différente de celle annoncée par Schaefer et Janowski pour la transformation $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ mise en évidence dans l'alliage Ti-45Al [SCHJ92]. Ces auteurs rapportent en effet une enthalpie de transformation de l'ordre de 41 J/g, soit environ 1580 J/mol.

Discussion

- **Aspect cinétique du retour à une structure d'équilibre**

Nous avons souligné, lors de la présentation des résultats d'ATD concernant l'alliage sous forme de poudre, la nature irréversible de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$. De toute évidence, le retour de l'alliage à une structure d'équilibre est activé et régi par l'agitation thermique. En déduisant des pics exothermiques enregistrés sur les thermogrammes ATD, l'évolution avec la température de l'avancement de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$, nous pouvons représenter l'évolution avec la température de la fraction volumique de phase α'. Comme nous l'avons souligné précédemment, nous admettons que la phase α' résiduelle après la réaction de retour à l'équilibre subit une mise en ordre en α_2. Grâce aux analyses par diffraction des rayons X, nous avons mis en évidence que la déstabilisation

de la phase α' débute dès les basses températures. Cette déstabilisation sous l'effet de l'échauffement est d'abord lente et progressive, jusqu'à une température seuil qui peut être située aux environs de 600°C, comme nous pouvons le constater sur la Figure A1.11, laquelle présente l'évolution du taux de phase α'/α_2 dans l'alliage, déduite des quantifications par DRX effectuées après recuits et de l'interprétation cinétique des thermogrammes ATD.

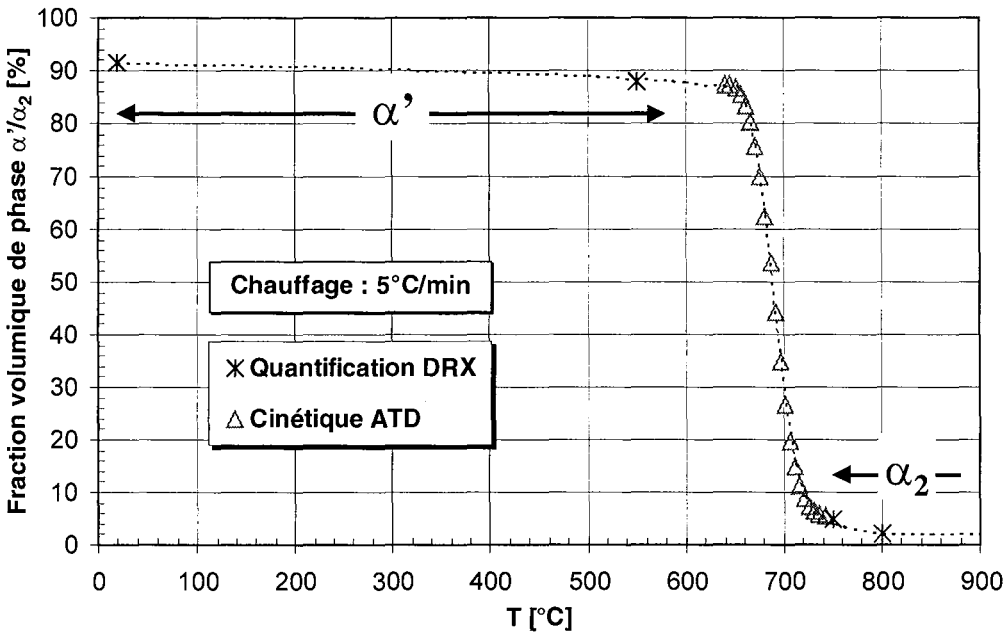


Figure A1.11 : *Cinétique de disparition de la phase α' au profit de la phase α_2 en fonction de la température, déduite des quantifications par DRX effectuées après recuits et de l'interprétation cinétique des pics exothermiques observés par ATD (chauffage 5°C/min).*

- **Prévisions à l'aide de *Thermo-Calc*® : calculs d'équilibres métastables**

Nous avons cherché à évaluer si le retour à l'équilibre de la structure de l'alliage pouvait être prévu à partir des données thermodynamiques accessibles grâce au logiciel *Thermo-Calc*®. Ces calculs thermodynamiques ont été effectués à partir de la base de données optimisée pour les alliages de base TiAl par Saunders et applicable à des systèmes multiconstitués [SAU97]. L'intérêt de ces calculs a été de confronter l'ordre de grandeur de la variation d'enthalpie associée à la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ déterminée expérimentalement, aux données de la littérature compilées dans la base de données en question. En se plaçant à une température de 660°C, température limite de stabilité de la phase α' déterminée expérimentalement, et pour la composition chimique nominale de l'alliage, nous avons pu déterminer à l'aide de *Thermo-Calc*® les valeurs d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie reportées dans le Tableau A1.4. La phase α' est ici assimilée à la phase hexagonale compacte α définie dans la base de données développée par Saunders et maintenue stable artificiellement à la température de 660°C, en suspendant lors du calcul toutes les autres phases définies dans la base de données.

	Phase γ	Phase α métastable
G [J/mol]	-70324	-65496
H [J/mol]	-19059	-9291
S [J/mol.K]	54	60

Tableau A1.4 : *Energie libre, G, enthalpie, H, et entropie, S, des phases γ et α estimées à 660°C à partir des données thermodynamiques de la base de données TiAl-DATA [SAU97].*

En admettant que la transformation observée aux environs de 660°C permet de passer d'un système biphasé ($\alpha'+\gamma$) contenant environ 88 % volumiques de phase α', à un système n'en contenant plus que 5 %, nous déduisons des valeurs reportées dans le Tableau A1.4 une variation d'enthalpies de mélange entre ces deux états thermodynamiques de l'ordre de **8100 J/mol**, soit une valeur environ 3,6 fois plus élevée que la variation d'enthalpie déterminée expérimentalement par DSC, de l'ordre de 2200 J/mol. Plusieurs points peuvent expliquer cette différence. La précision autorisée lors des calculs réalisés à l'aide de *Thermo-Calc*® a peu de chance d'être satisfaisante puisque les calculs en question requièrent l'extrapolation de données thermodynamiques dans des gammes de température pour lesquelles elles n'ont pas été validées lors de la construction de la base de données. Par ailleurs, la différence constatée ici peut également être associée au fait que la transformation se produit de manière anisotherme, et non isotherme comme nous l'avons admis pour effectuer le calcul ci-dessus.

- **Mécanismes de transformation**

Comme nous l'avons souligné précédemment, nous supposons que la fraction de phase α' non transformée en phase γ lors du retour à l'équilibre de la structure de l'alliage, subit une mise en ordre en α_2. Sur les thermogrammes d'ATD et ACD obtenus pour des cinétiques d'échauffement inférieures ou égales à 5°C/min, un pic exothermique de faible amplitude a pu être distingué à la suite du pic principal décrit précédemment, comme nous pouvons le constater sur la Figure A1.12. En pratique, rien ne permet d'affirmer de manière catégorique qu'il s'agit d'événements thermiques représentatifs de modifications structurales subies par le matériau ou bien qu'il s'agit de fluctuations thermiques associées au retour à l'équilibre du système de mesure et auxquels les thermogrammes obtenus peuvent davantage être sensibles du fait des faibles vitesses de chauffage utilisées. Aucun pic exothermique de moindre amplitude n'est observé lors d'analyses effectuées avec des vitesses de chauffage plus élevées.

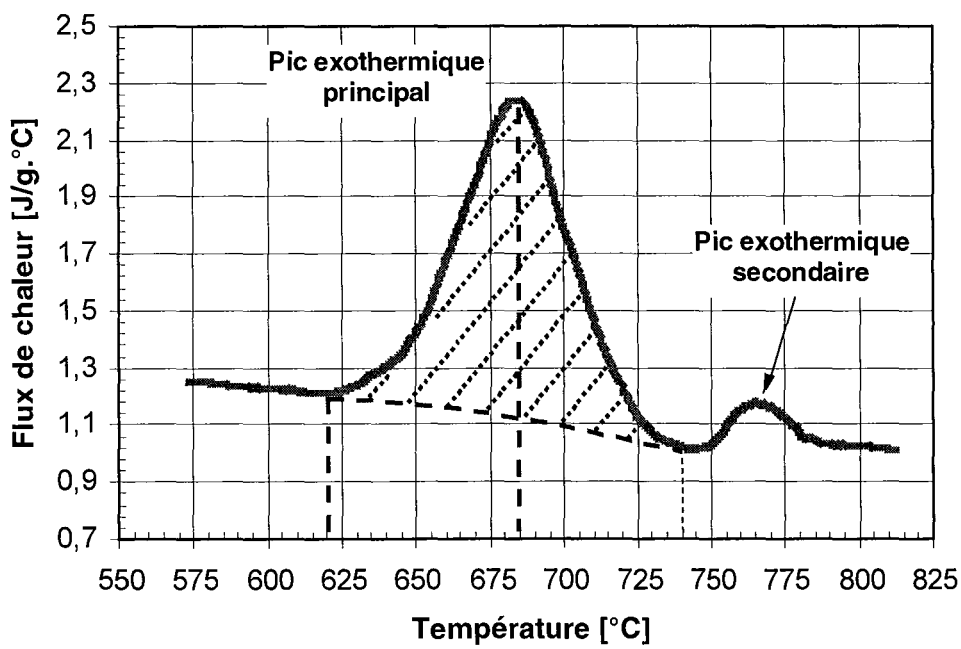


Figure A1.12 : *Thermogramme ACD obtenu lors de l'analyse de l'alliage MdP sous forme de poudre atomisée et mise en évidence d'un pic exothermique secondaire à la suite du pic principal (chauffage : 5°C/min).*

L'hypothèse selon laquelle ce second pic exothermique serait associé à la mise en ordre de la phase α' en α_2, n'a pu être confirmée au cours de nos travaux. Le recours à la microscopie électronique en transmission, particulièrement délicat lorsqu'il s'agit d'étudier ce type de poudre, et à la diffraction électronique lors de chauffages *in situ*, que nous n'avons pu mettre en œuvre au cours de cette étude,

devrait nous permettre d'identifier plus finement les phases produites au cours de cette transformation. Au cours de leurs travaux relatifs à la transition $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2+\gamma$ observée lors de la densification d'alliages de base TiAl, Schaefer et Janowski ont supposé que la transformation se produisait selon des mécanismes similaires à ceux mis en jeu lors de la formation de la structure lamellaire α_2-γ depuis les hautes températures [SCHJ92]. Dans notre cas, nous pouvons imaginer que le passage de la structure α' initiale à une structure α_2-γ d'équilibre se produit de manière analogue à la précipitation de la phase γ à partir de la phase α dans le domaine de stabilité $(\alpha+\gamma)$ de haute température. Nous pouvons notamment nous attendre à ce que les relations d'orientation entre plans denses des deux composés soient respectées.

Approche du rôle de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ lors du compactage

Démarche et procédure expérimentale

L'objet de cette partie de l'étude a été d'appréhender le comportement de l'alliage sous forme de poudre lors d'un chauffage sous charge, avec la volonté de se placer dans des conditions proches des conditions dans lesquelles l'alliage MdP a été effectivement élaboré. L'intérêt des travaux que nous présentons maintenant est d'évaluer l'effet de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ étudiée au cours des paragraphes précédents sur la mise en forme à chaud du matériau.

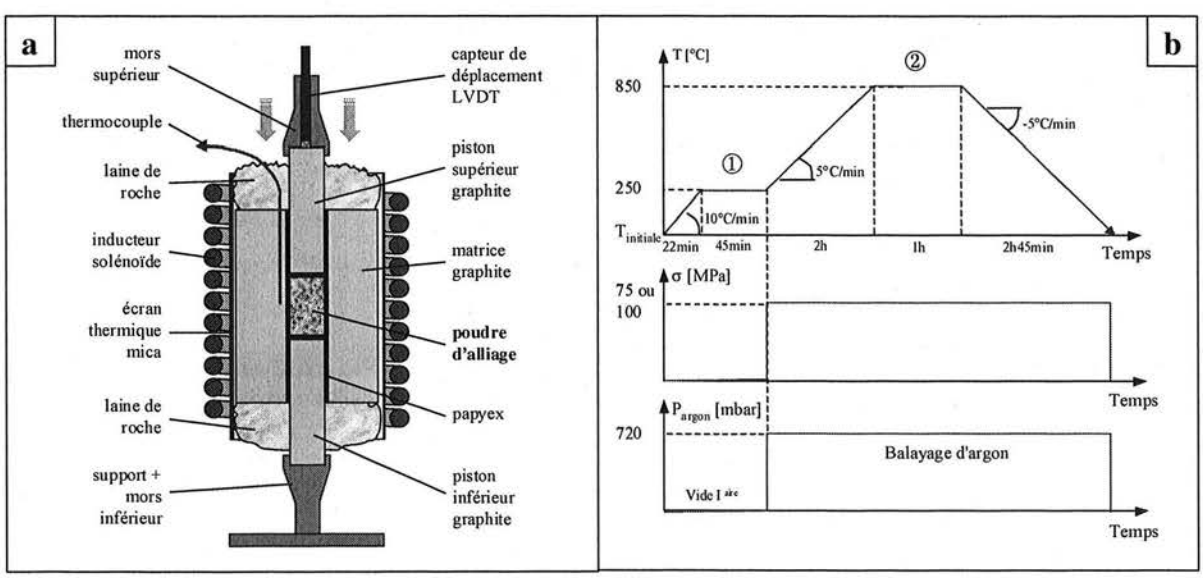


Figure A1.13 : *Essai de compactage – frittage ; (a) Représentation schématique du dispositif expérimental ; (b) Représentation schématique d'un essai de compactage – frittage d'une heure à 850°C sous 75/100 MPa et balayage d'argon (1 : palier de dégazage à 250°C ; 2 : palier de frittage à 850°C).*

Par analogie avec la compression isostatique à chaud utilisée pour la mise en forme de l'alliage MdP, notre démarche a consisté à étudier la densification de l'alliage sous forme de poudre lors d'essais de compactage - frittage, mettant en œuvre une compression uniaxiale à chaud. Le dispositif expérimental utilisé à cet effet est schématisé sur la Figure A1.13.a. Le principe de l'essai est d'obtenir un pion à partir d'une poudre comprimée entre deux pistons opposés dans une matrice. Au cours de nos essais, une matrice en graphite d'un diamètre intérieur de 10 mm et des pistons de diamètre correspondant ont été utilisés. La compression uniaxiale est assurée par une presse hydro-pneumatique de 2500 daN de force maximale et le chauffage de l'ensemble de compactage - frittage est réalisé par un inducteur solénoïde. Un capteur de déplacement permet de suivre le déplacement des pistons en cours d'essai et autorise le suivi de la densification de l'alliage au cours du frittage. Dans l'optique de

caractériser essentiellement l'influence de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ sur la densification de l'alliage, des essais ont été réalisés lors de chauffages sous des charges de 75 et 100 MPa et suivis de maintiens de courte durée à 850°C. La Figure A1.13.b schématise le type d'essais auquel nous avons eu recours lors de nos investigations. Pendant le frittage, le matériau est maintenu sous balayage d'argon.

Résultats des essais de compactage - frittage

- **Produits obtenus**

Lors de chaque essai, la masse volumique initiale de la poudre a été évaluée, après tassement entre les pistons du dispositif de compactage, à partir de la masse et de la hauteur de poudre introduite dans la matrice. Nous avons ainsi estimé que l'alliage étudié sous forme de poudre possédait une masse volumique initiale moyenne de l'ordre de 2,65 g/cm^3. Ceci équivaut à une densité relative, rapport entre la masse volumique apparente de la poudre et la masse volumique de l'alliage massif (environ 4 g/cm^3), de l'ordre de 0,66. Cette valeur est en accord avec les valeurs relevées dans la littérature [CHODMP90, SCHJ92, HABYM99, MOLM00].

La densité relative de la poudre après essai a été évaluée, d'une part, à partir de la masse de poudre initiale et des dimensions des pions obtenus et, d'autre part, par microscopie optique quantitative sur une section transversale polie de chacun des pions élaborés (estimation de la fraction volumique de porosités). Les résultats relatifs aux essais de compactage – frittage d'une heure à 850°C, sous 75 et 100 MPa, sont rassemblés dans le Tableau A1.5.

	75 MPa	100 MPa
Dimensions du pion	0,829	0,860
Microscopie optique	0,763	0,807

Tableau A1.5 : *Densité relative de l'alliage MdP évaluée après compactage – frittage d'une heure à 850°C, sous 75 et 100 MPa, à partir des dimensions de chaque pion produit et par microscopie optique.*

Comme nous pouvons le constater, l'augmentation de la charge appliquée pendant le frittage conduit bien à une amélioration de la densification de la poudre. Au vu des résultats rassemblés dans le Tableau A1.5, nous pouvons noter une différence significative entre les valeurs de densité déterminées à partir des dimensions des pions et celles déterminées par microscopie optique. Il est possible que l'opération de segmentation réalisée lors de l'analyse par microscopie optique ait contribué à surestimer la fraction volumique de porosités, ce qui conduirait à une sous-estimation de la densité relative après essai. En revanche, même en cas d'erreur de mesure, il est peu probable que le volume des pions ait été sous-estimé. En conséquence, il est certainement judicieux d'accorder une plus grande confiance aux valeurs de densité relative déterminées directement à partir des dimensions des pions après essais.

La Figure A1.14 présente les micrographies optiques de l'alliage MdP après compactage – frittage sous 75 et 100 MPa. Comme nous pouvons le constater, une densification notable de l'alliage est accomplie dans les deux cas, mais la quantité de porosités encore présentes reste très importante. Dans le cas du compactage sous 100 MPa, malgré le fait que la densité relative atteinte dépasse 85 %, les grains de poudre soudés entre eux ne forment encore pas un réseau de matière continu et de nombreux interstices interconnectés sont encore visibles.

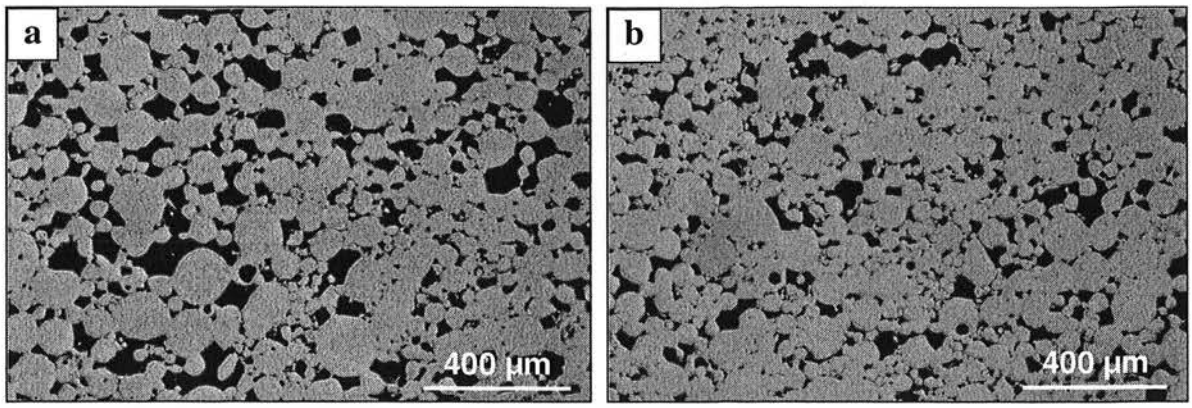


Figure A1.14 : *Micrographies optiques de l'alliage MdP, après mise en forme par compactage – frittage d'une heure à 850°C (a) sous 75 MPa et (b) sous 100 MPa.*

- **Courbes de déplacement / densité relative / déformation**

En cours d'essai, le capteur de déplacement permet de suivre le déplacement des pistons sous l'effet de la charge appliquée et de la densification de la poudre. Le déplacement Δl considéré ici correspond à la différence entre la longueur l mesurée à chaque instant par le capteur et la longueur l_0 mesurée au début de l'essai (valeurs en mm). En considérant les pistons en graphite indéformables, nous pouvons assimiler cette valeur de déplacement à la variation de la hauteur de poudre introduite dans la matrice et ainsi traduire la valeur mesurée en terme de densité relative d_r, suivant la relation :

$$\mathbf{d_r} = \rho/4 = \frac{1000 \times \mathbf{m}}{4 \times (\mathbf{V_0} + \mathbf{S}.\Delta \mathbf{l})}$$

avec ρ la masse volumique de la l'alliage à chaque instant (en g/cm^3), m la masse de poudre introduite dans la matrice (en g), S la section de la matrice utilisée (en mm^2) et V_0 le volume de poudre initial (en mm^3), lequel a permis d'estimer la densité initiale de l'alliage sous forme de poudre. De même, le déplacement mesuré, une fois rapporté à la longueur l_0, peut être traduit en termes de déformation nominale ε_0 du lot de poudre initialement présent dans la matrice. La Figure A1.15 présente les variations du déplacement, de la température et de la charge appliquée au cours d'un essai de compactage sous 100 MPa.

Pour des raisons de commodité, au cours des paragraphes qui vont suivre, nous nous attacherons uniquement à la présentation des résultats concernant les essais conduits sous une charge de 100 MPa, des conclusions similaires ayant été obtenues en ce qui concerne les essais réalisés sous 75 MPa.

La Figure A1.16 présente les variations de la densité relative au cours du même essai de compactage que celui présenté sur la Figure A1.15 (densité relative initiale : 0,684). Nous pouvons observer que lors du chauffage entre 20 et 250°C et suite à la reprise du chauffage après le palier de dégazage à 250°C, la densité apparente de l'alliage décroît de façon monotone. Cette décroissance traduit la dilatation thermique du matériau. Des sauts brusques de la densité, au moment de la mise en charge et de la décharge, sont également constatés. Il est fort probable que ces variations singulières puissent être attribuées à la complaisance de l'ensemble de compactage. La densification semble débuter lors du chauffage aux alentours de 470°C et tend globalement à s'accélérer jusqu'à ce que le palier isotherme à 850°C soit atteint. Une fois ce palier atteint, la courbe de densité adopte un profil parabolique. Dès la fin du palier et pratiquement pendant toute la durée du refroidissement continu, la variation de densité tend vers un régime linéaire. Après décharge, la densité relative atteinte est de l'ordre de 0,841. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs reportées dans le Tableau A1.5. Enfin,

nous pouvons remarquer un épaulement sur la courbe de densité, entre 600 et 700°C, qui traduit une accélération de la densification. Cette variation singulière, qui est particulièrement reproductible d'un essai à l'autre, va à présent faire l'objet de notre discussion.

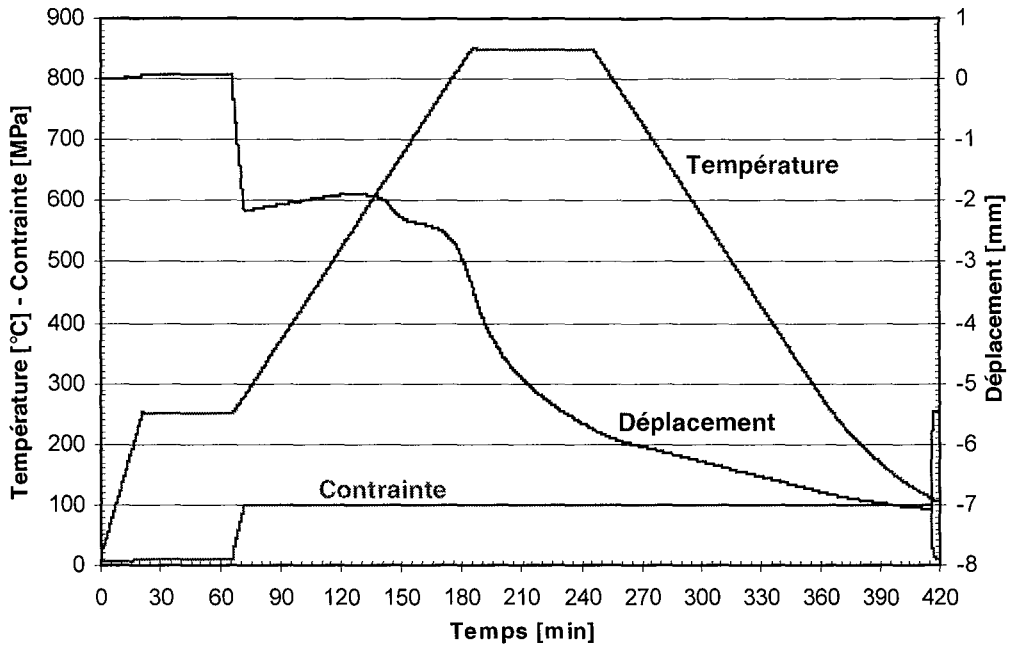


Figure A1.15 : *Variations de la température, de la charge appliquée et du déplacement mesurés au cours d'un essai de compactage – frittage de l'alliage MdP, d'une heure à 850°C sous 100 MPa.*

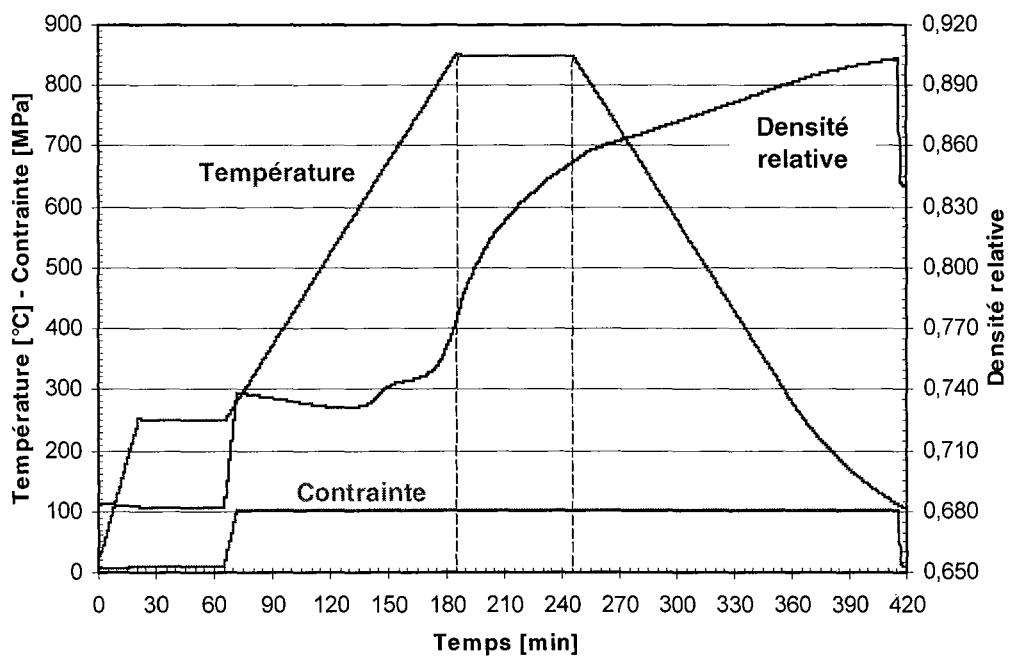


Figure A1.16 : *Variations de la température, de la charge appliquée et de la densité relative mesurées au cours d'un essai de compactage – frittage de l'alliage MdP, d'une heure à 850°C sous 100 MPa.*

Interprétation - Discussion

Nous nous intéressons ici à l'accélération de la densification constatée au cours du chauffage aux environ de 650°C. La Figure A1.17 présente les variations de la densité relative et de la vitesse de densification de l'alliage au cours du chauffage à 5°C/min, entre 300 et 850°C.

- **Intervalle de transformation**

Avant le début du processus de densification, la vitesse de densification apparente est constante et négative en raison de l'expansion thermique du matériau, comme nous l'avons évoqué précédemment. D'après l'allure de la courbe de vitesse de densification, la consolidation de l'alliage semble débuter vers 470°C et le processus de densification compense l'expansion thermique du matériau à partir 550°C. La courbe de variation de la vitesse de densification met clairement en valeur la modification du régime de densification de la poudre entre 590 et 710°C. Dans cet intervalle, la vitesse de densification atteint un extremum aux environs de 650°C et la densité relative de l'alliage augmente de $1{,}3.10^{-2}$, ce qui représente une augmentation de 1,9 % de la densité initiale.

L'intervalle de température au cours duquel nous assistons à une accélération de la densification est à rapprocher de l'intervalle correspondant à la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ décrit précédemment. En l'absence de charge appliquée et lors d'un chauffage à 5°C/min, la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ se produit entre 630 et 740°C, avec un maximum de la cinétique de transformation situé à environ 675°C. Compte tenu de la coïncidence en terme d'intervalle de températures, il est légitime de relier le phénomène observé ci-dessus au changement de structure de l'alliage associé à la transformation décrite précédemment. De ce constat, il apparaît que la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ s'accompagne d'une déformation du lot de poudre initialement introduit dans l'ensemble de compactage-frittage, qui vient s'ajouter à la déformation relative au frittage assisté par la compression uniaxiale.

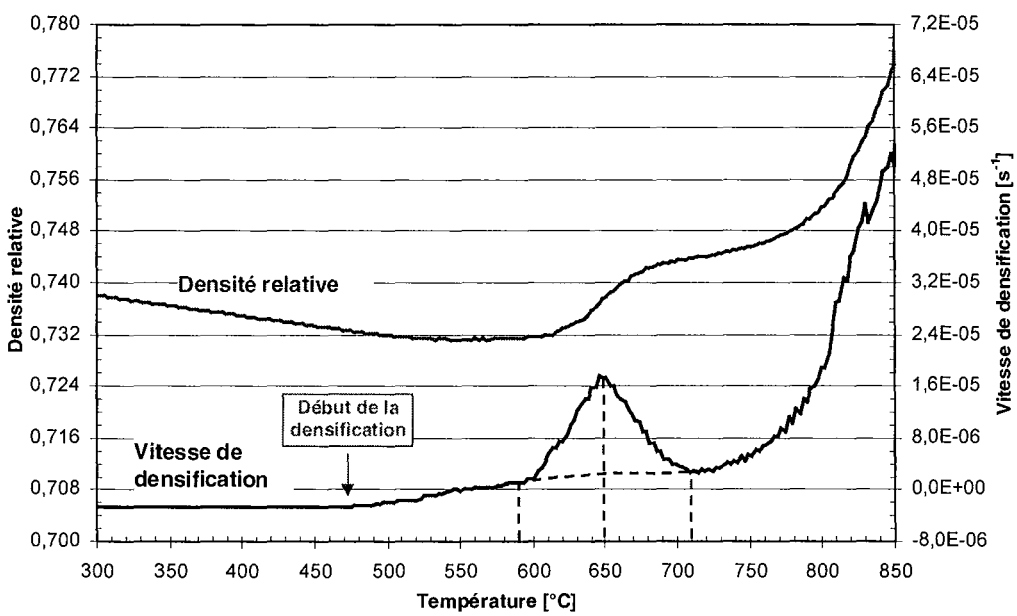


Figure A1.17 : *Variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température au cours du chauffage entre 300 et 850°C lors d'un essai de compactage d'une heure à 850°C sous 100 MPa (vitesse de chauffage : 5°C/min).*

- **Aspect cinétique**

De la comparaison des intervalles de transformation déterminés avec et sans charge appliquée, il apparaît que le retour de l'alliage à une structure α_2-γ d'équilibre se produit à plus basse température lors du compactage. Par analogie avec le modèle de Greenwood-Johnson (1965) concernant la plasticité de transformation, nous pouvons admettre que la déformation induite par la transformation est proportionnelle à la fraction de phase transformée (observations de De Jong-Rathenau, 1961). Nous pouvons donc déduire du "pic" observé sur la courbe de vitesse de densification, l'allure de la cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ anisotherme et en présence d'une charge appliquée de 100 MPa. De

même, en admettant, au même titre que les observations précédentes, qu'au cours de la transformation visible dans ces conditions de chauffage permet de passer d'un système biphasé ($\alpha'+\gamma$) contenant environ 88 % de phase α' à un système en contenant environ 5 %, nous pouvons comparer la courbe illustrant la cinétique de disparition de la phase α' déduite de la courbe de vitesse de densification ci-dessus, à celle présentée sur la Figure A1.11. La Figure A1.18 ci-après illustre ces propos.

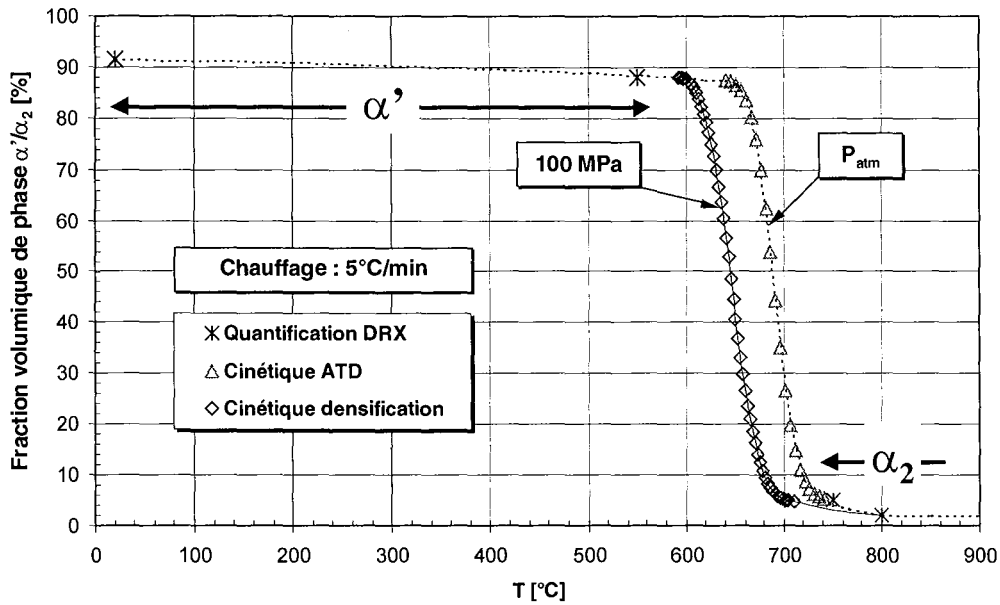


Figure A1.18 : *Comparaison des cinétiques de disparition anisothermes de la phase α, évaluées à partir des quantifications par DRX effectuées après recuits et de l'interprétation cinétique des pics exothermiques observés par ATD et des courbes de densification (chauffage à 5°C/min).*

- **Densification renforcée et plasticité de transformation**

Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour tenter d'expliquer la densification associée à la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$. En considérant que la phase α' et la phase γ possèdent des densités toutes deux proches de 3,9, la densification renforcée qui est observée entre 590 et 710°C ne peut pas être attribuée au passage d'une structure moins dense à une structure plus dense. A priori, le passage à une structure dont la limite élastique est plus faible que celle de la structure initiale pourrait expliquer une densification accrue lors de la transformation. Toutefois, compte tenu du fait que nous ne disposons d'aucune donnée concernant la limite élastique d'alliages monophasés α ou γ, possédant une composition similaire à celle de l'alliage MdP et dans la gamme de températures considérée, il ne nous est pas possible de poursuivre la discussion dans ce sens.

D'après la théorie concernant la plasticité de transformation, il est reconnu que l'application d'une pression hydrostatique ou d'une contrainte externe a une influence significative sur les cinétiques de transformations et les équilibres thermodynamiques. Au vu de la Figure A1.18, il apparaît que l'application de la contrainte de compression se traduit uniquement par un décalage de l'intervalle de température correspondant à la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ et ne modifie pas de manière significative l'allure de la cinétique.

Compte tenu de la distribution granulométrique de la poudre, il est difficile d'évaluer la répartition de la contrainte extérieure au niveau des particules de poudre. Dans les premiers instants de la densification, la contrainte effective au niveau des contacts entre particules est supposée être très élevée compte tenu de la faible dimension des contacts. Au cours du processus de densification, c'est à dire lorsque le nombre et la dimension des contacts entre particules augmentent, la contrainte effective

diminue et tend vers la valeur de la contrainte appliquée extérieurement. D'après la courbe de variation de densité relative présentée sur la Figure A1.17, et si l'on tient compte de la complaisance apparente de l'ensemble de compactage au moment de la mise en charge, il apparaît que, au cours de la transformation, la densité relative effective de la poudre passe de 0,659 à 0,682 environ. D'après l'ouvrage de Thümmler et Oberacker [THUO93], pour une densité relative de cet ordre, la contrainte effective au niveau des contacts entre particules est environ 5 fois plus élevée que la contrainte appliquée, ce qui équivaut à une contrainte d'environ 500 MPa. Cette contrainte est de toute évidence supérieure à la limite élastique de l'alliage et est donc susceptible de générer une plastification importante au niveau des contacts entre particules.

D'après la relation de Clausius-Clapeyron, il est possible d'évaluer l'influence d'une pression ou d'une contrainte hydrostatique sur les températures d'équilibre thermodynamique. Dans la relation suivante :

$$\frac{dT_e}{dP} = \frac{T_e \times \Delta V / V_0}{\Delta H}$$

T_e représente la température de transformation en l'absence de contrainte extérieure, $\Delta V/V_0$ représente la variation de volume relative associée à la transformation, ΔH représente la variation d'enthalpie associée à la transformation, dP représente la variation de pression correspondant à la contrainte appliquée extérieurement et dT_e représente le décalage de la température d'équilibre ou de transformation induit par la contrainte.

Si l'on considère que la masse de poudre reste constante au cours du compactage, la variation relative de densité estimée précédemment peut être assimilée à la variation de volume associée à la transformation, ce qui conduit à une valeur de $\Delta V/V_0$ d'environ 1,9 %. En première approximation, si nous assimilons la contrainte effective qui s'exerce au niveau des contacts entre particules au cours de la compression uniaxiale, à une contrainte hydrostatique, nous pouvons estimer le décalage en terme de température de transformation induit par la contrainte extérieure. Avec les valeurs suivantes :

$$\Delta H = 57 \text{ J/g} = 57 \times 3{,}9.10^6 \text{ J/m}^3,$$

$$T_e = 630°\text{C et}$$

$$dP = 500.10^6 \text{ Pa},$$

l'application de la relation de Clausius-Clapeyron conduit à une valeur du décalage de la température de début de transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$ de l'ordre de **27°C**, ce qui situe cette température lors d'un essai de compactage sous une charge de 100 MPa aux environs de 600°C. Cette estimation est en bon accord avec la température de début de transformation déduite de l'enregistrement de la variation de densité relative de l'alliage en cours d'essai de compactage-frittage.

Au stade actuel de nos investigations, aucun élément ne nous permet véritablement de préciser les mécanismes de la transformation conduisant à la plastification observée. Il est probable que, lors de la formation de la phase γ à partir de la phase α', l'application de la contrainte de compression conduise à l'activation du déplacement de dislocations, permettant, d'une part, de modifier la séquence d'empilement de la structure hexagonale compacte de la phase α' en faveur de la structure γ et, d'autre part, favorisant la déformation dans les zones de contact entre particules de poudre.

Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que lors de la mise en forme de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb MdP sous forme de poudre brute d'atomisation, par compression uniaxiale à chaud, celui-ci subissait une densification renforcée lorsqu'il passe d'un état initial métastable de structure majoritairement α' à une structure d'équilibre formée essentiellement de phase γ. Nous avons pu vérifier que cette transformation se produit au cours de la montée jusqu'à la température de traitement, à la fois en présence et en absence de charge extérieure, et que la densification observée est le résultat d'une plastification induite par la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha_2+\gamma$. Nous pouvons imaginer que des processus similaires sont mis en jeu lors de la mise en forme par compactage isostatique à chaud. Ceci sous-entend donc que le retour de la structure de la poudre initiale à une structure d'équilibre, a un effet bénéfique sur la consolidation du matériau. D'un point de vue pratique, cet effet de plasticité de transformation constitue un moyen de garantir une cohésion accrue des produits réalisés à base d'alliage MdP consolidé et nous incite à dire qu'il est préférable d'éviter tout recuit de l'alliage sous forme de poudre avant la mise en forme par CIC et d'appliquer la pression hydrostatique dès le début du chauffage.

Références bibliographiques

[BRO88] M.E. BROWN, Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications, Ed. Chapmann et Hall, New York, **1988**

[CAIE96-I] X.Z. CAI, D. EYLON, Titanium'95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 455-461, **1996**

[CAIE96-II] X.Z. CAI, D. EYLON, Titanium'95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium, The Institute of Materials, Londres, 467-472, **1996**

[CHODMP90] B.W. CHOI, Y.G. DENG, C. McCULLOUGH, B. PADEN, R. MEHRABIAN, Acta Metallurgica et Materialia, **38**, n°11, 2225-2243, **1990**

[CHOMDM90] B.W. CHOI, J. MARSHALL, Y.G. DENG, C. McCULLOUGH, B. PADEN, R. MEHRABIAN, Acta Metallurgica et Materialia, **38**, n°11, 2245-2252, **1990**

[FUCH92] G.E. FUCHS, S.Z. HAYDEN, Materials Science and Engineering A, **A152**, 277-282, **1992**

[GOUSL96] P.I. GOUMA, N. SAUNDERS, M.H. LORETTO, Materials Science and Technology, **12**, n°10, 823-829, **1996**

[HABYM00] U. HABEL, C.F. YOLTON, J.H. MOLL, Gamma Titanium Aluminides 1999, Ed. Y-W. Kim, D.M. Dimiduk et M.H. Loretto, TMS, Warrendale, 301-308, **1999**

[HAI95] P.J. HAINES, Thermal Methods of Analysis – Principles, Applications and Problems, Ed. Blackie Academic & Professional, Londres, **1995**

[MCCVLM90] C. McCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN, Science and Engineering, **A214**, 83-101, **1990**

[MCQ94] P.A. McQUAY, Materials Science and Engineering A, **A185**, 55-63, **1994**

[MOLM00] J.H. MOLL, B.J. McTIERNAN, Metal Powder Report, **55**, n°1, 18-22, **2000**

[ROLB72] A-P. ROLLET, R. BOUAZIZ, L'analyse thermique, Tome 1 – Les changements de phase, Ed. Gauthier-Villars, **1972**

[SAU97] N. SAUNDERS, TiAl-DATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Thermotech Ltd., Surrey, **1997**

[SCHJ92] R.J. SCHAEFER, G.M. JANOWSKI, Acta Metallurgica et Materialia, **40**, n°7, 1645-1651, **1992**

[SHISC88] D.S. SHIH, G.K. SCARR, J.C. CHESNUTT, High Temperature Ordered Intemetallic Alloys III, Ed. C.T. Liu, A.I. Taub, N.S. Stoloff et C.C. Koch, MRS, 167-172, **1988**

[SPE94] R.F. SPEYER, Thermal Analysis of Materials, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, **1994**

[THUO93] F. THÜMMLER, R. OBERACKER, An Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, Londres, **1993**

[ZHABW92] L. ZHAO, J.BEDDOES, W. WALLACE, High Temperature Ordered Intemetallic Alloys V, Ed. I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger et M.H. Yoo, MRS, 921-926, **1992**

Annexe II : Modélisation de la microségrégation

La modélisation de la microségrégation passe par l'écriture de l'équation de conservation du soluté considéré, sur un système en cours de solidification unidirectionnelle (élément de volume au niveau de l'interface solide/liquide d'un bras de dendrite). L'interface en cours de solidification se trouve à chaque instant à l'équilibre thermodynamique. Pour simplifier l'écriture du bilan de matière, on considère uniquement un système à une dimension et de longueur L, pour lequel le transport solutal dans le liquide est infiniment rapide (homogénéité chimique parfaite). Ceci se traduit par un rapport

$$L \Big/ \sqrt{D_L^i . t_f}$$

très inférieur à l'unité. Dans l'expression ci-dessus, t_f représente le temps total de solidification et D_L^i le coefficient de diffusion de l'élément i dans le liquide. Dans le cas du mode de solidification dendritique, cela suppose une diffusion suffisamment rapide dans les espaces interdendritiques, la longueur caractéristique du système à considérer ici étant le demi-espacement entre bras dendritiques secondaires, $\lambda_2/2$. Dans tous les cas, nous considérons que $C_L^{i*}=C_L^i$.

Le bilan de matière à l'interface solide/liquide s'écrit différemment suivant que la diffusion chimique dans le solide est prise en compte ou pas. Par ailleurs, il est important de noter que les différents modèles présentés ci-après ont été développés en considérant généralement des systèmes multiconstitués fortement dilués. L'application de ces modèles à des alliages multiconstitués de base intermétallique ne se fait pas forcément de manière naturelle et sans émettre d'hypothèses supplémentaires. Enfin, de manière à s'affranchir des effets d'ordre convectif, le solide et le liquide sont supposés posséder la même masse volumique.

Modèle du bras de levier

Le cas le plus simple pour lequel le bilan de matière sur le soluté peut être explicité est celui d'une solidification dans des conditions d'équilibre, pour lesquelles notamment les gradients de concentration dans le solide et dans le liquide sont nuls (diffusion parfaite, solide et liquide homogènes). Cela signifie que la largeur de la couche limite diffusionnelle, qui vaut $\delta_c=2D/v$, avec v la vitesse à laquelle l'interface solide/liquide progresse dans le système considéré et D le coefficient de diffusion du soluté i dans le solide ou dans le liquide, est plus importante que la longueur L du système en cours de solidification. En d'autres termes, si la vitesse v est constante et égale à L/t_f, cela implique que L doit être inférieure à la longueur caractéristique de diffusion, soit :

$$L << \sqrt{D.t_f}$$

Dans ces conditions, l'équation de conservation du soluté i s'écrit, au niveau de l'interface solide/liquide et à chaque instant (cf. profil de concentration représenté sur la Figure A2.1) :

$$f_S . C_S^i + (1 - f_S) . C_L^i = C_0^i$$

soit pour k_i constant,

$$C_S^i = \frac{k_i . C_0^i}{1 - f_S (1 - k_i)}$$

Notons que, du fait de coefficients de diffusion à l'état solide élevés, la redistribution de solutés de type interstitiel est généralement fidèlement représentée par ce modèle dit du "bras de levier". Dans le cas d'éléments de soluté de type substitutionnel, la diffusion limitée à l'état solide nécessite de nouvelles hypothèses et conduit à l'établissement de profils de concentration différents.

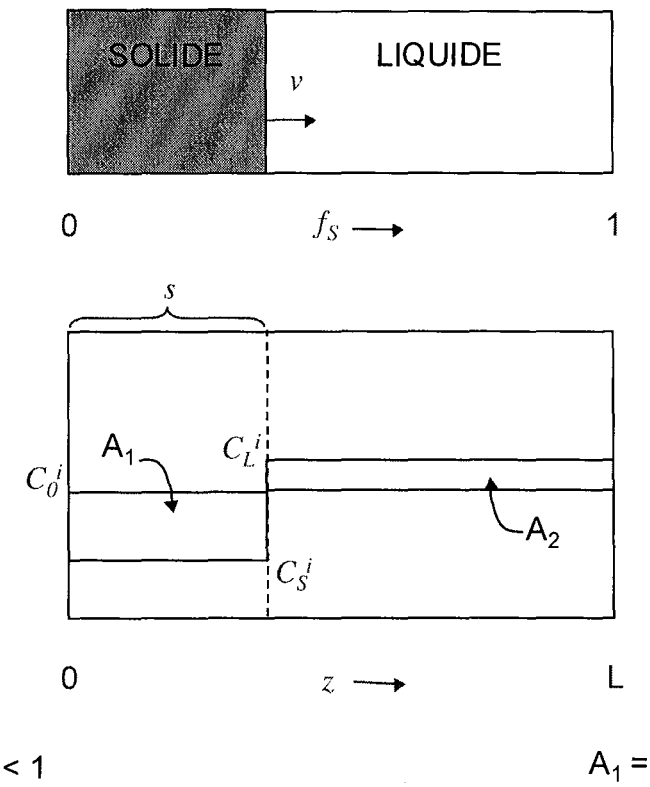


Figure A2.1 : *Profil de concentration en cours de solidification dans les conditions d'équilibre (diffusion parfaite dans le solide et dans le liquide) – Modèle du bras de levier.*

Modèle de Gulliver-Scheil

Par opposition au modèle du bras de levier, le modèle de Gulliver-Scheil [KURF98] suppose l'absence totale de diffusion à l'état solide (D_S^i=0). Le profil de concentration s'établissant dans le système en cours de solidification dans le cas particulier où k_i<1 prend alors l'allure représentée schématiquement sur la Figure A2.2. Dans ces conditions, l'équation de conservation du soluté i s'écrit, au niveau de l'interface solide/liquide et à chaque instant :

$$\left(C_L^i - C_S^{i*}\right).df_S = (1 - f_S).dC_L^i$$

soit pour k_i constant,

$$(1 - k_i).\frac{df_S}{1 - f_S} = \frac{dC_S^{i*}}{C_S^{i*}}$$

Par intégration, on obtient alors :

$$C_S^{i*} = \frac{k_i.C_0^i}{(1 - f_S)^{1-k_i}}$$

Dans ce cas, il est intéressant de noter que le profil d'évolution de la composition chimique du solide déposé au cours de la solidification (courbes $C_S^{i*}=g(f_S)$) correspond au profil de concentration expérimental effectivement mesuré après solidification du matériau considéré (courbe de distribution cumulée).

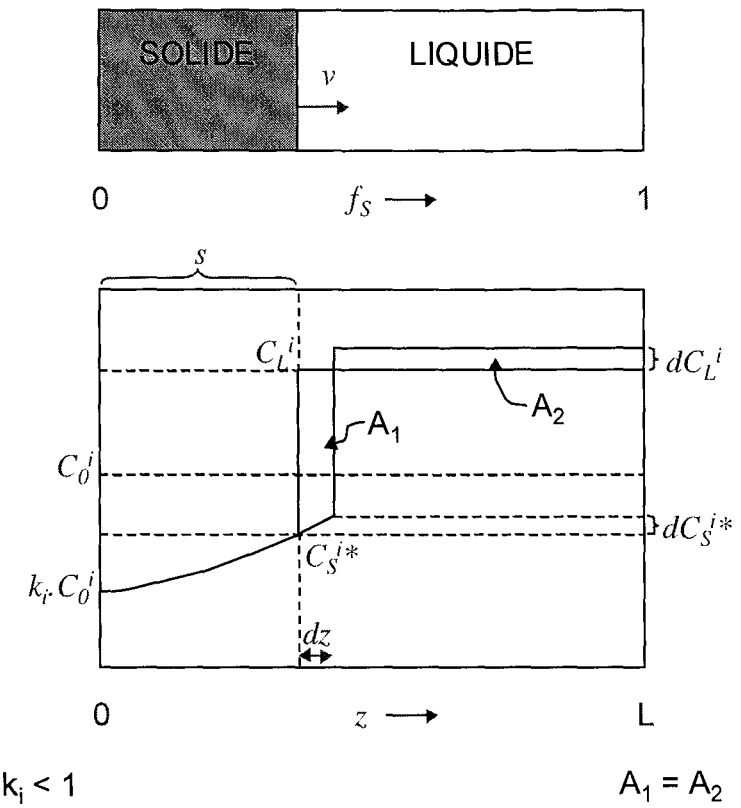


Figure A2.2 : *Profil de concentration en cours de solidification dans le cas d'une diffusion parfaite dans le liquide et en absence de diffusion dans le solide – Modèle de Gulliver-Scheil.*

Modèles de Brody-Flemings et Clyne-Kurz

La diffusion à l'état solide, aussi faible soit-elle, étant toujours possible, il est intéressant de remarquer que les lois d'évolution $C_S^{i*}=f(f_S)$ correspondant aux modèles du bras de levier et de Gulliver-Scheil constituent les lois extrêmes entre lesquelles la loi d'évolution réelle, qui peut rendre compte d'une diffusion à l'état solide plus ou moins importante, doit être comprise. De plus, les deux précédents modèles ne rendent pas compte de la géométrie des structures de solidification.

Afin de tenir compte de la diffusion à l'état solide, Brody et Flemings [BROF66] ont proposé un bilan de matière modifié en considérant le profil de concentration schématisé sur la Figure A2.3. La totalité de la masse de soluté redistribué de part et d'autre de l'interface solide/liquide est représentée par les surfaces A_1, A_2 et A_3, avec A_3 la surface tenant compte de la couche limite diffusionnelle équivalente dans le solide. Dans ce modèle, on considère que le transport du soluté au sein de la phase solide s'effectue par diffusion en volume. Dans ce cas, la largeur de la couche limite diffusionnelle dans le solide, δ_S^i, qui rend compte de la rétrodiffusion du soluté i, peut prendre une valeur allant de zéro à l'infini suivant la valeur du coefficient de diffusion dans le solide, D_S^i. La force motrice de cette rétrodiffusion réside dans la différence de concentration existant entre le premier solide déposé, de composition initiale $k_i.C_0^i$, et le solide déposé à l'instant t, de composition C_S^{i*}. L'amplitude de la rétrodiffusion dépend du coefficient adimensionnel α^i qui décrit le rapport entre δ_S^i et la taille du système considéré, L au carré (nombre de Fourier).

$$\alpha^i = \frac{\delta_S^{i2}}{L^2} = \frac{D_S^i.t_f}{L^2}$$

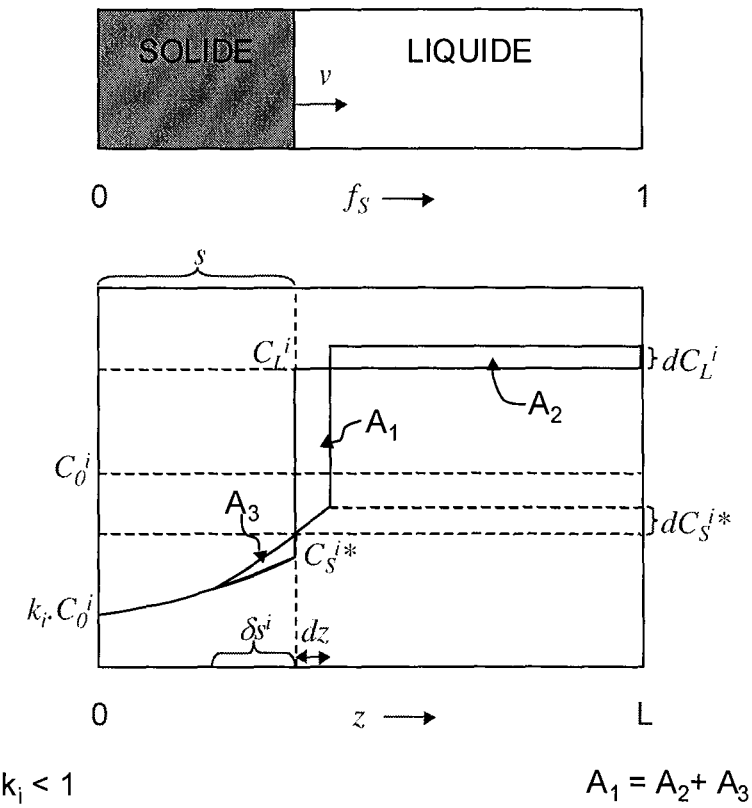


Figure A2.3 : *Profil de concentration en cours de solidification dans le cas d'une diffusion parfaite dans le liquide et en présence de rétrodiffusion dans le solide – Modèle de Brody-Flemings.*

L'équation de conservation du soluté i s'écrit à partir du bilan de matière $A_1=A_2+A_3$, au niveau de l'interface solide/liquide et à chaque instant :

$$\left(C_L^i - C_S^{i*}\right).df_S = (L-s).dC_L^i + \frac{\delta_S^i}{2}.dC_S^{i*}$$

Considérant la position relative de l'interface telle que $f_S=s/L$, $df_S=ds/L$ et $\delta_S^i=2D_S^i/v=2D_S^i.dt/ds$ et en supposant que l'interface progresse suivant une fonction parabolique du temps, $s/L=f_S=(t/t_f)^{1/2}$ et $dt/ds=2s.t_f/L_2$, on obtient, pour k_i constant :

$$(1-k_i).\frac{df_S}{1-f_S.(1-2\alpha^i.k_i)} = \frac{dC_S^{i*}}{C_S^{i*}}$$

ce qui, par intégration, donne finalement :

$$C_S^{i*} = \frac{k_i.C_0^i}{\left[1-f_S.(1-2\alpha^i.k_i)\right]^{\frac{1-k_i}{1-2\alpha^i.k_i}}}$$

Il est intéressant de noter que l'expression ci-dessus permet de retrouver les deux cas extrêmes, à savoir :

- pour $\alpha^i=1/2$, le modèle du bras de levier (solidification dans les conditions d'équilibre) ;

- pour α^i=0 (D_S^i=0), le modèle de Gulliver-Scheil (absence de diffusion à l'état solide).

Toutefois, le cas où α^i=1/2 ne correspond pas tout à fait aux caractéristiques physiques de la solidification dans des conditions d'équilibre. Dans ces conditions en effet, le coefficient D_S^i tend vers l'infini et donc α^i aussi, ce qui conduit à une surestimation de la rétrodiffusion et à la non conservation du soluté i puisque $\delta_S^i > s$. Clyne et Kurz [CLYK81] ont alors proposé une version amélioré du modèle de Brody-Flemings, dans laquelle le coefficient α^i est remplacé par $\alpha^{i'}$ tel que :

$$\alpha^{i'} = \alpha^i\left[1-\exp\left(-1/\alpha^i\right)\right]-\frac{1}{2}\exp\left(-1/2\alpha^i\right)$$

La Figure A2.4 décrit la relation entre $\alpha^{i'}$ et α^i ce qui permet de constater que :

- pour $\alpha^i \rightarrow \infty$, $\alpha^{i'}$=1/2 et on retrouve le modèle du bras de levier correspondant à une solidification dans les conditions d'équilibre ;

- pour $\alpha^i \rightarrow 0$ ($D_S^i \rightarrow 0$), $\alpha^{i'} \rightarrow \alpha^i \rightarrow 0$ et on retrouve le modèle de Gulliver-Scheil correspondant à l'absence de diffusion à l'état solide.

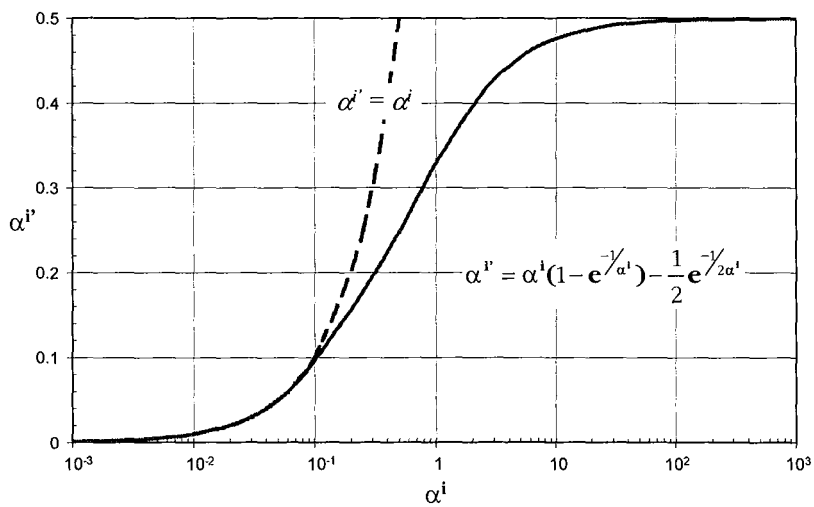


Figure A2.4 : *Relation entre $\alpha^{i'}$ et α^i – Modèle de Clyne-Kurz.*

Le modèle proposé par Clyne et Kurz reste donc encadré par les cas extrêmes comme décrit précédemment. Enfin, notons que dans le cas d'une diffusion suffisamment limitée dans le solide, le profil d'évolution de la composition du solide déposé au cours de la solidification peut être assimilé au profil de concentration mesuré expérimentalement dans le matériau considéré (cas proche du modèle de microségrégation de Gulliver-Scheil).

Références bibliographiques

[BROF66] H.D. BRODY, M.C. FLEMINGS, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **236**, 615-623, **1966**

[CLYK81] T.W. CLYNE, W. KURZ, Metallurgical Transactions A, **12A**, 965-971, **1981**

[KURF98] W. KURZ, D.J. FISHER, Fundamentals of Solidification, 4th Revised Edition, Trans Tech Publications, Zürich, 85, **1998**

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Shigehisa NAKA, Directeur, ONERA, Châtillon

Monsieur Jacques LACAZE, Directeur de Recherche, CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CHARPENTIER Matthias

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

" Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, contribution au développement des alliages intermétalliques de base γ-TiAl "

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science et Ingénierie des Matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 2 septembre 2003
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

RESUME

Ce travail s'inscrit dans le cadre du Contrat de Programme de Recherche "Intermétalliques de base Titane", qui vise à développer les alliages de base TiAl en vue d'applications structurales dans les moteurs d'avions. Ses objectifs sont de préciser la mise en place des ségrégations chimiques au cours de la solidification et d'étudier l'influence des traitements thermiques sur les caractéristiques microstructurales de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb élaboré par fonderie et par métallurgie des poudres.

Dans un premier temps, nous présentons l'étude des hétérogénéités chimiques dans des produits coulés dans des conditions industrielles et dans des échantillons élaborés par Trempe en cours de Solidification Dirigée (TSD). La phase hexagonale α est exclusivement sélectionnée comme phase primaire de solidification de l'alliage étudié. Les analyses chimiques réalisées sur les différents produits solidifiés permettent de quantifier l'amplitude de la microségrégation en relation avec le processus de solidification : Al et Cr sont ségrégés dans les zones de fin de solidification, contrairement à Ti et Nb, qui enrichissent préférentiellement la phase solide. Au cours du processus de solidification dirigée, la rétrodiffusion des éléments Ti, Al et Nb dans la phase solide est significative. Cr étant l'élément d'alliage sujet aux plus fortes dispersions, nous mettons en évidence que sa présence en excès tend à favoriser la stabilisation de la phase B2, plutôt qu'à augmenter la fraction volumique de phase α_2. Notre étude infirme donc l'hypothèse selon laquelle la présence de la phase B2 résulterait exclusivement d'une solidification primaire en phase β. Elle conduit également à recommander de considérer l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb comme un matériau dans lequel trois phases peuvent coexister à l'état solide.

Dans un second temps, nous présentons l'étude des équilibres entre phases à haute température avant d'étudier les relations entre traitements thermiques et microstructures à l'état solide. Les limites de solubilité en Ti, Al, Cr et Nb des phases α et γ sont précisées et confrontées aux prévisions faites à l'aide de *Thermo-Calc*®. L'effet de la vitesse de refroidissement sur la transformation $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma$ et sur les caractéristiques de la microstructure lamellaire α_2-γ est ensuite étudié. L'augmentation de la vitesse de refroidissement diminue fortement la température de formation des lamelles γ, ce que nous présentons sous la forme d'un diagramme TRC. La précipitation de la phase γ sous forme de lamelles à l'intérieur des grains α est pratiquement indépendante de la température de traitement, et donc de la composition chimique et de la taille des grains α. L'accroissement de la vitesse de refroidissement augmente la quantité de phase α_2, réduit l'épaisseur et l'espacement des lamelles α_2. Dans le cas de traitements effectués dans le domaine α suivis de refroidissements lents, des grains lamellaires significativement plus grossiers que la taille des grains α initiaux peuvent être obtenus. Nous proposons que ce grossissement résulte de la croissance de certaines colonies lamellaires à l'intérieur de plusieurs grains α adjacents, sans relation de cohérence dans les grains voisins de celui dans lequel elles ont germé. Enfin, nous mettons en évidence que l'augmentation de la vitesse de refroidissement accroît significativement la dureté de l'alliage, en rapport avec la diminution de l'espacement interlamellaire et de la modification des proportions entre phases.

Mots-clés : aluminiures de titane, alliages intermétalliques, microstructures, solidification, microségrégation, transformations de phases, traitements thermiques.

ABSTRACT

The present study was performed in the framework of the "Titanium based Intermetallics" Research Program, which aims at developing TiAl-based alloys for structural applications in aircraft engines. Its main objectives consist in clarifying the build-up of chemical microsegregation during the solidification and in investigating the influence of heat treatment on the microstructure of the Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy, processed from the ingot and from the powder metallurgy routes.

In a first part, chemical heterogeneities are investigated within industrially investment cast products and within as-quenched directionally solidified (QDS) samples. The hcp-α phase is exclusively selected during the solidification of the investigated alloy. The magnitude of microsegregation is quantified from the results of chemical microanalysis, in relation to the solidification process : Al and Cr are preferentially segregated in interdendritic areas, while Ti and Nb are retained in the solid phase. The back-diffusion of Ti, Al and Nb is possible during the directional solidification process. The excess Cr, which is strongly subject to microsegregation, favours the formation of the B2-phase, instead of increasing the α_2 phase volume fraction. This work thus invalidates the assumption that the B2-phase results exclusively from some residual grains of primary solidified β-phase, but recommends to consider that, in the solid state, three phases can coexist within the Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy.

In a second part, high temperature phase equilibria are investigated before determining the relationships between heat treatments and solid state microstructures. The solubility of Ti, Al, Cr and Nb in the α and γ phases are clarified and compared with *Thermo-Calc*® calculations. During solid state heat treatments, the cooling rate controls considerably the beginning of the $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma$ transformation - as illustrated by the proposed CCT diagram - as well as the development of the α_2-γ lamellar microstructure. The nucleation of the γ lamellae appears almost independent of the holding temperature as well as of the composition and size of the initial α grains. The faster the cooling rate, the larger the α_2-phase volume fraction and the thinner the α_2 lamellae and interlamellar spacing. In the case of α super transus heat treatments followed by slow cooling, it is shown that lamellar grains, significantly coarser than primary single α grains, can be obtained. This could be explained considering the possible incoherent growth of lamellar colonies within the closest α grains. Finally, this work evidences that the increase of the cooling rate significantly increases the hardness of the investigated alloy, in relation to the reduction of the interlamellar spacing as well as the change of the phase proportions.

Keywords : titanium aluminides, intermetallic alloys, microstructures, solidification, microsegregation, phase transformations, heat treatments.