

Contribution à l'étude de la solidification et à la description thermodynamique des équilibres de phases du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr

Vincent Rigaud

▶ **To cite this version:**

Vincent Rigaud. Contribution à l'étude de la solidification et à la description thermodynamique des équilibres de phases du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL033N . tel-01748889

HAL Id: tel-01748889
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748889

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

THESE DE DOCTORAT
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy (ENSMN)
Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux (EMMA)
Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M)

Présentée par

Vincent RIGAUD

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SOLIDIFICATION ET A LA DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES DE PHASES DU SYSTEME QUATERNAIRE FE-AL-TI-ZR

Soutenue publiquement le 2 juillet 2009

Devant la commission d'examen composée de :

Président :	F. HODAJ	Professeur, INPG
Rapporteurs :	J. LACAZE	Directeur de recherche CNRS, INPT
	J.C. VIALA	Directeur de recherche CNRS, Université Lyon 1
Examinateurs :	B. SUNDMAN	Professeur, KTH Stockholm
	F. STEIN	Senior Scientist, MPIE Düsseldorf
	G. LESOULT	Professeur, INPL – Directeur de thèse
	D. DALOZ	Maître de Conférence, INPL – Co-directeur de thèse

A ma femme Sandra et mon fils Gaëtan,

vous êtes ma raison de vivre.

A ma mère Mireille, mon frère Camille et ma sœur Cécile,

pour votre soutien depuis toujours.

Ces travail a été réalisé au sein de l'équipe Solidification du Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'école des Mines de Nancy dans le cadre d'une bourse MENRT.

Je remercie Monsieur Pierre ARCHAMBAULT pour l'accueil chaleureux qu'il m'a fait dans son laboratoire.

Je tiens tout particulièrement à remercier Messieurs Gérard LESOULT et Dominique DALOZ pour m'avoir appris à prendre du recul sur mes travaux, pour leurs conseils toujours judicieux, leur soutien indéfectible et leurs encouragements au cours de ces années passées ensemble et qui en ont fait un moment particulièrement agréable et profitable. Merci également pour les opportunités d'ouverture qui m'ont été offertes au cours de ces travaux, au travers des conférences et des déplacements en nombre conséquents.

Monsieur Fiqiri HODAJ a accepté de présider le jury de cette thèse. Je l'en remercie grandement.

Merci à Monsieur Jean-Claude VIALA pour avoir pris le temps d'examiner avec attention l'intégralité de ce manuscrit.

Mes remerciement les plus sincères à Monsieur Jacques LACAZE pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, pour les nombreuses discussions que l'on a pu avoir ensemble et son regard critique sur mes travaux au cours de ces trois années et ce manuscrit. Un grand merci de m'avoir proposé de venir travailler sur ThermoCalc à l'ENSIACET avec Bo SUNDMAN.

Merci à Frank STEIN pour les discussions que l'on a pu avoir au cours des conférences sur les alliages Fe-Al et pour son intérêt pour ce travail. Danke schön !

Merci à Bo SUNDMAN pour m'avoir ouvert les portes et guidé dans le monde complexe de la description thermodynamique des systèmes multi-constitués. Tack så mycket !

Merci au CIES de Lorraine, à Madame Marie-Odile SELME et Monsieur Gérard LESOULT pour m'avoir permis de découvrir les joies de l'enseignement au sein de l'école des Mines de Nancy.

Merci à tous mes camarades, assistants de TD, pour leurs conseils et leur aide.

Je remercie également l'ensemble des membres des laboratoires de l'école des Mines de Nancy qui ont contribué à ce travail. En particulier, je tiens à remercier Messieurs David BONINA (Monsieur B) pour son aide précieuse en microscopie électronique et en analyse d'image et Robert VERNET pour m'avoir aidé à remonter et démonter tous les fours du laboratoire.

Merci à Monsieur Bernard DUSSOUBS pour les dépannages informatiques, les préparations de TD, les corrections d'examens de physique statistique et ses commentaires toujours juste.

Merci à Monsieur Claude BOURGRAFF pour son aide pour les expériences de trempe en cours de solidification dirigée.

Merci à Madame Marie-Cécile DE WEERD pour son aide en diffraction des rayons X et pour m'avoir appris à faire de « belles pailles » à la sole froide.

Un grand merci à Messieurs Jean-Pierre HOUIN et Julien ZOLLINGER pour leur aide à maîtriser la microsonde de Castaing et leurs nombreux dépannages. Merci également à Julien pour son amitié au cours de ces trois années et avoir été prêt à braver les sombres forêts autrichiennes en pleine nuit…

Merci à Monsieur Benoît APPOLLAIRE pour m'avoir orienté vers mon futur sujet de thèse.

Merci à l'ensemble des thésards que j'ai pu rencontrer au laboratoire et au cours de mon expérience du CIES pour ces trois années. Je tiens à remercier plus particulièrement l'ensemble des personnes qui ont partagé mon bureau : Shuyan, Thomas et Rafik (également appelé cousin) pour m'avoir supporté durant ces trois années.

J'aurai une pensée particulière pour Alexandre VIARDIN, mon frère d'arme depuis le DEA. Ca y est mon vieux, on y est arrivé ! Et merci pour ton amitié.

Un grand merci à l'ensemble des secrétaires du LSG2M pour leur aide (toujours avec le sourire) et leur soutien et plus particulièrement à Mme Géraldine GEORGES que j'ai sollicité à de nombreuses reprises et qui m'a permis d'effectuer cette thèse dans les meilleures conditions.

Merci à l'ensemble du CRITT et en particulier à Monsieur Cédric « Friandise » FRIAND pour l'ambiance au sous-sol et pour leurs conseils en terme de préparation métallographique.

Merci à Madame Dominique POQUILLON de m'avoir accueilli dans l'équipe MEMO du CIRIMAT.

Merci également à l'ensemble des thésards et du personnel de l'ENSIACET pour les deux semaines que j'ai passé en leur compagnie à Toulouse.

Enfin, une pensée très forte pour l'ensemble de ma famille (mosellane et arlésienne).

Table des Matières

Table des Matières I

Chapitre 0 : Introduction 1

Chapitre 1 : Etude bibliographique de la solidification des aluminiures de fer 7

1. Elaboration d'alliage par la voie fonderie 9

1.1. Principe 9

1.2. Démarche d'optimisation des paramètres de solidification d'alliages multi-constitués élaborés par la voie fonderie 10

A. Paramètres de solidification 10

B. Carte de coulabilité 10

2. Etat de l'art concernant la solidification des alliages Fe-Al-X élaborés par la voie fonderie 13

2.1. Alliages binaires Fe-Al 13

A. Etude des microstructures de solidification 15

B. Etude de la structure de solidification 15

2.2. Coin riche en fer des alliages ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti 17

A. Généralités 17

B. Etude des microstructures brutes de solidification dans le système Fe-Al-Zr 18

C. Structure de grain et microstructures brutes de solidification dans le système ternaire Fe-Al-Ti 20

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 23

1. Techniques d'élaboration et de traitements thermiques 25

1.1. Elaboration des alliages 25

A. Principe de la fusion en semi-lévitation électromagnétique en creuset froid 25

B. Dispositif d'élaboration d'échantillons de Trempe en cours de Solidification Dirigée (T.S.D.) 26

1.2. Traitements thermiques 27

A. Installation de traitement thermique du LSG2M 27

B. Nature des traitements effectués 27

2. Techniques de caractérisation 28

2.1. L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) 28

A. Principe de l'analyse thermique différentielle 28

B. Les conditions d'essais 29

C. Analyse des pics 30

2.2. Essais de trempe en cours de solidification dirigée (T.S.D.) 32

A. Principe des essais de TSD 32

B. Protocole expérimental 32

C. Procédure d'analyse des résultats 33

2.3. Analyse métallographique 34

A. Préparation des surfaces 34

B. Microscopie optique et électronique 34

C. Analyse d'image 35

2.4. Analyse chimique 35

A. Microsonde de Castaing 35

B. Microscope électronique à Balayage 37

2.5. Analyse cristallographique ... 38
A. Diffraction des rayons X ... 38

Chapitre 3 : Solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr ... 41

1. Choix des compositions ... 43

2. Microstructures des alliages bruts de solidification ... 45
2.1. Alliage binaire Fe-Al ... 45
2.2. Alliages ternaires Fe-Al-Ti ... 46
2.3. Alliages ternaires Fe-Al-Zr ... 47
2.4. Alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr ... 49
2.5. Comparaison entre alliages ternaires et quaternaires de base Fe-25Al ... 54
A. Composition chimique de la solution solide ferritique primaire ... 54
B. Fraction et composition chimique moyenne des agrégats eutectiques ... 55
C. Micro-ségrégation dans les alliages bruts de solidification ... 57

3. Déroulement de la solidification ... 60
3.1. Présentation de la zone d'étude ... 60
3.2. Analyse du front de solidification ... 62
3.3. Analyse de la zone solidifiée ... 63
A. Analyse de la microstructure ... 63
3.4. Détermination de la séquence de solidification ... 65

4. Mise en place de la micro-ségrégation au cours de la solidification. ... 67
4.1. Microségrégation dans les alliages de TSD ... 67

Chapitre 4 : Phases et équilibres de phases dans le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr ... 73

1. Description de la méthode CALPHAD ... 75
1.1. Application de la méthode CALPHAD au développement de nouveaux matériaux ... 75
1.2. Principe de la méthode CALPHAD ... 76
1.3. Modèles thermodynamiques utilisés ... 78
A. Modèle de la solution régulière substitutionnelle ... 78
B. Modèle des phases stœchiométriques ... 79
C. Modèle des solutions en sous-réseaux ... 79
1.4. Optimisation de systèmes à l'aide du logiciel ThermoCalc© ... 81

2. Recensement des systèmes binaires ... 83
2.1. Le système Al-Fe ... 83
A. Identification des phases ... 84
B. Description thermodynamique ... 85
2.2. Le système Al-Ti ... 86
2.3. Le système Al-Zr ... 87
2.4. Le système Fe-Ti ... 88
2.5. Le système Fe-Zr ... 90
2.6. Le système Ti-Zr ... 91

3. Les systèmes ternaires ... 92
3.1. Le système Fe-Al-Ti ... 92
3.2. Le système Fe-Al-Zr ... 97
3.3. Le système Fe-Ti-Zr ... 101

4. Le système quaternaire ... 103

Chapitre 5 : Approche des équilibres de phases dans le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr 107

1. Etude expérimentale des alliages à base Fe-25Al 109
1.1. Détermination des températures caractéristiques par analyse thermique différentielle (A.T.D.) 109
A. Alliages binaires Fe-Al 109
B. Alliages ternaires Fe-Al-Ti 111
C. Alliages ternaires Fe-Al-Zr 112
D. Alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr 113
1.2. Estimation des taux de phases et détermination des limites de solubilité à 1273, 1473 et 1573 K. 117
A. Choix du temps de maintien isotherme 117
B. Etude des microstructures 119
C. Détermination des fractions d'agrégats eutectiques et des compositions des phases 120
D. Discussion en terme de section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium 121

2. Détermination expérimentale du diagramme de phase ternaire Fe-Ti-Zr 123
2.1. Section isotherme à 1073 K 125
A. Caractérisation des échantillons 125
B. Analyse de la composition chimique et proposition de section isotherme 131
2.2. Section isotherme à 1273 K 134
A. Caractérisation des échantillons 134
B. Analyses de la composition chimique et proposition de section isotherme 139
2.3. Nappe de liquidus 140

Chapitre 6 : Description thermodynamique du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr 145

1. Description thermodynamique du système Fe-Al-Zr 147
1.1. Modèles thermodynamiques 147
A. Solutions de substitution 147
B. Composés stœchiométriques 149
C. Récapitulatif des paramètres d'interactions additionnels 149
1.2. Procédure d'optimisation 151
A. Solutions solides extrémales et liquide 151
B. Polymorphes C14 et C15 de la phase de Laves 151
C. Composés intermétalliques ternaires 153
D. Optimisation du liquide et optimisation finale de l'ensemble des composés 153
1.3. Résultats de l'optimisation et discussion 153
A. Comparaison avec les sections isothermes expérimentales 153
B. Comparaison aux réactions invariantes et à la nappe de liquidus partielle déterminées expérimentalement 158

2. Description thermodynamique du système ternaire Fe-Ti-Zr 164
2.1. Modèles thermodynamiques 164
A. Liquide et solutions solides 164
B. Composés stœchiométriques 166
C. Récapitulatif des paramètres d'interactions additionnels 167
2.2. Procédure d'optimisation 168
2.3. Résultats et discussion 171
A. Comparaison aux sections isothermes expérimentales 171

B. Comparaison à la nappe de liquidus expérimentale et proposition d'un tableau de réactions invariantes..... 174

3. Description du coin riche en fer du système ternaire Fe-Al-Ti 178

3.1. Modèles thermodynamiques 178

A. Liquide et solutions solides..... 178

B. Composés stœchiométriques..... 179

C. Récapitulatif des paramètres d'interactions additionnels 179

3.2. Procédure d'optimisation..... 181

3.3. Résultats et discussion 182

4. Application des bases de données thermodynamiques ternaires et quaternaires à l'étude de la solidification des alliages étudiés expérimentalement..... 183

4.1. Calcul des séquences de solidifications des alliages ternaires Fe-Al-Zr 183

4.2. Calcul des séquences de solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr . 188

A. Description thermodynamique du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr..... 188

B. Calcul des séquences de solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr . 188

Chapitre 7 : Synthèse, conclusion et perspectives 195

Références bibliographiques..... 201

Annexes 209

ANNEXE 1 211

ANNEXE 2 213

ANNEXE 3 215

ANNEXE 4 217

ANNEXE 5 221

ANNEXE 6 225

ANNEXE 7 229

Chapitre 0
Introduction

Les alliages à base intermétallique sont aujourd'hui utilisés pour leurs propriétés de résistance au frottement, de dureté, de résistance à haute température, supérieures à celles d'alliages issus de solutions solides terminales. Parmi ceux-ci, les aluminiures font l'objet d'une attention particulière depuis plusieurs dizaines d'années. En effet, ces derniers se démarquent par leur capacité à supporter des températures élevées, à évoluer dans des milieux corrosifs ou oxydant, ainsi que par une faible masse volumique [STO1998].

Au sein de cette famille, les aluminiures de fer présentent d'intéressantes propriétés pour le développement de produits industriels et plus particulièrement pour le développement de nouvelles gammes d'aciers plus légers conservant des propriétés mécaniques intéressantes.

L'ajout de 20 à 30 at.% d'aluminium à une base fer permet d'obtenir une réduction de la masse volumique variant entre 10 et 25% (figure 0-1). La stœchiométrie Fe_3Al est l'une des plus intéressante en terme de compromis entre l'allègement et le maintien de propriétés mécaniques satisfaisantes.

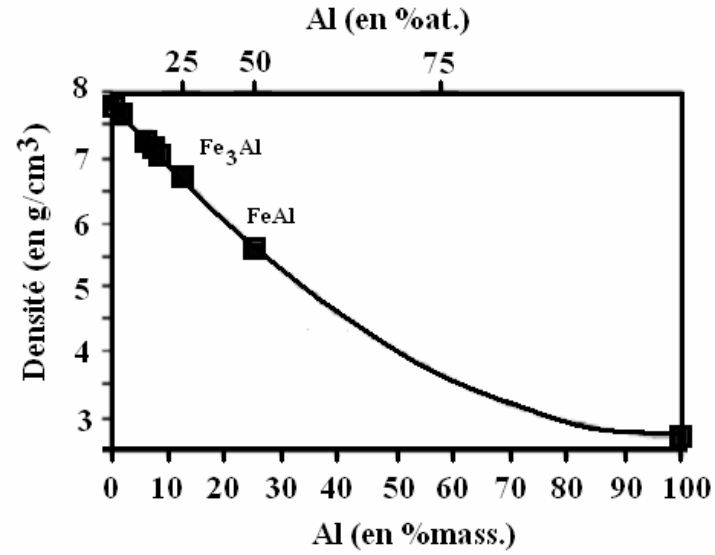


Figure 0 - 1 - Réduction de densité en fonction de la teneur en aluminium pour les alliages binaires Fe-Al [FRO2000].

Morris et coll. [MOR2006] montrent que les aluminiures de fer présentent des propriétés mécaniques semblables à celles des aciers pour une masse volumique plus faible. Cependant, certaines propriétés mécaniques doivent encore être améliorées pour que ces alliages soient capables de concurrencer les aciers sur certaines applications.

A basse température, les alliages binaires Fe-Al sont caractérisés par une forte diminution de la ductilité lors du passage d'une structure désordonnée à une structure de type ordonnée. Plusieurs phénomènes ont été identifiés comme étant à l'origine de ce comportement :

- la sensibilité à l'environnement, en particulier à l'hydrogène [BAL2002, MOR1999],
- la faible adhésion des joints de grains [COH1998],
- le durcissement par lacune [JOR2003, MOR1998b, NAP1990, YAN1999] (si Al > 38% at.).

A haute température, ce sont la limite d'élasticité et la résistance au fluage qui posent problème en raison du changement de nature des dislocations [MOR1998C].

Une solution prometteuse pour améliorer la résistance au fluage et la ductilité à basse température consisterait à réduire le coefficient de diffusion de l'élément d'addition tout en précipitant une seconde phase durcissante. Il semble envisageable d'atteindre ce double objectif par l'ajout de nouveaux éléments aux alliages binaires.

De nombreux éléments d'addition ont ainsi été testés dans la littérature. Le tableau 0-1 présente un résumé des éléments paraissant les plus prometteurs.

Tableau 0 - 1 – Influence d'éléments d'additions ternaires sur les propriétés mécaniques des alliages Fe-Al.

Elément	Influence sur la ductilité	Influence sur la résistance au fluage
C	+	-
Ce	-	+
Cr	+	+
Mn	-	+
Nb	-	+
Ni	-	+
Ti	+	+
W	-	+
Zr	+	+

L'analyse du tableau 0-1 montre que l'ajout d'éléments, tels que le titane et le zirconium, permet d'améliorer conjointement ces propriétés grâce à la précipitation d'une phase de Laves durcissante [SAU2000].

Les alliages ternaires Fe-Al-Zr contenant jusqu'à 20% d'aluminium et jusqu'à 2,5% de zirconium présentent une amélioration des propriétés mécaniques entre la température ambiante et 673 K. L'addition de zirconium en faible quantité est bénéfique pour les propriétés mécaniques aux hautes températures, mais devient néfaste lorsque les concentrations sont trop élevées [STE2005, TIT1985, VED1985, BAL1997, WAS2004b, MOR2004, MOR2006, MOR2007].

Les alliages ternaires Fe-Al-Ti sont également très prometteurs pour l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages aux basses et aux hautes températures, car ils permettent de combiner plusieurs voies de renforcement :

1) le durcissement structural de la solution solide [PAL2005],
2) la mise en ordre de cette dernière [LAW1960],
3) la précipitation d'une seconde phase durcissante [PAL2005, GOR1999, PRA2001].

Une voie complémentaire d'amélioration des propriétés mécaniques consiste à faire subir divers traitements thermomécaniques aux alliages à base Fe-Al [HUA1999, HUA2001]. Ces traitements consistent principalement en des étapes de traitements isothermes d'homogénéisation, de forgeage et laminage [HUA2002, MOR1995, KOB2005].

Dans le cadre du développement de nouveaux alliages, il serait intéressant de s'affranchir de ces traitements thermomécaniques en proposant des alliages « de fonderie » pour lesquels les propriétés d'emploi seraient obtenues directement à l'issue de la coulée, ou suite à un « simple » traitement thermique.

En ce sens, ce travail consiste en une étude expérimentale de la solidification des alliages ternaires Fe-Al-Ti et Fe-Al-Zr et des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr basés sur la stœchiométrie Fe_3Al avec pour objectif de confirmer leur aptitude à être élaborés par la voie fonderie. Le développement d'une famille d'alliages nécessitant un investissement expérimental important, la caractérisation expérimentale de la solidification de ces alliages est complétée dans ce travail par une modélisation thermodynamique des systèmes ternaires et quaternaires. L'objectif à terme est de faciliter la compréhension de la solidification des alliages étudiés et de permettre le développement raisonné de compositions d'alliages encore mieux adaptées.

Outre cette introduction, le présent manuscrit comprend six chapitres répartis en deux parties. La première partie traite de la solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr, tandis que la seconde partie décrit la contribution de la connaissance des équilibres de phases et leur modélisation thermodynamique à la compréhension du déroulement de la solidification dans ce même système.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des connaissances relatives à la solidification des alliages élaborés par voie fonderie. Il présente un rappel succinct de l'origine métallurgiques des défauts pouvant être rencontrés lors d'une opération de fonderie et une synthèse des connaissances actuelles sur la solidification des alliages Fe-Al-Ti et Fe-Al-Zr. Le choix des compositions étudiées dans ce travail est alors présenté.

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes et techniques expérimentales nécessaires à l'étude des microstructures de solidification, ainsi qu'au déroulement de la solidification. Ce chapitre présente les différents dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation des alliages, ainsi que le mode de préparation des échantillons. Les techniques de dépouillement des différents résultats sont également présentées.

Le troisième chapitre traite de la solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr. Ce chapitre présente les microstructures des alliages bruts de solidification. Les différentes phases précipitées sont identifiées et le déroulement de la solidification est étudié à l'aide d'expériences de trempe en cours de solidification dirigée (T.S.D.).

Le quatrième chapitre introduit la démarche de modélisation des équilibres de phases par la méthode « CALPHAD ». Les points sensibles d'une telle démarche sont expliqués de manière générale avec des exemples de descriptions thermodynamiques de systèmes quaternaires et de démarche d'étude associée. Une synthèse bibliographiques de la connaissance des équilibres de phases dans les systèmes binaires Al-Fe, Al-Ti, Al-Zr, Fe-Ti, Fe-Zr et Ti-Zr et ternaires Fe-Al-Ti, Fe-Al-Zr, Fe-Ti-Zr nécessaires à l'étude du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr est présentée.

Le cinquième chapitre est consacré à la détermination expérimentale des données nécessaires à la modélisation des équilibres de phases dans les systèmes ternaires Fe-Al-Ti, Fe-Al-Zr et Fe-Ti-Zr et le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Cette partie présente de nouvelles nappes de liquidus, partielles ou complètes, déterminées par analyse thermique différentielle (A.T.D.), ainsi que l'étude des équilibres de phases obtenus sur des échantillons ayant subi des maintiens isothermes suivis de trempes à l'eau salée.

A l'aide de l'ensemble des informations présentées dans les chapitres précédents, le chapitre 6 propose une description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Pour atteindre cet objectif, des descriptions thermodynamiques complètes des systèmes ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Ti-Zr sont proposées, ainsi qu'une description thermodynamique partielle du système ternaire Fe-Al-Ti. L'assemblage des différentes bases de données ainsi obtenues permet d'atteindre l'objectif de cette seconde partie et de comparer les résultats de la description thermodynamique aux résultats expérimentaux du chapitre 3.

Les principaux résultats proposés dans ce manuscrit sont synthétisés et discutés en conclusion et les perspectives les plus prometteuses pour la poursuite de ce travail sont développées.

Chapitre 1
Etude bibliographique de la solidification des aluminiures de fer

1. Elaboration d'alliage par la voie fonderie

1.1. Principe

L'élaboration d'alliage par la voie fonderie est une méthode qui permet de produire des pièces de toutes natures et de toutes formes à partir de la matière première brute portée à l'état liquide et coulée dans un moule. Cette technique permet de s'affranchir des coûteuses étapes de mise en forme nécessaires lors d'élaborations réalisées selon d'autres procédés conduisant à l'obtention de produits semi-finis.

Le développement d'une famille d'alliages ayant pour objectif d'être élaborés par voie fonderie passe par une connaissance métallurgique de leur comportement au cours de l'étape de solidification. Le système développé doit posséder les propriétés propres à sa mise en œuvre depuis la phase liquide en prenant en compte les phénomènes suivant [LES-M58] :

- Coulabilité : Cette propriété rend compte de la capacité d'un alliage à remplir l'empreinte constituée par le moule de fonderie. La coulabilité de l'alliage augmente avec la surchauffe, diminue puis augmente avec l'intervalle de solidification (selon la texture des grains formés (équiaxes/colonnaires) et devient à nouveau importante pour un alliage eutectique.
- Retassure : Ce phénomène associé au retrait de solidification peut être anticipé par masselottage. Cependant, le masselottage est efficace si le liquide arrive à compenser en tout point de la pièce le retrait de solidification. Ce mouvement du liquide dépend de la zone pâteuse. Celle-ci est caractérisée par l'intervalle de solidification réel et par l'évolution de la fraction solide en fonction de la température dans cet intervalle : le chemin de solidification.
- La texture et structure des grains de solidification, de type colonnaire ou équiaxe. La structure colonnaire conduit à des propriétés anisotropes contrairement à une structure équiaxe. D'un point de vue métallurgique, une structure équiaxe est favorisée par un intervalle de solidification important.
- Les ségrégations : Elles sont issues des différences de solubilité des éléments d'alliage entre phase liquide et solide. Les compositions en éléments d'additions peuvent être si différentes entre la structure dendritique et les espaces inter-dendritiques que des phases de structures cristallines diverses sont alors susceptibles de précipiter. De telles zones peuvent sont susceptibles de fragiliser la pièce en service

Il est donc important de connaître pour un alliage donné, sa température de liquidus, son évolution avec la composition, son intervalle de solidification, et l'évolution de la fraction de solide dans cet intervalle, associés au dépôt de phases primaires, secondaires, tertiaires… Ces phases peuvent être à l'équilibre ou hors équilibre compte tenu des ségrégations possibles.

En prenant en compte le procédé de solidification une méthodologie peut être proposée pour conduire le développement d'alliage.

1.2. Démarche d'optimisation des paramètres de solidification d'alliages multi-constitués élaborés par la voie fonderie

Sekhar et coll. [SEK1991] montrent que la connaissance de l'étape de solidification, et plus particulièrement la connaissance des propriétés de la zone pâteuse, permet d'établir des cartes de coulabilité. Ces cartes sont utiles pour déterminer les conditions optimales de solidification d'une pièce de géométrie donnée et éviter la formation de défauts susceptibles de provoquer une rupture anticipée de la pièce.

A. Paramètres de solidification

Au cours de la solidification d'un alliage, une microstructure dendritique apparaît suite à la déstabilisation de l'interface liquide/solide. Quand le flux de chaleur est opposé à la direction de croissance, la microstructure dendritique est en général colonnaire. Quand le flux de chaleur va du cristal solide vers le liquide, la microstructure dendritique est le plus souvent équiaxe.

L'orientation du flux de chaleur est imposée par la nature du procédé et les paramètres imposés lors de la solidification. Ces informations, combinées à la composition de l'alliage, aux conditions de germination et au diagramme de phase, constituent les variables critiques qui influencent l'échelle de la microstructure, en terme de taille de grains et d'espacement inter-dendritique.

Pour la croissance dendritique colonnaire, les principaux paramètres seront :
- la vitesse de croissance v,
- le gradient de température G,
- la composition nominale de l'alliage ^{0}C.

Pour une croissance dendritique équiaxe, les principaux paramètres seront :
- la vitesse de refroidissement dT/dt,
- la composition nominale de l'alliage ^{0}C.

L'étape de coulée d'une pièce peut impliquer des conditions de solidification très différentes d'un endroit à l'autre de la pièce en cours de solidification et engendrer des microstructures également différentes pouvant résulter en des comportements mécaniques éloignés de ceux recherchés.

Il est donc important de comprendre les relations entre le procédé, la microstructure et les propriétés de la zone pâteuse.

B. Carte de coulabilité

Les cartes de coulabilité permettent de synthétiser toutes les informations nécessaires à la réalisation de la solidification dans de bonnes conditions au travers de représentations graphiques relativement simples. La figure I-1 présente un exemple de carte de coulabilité pour un aluminiure de nickel élaboré à l'aide d'un dispositif de solidification dirigée.

La figure I-1 A présente la cartographie générale des types de microstructures obtenus pour cet alliage en fonction des paramètres critiques du procédé considéré : la vitesse de croissance et le gradient de température (la composition chimique nominale de l'alliage étant fixée). Trois transitions morphologiques sont présentes.

L'échelle de la microstructure établie dans l'alliage solidifié est directement liée à une des propriétés de l'alliage [KUR1985,FLE1974,BHA1987,RAO1986]. L'obtention d'une valeur optimum d'une propriété pour un alliage de composition fixée va ainsi être corrélée à une microstructure particulière. Il est ainsi possible de définir une zone restreinte sur la carte qui correspond à l'obtention de la propriété désirée en fonction de la nature de la microstructure de solidification, comme le montre la figure I-1 B.

Cependant, le procédé de solidification employé peut restreindre cette zone en raison de l'apparition de défauts structurels pour un certain domaine de gradient de température G et de vitesse de croissance v. Les figures I-1 C et D présentent deux zones supplémentaires, superposées à la zone présentant les propriétés adéquates, qui correspondent à l'apparition de tels défauts (freckles, micro-porosités, etc…). Après élimination des zones d'apparition des défauts dus au procédé de coulée, il ne reste plus que deux zones relativement étroites correspondant à des paramètres de solidification permettant d'obtenir une microstructure de solidification qui satisfera aux propriétés recherchées.

Dans le cas de pièces présentant des géométries complexes, on comprend bien que certaines zones puissent alors se trouver dans différentes régions de la carte et s'éloigner des propriétés désirées. L'emploi de carte de coulabilité permet de prévenir de tels problèmes par la mise en place d'actions correctives au niveau du procédé.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de cette démarche et propose une première étude de l'influence des paramètres de solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr, visant à aider à la mise en place de telles cartes.

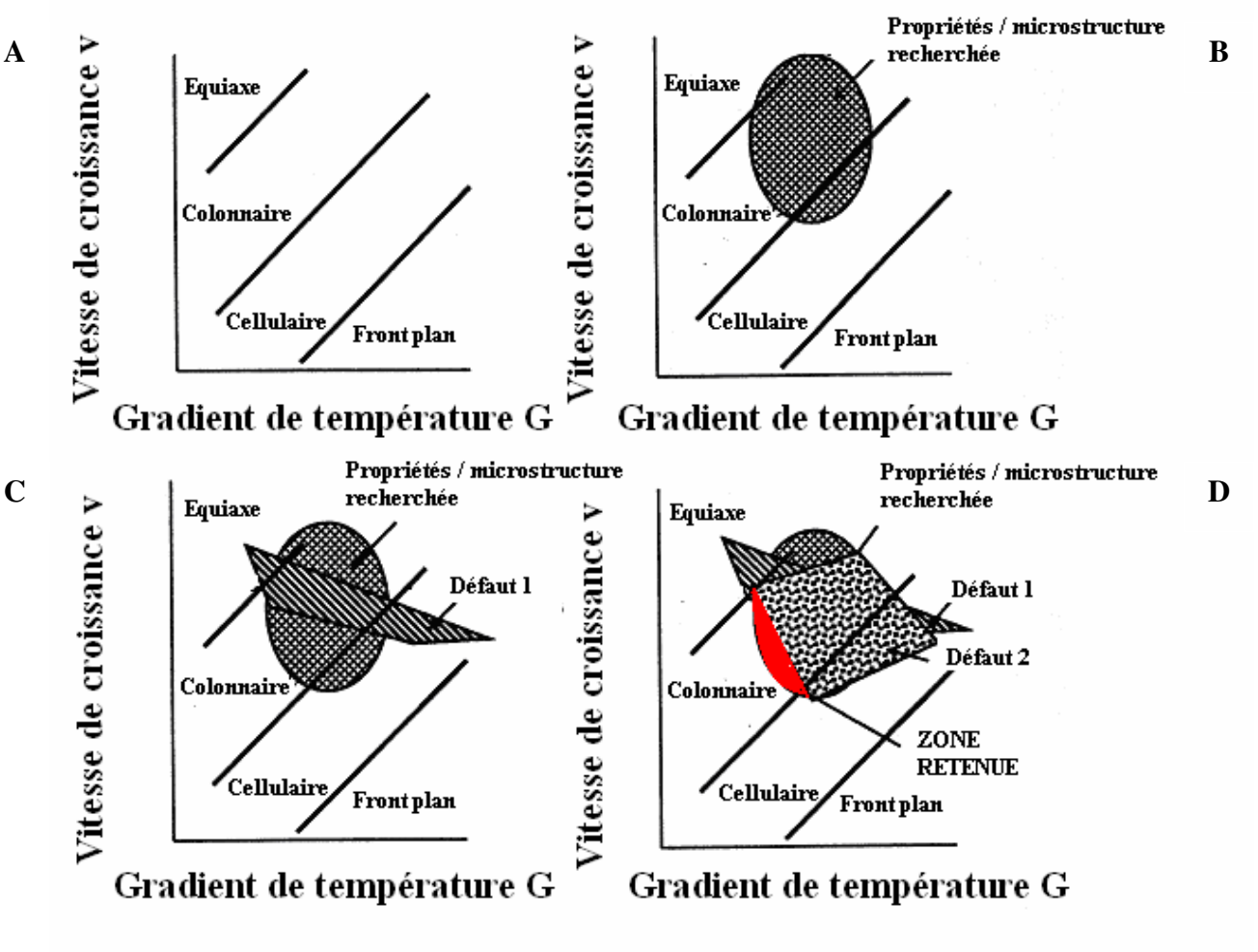


Figure I - 1 - Carte de coulabilité d'un alliage mis en forme par solidification dirigée [SEK1991].

2. Etat de l'art concernant la solidification des alliages Fe-Al-X élaborés par la voie fonderie

Parmi les procédés de production des alliages Fe-Al, le procédé de fusion et de mise en forme par fonderie est le processus le plus viable économiquement. Ce chemin d'élaboration peut utiliser les techniques de fonderies conventionnelles, telles que la fusion à arc sous vide ou à l'air, ou bien des techniques nouvelles telles que le procédé Exo-Melt™. Ce dernier utilise l'effet exothermique de la fusion entre le fer et l'aluminium pour mieux contrôler la température d'élaboration [DEE1997]. Une autre voie d'élaboration également souvent empruntée est la métallurgie des poudres.

La compréhension et le contrôle des microstructures de solidification est un point important pour le développement d'alliages viables industriellement. Un nombre limité d'études présente ainsi les microstructures et propriétés mécaniques pouvant être obtenues pour différents alliages binaires et ternaires élaborés par la voie fonderie.

Le présent paragraphe propose une revue bibliographique de ces travaux, en se focalisant sur la nature des microstructures de solidification obtenue pour les alliages les plus intéressants.

2.1. Alliages binaires Fe-Al

Les possibles applications des alliages Fe-Al, basées sur leurs propriétés uniques, nécessitent une bonne connaissance du processus de fusion et de solidification pour mettre en forme des pièces complexes par fonderie en moules de sable ou par fonderie centrifugée. Sikka et coll. [SIK1998] présentent les différents problèmes rencontrés lors de la mise en forme de différents produits de fonderie, illustrés sur la figure I-2.

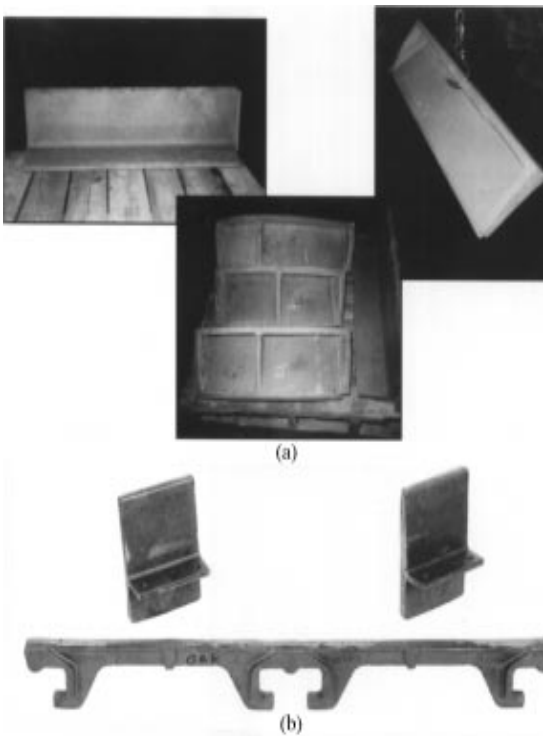


Figure I - 2 - Photographie des pièces moulées étudiées par Sikka et coll. [SIK11998].

La teneur en aluminium est une des principales causes des problèmes rencontrés lors de la fusion des alliages :

- La forte teneur en aluminium de ces alliages réduit de 25% la capacité de fusion des fours commerciaux, en raison des problèmes de vaporisation de l'aluminium.
- L'addition d'aluminium à un bain de fer liquide entraîne une forte augmentation de la température du bain en raison de la réaction exothermique de formation de l'alliage Fe-Al. Une telle augmentation de température peut avoir de nombreuses conséquences (oxydation excessive du métal, attaque du moule par le liquide, formation d'un laitier ou dépense en temps et en énergie supplémentaire).

De tels problèmes peuvent être évités en particulier par l'utilisation du procédé Exo-Melt développé par Deevi et coll. [DEE1997].

Un autre problème majeur rencontré dans le moulage de pièce d'alliage Fe-Al concerne l'apparition de porosités résultant d'un fort taux d'humidité dans le liquide. Ces porosités apparaissent selon la réaction :

$$2\ Al + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ H$$

La figure I-3 présente un lingotin de 230 kg d'alliage Fe-Al élaboré à l'air libre et montre qu'il est préférable de réaliser les élaborations sous vide ou sous atmosphère inerte.



Figure I - 3 - Billette d'alliage Fe-Al élaborée à l'air libre [SIK2005].

Huang et coll. [HUA2004] présentent également une liste des paramètres à prendre en compte pour obtenir des lingots de bonne santé interne. Ces paramètres sont :

- la matière brute doit être libre de toute couche d'oxyde,
- la chambre dans laquelle a lieu la réaction doit être sous atmosphère inerte pour éviter toute évaporation d'aluminium,
- le liquide doit être brassé pour éviter une ségrégation par gravité de l'aluminium,
- le moule doit être séché avant utilisation,
- le refroidissement de ces alliages doit être relativement lent pour éviter le développement de contraintes internes importantes pouvant mener à la fissuration de la pièce,
- les alliages Fe-Al liquides présentent une faible fluidité et donc un remplissage par le bas du moule est recommandé dans le cas de lingot de taille importante pour éviter tout phénomène de porosité au retrait.

Huang et coll. [HUA2004] montrent également que la composition chimique des alliages peut être facilement contrôlée et que les écarts observés entre la composition nominale et la composition mesurée en différents points de la pièce sont acceptables, même pour ce qui concerne l'aluminium.

A. Etude des microstructures de solidification

Cebulski et Lalik [CEB2005] présentent un exemple de microstructure de solidification d'un alliage Fe-Al. La figure I-4 présente la structure des grains après cristallisation.

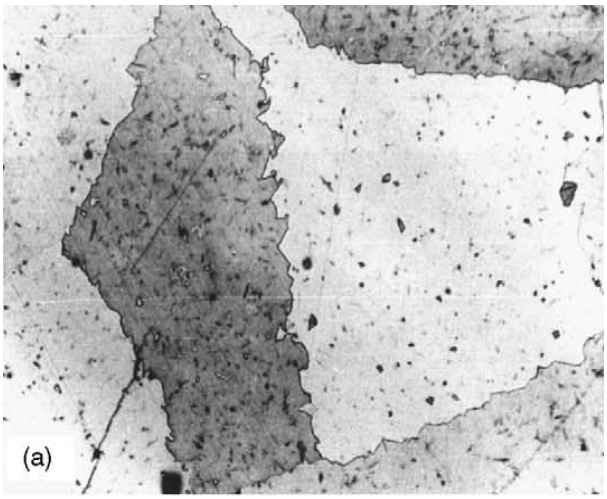


Figure I - 4 - Microstructure de l'alliage FeAl après cristallisation primaire observée à un grandisement de 80x [CEB2005].

La micrographie montre que l'alliage est monophasé et présente quelques inclusions de TiC et $M_{23}C_6$ dues à une contamination au carbone. Les auteurs montrent ainsi que les aluminiures de fer sont très sensibles à la présence de carbone.

B. Etude de la structure de solidification

L'étude de la structure de solidification des alliages Fe-Al élaborés par la voie fonderie a été réalisée par Skrotzki et coll. [SKR2005]. Cette étude présente le développement de la structure des grains et de la mise en place de la texture.

Trois alliages riches en fer ont ainsi été étudiés, comme présenté sur la figure I-5. Les alliages sont choisis de manière à obtenir trois alliages présentant les trois niveaux d'ordre accessibles par la solution solide ferritique (i.e désordonné A2, semi-ordonné B2 et ordonné $D0_3$).

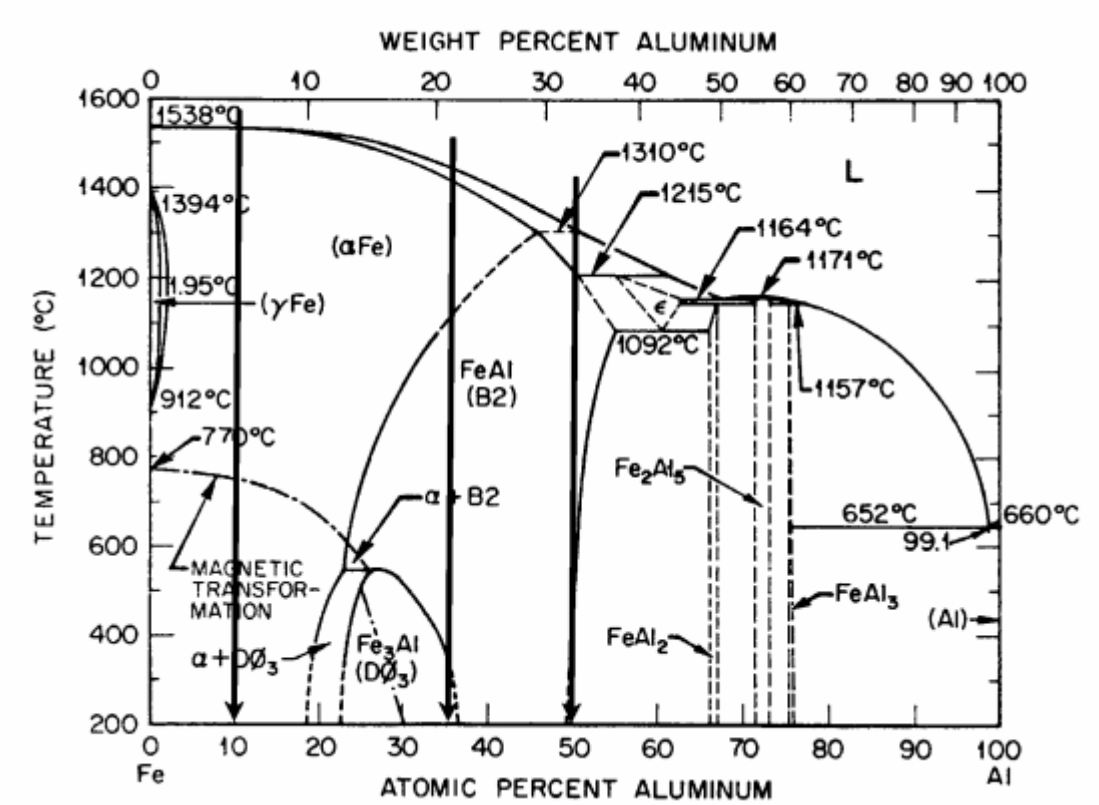
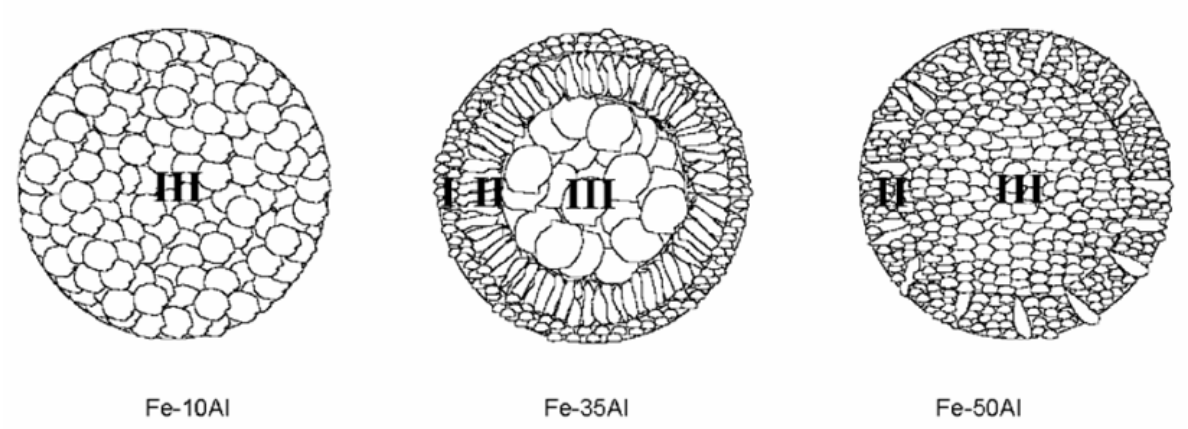


Figure I - 5 – Diagramme de phase du système binaire Fe-Al présentant les compositions des alliages étudiés par Skrotzki et coll. [SKR2005].

Les structures de solidification observées par Skrotzki et coll. [SKR2005] pour chacune des nuances sont présentées sur la figure I-6. Lesoult [LES-M59] décrit ces trois zones de la manière suivante:

- La zone I représente la zone de peau, au sein de laquelle les premiers cristaux sont apparus. Dans cette zone, un très grand nombre de cristaux apparaissent par germination hétérogène et s'empêchent mutuellement de se développer. Aucune orientation préférentielle ne peut être notée : la structure est équiaxe.
- La zone II représente la zone colonnaire, au sein de laquelle les grains et/ou les dendrites croissent selon une direction privilégiée souvent perpendiculaire à la surface et dans le sens du gradient thermique.
- La zone III représente la zone équiaxe à cœur. Cette structure remplace la texture colonnaire à l'abord du cœur et peut être complètement absente si la section de la pièce est suffisamment faible.

A



B

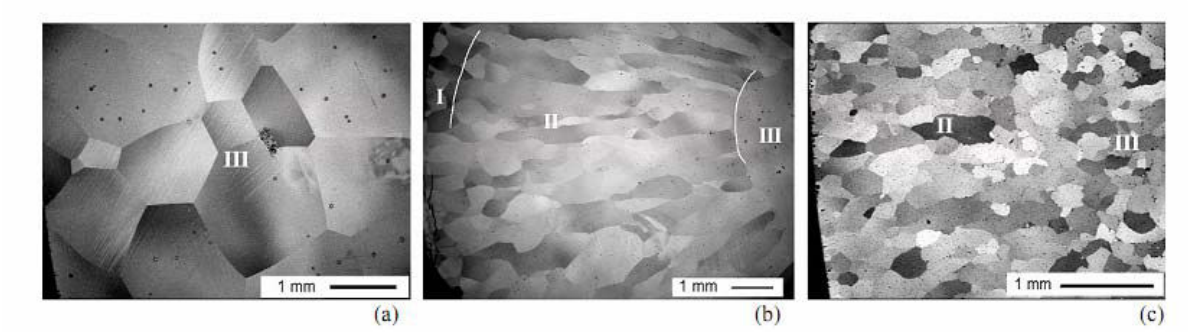


Figure I - 6 - Structures de grains schématiques (A) et observées (B) en contraste d'orientation [SKR2005].

Skrotzki et coll. [SKR2005] montrent que la mise en place de la structure de solidification et de la texture dépend de paramètres aussi divers que la vitesse de refroidissement, la thermique, la surfusion et le niveau d'ordre des alliages considérés. Ce qui suppose que tous ces facteurs doivent naturellement être contrôlés lors de l'étape de design de la pièce moulée en aluminiure de fer.

2.2. Coin riche en fer des alliages ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti

A. Généralités

L'étude des sections isothermes des systèmes ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti révèle une forte similitude dans les équilibres de phases présentés dans le coin riche en fer. Ainsi, les deux systèmes présentent des équilibres thermodynamiques faisant intervenir la solution solide ferritique et les phases de Laves $(Fe,Al)_2Ti$ ou $(Fe,Al)_2Zr$. La principale différence entre les deux diagrammes ternaires concerne l'extension du champ de phase de la solution solide ferritique, qui dans le cas du système ternaire Fe-Al-Ti présente une solubilité en titane, contrairement au système ternaire Fe-Al-Zr pour lequel la solubilité en zirconium de la solution solide est quasiment nulle.

B. Etude des microstructures brutes de coulée dans le système Fe-Al-Zr

De nombreuses études ont été réalisées pour déterminer l'influence de l'addition de zirconium sur les propriétés mécaniques. Parmi ces études, certaines présentent également les microstructures brutes de coulée des alliages étudiés.

L'analyse du diagramme de phase montre que la surface du liquidus dans le coin riche en fer du système ternaire Fe-Al-Zr présente une vallée eutectique parallèle à l'axe Fe-Al. Cette vallée s'étend pour une teneur en zirconium de l'ordre de 8 à 9 at.%, et pour une teneur en aluminium variant de 0 à 35 at.% entre la phase de Laves $(Fe,Al)_2Zr$ et la solution solide α-(Fe,Al). L'élaboration d'alliages ternaires Fe-Al-Zr situés dans le coin riche en fer du système amène à l'obtention de structures diphasées ou triphasées, faisant intervenir la solution solide ferritique, une phase de Laves de type Fe_2Zr, ainsi qu'une phase τ_1 pour les alliages les plus riches en zirconium.

Pour de faibles additions de zirconium (<10 at.%), Wasilkowska et coll. [WAS2004] observent des grains de phase primaire équiaxes, correspondant à une solution solide (Fe,Al), associée à un eutectique résiduel distribué le long des joints de grains de la matrice Fe-Al et formant un squelette dur. Cet eutectique est composé de la phase de Laves $(Fe,Al)_2Zr$ et de la solution solide α-(Fe,Al,Zr) (Figure I-7).

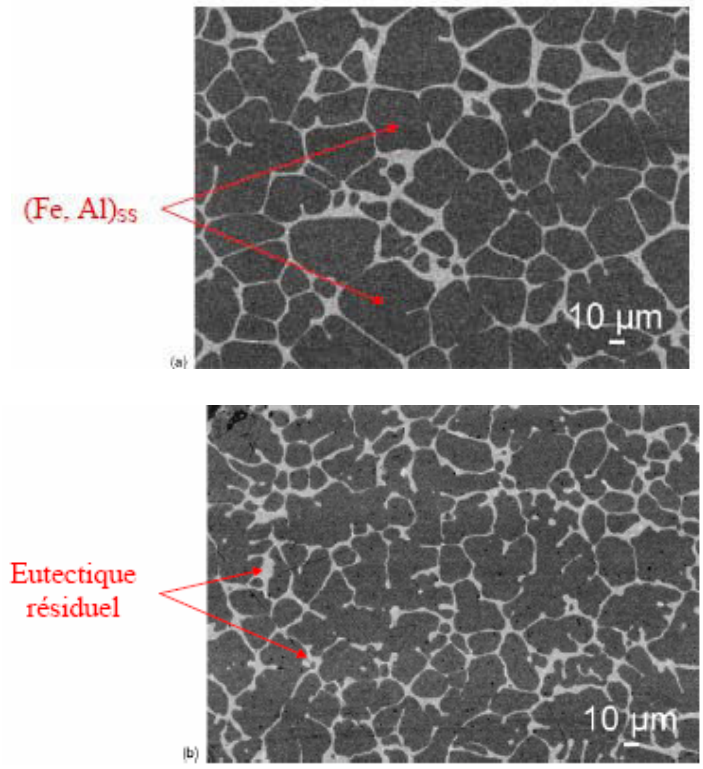


Figure I - 7 - Micrographies électroniques à balayage de l'alliage brut de solidification de composition• (a) Fe-10Al-2,5Zr et (b) Fe-20Al-2,5Zr [WAS2004].

• Note : L'ensemble des compositions d'alliages indiquées dans ce manuscrit sont données en pourcentages atomique, sauf mention contraire. Pour faciliter la lecture de ce manuscrit, il a été décidé de ne pas faire apparaître ces indications dans la dénomination des alliages. Ainsi, la dénomination Fe-10Al-2,5Zr doit se lire Fe-10 at.%Al-2,5 at.%Zr.

La fraction de phase de Laves est à peu près constante, de l'ordre de 20%, pour les deux alliages de la figure I-7, quand la teneur en zirconium vaut 2,5 at.%.

Pour de fortes teneurs en zirconium (supérieures à 10 at.%), la phase primaire de solidification n'est plus la solution solide mais la phase de Laves $(Fe,Al)_2Zr$. Le mélange eutectique est toujours présent entre les grains (Figure I-8).

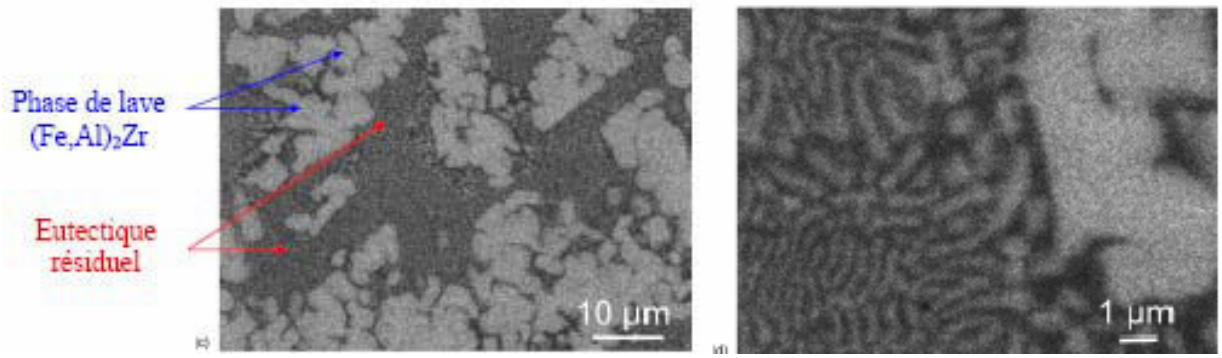


Figure I - 8 - Micrographies électroniques à balayage de l'alliage brut de solidification de composition (a) Fe-22,6Al-15Zr [WAS2004].

La micrographie de la figure I-9 montre des microstructures de solidification, caractéristiques d'alliages faiblement chargés en zirconium [STE2005]. Les structures sont diphasées « $(Fe,Al)_{SS}$ + phase de Laves Fe_2Zr ». Les zones blanches représentent la phase primaire de solidification (solution solide ferritique présentant une faible limite de solubilité en zirconium), les zones sombres les agrégats eutectiques précipités.

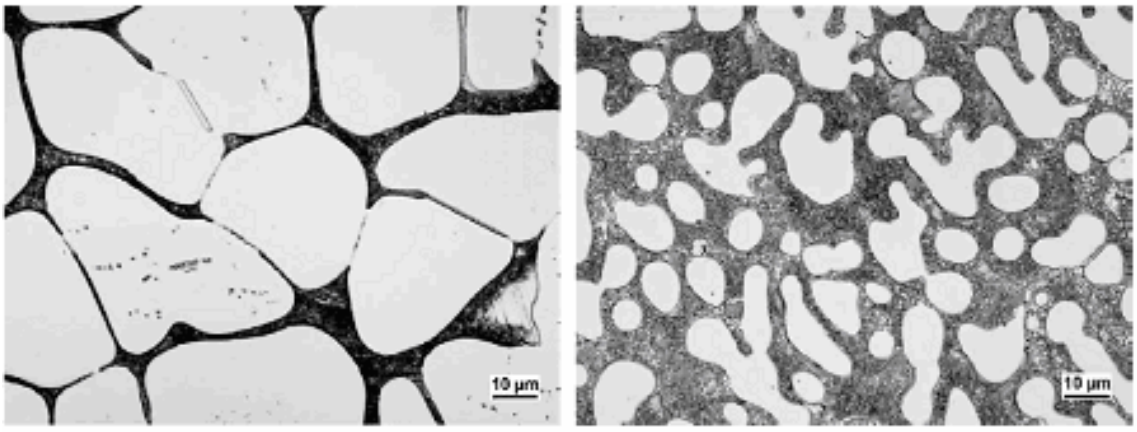


Figure I - 9 - Micrographies optiques de microstructures brutes de solidification représentatives des alliages étudiés par Stein et al [STE2005].
(a) Fe-20Al-2,5Zr
(b) Fe-20Al-5Zr

Stein et coll. [STE2004], ainsi que Wasilkowska et coll. [WAS2004], montrent ainsi que la limite de solubilité du zirconium dans la solution solide Fe-Al ne dépasse pas 0,2 at.% quelle que soit la teneur en aluminium et la température considérées. La formation d'une fraction importante d'agrégats eutectiques diphasés résulte de la faible solubilité du zirconium, associée à la possibilité de substituer de fortes teneurs de fer par de l'aluminium dans la solution solide. La présence de tels domaines de solubilité permet de faire varier presque indépendamment la teneur en aluminium de l'alliage et la fraction de phases précipitées.

C. Structure de grain et microstructures brutes de coulée dans le système ternaire Fe-Al-Ti

Zhu et coll. [ZHU2000] comparent les structures de grains brutes de solidification des alliages Fe-25Al et Fe-25Al-10Ti élaborés dans les mêmes conditions de solidification. L'addition de titane provoque une transition d'une structure de grain colonnaire pour l'alliage binaire à une structure équiaxe pour l'alliage ternaire. Ces structures sont présentées sur la figure I-10.

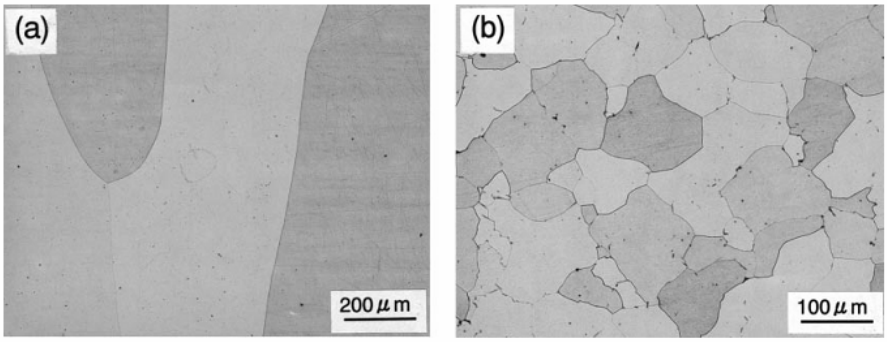


Figure I - 10 – Micrographies optiques d'alliages Fe-25Al (a) et Fe-25Al-10Ti (b) bruts de coulée. La direction de solidification est verticale sur les micrographies [ZHU2000].

L'analyse du diagramme de phase ternaire Fe-Al-Ti montre que la surface du liquidus dans le coin riche en fer du système présente une vallée eutectique parallèle à l'axe Fe-Al. Cette vallée s'étend pour une teneur en titane variant entre 13 et 18 at.% et pour une teneur en aluminium variant de 0 à environ 50 at.% entre la phase de Laves $(Fe,Al)_2Ti$ et la solution solide α-(Fe,Al). L'élaboration d'alliages ternaires Fe-Al-Ti situés dans le coin riche en fer du système, engendre des structures diphasées ou triphasées. Ces structures font intervenir la solution solide ferritique, une phase de Laves de type Fe_2Zr, ainsi qu'une phase τ_2^* pour les alliages les plus riches en aluminium.

Prakash et Sauthoff [PRA2001] ont étudié les microstructures brutes de coulée d'alliages riches en fer du système ternaire Fe-Al-Ti dont les compositions sont présentées dans le tableau I-1. Les microstructures observées sont présentées sur la figure I-11. Elles sont composées d'une phase primaire et d'agrégats eutectiques. Les agrégats eutectiques sont diphasés ou triphasés selon la teneur nominale en titane. La nature des phases observées dans ces agrégats est reportée dans le tableau I-1.

Ces résultats d'analyses métallographiques sont confirmés par Ducher et coll. [DUC2003] qui ont élaboré et analysé des alliages situés dans le coin riche en fer du système, pour déterminer les séquences de solidification et positionner la vallée eutectique séparant la phase de Laves de la solution solide ferritique.

La comparaison des figures I-10-b (Fe-25Al-10Ti) et I-11-1 (Fe-10Al-10Ti) met en évidence l'importance de l'aluminium sur la solubilité du titane dans la phase primaire. Une augmentation de 15at.% de la teneur nominale en aluminium de l'alliage n°1 conduit à l'obtention d'une structure monophasée.

Tableau I- 1 Composition nominale des alliages et nature des phases correspondantes.

Alliage n°	Composition nominale (en at.%)	Nature des phases observées dans les agrégats eutectiques
1	Fe-10Al-10Ti	α+Fe_2Ti
2	Fe-10Al-20Ti	α+Fe_2Ti
3	Fe-15Al-15Ti	α+Fe_2Ti+$L2_1$
4	Fe-15Al-20Ti	α+Fe_2Ti+$L2_1$

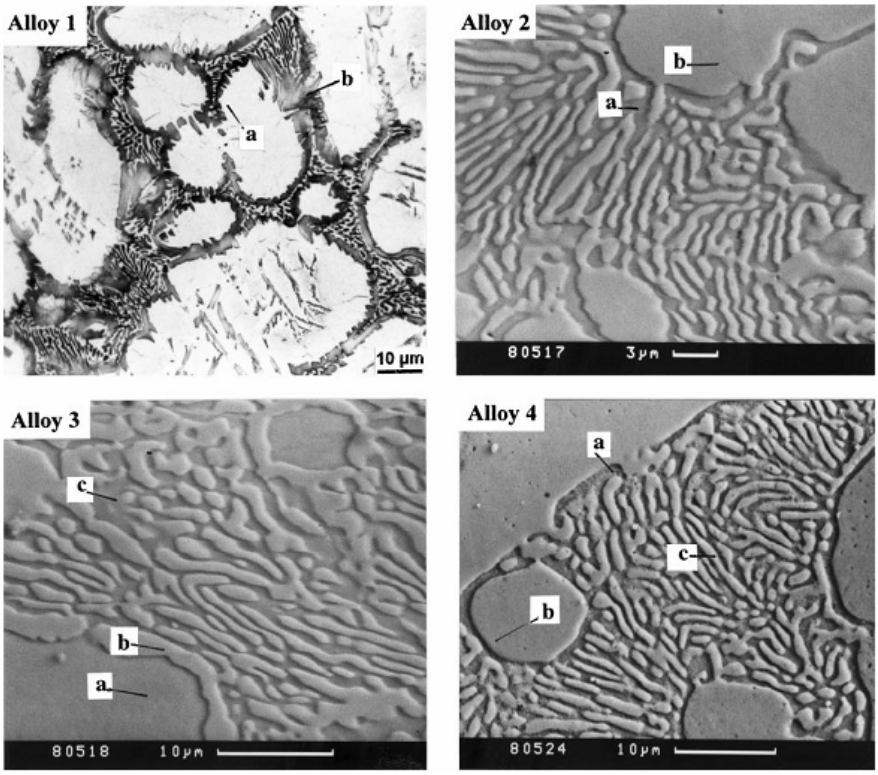


Figure I - 11 – Micrographies d'alliages du coin riche en fer du système Fe-Al-Ti présentant la microstructure brute de solidification. Les phases identifiées sur les micrographies sont les suivantes : a = α-Fe, b = Fe_2Ti et c = Fe_2AlTi (structure ordonnée $L2_1$) [PRA2001].

Conclusion

Ce premier chapitre introduit l'ensemble des problèmes susceptibles d'être rencontrés dans le cadre de l'élaboration d'alliages Fe-Al-Ti-Zr par la voie fonderie et présente une démarche d'optimisation des conditions de solidification par l'utilisation de cartes de coulabilité.

A ce stade, une synthèse bibliographique est proposée et démontre le manque de connaissance actuel de l'étape de solidification des alliages Fe-Al et Fe-Al-X (avec X=Ti ou Zr). En dehors de la présentation des microstructures brutes de coulée de certaines compositions d'alliages élaborées pour étudier les propriétés mécaniques, aucune description de la solidification de ces alliages n'est proposée dans la littérature.

C'est dans ce contexte que cette étude a été initiée et propose une première approche des phénomènes de solidification pour les familles d'aluminiures de fer enrichis en zirconium et titane. La synthèse bibliographique propose également une approche moderne du

développement de nouveaux alliages, utilisant le calcul de diagramme de phases par la méthode CALPHAD. C'est dans cet esprit que se place le fil directeur de cette thèse et l'enchaînement des chapitres présentant les travaux effectués au cours de ces trois années.

Chapitre 2
Techniques expérimentales

1. Techniques d'élaboration et de traitements thermiques

1.1. Elaboration des alliages

L'intégralité des alliages présentés dans ce manuscrit a été élaborée sur l'installation de fusion par semi-lévitation électromagnétique en creuset froid du LSG2M. Les alliages sont élaborés à partir d'éléments purs dont le niveau de pureté est indiqué dans le tableau II-1.

Tableau II - 1 – Analyse de la pureté des éléments utilisés pour élaborer les échantillons de cette étude.

Elément	Pureté	Teneur en impuretés (en ppm)						
Fe	> 99,99 %	Ag <5	Al <5	Ca <8	Cr <2	Cu <5	Mg~2	Mn~1
		Ni <5	Si <10	-	-	-	-	-
Al	> 99,999 %	Cu~0,3	Fe~0,3	Mg~1,2	Si~0,8	-	-	-
Ti	> 99,99 %	Al <3	Ca <2	Cr <6	Cu <10	Fe <10	Mg <1	Mn <1
		Nb <5	Ni <3	S <1	Si <5	V <3	Zn <1	Zr <3
Zr	> 99,8 %	C~250	Hf~2500	Fe~200	Cr~200	N~100	O~1000	H~10

La figure II-1 présente l'installation de fusion en creuset froid accompagnée d'un schéma explicatif des différents constituants de l'installation.

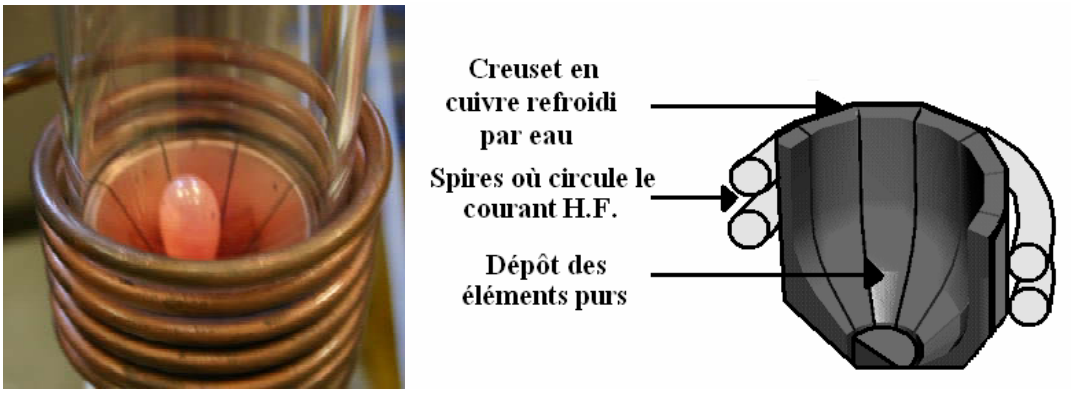


Figure II - 1 - Installation de fusion en semi-lévitation et son schéma de fonctionnement.

A. Principe de la fusion en semi-lévitation électromagnétique en creuset froid

Les éléments purs nécessaires à l'élaboration de la nuance souhaitée sont placés dans le creuset en cuivre refroidi par eau. Ces éléments doivent être conducteurs électriques pour que la lévitation puisse se faire. L'installation est placée dans une enceinte en quartz qui permet de contrôler l'atmosphère lors de l'élaboration. Dans le cadre de cette étude, de l'argon ou de l'hélium ont été choisis. Ceci évite de rencontrer des problèmes de fragilisation par l'hydrogène environnemental. Lorsqu'un champ électrique haute fréquence est transmis aux spires, ces dernières induisent un champ électromagnétique haute fréquence.

Le champ électromagnétique est transmis à un creuset sectorisé et refroidi par eau. Chaque secteur développe sa propre boucle de courant et l'ensemble des secteurs induit une « spire équivalente ». Cette spire équivalente permet de concentrer le champ énergétique sur l'alliage. Le creuset est refroidi à l'eau pour éviter tout échauffement des secteurs en cuivre, la température pouvant monter jusqu'à environ 2473 K.

Des courants s'établissent alors dans la charge d'éléments purs et font fondre les différents éléments de l'alliage par effet Joule. Une fois à l'état liquide, les forces magnétiques, également appelées force de Laplace, brassent l'alliage. L'alliage est ainsi soumis à plusieurs cycles consécutifs de fusion pour s'assurer d'obtenir une homogénéité satisfaisante et être certain que tous les éléments purs ont bien fondu intégralement. Une fois l'alliage fondu, ce dernier est ramené à température ambiante en diminuant la puissance fournie par le générateur. Le gradient de température avec le creuset froid provoque la formation d'une peau superficielle solide qui empêche tout contact entre le liquide et le creuset. Les alliages ainsi obtenus pèsent de l'ordre d'une trentaine de grammes pour un volume de l'ordre d'une dizaine de centimètres cubes.

Le principal avantage d'une telle méthode d'élaboration est que l'alliage n'est contaminé ni par le creuset, ni par l'environnement gazeux. L'alliage obtenu est en principe totalement homogène.

B. Dispositif d'élaboration d'échantillons de Trempe en cours de Solidification Dirigée (T.S.D.)

Le dispositif de TSD nécessite des échantillons sous la forme de barreaux de cinq millimètres de diamètre pour une longueur qui dépend du gradient de température considéré et de la gamme de température à étudier. Ces échantillons ne doivent pas présenter de macro-ségrégations pour que l'analyse en découlant ne soit pas faussée.

La méthode employée pour élaborer de tels alliages consiste à venir placer un tube en quartz de cinq millimètres de diamètre intérieur relié au système de vide utilisé. Ce dispositif est situé dans l'enceinte sous vide au-dessus du creuset froid présenté précédemment. L'alliage est alors fondu par la méthode précédente. Mais au lieu de réduire la puissance transmise aux spires pour refroidir l'alliage, l'alliage est maintenu à l'état liquide et le tube en quartz est trempé dans ce liquide. Une fois que le tube est en parti immergé, une dépression y est créée. La matière liquide est ainsi « aspirée » dans le tube et se refroidit au contact du quartz. Le principe opératoire de la manœuvre est présenté sur la figure II-2.

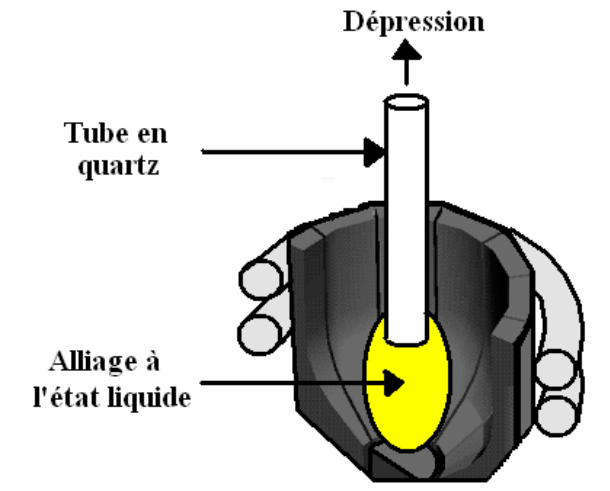


Figure II - 2 – Principe de l'opération d'élaboration d'échantillons de TSD sur l'installation de fusion électromagnétique en semi-lévitation sur un creuset froid.

Les alliages ternaires et quaternaires présentant entre 0,5 et 3 at.% de zirconium ont ainsi été élaborés sous la forme de barreaux pleins de diamètre extérieur de cinq millimètres, pour pouvoir être trempés en cours de solidification dirigée.

1.2. Traitements thermiques

A. Installation de traitement thermique du LSG2M

L'installation utilisée dans le cadre de cette étude permet de maintenir des échantillons à des températures allant jusqu'à 1373 K sous un vide primaire. Un tube demi-fermé en mullite, alumine ou quartz est placé dans une enceinte chauffante (résistance bobinée). L'échantillon est placé dans un demi-tube en quartz pour éviter toute réaction avec le tube servant d'enceinte. Cet ensemble est lui-même placé dans la zone homogène du four et le tube est refermé par un film de Poly-Ethylène Terephtalate haute densité (PETHD). Le vide est assuré dans le tube par une pompe primaire. Pour les traitements thermiques aux hautes températures (~1573K), le quartz des ampoules s'est révélé être poreux et une contamination en silicium et en oxygène a pu être observée. Cependant, le cœur des échantillons ne semble pas avoir été atteint par cette contamination.

Lors de la trempe, un vérin pneumatique fait basculer cet ensemble situé au-dessus du bac de trempe. L'échantillon perce le film plastique en tombant et est trempé dans de l'eau saturée en sel (10% de NaCl). L'emploi de sel permet de fixer le point de caléfaction de l'eau et d'obtenir une trempe reproductible.

B. Nature des traitements effectués

L'ensemble des compositions d'échantillons élaborés en creuset froid a subi des traitements de maintien isotherme suivis de trempes à l'eau salée. De tels traitements ont permis de déterminer le comportement des différentes familles d'alliage aux hautes températures. Dans le cadre de l'étude des systèmes Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti-Zr, les maintiens isothermes ont été effectués à 1273 K, 1473 et1573 K pour huit heures de maintien.

Dans le cadre de la détermination de sections isothermes du système Fe-Ti-Zr, des maintiens de 24 heures aux températures de 1073 et 1273 K ont été effectués pour tous les alliages ne présentant pas une fusion partielle de leur structure. Certains alliages subissant une réaction eutectique à 1273 K ont fait l'objet de traitements de maintien isotherme plus courts pour éviter une contamination de l'alliage et une réaction avec le tube en mullite du four. Le temps de traitement était alors de 15 minutes avant trempe.

Plusieurs phénomènes doivent être pris en compte pour un bon déroulement de ces traitements thermiques :

- Le déroulement de traitements thermiques sous vide primaire est primordial pour l'obtention d'alliages qui ne soient pas pollués à cœur par la précipitation de zircone de stœchiométrie ZrO_2 ou d'oxyde de titane TiO_2.
- En raison de la forte réactivité des éléments de ce système avec l'oxygène des précautions particulières doivent être prise pour éviter toute réaction avec le tube du four sur lequel est placé l'échantillon. En effet, les tubes réfractaires utilisés au cours de cette étude (mullite, alumine…) ont montré des signes de fragilisation, menant à une rupture anticipée, en raison de réactions entre les alliages et le tube. Pour éviter de tels désagréments, il a été décidé de placer l'échantillon dans un tube de quartz, qui est un matériau qui présente une plus grande stabilité vis à vis du zirconium et du titane.
- Toute source de carbone doit être supprimée en raison de la formation aisée de carbures de zirconium.

2. Techniques de caractérisation

2.1. L'analyse thermique différentielle (A.T.D.)

La détermination des températures de transformations de phase a permis de choisir les températures des maintiens isothermes effectués lors de la recherche des équilibres entre phases dans les différents systèmes ternaires et le système quaternaire étudiés.

A. Principe de l'analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle est une méthode courante de détermination des températures de transformations de phase d'un matériau. La méthode consiste à mesurer une différence de température entre un échantillon et une référence inerte chimiquement, généralement en alumine. Cette différence de température est mesurée au cours d'un cycle thermique de chauffage et/ou de refroidissement linéaire par rapport au temps. La figure II-3 présente un schéma de l'installation d'ATD.

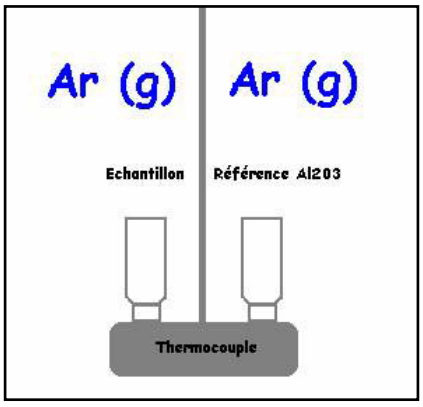


Figure II - 3 - Schéma présentant l'installation d'analyse thermique différentielle. Les expériences sont réalisées sous atmosphère renouvelée d'argon pour éviter toute oxydation.

L'échantillon est découpé sous forme de parallélépipède de dimensions 2,5 x 2,5 x 5 mm^3, d'une masse d'environ 150 mg, puis déposé dans un creuset en alumine cylindrique. Ce creuset est fixé sur un thermocouple positionné au milieu du four. Une référence de même masse, constituée de poudre d'alumine est déposée dans un autre creuset de façon symétrique au premier de telle manière que les deux creusets reçoivent / évacuent la même quantité de chaleur simultanément. Cette référence est choisie pour son inertie chimique et la stabilité de sa structure dans le domaine de température étudié. Si l'échantillon subit des transformations de phase, celles-ci se traduisent par un écart de température avec la référence.

L'écart de température peut être positif si la transformation est exothermique, comme la solidification par exemple. Cet écart peut être négatif si la transformation est endothermique, comme la fusion par exemple.

B. Les conditions d'essais

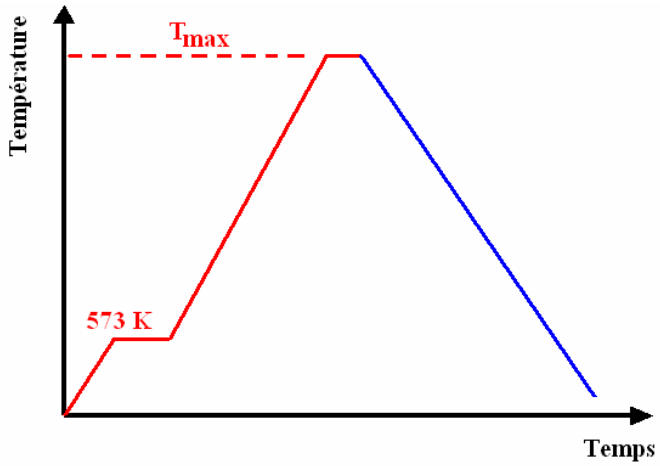


Figure II - 4 - Schéma représentant les consignes thermiques des cycles d'ATD.

Une expérience d'ATD est composée de deux cycles thermiques montant jusqu'à 1550°C (Figure II-4). Chaque cycle est constitué d'une phase de chauffage et d'une phase de refroidissement. Au cours de la phase de chauffage, la température est augmentée dans un premier temps jusqu'à 573 K où elle est stabilisée pendant cinq minutes. Après stabilisation, le chauffage recommence. La mesure commence a être significative à partir de 773K, compte

tenu du thermocouple de type B utilisé. L'appareillage suit alors de manière plus proche la consigne de vitesse donnée par l'utilisateur.

Une fois que l'échantillon atteint 1823 K, il est maintenu dix minutes à cette température pour s'assurer de la fusion totale de l'échantillon. Le cycle de refroidissement jusqu'à température ambiante est alors effectué avec la même consigne de vitesse qu'au chauffage.

C. Analyse des pics

Deux procédures différentes d'identification de la température de la transformation sont utilisées suivant le cycle considéré (fusion ou solidification).

Dans le cas de la phase de fusion de l'alliage, les températures de transformation sont prises au maximum d'intensité des pics car la transformation est considérée comme totale lorsque toute la chaleur a été dégagée, ce qui correspond au maximum du pic. La décroissance suivant ce maximum correspond à un artefact de mesure dû au retour à une différence de température nulle entre l'échantillon et la référence alors que plus aucune chaleur n'est échangée. La construction graphique correspondante est présentée sur la figure II-5 A.

Dans le cas de la solidification des alliages, le début de la solidification correspond à la température à partir de laquelle l'effet exothermique apparaît, soit dès que la courbe s'éloigne de la ligne de base. La construction graphique correspondante est présentée sur la figure II-5 B.

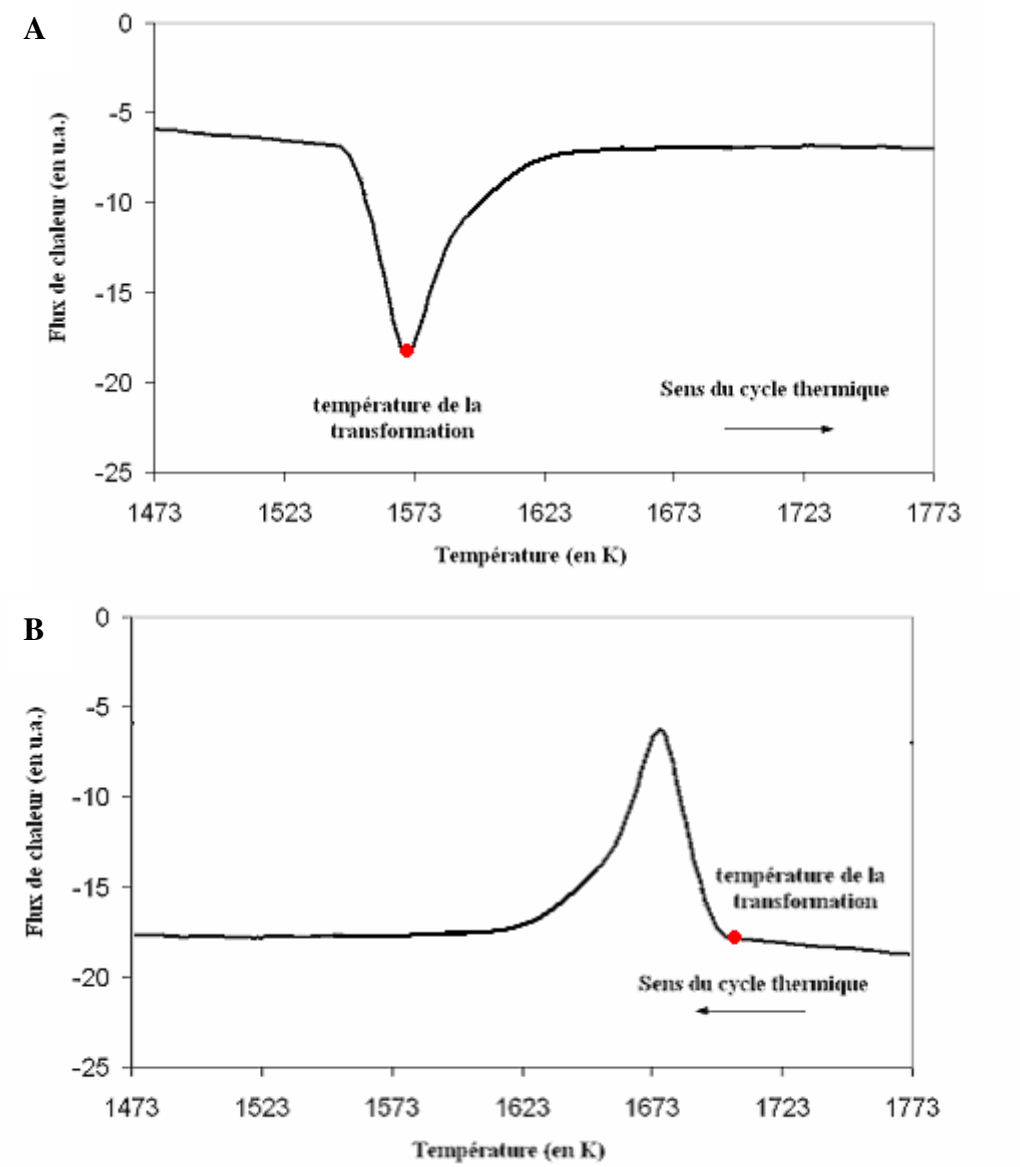


Figure II - 5 - Schéma illustrant la procédure d'exploitation des résultats d'ATD.

Plusieurs vitesses de consignes sont utilisées pour effectuer chaque expérience dans le but de compenser les variations apparentes de températures de transformations engendrées par les variations de vitesse de consignes.

2.2. Essais de trempe en cours de solidification dirigée (T.S.D.)

A. Principe des essais de TSD

Les essais de trempe en cours de solidification dirigée permettent de caractériser le développement des microstructures et des ségrégations chimiques au cours de la solidification d'un alliage. Les résultats de TSD peuvent ainsi servir pour reconstituer le chemin de solidification de l'échantillon.

Par ailleurs, ces essais permettent d'étudier de manière indépendante l'influence de paramètres tels que l'étendue du gradient thermique et la vitesse de solidification.

B. Protocole expérimental

Le dispositif de TSD est présenté sur la figure II-6. Ce dispositif consiste en trois zones distinctes : la zone de chauffage, la zone de refroidissement et le système de translation.

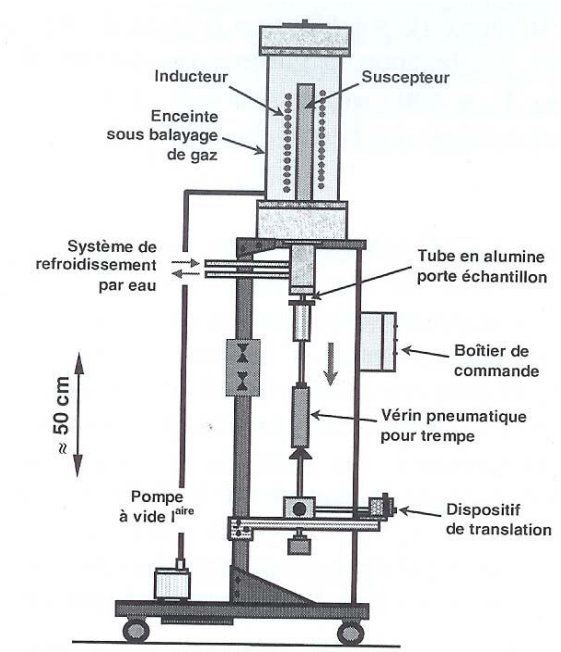


Figure II - 6 – Dispositif de trempe en cours de solidification dirigée du LSG2M.

Le système de chauffage est un four à induction haute fréquence d'une puissance maximale de 25 kW. Il est constitué d'un inducteur en cuivre et d'un suscepteur en graphite. L'inducteur fournit la puissance nécessaire à la fusion de l'échantillon, comme dans le cas du creuset froid, tandis que le suscepteur assure le chauffage de l'échantillon par rayonnement et conduction. Le suscepteur permet également d'isoler l'échantillon du champ électromagnétique et d'éviter tout brassage du liquide qui empêcherait l'obtention d'une structure croissant selon une direction préférentielle. Deux thermocouples fixes sont placés dans le suscepteur en graphite, qui permettent de déterminer en temps réel la valeur du gradient de température dans l'enceinte et de contrôler d'éventuelles dérives au cours des expériences.

L'échantillon cylindrique élaboré par la technique du creuset froid, présentée précédemment, est rainuré sur une longueur de 80 mm par électroérosion pour recevoir un thermocouple de type B (Pt-30%Rh-6%Rh). Ce thermocouple est placé dans une gaine protectrice d'alumine. Il sert à mesurer la température de l'échantillon au cours de l'expérience et à piloter la consigne du four. La soudure chaude est en contact avec la gaine d'alumine, qui elle-même est en contact avec l'échantillon, pour une mesure optimale de la température. Cet ensemble « échantillon + thermocouple» est ensuite placé dans un tube en alumine pure à 99,99% de 800 mm de longueur et de diamètre intérieur 5 mm. Il servira de creuset lors de la fusion partielle de l'échantillon. L'emplacement dans le tube d'alumine de cet ensemble est fixé par l'emploi de cales en acier de telle manière que le thermocouple ne soit pas en contact direct avec le liquide.

Le tube est relié à un vérin pneumatique qui est lui-même relié à un moteur de précision via la tige de translation et deux galets. En faisant varier les dimensions des galets, il est ainsi possible de contrôler la vitesse de translation de l'échantillon depuis la zone de chauffe vers la zone de refroidissement.

Après extraction d'une longueur donnée, l'échantillon est trempé. Pour ce faire, le vérin pneumatique est actionné et la zone d'étude est translatée dans la zone de refroidissement. Cette dernière est constituée d'une boite à eau fermée maintenue à une température de 18 ± 5°C. Cette boite à eau permet d'imposer un gradient thermique fixe, en plus d'assurer la trempe de l'échantillon.

La zone de chauffage et le porte échantillon sont séparés de la zone de refroidissement par une enceinte sous balayage d'argon pour éviter tout phénomène d'oxydation.

C. Procédure d'analyse des résultats

Un système d'acquisition analogique et un enregistreur papier permettent d'enregistrer l'évolution des températures dans le suscepteur et l'échantillon seconde par seconde. Le thermogramme ainsi obtenu représente l'évolution de la température de la soudure chaude du thermocouple en fonction du temps. Ces résultats peuvent être transformés en une courbe représentant l'évolution de la température de l'échantillon en fonction de la position de l'échantillon au moment de la trempe. Les différents paramètres accessibles et utilisables pour l'exploitation des résultats sont les suivants :

- vitesse d'extraction, vitesse de chauffage et vitesse moyenne de refroidissement,
- température maximale de l'échantillon, température de l'échantillon avant la trempe,
- gradient thermique moyen, gradient thermique au front de solidification,
- longueur d'échantillon extraite à la trempe.

Parallèlement à l'exploitation des thermogrammes, les barreaux de TSD sont découpés longitudinalement, soit parallèlement à la direction de solidification. Les positions du front de solidification et des différentes zones de l'échantillon sont repérées par rapport à l'emplacement du thermocouple. En combinant ces observations avec les données des thermogrammes, il est alors possible de déterminer la position exacte du front de solidification et sa température. Connaissant également la température de liquidus et de solidification, il est possible de relier microstructure et température de traitement pour proposer un chemin de solidification de l'alliage étudié.

2.3. Analyse métallographique

A. Préparation des surfaces

Les échantillons soumis à des analyses métallographiques, chimiques et cristallographiques sont préparés selon une procédure identique. Dans un premier temps, les échantillons sont mis en forme par découpe à la micro-tronçonneuse. Les échantillons sont ensuite enrobés dans des résines à chaud ou à froid, suivant le type d'analyse à effectuer.

Les surfaces devant être analysées sont polies mécaniquement à l'aide de papier abrasif depuis la granulométrie 80 jusqu'à la granulométrie 4000, ce qui correspond à des tailles de grains allant de 170 à 5 micromètres. Les échantillons sont alors polis à l'aide de feutres et de pâte diamantée pour des granulométries allant de 6 à 1 micromètres.

Dans le cas des alliages Fe-Ti-Zr, le polissage à l'aide de papier abrasif était arrêté à une granulométrie de 1200 (taille de grain de dix micromètres) et la finition était réalisée par polissage sur feutre au quart de micron grâce à une solution de silice colloïdale.

B. Microscopie optique et électronique

Les alliages ternaires Fe-Al-Ti, Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr ont été attaqués à l'aide du réactif de KROLL ou du réactif de BECHET-BEAUJARD modifié avec de l'acide nitrique HNO_3 (Tableau II-2). L'examen des échantillons en métallographie optique a été effectué sur un microscope ZEISS muni d'un système d'acquisition numérique sous lumière normale.

Tableau II - 2 – Composition et mode d'attaque des réactifs chimiques utilisés.

Réactif d'attaque des alliages binaires Fe-Al	Réactif de KROLL	Réactif de BECHET-BEAUJARD modifié
1/3 CH_3COOH 1/3 HNO_3 1/3 HCl	10 ml d'acide fluorhydrique 5 ml d'acide nitrique 85 ml d'eau distillée	1000 ml d'eau distillée 50 ml d'éthanol acide picrique (solution sursaturée) 100 ml d'acide nitrique
Attaque à froid pendant 20 secondes.	Attaque à froid pendant une dizaine de secondes	Attaque à chaud pendant 10 à 50 secondes

Cet examen métallographique est complété par une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) sur un microscope Philips FEG XL30S possédant un canon à effet de champ. Les observations étaient effectuées sur des échantillons polis comme indiqué précédemment sans attaque chimique. Les micrographies MEB présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en mode électrons rétro-diffusés (BSE) avec un spot de taille variant entre 3 et 6 µm de diamètre. La tension d'accélération utilisée est de 15 keV pour les alliages des systèmes Fe-Al-Ti, Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti-Zr et de 20 keV pour les alliages du système Fe-Ti-Zr. La distance de travail est de l'ordre de 10 à 11 millimètres.

C. Analyse d'image

Les fractions de seconde phase et les cinétiques de coalescence de certains alliages ont été déterminées par analyse d'image grâce à une macro-commande développée sous le logiciel Aphélion. Le principe de l'analyse d'image repose sur l'étude statistique d'un nombre de pixels de couleur identique ou très proche.

Les micrographies BSE réalisées au microscope électronique sont particulièrement recommandées pour de telles analyses. Le mode BSE permet d'obtenir une image représentant le gradient de composition chimique de l'échantillon en niveaux de gris.

Au cours du processus d'analyse d'image, l'image est codée en niveaux de gris. L'étape de seuillage consiste à isoler les zones d'intérêt en sélectionnant une certaine gamme de niveaux de gris. Une valeur de 1 est attribuée aux pixels sélectionnés, tandis que les pixels restant sont fixés à une valeur de 0.

La fraction surfacique de précipités est ainsi mesurée. Ces mesures ont été effectuées sur les échantillons bruts de solidification et sur ceux ayant subi des traitements de maintien isotherme suivis de trempes à l'eau salée.

Les fractions d'agrégats eutectiques sont obtenues à partir de la mesure de la fraction de phase primaire. Il est possible de connaître la fraction de phase de Laves dans l'échantillon en mesurant la proportion moyenne de phase de Laves dans les agrégats eutectiques.

Pour un échantillon, un minimum de vingt champs photographiques est réalisé. Ceci permet de disposer d'une statistique suffisante sur les résultats obtenus. Les barres d'erreurs calculées pour les résultats d'analyse d'images correspondent à la dispersion moyenne de la valeur mesurée sur l'ensemble des données d'analyse d'image.

- Limite de la technique d'analyse

Le seuillage de l'image est l'étape la plus importante du processus. L'opérateur humain doit s'efforcer de conserver les mêmes conditions de seuillage pour chaque image. Les mesures ont été réalisées par séries de compositions pour pouvoir conserver des paramètres de reproductibilité optimaux.

2.4. Analyse chimique

A. Microsonde de Castaing

a) Principe de la technique

Des analyses de composition chimique des alliages ont été réalisées à l'aide de la microsonde de Castaing du LSG2M. La microsonde de Castaing est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X ré-émis par l'échantillon en comparaison au spectre d'échantillons témoins. C'est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la concentration d'éléments d'alliage dans un échantillon, au sein d'un volume de l'ordre du micromètre cube.

La sonde d'électrons est formée en focalisant un faisceau d'électrons issu d'une source, à l'aide de lentilles magnétiques. Les électrons bombardent la cible à analyser avec une énergie d'impact de plusieurs dizaines de kilovolts (Figure II-7). L'échantillon bombardé ré-émet un rayonnement X sous l'impact du bombardement électronique, qui est analysé par des spectromètres à rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS).

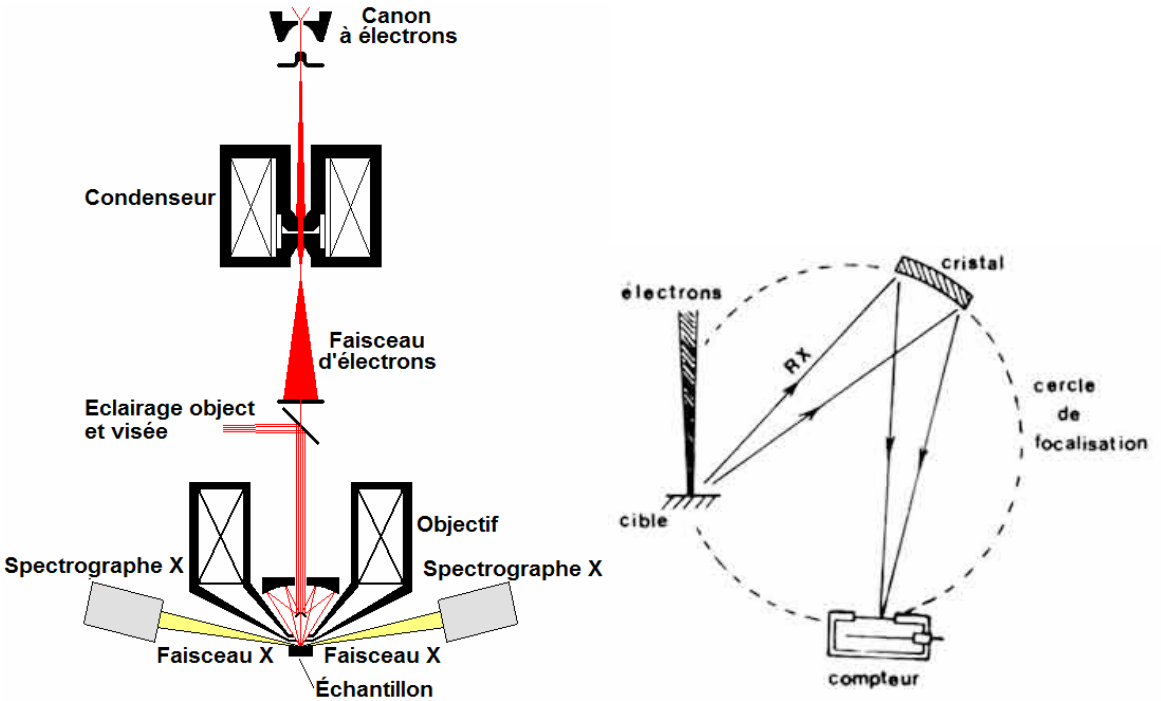


Figure II - 7 - Schéma illustrant le montage de la colonne de la microsonde (A) et du spectromètre WDS (B).

Le spectromètre WDS (Wavelenght Dispersive Spectrometry ou spectrométrie à dispersion de longueur d'onde) fonctionne sur le principe de la diffraction des rayons X sur un cristal monochromateur. Lorsque le spectromètre est placé dans une géométrie définie, le compteur ne reçoit que les rayons X caractéristiques de l'élément recherché et peut l'analyser séparément du reste de la matière. Le fait d'avoir plusieurs spectromètres WDS sur une microsonde permet de détecter autant d'éléments à la fois qu'il y a de spectromètres. L'analyse quantitative en mode WDS se fait par référence à des témoins.

L'énergie du photon X, générée par la désexcitation de l'atome suite au départ d'un électron secondaire, est caractéristique de sa nature chimique. Les éléments légers (faible numéro atomique *Z*) émettent des photons X de faible énergie facilement absorbés par les autres atomes et notamment par la fenêtre qui protège le détecteur. De plus, les éléments légers ont tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un photon X. Pour ces raisons, les raies émises par les éléments légers sont de faible intensité. Leur détection et leur quantification sont très délicates par cette méthode.

Les analyses chimiques réalisées peuvent être ponctuelles ou balayer toute la surface de l'échantillon de manière à obtenir des informations sur les différences de composition au sein de différentes zones.

b) Procédure d'analyse

Le choix des conditions opératoires est fondamental lors de l'utilisation de la microsonde pour valider les résultats. La détermination des tensions d'accélération et des courants de faisceau a fait l'objet d'une première série d'essais de manière à optimiser les résultats de l'analyse. Les conditions finales d'analyse sont présentées dans le tableau II-3.

Tableau II - 3 - Conditions opératoires utilisées lors d'analyses chimiques à la microsonde de Castaing.

Elément	Raie excitée	Energie (en keV)	Cristal d'analyse	Courant (en nA)	Temps de comptage
Fe	Kα	6,40384	LIF	10	30 s
Al	Kα	1,48670	TAP	10	30 s
Ti	Kα	4,51084	LIF	10	40 s
Zr	Kβ	17,6600	PET	8	60 s

Le temps de comptage des éléments fer, aluminium et titane est relativement court comparativement à celui du zirconium. Ceci est du au fait que la raie excitée du zirconium est une raie β moins intense que les raies α. Pour compenser ce manque d'intensité, il est nécessaire de compter plus longtemps, afin que la statistique de la mesure soit suffisante pour ne pas sous- ou sur-estimer la teneur en zirconium.

La composition chimique moyenne des alliages a été obtenue en calculant la moyenne des teneurs en éléments d'addition mesurées sur un minimum de deux cents points d'analyse. La composition moyenne des agrégats eutectiques est obtenue par l'analyse chimique moyenne de cinq à dix zones 100% eutectique de tailles aléatoires ajustées pour l'observation en mode fenêtre. L'estimation de la composition chimique des phases de Laves présentes dans les agrégats eutectiques est réalisée à l'aide de mesures en mode point lorsque la taille de la microstructure le permet. Dans le cas contraire, la fraction de phase de Laves dans les agrégats eutectique est mesurée par analyse d'image à un grandissement suffisant. Il est alors possible d'estimer la composition de la phase de Laves en multipliant la composition chimique moyenne des agrégats eutectiques par la fraction de phase de Laves mesurée.

Aucune analyse précise des teneurs en impuretés (Si, O, …) n'a été réalisée. Seule l'absence d'impuretés, à cœur des échantillons susceptibles d'avoir été contaminés, a été vérifiée.

B. Microscope électronique à Balayage

L'analyse de la composition chimique des alliages du système ternaire Fe-Ti-Zr a été réalisée à l'aide du système de spectrométrie à dispersion d'énergie (E.D.S.) du microscope électronique à balayage QUANTAX de BRUKER AXS, dédié à ce type de mesure. Le système E.D.S. du microscope utilise le fait que les atomes bombardés par le canon à électrons ré-émettent un rayonnement X dont l'énergie caractéristique est fonction de la nature chimique des atomes excités. Le détecteur E.D.S. permet d'analyser avec une forte précision et résolution spatiale la composition chimique de zones de l'ordre du micromètre cube.

Pour s'assurer de la qualité des mesures, une procédure d'étalonnage du système de détection a été mise en place. Cette procédure consiste à évaluer des standards pour les différents éléments de l'étude à partir de témoins d'éléments purs. Ces standards sont ensuite utilisés

pour quantifier la teneur en chacun des éléments au niveau de la zone d'analyse, comme pour les analyses effectuées à l'aide de la microsonde de Castaing.

La procédure d'analyse des spectres est automatisée à l'aide des fonctionnalités proposées par le logiciel Esprit©. La figure II-8 présente les étapes successives de cette procédure d'analyse des spectres.

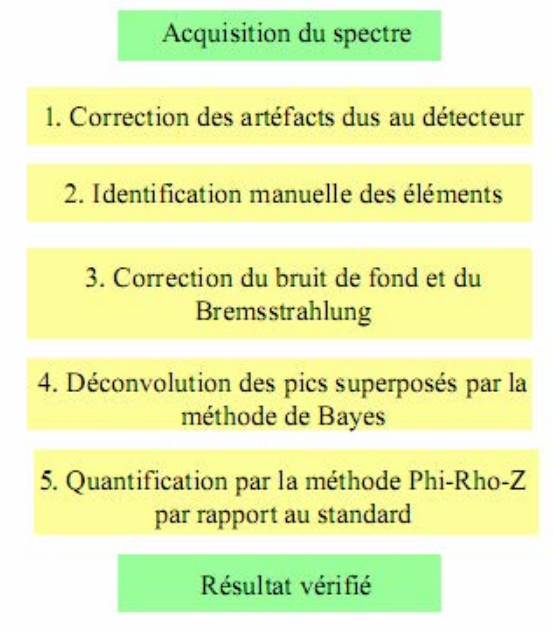


Figure II - 8 – Procédure de quantification utilisée avec le microscope électronique à balayage Quanta.

Les résultats de la quantification par cette méthode donnent des analyses précise à +/- 2% près (le taux de bouclage sur les pourcentages massiques est de l'ordre de 98 à 102%). Les premiers résultats de mesures ont été comparés à des analyses similaires effectuées sur la microsonde de Castaing. La comparaison des résultats montre un taux de variation entre les deux mesures inférieur à 1%. Les résultats de la quantification par système E.D.S. sont donc fiables et vérifiés par une seconde mesure.

2.5. Analyse cristallographique

A. Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X dans leur état brut de solidification et après maintiens isothermes et trempes. Les échantillons se présentent sous la forme de boutons pour les deux états.

Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire est un dispositif du type Debye-Scherrer, qui utilise la méthode dite des poudres. Cette méthode exige un échantillon poly-cristallin ou un échantillon finement broyé, placé sur un morceau d'adhésif double face, collé sur une plaque de verre. Le dispositif expérimental consiste en une table de rotation de l'échantillon, positionné d'un angle θ par rapport au faisceau incident et du détecteur faisant un angle 2θ par rapport au faisceau incident de rayons X (Figure II-9). La source de rayon X est monochromatique et est produite par un canon à rayons X formé d'une cathode en cobalt

produisant un rayonnement à la longueur d'onde λ=1.78897Å. L'échantillon se trouve dans la condition de Bragg (λ = 2d sinθ).

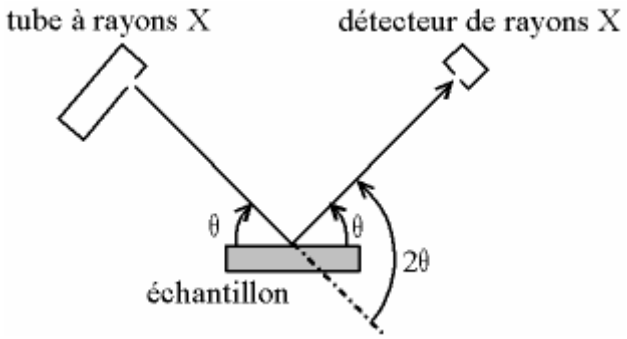


Figure II - 9 - Schéma du montage θ-2θ de diffraction des rayons X.

Les phases sont ensuite identifiées à l'aide des logiciels EVA, CaRine et PowderCell, qui permettent de déterminer le diffractogramme théorique d'un alliage à partir des données cristallographiques des différentes phases de l'alliage. Les données utilisées pour les alliages ternaires étaient celles issues de la littérature [PEA1991]. Les différentes mailles de la solution solide et des phases de Laves possibles ont été construites (Figure II-10) et les diffractogrammes théoriques correspondants déterminés.

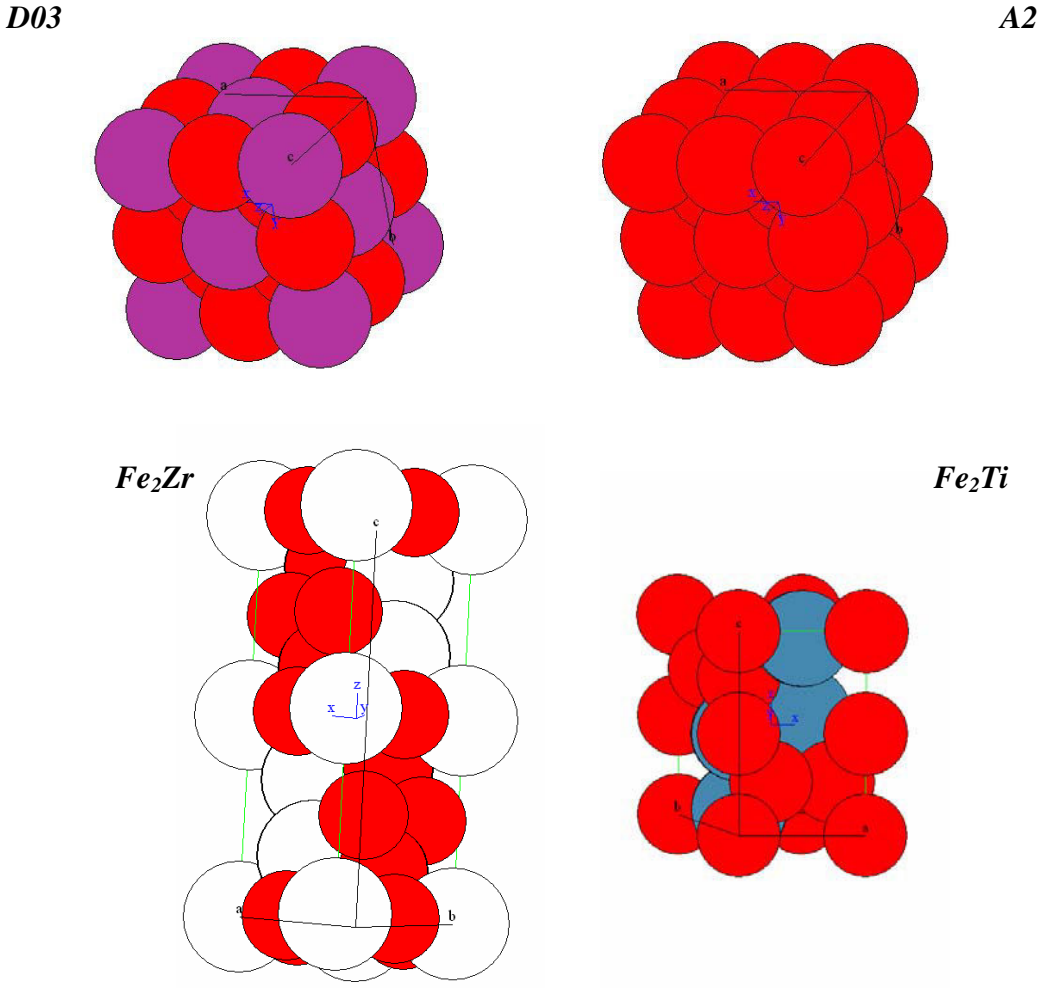


Figure II - 10 - Mailles des différentes structures réalisées avec le logiciel CaRine.

Ces données sont ensuite converties en format ".EVA" pour être transférées dans le logiciel du même nom qui permet de déterminer le décalage des pics et d'en déduire une valeur de la variation des paramètres de maille correspondante. Ce logiciel utilise la liste de pics des diffractogrammes construits à l'aide de CaRine et PowderCell pour les comparer à ceux trouvés expérimentalement, ou des fichiers JCPDS existants. Les fiches de la base de données sont classées par ordre de correspondance. L'utilisateur superpose ensuite les fiches, représentées sous la forme d'un histogramme indiquant la position théorique des pics, au diffractogramme pour déterminer quelles sont les phases présentes. Le logiciel prend en compte la superposition des pics lors de la reconstruction du diffractogramme et permet de détecter les phases minoritaires.

Chapitre 3
Solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr

L'étude bibliographique illustre le manque actuel de données concernant la solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr. Les travaux présentés dans ce chapitre visent à combler en partie cette lacune. Dans un premier sous-chapitre, les microstructures des alliages bruts de coulée seront présentées, avec en particulier l'identification des différentes phases précipitant. Dans un second sous-chapitre, ces données sont complétées par des expériences de trempe en cours de solidification dirigée, qui permettent de mieux comprendre le déroulement de la solidification et la mise en place des microstructures dans les alliages sélectionnés.

1. Choix des compositions

L'étude des nappes de liquidus des systèmes ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti, présentées sur la figure III-1, révèle de fortes similitudes dans les domaines de cristallisation primaire des alliages situés dans le coin riche en fer.

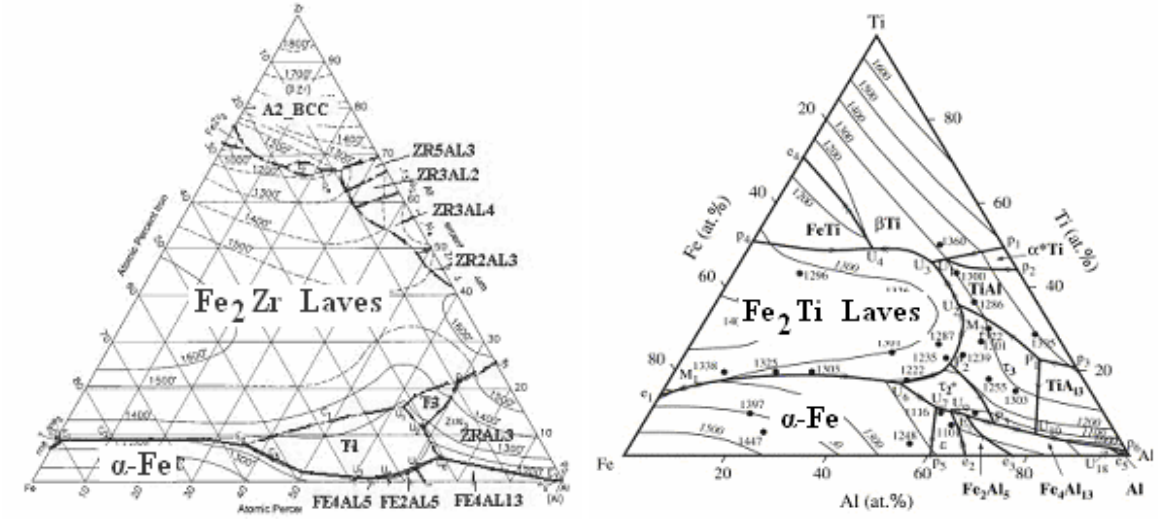


Figure III - 1 - Nappes de liquidus des systèmes ternaires Fe-Al-Zr [STE2004] et Fe-Al-Ti [PAL2006].

L'analyse de la figure III-1 révèle la présence de champs de cristallisation primaires de même nature pour les deux systèmes dans le coin riche en fer :

- un champ de cristallisation primaire de ferrite α,
- un champ de cristallisation primaire d'une phase de Laves de composition type A_2B.

Ces deux domaines sont séparés par une vallée eutectique quasiment parallèle à l'axe binaire Fe-Al. La nappe de liquidus correspondant au dépôt primaire de phase ferritique présente une teneur en éléments d'addition ternaire (Zr ou Ti) plus faible dans le cas du zirconium. La nappe de liquidus correspondant au dépôt primaire de la phase de Laves de type A_2B est plus étendu dans le système ternaire Fe-Al-Zr que dans le système Fe-Al-Ti. Il est intéressant d'étudier l'influence que peuvent avoir le titane et le zirconium de manière conjointe sur la solidification des différentes phases considérées.

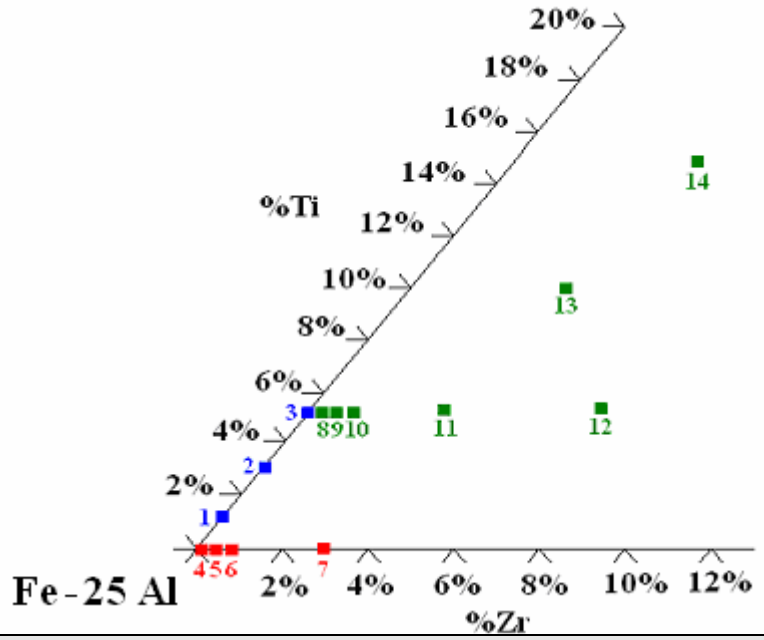
La démarche adoptée dans cette étude consiste à s'intéresser initialement aux systèmes d'ordre peu élevé et d'ajouter progressivement les différents éléments d'addition pour atteindre le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Une caractérisation métallurgique des échantillons bruts de coulée est proposée par famille d'alliage.

Cette caractérisation comprend :

- l'analyse de la microstructure par métallographie,
- l'identification des phases présentes par diffraction des rayons X,
- l'analyse des températures de transformations de phases caractéristiques par analyse thermique différentielle,
- la détermination des limites de solubilités des différentes phases identifiées.

Le tableau III-1 donne les compositions nominales et mesurées de l'ensemble des alliages ternaires et quaternaires étudiés, basés sur la stœchiométrie Fe_3Al. Ces alliages consistent en quatre alliages ternaires Fe-Al-Zr, trois alliages ternaires Fe-Al-Ti et sept alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr.

Tableau III - 1– Composition des alliages élaborés à la sole froide et représentation de ces compositions sur la section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium du diagramme de phase quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.



Alliage n°	Composition nominale (en at.%)							
	Fe		Al		Ti		Zr	
	Nominale	Mesurée	Nominale	Mesurée	Nominale	Mesurée	Nominale	Mesurée
1	Compl.	Compl.	25	24,2	1	0,9	0	0
2	Compl.	Compl.	25	24,8	3	2,8	0	0
3	Compl.	Compl.	25	25,0	5	5,1	0	0
4	Compl.	Compl.	25	26,4	0	0	0,2	0,2
5	Compl.	Compl.	25	26,1	0	0	0,5	0,5
6	Compl.	Compl.	25	26,3	0	0	1	1,3
7	Compl.	Compl.	25	25,3	0	0	3	3,2
8	Compl.	Compl.	25	24,8	5	4,7	0,2	0,2
9	Compl.	Compl.	25	25,2	5	5,2	0,5	0,5
10	Compl.	Compl.	25	24,8	5	4,7	1	1
11	Compl.	Compl.	25	23,6	5	5,0	3	2,9
12	Compl.	Compl.	25	25,1	5	5,0	7	7,2
13	Compl.	Compl.	25	25,0	10	9,6	3	2,8
14	Compl.	Compl.	25	25,7	15	15,3	3	2,9

2. Microstructures des alliages bruts de coulée

2.1. Alliage binaire Fe-Al

Avant de s'intéresser au comportement des alliages ternaires et quaternaires, il a semblé préférable de réaliser une première étude préliminaire sur un alliage binaire Fe-Al. L'alliage a été produit sous la forme d'un lingotin brut de solidification obtenu par la voie fonderie.

Pour éviter d'évaporer trop d'aluminium au cours de l'élaboration du lingotin, la quantité d'aluminium pur nécessaire à l'élaboration d'un alliage binaire Fe-25Al a été augmentée. Cependant, aucun phénomène d'évaporation n'a eu lieu au cours de l'élaboration et la composition nominale de l'alliage binaire obtenu est de 32 at.% d'aluminium.

La morphologie des grains observés est de type colonnaire en partie supérieure du lingot, ces grains peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur (Figure III-2). Les grains colonnaires sont orientés parallèlement aux flux de chaleur du refroidissement du lingot. La partie inférieure contient des grains équiaxes de plus petites dimensions (200 à 300 µm de diamètre). Le matériau est monophasé. Des mesures de la composition chimique ont été réalisées en différents emplacements de la billette pour déterminer le niveau des ségrégations créées au cours de la solidification. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure III-2.

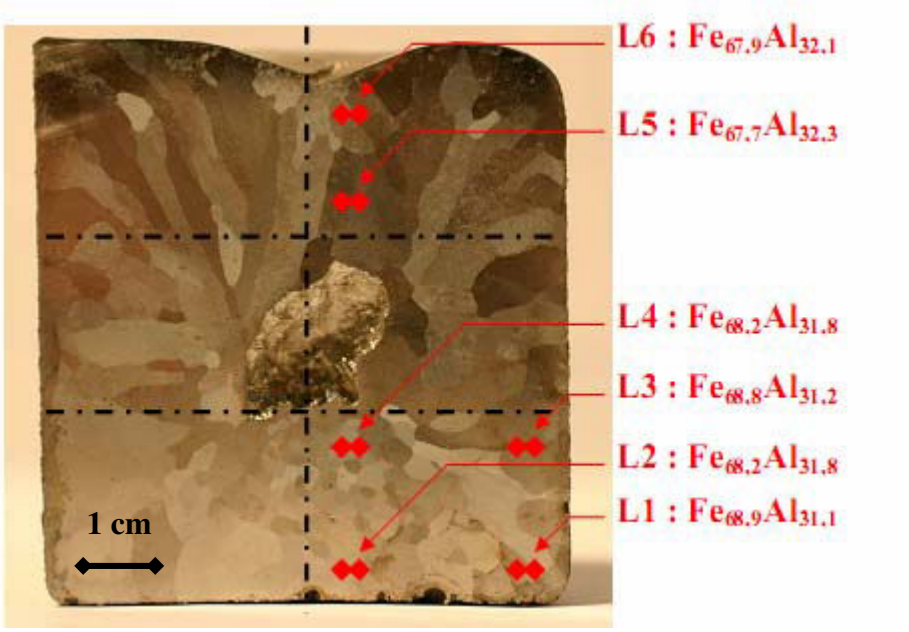


Figure III - 2 – Macrographie d'un lingotin d'alliage Fe-32Al et compositions mesurées le long de lignes en différents emplacements de la billette.

L'analyse de ces mesures effectuées à la microsonde de Castaing montre une grande homogénéité du matériau du point de vue chimique et l'absence de macro-ségrégation. Du point de vue microscopique, trente lignes de deux millimètres de long présentant un point de mesure tous les vingt micromètres ont été analysées. L'analyse des résultats présente une micro-ségrégation apparemment négligeable dans cet alliage, les écarts maximums de compositions étant inférieurs à 1 at.% pour l'ensemble des points effectués.

2.2. Alliages ternaires Fe-Al-Ti

Trois alliages ternaires Fe-Al-Ti ont été élaborés avec des teneurs en titane variant entre 1 et 5 at.%. Les analyses métallographiques de ces alliages ternaires Fe-25Al-xTi montrent des joints de grains révélés seuls (Figure III-3A) ou conjointement à la microstructure intra-granulaire dendritique (Figure III-3B) en fonction de la nature de l'attaque chimique employée. Les alliages présentent une macrostructure équiaxe. La taille des grains est de l'ordre de 250 µm (Figure III-3A). La microstructure est monophasée et dendritique pour l'ensemble des alliages, en accord avec le diagramme de phase expérimental de Palm et coll. [PAL2006]. Le contraste inter-dendritique est peu prononcé, traduisant une micro-ségrégation de faible amplitude. L'espacement moyen entre bras de dendrite est d'environ 70 µm.

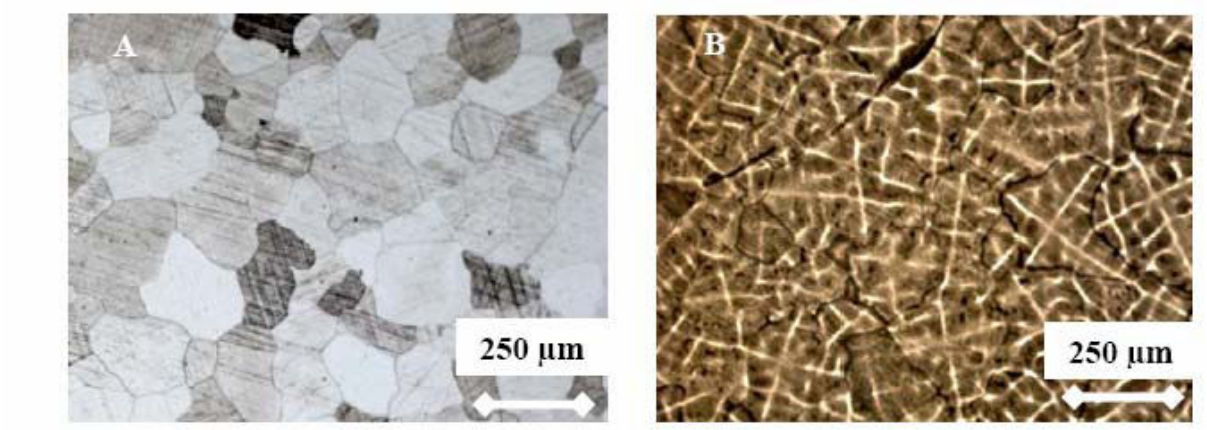


Figure III - 3 - Micrographies optiques de l'alliage n°1 après différentes attaques (A : Réactif de Kroll et B : 75%H2O + 5%HF + 20% HNO3).

La diffraction des rayons X confirme la nature monophasée de l'alliage (solution solide ferritique basée sur la stœchiométrie Fe_3Al) (Figure III-4).

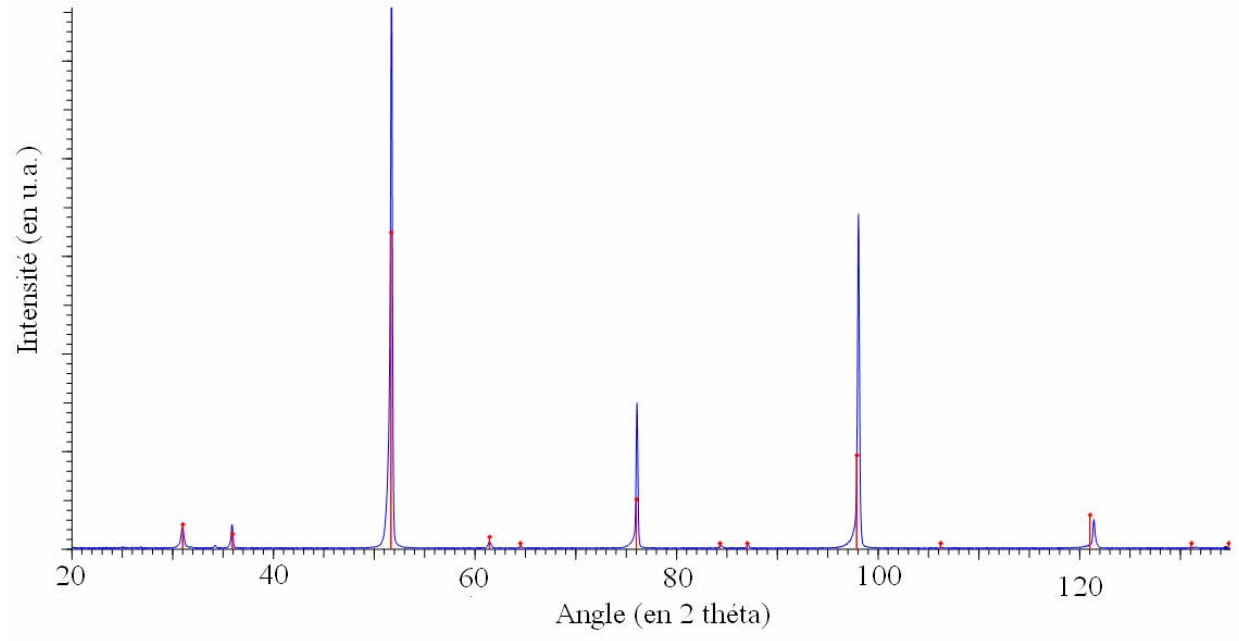


Figure III - 4 - Cliché de diffraction des rayons X caractéristiques des alliages Fe-25Al-xTi. Les pics correspondent à la solution solide ferritique α-(Fe,Al,Ti) présentant une mise en ordre de type $D0_3$.

2.3. Alliages ternaires Fe-Al-Zr

Quatre alliages ternaires présentant de faibles teneurs en zirconium, variant entre 0,2 et 3 at.% pour une teneur fixée en aluminium à 25 at.% ont été élaborés. Les alliages présentent une macrostructure équiaxe. La taille des grains est de l'ordre de 150 µm (Figure III-5). La structure intra-granulaire est dendritique, caractéristique de la présence de micro-ségrégations. L'espacement moyen entre bras de dendrites est de 45 µm. Un agrégat eutectique diphasé est observé dans les espaces inter-dendritiques, contrairement aux alliages du système Fe-Al-Ti. La microstructure des alliages ternaires Fe-25Al-xZr est diphasée, même pour les très faibles teneurs en zirconium, comme l'illustre la micrographie de la figure III-6-A. Ceci est en bon accord avec la faible limite de solubilité en zirconium de la solution solide ferritique présentée par le diagramme de phase expérimental de Stein et coll. [STE2004].

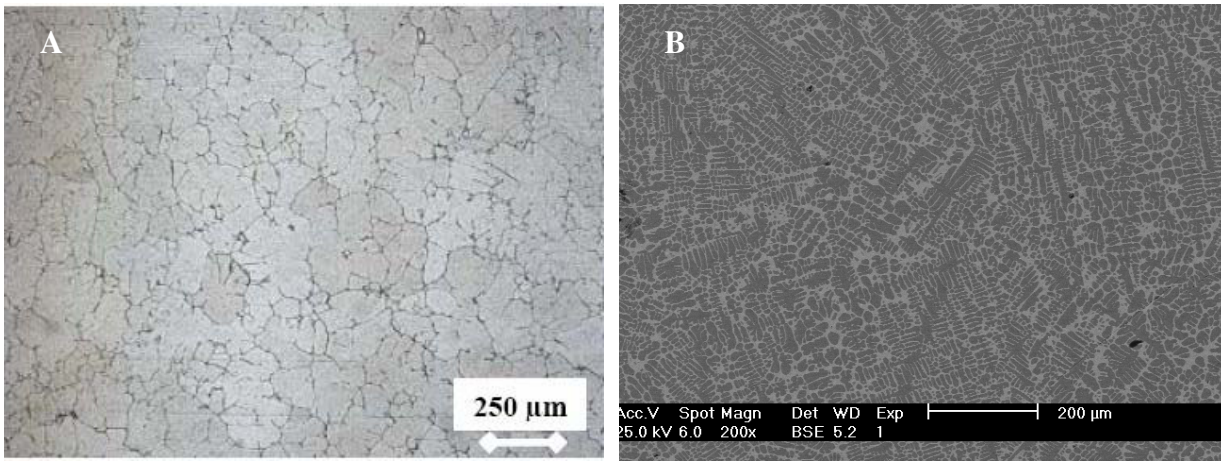


Figure III - 5 – Micrographie optique de l'alliage Fe-25Al-3Zr (A) et micrographie MEB en mode BSE à faible grandissement illustrant le caractère dendritique des alliages ternaires Fe-Al-Zr.

La figure III-6 présente les micrographies obtenues en mode BSE sur le MEB pour l'ensemble des alliages élaborés. La différence de contraste est caractéristique de différences de composition chimique.

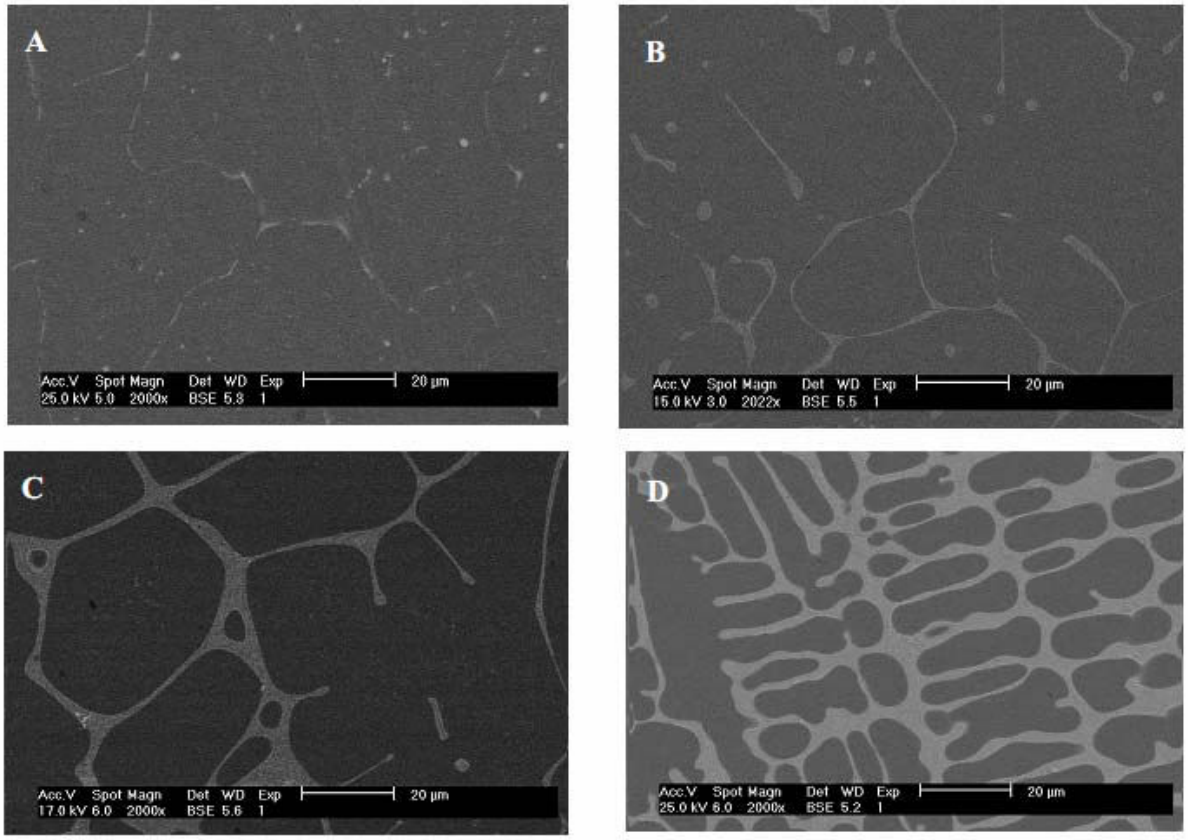


Figure III - 6 - Micrographies électroniques à balayage en mode BSE des alliages n°Fe-25Al-0,2Zr (A), Fe-25Al-0,5Zr (B), Fe-25Al-1Zr (C) et Fe-25Al-3Zr (D).

L'analyse des espaces inter-dendritiques révèle la présence d'un agrégat eutectique présentant une microstructure lamellaire extrêmement fine dans les alliages contenant plus de 0,2 at.% de zirconium (Figure III-7).

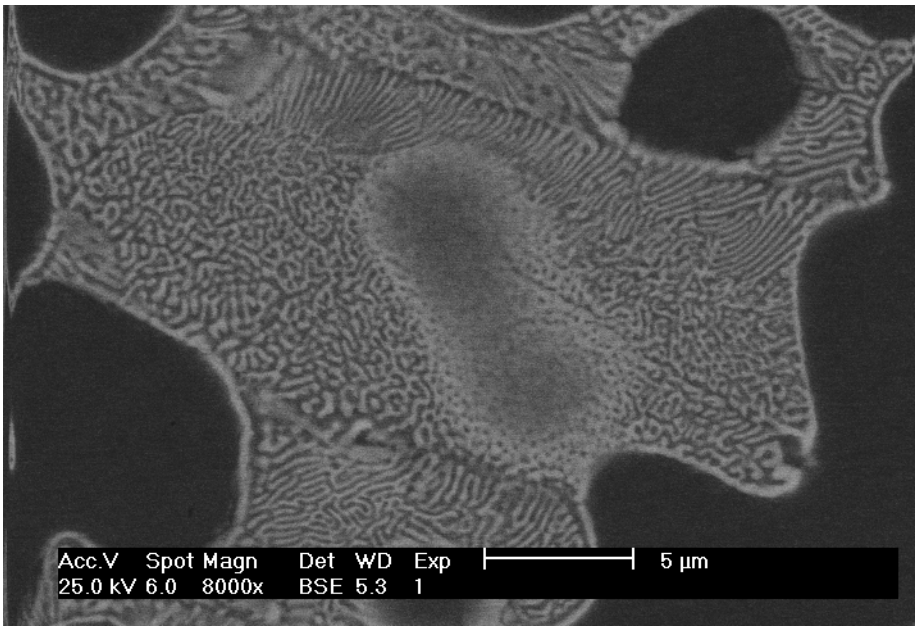


Figure III - 7 - Micrographie MEB-BSE présentant la structure de l'agrégat eutectique présent dans les espaces inter-dendritiques.

Les analyses par diffraction des rayons X de ces alliages ont permis d'identifier les deux phases présentes. La matrice correspond à la solution solide ferritique α-(Fe,Al,Zr) basée sur la stœchiométrie Fe_3Al (phase sombre), tandis que la seconde phase correspond à la phase de Laves $(Fe,Al)_2Zr$ avec une structure de type hexagonale compacte C14 (phase claire). Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure III-8.

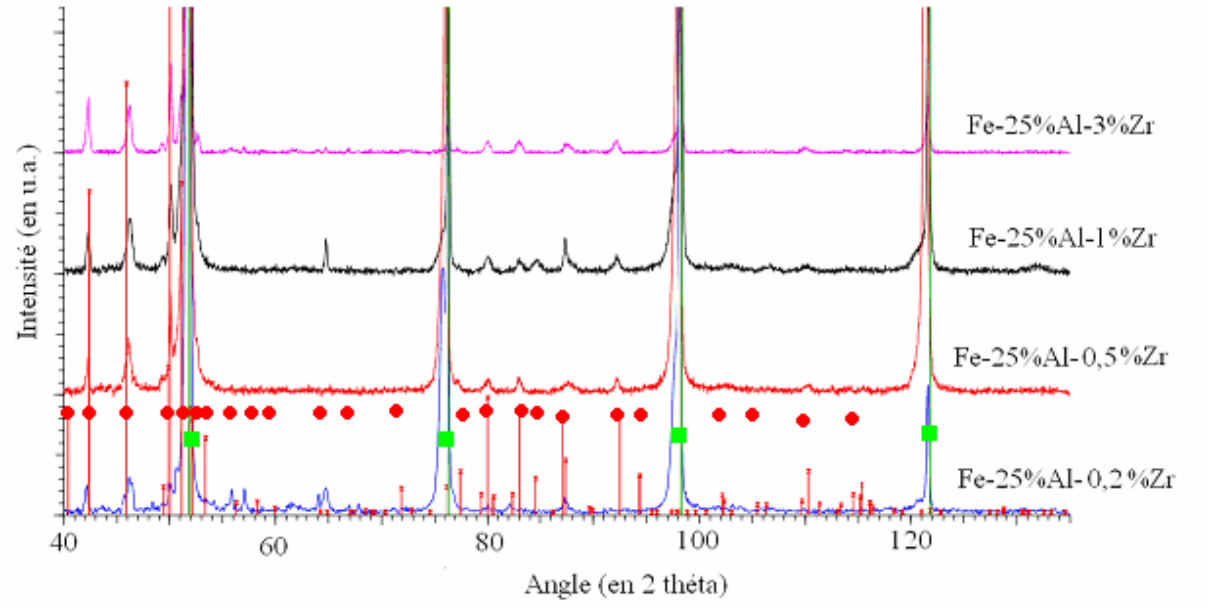


Figure III - 8 - Clichés de diffraction des rayons X des alliages ternaires Fe-25Al-xZr. Les symboles ronds identifient les pics correspondant à la structure C14 de la phase de Laves et les symboles carrés identifient les pics de la solution solide ferritique.

2.4. Alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr

Deux séries d'alliages quaternaires ont été élaborées pour étudier l'influence de l'addition de titane et de zirconium sur les microstructures et équilibres de phases des alliages du coin riche en fer de la section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium (+/- 1%). Les deux voies d'études privilégiées sont :

- l'étude de l'influence du titane à teneur en zirconium fixée
  ➔ Alliages Fe-25Al-xTi-3Zr avec $5 < x < 15$ at.%.
- l'étude de l'influence du zirconium à teneur en titane fixée
  ➔ Alliages Fe-25Al-5Ti-yZr avec $0,2 < y < 7$ at.%.

Les deux familles d'alliages élaborés sont présentées dans le tableau III-1. Le nombre d'alliages élaborés permet de décrire de manière satisfaisante le comportement du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

Les alliages quaternaires présentent une macrostructure équiaxe. La taille moyenne des grains est de 100 µm. Les dendrites caractéristiques du phénomène de microségrégation sont révélées par attaque chimique à la solution de KROLL (Figure III-9). L'espacement moyen entre bras de dendrite est de 30 µm.

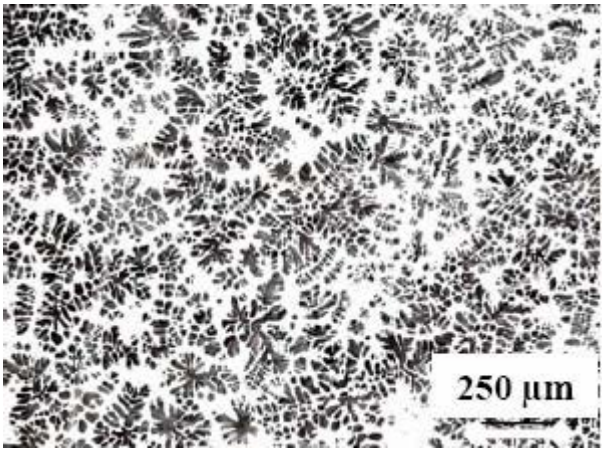


Figure III - 9 - Micrographie optique de l'échantillon Fe-25Al-5Ti-3Zr après attaque au réactif de Kroll.

La figure III-10 présente l'ensemble des microstructures brutes d'élaboration pour la famille d'alliage à 5 at.%Ti. Tous les alliages quaternaires élaborés sont diphasés, même pour les teneurs en zirconium les plus faibles. Les alliages présentent des agrégats eutectiques diphasés dans les espaces inter-dendritiques qui sont soit lamellaires (Figure III-10 B, C, D et E) soit dégénérés (Figure III-10 A). Pour l'alliage de la figure III-10 A (0,2 at.%Zr), les espaces interdendritiques sont trop petits pour que la microstructure lamellaire puisse apparaître. Tandis que l'alliage de la figure III-10 E (7 at.%Zr) présente une structure totalement eutectique qui laisse penser que cet alliage se situe sur une vallée eutectique.

Les lamelles de phase de Laves dans les agrégats eutectiques s'épaississent avec l'augmentation de la teneur en zirconium de l'alliage (Figure III-10 D et E). Cet épaississement des lamelles s'explique par la quantité d'eutectique à former en fin de solidification, qui est fonction de la composition nominale de l'alliage. La quantité d'eutectique à former semble plus importante lorsque la teneur en zirconium des alliages augmente, le refroidissement s'effectuerait alors plus lentement et la structure lamellaire obtenue serait plus grossière.

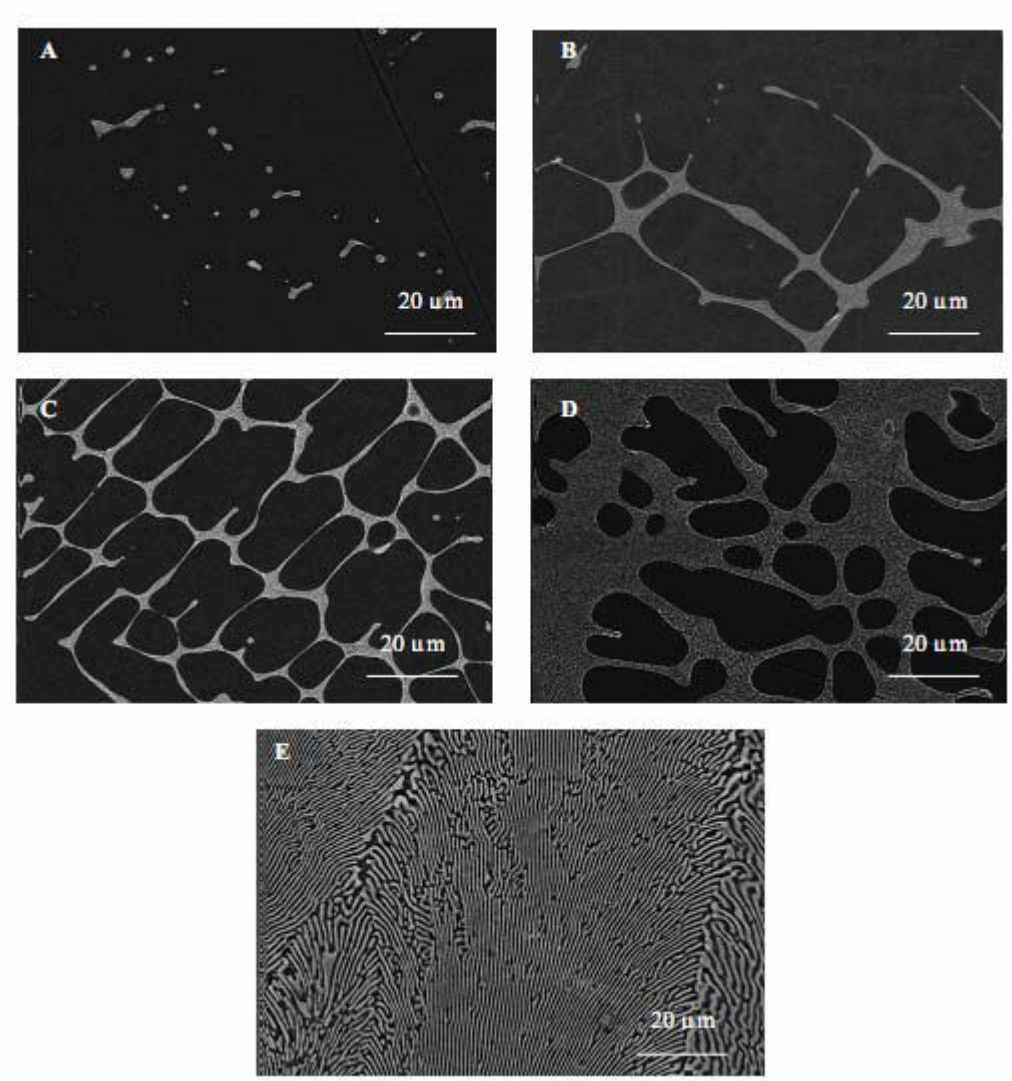


Figure III - 10 - Micrographies électroniques en électrons rétro-diffusés caractéristiques des échantillons présentant une teneur en titane fixée de 5 at.% pour 0,2 (A), 0,5 (B), 1 (C), 3 (D) et 7(E) at.% de zirconium.

Les micrographies A à D de la figure III-11 montrent les microstructures obtenues pour les alliages présentant 0 à 15 at.% de titane pour 3 at.% de zirconium. L'analyse des micrographies A à C de la figure III-11 démontre que les trois alliages contenant moins de 10 at.% de zirconium présentent des phases de même nature. La micrographie D de la même figure présente un changement de phase de cristallisation primaire, caractéristique d'un franchissement de la surface eutectique quaternaire. L'analyse des deux familles d'alliages permet d'obtenir des informations sur la nature des équilibres de phases dans ces alliages et sur le positionnement de la surface eutectique dans le coin riche en fer de la section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

La figure III-12 présente un agrandissement de la microstructure eutectique des alliages. La microstructure des agrégats est dans tous les cas très fine dans l'état brut de coulée.

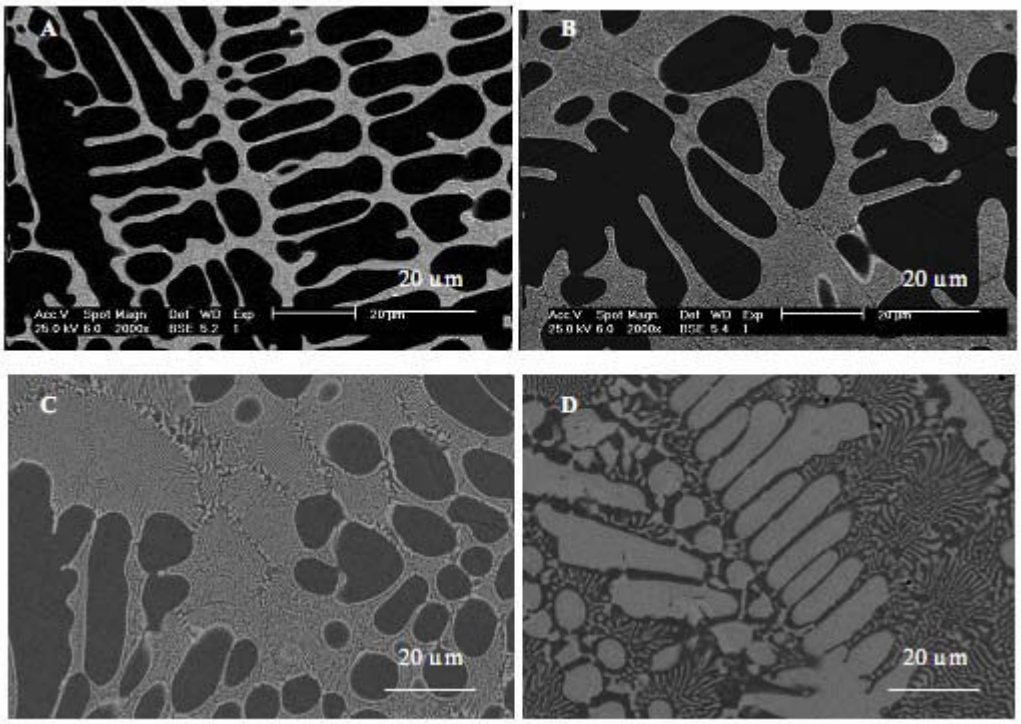


Figure III - 11 - Micrographies électroniques en électrons rétro-diffusés caractéristiques des échantillons présentant une teneur en zirconium fixée de 3 at.% pour 0 (A), 5 (B), 10 (C) et 15 (D) at.% de titane.

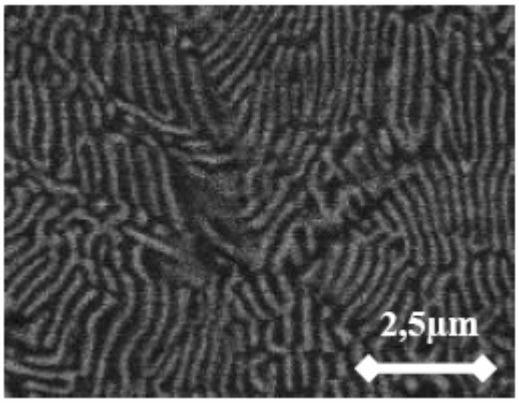


Figure III - 12 - Eutectique "solution solide ferritique + phase de Laves" caractéristique des zones claires de la figure III-11 observées par microscopie électronique à balayage en mode BSE.

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans chaque famille d'alliages. Les diffractogrammes des alliages présentant une même teneur en titane sont très proches les uns des autres comme le montre la figure III-13. Les phases précipitées ont été identifiées comme étant la solution solide ferritique quaternaire α-(Fe,Al,Ti,Zr) et une extension de la phase de Laves ternaire $(Fe,Al)_2Zr$ dans le système quaternaire. Cette phase de Laves présente une structure cristallographique hexagonale compacte de type C14.

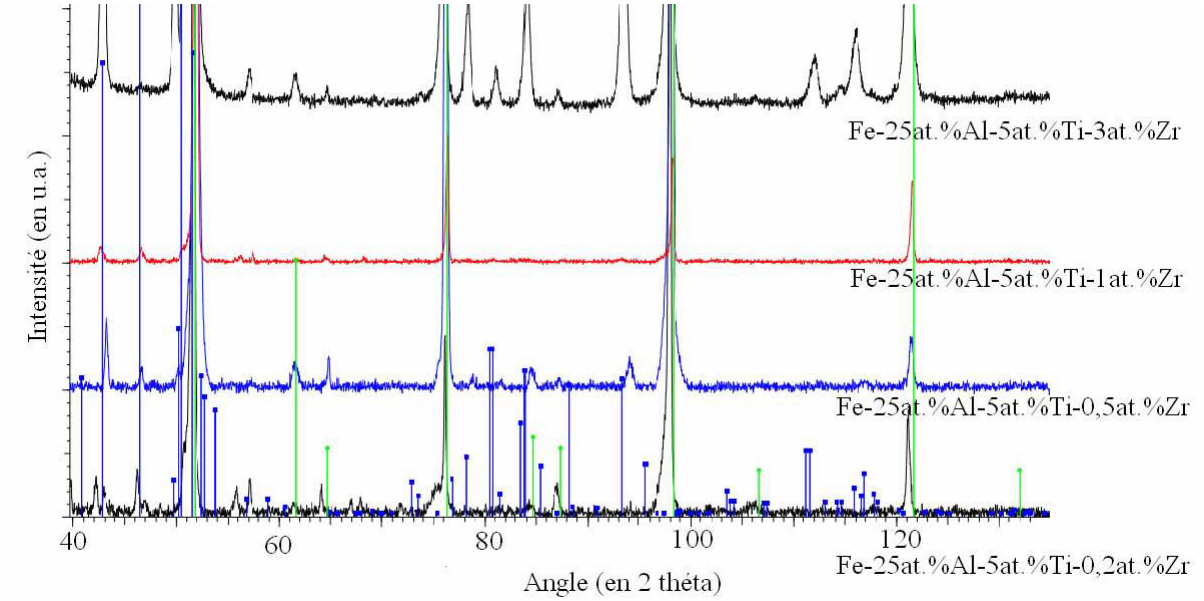


Figure III - 13 - Diffractogrammes des rayons X des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr présentant une teneur en zirconium variable. Les traits verticaux verts illustrent les pics identifiés de la solution solide ferritique basée sur la stoechiométrie Fe_3Al et les pics bleus illustrent la position identifiée des pics de la phase de Laves hexagonale de structure C14.

Les diffractogrammes des alliages présentant un teneur en zirconium fixée de 3 at.% sont présentés sur la figure III-14. Les pics de la phase de Laves sont décalés vers les grands angles avec l'addition de titane. Les phases identifiées dans cette famille d'alliage sont la solution solide ferritique basée sur la stœchiométrie Fe_3Al et la phase de Laves basée sur la structure cristallographique C14. Ces phases sont de même nature que celles identifiées pour les alliages à teneur en titane fixée et teneur en zirconium variable.

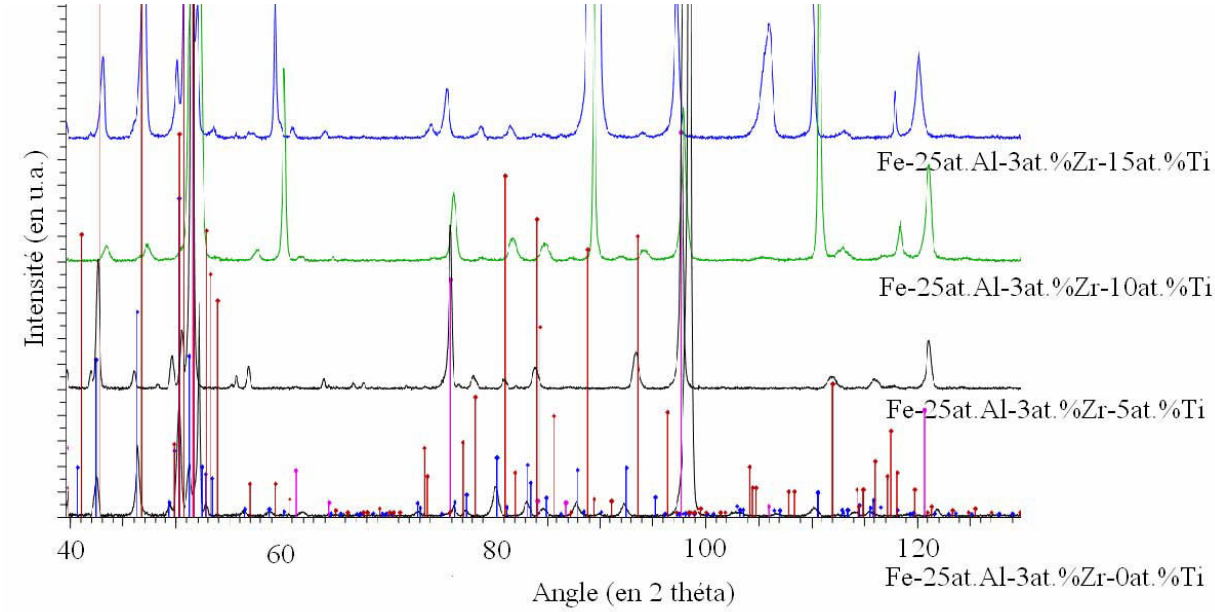


Figure III - 14 - Diffractogrammes des rayons X des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr présentant une teneur en titane variable. Les traits verticaux violets illustrent les pics identifiés de la solution solide ferritique basée sur la stoechiométrie Fe_3Al et les pics bleus et rouges illustrent la position identifiée des pics de la phase de Laves hexagonale de structure C14 pour l'alliage ternaire et dans les alliages quaternaires respectivement.

2.5. Comparaison entre alliages ternaires et quaternaires de base Fe-25Al

A. Composition chimique de la solution solide ferritique primaire

Les figures III-15 et 16 présentent les teneurs moyennes en éléments constitutifs dans la solution solide ferritique des alliages ternaires et quaternaires présentant différentes teneurs nominales en zirconium. La teneur en zirconium influe peu sur la composition chimique moyenne de la solution solide ferritique ternaire avec une composition moyenne de l'ordre de 74,3%Fe-25,5%Al-0,2%Zr. La solution solide ferritique quaternaire présente des variations plus marquées des teneurs en fer et en aluminium autour de la composition moyenne de l'ordre de 70%Fe-24,5%Al-5,3%Ti-0,2%Zr. Cependant, la teneur en titane est relativement constante. Le titane ne se partage presque pas (~5at.% dans le liquide nominal pour ~5at.% dans la solution solide ferritique), donc le liquide eutectique doit présenter une teneur en titane de l'ordre de 5 at.%.

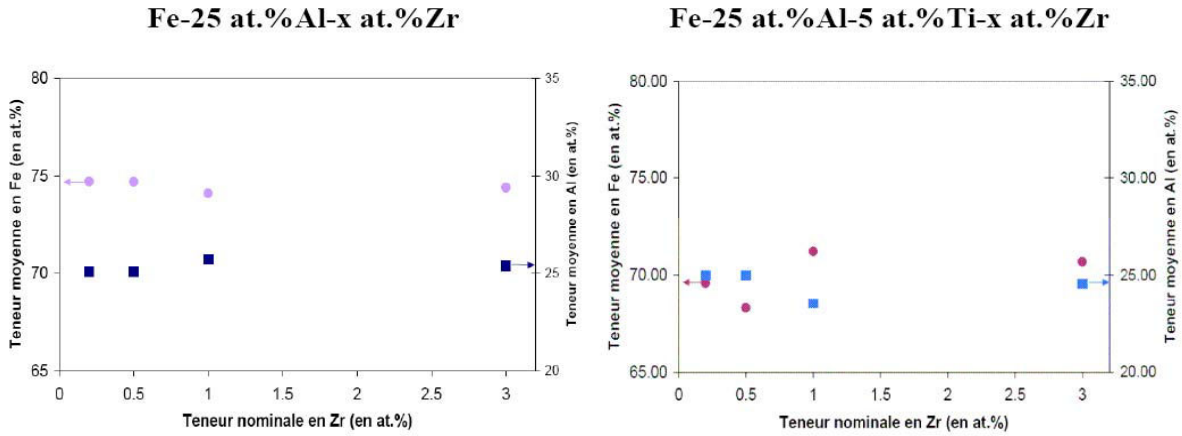


Figure III - 15 - Teneur moyenne en fer et en aluminium dans la solution solide ferritique en fonction de la teneur nominale en Zr des alliages ternaires et quaternaires bruts de solidification. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de +/-0,25 at.%.

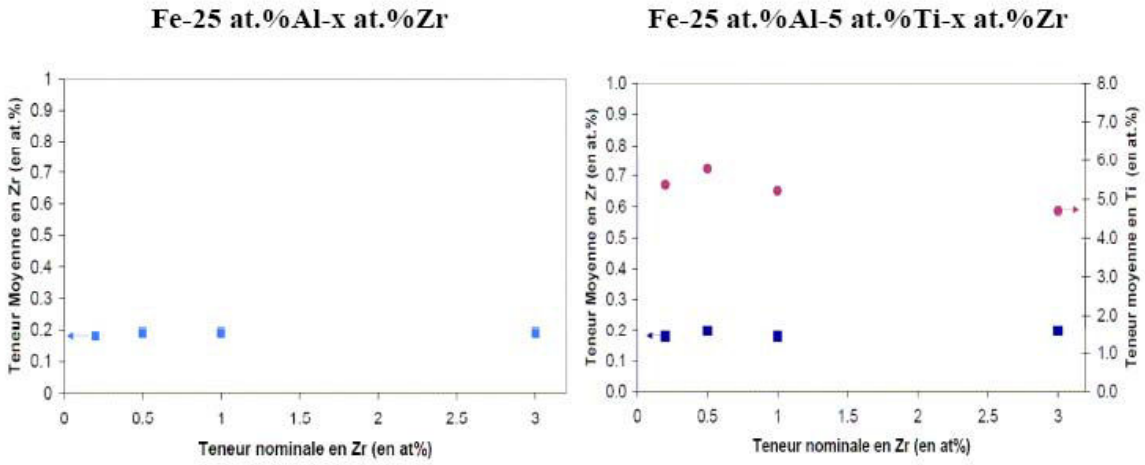


Figure III - 16 - Teneur moyenne en zirconium et en titane dans la solution solide ferritique en fonction de la teneur nominale en Zr des alliages ternaires et quaternaires bruts de solidification. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de +/-0,25 at.%.

B. Fraction et composition chimique moyenne des agrégats eutectiques

La figure III-17 présente l'évolution de la fraction d'agrégats eutectiques dans les échantillons bruts de solidification. La fraction d'agrégats eutectiques augmente avec la teneur nominale en zirconium des alliages bruts de coulée. La fraction d'agrégats eutectiques augmente également lors de l'addition de titane aux alliages ternaires Fe-Al-Zr.

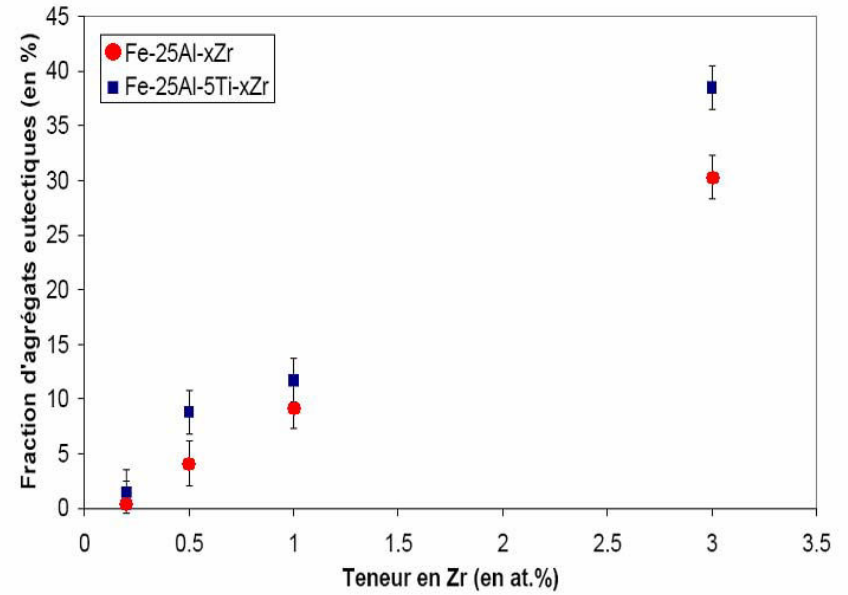


Figure III - 17 - Fraction d'agrégats eutectiques en fonction de la teneur nominale en zirconium des alliages bruts de solidification. L'erreur sur les mesures est de +/2%.

Les figures III-18 et III-19 présentent les teneurs moyennes en fer, aluminium, titane et zirconium dans les agrégats eutectiques des alliages ternaires et quaternaires en fonction des différentes teneurs nominales en zirconium. La teneur moyenne en titane des agrégats eutectiques est de l'ordre de 5,5at.%, ce qui est en accord avec le fait que le coefficient de partage du titane dans la solution solide ferritique primaire soit presque égal à 1.

L'augmentation de la fraction d'agrégats eutectiques s'explique donc grâce à la forte ségrégation du zirconium au cours de la solidification des alliages :

- dans les alliages ternaires, ce liquide s'enrichit jusqu'à 11at.% de zirconium pour ensuite précipiter sous la forme d'agrégats eutectiques « solution solide ferritique + phase de Laves»,
- dans les alliages quaternaires, le liquide s'enrichit jusqu'à seulement 5at.% en zirconium avant de précipiter des agrégats eutectiques.

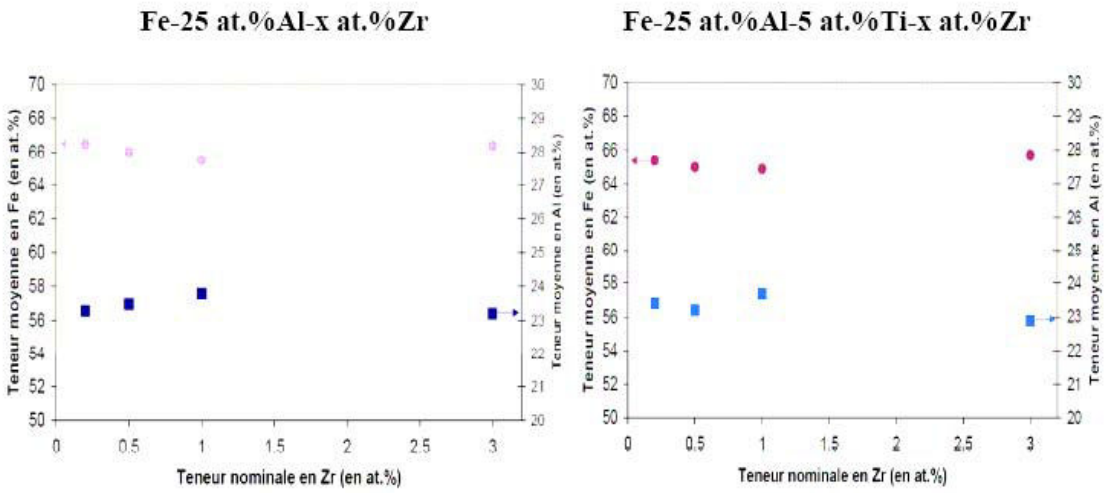


Figure III - 18 - Teneur moyenne en fer et en aluminium dans les agrégats eutectiques en fonction de la teneur nominale en zirconium des alliages ternaires et quaternaires bruts de solidification. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de +/-0,25 at.%.

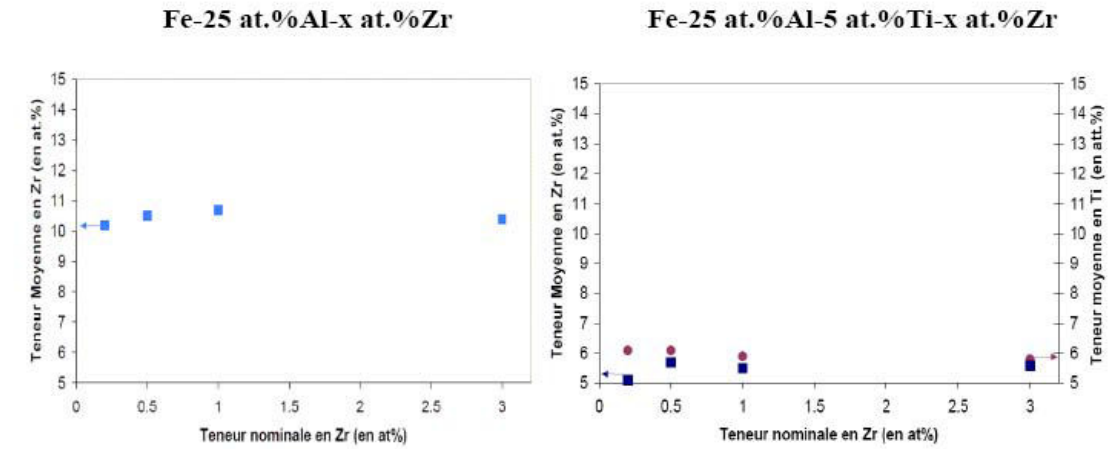


Figure III - 19 - Teneur moyenne en zirconium et en titane dans les agrégats eutectiques en fonction de la teneur nominale en Zr des alliages ternaires et quaternaires bruts de solidification. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de +/-0,25 at.%.

La figure III-17 montrait également que l'addition de titane aux alliages ternaires Fe-Al-Zr provoquait une augmentation de la fraction d'agrégats eutectiques précipités. Pour vérifier l'influence de l'addition de titane sur la précipitation des agrégats eutectiques, on trace la figure III-20 qui permet de comparer la somme des teneurs en titane et en zirconium dans les agrégats quaternaires et la teneur en zirconium dans les agrégats ternaires. La somme des teneurs en titane et zirconium des alliages quaternaires est toujours légèrement supérieure (~1,5 at.%) à la teneur en zirconium des agrégats ternaires. La limite de solubilité en zirconium des agrégats eutectiques est diminuée par l'addition de titane, mais la proportion de titane introduite est supérieure à cette diminution et provoque une augmentation de la fraction d'agrégats précipités.

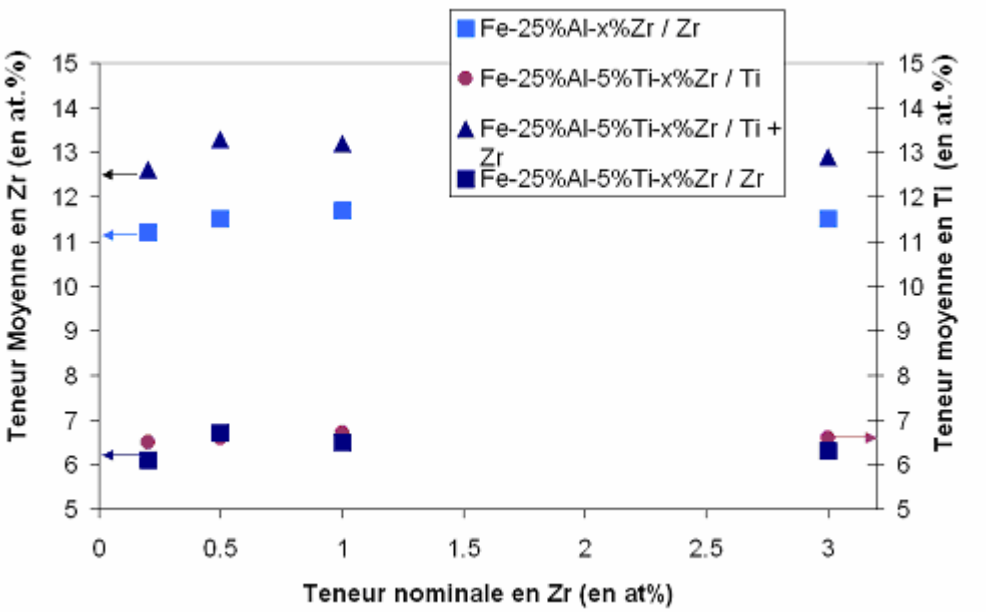


Figure III - 20 – Variation des teneurs moyennes en Ti, en Zr et en Ti+Zr en fonction de la teneur nominale en zirconium dans les agrégats eutectiques des alliages ternaires et quaternaires. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de +/-0,25 at.%.

L'analyse de la figure III-20 montre que la teneur en zirconium des agrégats eutectiques est diminuée par l'addition de titane. Cependant, la teneur mesurée en titane est plus importante que la diminution de la teneur en zirconium estimée en raison de cette addition dans les agrégats eutectiques quaternaires.

C. Micro-ségrégation dans les alliages bruts de solidification

En complément à ces informations concernant la nature chimique des phases observées dans les alliages bruts de coulée, des grilles de plusieurs centaines de points ont été réalisées pour étudier la mise en place de la micro-ségrégation dans ces alliages. L'exploitation de ces données nécessite l'utilisation de critères différenciant les points appartenant à la solution solide ferritique de ceux appartenant aux agrégats eutectiques et des points mixtes.

Pour trier et classer ces données, il a été décidé d'utiliser comme marqueur la teneur en fer, qui est l'élément sur lequel la précision de la mesure est la meilleure. Les points sont classés par ordre décroissant car on sait que la teneur moyenne en fer de la solution solide ferritique primaire est supérieure à celles des agrégats eutectiques.

L'analyse des données de composition chimique moyenne des agrégats eutectiques et de la solution solide ferritique permet de déterminer la valeur seuil de la teneur en fer de chaque constituant en soustrayant l'écart type à la teneur moyenne en fer. En utilisant ces valeurs seuil, il est possible d'attribuer les points mesurés soit aux agrégats eutectiques, soit à la phase de cristallisation primaire. Ces valeurs seuil ont été calculées pour les alliages présentant le plus de zirconium et donc les phénomènes de microségrégation les plus importants. Les résultats sont présentés dans le tableau III-2.

Tableau III - 2 – Compositions seuil en fer permettant le tri des points appartenant aux agrégats eutectiques, à la solution solide ferritique et les points mixtes pour les alliages Fe-25Al-3Zr et Fe-25Al-5 Ti-3Zr.

Alliage	Composition seuil des agrégats eutectiques	Composition seuil de la solution solide ferritique
Fe-25Al-3Zr	< 66 % Fe	> 73 % Fe
Fe-25Al-5Ti-3Zr	< 66 % Fe	> 68 % Fe

La figure III-21 présente les résultats obtenus pour l'alliage ternaire Fe-25Al-3Zr et de l'alliage quaternaire Fe-25Al-5Ti-3Zr.

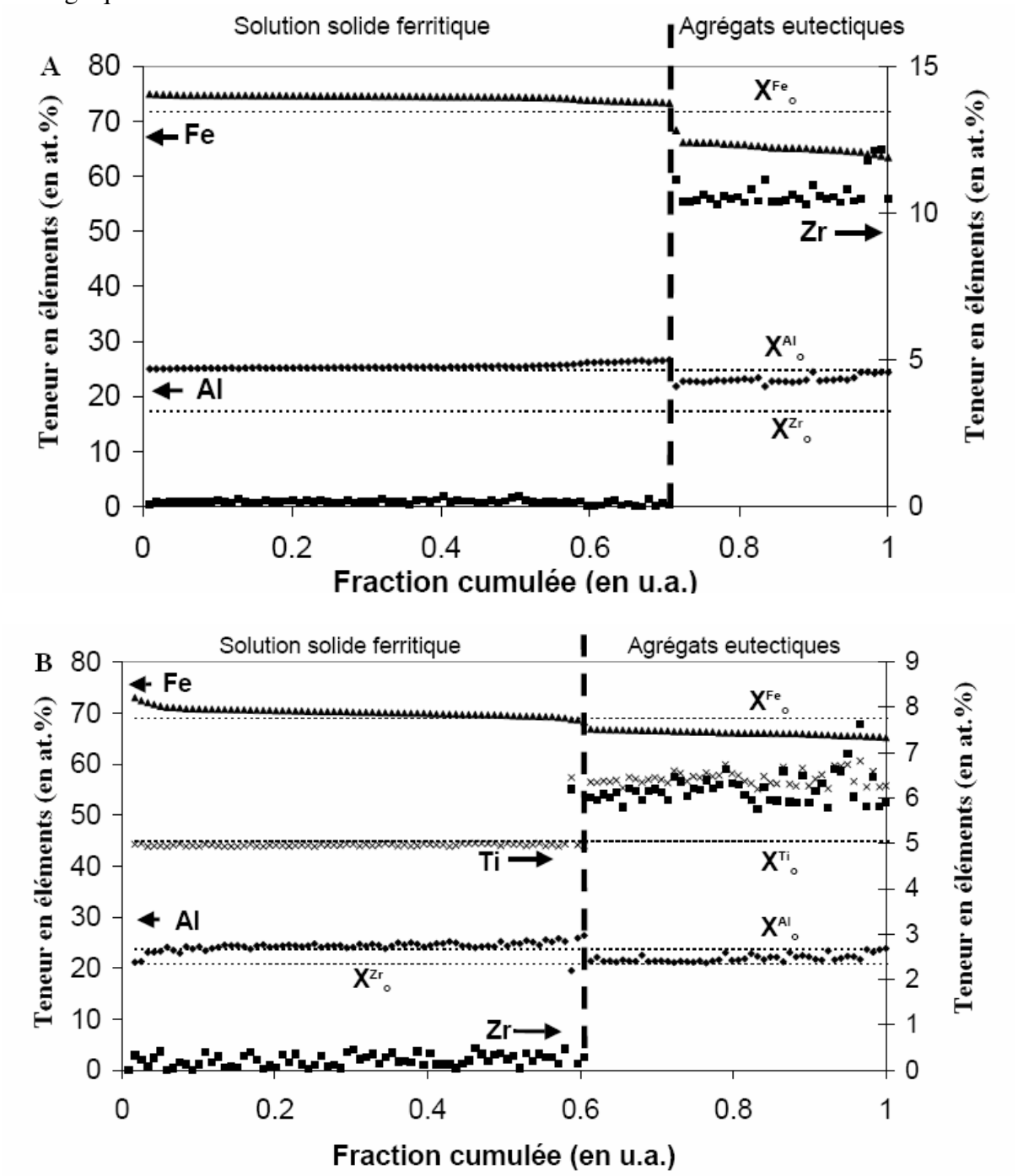


Figure III - 21 - Teneur en éléments en fonction de la fraction cumulée pour les alliages Fe-25Al-3Zr (A) et Fe-25Al-5Ti-3Zr (B).

L'analyse de la figure III-21 montre que les critères utilisés pour déterminer l'appartenance d'un point de mesure aux agrégats eutectique ou à la solution solide sont efficaces :

- les fractions d'agrégats eutectiques et de solution solide sont similaires à celles déterminées par analyse d'image à +/- 5%,
- les teneurs moyennes en éléments d'alliages sont similaires à celles mesurées à +/- 1 at.%.

Le titane et le zirconium ségrégent positivement dans les alliages ternaires et quaternaires en raison de coefficients de partage inférieurs à 1.

Conclusion

Le tableau III-3 présente le bilan des données sur les différentes familles d'alliages étudiés.

Tableau III - 3 - Bilan des informations collectées sur chacune des familles d'alliages. D=dendrites / E = eutectique seul / EI = eutectique interdendritique.

Famille d'alliages	Fe-32Al	Fe-25Al-xTi	Fe-25Al-xZr	Fe-25Al-xTi-3Zr	Fe-25Al-xTi-3Zr	Fe-25Al-5Ti-xZr
x	-	1/3/5	0,2/0,5/1/3	5/10	15	0,2/0,5/1/3
Microstructure Intragranulaire	D	D	D + EI	D + EI	D + EI	D+EI
Nature de la phase primaire	α-(Fe,Al)	α-(Fe,Al,Ti)	α-(Fe,Al,Zr)	α-(Fe,Al,Ti,Zr)	Phase de Laves C14	α-(Fe,Al,Ti,Zr)
Nature des agrégats eutectiques	-	-	α-(Fe,Al,Zr) + Phase de Laves C14	α-(Fe,Al,Ti,Zr) + Phase de Laves C14	α-(Fe,Al,Ti,Zr) + Phase de Laves C14	α-(Fe,Al,Ti,Zr) + Phase de Laves C14

L'ensemble des alliages étudiés présente une macrostructure équiaxe. L'analyse des données de ce tableau montre que le zirconium est bien responsable de la précipitation des agrégats eutectiques dans les espaces interdendritiques. L'analyse des agrégats eutectiques ternaires et quaternaires montre que ces derniers sont toujours diphasés alors qu'il semblerait normal que la solidification se termine sur une réaction eutectique ternaire. Des investigations complémentaires, concernant la présence d'agrégats eutectiques ternaires, doivent être menées pour éclaircir ce point. Les agrégats eutectiques sont toujours constitués de la solution solide ferritique et de la phase de Laves de structure C14. La fraction d'agrégats eutectiques précipitée est corrélée à la teneur nominale en zirconium de l'alliage.

Le tableau III-4 présente un récapitulatif des compositions moyennes des différentes phases et des fractions d'agrégats eutectiques mesurées dans les alliages ternaires et quaternaires.

Tableau III - 4 – Compositions moyennes des différentes phases et fraction d'agrégats eutectiques des alliages ternaires et quaternaires.

		Ternaire (+/- 0,2at.%)				Quaternaire (+/- 0,2at.%)			
X		**0,2**	**0,5**	**1**	**3**	**0,2**	**0,5**	**1**	**3**
α-Fe	**Fe**	74,7	74,7	74,1	74,4	69,6	68,3	71,2	70,7
	Al	25,1	25,1	25,7	25,4	25	25	23,5	24,6
	Ti	-	-	-	-	5,4	5,8	5,2	4,7
	Zr	0,18	0,19	0,19	0,19	0,18	0,2	0,18	0,2
Agrégats eutectiques	**Fe**	66,5	66	65,5	66,4	65,4	65	64,9	65,7
	Al	23,3	23,5	23,8	23,2	23,4	23,2	23,7	22,9
	Ti	-	-	-	-	6,1	6,1	5,9	5,8
	Zr	10,2	10,5	10,7	10,4	5,1	5,7	5,5	5,6
Fraction d'agrégats eutectiques (+/- 2%)		0,5	3,9	8,2	29,3	1,2	7,9	10,4	36,6

La détermination des compositions chimiques moyennes de la solution solide ferritique et des agrégats eutectiques montre que le titane et le zirconium ségrégent positivement. Le traitement statistique des mesures de composition chimique a permis de déterminer un critère de tri des données. Ce critère est fondé sur l'existence d'une composition-seuil en fer en deçà de laquelle l'ensemble des points appartient à la solution solide ferritique et d'une composition-seuil en fer au-delà de laquelle l'ensemble des points appartiennent aux agrégats eutectiques.

L'application de ce critère a permis d'évaluer l'intensité des micro-ségrégations dans l'alliage ternaire Fe-25Al-3Zr et dans l'alliage quaternaire Fe-25Al-5Ti-3Zr. Le titane et l'aluminium ségrégent peu (quelques %) en comparaison au zirconium (une dizaine de %). Les fractions de phases obtenues en traçant les teneurs en éléments en fonction de la fraction cumulée sont du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement.

3. Déroulement de la solidification

Ce paragraphe présente des expériences de trempe en cours de solidification dirigée réalisées sur les alliages ternaires Fe-25Al-xZr et quaternaires Fe-25Al-5Ti-xZr pour déterminer le déroulement de la solidification.

3.1. Présentation de la zone d'étude

La figure III-22 présente les différentes zones observables sur les échantillons cylindriques de TSD. Chaque échantillon présente une zone refondue et une zone restée à l'état solide. La zone d'intérêt pour connaître le déroulement de la solidification est la zone passée par un état totalement liquide. La figure III-22 présente également la température en différentes positions de l'échantillon au moment de la trempe déterminée à partir de l'enregistrement des températures du thermocouple localisé dans l'échantillon.

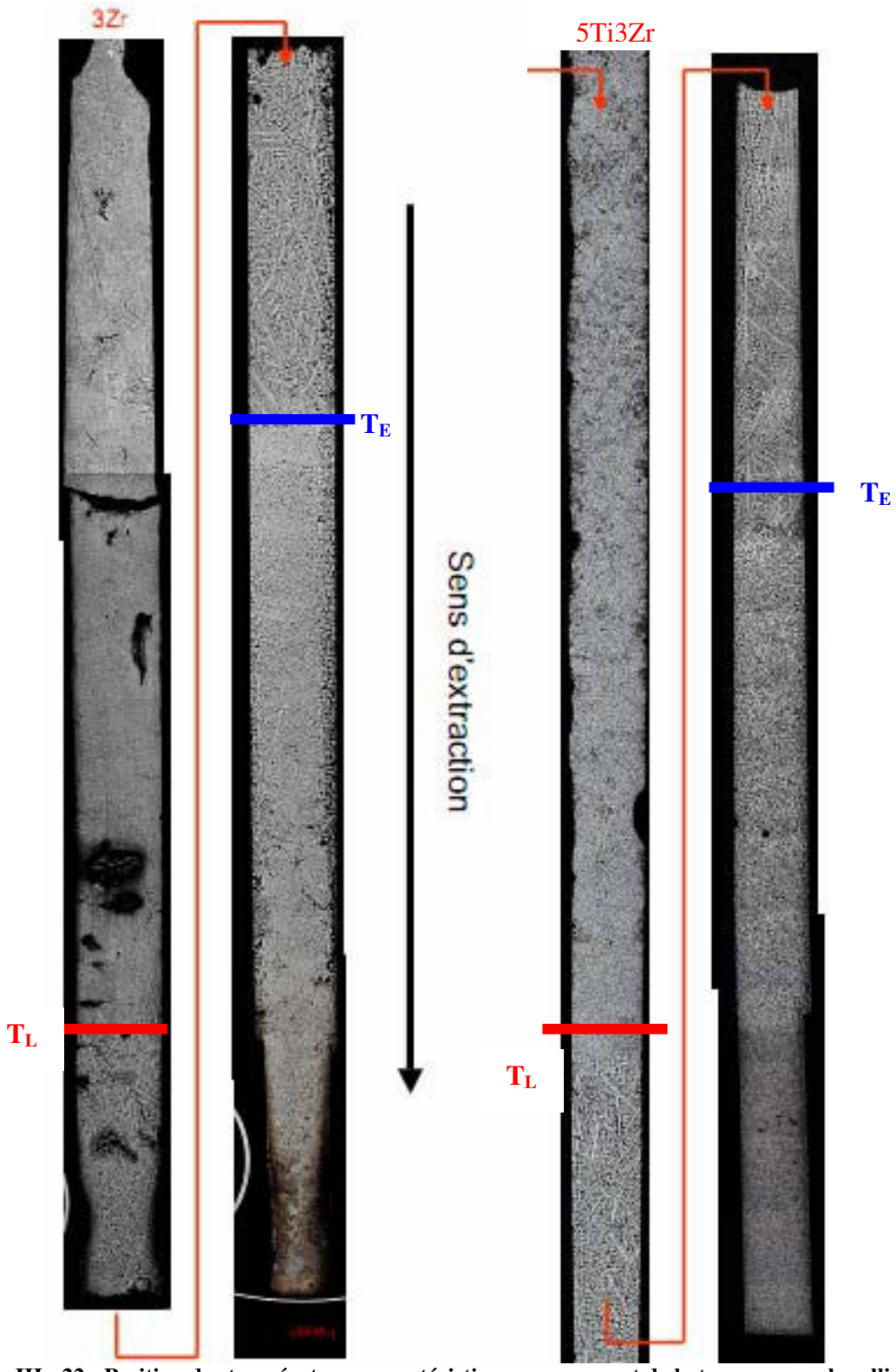


Figure III - 22 - Position des températures caractéristiques au moment de la trempe pour les alliages Fe-25Al-3Zr et Fe-25Al-5Ti-3Zr solidifiés par TSD.

3.2. Analyse du front de solidification

Au cours de la trempe, la déstabilisation du front de solidification se traduit métallographiquement par une zone de dendrites alignées avec le solide primaire mais de microstructure beaucoup plus fine. Ce type de microstructure est commun à l'ensemble des essais effectués, comme illustré sur les figures III-23 et 24.

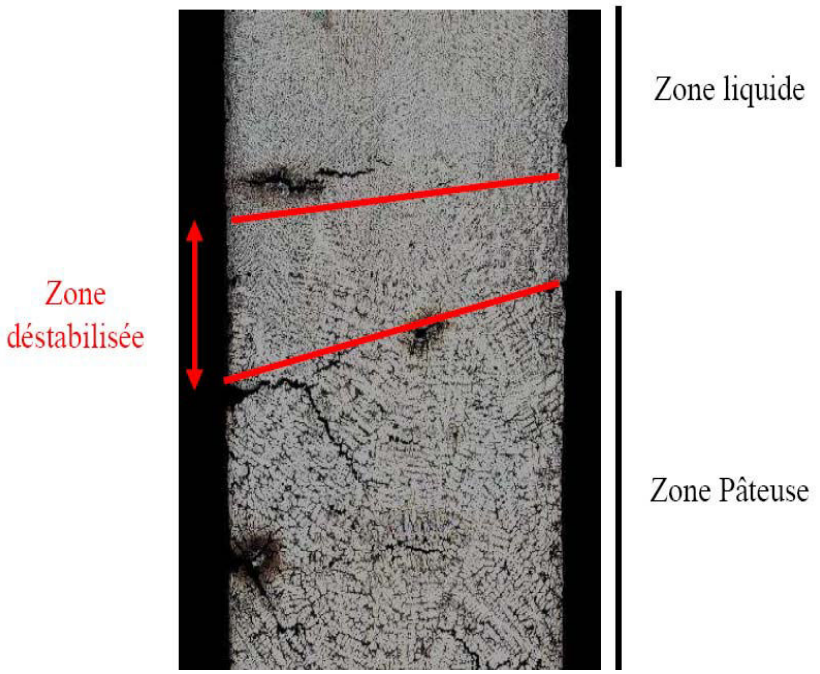


Figure III - 23 - Micrographie optique caractéristique illustrant la déstabilisation du front de solidification au moment de la trempe pour un alliage Fe-25Al-3Zr.

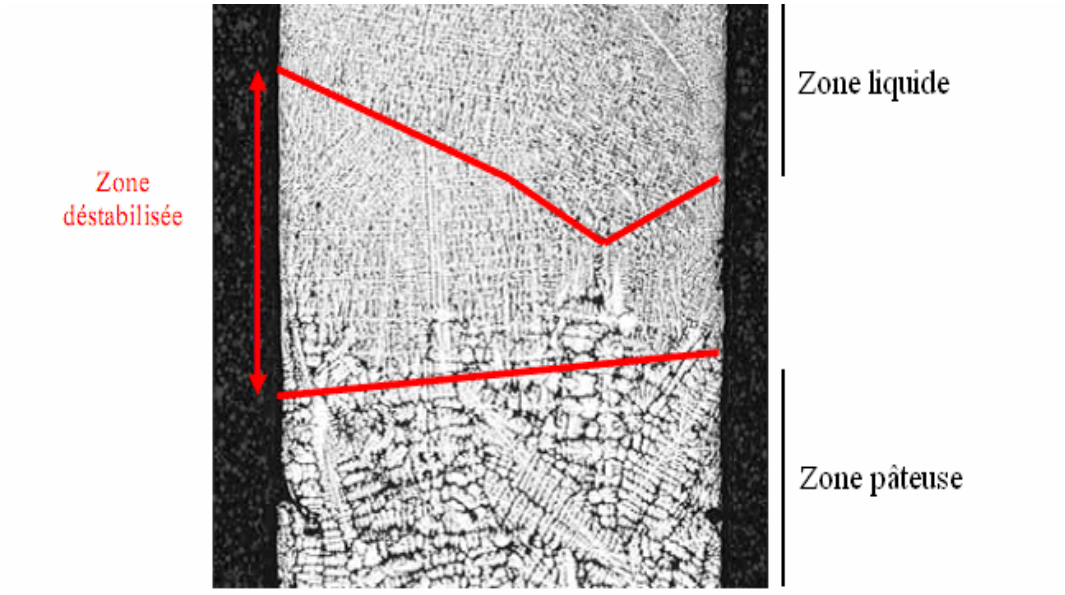


Figure III - 24 - Micrographie optique caractéristique illustrant la déstabilisation du front de solidification au moment de la trempe pour un alliage Fe-25Al-5Ti-3Zr.

La composition moyenne du liquide trempé a été mesurée par microsonde de Castaing. Il en ressort que le liquide présente une composition moyenne de Fe-23,8Al-3,3Zr pour le ternaire et de Fe-24,8Al-4,9Ti-3,1Zr pour les alliages quaternaires. Ces valeurs sont très proches de la composition nominale des alliages. Ceci permet de conclure quant à l'absence de vaporisation d'aluminium importante lors du traitement de trempe en cours de solidification dirigée.

3.3. Analyse de la zone solidifiée

A. Analyse de la microstructure

La zone solidifiée au cours de l'expérience présente des dendrites dont l'alignement avec la direction de solidification est relativement désaxé, comme l'illustre la figure III-25. Une telle croissance des dendrites peut s'expliquer par une mauvaise orientation des grains servant d'amorce à la croissance de la zone solidifiée. Cette désorientation se retrouve aussi bien sur l'alliage ternaire que quaternaire.



Figure III - 25 - Micrographie présentant l'orientation des dendrites dans la zone solidifiée au cours de l'expérience de TSD pour les alliages ternaire (A) et quaternaire (B).

L'observation de la figure III-25 montre que deux phases distinctes peuvent être identifiées. Une phase apparaissant en contraste clair qui correspond à la phase primaire de solidification et une phase apparaissant en contraste sombre qui se développe dans les espaces inter-dendritiques.

La figure III-26 présente l'observation de la même microstructure à plus fort grossissement. L'analyse de cette microstructure montre que la phase qui apparait en contraste sombre sur la micrographie de la figure III-25 correspond en réalité à un agrégat eutectique diphasé. Les microstructures observées entre alliages ternaires et quaternaires sont très proches, comme c'était le cas lors de l'analyse des échantillons bruts de coulée présentée précédemment.

Ternaire **Quaternaire**

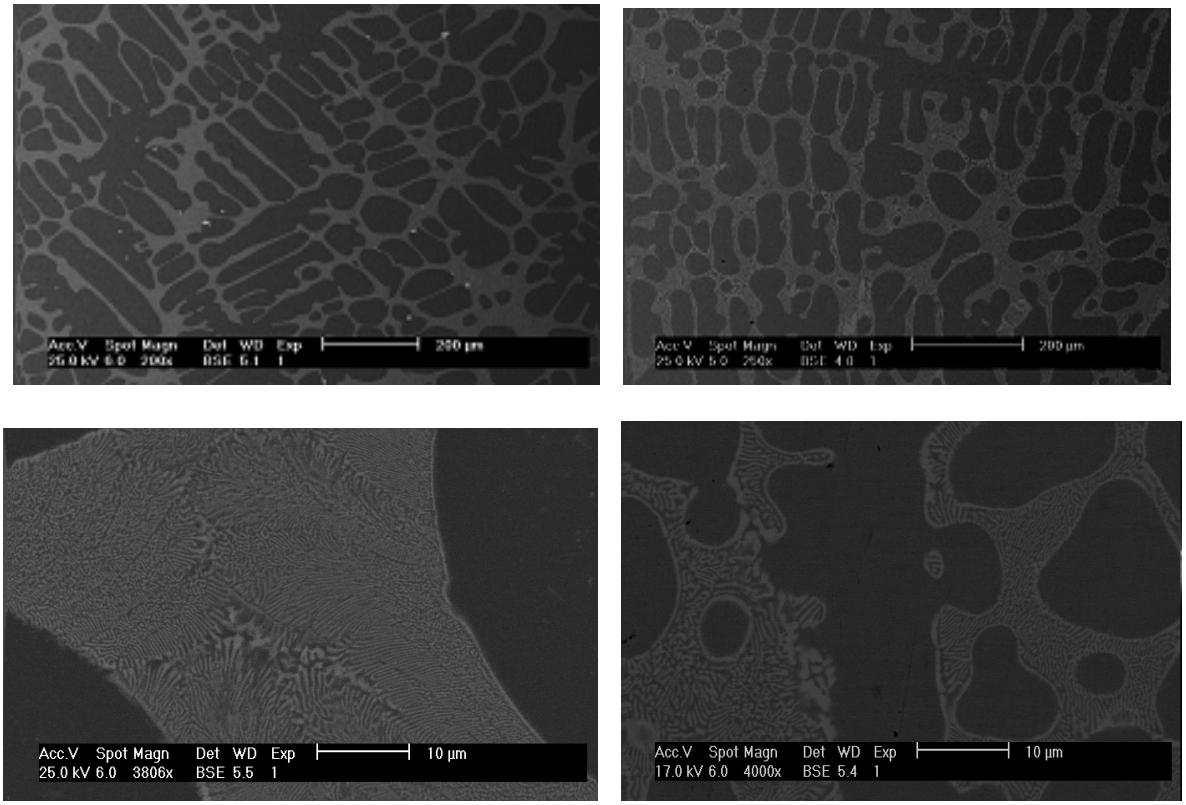


Figure III - 26 - Micrographies électroniques présentant la microstructure eutectique observable dans les espaces inter-dendritiques des alliages ternaires et quaternaires.

La nature des phases observées a été déterminée par diffraction des rayons X. Pour les deux alliages, la phase en contraste clair correspond à la phase de Laves de type Fe_2Zr présentant une structure hexagonale. Tandis que la phase en contraste sombre, qui est la phase majoritaire, correspond à la solution solide ferritique.

Une analyse plus approfondie des agrégats eutectiques montre qu'il est possible de déterminer la position du front de réaction eutectique à l'approche des zones correspondant à la température eutectique au moment de la trempe.

Le front de réaction eutectique est caractérisé par le passage d'agrégats eutectiques présentant une microstructure lamellaire fine, caractéristique d'un état liquide au moment de la trempe, vers des agrégats eutectiques présentant une microstructure lamellaire grossière, caractéristique d'une structure solidifiée avant la trempe (Figure III-27).

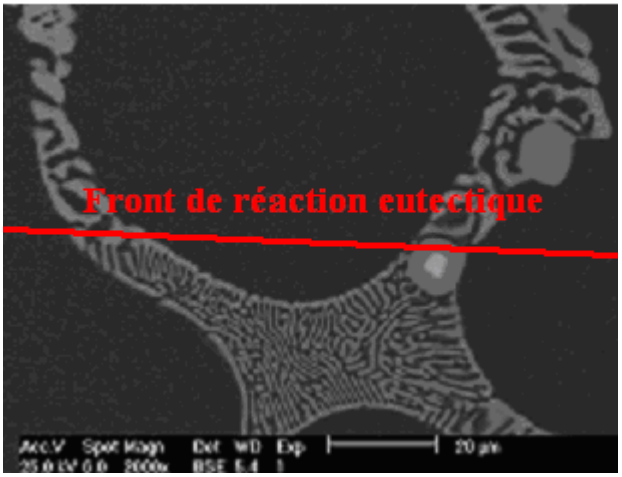


Figure III - 27 - Micrographie électronique en mode BSE présentant le front de réaction eutectique.

3.4. Détermination de la séquence de solidification

Les séquences de solidification ont pu être déterminées en regroupant l'ensemble des résultats présentés dans le paragraphe précédent. Des mesures de fractions de phases ont également pu être effectuées par analyse d'image sur ces échantillons. La figure III-28 présente la synthèse de ces résultats sous la forme de chemins de solidification pour les deux alliages étudiés.

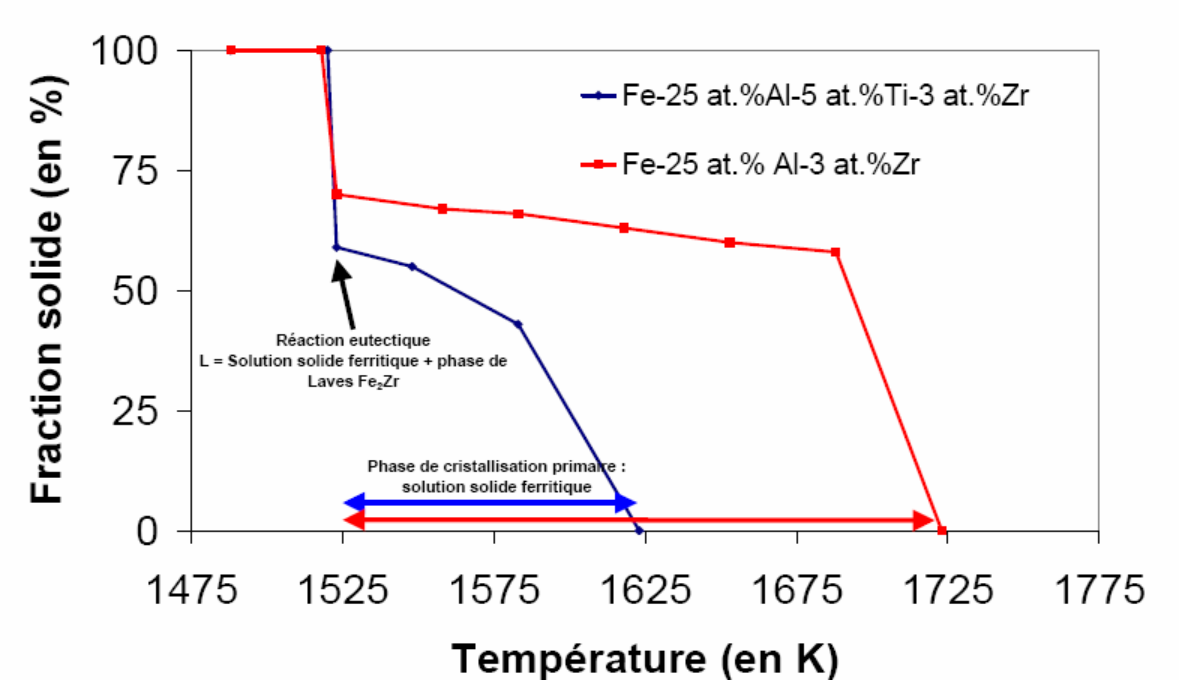


Figure III - 28 - Chemin de solidification de l'alliage ternaire et de l'alliage quaternaire.

Des séquences de solidification ont également été déterminées pour des alliages ternaires et quaternaires moins chargés en zirconium (0,5 et 1 at.%). Les phases identifiées par diffraction des rayons X sont de même nature que pour les alliages plus chargés en zirconium. Les chemins de solidification obtenus sont présentés figure III-29. Les fractions de phases primaires mesurées sont nettement plus importantes que dans le cadre des alliages plus chargés en zirconium de la figure III-28. Le tableau III-5 présente le détail des mesures effectuées.

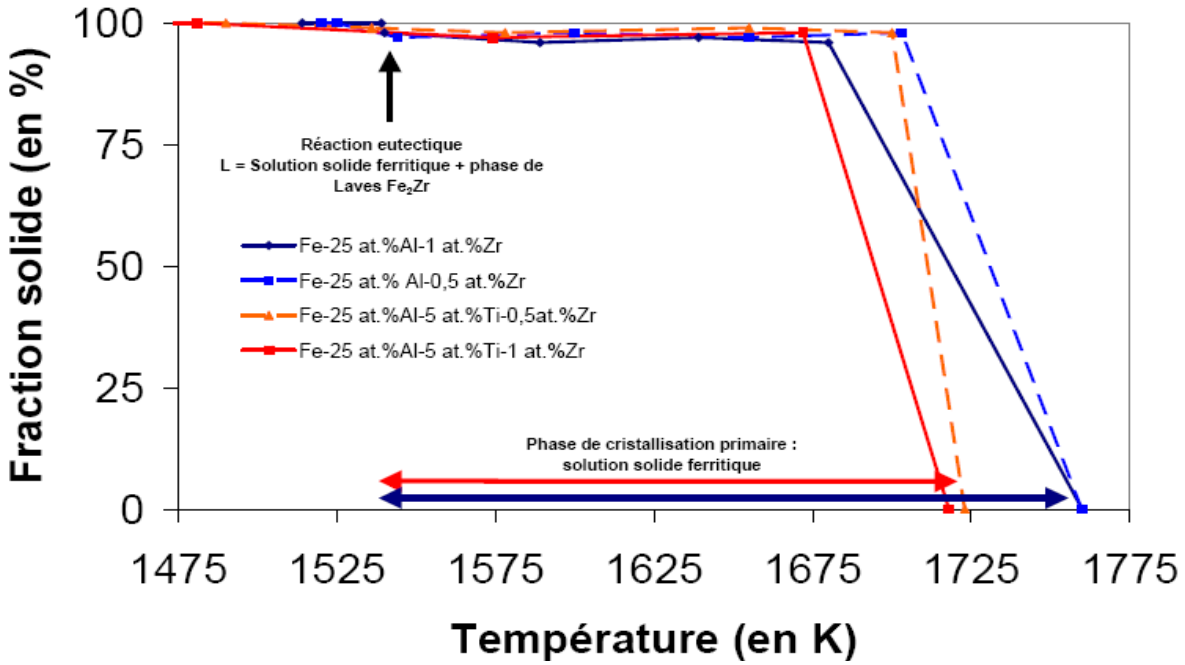


Figure III - 29 - Chemin de solidification de l'alliage ternaire et de l'alliage quaternaire.

Tableau III - 5 – Températures et fractions de solide correspondantes mesurées dans les échantillons de TSD.

Ternaire 0,5 %Zr	**T (+/- 10K)**	1520	1525	1544	1600	1655	1703	1760	-	-
	F_S (+/- 2%)	100	100	97	98	97	98	0	-	-
Ternaire 1 %Zr	**T (+/- 10K)**	1514	1539	1540	1589	1639	1680	1760	-	-
	F_S (+/- 2%)	100	100	98	96	97	96	0	-	-
Ternaire 3 %Zr	**T (+/- 10K)**	1448	1518	1523	1558	1583	1618	1653	1688	1723
	F_S (+/- 2%)	100	100	70	67	66	63	60	58	0
Quaternaire 5%Ti-0,5%Zr	**T (+/- 10K)**	1460	1490	1536	1578	1655	1700	1723	-	-
	F_S (+/- 2%)	100	100	99	98	99	98	0	-	-
Quaternaire 5%Ti-1%Zr	**T (+/- 10K)**	1460	1481	1574	1672	1718	-	-	-	-
	F_S (+/- 2%)	100	100	97	98	0	-	-	-	-
Quaternaire 5%Ti-3 %Zr	**T (+/- 10K)**	1488	1520	1523	1548	1583	1623	-	-	-
	F_S (+/- 2%)	100	100	59	55	43	0	-	-	-

4. Mise en place de la micro-ségrégation au cours de la solidification.

Des mesures de la composition chimique ont été réalisées sur une section transverse de chaque alliage Fe-25Al-3Zr et Fe-25Al-5Ti-3Zr ayant servi à tracer les séquences de solidification présentées dans le paragraphe précédent. En raison de la finesse des microstructures et de la faible proportion d'agrégats eutectiques précipités dans les alliages ternaires et quaternaires contenant 0,5 et 1 at.% de zirconium, il a été décidé de ne pas effectuer de mesures sur les échantillons correspondants. Le tableau III-6 présente la composition moyenne mesurée des alliages étudiés.

Tableau III - 6 – Teneur moyenne mesurée en élément des alliages Fe-25Al-3Zr et Fe-25Al-5Ti-3Zr.

	Teneur moyenne mesurée en élément (+/- 0,2 at.%)			
Composition nominale	**Fe**	**Al**	**Ti**	**Zr**
Fe-25Al-3Zr	73,5	23,7	-	2,8
Fe-25Al-5Ti-3Zr	66,2	24,8	5,5	3,5

4.1. Microségrégation dans les alliages de TSD

Des mesures de composition chimique ont été réalisées à différents niveaux de la zone pâteuse et de la zone solide pour caractériser la mise en place des microségrégations dans les échantillons trempés en cours de solidification dirigée. Les zones d'études sont désignés de la manière suivante :

- Début de solidification : Zone de mesure située entre 0 et 5% d'agrégats eutectiques présentant des lamelles épaisses.
- Zone transitoire : Zone de mesure située entre 55 et 65% d'agrégats eutectiques présentant des lamelles épaisses.
- Fin de solidification : Zone d'interface entre 95 et 100% d'agrégats eutectiques présentant des lamelles épaisses.

La méthode de tri statistique des données est identique à celle employée pour les alliages bruts de coulée (tri en teneur en fer décroissante). Les figures III-30 et 31 présentent les teneurs nominales et mesurées en fonction de la fraction cumulée pour les alliages ternaires et quaternaires respectivement•. Comme pour les alliages bruts de coulée, l'incertitude sur les teneurs en éléments est de 0,2 at.%.

• Note : L'ensemble des mesures effectuées sur les alliages trempés en cours de solidification dirigée présentent des points intermédiaires compris entre les deux valeurs seuil définis au paragraphe 3 de ce chapitre. Ces points correspondent à des mesures effectuées en superposition entre la phase primaire et les agrégats eutectiques et ne doivent pas être pris en compte dans l'analyse des figures.

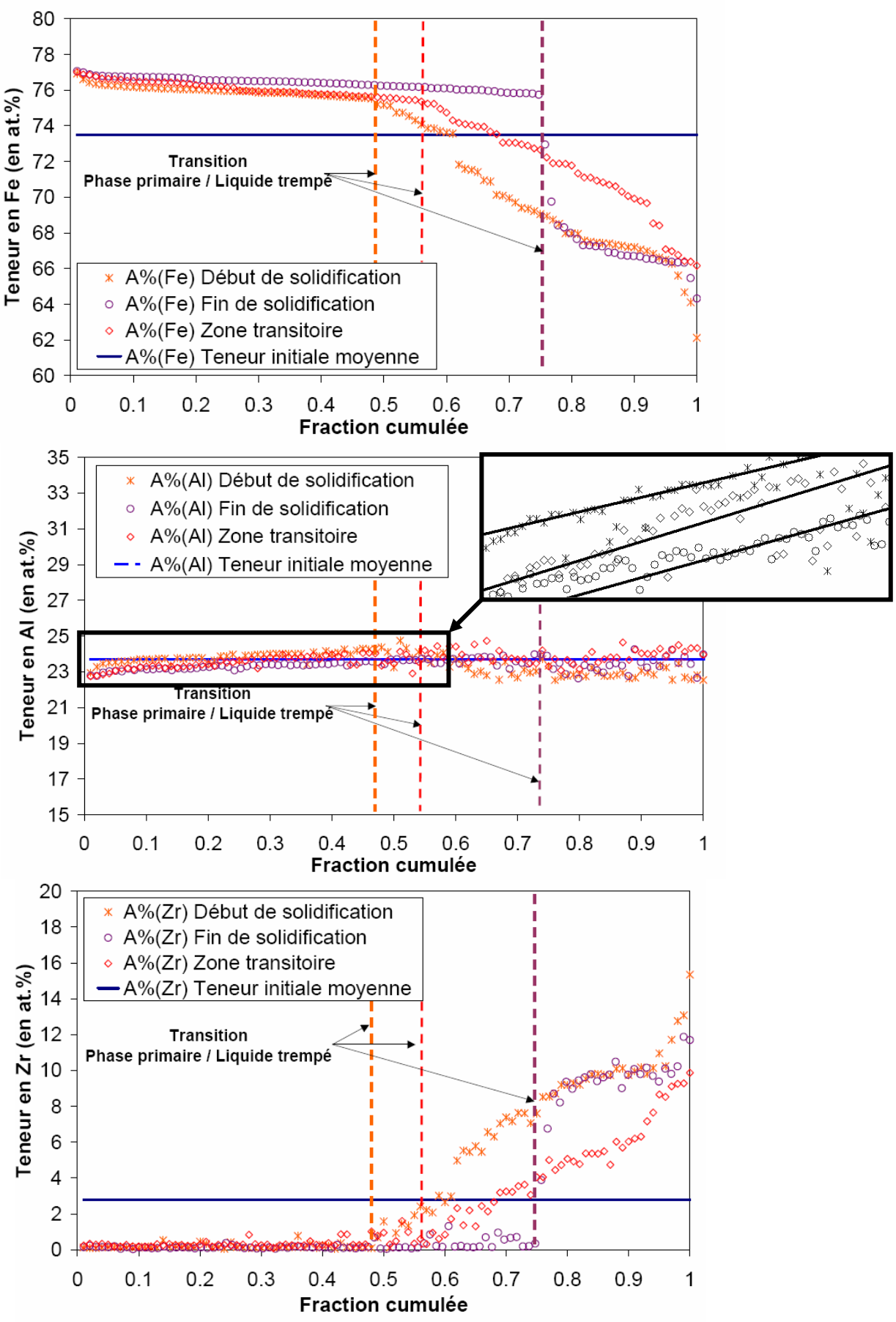
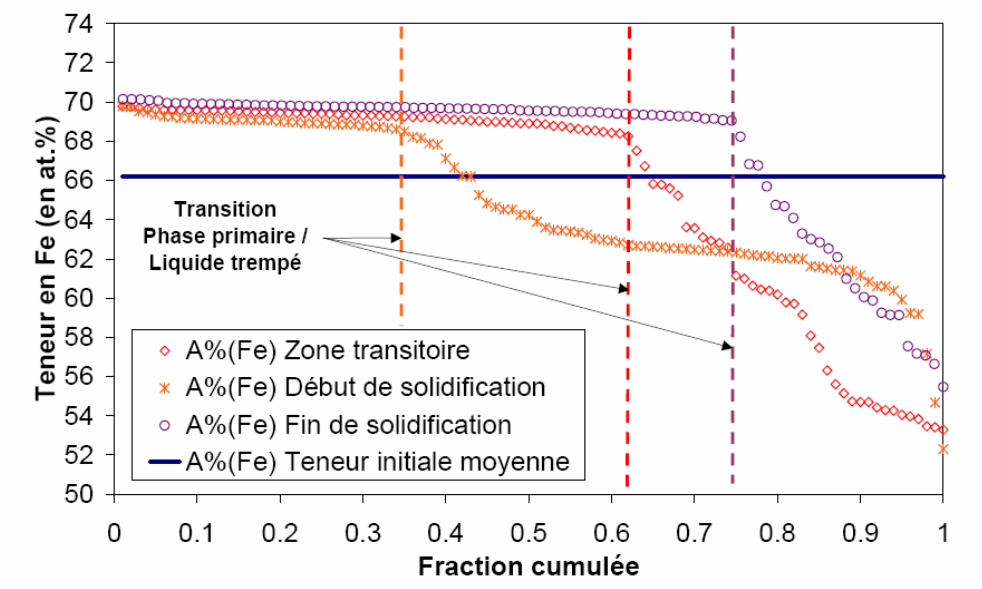


Figure III - 30 - Teneurs mesurées en éléments en fonction de la fraction cumulée pour l'alliage ternaire Fe-25Al-3Zr. Les traits horizontaux représentent la teneur moyenne en élément mesurée.

L'ensemble des courbes de la figure III-30 sont reproduites à la même échelle pour rendre compte de la différence de comportement des éléments. Les courbes de début, de zone transitoire et de fin de solidification présentent deux zones distinctes délimitées par un trait pointillé vertical. La zone située à gauche du trait vertical correspond à la fraction de phase primaire solidifiée et augmente au fur et à mesure du processus de solidification. La zone située à droite du trait vertical correspond à la solidification rapide du liquide résiduel au moment de la trempe (cas du début de solidification et de la zone transitoire) ou à la solidification de l'agrégat eutectique (cas de la fin de solidification). En fin de solidification, on observe un décrochement des courbes de teneurs en éléments pour une fraction cumulée de 74%, ce qui correspond à la solidification de 26% d'agrégats eutectiques.

Dans la zone située à gauche du trait vertical, la teneur en fer diminue avec la fraction cumulée, tandis que la teneur en aluminium augmente simultanément. Cette augmentation traduit une ségrégation positive en aluminium mais de faible intensité. La teneur en Zr de la phase primaire est quasi nulle et reste constante durant la solidification de cette phase.

Dans la zone située à droite du trait vertical, la teneur en fer diminue de manière importante avec la fraction cumulée, tandis que la teneur en zirconium augmente simultanément jusqu'à atteindre un palier. Ce palier se situe entre 10 et 12 at.% Zr, ce qui est équivalent à la teneur moyenne mesurée dans les agrégats eutectiques (cf. Figure III-20). Cependant, la finesse des agrégats eutectiques ne permet pas de différencier les différentes phases de l'eutectique pour nos conditions d'analyse. De la même manière, la teneur en aluminium mesurée est dispersée autour de la composition initiale moyenne, celle ci étant voisine de la composition de l'agrégat eutectique (cf. Figure III-19).



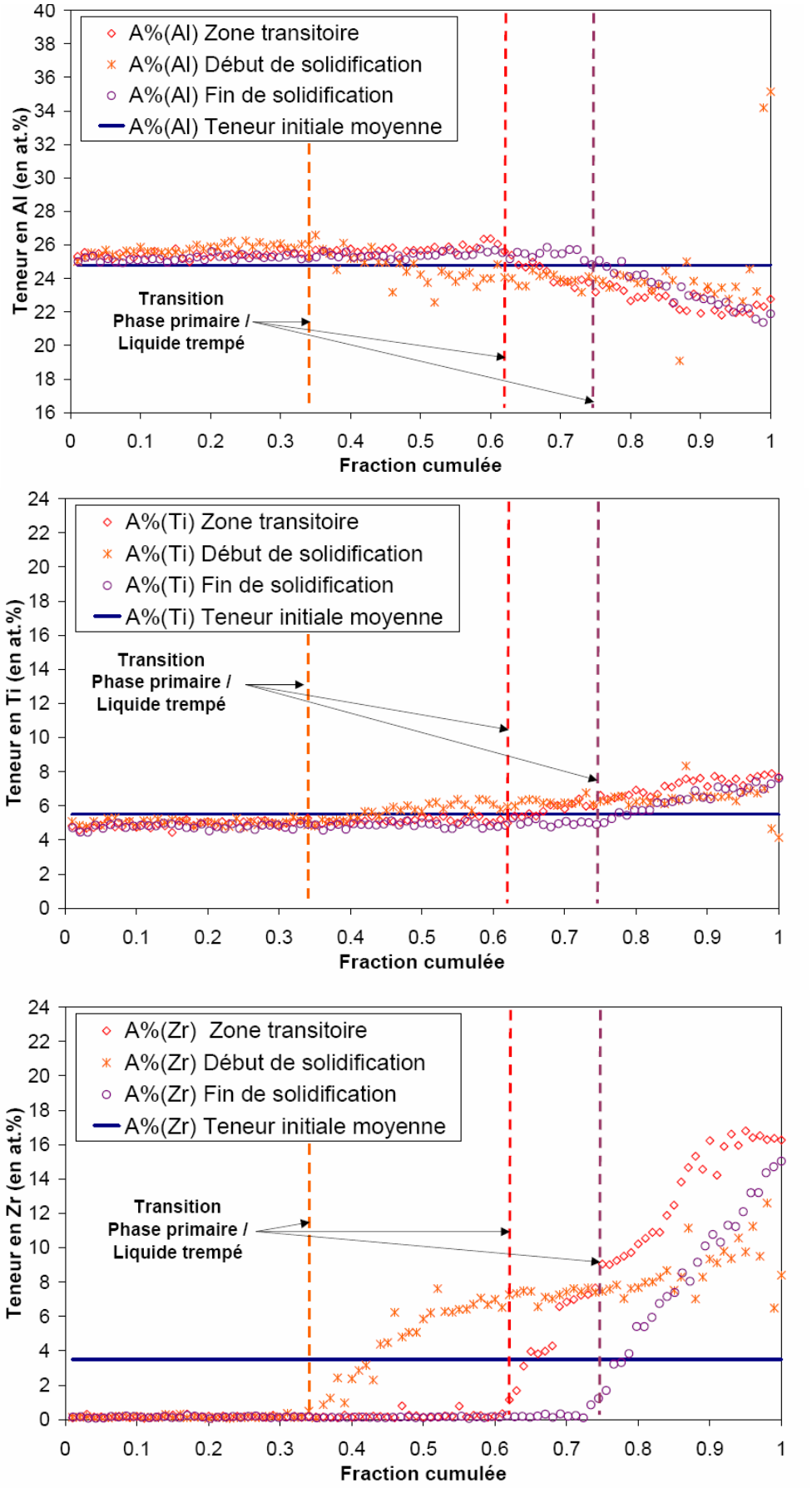


Figure III - 31 - Teneur en éléments en fonction de la fraction cumulée pour l'alliage quaternaire Fe-25Al-5Ti-3Zr. Les traits horizontaux représentent la teneur moyenne en élément mesurée.

Les courbes de la figure III-31 correspondant aux alliages quaternaires peuvent être analysées de la même manière que celles obtenues pour les alliages ternaires.

Au cours de la solidification de la phase primaire, la teneur en fer diminue légèrement, tandis que la teneur en titane augmente simultanément. Les teneurs en aluminium et en zirconium sont relativement constantes au cours de cette première étape de la solidification. En fin de solidification, on observe un décrochement des courbes de teneurs en éléments pour une fraction cumulée de 75%, ce qui correspond à la solidification de 25% d'agrégats eutectiques.

Dans l'alliage quaternaire, la solidification de l'agrégat eutectique a lieu pour une teneur en aluminium de l'ordre de 23 at.%. Cette teneur est inférieure à celle de la phase primaire (24,8 at.%) et est identique à celle mesurée dans les échantillons bruts de coulée (cf. Figure III-19). La teneur en zirconium et en titane augmente au moment de la précipitation de l'agrégat eutectique. Des teneurs supérieures à celles mesurées précédemment dans les agrégats eutectiques sont obtenues pour ces deux éléments. Ce qui peut s'expliquer par le fait que les points expérimentaux de la figure III-31 appartiendraient d'avantage à la phase de Laves.

Les points de mesures effectués en différents emplacements du barreau de TSD montrent bien la mise en place de la microségrégation avec une augmentation progressive de la fraction d'agrégats eutectiques (caractérisés par une microstructure plus épaisse) au cours de la solidification.

Comme pour l'alliage ternaire, des teneurs caractéristiques en éléments correspondant à la solution solide ferritique et aux agrégats eutectiques peuvent être définis pour le fer, le titane et le zirconium. La teneur en aluminium en fonction de la fraction cumulée est de nouveau peu exploitable en raison d'une forte dispersion des résultats. Cette dispersion des résultats peut s'expliquer par des incertitudes de mesure.

Les niveaux de ségrégations observés pour les alliages produits par TSD sont identiques à ceux obtenus dans les alliages bruts de coulée pour l'alliage ternaire et l'alliage quaternaire. Le comportement des solutés peut être traduit par le coefficient de partage déterminé en faisant le rapport entre la composition moyenne des cinq premiers pourcents de solide à la composition de l'alliage (Tableau III-7).

Tableau III - 7 - Coefficients de partage en aluminium, titane et zirconium dans l'alliage ternaire Fe-25Al-3Zr et dans l'alliage quaternaire Fe-25Al-5Ti-3Zr.

	Coefficient de partage		
	k_{Al}	k_{Ti}	k_{Zr}
Fe-25Al-3Zr	0,98	-	0,06
Fe-25Al-5Ti-3Zr	1,01	0,88	0,05

La ségrégation en aluminium est très faiblement positive pour l'alliage ternaire et très faiblement négative pour l'alliage quaternaire. Le titane ségrége modérément de manière positive. Le zirconium quasiment insoluble dans la phase B2 est rejeté dans le liquide au cours de la solidification.

Conclusion

L'analyse des expériences de trempe en cours de solidification dirigée a permis de déterminer les chemins de solidification et d'obtenir les séquences de précipitation des différentes phases. Il apparaît que les phases précipitées sont de même nature que celles observées dans les alliages bruts de coulée. La séquence de solidification des alliages ternaires et quaternaires a été identifiée. Dans un premier temps, des dendrites de solution solide ferritique se développent. La solidification se termine sur une réaction eutectique diphasée entre cette solution solide et une phase de Laves ternaire ou quaternaire suivant la nature de l'alliage considéré.

Le caractère biphasé de la réaction eutectique de fin de solidification doit encore être confirmé. Il est fort probable que la réaction eutectique de fin de solidification soit triphasé et que la fraction de phase τ_1 précipitée soit insuffisante pour être visible lors de l'analyse chimique ou de l'observation métallographique des phases.

L'étude de la mise en place de la micro-ségrégation dans les barreaux de TSD montre des comportements similaires à ceux observés dans les alliages bruts de solidification :

- Le titane ségrége modérément de manière positive. L'aluminium ségrége peu et le zirconium, insoluble dans la solution solide ferritique, est rejeté en avant du front de solidification dans la phase liquide.
- Il est possible de distinguer deux paliers de teneurs en éléments séparés par une transition brutale. Le premier palier correspond à la solidification de solution solide ferritique pour les faibles fractions cumulées. Tandis que le second palier correspond à la précipitation des agrégats eutectiques pour les fractions cumulées les plus élevées.
- Les niveaux de ségrégations observés pour les alliages produits par TSD sont proches de ceux obtenus pour les alliages bruts de coulée.

Les intervalles de solidification estimés dans ce chapitre sont importants. De telles amplitudes entre le début et la fin de la solidification seraient néfastes à une élaboration par la voie fonderie. Des températures plus précises de fusion et de fin de solidification seront déterminées au chapitre cinq.

A ce stade, une modélisation thermodynamique des systèmes ternaires et quaternaires semble nécessaire pour améliorer la compréhension des phénomènes de solidification dans les différentes catégories d'alliages considérées.

La partie suivante du manuscrit est consacrée à cette tache. Pour ce faire, l'étude bibliographique des connaissances disponibles concernant les équilibres de phases dans les différents systèmes est réalisée (Chapitre 4) et complétée par des expériences visant à mieux connaître certains systèmes peu décrits (Chapitre 5). Ces données sont finalement assemblées et utilisées pour modéliser les trois systèmes ternaires nécessaires à l'obtention d'une modélisation thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr selon la méthode CALPHAD.

Chapitre 4
Phases et équilibres de phases dans le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr

Le développement de nouveaux matériaux passe par la compréhension du déroulement de la solidification de ces alliages. Pour être en mesure de comprendre le déroulement de la solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr, une bonne connaissance des équilibres de phases dans ce système est nécessaire. Une approche moderne de ce type de problème réside dans l'utilisation de la méthode de calcul de diagramme de phase CALPHAD. De nombreuses études montrent que l'amélioration de la connaissance des équilibres de phases dans des systèmes aussi complexes passe par une description thermodynamique. Pour être en mesure de proposer une telle description, il est nécessaire dans un premier temps de présenter les connaissances expérimentales concernant les équilibres de phases dans les six systèmes binaires Al-Fe, Al-Ti, Al-Zr, Fe-Ti, Fe-Zr et Ti-Zr, ainsi que dans les trois systèmes ternaires Al-Fe-Zr, Al-Fe-Ti et Fe-Ti-Zr nécessaires à la description du coin riche en fer du système quaternaire, disponibles dans la littérature.

1. Description de la méthode CALPHAD

De nombreuses propriétés des alliages sont liées aux phases et microstructures les composant. Ainsi pour développer un matériau optimal, il est essentiel d'être capable de prévoir la microstructure du matériau considéré. En ce sens, les diagrammes de phases présentent les informations les plus importantes pour le développement de nouveaux alliages.

La détermination expérimentale de tels diagrammes implique la réalisation de traitements thermiques suffisamment long aux températures concernées pour obtenir des informations sur les états d'équilibres stables. De plus, la diffusivité des éléments considérés est en général insuffisante à des températures situées en dessous de la moitié de la température de fusion, pour effectuer ce type d'expériences. Il est donc difficile d'obtenir des informations sur les systèmes en deçà de cette température limite. Dans le domaine des hautes températures, de telles expériences de détermination d'équilibres de phases nécessitent également l'emploi d'appareillages permettant de contrôler précisément la température et de travailler en atmosphère contrôlée. Pour ces raisons la détermination expérimentale complète de diagrammes de phases de systèmes d'ordre élevés est longue et coûteuse.

La méthode CALPHAD a pour objectif de proposer une description thermodynamique des énergies de Gibbs des différentes phases d'un système multiconstitué à partir de divers résultats expérimentaux concernant les équilibres de phases et leurs propriétés thermodynamiques. Cette méthode permet également d'extrapoler le comportement du système aux températures inaccessibles par l'expérience et l'extension à des systèmes d'ordres supérieurs. Cependant, cette méthode ne permet en aucun cas de prédire la formation de nouvelles phases pour lesquelles des fonctions thermodynamiques ne sont pas évaluées à partir de données expérimentales.

1.1. Application de la méthode CALPHAD au développement de nouveaux matériaux.

Ohtani et Ishida [OHT1998] présentent la démarche d'utilisation de la méthode CALPHAD pour le développement de nouveaux matériaux. Les auteurs présentent ainsi l'application de cette méthode pour le développement de nouveaux super-alliages base nickel, d'alliages de micro-soudure à base plomb-étain et d'alliages utilisés pour le développement de nouveaux matériaux semi-conducteurs.

Tanaka et coll. [TAN2006] présentent un emploi possible de cette méthode pour le développement de nouveaux alliages à base fer, visant à remplacer des pièces dans des applications hautes températures actuellement en superalliages base nickel. Les auteurs montrent comment ils se sont servis de la méthode CALPHAD pour trouver une proportion satisfaisante entre une phase fragile et des particules durcissantes leur permettant d'obtenir des propriétés mécaniques adéquates. Les auteurs montrent également qu'une telle méthode peut être employée pour déterminer d'éventuels problèmes de solidification liés à la micro-ségrégation associée à l'élaboration par la voie fonderie de ces alliages.

De nombreuses études ont été réalisées dans cette optique pour le développement d'alliages quaternaires ou d'ordre supérieurs [VEN1999,CHU1999,KUR2001,BAL2003]. Le point commun à l'ensemble de ces études est la démarche mise en œuvre. Pour modéliser un système quaternaire ou d'ordre supérieur, il est nécessaire que les systèmes d'ordres inférieurs soient correctement modélisés. Les différents travaux proposés sont ainsi principalement consacrés à l'amélioration des descriptions thermodynamiques existantes des alliages binaires et ternaires ou à une nouvelle approche de ces descriptions le cas échéant. Dans la plupart des cas, les auteurs admettent qu'une description correcte des différents systèmes ternaires est suffisante pour que l'extrapolation aux systèmes d'ordres supérieurs soit satisfaisante pour les solutions solides. Cette démarche sera celle adoptée dans le chapitre 6.

1.2. Principe de la méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD consiste à calculer la fonction thermodynamique « énergie de Gibbs G » de chacune des phases identifiées dans un système. Pour calculer des diagrammes de phases de systèmes multiconstitués, il est nécessaire de minimiser l'énergie de Gibbs du système composé de toutes les phases prenant part à l'équilibre correspondant aux conditions observées (équation IV-1).

$$\min(G) = \min\left[\sum_{\alpha} m^{\alpha} G^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha})\right] \qquad \text{(eq. IV-1)}$$

Où m^{α} représente la fraction molaire de phase α, T et P la température et la pression du système considéré, x_i^{α} représente la fraction molaire de l'élément i et G^{α} est l'énergie de Gibbs de la phase α . La méthode CALPHAD prend en compte plusieurs contributions à l'énergie de Gibbs de chacune des phases, telles que la température $G_T(T,x)$, la pression $G_P(T,P,x)$ ou le magnétisme des phases considérées $G_M(T,x,T_C,\beta_0)$ (équation IV-2). Cette dernière contribution fait intervenir une expression utilisant la température de Curie, T_C, et le nombre de Bohr, β_0, qui représente le moment magnétique moyen par atome.

$$G^{\alpha} = G_T^{\alpha}(T, x) + G_P^{\alpha}(T, P, x) + G_M^{\alpha}(T, x, T_C, \beta_0) \qquad \text{(eq. IV-2)}$$

Dans la plupart des cas, les termes $G_P(T,P,x)$ et $G_M(T,x,T_C,\beta_0)$ sont ignorés dans les modèles thermodynamiques proposés dans la littérature, auquel cas, Dinsdale [DIN1991] a déterminé les expressions à prendre en compte.

Une phase avec une composition fixée (élément pur, composé stœchiométrique ou membre extrémal, « end-members » en anglais, d'une solution solide) présente un terme de

dépendance en température qui peut être exprimé par une série de puissance telle que celle de l'équation IV-3.

$$ {}^{0}G_i - \sum_i \left[z_i \, {}^{0}H_i^{SER}(298.15K) \right] = a + bT + cT\ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} $$

(eq. IV-3)

Où a-e représentent des coefficients, z_i est le facteur stœchiométrique de l'élément i et $\sum_i \left[z_i \, {}^{0}H_i^{SER}(298{,}15K) \right]$ représente la somme des enthalpies des éléments purs dans leurs états de référence (P=1 bar et T=298,15 K). Cette expression est valable pour un domaine de température fixé. En général, les deux premiers termes sont suffisants pour décrire l'évolution thermodynamique du système lorsqu'aucune donnée sur les capacités calorifiques n'est accessible : c'est l'approximation de Kopp-Neumann [GRIM1999]. La capacité calorifique est reliée à l'expression IV-3 par la relation :

$$ C_p^{\alpha} = -c - 2dT - 2eT^{-2} - \ldots \qquad \text{(eq. IV-4)} $$

Dans le cadre de systèmes multiconstitués, il a été proposé qu'il est nécessaire de séparer trois contributions distinctes pour le terme de dépendance en composition de l'énergie de Gibbs d'une phase (équation IV-5).

$$ G^{\alpha} = G^{0} + G^{ideal} + G^{excés} \qquad \text{(eq. IV-5)} $$

Le premier terme du membre de droite, G^0, correspond à l'énergie de Gibbs de formation de l'arrangement des constituants de la phase considérée. $G^{idéal}$ correspond à l'entropie de mélange pour une solution idéale et le troisième terme $G^{excès}$ représente le terme d'énergie de Gibbs en excès.

La nature de l'équation IV-5 dépend des interactions des différents éléments au sein de la solution formée. Pour décrire ces interactions entre éléments, il faut se référer à la description de Hildebrand [HIL1929], qui fut le premier à décrire le comportement de ce qu'il appelle « une solution régulière ». Ce modèle est utilisé pour décrire le comportement thermodynamique de la phase liquide, ainsi que des solutions solides désordonnées. Depuis des modèles ont été développés pour décrire les possibles écarts à cette solution régulière. C'est à dire des modèles prenant en compte l'influence de la composition sur les propriétés thermodynamiques. Parmi ceux-ci, l'influence des défauts de la structure cristalline [WAG1930] et la prise en compte des phénomènes de mise en ordre des solutions solide peuvent être cités à titre d'exemples [BRA1934]. Ces deux exemples sont particulièrement importants pour la description de la solution solide ferritique du système binaire Fe-Al et des systèmes de plus hauts degrés qui en découlent (tels Fe-Al-Zr, Fe-Al-Ti et Fe-Al-Ti-Zr). Le modèle des composés stœchiométriques et le modèle des sous-réseaux pour les solutions solides présentant un domaine de stabilité étendu, qui ont été utilisés dans les optimisations de diagrammes de phases de cette étude, peuvent également être cités.

1.3. Modèles thermodynamiques utilisés

Dans ce paragraphe, les modèles utilisés dans cette étude sont présentés. Les expressions sont données pour des composés binaires, mais peuvent être extrapolées aux composés ternaires.

A. Modèle de la solution régulière substitutionnelle

Dans ce modèle, les constituants ont la même probabilité d'occupation des sites dans la maille unitaire. Ce modèle est en général utilisé pour la description des phases en solution solide et pour le liquide. L'expression de l'énergie de Gibbs pour un tel cas est celle présentée par l'équation IV-6.

$$G_m = \sum_{i=1}^{n} x_i {}^0G^i + RT\sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i + {}^EG_m \qquad \text{(eq. IV-6)}$$

Où xi représente la fraction molaire de l'élément i de la phase α, ${}^0G_i$ représente les énergies de Gibbs des éléments purs dans leurs états de référence, R est la constante des gaz parfaits, T est la température. Le premier terme de l'équation IV-6 représente ${}^0G$, le second $G^{idéal}$ et ${}^EG_m$ est le terme d'énergie de Gibbs en excès qui peut être exprimé à l'aide de la relation IV-7 pour un système binaire.

$${}^{ex}G_m^{\phi} = \sum_i \sum_{j=i+1} x_i^{\alpha} x_j^{\alpha} L_{i,j}^{\alpha} \qquad \text{(eq. IV-7)}$$

avec $L_{i,j}^{\alpha} = \sum_{v} (x_i - x_j)^v . {}^vL_{i,j}^{\alpha}$ et ${}^vL_{i,j}^{\phi} = {}^va + {}^vbT$ (eq. IV-8 a et b)

où $L_{i,j}^{\alpha}$ représente le paramètre d'interaction binaire de la phase α. Ce terme peut être développé pour présenter une dépendance en composition (équation IV-8b), sous la forme d'une série de puissance de Redlich-Kister [RED1948]. En modifiant l'ordre maximum du paramètre ${}^{\upsilon}L_{i,j}^{\alpha}$, il est possible de modifier la contribution du terme d'énergie de Gibbs en excès selon la figure IV-1.

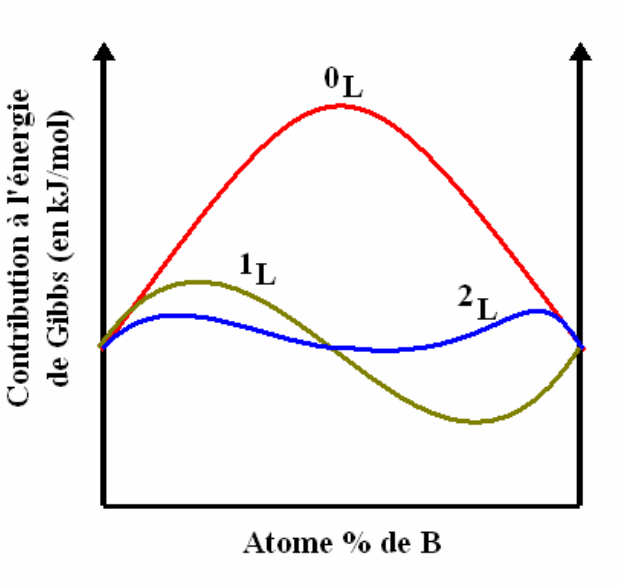


Figure IV- 1– Influence de l'ordre du paramètre ${}^{\upsilon}L^{\alpha}_{i,j}$ sur le terme d'énergie de Gibbs en excès.

La contribution magnétique à l'énergie de Gibbs des solutions solides est prise en compte à l'aide du modèle proposé par Inden et coll. [IND1981] en utilisant l'équation IV-9.

$$^{Mag}G_m = nRT.f(\tau).\ln(\beta+1) \qquad \text{(Eq. IV-9)}$$

Où τ est T/T_C, T_C étant la température de Curie et β est le nombre de magnétons de Bohr.

B. Modèle des phases stœchiométriques

L'énergie de Gibbs d'un composé binaire stœchiométrique A_iB_j est donnée par l'équation IV-10.

$$^{o}G^{AiBj} = \frac{x_A}{x_A + y_B}\,{}^{o}G^{\alpha}_{A} + \frac{y_B}{x_A + y_B}\,{}^{o}G^{\alpha}_{B} + D + ET + FT\ln(T) \qquad \text{(eq. IV-10)}$$

Où x_A et y_B sont les fractions molaires des éléments A et B. ${}^0G_A$ et ${}^0G_B$ sont les états de références des éléments A et B. Les lettres D à F représentent des coefficients à déterminer. T est la température.

C. Modèle des solutions en sous-réseaux

C'est le modèle le plus complexe et le plus généralement utilisé pour décrire les composés présentant une solubilité variable en fonction de la température et de la composition de l'alliage considéré. Il repose sur le fait que chaque site cristallographique de la structure considérée doit être décrit avec un sous-réseau. Il permet de décrire tout type de solution solide ordonnée présentant une solubilité de chacun des éléments sur chacun des sous-réseaux. Dans le cadre de cette étude, des modèles présentant deux ou trois sous-réseaux sont considérés. L'expression correspondante pour un système binaire sur deux sous-réseaux différents est donnée par l'équation IV-11.

$$G^{\alpha} = x_A G_A^{\alpha} + x_B G_B^{\alpha} + RT\left[a^1(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + a^2(y_A^2 \ln y_A^2 + y_B^2 \ln y_B^2)\right] + y_A^1 y_A^2 L_{AA}^0$$
$$+ y_A^1 y_B^2 L_{AB}^0 + y_B^1 y_A^2 L_{BA}^0 + y_B^1 y_B^2 L_{BB}^0 + y_A^1 y_B^1 y_A^2 \sum_i L_i^{2A}(y_A^1 - y_B^2)^i + y_A^1 y_B^1 y_B^2 \sum_i L_i^{2B}(y_A^1 - y_B^1)^i$$
$$+ y_A^1 y_A^2 y_B^2 \sum_i L_i^{1A}(y_A^2 - y_B^2)^i + y_A^1 y_A^2 y_B^2 \sum_i L_i^{1B}(y_A^2 - y_B^2)^i + y_A^1 y_A^2 y_B^1 y_B^2 L^{hp}$$

(eq. IV-11)

où :

- y_A^1, y_B^1, y_A^2 et y_B^2 représentent la concentration des éléments A et B sur les sous réseaux 1 et 2 avec $a_1 y_A^1 + a^2 y_A^2 = x_A$, $a_1 y_B^1 + a^2 y_B^2 = x_B$, $y_A^1 + y_B^1 = 1$ et $y_A^2 + y_B^2 = 1$.
- a1 et a2 sont les fractions de sites sur les sous réseaux 1 et 2 et sont donnés par le nombre de sites dans la maille unitaire.

Les deux premiers termes correspondent à G^0 et le troisième terme à $G^{idéal}$. Les termes restant correspondent au terme $G^{excès}$. Les termes G_{AA}^0 , G_{AB}^0 , G_{BA}^0 et G_{BB}^0 représentent les énergies de Gibbs des « end-members ». Ces « end-members » sont formés quand chaque sous-réseau est occupé par un seul type d'élément. Ils peuvent être soit réels, soit hypothétiques. Les termes suivants décrivent les interactions entre les atomes présents sur un sous-réseau, selon le modèle de la solution régulière. Ce modèle a été décrit par Sundman et Ågren [SUN1981] puis amélioré par Andersson et coll. [AND1986].

Conclusion

La méthode CALPHAD est un puissant outil de description des propriétés thermodynamiques d'équilibres des alliages. Elle permet de déterminer et de proposer des modèles pour décrire les différentes phases en équilibre dans un système à partir de travaux expérimentaux et théoriques. Une base de donnée est ensuite générée pour stocker les paramètres de ces modèles pour chaque système. Ces bases de données peuvent être utilisées avec différents logiciels de calculs des propriétés thermodynamiques (ThermoCalc©, ChemSage© et MTdata©) pour tracer les diagrammes de phases et calculer les propriétés thermodynamiques de ces systèmes et les extrapoler pour des systèmes d'ordres plus élevés.

1.4. Optimisation de systèmes à l'aide du logiciel ThermoCalc©

Le développement de bases de données pour le logiciel ThermoCalc© nécessite de suivre une procédure générique en plusieurs étapes résumées par la figure IV-2.

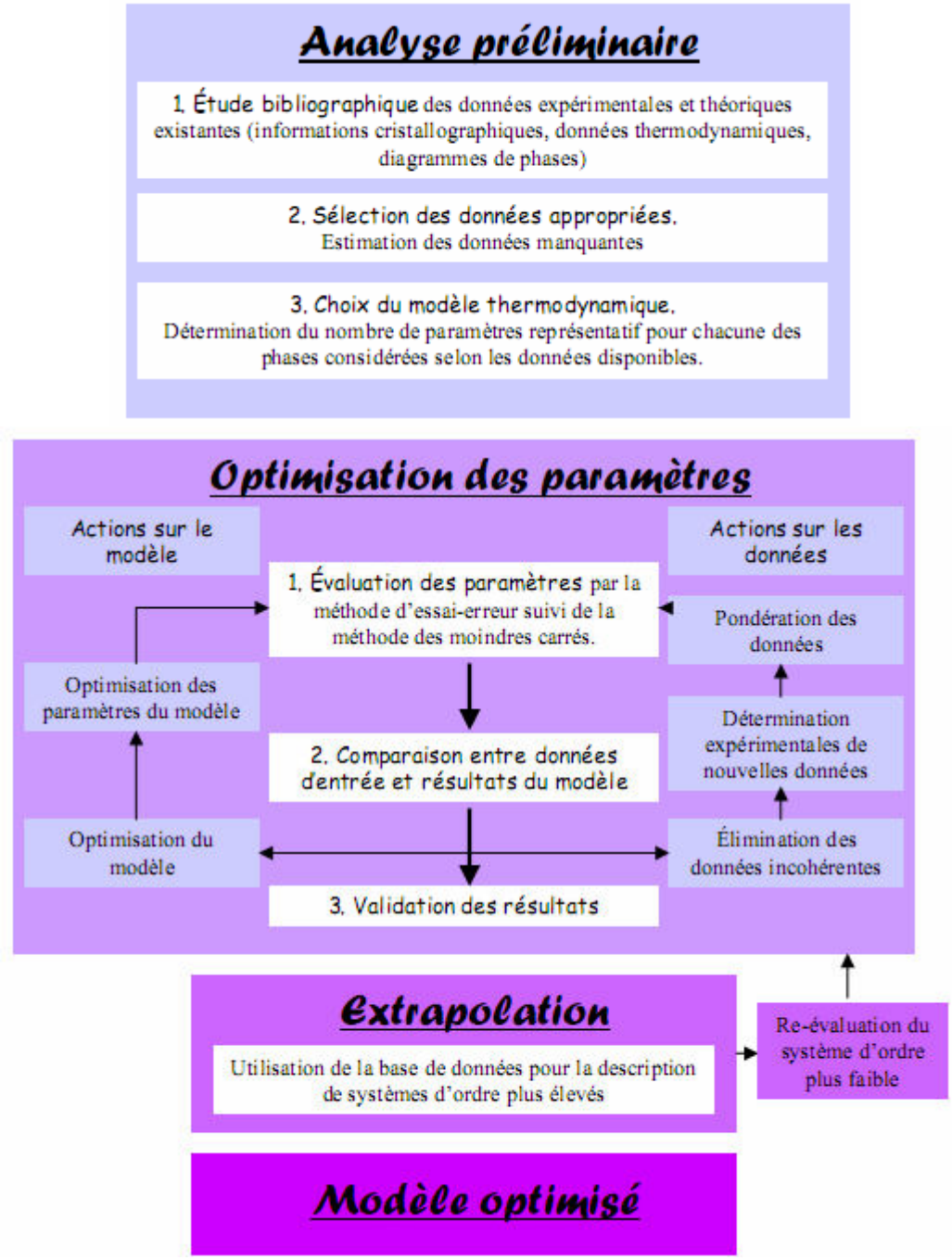


Figure IV- 2 - Méthodologie de création de bases de données ThermoCalc©.

La procédure de description thermodynamique d'un système présente trois parties différentes.

L'analyse préliminaire consiste en une synthèse des données bibliographiques existantes dans la littérature sur le système considéré. Une fois la collecte des données terminée, il est nécessaire d'apporter un regard critique sur l'ensemble obtenu. Il n'est pas rare que plusieurs groupes de recherche aient travaillé sur la détermination d'un même diagramme de phase à des époques différentes et que les résultats les plus récents remettent en cause les valeurs obtenues précédemment. Il est ainsi nécessaire de sélectionner les données mises à jour. Certaines données peuvent également sembler inexploitables ou en contradiction avec le jeu choisi et donc laissées à l'écart. Ce travail prend en compte un maximum de données, tout en essayant de conserver une homogénéité dans les résultats utilisés comme données sources de la description thermodynamique des différents systèmes. Cette étape préliminaire se termine par le choix des modèles thermodynamiques à utiliser pour chaque phase parmi ceux présentés au paragraphe précédent. Une fois le modèle choisi, le choix du nombre de paramètres doit également être traité. On peut citer, parmi les choix à faire :

- le nombre de sous réseaux considérés,
- la prise en compte d'une contribution magnétique à l'expression de l'énergie de Gibbs,
- le nombre de termes dérivant la dépendance en température des expressions des énergies de Gibbs en excès ,
- etc…

Dans le cas où les informations expérimentales sur le système d'étude seraient insuffisantes, il peut être nécessaire de réaliser de nouvelles expériences avant de commencer la description thermodynamique du système.

Après cette étude préliminaire vient l'optimisation des paramètres (variables des modèles utilisés). Dans un premier temps, ces variables sont ajustées aussi bien que possible par une méthode d'essai-erreur manuelle. Cette étape permet d'obtenir une morphologie pour chaque champ de phases aussi proche que possible du diagramme de phase expérimental connu. Cette première étape requiert en général beaucoup de temps et il n'est pas rare de modifier le jeu de paramètres/variables considérés pour décrire les phases.

Une fois cette étape finalisée, une optimisation des variables à l'aide du module Parrot de ThermoCalc est obligatoire pour obtenir des résultats plus précis. Au cours de cette optimisation , il est nécessaire d'indiquer au programme quelles sont les données les plus importantes (réactions invariantes, données thermodynamiques…) en utilisant un système de pondération des données expérimentales. Cette pondération permet de faire converger le système. Il est courant de commencer l'optimisation avec seulement les données les plus importantes et élargir ensuite à des données moins importantes (limite de solubilité des phases, etc…).

Cette procédure d'optimisation est réalisée dans un premier temps pour chacune des phases prises de manière individuelle puis pour l'ensemble des phases simultanément. Une fois le modèle obtenu validé, il est possible de l'assembler avec d'autres modèles du même ordre pour obtenir une extrapolation du système à l'ordre supérieur. Une telle extrapolation permet de contrôler la validité des bases de données d'ordre inférieur et le cas échéant de procéder à une ré-optimisation pour corriger une éventuelle sous- ou sur-estimation de certains paramètres des modèles employés.

Les systèmes ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Ti-Zr et Fe-Al-Ti ont été optimisés en utilisant cette méthodologie. L'extrapolation aux systèmes d'ordres supérieurs à trois ne nécessite généralement pas la modification des bases de données d'ordres inférieurs mises en commun.

2. Recensement des systèmes binaires

2.1. Le système Al-Fe

Les premières études sur le développement d'alliages binaires Fe-Al ont commencé dans les années 1970. C'est à cette époque que la détermination du diagramme de phase expérimental a été réalisée. Plusieurs essais ont été réalisés, jusqu'à l'obtention du diagramme de phase actuel. Tout au long de ce travail bibliographique, le diagramme de phase de la figure IV-3 publié par Kubaschewski et coll. [KUB1982] servira de référence. Ce diagramme présente l'avantage de décrire très précisément les différentes transformations du second ordre ayant lieu dans le domaine 0-50 at.% d'aluminium. Ce domaine correspond au domaine d'existence des différentes formes de la solution solide ferritique. Pour ce qui est de la description des domaines présentant de plus fortes teneurs en aluminium, il faut se référer à des travaux plus récents tels que ceux de Bamola et coll. [BAM1989] et ceux de Griger et coll. [GRI1986], dont les travaux sont reportés par Liu [LIU1998].

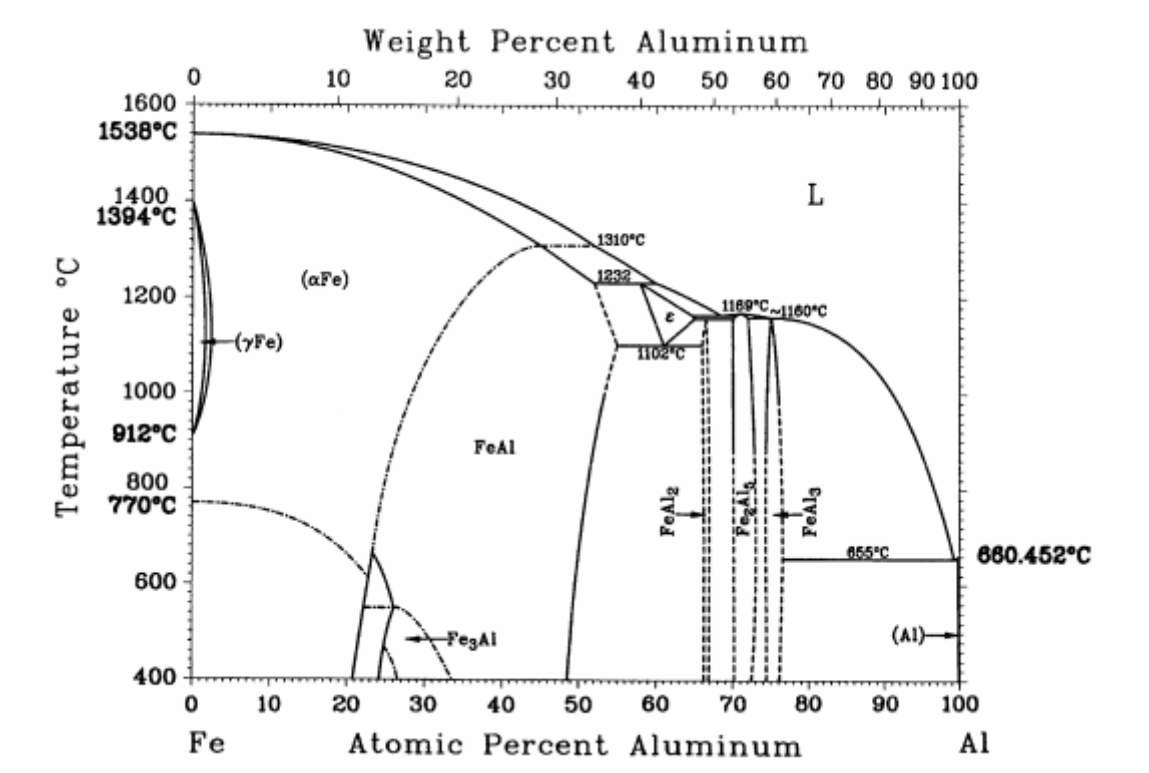


Figure IV- 3 – Diagramme de phase binaire Fe-Al [KUB1982].

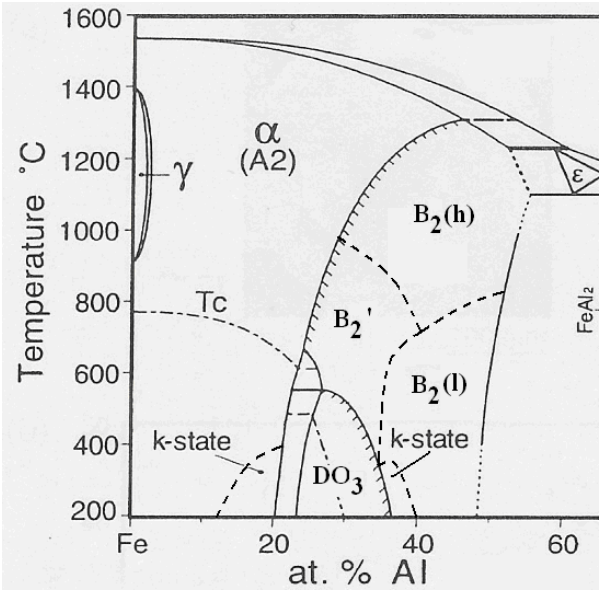


Figure IV- 4 – Agrandissement du diagramme de phase permettant de visualiser le domaine de stabilité de l'état k [KUB1982].

L'étude du coin riche en fer du diagramme de phase révèle la présence de deux transitions ordre-désordre : A2 ➔ B2 et B2 ➔ $D0_3$ pour la solution solide ferritique. Une transition para-/ferro-magnétique est présente dans la zone des faibles teneurs en aluminium (Figure IV-2). Cette transformation magnétique est caractérisée par la température de Curie T_c, représentée en pointillé sur la figure IV-4.

A. Identification des phases

a) La phase γ de structure cubique face centrée (CFC)

Dans le coin riche en fer, le caractère α-gène de l'aluminium est très marqué : une concentration en aluminium supérieure à 3 at. % fait totalement disparaître la phase γ-Fe. Dans le coin riche en aluminium, la phase γ-Al est stable sur l'ensemble du domaine d'existence de l'aluminium solide et ne présente qu'un très faible solubilité du fer.

b) La phase α de structure cubique centrée (CC)

La phase α correspond à la solution solide ferritique, dont les caractéristiques de la matrice sont celles de la ferrite α-Fe, dans laquelle le soluté (atomes d'aluminium) est réparti sur les différents sous réseaux de la structure.

La solution solide est désordonnée pour les faibles teneurs en aluminium et se met en ordre pour des teneurs croissantes en aluminium, quelle que soit la température considérée :

- Dans le domaine des hautes températures, en une forme semi-ordonnée, appelée B2 résultant d'une mise en ordre entre atomes premiers voisins. Kerl et coll. [KER1999] démontrent également l'existence de sous domaines B2', B2(l) et B2(h), qui sont définis en fonction de l'influence de la température sur les propriétés mécaniques de la solution solide.
- Aux basses températures, la solution solide ferritique désordonnée se transforme en une solution solide ferritique ordonnée, $D0_3$, par mise en ordre des atomes seconds voisins.

Le domaine d'existence de cette phase sur le diagramme binaire présente des transitions importantes, caractéristiques de perturbations des propriétés physiques du matériau : la transition para/ferro-magnétique et l'état k. Ce dernier correspond à un domaine pour lequel différents auteurs mesurent des anomalies dans les propriétés électriques, de dilatation thermique ainsi que magnétiques et mécaniques en raison de phénomènes de mise en ordre du réseau cristallin [DAV1963, SPR1999 et IKE2001]. Les frontières de cette transition doivent être considérées comme des valeurs approchées au vu des différents résultats publiés.

c) Les phases intermétalliques Fe_xAl_y

Il existe quatre phases intermétalliques différentes dans le système binaire Fe-Al. Les domaines d'existence de ces phases ont longtemps été mal connus et sont reportés en pointillés sur le diagramme de Kubaschewski [KUB1982]. Chacun de ces quatre composés intermétalliques est non stœchiométrique et présente une solubilité autour des composés $FeAl_2$, $FeAl_3$ (également appelée θ), Fe_2Al_5 et Fe_4Al_5 (également appelée ε). Les frontières des domaines diphasés entre ces différents composés sont maintenant connues, grâce aux travaux de Bamola et coll. [BAM1989] pour le domaine $FeAl_2$+Fe_2Al_5 et aux travaux de Griger et coll.[GRI1986] pour le domaine diphasé $FeAl_3$+Fe_2Al_5.

B. Description thermodynamique

Le système Fe-Al présente de nombreux phénomènes complexes pouvant influencer la modélisation du système : état k, sous-domaines de B2, transitions ordre-désordre. Au jour d'aujourd'hui, la base de donnée la plus récente néglige une partie de ces phénomènes en raison de la complexité des modèles utilisés [SEI1981]. La figure IV-5 présente la dernière version calculée de ce diagramme de phase avec cette base de données.

Le coin riche en aluminium (>50 at.% Al) est bien décrit par la base de données. Le coin riche en fer (<50 at.% Al) présente une description satisfaisante de la transition ordre-désordre A2-B2 de la solution solide ferritique et de sa température de Curie T_C. Les efforts des équipes de recherche sont actuellement focalisés sur la description de la phase $D0_3$.

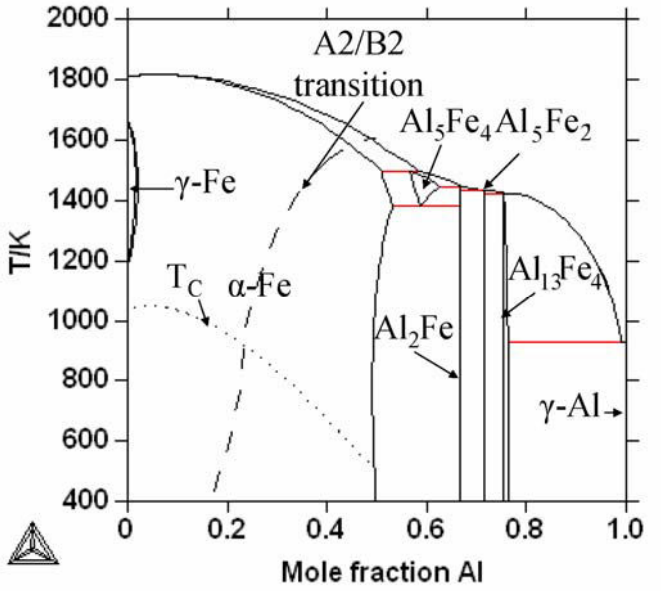


Figure IV- 5 - Diagramme de phase binaire Fe-Al modélisé par Seierstein et coll. [SEI1981].

2.2. Le système Al-Ti

Pendant très longtemps, le diagramme de phase du système Ti-Al est resté incomplet. C'est seulement récemment que de nombreux groupes de recherche [BRA2001,OHN2000, SCH1990 et STE2001] se sont intéressés à la détermination du diagramme de phase de ce système. En prenant en compte l'ensemble de ces résultats, une version complète du diagramme a été proposée par Braun et Ellner [BRA2001]. La figure IV-6 présente ce diagramme.

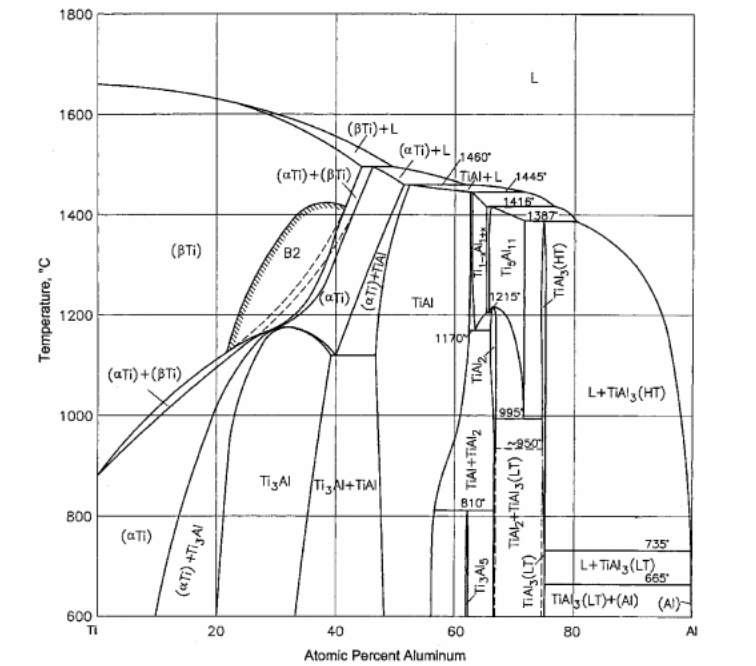


Figure IV- 6- Diagramme de phase expérimental du système binaire Ti-Al [BRA2001].

Le système a été modélisé par Witusiewicz et coll. [WIT2008]. Le diagramme de phase calculé est présenté sur la figure IV-7. Comme il a été décidé de s'intéresser plus

particulièrement au coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr, ce système ne sera pas décrit plus en détail.

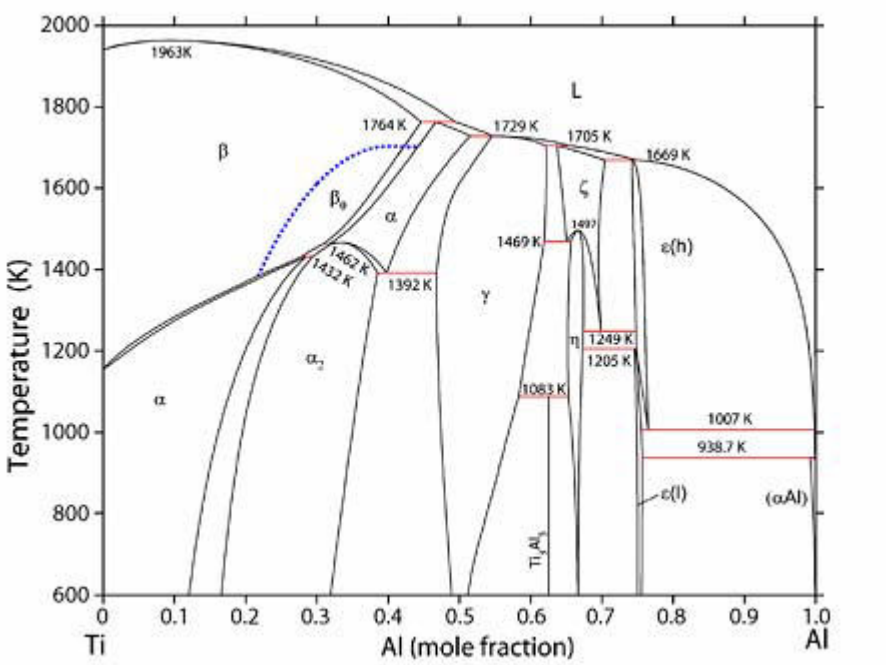


Figure IV- 7 - Diagramme de phase du système binaire Ti-Al calculé à partir de la base de données de Witusiewicz et coll. [WIT2008]

2.3. Le système Al-Zr

Le système binaire Al-Zr a été étudié de manière exhaustive au cours des vingt dernières années. Les résultats de ces investigations ont été résumés par Murray et coll. [MUR1992], puis par Okamoto et coll. [OKA1993] pour prendre en compte les derniers résultats expérimentaux de Peruzzi [PER1992]. Le diagramme binaire Al-Zr présente une extension des champs de phase des structures hexagonale α et cubique centrée β du zirconium pur dans le système binaire. Le champs de phase de la structure cubique face centrée de l'aluminium pur ne présente aucune solubilité mesurable en zirconium. L'ensemble des phases binaires correspondent à des composés stœchiométriques définis. Le diagramme de phase calculé par Wang et coll. [WAN2001] est en parfait accord avec le diagramme déterminé expérimentalement car la description thermodynamique de l'extension des solutions solides issues des systèmes binaires et des composés stœchiométriques binaires ne pose pas de problème particulier lors de l'optimisation de la base de données. Les résultats de la description thermodynamique de Wang et coll. [WAN2001] sont présentés sur la figure IV-8.

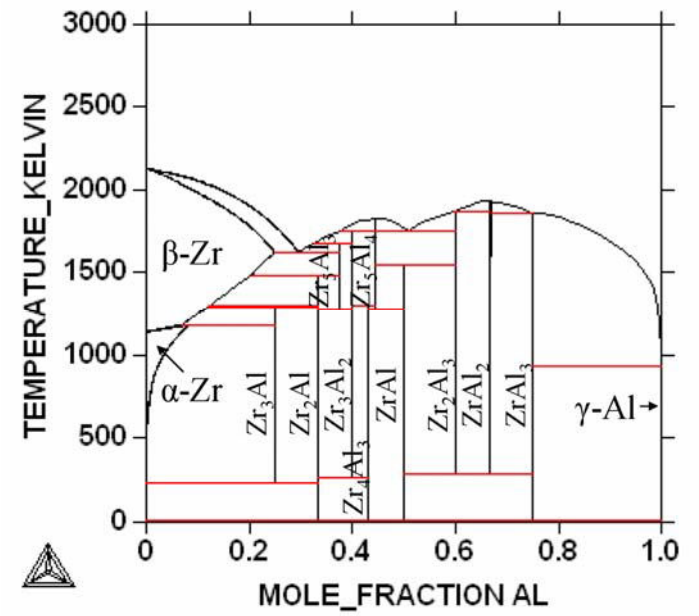


Figure IV- 8 - Diagramme de phase calculé par Wang et coll. [WAN2001].

2.4. Le système Fe-Ti

Le système Fe-Ti a été étudié de manière exhaustive dans les années 1970 et l'évaluation faite par Murray [MUR1981] est généralement acceptée comme référence (Figure IV-9). Kivilathi et Tarasova [KIV1987] ont déterminé la position des lignes de liquidus et de solidus dans le coin riche en titane, qui faisaient défaut aux travaux de Murray [MUR1981].

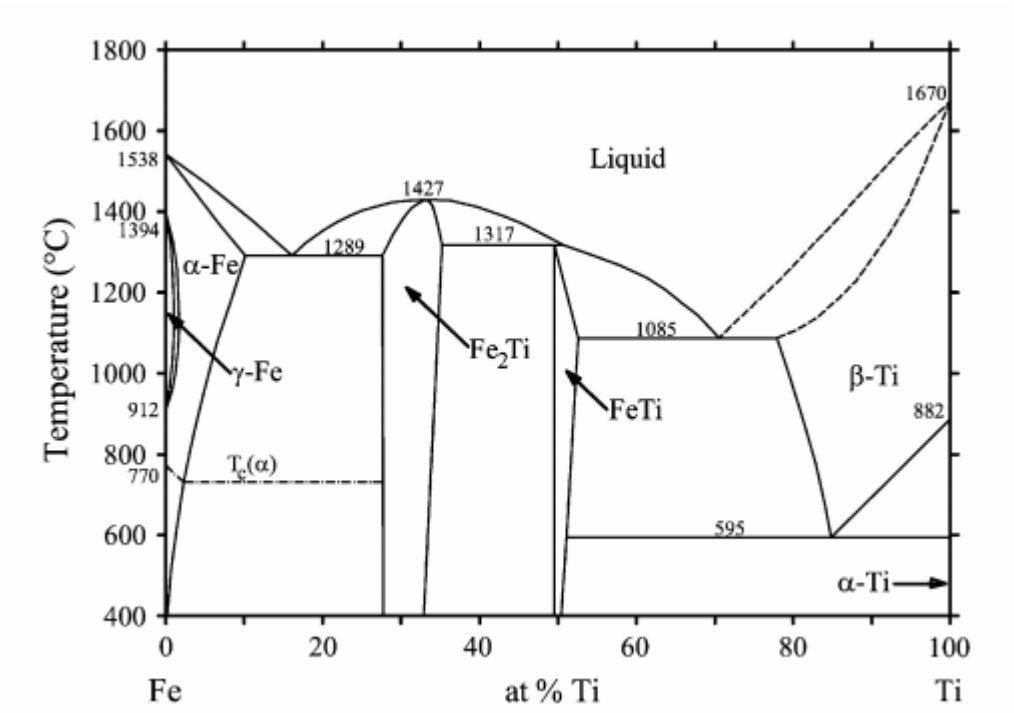


Figure IV- 9 - Diagramme de phase expérimental du système binaire Fe-Ti [MUR1981].

Ce système présente deux composés intermétalliques en plus des solutions solides terminales : la phase de Laves Fe_2Ti et le composé FeTi qui présentent une solubilité notable de part et d'autre de leurs compositions stœchiométriques. La dernière optimisation de ce

système binaire a été réalisée par Kumar et Wollants [KUM1999]. La figure IV-10 présente le résultat de cette optimisation. Les principales caractéristiques du système sont bien représentées. Les dernières différences encore présentes concernent les limites de solubilité des phases intermétalliques aux basses températures.

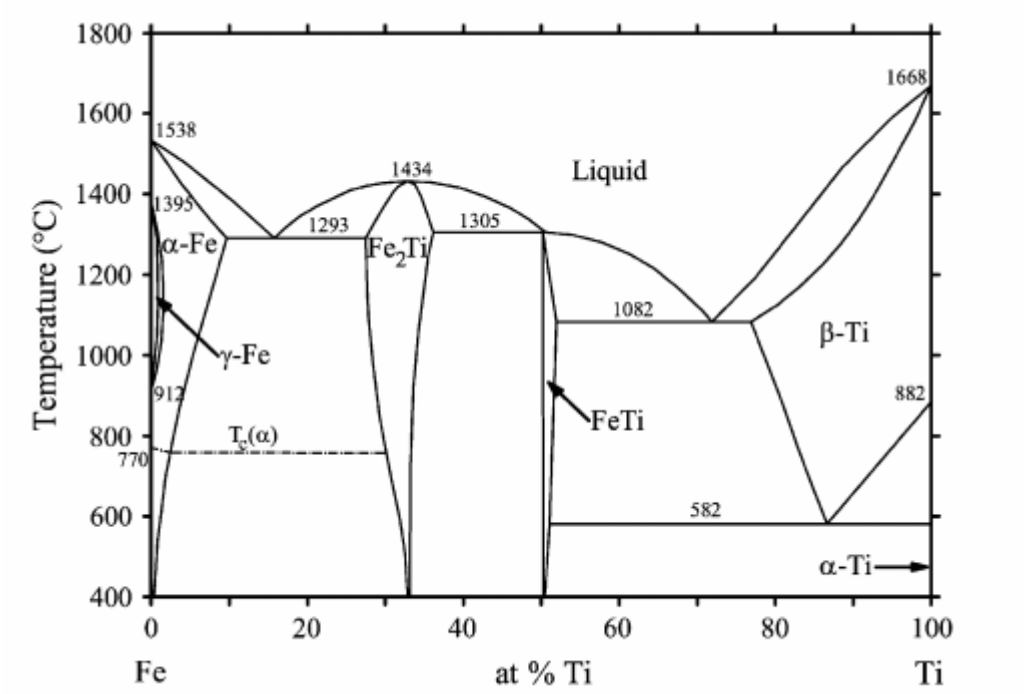


Figure IV- 10– Diagramme binaire Fe-Ti calculé par Kumar [KUM1999].

La description thermodynamique utilisée ici est celle de Kumar et Wollants [KUM1999] mais avec la phase de Laves décrite par deux sous-réseaux pour des raisons de compatibilité avec la description thermodynamique du système ternaire Fe-Al-Zr présentée dans le chapitre 6.

2.5. Le système Fe-Zr

La dernière étude expérimentale de ce système a été réalisée par Stein et coll. [STE2002]. Cette étude a permis d'affiner la position des champs de phase des composés intermétalliques en comparaison aux études expérimentales précédentes [OKA1993, OKA1997, SER1995]. La figure IV-11 présente le diagramme de phase expérimental de Stein et coll. [STE2002].

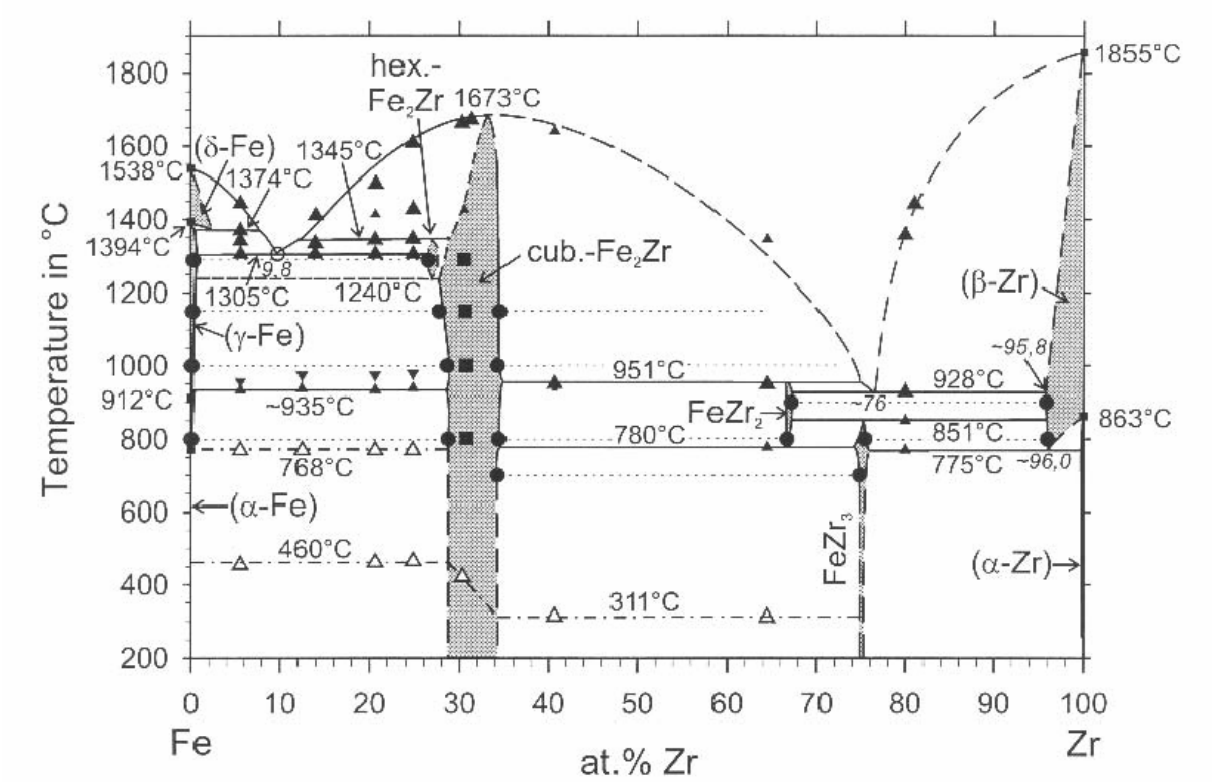


Figure IV- 11 - Diagramme de phase expérimental du système binaire Fe-Zr déterminé par Stein et coll. [STE2002].

Les principales améliorations apportées par Stein et coll. [STE2002] sont les suivantes :

- La phase $Fe_{23}Zr_6$ n'est pas stable dans le système Fe-Zr, mais dans le système Fe-O-Zr.
- Un polymorphe de la phase de Laves existe dans le domaine de température 1345 à 1513 K, ce polymorphe présente une structure de type C36. Ce composé est stœchiométrique à 26,5 at.% de zirconium.
- Le composé intermétallique $FeZr_2$ est stable entre 1053 et 1224 K, et non pas jusqu'à la température ambiante comme noté dans les études précédentes.
- Le composé intermétallique $FeZr_3$ est stable jusqu'à 1124 K, température à laquelle il se décompose en $FeZr_2$ et β-Zr.

Ce système a été modélisé plusieurs fois [SER1995, JIA2001 et CHE2003], mais seule la version proposée par Chevalier et coll. [CHE2003] prend en compte les nouvelles caractéristiques du système proposées par Stein et coll. [STE2002]. La figure IV-12 présente le résultat de leur modélisation.

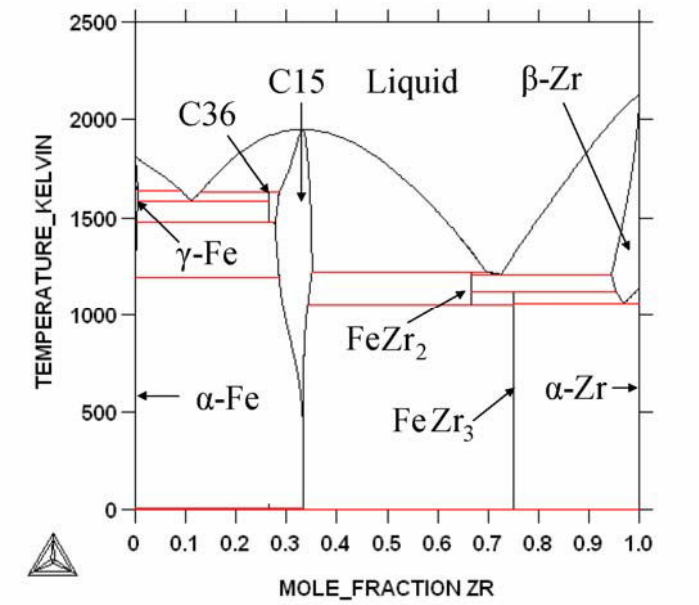


Figure IV- 12 - Diagramme de phase du système Fe-Zr modélisé par Chevalier et coll. [CHE2003].

Les résultats de Chevalier et coll. [CHE2003] sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Stein et coll. [STE2002], excepté en ce qui concerne le domaine de solubilité du polymorphe C15 de la phase de Laves qui ne présente pas d'écart à la stœchiométrie aux basses températures contrairement aux travaux de Stein et coll. [STE2002] qui supposent que la solubilité doit être du même ordre de grandeur que celle mesurée à 1500K.

2.6. Le système Ti-Zr

Le système Ti-Zr a été déterminé expérimentalement par Murray [MUR1981 et MUR1995]. Ce système est relativement simple car il présente une solubilité totale du titane et du zirconium dans les solutions solides terminales et dans le liquide. Il existe encore de nombreuses contradictions dans la littérature concernant le positionnement des températures des deux transformations congruentes liquide ↔ β-(Ti,Zr) et β-(Ti,Zr) ↔ α-(Zr,Ti) .

La modélisation thermodynamique de ce système a déjà été réalisée car le système présente un fort intérêt pour la modélisation de systèmes ternaires faisant intervenir ces éléments [KUM1994] et [ARR2003]. La description thermodynamique du système Ti-Zr est celle extraite de la base de donnée SSOL2. Le diagramme de phase calculé est présenté sur la figure IV-13.

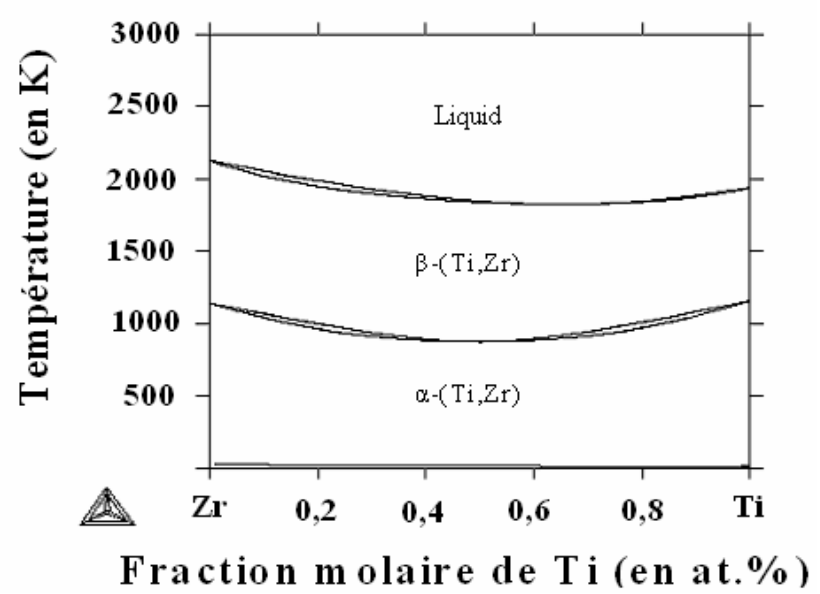


Figure IV- 13 – Diagramme de phase calculé du système binaire Ti-Zr par [MUR87].

Conclusion

La bonne connaissance des phases et des équilibres de phases des systèmes binaires considérés a permis la modélisation de l'ensemble des systèmes binaires. Les bases de données correspondantes serviront de socle à la modélisation des systèmes ternaires. Les données expérimentales disponibles concernant les systèmes ternaires sont présentées dans le paragraphe suivant.

3. Les systèmes ternaires

3.1. Le système Fe-Al-Ti

Seibold et coll. ont été les premiers à proposer une section isotherme à 1073 K, ainsi qu'une nappe de liquidus [SEI1981]. Ces premiers résultats ont été enrichis par une re-détermination de la coupe à 1073 K, accompagnée de deux nouvelles sections isothermes à 1173 et 1273 K proposées par Palm et coll. [PAL1995,PAL1997]. Plus récemment, Ducher [DUC2003] a complété la description de ce système, en proposant une nouvelle nappe de liquidus accompagnée d'un nouveau schéma de réaction pour les alliages faiblement alliés en titane. Cette étude présente également une section isotherme issue de l'assemblage de résultats existants à 1473 K. Finalement, Palm et Lacaze [PAL2006] présentent une version mise à jour des sections isothermes existantes. Ces sections sont présentées sur la figure IV-14.

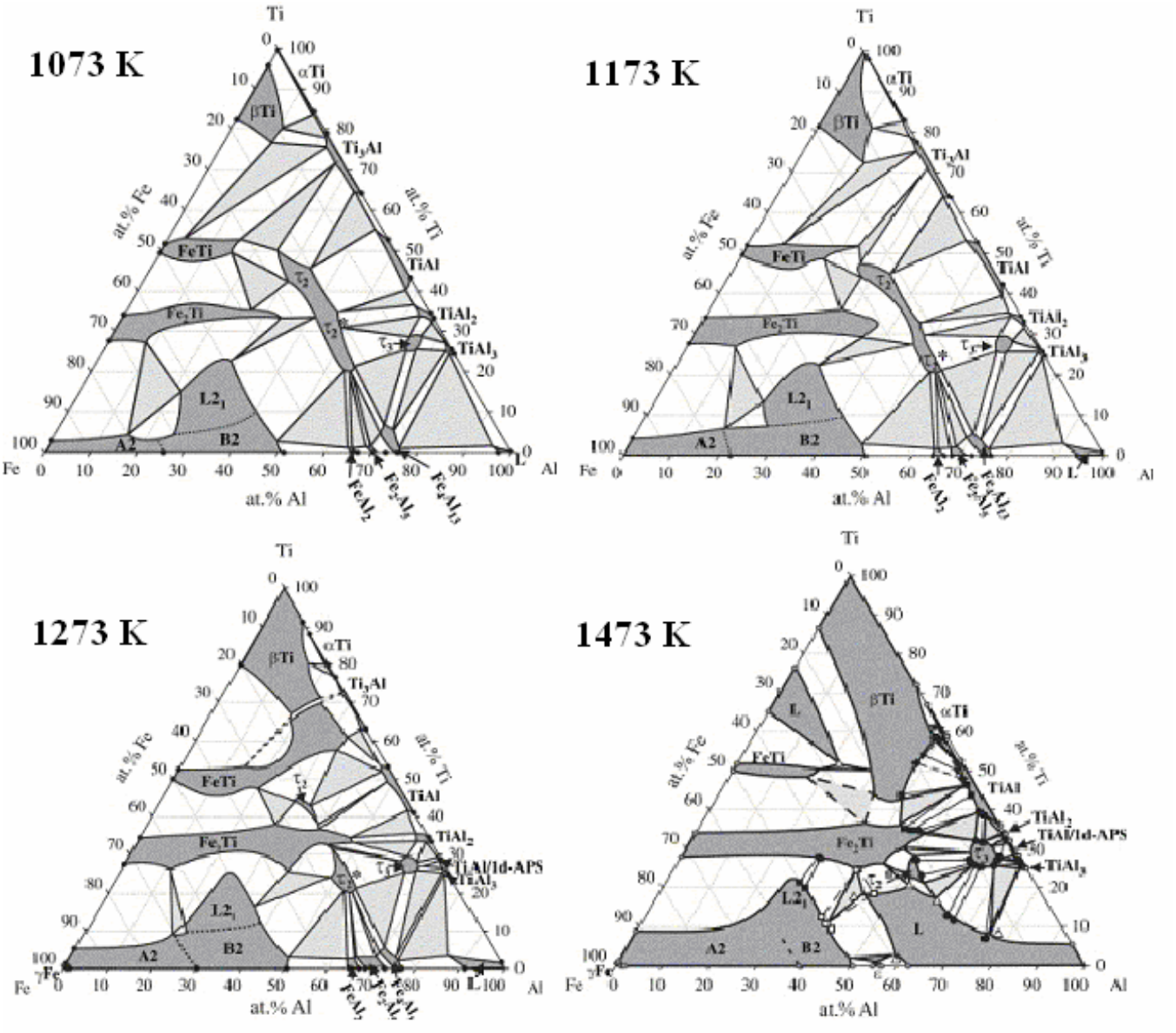


Figure IV- 14 - Sections isothermes du système Fe-Al-Ti à 1073, 1173, 1273 et 1473 K, corrigées par Palm et Lacaze [PAL2006].

Le titane possède une limite de solubilité importante dans la solution solide ferritique α-(Fe,Al) (ex : jusqu'à 20 at.% de titane pour un alliage contenant 25 at.% d'aluminium entre 1073 et 1273 K). La majorité des phases présentes dans le système ternaire sont issues des phases binaires qui présentent une solubilité dans le système ternaire. Cependant, la détermination expérimentale du diagramme par Seinbold et coll. [SEI1981] a démontré l'existence de trois composés intermétalliques ternaires supplémentaires : τ_1, τ_2 et τ_3.

Dans leur nouvelle détermination du système Fe-Al-Ti, Palm et Lacaze [PAL2006] ont étudié l'existence de ces composés intermétalliques. Ils ont montré que :

- La phase τ_1 observée par Seinbold et coll. [SEI1981] pour des stœchiométries allant de 50Fe-25Al-25Ti à 25Fe-69Al-6Ti n'est pas une phase d'équilibre. Cette phase τ_1 a été identifiée par Palm et Lacaze comme correspondant soit au maximum de la solubilité du titane dans la solution solide, soit à l'extension du domaine Fe_4Al_{13} dans le système ternaire.

- L'existence de la phase τ_2 a été confirmée. De plus, l'existence d'une phase τ_2^*, possédant une structure cristallographique différente de la phase τ_2 de stœchiométrie Al_2FeTi a été observée. Cependant, aucune des expériences de diffraction de neutrons n'a permis de conclure quant à sa stabilité et sa structure cristallographique. Les domaines de stabilité de ces deux phases sont séparés à 1273 K par le domaine de stabilité de la phase de Laves Fe_2Ti. Tokar et coll. [TOK2001] suggèrent qu'il puisse s'agir d'une phase métastable formée par la transformation massive de la phase FeTi.
- La phase τ_3, qui présente une structure de type $L1_2$, pour une stœchiométrie $Al_{22}Fe_3Ti_8$ est stable dans le domaine de températures supérieur à 1073 K pour des alliages dont la composition est comprise entre 7.5 at.%Fe-63,9 à 66,6 at.%Al et 28,6 à 25,6 at.%Ti.

Palm et Lacaze [PAL2006] ont également amélioré la définition des nappes de liquidus du système ternaire Fe-Al-Ti, en se basant sur les travaux effectués par Ducher et coll. [DUC2003] (Figure IV-15).

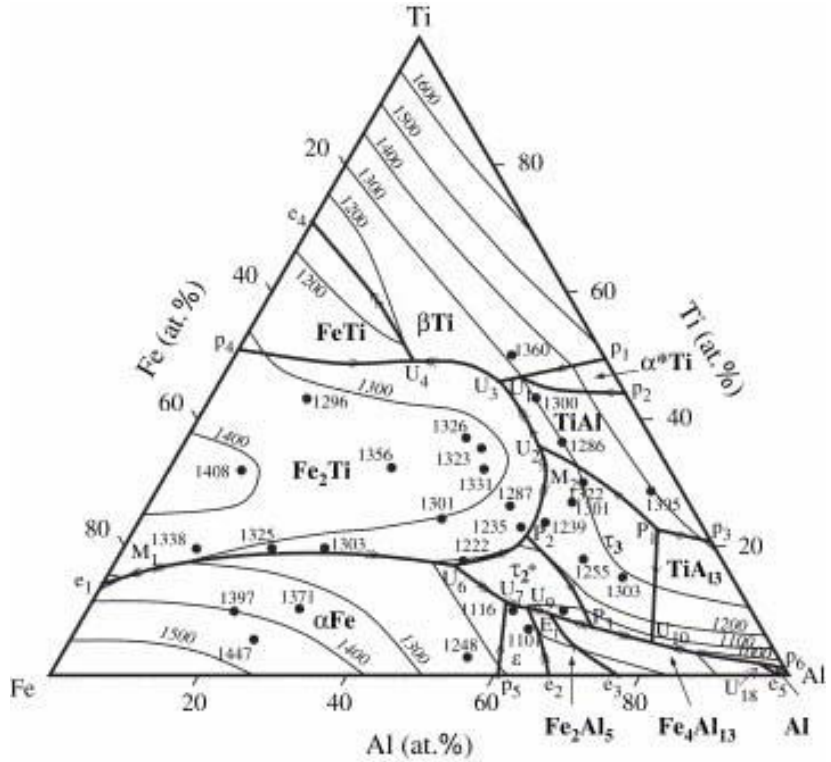
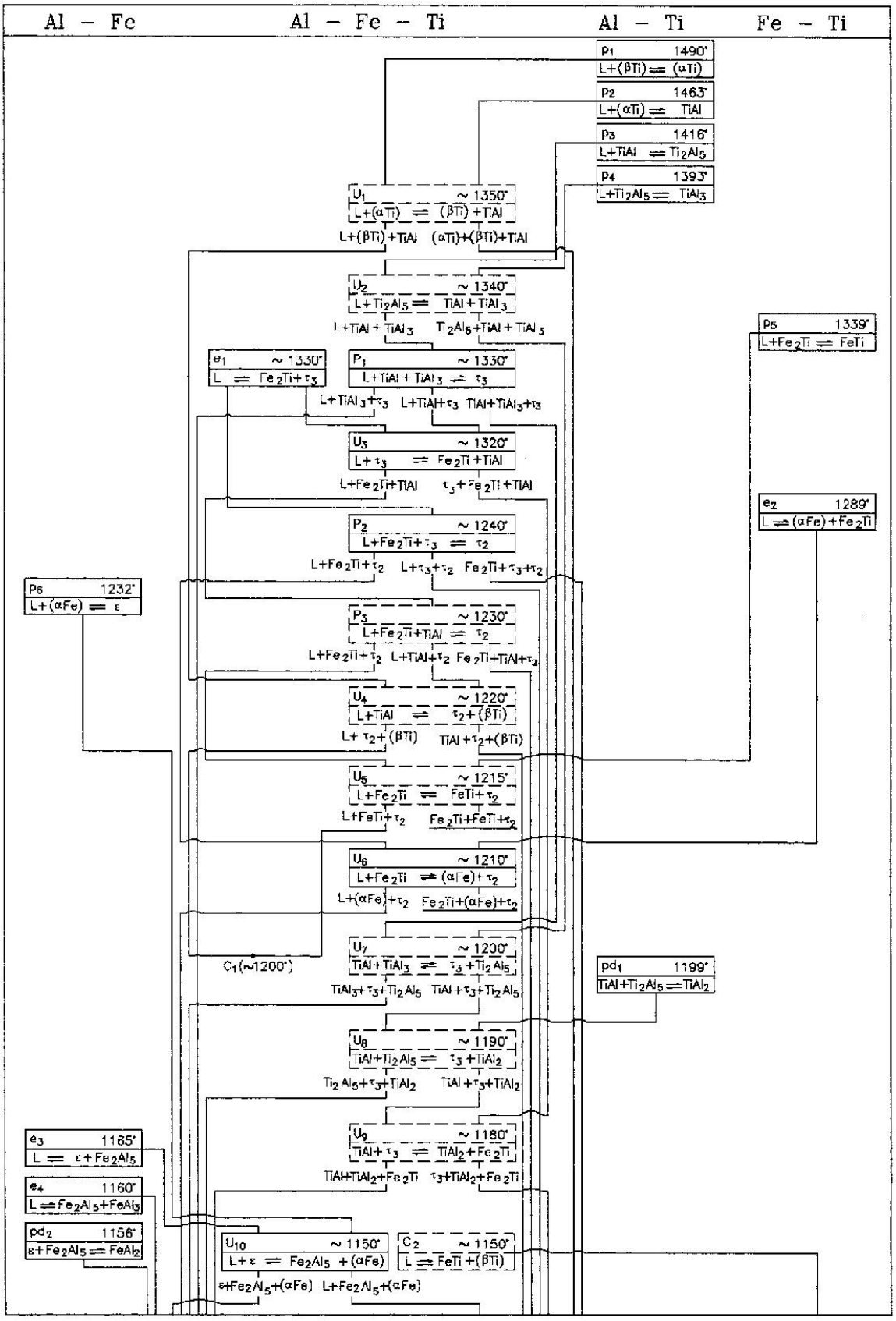


Figure IV- 15– Nappes de liquidus du système Fe-Al-Ti corrigée par Palm et Lacaze [PAL2006].

Le domaine le plus intéressant pour notre étude est la zone riche en fer. Dans cette zone, deux phases seulement sont présentes : la phase de Laves Fe_2Ti de structure cristallographique hexagonale C14 et la solution solide ferritique α-(Fe,Al,Ti). En effet, le système Fe-Al-Ti présente une vallée eutectique parallèle à l'axe Fe-Al, à l'instar du système ternaire Fe-Al-Zr (cf. section suivante). La réaction eutectique correspondante fait intervenir la solution solide ferritique α-(Fe,Al,Ti) et la phase de Laves $(Fe,Al)_2Ti$.

L'extension du domaine de stabilité de la solution solide ferritique dans le système ternaire Fe-Al-Ti permet la différenciation des différents phénomènes de mise en ordre. La structure complètement ordonnée n'est cependant plus dénommée $D0_3$ mais $L2_1$ dans le système ternaire Fe-Al-Ti.

La représentation synoptique des réactions invariantes du système ternaire Fe-Al-Ti est représentée sur la figure IV-16.



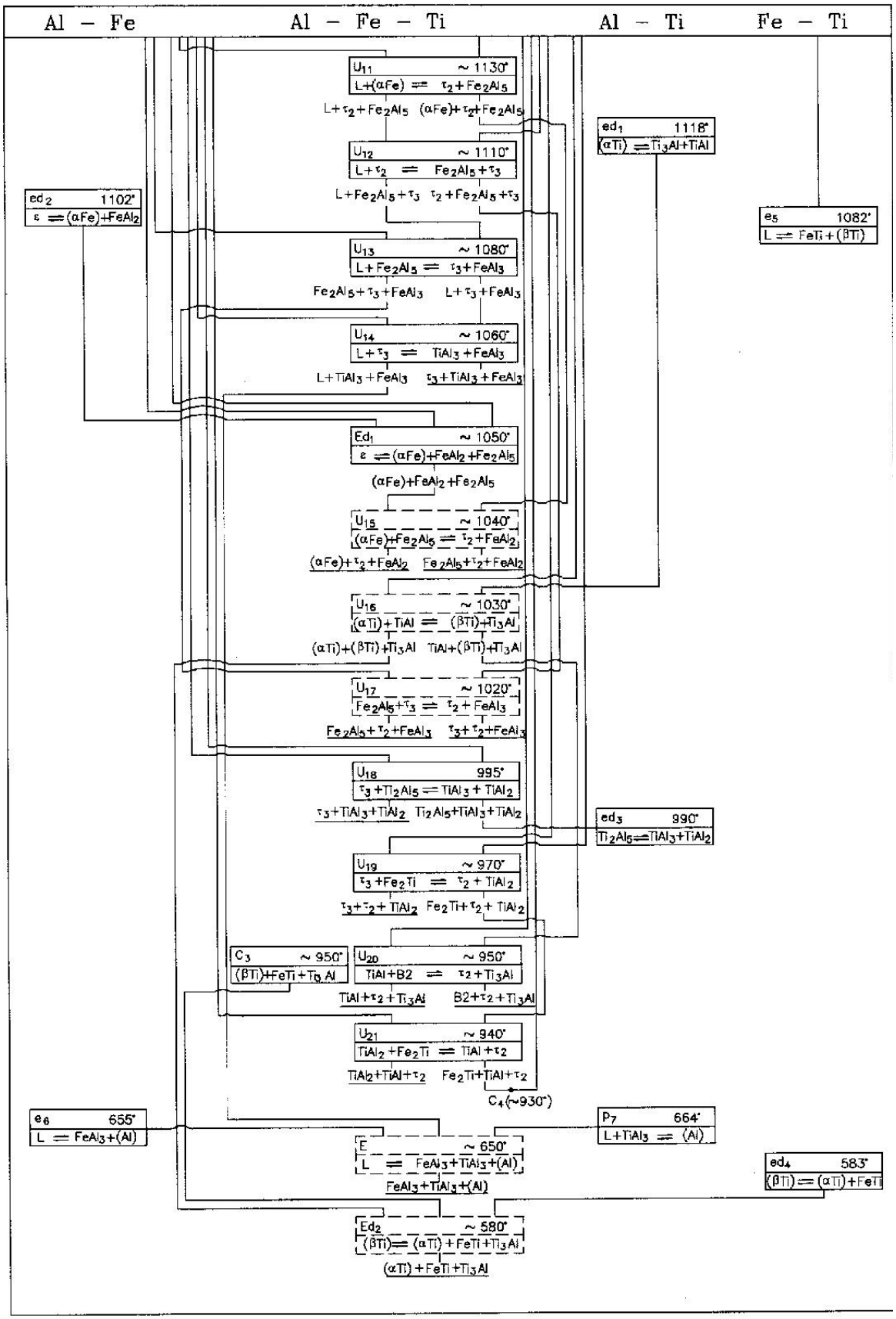


Figure IV- 16 - Schéma synoptique des réactions invariantes envisageables lors du processus de solidification des alliages ternaires Fe-Al-Ti [PAL2006].

Aucune modélisation du système ternaire n'a été proposée avant la présente étude. Dans le cadre de cette étude, seul le coin riche en fer du système a été correctement modélisé en faisant intervenir les équilibres entre la phase de Laves Fe_2Ti de structure hexagonale C14 et la solution solide ferritique α-(Fe,Al,Ti).

3.2. Le système Fe-Al-Zr

Burnashova et Markiv [BUR1969] ont été les premiers à proposer une section isotherme du système ternaire Fe-Al-Zr. Leur section à 1173 K a permis de donner une première vision du diagramme ternaire. La section isotherme correspondante est présentée sur la figure IV-17.

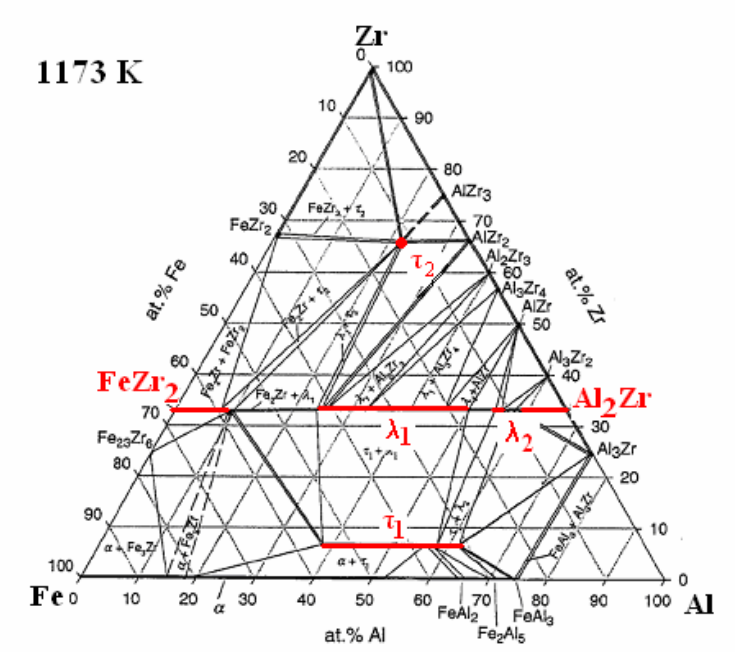


Figure IV- 17– Section isotherme à 1173 K du système ternaire Fe-Al-Zr [BUR1969].

Cette section a été complétée par une section isotherme partielle à 1423 K par Stein et coll. [STE1999], avant qu'une étude complète ne soit lancée par les mêmes auteurs sur les phases et équilibres de phases dans le système ternaire Fe-Al-Zr [STE2004]. Cette étude présente une nouvelle section à 1423 K, complétée par les sections isothermes à 1073, 1273 K, ainsi qu'une proposition de surface de liquidus. Ces résultats sont illustrés par les figures IV-18 et 19 respectivement.

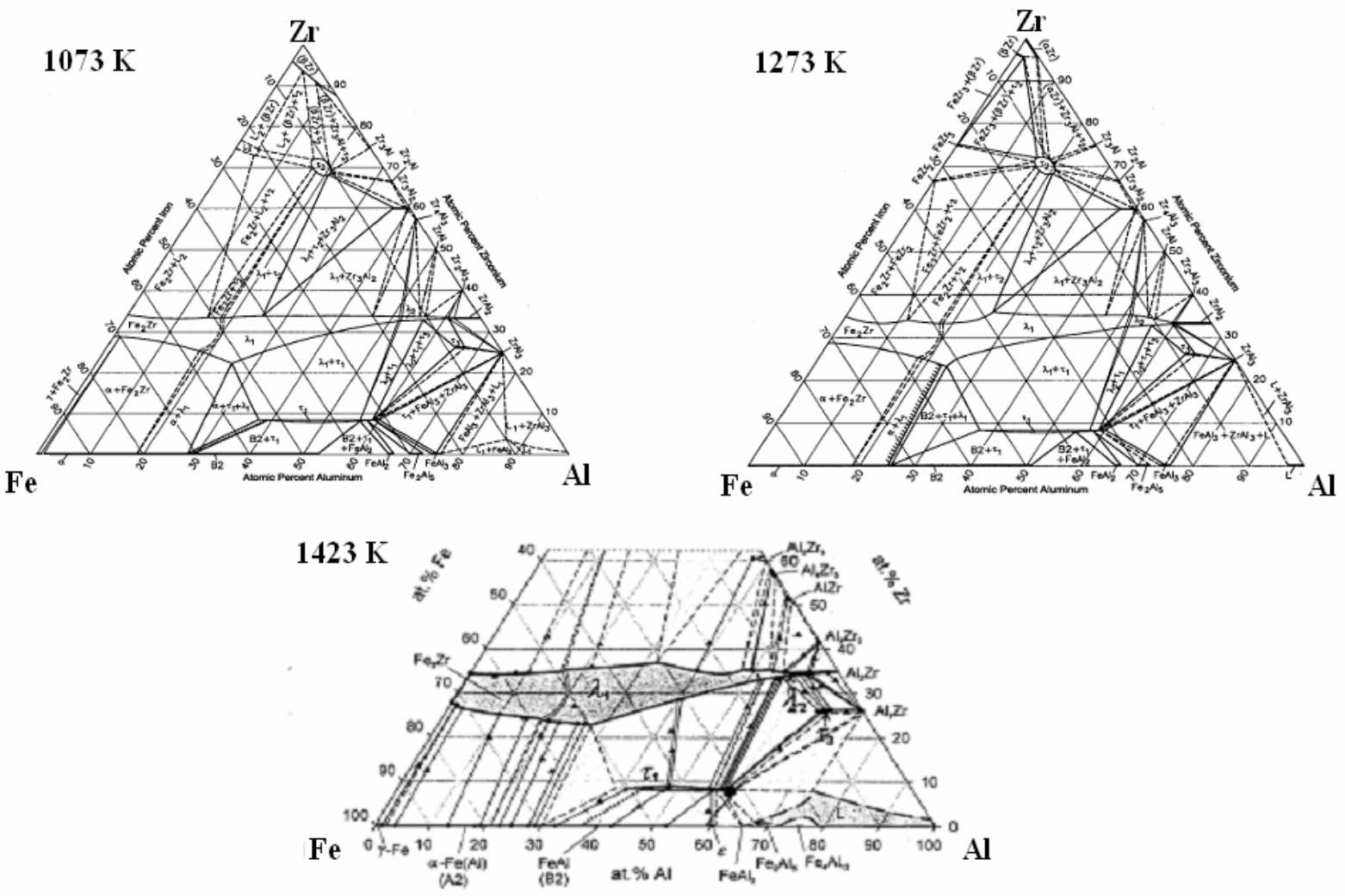


Figure IV- 18 - Sections isothermes à 1073, 1273 et 1423 K du système ternaire Fe-Al-Zr déterminées par Stein et coll. STE 2004].

La comparaison des sections isothermes déterminées par Stein et coll. [STE2004] avec celle déterminée par Burnashova et Markiv [BUR1969] révèle de nombreuses différences dans la nature des phases en équilibre et des domaines de solubilité dans le domaine de températures comprises entre 1073 et 1423 K.

Les principales lacunes de la section de Burnashova et Markiv [BUR1969] sont les suivantes :

- Les deux polymorphes de la phase de Laves, C14 et C15, sont présentés comme des composés stœchiométriques,
- Les champs d'équilibres diphasés « C14+C15 » sont nettement plus larges que ceux proposés par Stein et coll. [STE2004], qui justifient leur proposition. Dans les deux cas, aucune détermination expérimentale n'est proposée,
- La phase τ3 n'apparaît pas sur la section isotherme à 1173 K, bien qu'elle soit identifiée clairement sur les sections isothermes à 1073 et 1273 K.
- Le composé $Fe_{23}Zr_6$ apparaît comme une phase d'équilibre, Stein et coll. [STE2004] montrent que cette phase est stabilisée par la présence d'oxygène, comme c'était le cas pour le système binaire Fe-Zr.

En raison de ces lacunes, seules les données concernant les solutions solides, composés stœchiométriques binaires et ternaires de la section isotherme de Burnashova et Markiv [BUR1969] ont été utilisées dans la description thermodynamique.

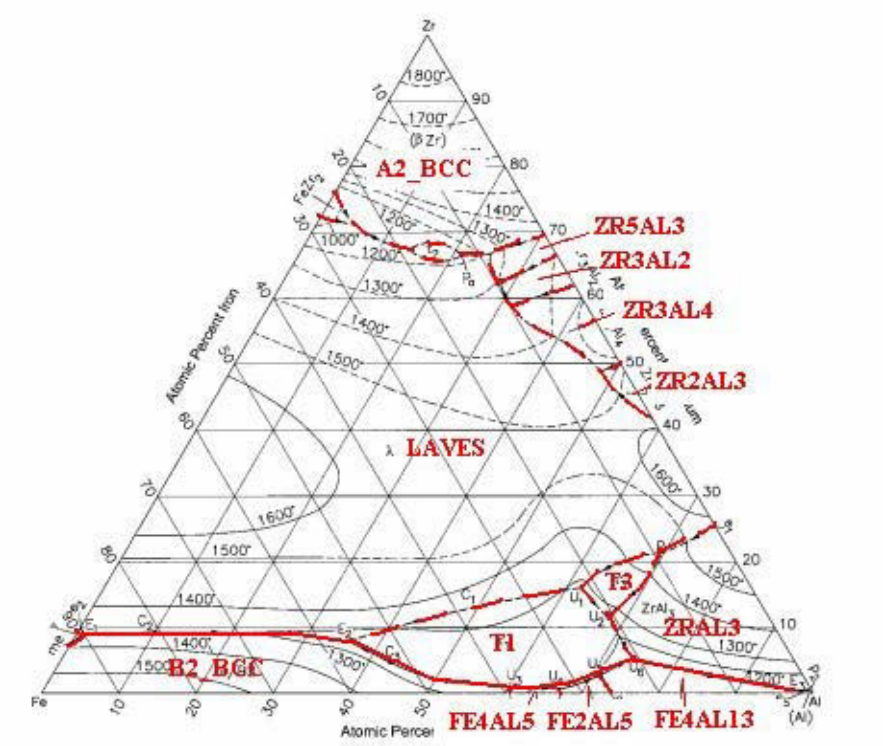


Figure IV- 19 – Nappe de liquidus et représentation des domaines de cristallisation primaire déterminés et supposés par Stein et coll. [STE2004].

Raghavan [RAG2006] présente une séquence de solidification des alliages faiblement alliés en zirconium dans son article résumant les différents travaux effectués sur le système ternaire Fe-Al-Zr. La figure IV-20 présente l'ensemble des réactions ayant lieu au cours de la solidification, telles que proposées par Raghavan [RAG2006].

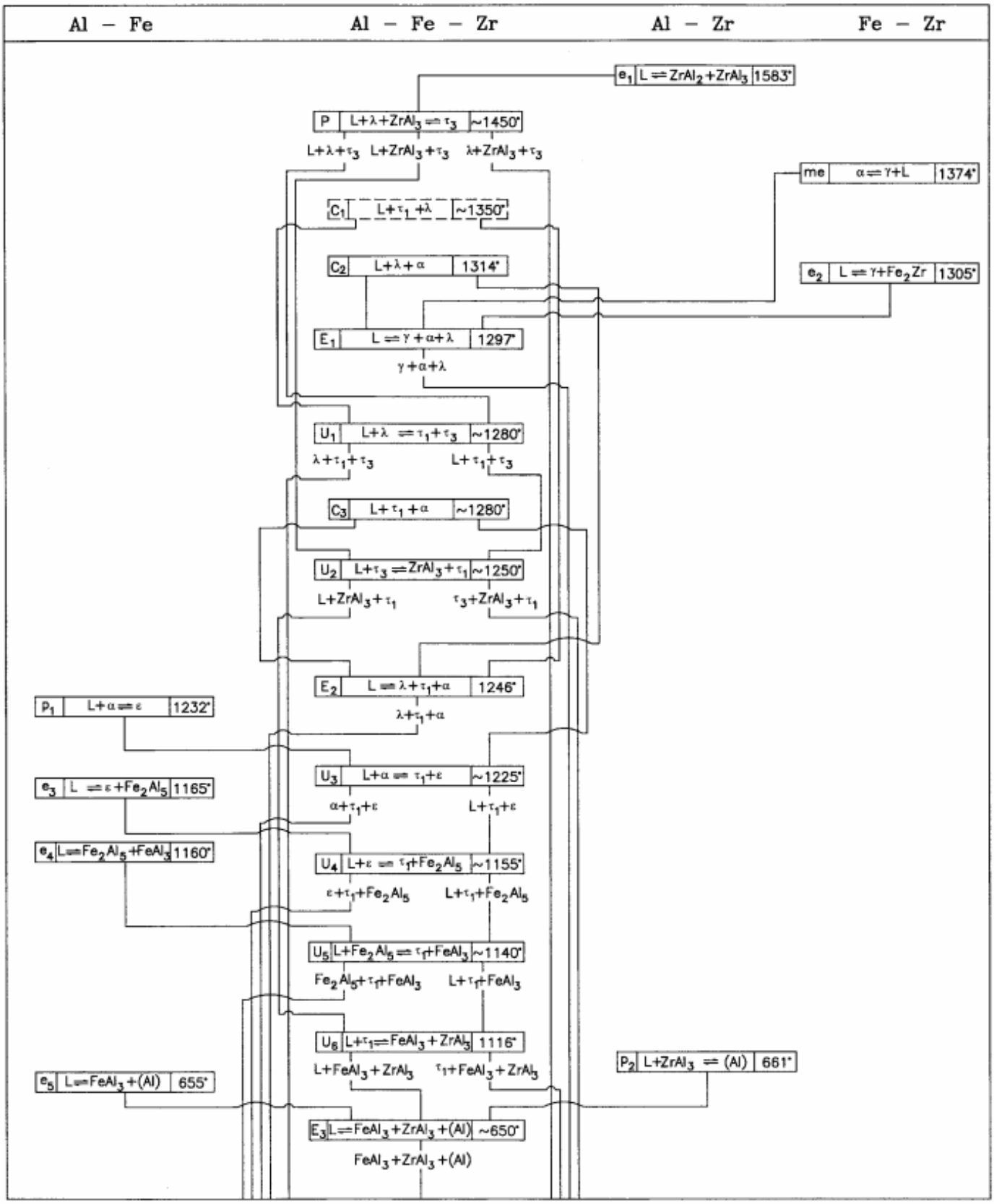


Figure IV- 20 – Schéma synoptique des réactions invariantes envisageables lors du processus de solidification des alliages présentant une faible teneur en zirconium [RAG2006].

Aucune description thermodynamique de ce système n'a été publiée dans la littérature. Les particularités de ce système devant être prises en compte lors d'un tel travail sont les suivantes :

- L'alternance des champs de phase des polymorphes C14 et C15 de la phase de Laves, le long de l'axe d'iso-concentration à 33 at.% de zirconium (Figures IV-17 et 18).
- La faible solubilité en zirconium de la solution solide ferritique (<1 at.%).
- Les phases intermétalliques binaires ne présentent pas d'extension de leur solubilité dans le système ternaire, à l'exception des phases de Laves.
- Les trois nouvelles phases intermétalliques ternaires identifiées et caractérisées expérimentalement : $\tau 1$, $\tau 2$ et τ 3.

3.3. Le système Fe-Ti-Zr

L'étude bibliographique de ce système révèle l'absence notoire de travaux de caractérisation des équilibres de phases, hormis les travaux de Zhou et coll. [ZHO2007]. Ces derniers ont déterminé une section isotherme à 1173 K au moyen d'un couple de diffusion triple analysé à la microsonde de Castaing dans le but de développer de nouveaux alliages facilitant le stockage de l'hydrogène. Les phases de Laves de type AB_2 sont bien connues pour leur forte capacité d'absorption de l'hydrogène et leur vitesse de réaction rapide avec cet élément [IVE1986].

Les résultats de leurs travaux consistent en des conodes et des triangles d'équilibres triphasés, qui permettent d'extrapoler les résultats et d'obtenir les domaines de stabilité des différentes phases. Les auteurs n'ont trouvé aucun composé ternaire dans leurs couples de diffusion et ont été capables de déterminer l'importance en terme de solubilité de l'extension des phases binaires dans la section ternaire.

La figure IV-21 présente la section isotherme du système ternaire Fe-Ti-Zr à 1173 K. La phase de Laves présente deux polymorphes de structures cristallographiques différentes : la structure hexagonale C14 issue du système binaire Fe-Ti et la structure cubique C15 issue du système binaire Fe-Zr. Entre ces deux champs de phases monophasés, Zhou et coll. [ZHO2007] observent un champ de phase diphasé « C14 + C15 », positionné le long de l'axe d'iso-concentration à 33 at.% de fer. Les composés intermétalliques FeTi et $FeZr_2$ présentent une solubilité le long des lignes d'iso-concentration en fer correspondantes.

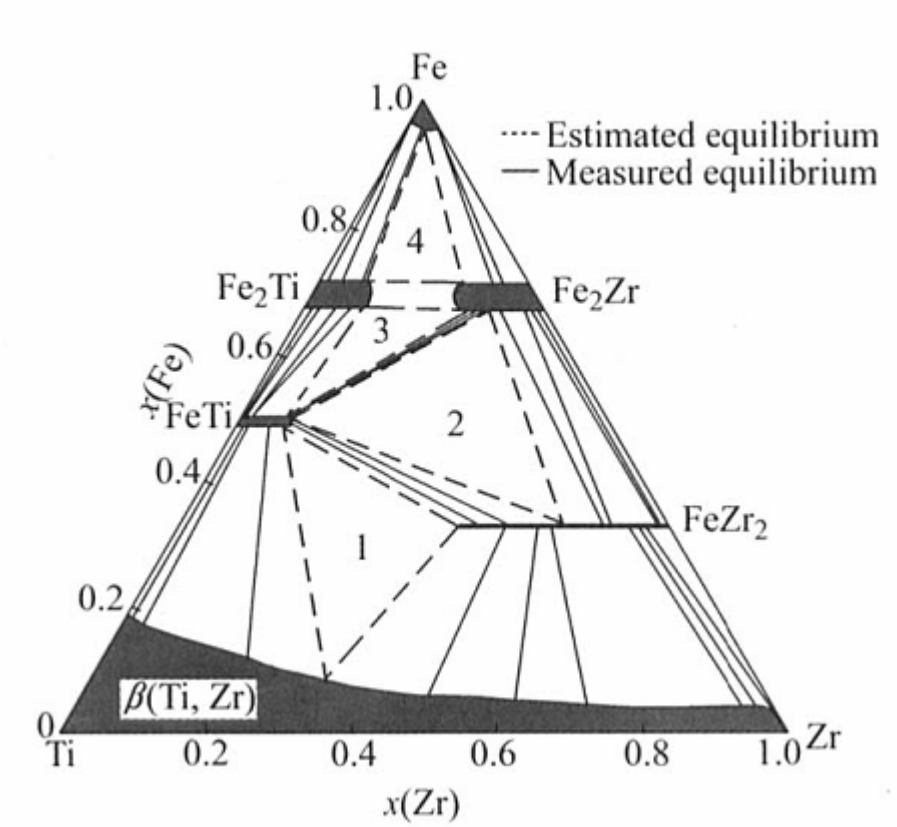


Figure IV- 21 – Section isotherme à 1173 K du système Fe-Ti-Zr déterminée à l'aide de couple de diffusion triples par Zhou et coll. [ZHO2007].

Il apparaît clairement que ces données sont insuffisantes pour pouvoir proposer une description thermodynamique du système ternaire Fe-Ti-Zr en utilisant la méthode Calphad. Il a donc été nécessaire de réaliser une campagne expérimentale visant à déterminer d'autres sections isothermes du système, ainsi que l'allure de la nappe de liquidus, présentée dans le chapitre 5.

Conclusion

Les systèmes ternaires Fe-Al-Ti et Fe-Al-Zr ont été décrits de manière satisfaisante dans la littérature. Le système ternaire Fe-Ti-Zr nécessite un important travail expérimental de caractérisation des équilibres de phases avant d'être modélisé. Aucun des trois systèmes ternaires n'a été l'objet de description thermodynamique de type Calphad jusqu'à présent.

4. Le système quaternaire

Aucune expérience ni description thermodynamique n'ont été publiées concernant le coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

Le regroupement de l'ensemble des phases binaires et ternaires donne une première idée de la complexité du diagramme de phase quaternaire et de l'ensemble des équilibres susceptibles d'être rencontrés lors de la détermination expérimentale ou de la description thermodynamique de ce dernier.

Les phases susceptibles d'apparaître dans ce système sont présentées dans le tableau IV-1, avec les données cristallographiques les caractérisant.

Tableau IV- 1 - Récapitulatif des phases prises en compte pour la modélisation du système quaternaire Fe-Al-Zr.

Nom de la phase	Prototype	Groupe d'espace	Stœchiométrie dans le système quaternaire
Solutions solides			
α-Fe (A2)	W	Im-3m	(Fe,Al,Ti,Zr)
β-Zr			
β-Ti			
FeAl (B2)	CsCl	Pm-3m	(Fe,Al,Ti,Zr)
FeTi			
γ-Al	Cu	Fm-3m	(Fe,Al,Ti,Zr)
γ-Fe			
α-Zr	Mg	$P6_3/mmc$	(Fe,Al,Ti,Zr)
α-Ti			
Phases de Laves			
Al_2Zr / C14	$MgZn_2$	$P6_3/mmc$	$(Fe,Al,Ti,Zr)_2(Fe,Al,Ti,Zr)$
Fe_2Ti / C14			
Fe_2Zr / C15	Cu_2Mg	Fd-3m	$(Fe,Al,Ti,Zr)_2(Fe,Al,Ti,Zr)$
Fe_2Zr / C36	$MgNi_2$	$P6_3/mmc$	$Fe_{0.735}Zr_{0.265}$
Phases intermétalliques			
$FeAl_2$	$FeAl_2$	P1	$FeAl_2$
Fe_2Al_5	Fe_2Al_5	Cmcm	Fe_2Al_5
Fe_3Al	Fe_3Al	Fm-3m	Fe_3Al
$FeAl_3$	BiF_3	C2/m	$FeAl_3$
Fe_4Al_{13}	Fe_4Al_{13}	*	Fe_4Al_{13}
Zr_3Al	Cu_3Au	P/m-3m	Zr_3Al
Zr_2Al	Ni_2In	$P6_3/mmc$	Zr_2Al
Zr_5Al_3	W_5Si_3	I4/mmc	Zr_5Al_3
$ZrAl_3$	$ZrAl_3$	I4/mmm	$ZrAl_3$
Zr_3Al_2	Zr_3Al_2	$P4_2/mmm$	Zr_3Al_2
Zr_4Al_3	Al_3Ir_4	P-6	Zr_4Al_3
Zr_5Al_4	Ga_4Ti_5	$P6_3/mmc$	Zr_5Al_4
ZrAl	CrB	Cmcm	ZrAl
Zr_2Al_3	Zr_2Al_3	Fdd_2	Zr_2Al_3
$FeZr_2$	Al_2Cu	I_4/mcm	$FeZr_2$
$FeZr_3$	Bre_3	Cmcm	$FeZr_3$
τ1	$ThMn_{12}$	I_4/mmm	$(Fe,Al)_{12}Zr$
τ2	Al_2CoZr_6	P-62m	$FeAl_2Zr_6$
τ3	$AuCu_3$	Pm-3m	$Fe_7Al_{67}Zr_{26}$
$α_2$-Ti_3Al	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	Ti_3Al
γ-TiAl	AuCu	P4/mmm	TiAl
Ti_3Al_5	W_5Si_3	I4/mmc	Ti_3Al_5
$TiAl_2$	Ga_2Hf	$I4_1/amd$	$TiAl_2$
Al_3Ti	Al_3Zr	I4/mmm	Al_3Ti

Conclusion

La méthode CALPHAD est présentée pour introduire les notions nécessaires au lecteur novice pour comprendre comment s'effecte la description thermodynamique des systèmes ternaires et quaternaires considérés, présentées au chapitre 6.

Les données expérimentales disponibles prises en compte pour réaliser ces descriptions sont présentées. Les systèmes binaires ont tous été déterminés expérimentalement par le passé et pour la plupart modélisés avec succès. Les équilibres de phases identifiés dans ces systèmes sont présentés en premier avant de passer aux systèmes d'ordre supérieur. Concernant les trois systèmes ternaires considérés, il apparaît que seuls les systèmes Al-Fe-Ti et Al-Fe-Zr ont été déterminés expérimentalement de manière satisfaisante dans la littérature. Aucun des trois systèmes ternaires n'a fait l'objet de description thermodynamique de type Calphad. En conséquence, aucune donnée expérimentale ou description thermodynamique n'a pu être identifiée dans la littérature concernant le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

Ces conclusions démontrent la nécessité d'étudier plus en détail les équilibres de phases dans les systèmes ternaires et le système quaternaire considérés pour pouvoir envisager une modélisation thermodynamique de ces systèmes. Le chapitre suivant se consacre à la présentation des nouvelles données expérimentales concernant les équilibres de phases dans les systèmes ternaires Al-Fe-Zr et Fe-Ti-Zr, ainsi que dans le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

Chapitre 5
Approche des équilibres de phases dans le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr

La synthèse bibliographique des donnés thermodynamiques existantes concernant les alliages binaires et ternaires constitutifs du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr montre qu'avant d'être en mesure de proposer une description thermodynamique par la méthode CALPHAD, il est nécessaire d'étoffer les connaissances actuelles sur les équilibres de phases de certains systèmes ternaires. L'amélioration, plus particulièrement, des connaissances des systèmes Fe-Ti-Zr et Fe-Al-Ti-Zr est une obligation avant toute tentative de description de bases de données concernant ces systèmes.

Il est proposé :

- d'effectuer des expériences d'analyse thermique différentielle pour déterminer les nappes de liquidus des systèmes considérés,
- d'effectuer des maintiens isothermes suivis de trempe à l'eau salée pour explorer les systèmes considérés.

Ce chapitre se divise en deux parties distinctes. Une première partie se consacre ainsi à la confirmation des données existantes pour les alliages binaires et ternaires à base Fe-25at.%Al et à l'exploration du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

La deuxième partie se consacre à l'étude du système ternaire Fe-Ti-Zr, dont la connaissance est primordiale pour la description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Cette partie de l'étude décrit de manière complète deux isothermes et la nappe de liquidus pour l'ensemble du système, pour lequel les données bibliographiques sont insuffisantes.

1. Etude expérimentale des alliages à base Fe-25Al

1.1. Détermination des températures caractéristiques par analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Des expériences d'analyse thermique différentielle ont été réalisées sur des échantillons bruts de solidification de l'ensemble des alliages à base Fe-25Al pour déterminer la nappe de liquidus du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr et déterminer les domaines de températures intéressants pour effectuer des traitements de maintiens isothermes. L'analyse des résultats permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu les transformations de phases à l'état solide. Les évènements principaux, identifiés par la procédure décrite dans le chapitre 2, sont réversibles au chauffage et au refroidissement. Les figures présentées dans ce chapitre montrent principalement les phénomènes ayant lieu au cours du refroidissement des différents alliages.

A. Alliages binaires Fe-Al

Des expériences d'analyse thermique différentielle ont permis de déterminer les températures de liquidus de l'alliage binaire Fe-32Al. Les températures de transformations à l'état solide sont également déterminées à partir des données d'analyse thermique présentées sur la figure V-1.

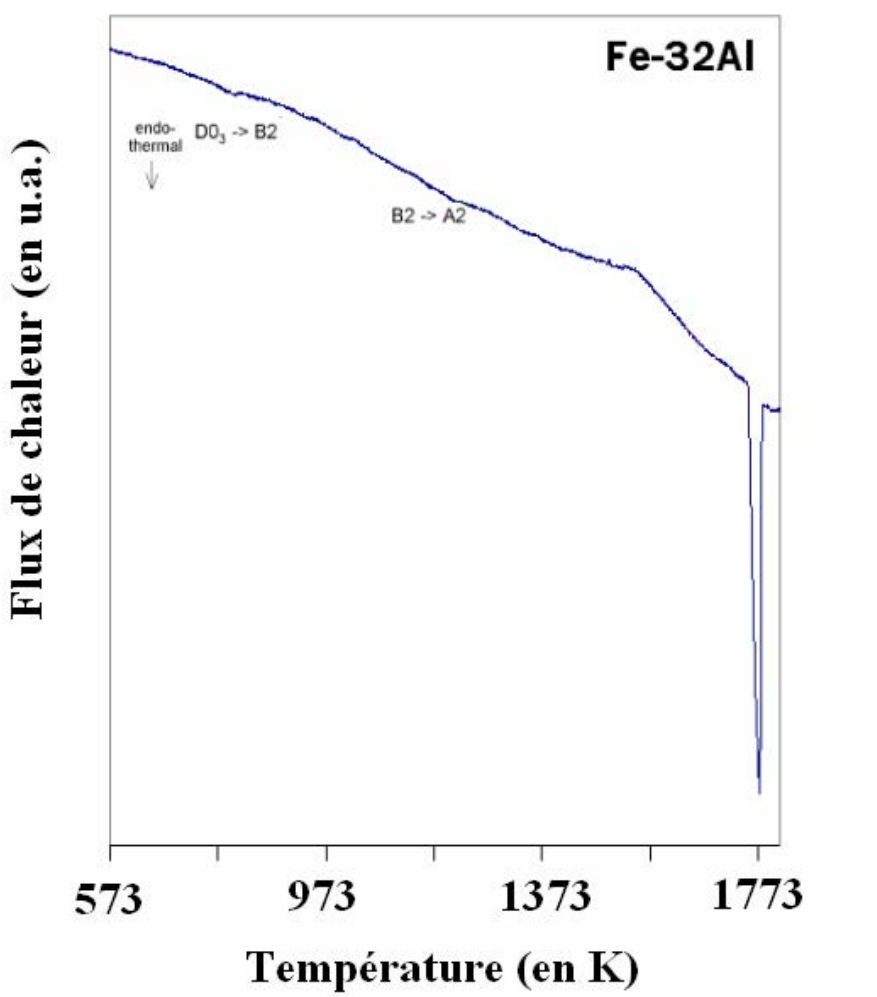


Figure V - 1 - Courbe d'analyse thermique différentielle de l'alliage binaire Fe-32Al.

Les températures de début et de fin de solidification sont présentées dans le tableau V-1 pour les deux vitesses de refroidissement extrémales. Les écarts de températures entre le cycle de chauffage et celui de refroidissement restent très faibles, ainsi que les intervalles de solidification correspondants.

Tableau V - 1 - Températures de transformations au refroidissement de l'alliage Fe-32Al pour des vitesses de refroidissement de 5 et 25 K/min.

	Température à 5K/min		Température à 25K/min	
	Chauffage	**Refroidissement**	**Chauffage**	**Refroidissement**
Liquidus	1779 K	1773 K	1788 K	1772 K
Solidus	1754 K	1751 K	1751 K	1736 K
Intervalle de solidification	***+ 25 K***	***+ 22 K***	***+ 37 K***	***+ 33 K***
Transition A2/B2	1217 K	1213 K	1210 K	1201 K
Transition B2/DO_3	812 K	808 K	809 K	708 K

Le tableau V-1 présente également les températures de transformation de phases à l'état solide. Ces transformations ont été identifiées à l'aide du diagramme binaire comme correspondant à des phénomènes de mise en ordre de la solution solide ferritique α-(Fe,Al).

Les transformations sont symétriques au chauffage et au refroidissement. Cependant, le pic de fusion/solidification des alliages présente une surfusion au refroidissement, caractérisée par un léger décalage vers les plus basses températures. Ces températures sont également peu sensibles à la vitesse de consigne. La faiblesse du signal par rapport au bruit de fond ne permet pas de déterminer de façon très précise la température de transformation A2/B2. La température de transition $D0_3$/B2 est déterminée avec plus de précision et semble légèrement affectée par la cinétique du traitement thermique.

Dans le but de déterminer la nappe de liquidus quaternaire, des expériences d'analyse thermique différentielle ont été réalisées pour les alliages ternaires Fe-Al-Ti, Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr en complément des mesures effectuées sur les alliages binaires. L'ensemble des températures obtenues sont regroupées dans les tableaux V-2 et V-3.

B. Alliages ternaires Fe-Al-Ti

Les courbes caractéristiques d'analyse thermique différentielle sont présentés sur la figure V-2. La courbe ne présente aucune transformation de premier ordre autre que la solidification. Les températures de liquidus et de fin de solidification de l'alliage sont présentées dans le tableau V-2. L'intervalle de solidification est de l'ordre de 70K.

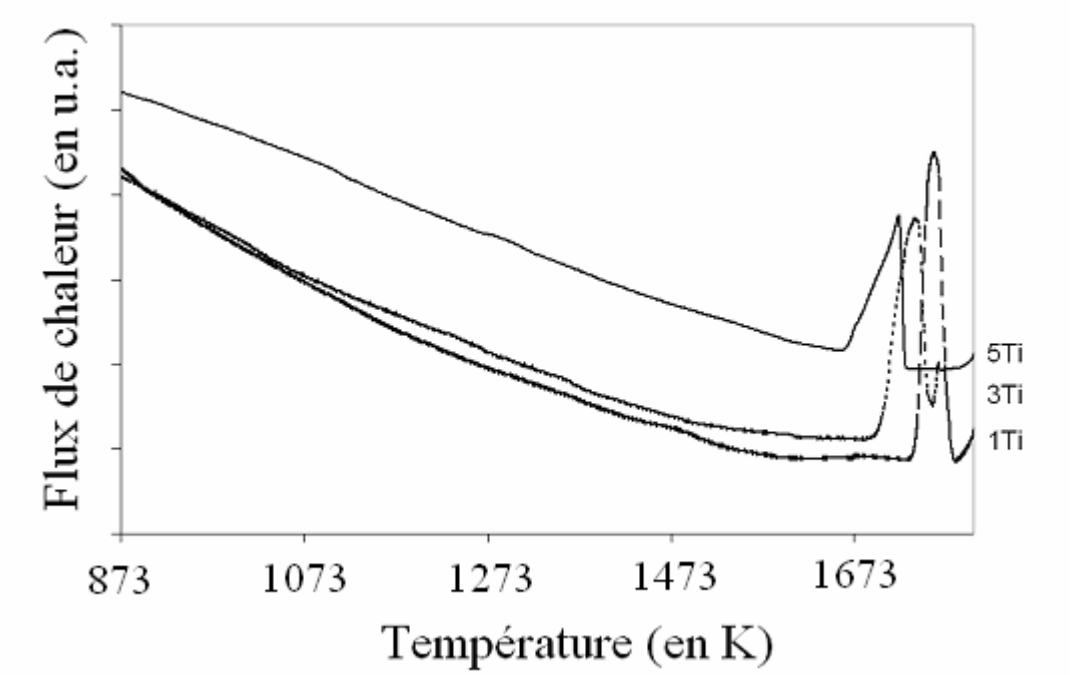


Figure V - 2–Résultats d'analyse thermique différentielle des alliages de la famille Fe-Al-Ti lors de la solidification.

La température de transition augmente avec l'addition de titane d'environ 60 K/at.%Ti pour les deux transitions, ce qui est en bon accord avec les résultats de Stein et coll. [STE2003] qui trouvent 57K/at.%Ti.

C. Alliages ternaires Fe-Al-Zr

Les courbes caractéristiques d'analyse thermique différentielle des alliages Fe-25Al-xZr sont représentées sur la figure V-3.

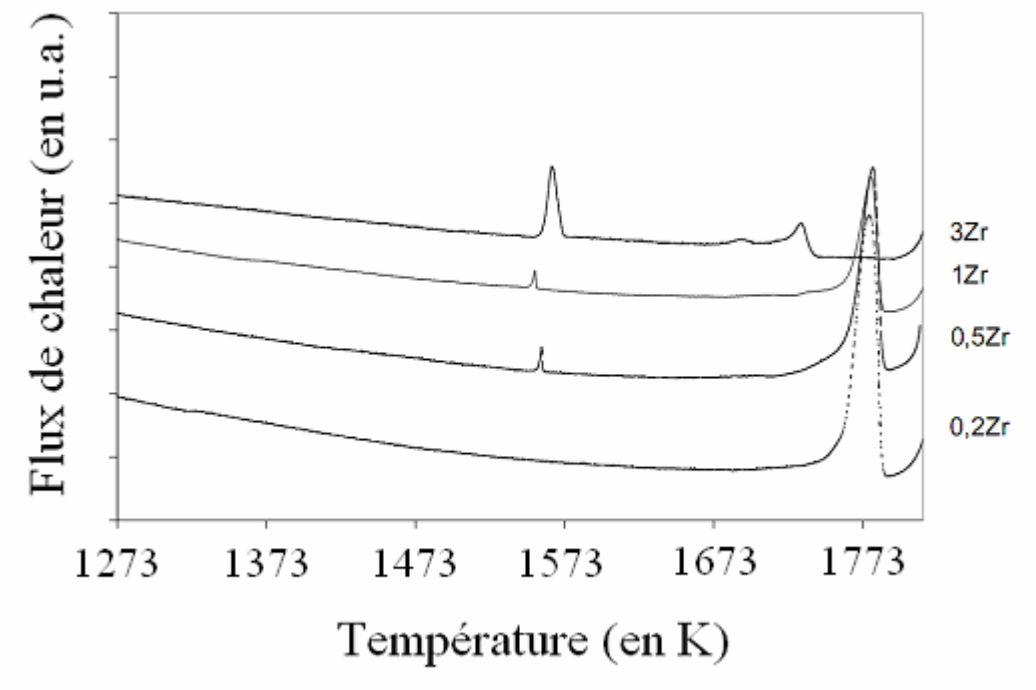


Figure V - 3 - Courbes d'analyse thermique différentielle au refroidissement des alliages Fe-25Al-xZr dans le domaine des hautes températures.

L'alliage contenant 0,2 at.%Zr présente un seul pic exothermique, tandis que les alliages plus chargés en zirconium en présentent deux. Le pic situé aux plus hautes températures correspond au début de la solidification de la phase primaire. Ce pic est décalé vers les basses températures et diminue en intensité avec l'addition de zirconium. Un tel comportement laisse présager une diminution de la fraction de phase primaire solidifiée.

Le deuxième pic a été identifié comme correspondant à la réaction eutectique L ==> C14-$(Fe,Al)_2Zr$ + α-(Fe,Al,Zr), marquant la fin de la solidification. L'intensité de ce pic augmente avec la teneur en zirconium, ce qui traduit une augmentation de la fraction d'agrégats eutectiques dans la microstructure brute de solidification. La position de ce pic est pratiquement indépendante de la composition nominale de l'alliage, ce qui indique la présence d'une vallée eutectique de faible pente dans le système ternaire, en bon accord avec la détermination expérimentale du diagramme de phase par Stein et coll. [STE2002]. Le début et la fin de la réaction eutectique sont d'autant plus éloignés en température que la teneur en zirconium est élevée. Aucune transformation à l'état solide n'a pu être identifiée dans ces alliages.

D. Alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr

Les résultats des analyses thermiques différentielles des deux familles d'alliages quaternaires sont présentés sur les figures V-4 et V-5.

a) Influence du zirconium à teneur en titane constante

La figure V-4 présente l'influence de la teneur en zirconium d'un alliage quaternaire Fe-25Al-5Ti-xZr.

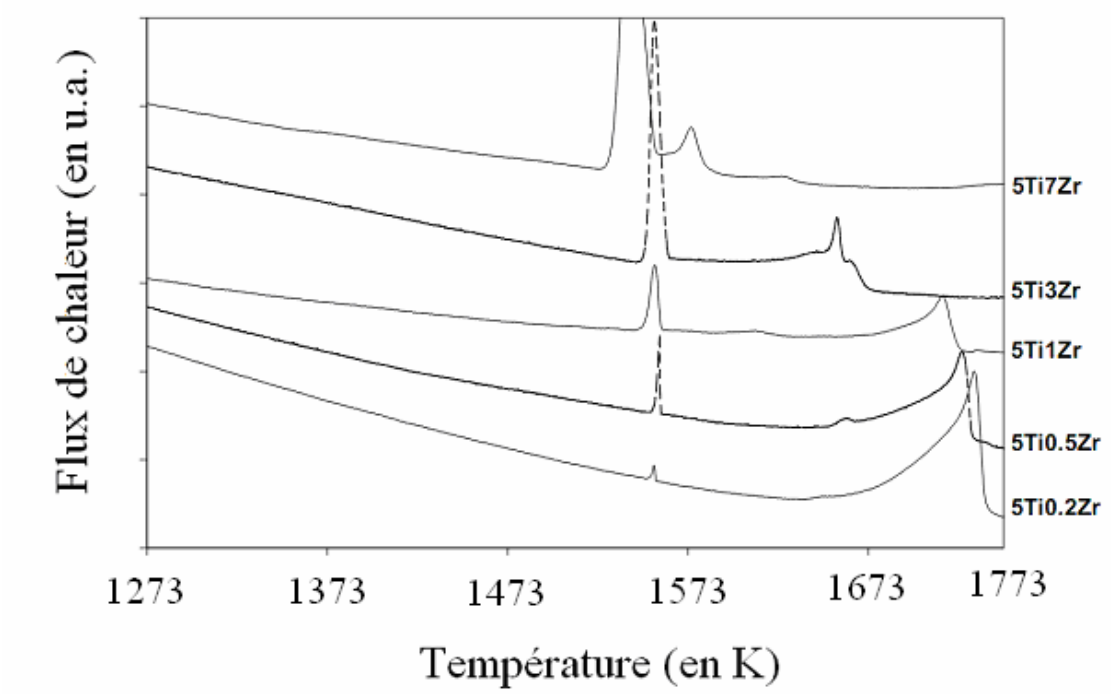


Figure V - 4 - Courbes d'analyse thermique différentielle des alliages quaternaires présentant une teneur en titane fixée à 5 at.% dans le domaine des hautes températures.

Les alliages quaternaires présentent, au refroidissement depuis le liquide, un comportement similaire à celui des alliages ternaires avec un premier pic correspondant à la solidification de la phase primaire suivi d'un second correspondant au dépôt d'un agrégat eutectique. L'augmentation de la teneur en zirconium des alliages se traduit par une diminution de l'amplitude du pic primaire, une diminution de sa température d'apparition et par une augmentation de l'amplitude du pic secondaire. L'intervalle de solidification est plus important dans le cas des alliages ternaires, la contribution du titane venant s'ajouter à celle du zirconium. L'intensité relative du pic de fin de solidification est nettement plus importante que pour les alliages ternaires Fe-Al-Zr, ce qui laisse penser que la fraction d'eutectique précipitée est non seulement fonction de la teneur en zirconium, mais également de celle en titane.

La comparaison des figures V-3 et V-4 montre un effet important du titane sur la diminution de la température de début de solidification quand la teneur en zirconium augmente. Celle-ci diminue de 44 K entre les alliages ternaires Fe-25Al-0,2Zr et Fe-25Al-3Zr, tandis qu'elle ne diminue de 72 K entre les alliages quaternaires Fe-25Al-5Ti-0,2Zr et Fe-25Al-5Ti-3Zr. La température de dépôt des agrégats eutectiques est peu sensible à la teneur en zirconium de

l'alliage, aussi bien dans les alliages ternaires Fe-25Al-xZr que dans les alliages quaternaires Fe-25Al-5Ti-xZr.

L'alliage quaternaire Fe-25Al-5Ti-7Zr, présente les deux pics de début et de fin de solidification. Cependant l'intervalle de solidification faible lasse présager de la proximité d'une surface eutectique dans le système quaternaire.

b) Influence du titane à teneur en zirconium constante

La figure V-5 présente l'influence de la teneur en titane d'un alliage quaternaire Fe-25Al-xTi-3Zr.

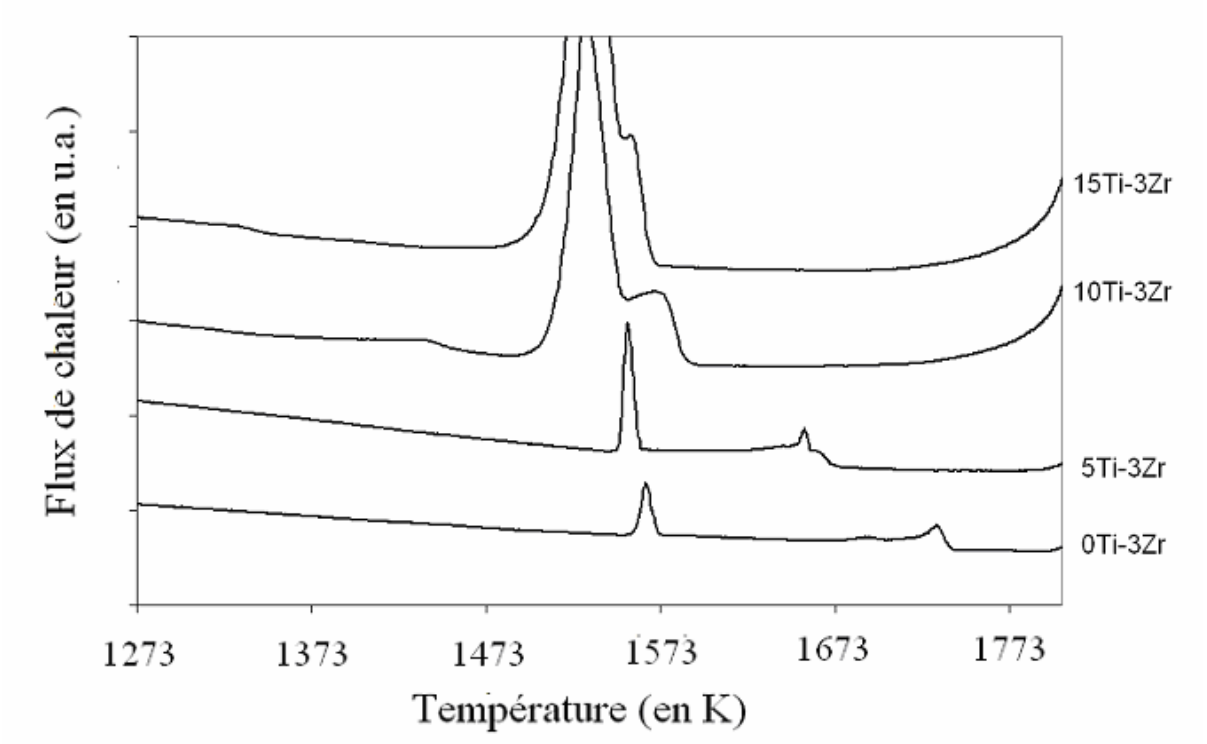


Figure V - 5 - Courbes d'analyse thermique différentielle des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr présentant une teneur en zirconium fixée à 3 at.% pour une teneur en titane variant entre 0 et 15 at.%.

Les alliages quaternaires présentent deux pics exothermiques au refroidissement depuis le liquide. Un tel comportement différent de celui des alliages ternaires Fe-Al-Ti étudiés qui ne présentent qu'un seul pic mais proche de celui des alliages ternaires Fe-Al-Zr qui présentent également deux pics. Le premier pic correspond à la solidification de la phase primaire et est suivi d'un second correspondant au dépôt d'un agrégat eutectique. L'augmentation de la teneur en titane des alliages se traduit par une diminution de l'amplitude du pic primaire, une diminution de sa température d'apparition et par une augmentation de l'amplitude du pic secondaire. L'intervalle de solidification diminue fortement avec l'augmentation de la teneur en titane.

L'ajout de titane à un composé Fe-25Al-3Zr se traduit par un décalage de la température de début de solidification vers les plus basses températures. L'alliage présentant 15 at.% de titane est celui pour lequel l'intervalle de solidification est le plus faible et doit donc être très proche d'une surface eutectique quaternaire.

Les températures de début et fin de solidification sont reportées dans les tableaux V-2 et V-3 pour l'ensemble des alliages présentés précédemment. Ces températures sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Stein et coll. [STE2004] pour les mêmes familles d'alliages ternaires Fe-Al-Ti et Fe-Al-Zr.

Tableau V - 2- Détermination des températures de liquidus et de solidification des alliages ne présentant pas de réaction eutectique en fin de solidification. Ces températures sont déterminées à partir des mesures d'analyse thermique différentielle effectuées à 25K/min.

Fe	Al	Ti	Zr	T de solidification (+/-5°K)		T de Liquidus (+/-5°K)	
				Chauffage	Refroidissement	Chauffage	Refroidissement
Bal	25	1	0	1758	1756	1789	1785
Bal	25	3	0	1713	1709	1761	1761
Bal	25	5	0	1678	1656	1730	1720

Tableau V - 3- Détermination des températures moyennes de liquidus et de solidification des alliages présentant une réaction eutectique en fin de solidification. Ces températures sont déterminées à partir des mesures d'analyse thermique différentielle effectuées à 25K/min.

Fe	Al	Ti	Zr	T de réaction eutectique (+/- 5K)				T de Liquidus (+/-5K)	
				Chauffage		Refroidissement		Chauffage	Refroidissement
				Début	Fin	Début	Fin		
Bal	25	0	0,2	-	-	-	-	1797	1794
Bal	25	0	0,5	1572	1575	1561	1548	1799	1797
Bal	25	0	1	1563	1570	1563	1545	1784	1780
Bal	25	0	3	1564	1575	1571	1550	1752	1750
Bal	25	5	0,2	1578	1579	1551	1549	1738	1739
Bal	25	5	0,5	1560	1589	1551	1549	1728	1728
Bal	25	5	1	1554	1565	1563	1544	1720	1725
Bal	25	5	3	1558	1567	1557	1544	1659	1667
Bal	25	5	7	1548	1570	1540	1519	1633	1622
Bal	25	0	3	1564	1575	1571	1550	1752	1750
Bal	25	5	3	1558	1567	1557	1544	1659	1667
Bal	25	10	3	1533	1548	1549	1515	1575	1571
Bal	25	15	3	1526	1554	1533	1506	1571	1571

Dans le cas des alliages présentant un événement thermique correspondant à la transformation eutectique, c'est à dire les alliages ternaires Fe-Al-Zr (sauf celui à 0,2 at.%Zr) et les alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr, la température de cette transformation est située entre 1506 et 1575 K. L'intervalle de solidification pour l'ensemble des alliages ternaires Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr est très important, typiquement de l'ordre de 150 à 225 K. Ceci correspond à l'existence d'un eutectique profond dans le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

A partir des données du tableau V-3, il est possible de déterminer des équations de plan moyen du type loi de Raoult, pour décrire l'évolution des températures de liquidus de l'ensemble des alliages. Les équations du plan de liquidus au chauffage et au refroidissement sont calculées en suivant des lois de type linéaire : $T_{L\ ter} = a\ X_{Ti} + b\ X_{Zr} + T_{L\ bin}$. Les températures des équations V-1 et V-2 sont données en Kelvins.

Chauffage

$$T_L = -14{,}2.X_{Ti} - 17.X_{Zr} + 1805 \qquad \text{(Equation V-1)}$$

Refroidissement

$$T_L = -17.Xti - 17.X_{Zr} + 1805 \qquad \text{(Equation V-2)}$$

La dispersion observée des points expérimentaux autour des plans moyens est relativement importante du fait de l'approximation linéaire utilisée pour modéliser les résultats (+/- 50K). Les coefficients obtenus pour les teneurs en titane et en zirconium sont consistant au chauffage et au refroidissement. Ces coefficients sont très proches pour le titane et le zirconium, ce qui traduit une influence presque identique de ces deux éléments sur la température de liquidus.

L'analyse thermique différentielle a permis de déterminer une première nappe de liquidus dans le coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Les résultats correspondants sont présentés sur la figure V-6.

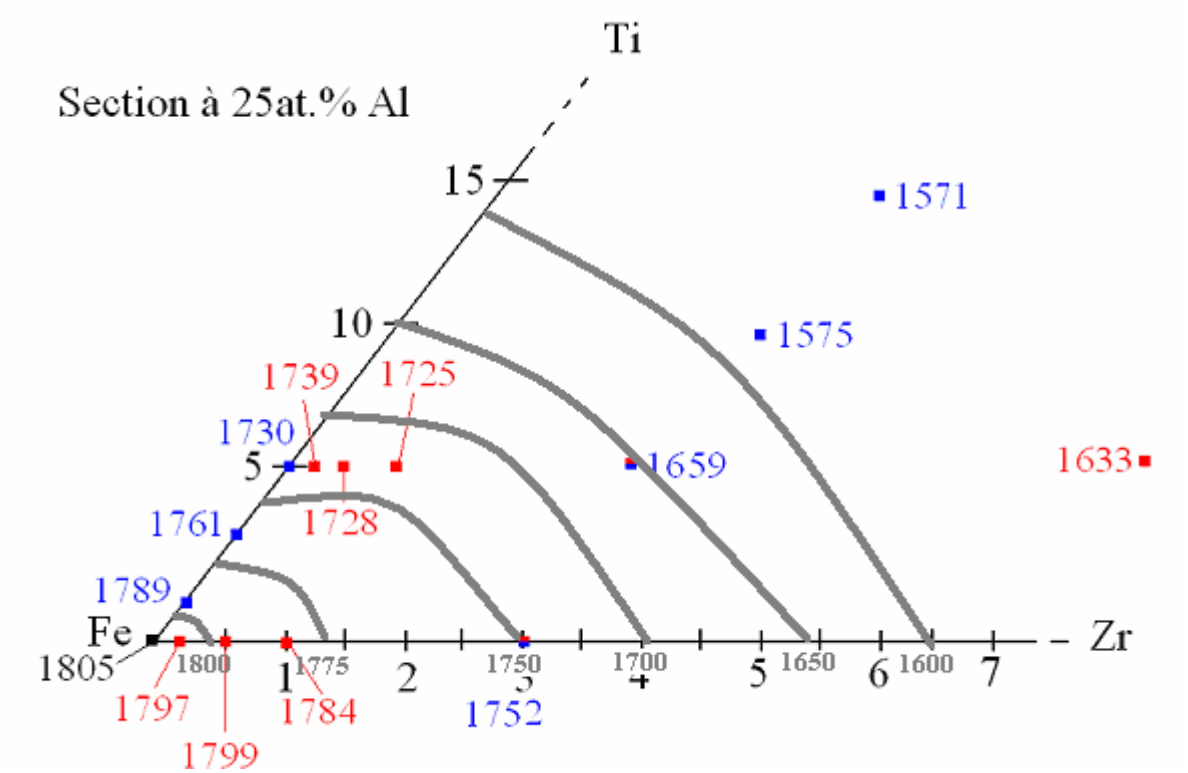


Figure V - 6 - Nappe de liquidus du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr dans le coin riche en fer. Les températures indiquées sont les températures de liquidus au cours du cycle de fusion de l'alliage pour s'affranchir de tout retard possible à la germination. Les lignes indiquent les températures isothermes supposées.

Conclusion

Les faibles intervalles de solidification obtenus sur les alliages binaires Fe-Al laissent présager de possibilités d'élaboration par voie fonderie intéressantes. Cependant, ceci n'est plus vrai lors de l'ajout de titane ou de zirconium à ces alliages. Ces additions augmentent l'intervalle de solidification de manière importante et semblent compromettre toute élaboration d'alliage ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti ou quaternaires Fe-Al-Ti-Zr par cette voie.

Les expériences d'analyse thermique différentielle ont permis de proposer une première nappe de liquidus dans le coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Les équations des plans de liquidus dans le système quaternaire ont été déterminées au cours des cycles de chauffage et de refroidissement de l'alliage. Les résultats montre une influence très similaire du titane et du zirconium sur les températures de liquidus.

1.2. Estimation des taux de phases et détermination des limites de solubilité à 1273, 1473 et 1573 K.

A. Choix du temps de maintien isotherme

Compte tenu des cinétiques de diffusion limitées à l'état solide, dans les conditions d'élaborations utilisés dans ce travail, il est peu probable que les structures brutes de coulées soient à l'équilibre thermodynamique. Pour approcher les équilibres de phases aux températures de 1273, 1473 et 1573 K, des recuits suivis de trempe à l'eau salée ont été réalisés à ces températures.

Le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre peut être estimé par le modèle de Flemings [FLE1974]. L'équation V-3 obtenue suivant ce modèle permet de calculer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en fonction de la taille caractéristique des particules considérées et des coefficients de diffusion des éléments impliqués.

$$\frac{g}{g_0} = e^{\frac{-\pi^2 D_i t}{4l^2}} \qquad \text{(Equation V-3)}$$

Avec g/g_0 = taux de phase hors équilibre
D_i = coefficient de diffusion de l'élément i
t = temps
l = distance caractéristique

Pour estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre à partir de ce modèle, nous avons réalisé différentes simulations avec les paramètres suivants :

- Taille caractéristique

A l'état brut d'élaboration (chapitre 3), les microstructures sont soit monophasées , soit diphasées. Les alliages diphasés présentent des dendrites de phase primaire avec un

espacement inter-dendritique de l'ordre d'environ 30 µm (Figures III-6 et III-11) et des agrégats eutectiques diphasés de type lamellaires avec un espacement inter-lamellaire inférieur au micromètre. Afin de surestimer le temps nécessaire au retour à l'équilibre, nous avons pris comme taille caractéristique le demi-espacement inter-dendritique, soit environ 15µm.

- Coefficients de diffusion

Nous avons trouvés dans la littérature une étude sur la diffusion du fer et de l'aluminium dans Fe_3Al [SAL2005]. De cette étude, nous avons retenu les valeurs suivantes des coefficients de diffusion (Tableau V-4).

Tableau V - 4 – Coefficient de diffusion du fer et de l'aluminium dans Fe_3Al [SAL2005].

	Température (en K)	1273	1473	1573
Coefficient de diffusion (en m^2s^{-1})	Al	2.00E-13	8.00E-13	3.00E-12
	Fe	8.00E-14	4.00E-13	1.50E-12

Aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant la diffusion du zirconium ou du titane. Etant donné qu'il est probable que ce soit l'un de ces éléments qui soit limitant dans la cinétique de mise à l'équilibre, il a été décidé arbitrairement de modéliser le comportement de ces éléments en supposant qu'ils sont cent fois plus lents à diffuser que l'aluminium. La figure V-7 présente l'évolution de la fraction de phase hors équilibre calculée à l'aide du modèle de Flemings [FLE1974].

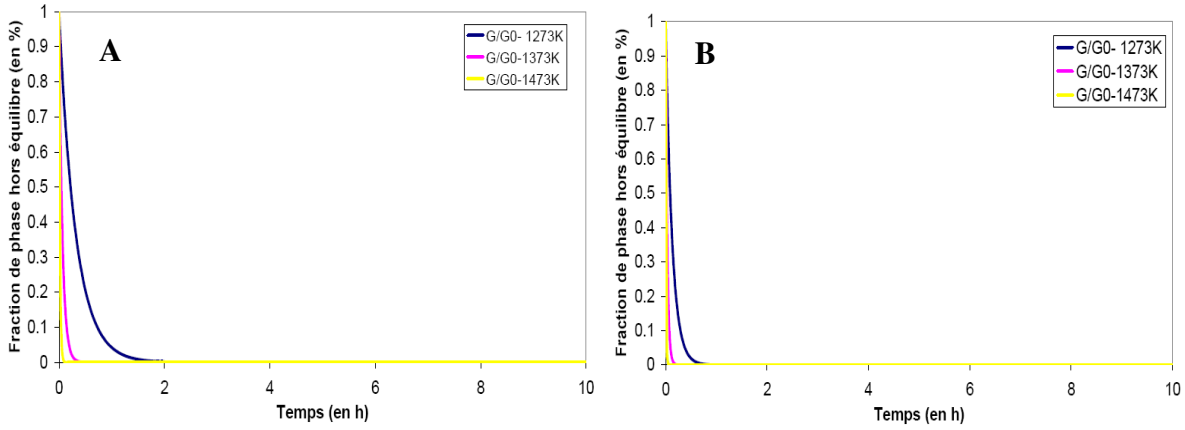


Figure V - 7 - Evolution de la fraction de phase hors équilibre calculée à l'aide du modèle de Flemings [FLE1974] en considérant le fer (A) et l'aluminium (B) comme élément limitant la diffusion.
$D_{Fe/Fe3Al}$ = 8.10^{-14} (1273 K) / 4.10^{-13} (1473 K) / $1,5.10^{-12}$ (1573 K)
$D_{Al/ Fe3Al}$ = 2.10^{-13} (1273 K) / 8.10^{-13} (1473 K) / 3.10^{-12} (1573 K)

Dans le cas où le fer ou l'aluminium limitent la diffusion, on atteint l'équilibre thermodynamique dans un délai maximum de deux heures de maintien isotherme.

Dans le cas où le titane ou le zirconium limitent la diffusion, les données obtenues au bout de huit heures de maintien isotherme sont proches de celles de l'équilibre thermodynamique pour des températures de 1473 et 1573 K. Les données après 8 heures de maintien isotherme à 1273K sont relativement éloignées de l'équilibre (Figure V-8).

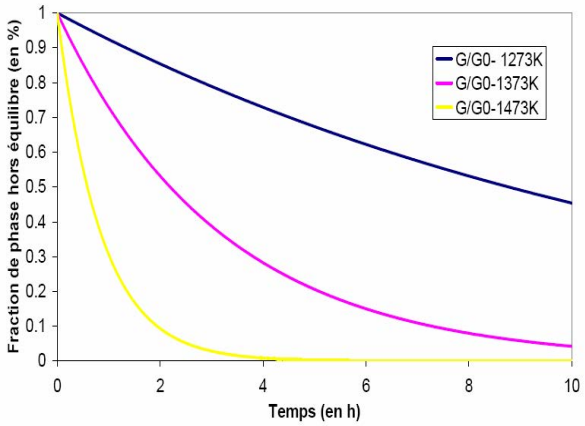


Figure V - 8 – Estimation de l'évolution de la fraction de phase hors équilibre calculée à l'aide du modèle de Flemings [FLE1974] en considérant le zirconium ou le titane comme élément limitant la diffusion. Le coefficient de diffusion utilisé est celui de l'aluminium dans un alliage Fe_3Al divisé par cent.

B. Etude des microstructures

Les microstructures observées après maintien isotherme présentent un phénomène de coalescence de la phase eutectique au cours du recuit (Figure V-9). Les agrégats clairs sont plus épais après le maintien isotherme qu'à l'état brut de solidification et laissent place dans certains cas à des agrégats monophasés de phase claire. L'espacement entre lamelles de la phase eutectique s'est également agrandi comme le montrent les figures V-9 C et D (0,1µm à l'état brut de coulée contre 0,5µm après huit heures de maintien isotherme).

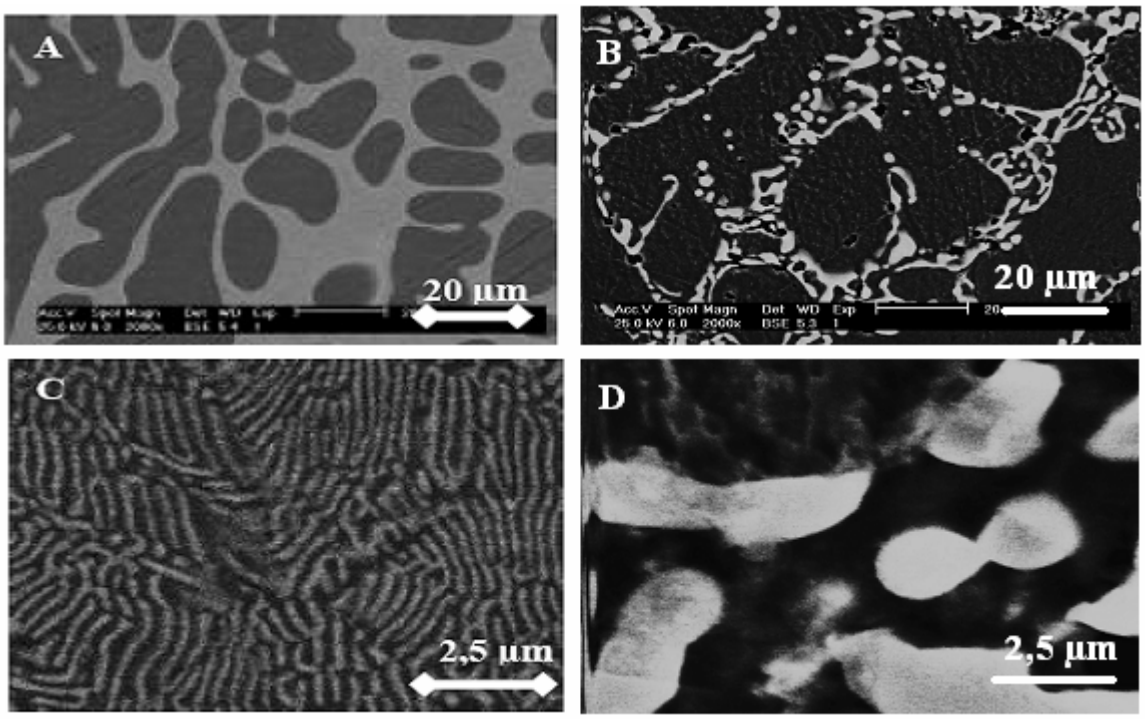


Figure V - 9 - Comparaison des structures lamellaires des eutectiques de l'alliage Fe-25Al-5Ti-3Zr avant (A) et après (B) maintien isotherme à 1273 K pendant 8 heures, observés par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétro-diffusés (A et B : grossissement x 2000; C et D : grossissement x 6000).

La nature des phases des alliages traités thermiquement a été déterminée par diffraction des rayons X. Les phases identifiées par cette méthode sont les même que celles obtenues dans

les alliages bruts de solidification : solution solide ferritique et phase de Laves hexagonale C14 sous sa forme ternaire $(Fe,Al)_2Zr$ ou quaternaire $(Fe,Al)_2(Ti,Zr)$ selon le système étudié.

C. Détermination des fractions d'agrégats eutectiques et des compositions des phases

Les fractions d'agrégats eutectiques et les compositions des phases déterminées pour les alliages ternaires et quaternaires bruts de solidification et après maintiens isothermes sont reportées dans le tableau V-5.

a) Compositions des phases

(1) Alliages ternaires Fe-Al-Ti

Les alliages ternaires Fe-Al-Ti sont tous monophasés et présentent une concentration en titane toujours inférieure à la limite de solubilité de cet élément dans la solution solide ferritique.

(2) Alliages ternaires Fe-Al-Zr

Dans la solution solide ferritique, la teneur en zirconium mesurée dans les alliages ternaires est inférieure à 0,2 at.% de zirconium, indépendamment de la température de maintien isotherme.

Dans la phase de Laves, la teneur en zirconium augmente avec la température de maintien isotherme. La teneur en aluminium est plus faible dans la phase de Laves que dans la solution solide ferritique.

(3) Alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr

Dans la solution solide ferritique, la teneur en zirconium est inférieure à 0,2 at.% quelle que soit la température de maintien isotherme. La teneur en titane diminue avec la température de maintien et reste inférieure à la teneur nominale. Contrairement aux alliages Fe-25Al-5Ti totalement monophasés, l'ajout de zirconium, en faisant précipiter la phase de Laves, redistribue le titane entre la matrice et les agrégats eutectiques conduisant à une teneur plus faible en titane de la solution solide ferritique.

Dans la phase de Laves, la teneur en aluminium est constante quelle que soit la température de maintien isotherme. La teneur en zirconium diminue avec la température, tandis que la teneur en titane augmente de telle sorte que la somme « Ti+Zr» est sensiblement constante autour de 24 at.%. Ceci laisse supposer une substitution du zirconium par le titane sur les sites de la structure hexagonale C14.

b) Fractions d'agrégats eutectiques

Pour les trois températures de traitements de maintiens isothermes, on observe après maintien une diminution importante (de l'ordre de 15%) de la fraction d'agrégats eutectiques par rapport à l'état brut de solidification, aussi bien pour les alliages ternaires que quaternaires. L'augmentation de la température de maintien isotherme se traduit par une diminution de la

fraction d'agrégats eutectiques de 16,3 à 14,3% pour les alliages ternaires et de 23,2 à 21,1% pour les alliages quaternaires.

Tableau V - 5 - Fractions surfaciques d'agrégats eutectiques (+/- 2%) et compositions de phases (+/- 0,2 at.%) des alliages ternaires et quaternaires bruts de solidification et après maintien isotherme de huit heures à 1273, 1473 et 1573 K.

1273 K	Solution solide ferritique				Phase de Laves				Fraction d'agrégats eutectiques (avant / après maintien isotherme)
	Fe	*Al*	*Ti*	*Zr*	*Fe*	*Al*	*Ti*	*Zr*	
Fe-25Al-3Zr	Bal.	24	-	< 0,2	Bal.	21	-	22,5	30,3 / 16,3
Fe-25Al-5Ti-3Zr	Bal.	25,5	4,5	< 0,2	Bal.	22	7	16	38,5 / 23,2

1473 K	Solution solide ferritique				Phase de Laves				Fraction d'agrégats eutectiques (avant / après maintien isotherme)
	Fe	*Al*	*Ti*	*Zr*	*Fe*	*Al*	*Ti*	*Zr*	
Fe-25Al-3Zr	Bal.	24	-	< 0,2	Bal.	21	-	24	30,3 / 15,1
Fe-25Al-5Ti-3Zr	Bal.	25,5	4,25	< 0,2	Bal.	22	7,5	16,5	38,5 / 21,3

1573 K	Solution solide ferritique				Phase de Laves				Fraction d'agrégats eutectiques (avant / après maintien isotherme)
	Fe	*Al*	*Ti*	*Zr*	*Fe*	*Al*	*Ti*	*Zr*	
Fe-25Al-3Zr	Bal.	24	-	< 0,2	Bal.	21	-	25	30,3 / 14,3
Fe-25Al-5Ti-3Zr	Bal.	25,5	4	< 0,2	Bal.	22	10,5	14	38,5 / 21,1

D. Discussion en terme de section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium

La teneur en zirconium de la solution solide ferritique est toujours inférieure à 0,2 at.%, même après addition de titane. Le champ de phase correspondant doit donc être extrêmement étroit et parallèle à l'axe Fe-25Al-**x**Zr dans la section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium, quelle que soit la température considérée.

L'étude des phases de Laves ternaires et quaternaires associées aux expériences de diffraction des rayons X montrent que cette phase présente une structure hexagonale de type C14, le réseau cristallin étant simplement modifié par l'addition de titane. L'étude des teneurs en zirconium dans les alliages ternaires et de la somme des teneurs en zirconium et en titane dans les alliages quaternaires montre que ces teneurs sont toujours égales et augmentent avec la température de maintien isotherme. La structure de la phase de Laves quaternaire semble basée sur la structure de la phase de Laves ternaire $(Fe,Al)_2(Zr)$. Si l'on considère que le titane et le zirconium se substituent dans cette structure, la structure de la phase de Laves quaternaire peut donc s'écrire $(Fe,Al)_2(Ti,Zr)$. Les teneurs en éléments mesurées dans la phase de Laves quaternaire montrent que cette structure présente un écart à la stœchiométrie.

A partir de l'ensemble des données présentées dans ce chapitre, l'allure globale de la section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium pour des températures comprises entre 1273 et 1573 K est proposée sur la figure V-10. La figure présente une section isotherme en trois dimensions et sa projection isoplèthe à une teneur en aluminium fixée à 25 at.% d'aluminium pour faciliter la compréhension.

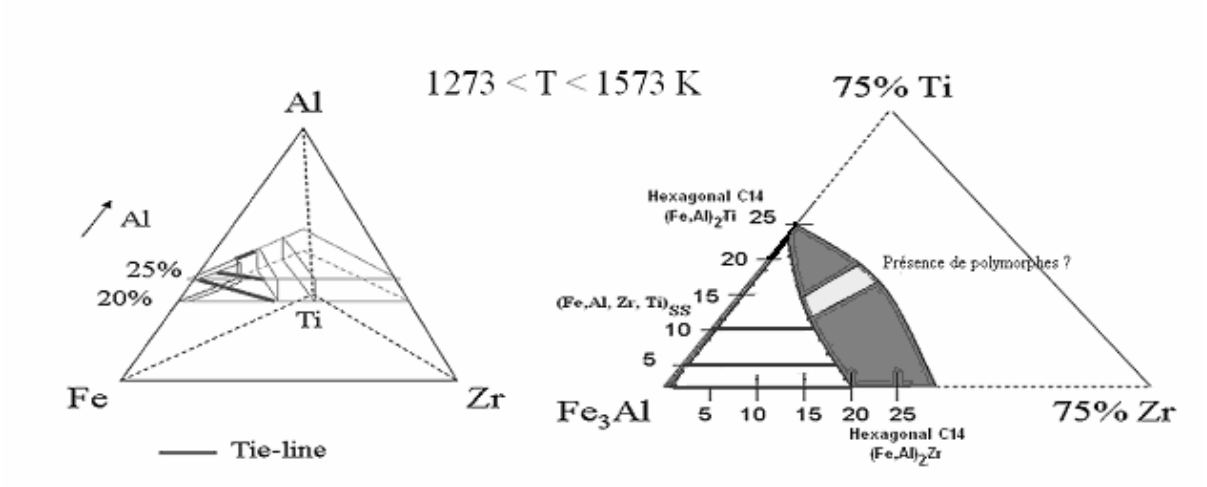


Figure V - 10 - Représentation tri-dimensionnelle du coin riche en fer du diagramme de phase quaternaire Fe-Al-Ti-Zr et projection des résultats sur une section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium.

Conclusion

Les expériences d'analyse thermique différentielle ont permis de déterminer l'allure de la nappe de liquidus dans le coin riche en fer du système quaternaire. La représentation de la nappe de liquidus par un plan moyen montre l'influence semblable du titane et du zirconium sur les températures de liquidus des alliages quaternaires.

Ces expériences sont complétées par des maintiens isothermes à différentes températures pendant huit heures, visant à s'approcher de l'équilibre. La nature des phases présentes a été déterminée par diffraction des rayons X. Il apparaît que les alliages ternaires Fe-25Al-xTi sont toujours monophasés, comme dans leur état brut de coulée. Les alliages Fe-25Al-xZr et Fe-25Al-5Ti-xZr sont diphasés. La matrice est constituée de la solution solide ferritique et des agrégats eutectiques « solution solide ferritique + phase de Laves » coalescés sont observés.

Les microstructures des alliages les plus chargés en zirconium sont suffisamment coalescées au bout de huit heures de maintien isotherme pour permettre des mesures de compositions chimiques des phases. Les teneurs en éléments mesurées pour les alliages ternaires Fe-Al-Ti et Fe-Al-Zr sont conformes aux données de la littérature. L'analyse des compositions de phase des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr montre que le zirconium limite la solubilité du titane dans la solution solide ferritique primaire. Dans la phase de Laves, la teneur en zirconium diminue avec la température de maintien isotherme mais la stœchiométrie globale est conservée grâce à l'augmentation de la teneur en titane avec la température. La phase de Laves présente un comportement singulier, à savoir que le titane semble se placer en substitution des atomes de zirconium dans la structure C14 $(Fe,Al)_2Zr$ des alliages ternaires Fe-Al-Zr.

Ces données permettent d'estimer le positionnement des champs de phases dans le système quaternaire et d'esquisser une allure de la section isoplèthe dans le coin riche en fer du diagramme pour des températures comprises entre 1273 et 1573 K. Aucun nouveau composé quaternaire n'a pu être identifié dans le coin riche en fer du diagramme.

Parmi les travaux restant à effectuer, il semblerait intéressant de s'intéresser à la détermination des positions des domaines des différents polymorphes de la phase de Laves dans le système ternaire Fe-Al-Zr, ainsi que dans le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

2. Détermination expérimentale du diagramme de phase ternaire Fe-Ti-Zr

Le système ternaire Fe-Ti-Zr est mal connu et nécessite une amélioration de la connaissance des équilibres de phases, via l'établissement de nouvelles sections isothermes et de la nappe de liquidus, avant de pouvoir proposer une description thermodynamique de ce système. Ce paragraphe propose ainsi l'établissement de deux sections isothermes à 1073 et 1273 K et une proposition de nappe de liquidus dans la continuité des travaux de Zhou et coll. [ZHO2007].

Une attention toute particulière a été apportée à la détermination du coin riche en fer de ce système. Cette zone du diagramme de phase est primordiale pour l'objectif affiché de proposer une description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

Les compositions des alliages élaborés à la sole froide ont été choisies pour obtenir une description des sections isothermes aussi complète que possible. Le tableau V-6 présente les compositions nominales et celles mesurées à l'aide du microscope électronique à balayage selon la procédure indiquée dans le chapitre 2. La figure V-11 présente les compositions étudiées superposées à la section isotherme à 1173 K de Zhou et coll. [ZHO2007]. Les six premières compositions concernent le coin riche en fer du système et les six suivantes sont réparties dans le reste du diagramme.

Tableau V - 6 – Compositions nominales et mesurées des alliages Fe-xTi-yZr élaborés à la sole froide.

Identification de l'alliage	Composition (en % atomiques)					
	Fe		Ti		Zr	
	Visée	Mesurée	Visée	Mesurée	Visée	Mesurée
1	Comp.	Comp.	5	4	10	11
2	Comp.	Comp.	15	13,1	5	5,7
3	Comp.	Comp.	10	12,1	10	13,2
4	Comp.	Comp.	13	13	20	21,9
5	Comp.	Comp.	20	18,7	13	13,6
6	Comp.	Comp.	17	17,1	16	15,9
7	Comp.	Comp.	15	15,3	30	30
8	Comp.	Comp.	30	29,9	10	10,7
9	Comp.	Comp.	70	70,6	10	15,2
10	Comp.	Comp.	20	18,4	65	65,6
11	Comp.	Comp.	10	9,4	55	54,3
12 (1073 K)	Comp.	Comp.	40	47,5	30	29,5
12 (1273 K)	Comp.	Comp.	40	37,5	30	28,2

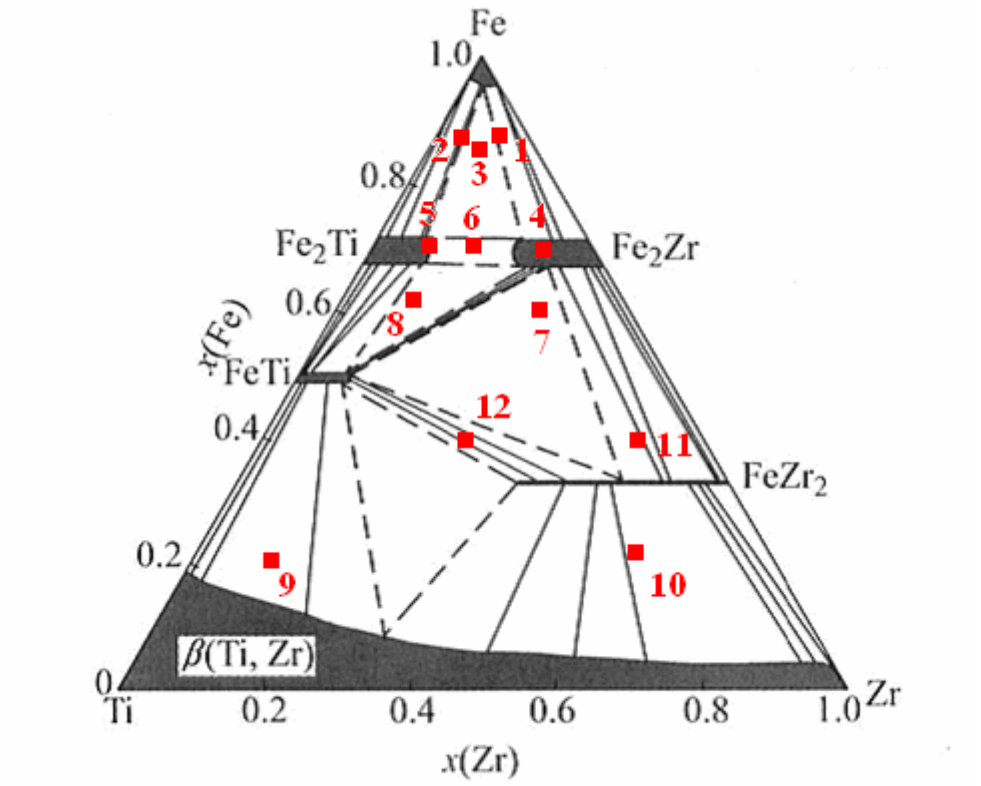


Figure V - 11 - Représentation des compositions élaborées sur la section isotherme à 1173 K déterminée par Zhou et coll. [ZHO2007].

2.1. Section isotherme à 1073 K

L'étude de la section isotherme à 1073 K a été effectuée pour l'ensemble des échantillons du tableau V-6. Compte tenu du caractère « exploratoire » de cette étude et de la réactivité des alliages, il a été décidé d'effectuer des recuits d'une durée limitée à 24 heures pour les différents échantillons.

A. Caractérisation des échantillons

a) Coin riche en fer

Les échantillons traités à 1073 K et trempés sont analysés au microscope électronique à balayage pour caractériser la microstructure de l'alliage. La figure V-12 présente ces microstructures pour le coin riche en fer du système ternaire Fe-Ti-Zr.

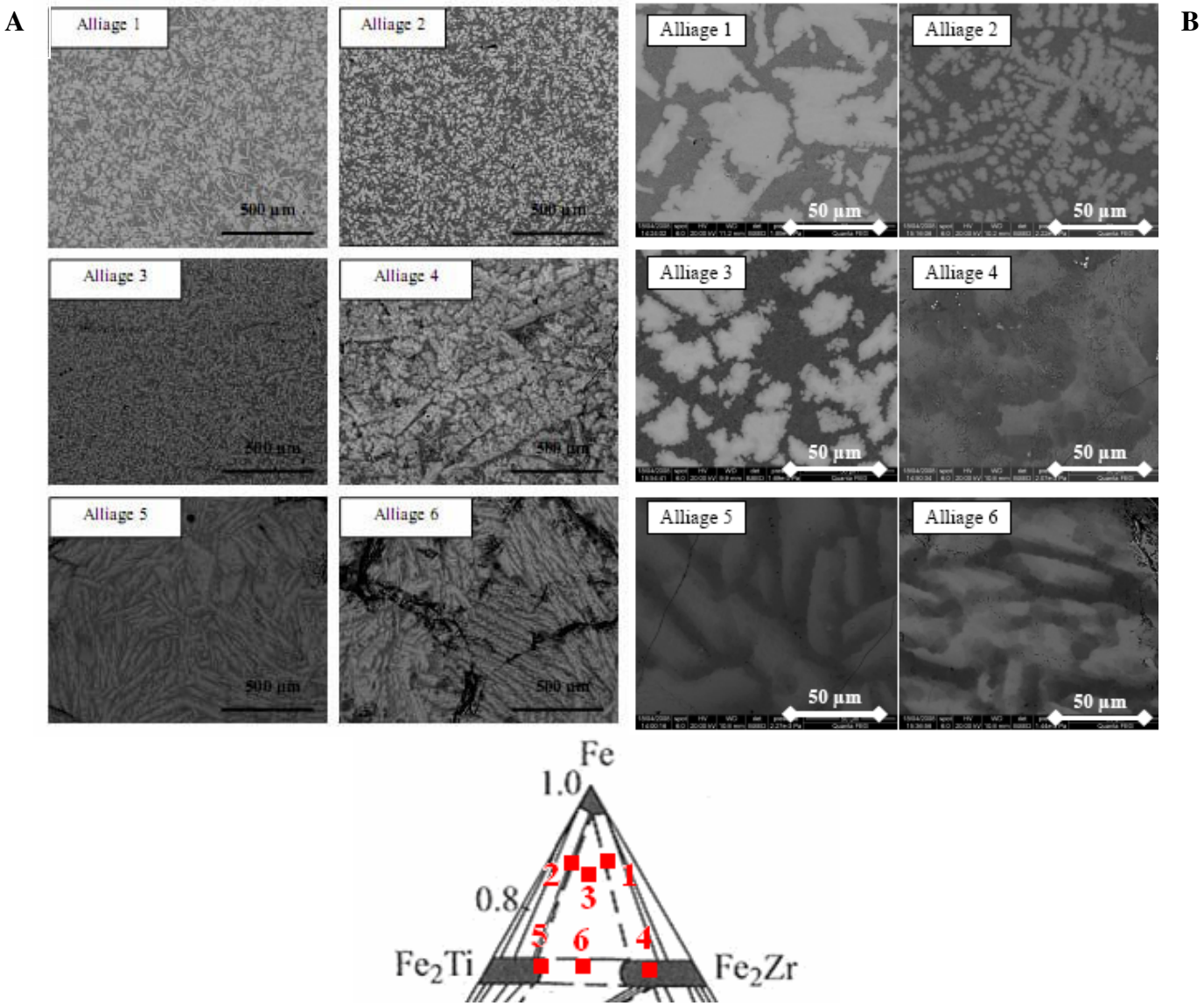


Figure V - 12 - Micrographies des alliages 1 à 6 (A : x100 et B : x1000) après un traitement thermique à 1073 K pendant 24 heures suivi d'une trempe à l'eau salée.

La microstructure des échantillons 1 à 3 est composée d'une phase primaire (contraste clair) et d'une structure diphasée secondaire (contraste sombre). Les alliages 4, 5 et 6 présentent une structure diphasée.

La nature et la structure cristallographique des phases observées sur les micrographies ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les clichés de diffraction obtenus sont présentés sur la figure V-13.

Les phases ont été identifiées à l'aide du fichier JCPDS concernant les alliages binaires Fe-Ti, Fe-Zr et Ti-Zr. Les paramètres de maille des phases binaires ont été modifiés de manière à décrire correctement les diagrammes expérimentaux et à prendre en compte la présence d'éléments d'addition venant déformer la maille cristalline. Le tableau V-7 présente la nature des phases identifiées dans chacun des échantillons. Les résultats présentés sont en accord avec ceux de Zhou et coll. [ZHO2007]. Quelques pics non indexés sont attribués à divers oxydes formés lors de l'élaboration des alliages.

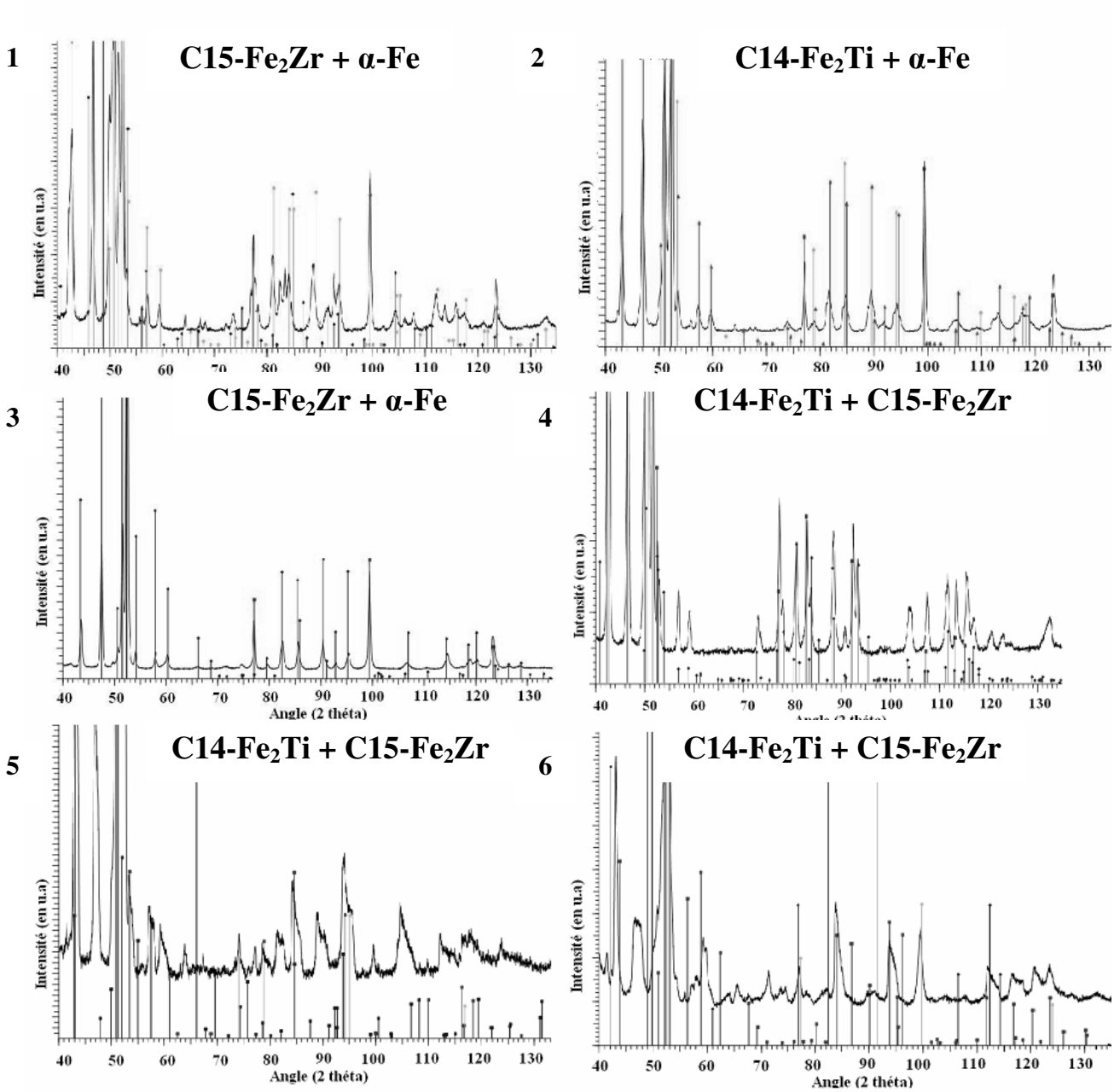


Figure V - 13 - Clichés de diffraction des échantillons 1 à 6 après maintien isotherme à 1073 K suivi d'une trempe à l'eau salée.

Tableau V - 7 - Nature des phases identifiées par diffraction des rayons X dans les alliages 1 à 6.

Alliage n°		1	2	3	4	5	6
Phase de Laves	**C14-Fe_2Zr**		X	X	X	X	X
Phase de Laves	**C15-Fe_2Ti**	X			X	X	X
Solution solide ferritique	**α**	X	X	X			

b) Reste du diagramme

La figure V-14 présente les micrographies observées au microscope électronique à balayage en mode BSE correspondant aux compositions 7 à 12. Les microstructures présentées sont très différentes d'un alliage à l'autre. Ceci confirme la présence de nombreux champs de phases dans le reste du diagramme.

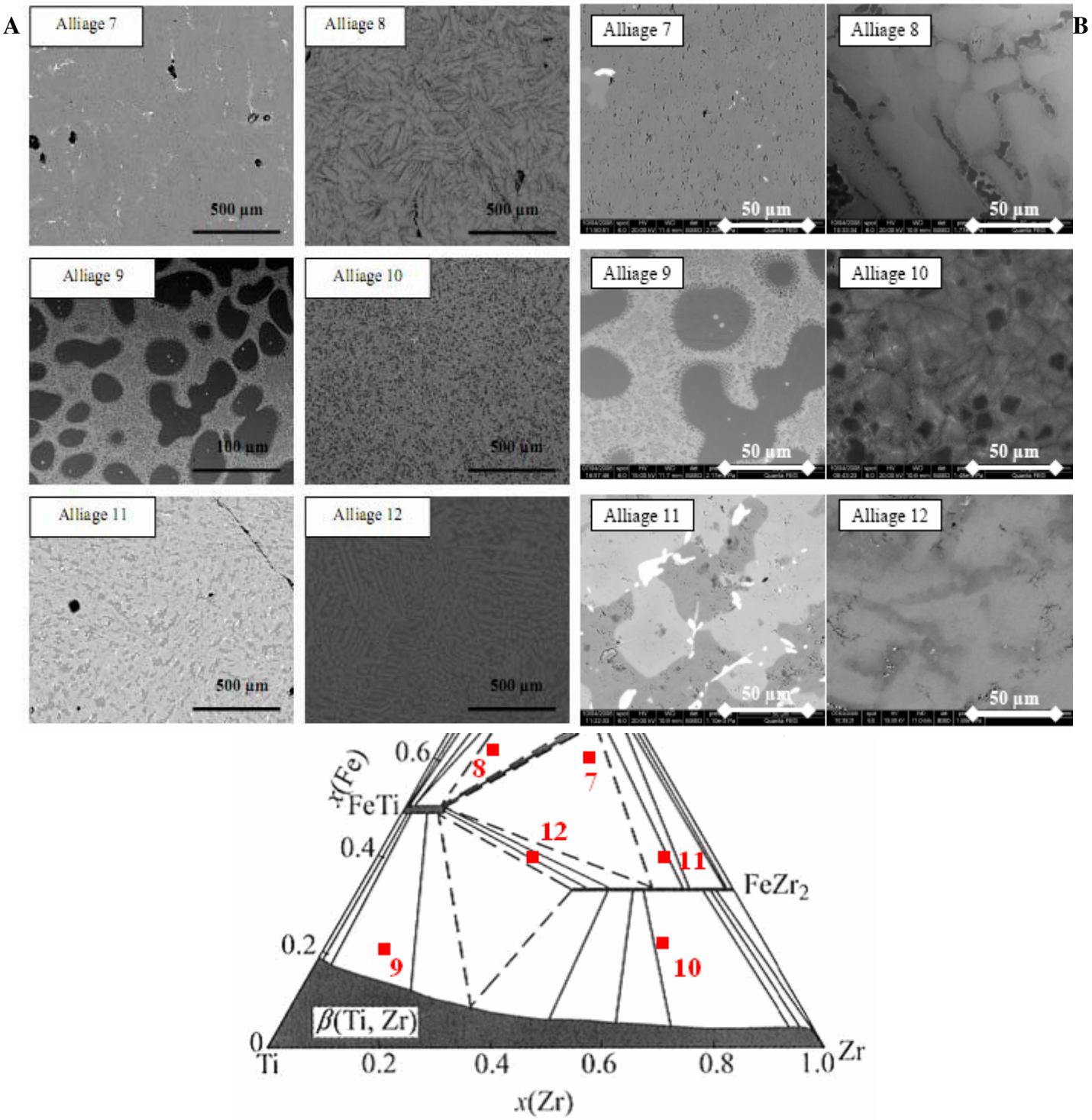


Figure V - 14 - Micrographies des alliages 7 à 12 (A : x100 et B : x1000) recuits à 1073 K pendant 24 heures puis trempés à l'eau salée.

L'analyse des micrographies révèle la présence de microstructures diphasées, excepté dans le cas des alliages 10 et 11 qui présentent une microstructure triphasée, caractérisée par trois contraste métallographiques différents. Dans le cas de l'alliage 11, le contraste le plus clair correspond à du zirconium non dissous lors de l'élaboration tandis que dans le cas de l'alliage 10, il s'agit d'une phase précipitée. L'analyse par diffraction des rayons X confirme ces observations métallographiques et permet de déterminer la nature des différentes phases.

Les clichés de diffraction des rayons X des différents alliages sont présentés sur la figure V-15.

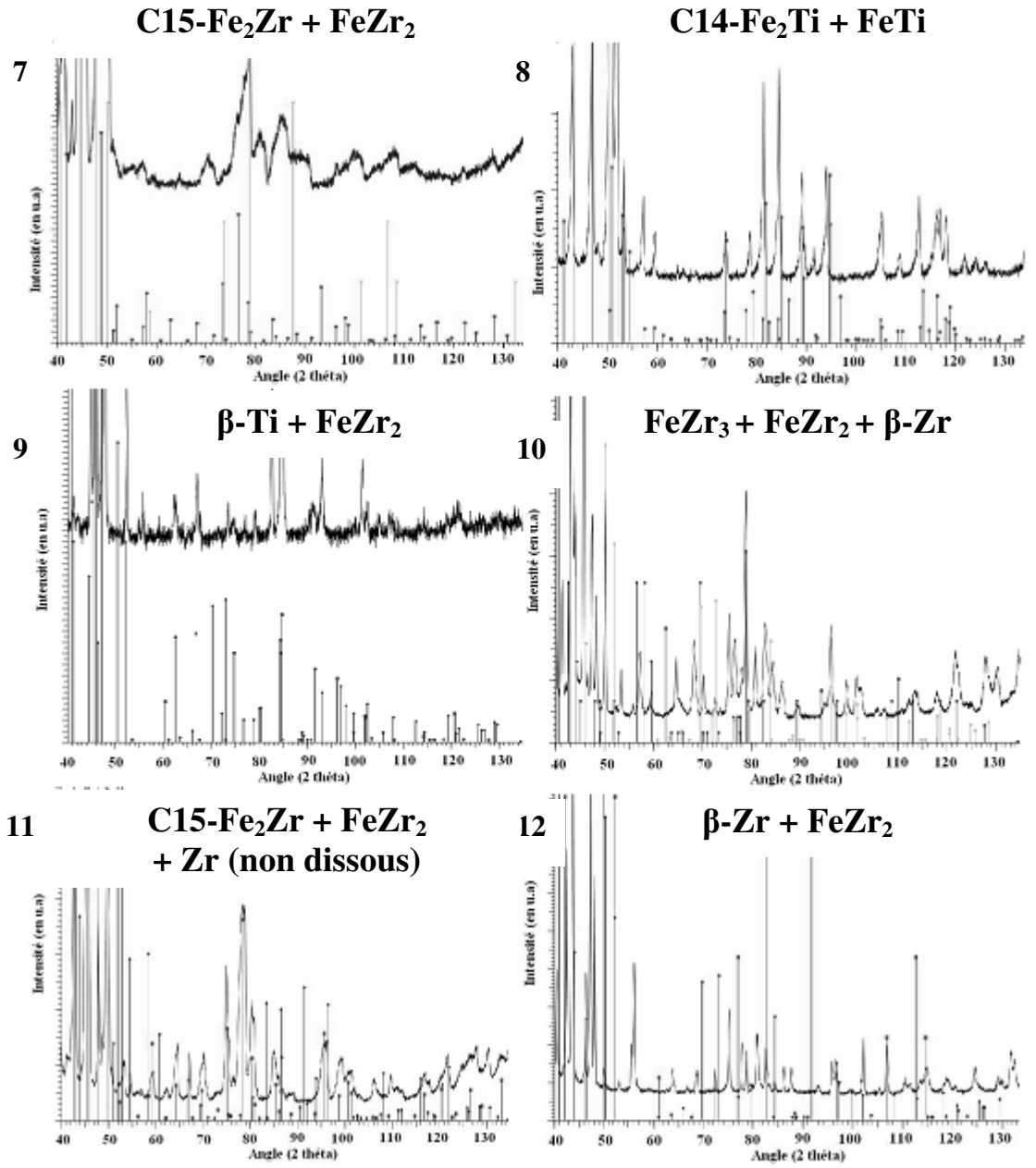


Figure V - 15 - Clichés de diffraction des rayons X des échantillons 7 à 12 après maintien isotherme à 1073 K suivi d'une trempe à l'eau salée.

L'identification des pics de diffraction des alliages 7 à 12 est réalisée selon la même procédure que pour les alliages 1 à 6. L'ensemble des phases identifiées pour chacun des alliages est présenté dans le tableau V-8.

Tableau V - 8 - Nature des phases identifiées par diffraction des rayons X dans les alliages 7 à 12.

Alliage n°	Phase 1	Phase 2	Phase 3
7	Laves C15	$FeZr_2$	
8	Laves C14	FeTi	
9	$FeZr_2$	β-**Ti**	
10	$FeZr_2$	$FeZr_3$	β-Zr
11	Laves C15	$FeZr_2$	Zr non dissous
12	$FeZr_2$	β-**Ti**	

La phase $FeZr_3$, absente de la section isotherme à 1173 K [ZHO2007], apparaît dans l'alliage n°10 qui présente un équilibre triphasé, en accord avec le diagramme de phase binaire Fe-Zr déterminé par Stein et coll. [STE2002]. La nature des équilibres obtenus pour les autres alliages est dans la continuité de ceux obtenus par Zhou et coll. [ZHO2007.

B. Analyse de la composition chimique et proposition de section isotherme

En complément à ces analyses de détermination de la nature des phases, l'analyse de la composition chimique des phases a été réalisée à l'aide du détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) monté sur le microscope électronique. Le tableau V-9 résume les phases présentes dans chaque alliage après 24 heures à 1073 K, leur structure cristallographique, leur composition chimique et la fraction de phase correspondante mesurée. Pour les alliages présentant des agrégats eutectiques, la composition chimique des phases seules a été recalculée à partir de la fraction de phase mesurée dans les agrégats eutectiques et des mesures de la composition chimique moyenne des agrégats eutectiques.

Tableau V - 9 – Tableau récapitulatif des résultats des expériences de diffraction des rayons X, d'analyse d'image et de détermination de la composition chimique pour les échantillons maintenus à 1073 K pendant 24 heures.

Alliage	Phases identifiées	Composition (en at.%)			Fraction de phase mesurée (en %)
		Fe	Ti	Zr	
1	C15-Fe_2Zr	Bal.	3,9	26,2	47
	α-Fe	Bal.	1,1	< 0,2	53
2	α-Fe	Bal.	1,5	< 0,2	60
	C14-Fe_2Ti	Bal.	18,9	9,8	40
3	C15-Fe_2Zr	Bal.	10,4	17,3	42
	α-Fe	Bal.	1,2	< 0,2	58
4	C14-Fe_2Ti	Bal.	19,9	16,3	15
	C15-Fe_2Zr	Bal.	6,1	22,1	85
5	C14-Fe_2Ti	Bal.	9,1	20,6	63
	C15-Fe_2Zr	Bal.	24,3	6,2	37
6	C14-Fe_2Ti	Bal.	21,2	12,0	66
	C15-Fe_2Zr	Bal.	13,1	19,9	34
7	C15-Fe_2Zr	Bal.	12,8	29,8	83
	$FeZr_2$	Bal.	21,8	44,9	17
8	C14-Fe_2Ti	Bal.	29,9	9,9	78
	FeTi	Bal.	7,4	38,2	22
9	$FeZr_2$	Bal.	55,5	12,6	31
	β-Ti	Bal.	78,2	10,2	69
10	$FeZr_2$	Bal.	18,6	79,3	14
	β-Zr	Bal.	18,2	80,4	67
	$FeZr_3$	Bal.	57,3	20,9	19
11	$FeZr_2$	Bal.	10,4	56,7	85
	C15-Fe_2Zr	Bal.	11,1	32,8	15
12	β-Zr	Bal.	57,4	37,5	54
	$FeZr_2$	Bal.	38,1	30,6	46

La synthèse des résultats du tableau V-9 permet de proposer une section isotherme à 1073 K pour le système ternaire Fe-Ti-Zr. La figure V-16 présente les champs de phases, ainsi que les conodes déterminées expérimentalement. Les symboles carrés représentent les limites de solubilités extrémales des différentes phases, tandis que les symboles ronds représentent les compositions moyennes mesurées des alliages.

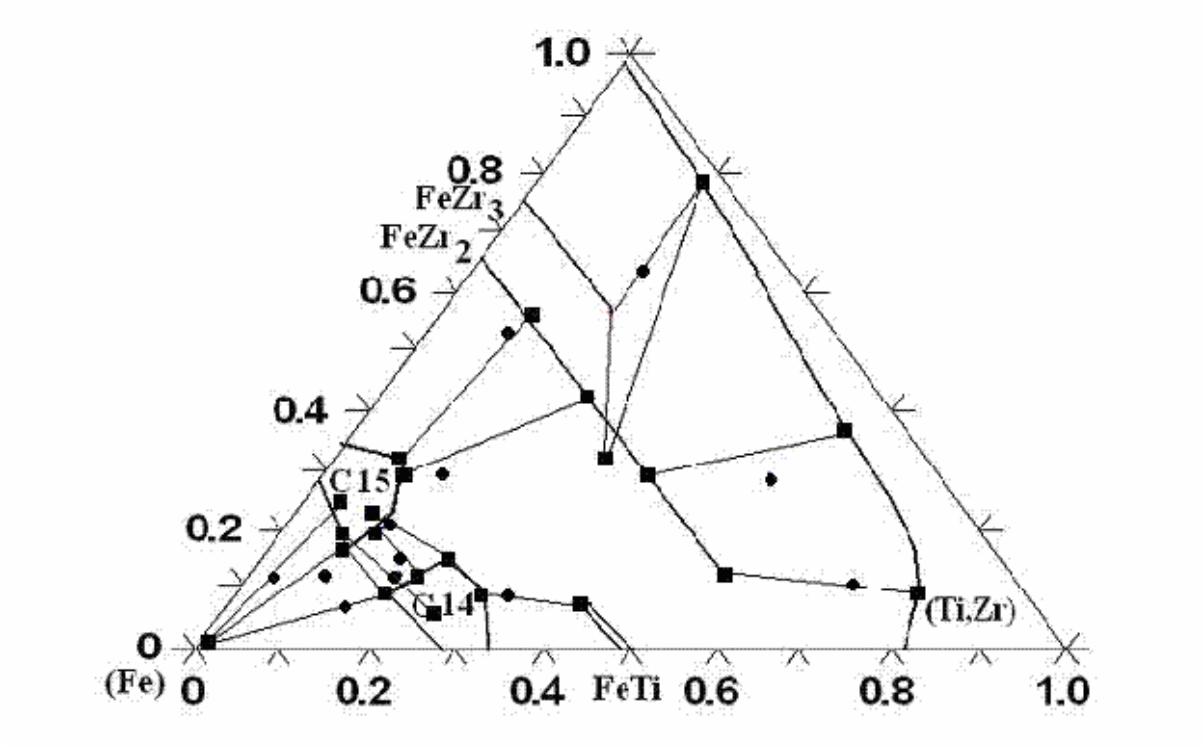


Figure V - 16 - Section isotherme à 1073 K déterminée expérimentalement. Les ronds représentent les compositions mesurées des alliages élaborés. Les carrés représentent les compositions chimiques des phases identifiées. Les traits entre ces symboles représentent les conodes et les traits en gras les propositions de limite des domaines des phases à 1073 K.

Aucune nouvelle phase ternaire n'a été identifiée au sein des alliages maintenus à 1073 K. L'analyse des compositions chimiques des phases révèle la présence d'une solubilité en titane importante des composés binaires $FeZr_2$ et $FeZr_3$. Le champ de phase du composé FeTi semble également s'étendre dans le domaine ternaire. La partie centrale de la section isotherme nécessiterait une meilleure description. En particulier dans le domaine présentant ~30 at.% de zirconium et de titane, pour lequel les travaux de Zhou et coll. [ZHO2007] prévoient l'existence de domaines triphasés.

La description du coin riche en fer du système, qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étude, est particulièrement satisfaisante en raison de la densité de points expérimentaux. La détermination expérimentale des champs de phases des polymorphes de la phase de Laves, ainsi que de la solution solide ferritique, apportent une précision supplémentaire en comparaison aux résultats proposés par Zhou et coll. [ZHO2007].

2.2. Section isotherme à 1273 K

L'intégralité des alliages présentés dans le tableau V-6 a également été maintenue à 1273 K sous vide primaire pour des durées variables avant trempe à l'eau salée.

Certains échantillons à 1273 K présentent une fusion partielle des phases les constituant, comme il sera confirmé dans le paragraphe concernant la détermination de la nappe de liquidus. Ces échantillons ne peuvent naturellement pas être conservés à 1273 K pendant des durées trop longues. De part l'allure de la section isotherme à 1173 K de Zhou et coll.[ZHO07], il semblait fort probable qu'un liquide apparaisse du au fait d'une réaction eutectique et qu'en conséquence des maintiens isothermes de courtes durées (30 minutes) seraient suffisants pour porter l'échantillon à l'état liquide et obtenir un eutectique trempé. Les échantillons concernés par ces temps de maintien sont les échantillons n°7, 9, 10, 11 et 12.

A. Caractérisation des échantillons

a) Coin riche en fer

L'analyse métallographique des échantillons maintenus à 1273 K et trempés permet de déterminer le nombre de phases en présence à l'équilibre. La figure V-17 présente les différentes microstructures de trempe observées dans le coin riche en fer du système ternaire Fe-Ti-Zr.

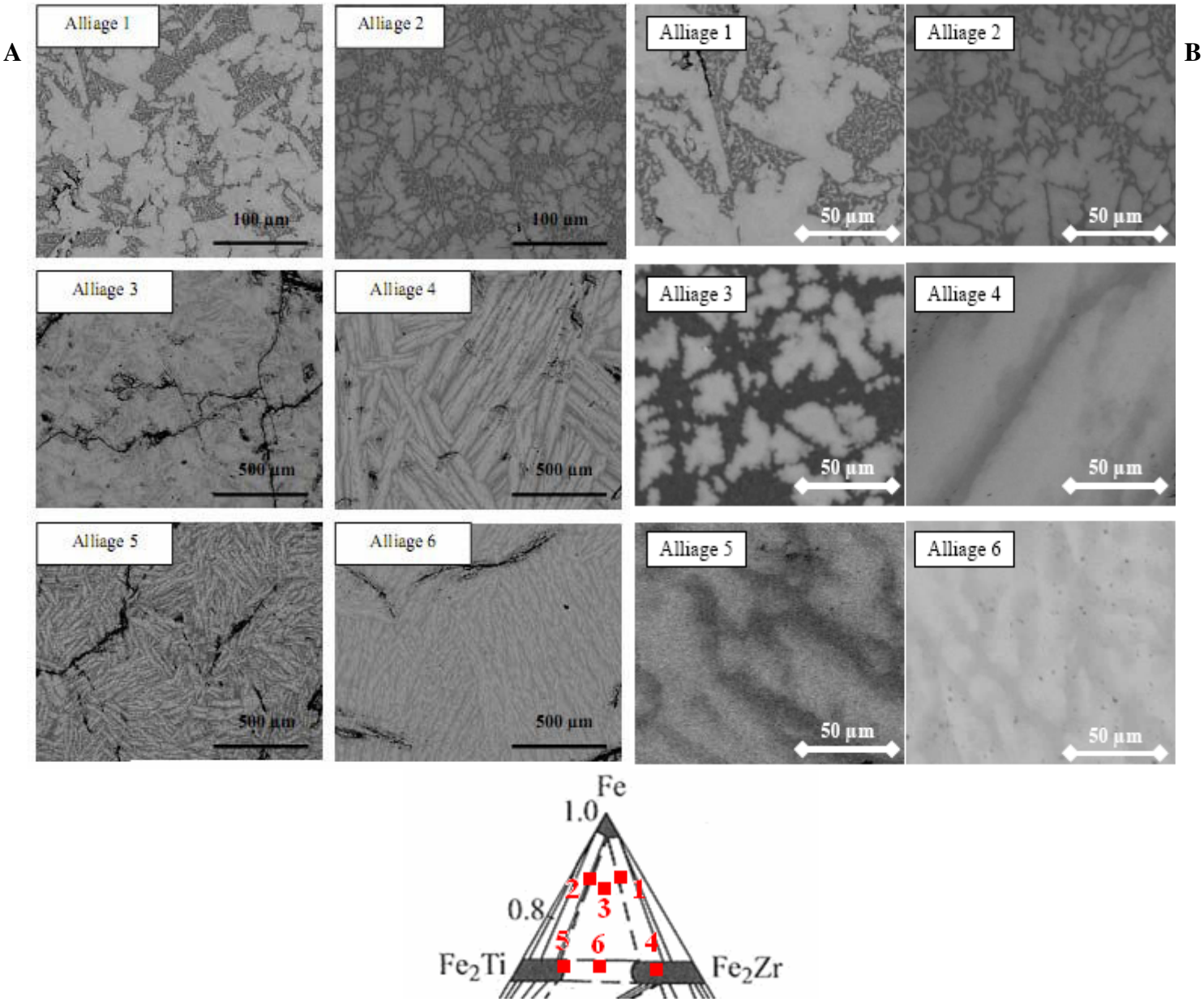


Figure V - 17 - Micrographies des alliages 1 à 6 (A : x100 et B : x1000) après un maintien isotherme à 1273 K pendant 24 heures suivi d'une trempe à l'eau salée.

Les microstructures des échantillons traités à 1273 K sont similaires à celles des échantillons traités à 1073 K. Les zones occupées par la phase primaire en contraste clair sont plus étendues que dans le cas des échantillons traités à 1073 K, quelle que soit la composition nominale considérée.

Ces échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X. La figure V-18 présente les clichés de diffraction caractéristiques obtenus pour cette première série d'alliages.

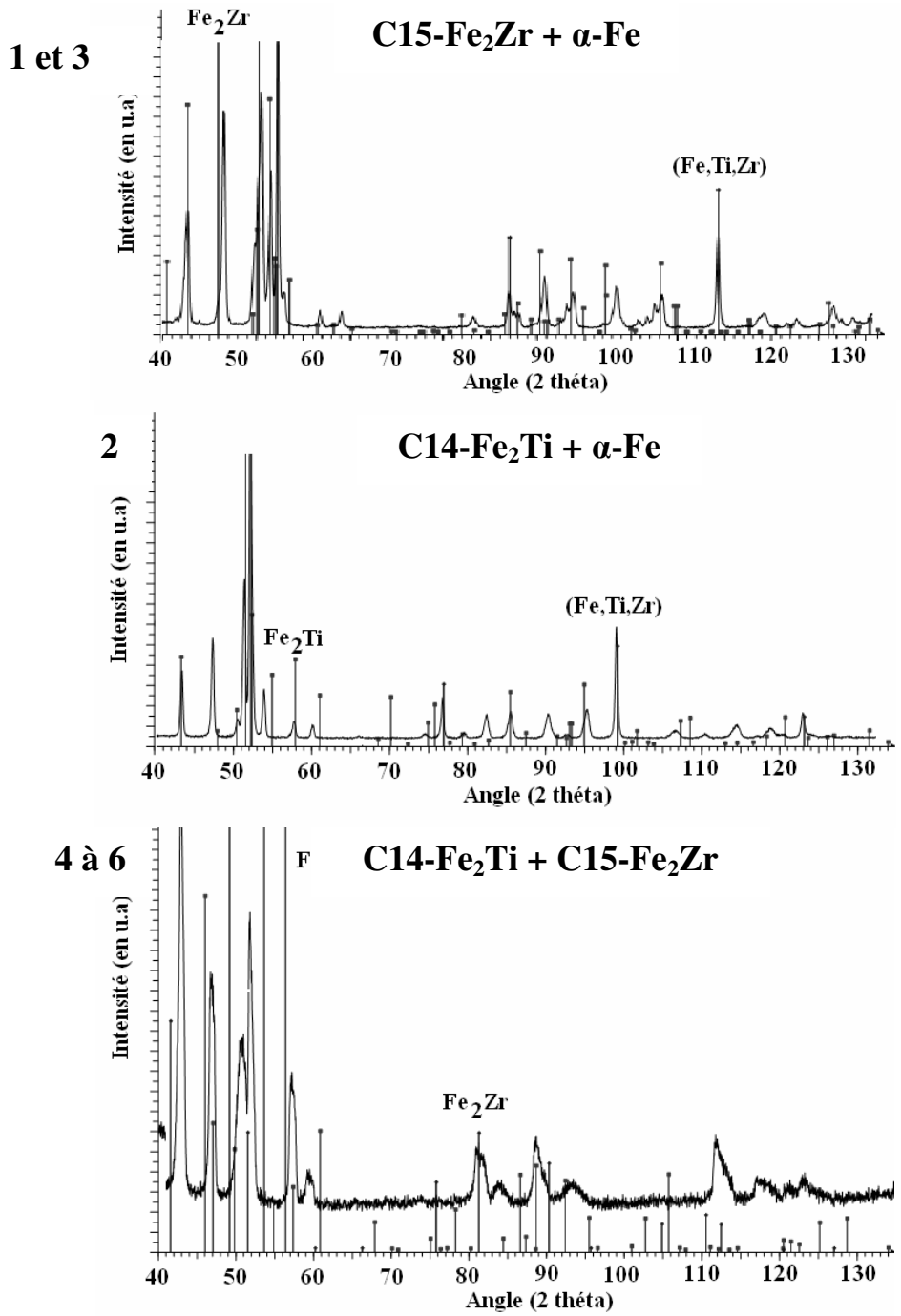


Figure V - 18 – Diffractogrammes de rayon X caractéristiques des échantillons 1 à 6.

L'analyse des diffractogrammes de la figure V-18 confirme la présence de deux phases distinctes dans l'ensemble des échantillons. La procédure d'identification des phases est identique à celle retenue pour les alliages maintenus à 1073 K. Dans les échantillons 1 à 3, deux phases sont observées : la phase de Laves et la solution solide ferritique contenant majoritairement du fer. La nature de la phase de Laves varie avec le rapport des teneurs en titane et en zirconium de la composition nominale de l'alliage. Dans le cadre des alliages 4 à 6, les deux structures cristallographiques de phases de Laves, C14-Fe_2Ti et C15-Fe_2Zr, sont observées dans des proportions différentes.

b) Reste du diagramme

La procédure de caractérisation des alliages présentant des teneurs en fer inférieures à 66 at.% est la même que celle utilisée pour la détermination des alliages du coin riche en fer. La figure V-19 présente les microstructures observées dans chacun des alliages maintenus à 1273 K. L'ensemble des alliages 7 à 12 présentent des microstructures triphasées de morphologies différentes.

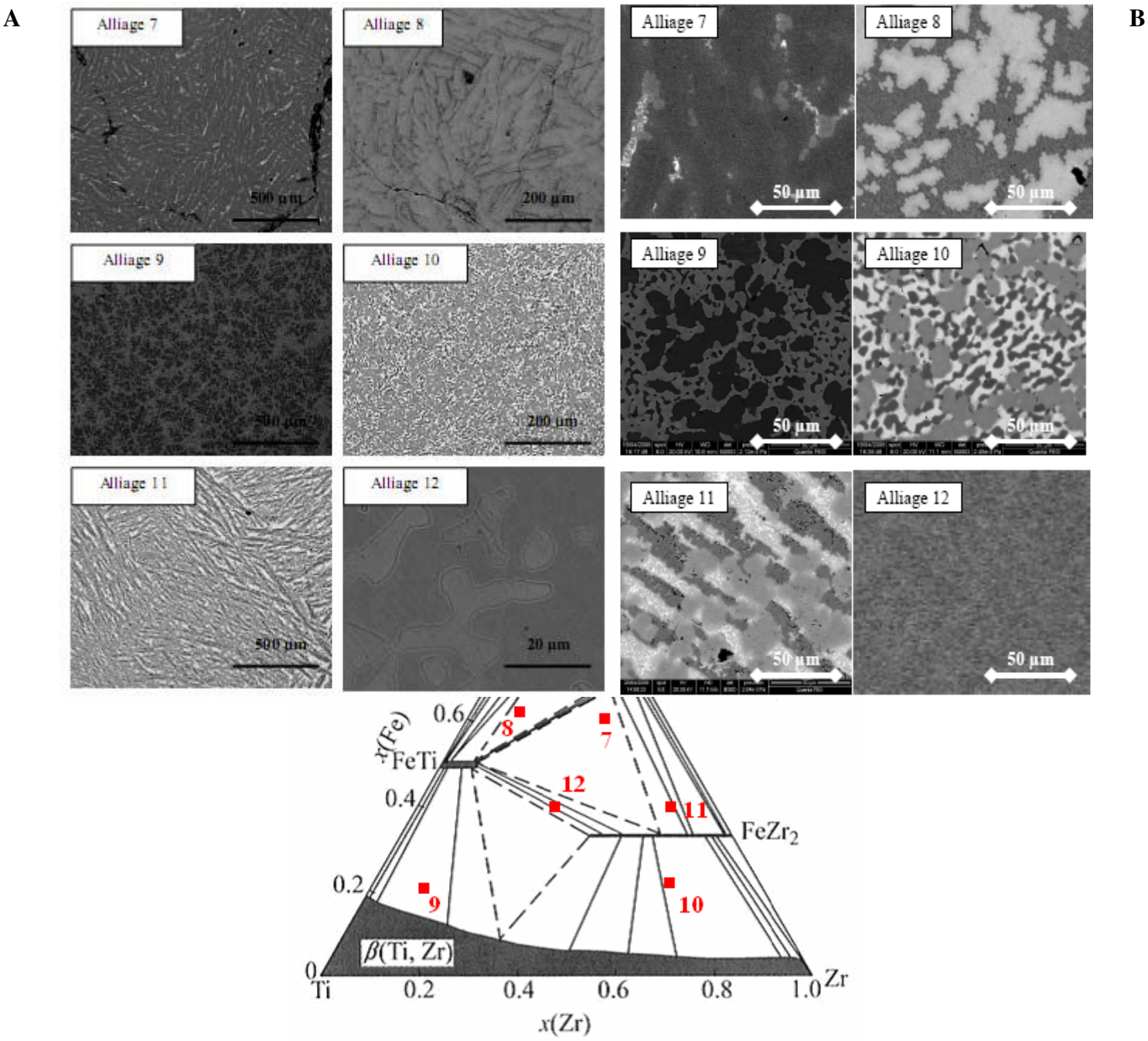


Figure V - 19 - Micrographies des alliages 7 à 12 maintenus à 1273 K pendant 30 minutes (9, 10 et 12) ou 24 heures (7, 8 et 11) puis trempé à l'eau salée.

Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur les alliages 7 à 12 maintenus à 1273 K (Figure V-20). Le diffractogramme de l'échantillon 12 présente un nombre de coups

très faible, en dépit d'un temps d'acquisition augmenté, en raison de la faible surface d'analyse due à la fissuration de l'échantillon lors de la trempe.

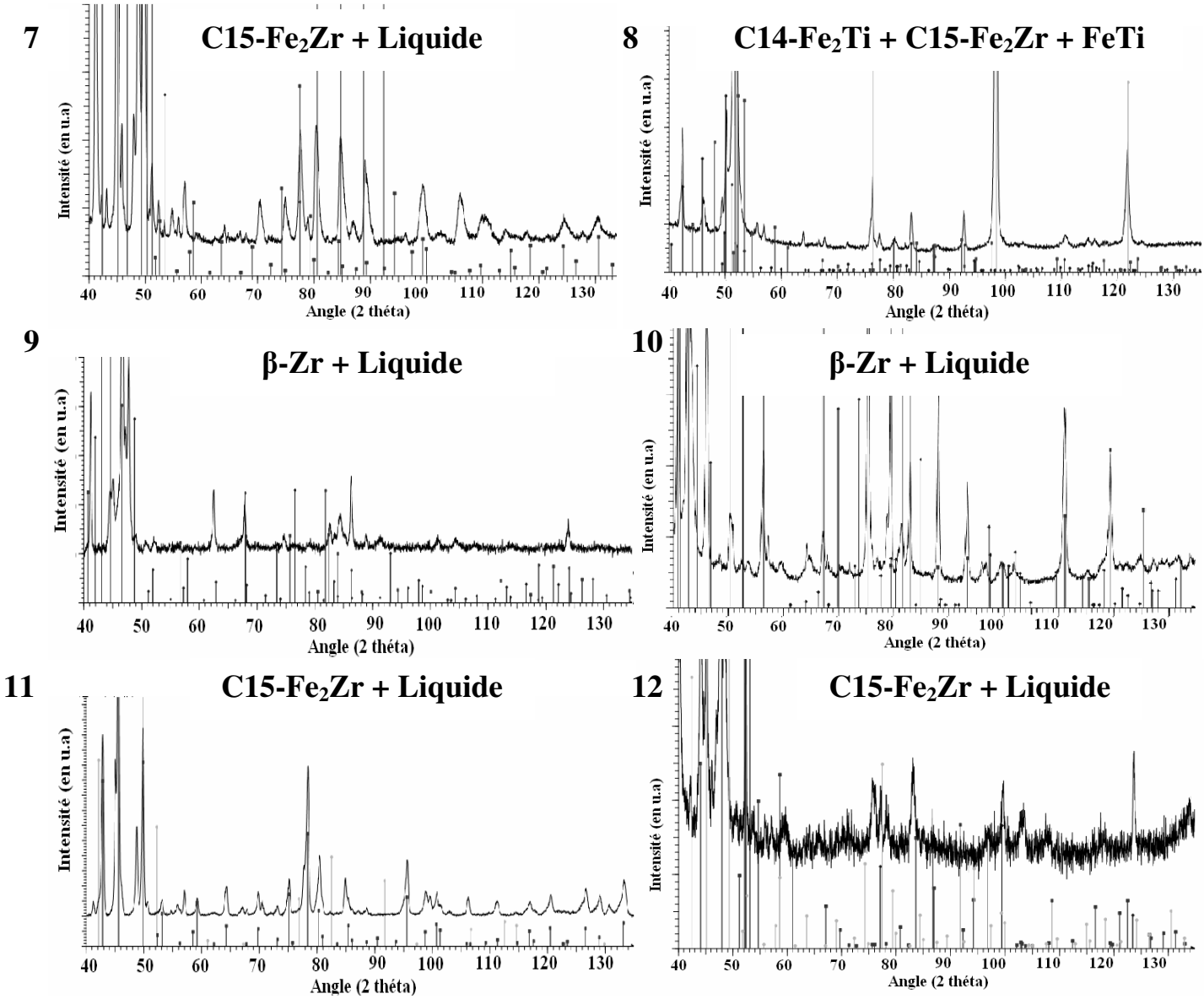


Figure V - 20 – Diffractogrammes des rayons X des échantillons 7 à 12.

Les phases $FeZr_2$ et β-Zr sont identifiées dans les échantillons 7, 9, 10, 11 et 12. L'étude du système binaire Fe-Zr indique que cette phase n'est pas stable à 1273 K (Figure IV-11). A cette température, les zones occupées par cette phase consistent en un mélange entre le liquide et la phase de Laves Fe_2Zr de structure C15 dans le système binaire Fe-Zr. Au refroidissement des alliages ternaires Fe-xTi-yZr, le liquide précipite sous la forme d'agrégats eutectiques entre la phase Fe_2Zr et le zirconium pur sous sa forme β. Il semblerait donc que l'eutectique binaire se prolonge sous la forme d'une vallée eutectique dans le système ternaire Fe-Ti-Zr.

Les pics non présentés sur la figure V-20 correspondent à divers oxydes identifiés comme des oxydes de titane et de zirconium, formés en périphérie du matériau. N'ayant pas d'intérêt pour cette étude, il a été décidé de ne pas en tenir compte dans l'exploitation des résultats.

B. Analyses de la composition chimique et proposition de section isotherme

Les analyses de diffraction des rayons X ont été couplées à des analyses de la composition chimique en spectroscopie par dispersion d'énergie. Des mesures de fractions de phases par analyse d'image viennent compléter ce jeu de données. Les résultats sont donnés en pourcentages surfaciques et sont assimilés par extrapolation à des pourcentages volumiques. Le résumé des résultats des analyses de diffraction des rayons X, d'analyse d'image et de détermination de la composition chimique est présenté dans le tableau V-10. La figure V-21 présente la section isotherme à 1273 K proposée à partir de ces résultats.

Tableau V - 10 – Tableau récapitulatif des résultats des expériences de diffraction des rayons X, d'analyse d'image et de détermination de la composition chimique pour les échantillons maintenus à 1273 K.

Alliage	Phases identifiées	Composition (en at.%)			Fraction de phase mesurée (en %)
		Fe	Ti	Zr	
1	C15-Fe_2Zr	Bal.	7,5	19,8	85
	α-Fe	Bal.	1,5	< 0,2	15
2	C14-Fe_2Ti	Bal.	17,8	9,6	69
	α-Fe	Bal.	1,3	< 0,2	31
3	C15-Fe_2Zr	Bal.	11,5	17,8	56
	α-Fe	Bal.	1,6	< 0,2	44
4	C14-Fe_2Ti	Bal.	16,1	19	27
	C15-Fe_2Zr	Bal.	10,1	23,2	73
5	C14-Fe_2Ti	Bal.	23,3	6,4	53
	C15-Fe_2Zr	Bal.	13,2	19,8	47
6	C14-Fe_2Ti	Bal.	23,9	9,8	34
	C15-Fe_2Zr	Bal.	13,8	19,5	66
7	C15-Fe_2Zr	Bal.	7,9	31,6	74
	Liquide	Bal.	38,4	30,2	26
8	C14-Fe_2Ti	Bal.	48,5	1,5	69
	C15-Fe_2Zr	Bal.	24,7	10,8	22
	FeTi	Bal.	32,6	8,3	9
9	Liquide	Bal.	54,2	13,1	65
	β-Zr	Bal.	76,1	7,2	35
10	Liquide	Bal.	23,7	50,5	76
	β-Zr	Bal.	17,3	77,2	24
11	Liquide	Bal.	11,2	58,9	78
	C15-Fe_2Zr	Bal.	9,9	35,4	22
12	C15-Fe_2Zr	Bal.	10,6	28,6	8
	Liquide	Bal.	49,2	24,3	92

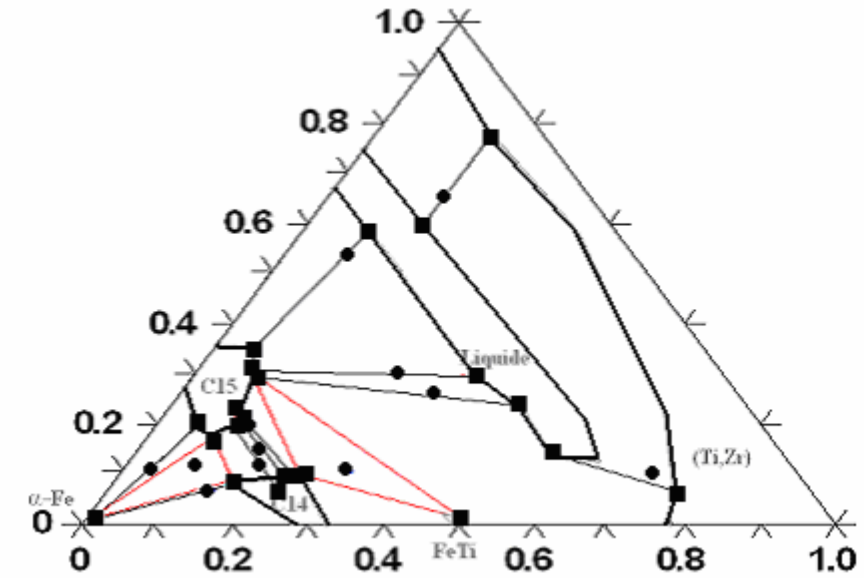


Figure V - 21 – Section isotherme à 1273 K déterminée expérimentalement. Les ronds représentent les compositions mesurées des alliages élaborés. Les carrés représentent les compositions des phases identifiées. Les traits fins représentent les conodes et les traits gras les propositions de limites de domaines d'équilibre des phases à 1273 K.

Aucune phase ternaire n'a été identifiée. Les phases présentes correspondent à des extensions de phases binaires dans le système ternaire Fe-Ti-Zr. Les principales différences avec les travaux de Zhou et coll. [ZHO2007] sont :

- une extension plus importante du champ de phase de Laves de structure C15,
- l'absence de solubilité en zirconium du composé FeTi.

Les résultats obtenus sont cohérents entre eux, ainsi qu'avec les résultats obtenus à 1073 K, et permettent de proposer des limites pour les domaines de solubilité des différentes phases. Le coin riche en fer de la section est particulièrement bien caractérisé.

2.3. Nappe de liquidus

Des expériences d'analyse thermique différentielle ont été effectuées sur les alliages 1 à 12. Les températures de liquidus et de fin de solidification sont présentées dans le tableau V-11. La figure V-22 présente les courbes d'analyse thermique différentielle caractéristiques des échantillon 1 à 6. Les alliages 7 à 12 présentent de fortes teneurs en titane et en zirconium, éléments très réactifs vis à vis de l'oxygène, ce qui provoque l'apparition de nombreux pics parasites correspondant à la formation d'oxyde au cours des cycles de chauffage et de refroidissement. Il a été décidé de ne pas présenter les courbes d'analyse thermique de ces alliages et de se contenter de proposer une température de liquidus estimée au cours du cycle de chauffage, en supposant que les oxydes ne se forment qu'une fois l'échantillon à l'état liquide. La température de fusion de ces alliages est identifiée en combinant les informations issues des diagrammes binaires et celles issues de l'observation des alliages à 1073 et 1273 K.

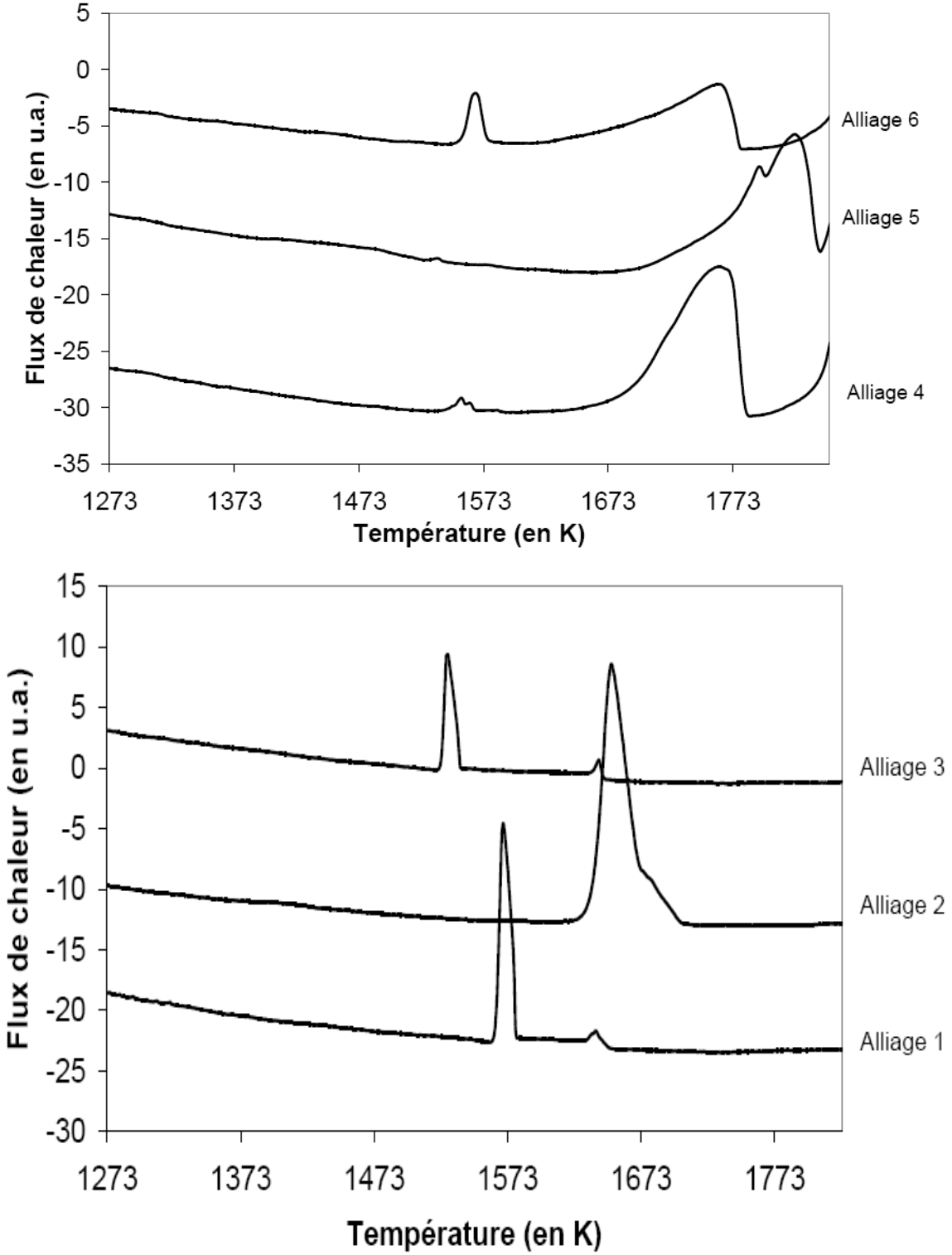


Figure V - 22 - Courbes d'analyse thermique différentielle des alliages 1 à 6 du tableau V-10.

Les courbes d'analyse thermique différentielle des alliages 1 à 6 présentent toutes deux pics exothermiques. Le pic situé aux températures les plus élevées correspond au début de la solidification de la phase primaire. L'augmentation des teneurs en titane et en zirconium provoque un décalage de ce pic vers les températures plus élevées. Le deuxième pic correspond à la fin de la solidification.

La nature des phases et des réactions mises en jeu dépend des compositions des alliages considérés. Ainsi les alliages 1 à 3 présentent une fin de solidification sur une réaction eutectique binaire. Tandis que les alliages 4 et 5 terminent leur solidification par le dépôt d'un eutectique. La température de fin de solidification de l'alliage 6 (1548 K) montre que la solidification ne se termine pas par une réaction eutectique binaire entre les deux phases de Laves, auquel cas la température serait supérieure à 1732K. Les échantillons doivent donc être triphasés C14-Fe_2Ti + C15-Fe_2Zr + α-Fe, contrairement à ce qui a été observé. La fraction de α-Fe est très faible, ce qui explique qu'elle n'ai pas pu être détectée.

Tableau V - 11 – Récapitulatif des températures de liquidus et de solidification des alliages Fe-Ti-Zr à 25 K/min à partir des résultats d'analyse thermique différentielle.

Alliage n°	T de solidification (en K)	T de fusion (en K)
1	1535	1638
2	1620	1703
3	1525	1643
4	1593	1782
5	1606	1843
6	1548	1783
7 (Estimée)	< 1273	1536
8 (Estimée)	> 1273	1566
9 (Estimée)	< 1273	1773
10 (Estimée)	< 1273	1513
11 (Estimée)	< 1273	1558
12 (Estimée)	< 1273	1433

Les températures de solidification des alliages 1 à 3, ainsi que 4 à 6, sont très proches. Cette proximité se traduit sur la nappe de liquidus par la présence d'isothermes presque parallèles entre elles dans le coin riche en fer du diagramme.

Les alliages 7, 9, 10, 11 et 12 présentent une température de fin de solidification inférieure à 1273 K. Ceci est en bon accord avec l'identification des phases réalisée précédemment qui supposait que les agrégats eutectiques « $FeZr_2$ + β-Zr» provenait de la solidification d'une phase liquide à 1273 K. On peut en conclure qu'une vallée eutectique sera présente au niveau de la composition $Fe(Ti,Zr)_2$ et semble se propager depuis l'axe binaire Fe-Zr, parallèlement à l'axe binaire Ti-Zr.

Les températures de liquidus de l'ensemble des alliages, associées aux températures de liquidus des alliages binaires permettent de proposer une nappe de liquidus pour le système ternaire Fe-Ti-Zr.

Deux tendances fortes peuvent être distinguées pour les alliages situés en dessous de 20 at.% Zr et au-delà de 60 at.% Zr : les isothermes de liquidus semblent s'étendre parallèlement à l'axe binaire Ti-Zr. La figure V-23 présente une proposition de nappe de liquidus du système ternaire Fe-Ti-Zr issue de l'exploitation des mesures d'analyse thermique différentielle.

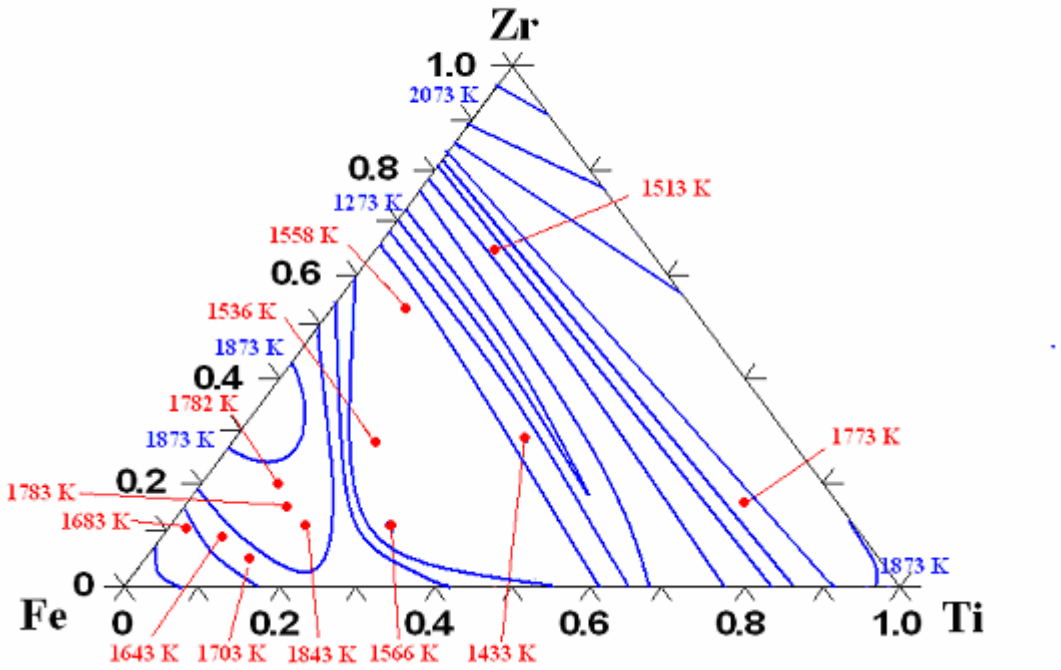


Figure V - 23 - Résultats d'analyse thermique différentielle (symboles ronds – compositions mesurées), associés à une proposition de nappe de liquidus dans le triangle de Gibbs ternaire (lignes). Seules les isothermes correspondant à des inflexions de la température de liquidus sont annotées.

Une attention particulière a été apportée à la description de la région centrale du diagramme, où les isothermes cessent d'être parallèles à l'axe binaire Ti-Zr. Les résultats expérimentaux laissent supposer la présence d'une nappe quasi horizontale entre deux zones très abruptes. Un nombre plus conséquent de points expérimentaux serait nécessaire pour confirmer l'allure proposée de la nappe de liquidus dans cette zone.

Conclusion

L'ensemble de ces résultats expérimentaux, associés à ceux publiés par Zhou et coll. [ZHO2007], définissent de manière cohérente et relativement complète le comportement du système ternaire Fe-Ti-Zr dans une gamme de températures intéressante. Ces résultats peuvent être combinés pour obtenir une proposition de sections isothermes à 1073, 1273 K et une proposition de nappe de liquidus. Cet ensemble est utilisé en complément des données de Zhou et coll. [ZHO2007] dans le chapitre suivant en tant que données d'entrées pour la description thermodynamique de ce système ternaire.

Chapitre 6
Description thermodynamique du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr

Il est couramment accepté par la communauté des utilisateurs de la méthode Calphad que l'assemblage de bases de données de systèmes ternaires optimisés est suffisant pour décrire un système quaternaire. Aucune description thermodynamique des trois systèmes ternaires nécessaires à la description du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr n'est actuellement disponible. Ce chapitre propose une description thermodynamique des différents systèmes ternaires qui permettra d'obtenir une première base de données décrivant le coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

1. Description thermodynamique du système Fe-Al-Zr

Dans le but de rester cohérent avec les descriptions des systèmes binaires Fe-Zr, Fe-Al et Zr-Al, les énergies de Gibbs des éléments purs Fe, Al et Zr sont définies dans leur état stable, magnétiquement désordonné, à une température de 298,15 K et une pression de 101 325 Pa, qui définissent les conditions standards. Les structures cristallographiques stables des éléments purs dans les conditions standards sont :

- cubique centrée pour le fer,
- cubique face centrée pour l'aluminium,
- hexagonale compacte pour le zirconium.

1.1. Modèles thermodynamiques

A. Solutions de substitution

a) Liquide et solutions solides

Les phases en solution dans le système ternaire sont décrites selon le modèle des sous-réseaux. Le principal avantage de ce modèle est qu'il considère que les atomes peuvent occuper différents types de sous-réseaux dans la structure cristalline.

Le liquide a été modélisé en utilisant le modèle des solutions en substitution présentant un seul sous-réseau. L'addition de paramètres d'interaction d'ordres élevés aux bases de données des systèmes sous-jacents permet de modifier l'extrapolation standard de Muggianu de manière à décrire des comportements plus complexe du liquide. Cette modification des données binaires permet de stabiliser ou de déstabiliser la phase concernée en fonction du signe de ce paramètre, de manière à obtenir des résultats cohérents avec les mesures expérimentales [SUN2000].

Les paramètres d'interactions binaires du liquide sont issus des différentes bases de données binaires et sont re-combinés dans une base de données ternaire. Cette extrapolation standard des données binaires est insuffisante pour parvenir à décrire correctement les données expérimentales, particulièrement dans le domaine où la phase primaire de solidification est la phase de Laves. Un paramètre d'interaction ternaire a ainsi été introduit pour modéliser le comportement du liquide et affiner la description de la nappe de liquidus dans ce domaine.

Concernant les solutions solides, i.e. α-Fe, α-Zr, β-Zr, γ-Al et γ-Fe, le modèle thermodynamique utilisé considère deux sous-réseaux distincts, excepté pour la forme semi-

ordonnée B2 de la solution solide ferritique α-Fe, qui présente un modèle à trois sous-réseaux pour décrire les interactions entre premiers voisins associés à la mise en ordre.

Le premier sous-réseau est occupé par les éléments d'alliages, tandis que le second est occupé par les éléments interstitiels, généralement des lacunes. L'annexe 1 présente la base de données du système ternaire Fe-Al-Zr après optimisation.

b) Polymorphes C14 et C15 de la phase de Laves

Les sections isothermes expérimentales montrent que le champ de la phase de Laves traverse la section de part en part, en suivant l'axe d'iso-concentration à 33 at.% de zirconium. Les sections montrent également que ce champ de phase est stable pour une large gamme de températures [STE2004]. Stein et coll. [STE2004 et STE2005] ont identifié les deux différentes structures cristallographiques de la phase de Laves, le long de la ligne d'iso-concentration à 33 at.% de zirconium, nommément les structures hexagonales C14 et cubique C15. Ils montrent ainsi que des transitions prennent place entre ces deux structures, comme illustré par la figure VI-1. Ces transitions correspondent à un triple changement de la structure stable, traduisant l'existence de trois domaines diphasés.

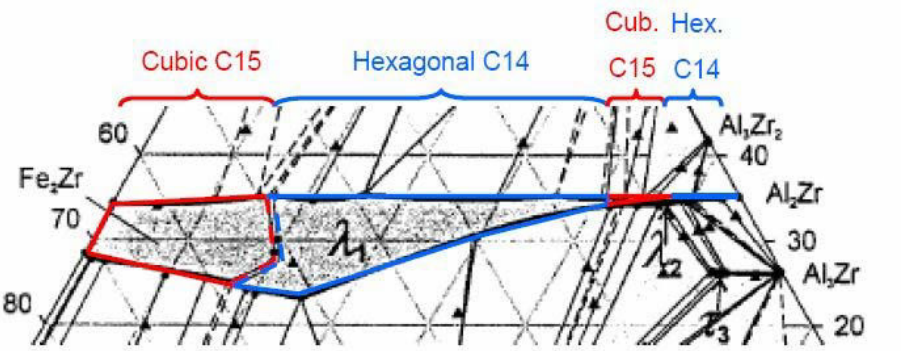


Figure VI - 1- Schéma illustrant les trois domaines diphasés séparant les différents polymorphes stables de la phase de Laves.

La structure cubique C15 est issue de l'extension du champ de phase du composé Fe_2Zr dans le système ternaire. La structure hexagonale C14 est issue de l'extension du champ de phase du composé Al_2Zr dans le système ternaire. Stein et coll. [STE2004] démontrent en se basant sur l'évolution du paramètre de maille de la phase de Laves que « le polymorphe stable de la phase de Laves n'est pas seulement fonction de la teneur en aluminium de l'alliage, mais dépend également de la teneur en zirconium. Ils observent ainsi la présence des différents polymorphes présents dans leurs alliages en utilisant des techniques de diffraction des rayons X, microsonde de Castaing et de microscopie électronique à transmission. Cependant, aucune information concernant l'emplacement ou la morphologie des domaines diphasés n'a pu être proposée. En se reposant sur leurs observations expérimentales, ils suggèrent que la largeur des domaines diphasés ne devrait pas être supérieure à 1 at.%.

Au vu de l'analyse des résultats expérimentaux, les deux polymorphes de la phase de Laves ont été modélisés comme deux phases distinctes. Le modèle utilisé est celui d'une solution de substitution avec deux sous-réseaux pour conserver tels quels les paramètres des phases extrémales décrites dans les systèmes binaires concernés. Pour modéliser le domaine d'homogénéité du champ de phase, il a été décidé de considérer une solubilité de tous les éléments sur chacun des sous-réseaux. Le fer et l'aluminium restent les éléments majoritaires

sur le premier sous-réseau, tandis que le zirconium est majoritaire sur le deuxième sous-réseau.

Les termes d'interactions additionnels $L_{Fe:Zr}^{C15}$ et $L_{Al:Zr}^{C14}$ représentent les deux phases terminales dans le système ternaire, correspondants aux deux phases de Laves dans les systèmes binaires concernés. Les autres paramètres du type $L_{i:j}^{Laves}$ se réfèrent à des composés hypothétiques présentant la même structure cristallographique. Quand l'indice i diffère de l'indice j dans ces paramètres, le modèle de la réaction réciproque est utilisé pour réduire le nombre de variables à optimiser [SUN2000]. Aucun paramètre ternaire ou d'ordre plus élevé n'a été nécessaire dans la description de la phase de Laves pour obtenir un comportement satisfaisant.

B. Composés stœchiométriques

a) Composés intermétalliques binaires

Les sections isothermes expérimentales ne présentant aucune extension de la solubilité des composés stœchiométriques dans le champ ternaire, l'ensemble de ces composés sont décrits de manière similaire à leur description dans les bases de données binaires.

Cette description inclut également le polymorphe C36 de la phase de Laves décrit dans le système binaire Fe-Zr. Les résultats de Stein et coll. [STE2004] montrent que la solubilité en aluminium de cette phase doit être restreinte dans le système ternaire, mais aucune donnée quantitative n'est fournie.

b) Composés intermétalliques ternaires

Les trois composés apparaissant dans le système ternaire sont listés dans le tableau VI-1. La phase $\tau 1$ est décrite comme un composé linéaire, c.a.d. présentant une teneur en zirconium fixée. Stein et coll. [STE2004] montrent que la solubilité transversale de ce composé est de l'ordre du pourcent atomique, ce qui confirme la validité du modèle. La phase est décrite en utilisant un modèle à deux sous-réseaux. Les paramètres nécessaires à sa description sont les deux paramètres correspondant aux composés hypothétiques extrêmaux : L(Fe:Zr) et L(Al:Zr). Un paramètre d'interaction binaire L(Fe,Al:Zr) est nécessaire pour décrire la dépendance en composition du champ de phase. Les phases τ_2 et τ_3 sont décrites comme des composés stœchiométriques avec un modèle à trois sous-réseaux, présentant un élément par sous-réseau.

C. Récapitulatif des paramètres d'interactions additionnels

Le récapitulatif des paramètres additionnels utilisés pour chacune des phases du système ternaire Fe-Al-Zr est présenté dans le tableau VI-1. Ces informations sont présentées par structure cristallographique, la description thermodynamique des phases selon la méthode CALPHAD regroupant les phases présentant une même structure sous une même désignation.

Tableau VI - 1 – Descriptif des phases prises en compte pour la description thermodynamique du système ternaire Fe-Al-Zr.

Structure	Phase	Occupation des sous-réseaux	Paramètres d'interactions additionnels	Ordre des paramètres additionnels
	Liquide	$(Fe,Al,Zr)_1$	-	-
CC	α-Fe (A2) α-Fe (B2)	$(Fe,Al,Zr)_1(Va)_3$ $(Fe,Al,Zr)_{0.5}(Fe,Al;Zr)_{0.5}(Va)_3$	- -	- -
	β-Zr	$(Fe,Al,Zr)_1(Va)_3$	-	-
HCP	α-Zr	$(Fe,Al,Zr)_1(Va)_{0,5}$	-	-
CFC	γ-Fe γ-Al	$(Fe,Al,Zr)_1(Va)_1$	-	-
CC	FeTi	$(Fe,Al,Zr)_{0.5}(Fe,Al;Zr)_{0.5}(Va)_3$	-	-
C14	Fe_2Ti	$(Fe,Al,Zr)_2(Fe,Al,Zr)$	L(Fe:Al) L(Al:Fe) L(Fe:Zr) L(Zr:Fe) L(Fe,Al:Zr) L(Fe,Al:Al) L(Fe,Al:Al,Zr) L(Fe:Al,Zr) L(Fe:Fe,Zr) L(Fe,Zr:Zr) L(Al:Fe,Zr)	0 0 0 0 0 et 1 0 0 0 0 0 0
C15	Fe_2Zr	$(Fe,Al,Zr)_2(Fe,Al,Zr)$	L(Fe:Al) L(Al:Fe) L(Al:Zr) L(Zr:Al) L(Fe,Al:Zr) L(Fe,Al:Al) L(Fe,Al:Al,Zr) L(Fe:Al,Zr) L(Fe:Fe,Zr) L(Fe,Zr:Zr) L(Al:Fe,Zr)	0 0 0 0 0, 1 et 2 0 0 0 0 0 0
C36	Fe_2Zr	$(Fe)_2(Zr)$	-	-
$(Fe,Al)_{12}Zr$	τ_1	$(Fe,Al)_{12}(Zr)_1$	L(Al,Zr) L(Fe,Zr) L(Fe,Al:Zr)	0 0 0 et 1
$FeAl_2Zr_6$	τ_2	$(Fe)_1(Al)_2(Zr)_6$	L(Fe:Al:Zr)	0
$Fe_7Al_{67}Zr_{26}$	τ_3	$(Fe)_7(Al)_{67}(Zr)_{26}$	L(Fe:Al:Zr)	0
$FeAl_2$	$FeAl_2$	$(Fe)_1(Al)_2$	-	-
Fe_2Al_5	Fe_2Al_5	$(Fe)_2(Al)_5$	-	-
Fe_3Al	Fe_3Al	$(Fe)_3(Al)_1$	-	-
$FeAl_3$	$FeAl_3$	$(Fe)_1(Al)_3$	-	-
Zr_3Al	Zr_3Al	$(Zr)_3(Al)_1$	-	-

Zr_2Al	Zr_2Al	$(Zr)_2(Al)_1$	-	-
Zr_5Al_3	Zr_5Al_3	$(Zr)_5(Al)_3$	-	-
$ZrAl_3$	$ZrAl_3$	$(Zr)_1(Al)_3$	-	-
Zr_3Al_2	Zr_3Al_2	$(Zr)_3(Al)_2$	-	-
Zr_4Al_3	Zr_4Al_3	$(Zr)_4(Al)_3$	-	-
Zr_5Al_4	Zr_5Al_4	$(Zr)_5(Al)_4$	-	-
ZrAl	ZrAl	$(Zr)_1(Al)_1$	-	-
Zr_2Al_3	Zr_2Al_3	$(Zr)_2(Al)_3$	-	-

1.2. Procédure d'optimisation

Les paramètres des modèles thermodynamiques pour le système ternaire Fe-Al-Zr ont été déterminés à partir des informations expérimentales de la littérature, en utilisant le module Parrot de ThermoCalc © version R. La procédure d'optimisation, basée sur la méthode de minimisation des moindres carrés, est la suivante :

- Assemblage des bases de données binaires et vérification du comportement des solutions solides extrémales et du liquide.
- Optimisation simultanée des paramètres d'énergie de Gibbs d'excès des polymorphes C14 et C15 de la phase de Laves.
- Optimisation individuelle des paramètres d'énergie de Gibbs d'excès des nouveaux composés ternaires, $\tau 1$, $\tau 2$ et τ 3.
- Ré-optimisation individuelle des paramètres du liquide pour prendre en compte les modifications apportées par la définition des phases optimisées.
- Optimisation simultanée de l'ensemble des paramètres des phases précédentes pour prendre en compte les possibles interactions entre composés.

A. Solutions solides extrémales et liquide

La description thermodynamique de la phase liquide, ainsi que des solutions solides, a été obtenue en combinant les paramètres d'énergies de Gibbs issus des bases de données binaires. Seul un paramètre d'interaction ternaire supplémentaire a été nécessaire pour modéliser le comportement de la phase liquide.

B. Polymorphes C14 et C15 de la phase de Laves

Concernant les polymorphes C14 et C15 de la phase de Laves, une procédure spéciale a été suivie pour optimiser les variables des différents paramètres décrivant les termes d'énergies de Gibbs en excès.

Premièrement, un seul champ de phase a été considéré pour les deux structures cristallographiques de la phase de Laves. Un jeu de variables a été déterminé par la méthode d 'essai-erreur, qui permet de reproduire les principales caractéristiques morphologiques du champ déterminé expérimentalement.Deuxièmement, les paramètres ont été optimisés en accord avec les résultats de limites de solubilité pour la phase de Laves aux températures de 1073, 1273 et 1423 K.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'étude des sections isothermes expérimentales [STE2004] :

- La limite de solubilité supérieure en zirconium de la phase de Laves peut être considérée comme quasi-constante. Cette hypothèse a été utilisée dans les premiers cycles d'optimisation. Une fois que la description de la phase de Laves s'est avérée satisfaisante, la contrainte sur cette limite de solubilité a été levée. Il en résulte l'obtention d'une solubilité maximale en zirconium pour le composé Fe_2Zr, qui décroît avec l'augmentation de la teneur en aluminium.
- La limite de solubilité inférieure en zirconium de la phase de Laves varie très peu quelle que soit la température considérée. En conséquence, les paramètres d'énergie de Gibbs d'excès ne nécessitent que peu de variables dépendant de la température pour modéliser les comportements déterminés expérimentalement.

En raison de la présence de champs diphasés « C14+C15 » étroits, situés entre les champs monophasés sur les sections expérimentales, il a été décidé de décrire les deux structures comme deux phases différentes. Chaque phase présente des paramètres décrivant les composés extrémaux (« end-members ») et des paramètres d'interactions binaires très proches l'une de l'autre voir même identiques. Ceci permet d'obtenir des surfaces d'énergies de Gibbs très proches, provoquant la stabilisation des champs diphasés entre C14 et C15 très étroits. Les paramètres d'interactions ont cependant été légèrement modifiés entre les deux polymorphes pour faire apparaître la triple transition entre les différentes structures stables de la phase de Laves situées le long de l'axe d'iso-concentration à 33 at.% de zirconium. La figure VI-2 représente schématiquement la configuration des surfaces de Gibbs pour obtenir un tel comportement le long de l'axe Fe_2Zr-Al_2Zr.

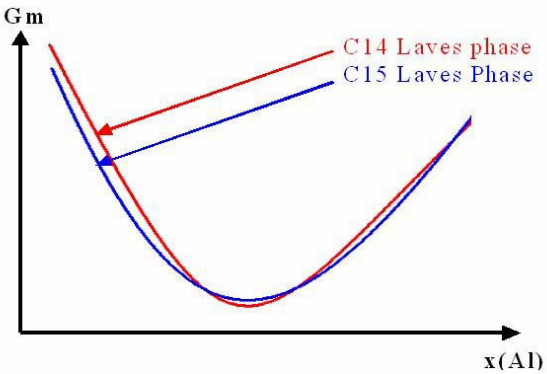


Figure VI - 2 - Représentation schématique de la configuration des surfaces d'énergies de Gibbs des deux polymorphes de la phase de Laves pour obtenir les trois champs diphasés C14+C15 le long de l'axe Fe_2Zr-Al_2Zr.

Les mêmes paramètres d'interaction binaires ont été utilisés pour les deux polymorphes de la phase de Laves, à l'exception du paramètre $L^{Laves}_{Fe,Al:Zr}$ qui présente des valeurs légèrement différentes aux ordres 0, 1 et 2. Cette différence permet d'obtenir un comportement similaire à celui présenté sur la figure VI-2, qui permet de décrire correctement le comportement expérimental de la phase de Laves.

Dans le jeu de paramètres présentés dans l'appendice 1, les paramètres ${}^0G^{Laves}_{Fe:Al}$, ${}^0G^{Laves}_{Al:Fe}$, $L^{Laves}_{Al:Fe,Zr}$, $L^{Laves}_{Fe:Al,Zr}$ et $L^{Laves}_{Fe,Al:Fe}$ déterminent l'allure et l'extension des champs de phases concernés vers les teneurs en zirconium inférieures à 33at.%. Les paramètres présentant des

teneurs en fer et en aluminium majoritaires sur le premier réseau permettent également d'augmenter la solubilité de la phase vers le côté considéré du diagramme.

Les paramètres $L^{Laves}_{Fe,Al:Zr}$ à l'ordre 0, 1 et 2 déterminent la stabilité des structures C14 et C15 de la phase de Laves le long de l'axe d'iso-concentration à 33 at.% de zirconium. Ces paramètres d'interaction sont décalés d'une centaine de joules par mole pour la structure C14 et la structure C15, de manière à décaler les surfaces d'énergies de Gibbs correspondantes et obtenir le comportement recherché. Le calcul de l'évolution de l'énergie de Gibbs le long de l'axe à 33 at.% de zirconium, à l'aide de la base de donnée optimisée, donne des résultats tellement proches pour les deux structures que les courbes ne sont pas représentables graphiquement, mais leur comportement est bien identique à celui de la figure VI-2.

C. Composés intermétalliques ternaires

Une fois que les champs de phases décrivant la phase de Laves ont été correctement décrits, les paramètres des phases ternaires ont été introduits. Les constantes de ces paramètres (assimilables à des enthalpies) sont initialement négatives, tandis que les termes dépendant de la température (assimilables à des entropies) sont initialement positifs pour obtenir des phases qui se déstabilisent avec la température et qui disparaîtront aux températures de liquidus déterminées expérimentalement. Ces paramètres sont d'abord optimisés séparément pour chacun des composés ternaires puis ré-optimisés tous ensembles pour prendre en compte d'éventuelles interactions entre les phases.

D. Optimisation du liquide et optimisation finale de l'ensemble des composés

Finalement, les températures de liquidus calculées différaient de celles déterminées expérimentalement en raison d'une sur-estimation des paramètres d'interaction des phases optimisées individuellement. Ces derniers ne prenaient pas en compte la description des températures de fusion des composés. La méthode d'extrapolation de Muggianu [SUN2000] utilisée par le logiciel ThermoCalc © permet d'extrapoler le comportement ternaire du liquide à partir de la pondération des paramètres d'interactions issus des bases de données binaires. Cette extrapolation simplificatrice produit une instabilité importante de la phase liquide en comparaison à la stabilité de la phase de Laves. Un paramètre d'interaction ternaire supplémentaire à l'ordre zéro a été introduit pour corriger ce problème. Un tel paramètre définit par une valeur négative permet de stabiliser le liquide, cette contribution présentera un minimum qui sera localisé au centre du diagramme. Un dernier cycle d'optimisation simultanée de l'ensemble des variables des phases optimisées séparément permet d'affiner les valeurs obtenues et de prendre en compte d'éventuelles interactions entre phases. Les paramètres thermodynamiques finaux sont présentés dans l'annexe 1.

1.3. Résultats de l'optimisation et discussion

A. Comparaison avec les sections isothermes expérimentales

Les figures VI-3, VI-4 et VI-5 présentent les sections isothermes calculées auxquelles sont superposées les données d'équilibres de phases déterminées expérimentalement pour les sections isothermes aux températures de 1073, 1273 et 1423 K. L'analyse de ces figures montre que les équilibres de phases déterminés expérimentalement sont bien reproduits par la description thermodynamique du système. Les compositions chimiques des différentes

phases sont en accord avec celles mesurées expérimentalement. Des différences de comportement mineures, situées particulièrement dans le domaine riche en zirconium du diagramme de phases, sont remarquées étant donné que cette région est la moins bien décrite expérimentalement. En conséquence, les paramètres thermodynamiques décrivant le comportement de cette région n'ont pas été particulièrement contraints.

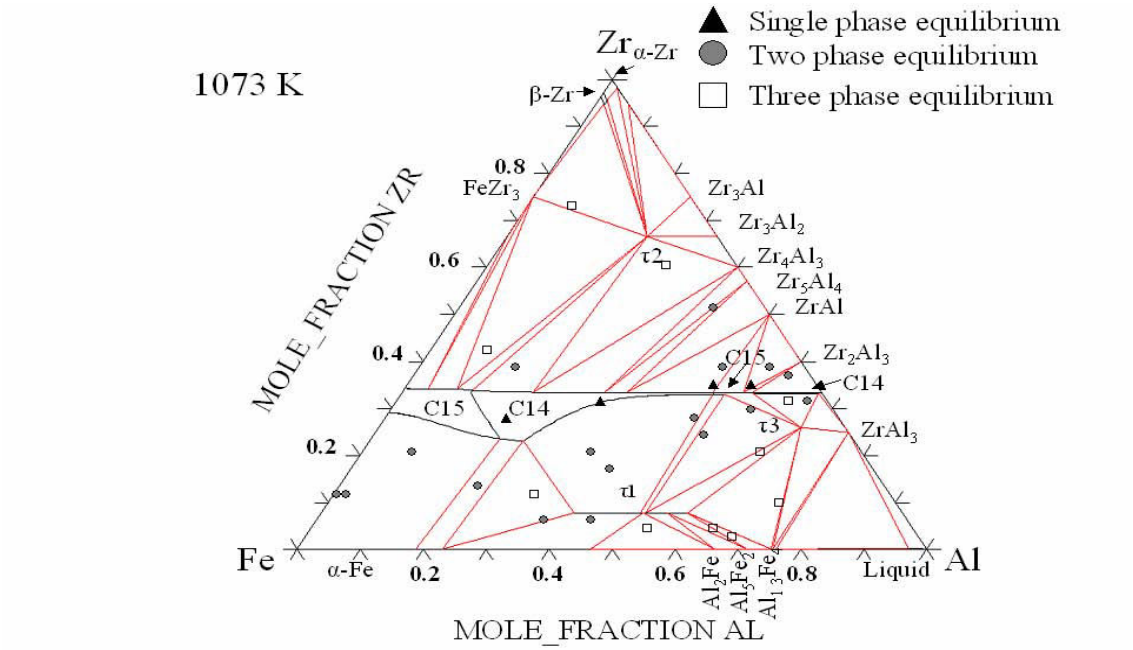


Figure VI - 3 - Section isotherme calculée à 1073 K du système ternaire Fe-Al-Zr , comparée aux données d'équilibres de phases déterminées expérimentalement symbolisées par ○, Δ et □.

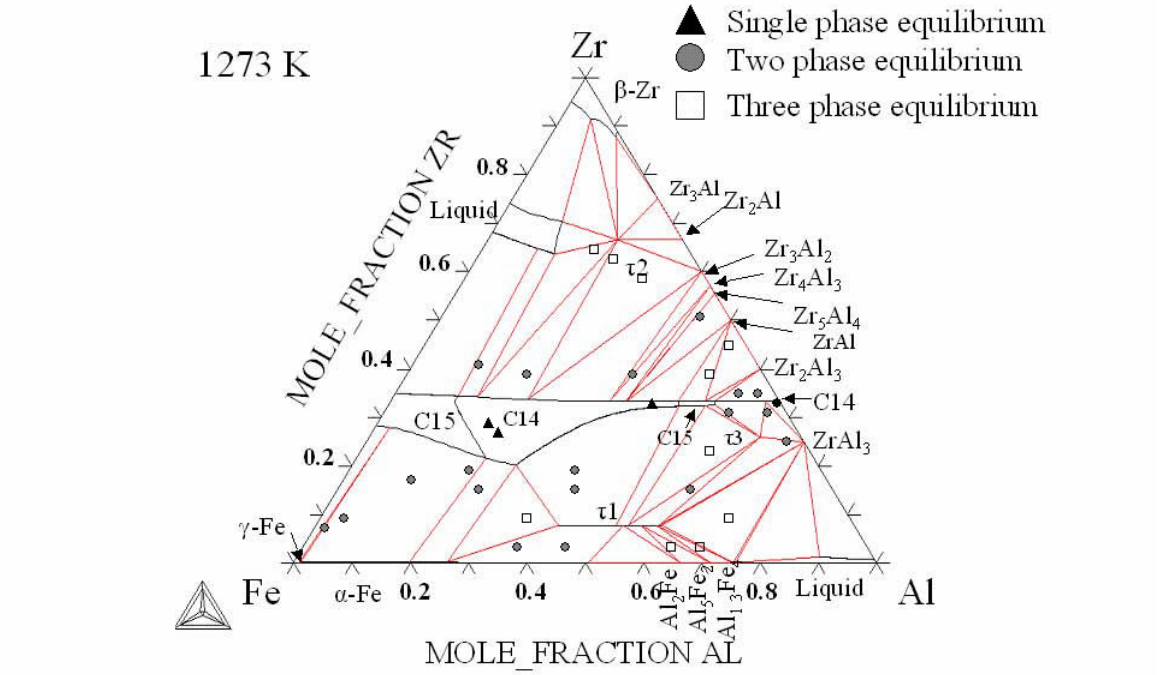


Figure VI - 4 - Section isotherme calculée à 1273 K du système ternaire Fe-Al-Zr, comparée aux données d'équilibres de phases déterminées expérimentalement symbolisées par ○, Δ et □.

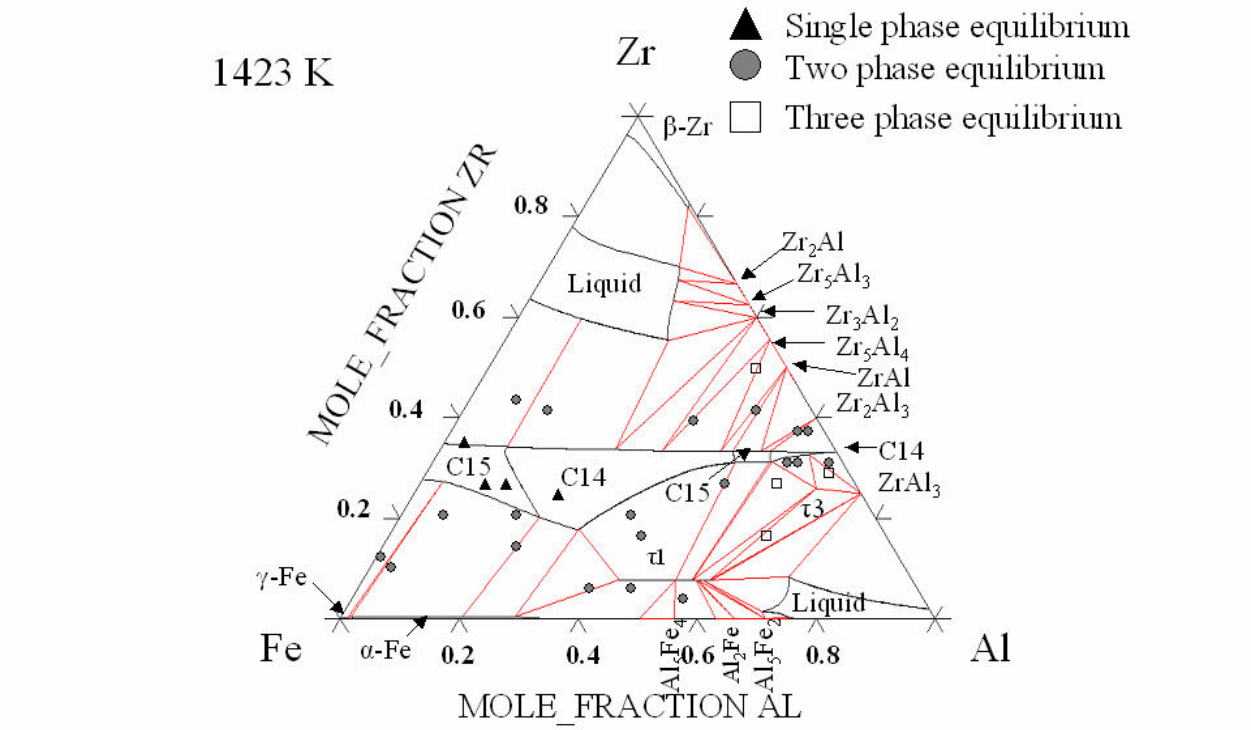


Figure VI - 5 - Section isotherme calculée à 1423 K du système ternaire Fe-Al-Zr, comparée aux données d'équilibres de phases déterminées expérimentalement symbolisées par ○, Δ et □.

La figure VI-6 représente la section isotherme calculée à 1173 K. Les données expérimentales de Burnashova et Markiv [BUR1969] n'étant pas accessibles dans la littérature, il a été décidé de représenter le diagramme issu de l'exploitation de ces résultats pour effectuer la comparaison entre le diagramme calculé et celui déterminé expérimentalement. Le diagramme expérimental est présenté au chapitre IV et reproduit figure VI-7.

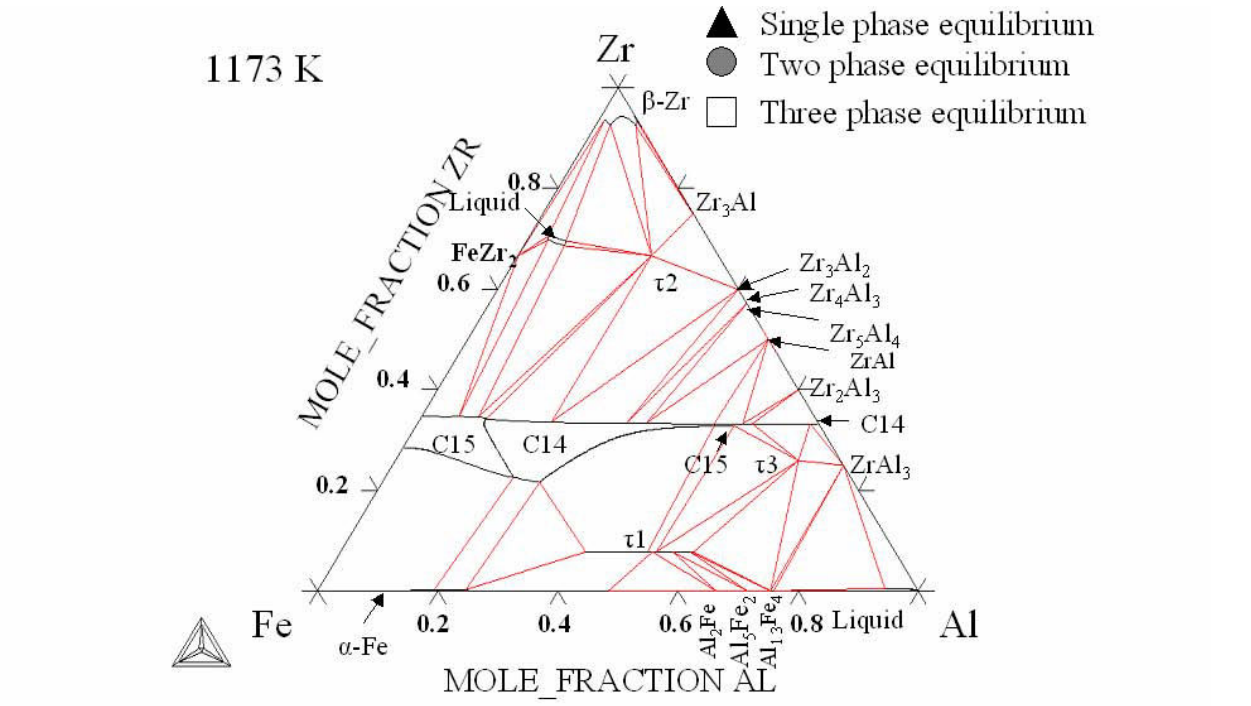


Figure VI - 6 - Section isotherme calculée à 1173 K du système ternaire Fe-Al-Zr.

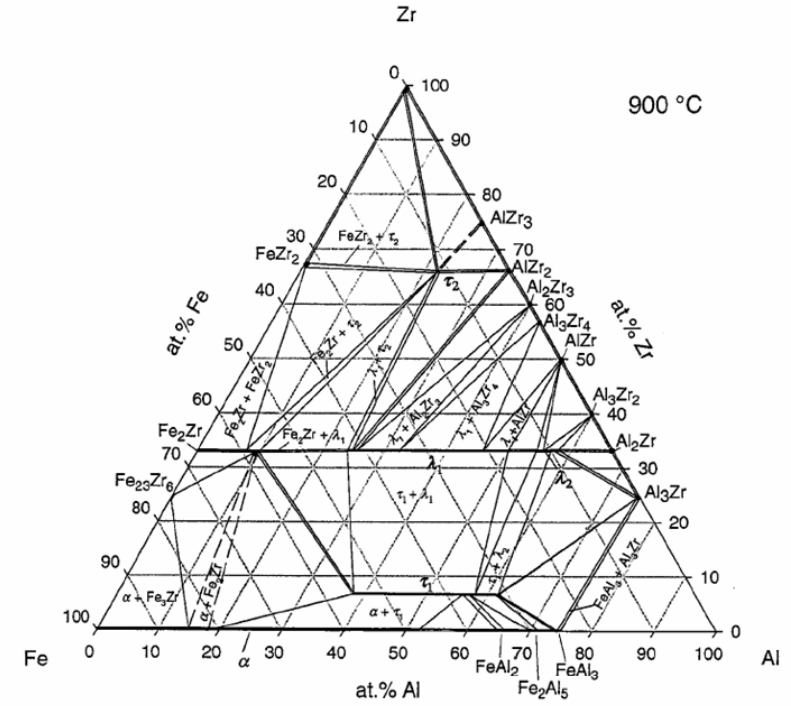


Figure VI - 7 - Section isotherme à 1173 K du système ternaire Fe-Al-Zr déterminée par Burnashova et Markiv [BUR1969].

Burnashova et Markiv [BUR1969] furent les premiers à proposer l'existence des composés intermétalliques ternaires τ1 et τ2, ainsi que l'existence des deux polymorphes C14 et C15 de la phase de Laves dans le système ternaire Fe-Al-Zr. L'étude des diagrammes des figures VI-6 et VI-7 montre que de nombreux points diffèrent entre les diagrammes :

- Le champ de phase du zirconium sous sa forme cubique centrée β est plus étendu que celui proposé par Burnashova et Markiv [BUR1969], pour garder la cohérence avec les résultats plus récents de Stein et coll. [STE2004]. Ce point est confirmé par les résultats d'Okamoto et coll. [OKA1993] modélisés par Wang et coll. [WAN2001], qui montrent que le champ de phase correspondant dans le système binaire Al-Zr s'étend jusqu'à environ 5 at.% à la température de 1173 K.
- Deuxièmement, la section isotherme calculée reproduit l'existence des trois domaines diphasés « C14+C15 » entre les deux structures de la phase de Laves, le long de l'axe d'iso-concentration à 33 at.% de zirconium. Cependant, les domaines de solubilité correspondants sont nettement inférieurs dans le diagramme calculé, toujours pour rester en accord avec les résultats plus récents de Stein et coll. [STE2004].
- Troisièmement, l'analyse de la figure VI-6 révèle la présence d'un champ de phase monophasé supplémentaire, situé dans le coin riche en zirconium de la section isotherme. Ce champ de phase correspond à un domaine de stabilité peu étendu de la phase liquide à 1173 K. La présence d'un tel champ de phase est en bon accord avec l'importante extension de ce même champ de phase à la température de 1273 K. Une étude plus approfondie dans ce domaine de température est nécessaire pour confirmer ou infirmer la présence d'un tel domaine.
- Finalement, les propositions concernant l'existence ou non de certaines phases (la structure C36 de la phase de Laves, le composé $Fe_{23}Zr_6$ et la phase τ_3) issue des études de Stein et coll. [STE2004] et de Burnashova et Markiv [BUR1969] sont reproduites de manière satisfaisante.

La description du comportement des solutions solides est globalement satisfaisante. Dans la région riche en fer du diagramme, la solution solide ferritique, notée α-Fe, présente une très faible solubilité en zirconium. Ceci est en bon accord avec les observations expérimentales sur les alliages élaborés dans cette étude, mais également avec les résultats issus de la littérature. La forme austénitique de la solution solide de fer, notée γ-Fe, présente une extension de son champ de phase dans le système ternaire plus importante que celle déterminée expérimentalement par Stein et coll. [STE2004] aux températures de 1273 et 1423 K. En conséquence, le domaine diphasé « γ-Fe + C15 » est plus étendu que celui évalué expérimentalement. Dans les coins riches en zirconium et en aluminium des sections isothermes du système ternaire Fe-Al-Zr, les solutions solides de zirconium sous sa forme β et d'aluminium sous sa forme γ se comportent exactement comme prévu par les sections déterminées expérimentalement.

Finalement, la description thermodynamique du comportement de la phase liquide proposée dans cette étude peut être utilisée en tant qu'outil prédictif dans le cadre de futurs travaux expérimentaux de détermination des équilibres du système ternaire. Les résultats de la description présentés sur la figure VI-3 peuvent être comparés avec les résultats expérimentaux de Stein et coll. [STE2004]. Le champ de la phase liquide proposé par Stein et coll. [STE2004] est moins étendu à 1273 K que celui calculé à l'aide de la présente description. Il semblerait que le champ de phase du liquide doit être plus étendu que celui proposé par Stein et coll. [STE2004], comme indiqué par la présente description.

Les trois nouvelles phases ternaires sont correctement représentées. Parmi celles-ci, la phase τ1 présente une solubilité légèrement réduite en aluminium le long de l'axe d'iso-concentration à 7,7 at.% de zirconium, quand la température diminue de 1423 à 1073 K. La description proposée traduit bien cette caractéristique observée et quantifiée expérimentalement.

Perspectives

Les dernières différences restantes entre le comportement calculé et celui déterminé expérimentalement devront être corrigées par de futures descriptions de ce système. Un travail important reste encore à accomplir pour obtenir une connaissance correcte du comportement expérimental et une description parfaite des interactions entre les différentes structures de la phase de Laves. Certaines suggestions peuvent être proposées pour améliorer la description thermodynamique actuelle de cette phase :

- Aux températures inférieures à 1273 K, les présents calculs ne décrivent pas parfaitement le comportement du champ de phase de la structure C15. Premièrement, cette phase présente une teneur en zirconium fixée à proximité du composé binaire de stœchiométrie Al_2Zr. Les études de Stein et coll. [STE2004] et de Raghavan [RAG2006] montrent que le champ de phase correspondant devrait montrer des écarts à la stœchiométrie (Cf. fig. IV-11 et 12). Deuxièmement, la position du champ de phase calculé est décalée vers des teneurs en aluminium plus faibles que celles proposées. De nombreuses tentatives pour corriger ces points ont été réalisées. Cependant, elles ont toutes résulté en l'obtention d'importantes discontinuités entre les champs de phases des deux polymorphes C14 et C15. De telles modifications ont également résulté en une trop importante stabilisation de la structure C15 au détriment de la phase ternaire τ3, qui disparaissait. La principale raison de telles difficultés de description est due au choix de modèle pour la description des

différentes structures de la phase de Laves. En effet, le choix de descriptions très proches pour les structures C14 et C15, correspondant à des surfaces d'énergies de Gibbs très proches, provoque des changements drastiques de comportement lors de faibles variations des valeurs des paramètres utilisés.

- Les sections expérimentales montrent que la limite de solubilité supérieure en zirconium de la phase de Laves en équilibre avec les composés riches en zirconium devrait présenter un profil non linéaire. Ceci est en opposition avec l'hypothèse simplificatrice adoptée dans cette étude. Pour prendre ce point en compte, des paramètres d'interactions binaires supplémentaires seraient nécessaires pour intensifier les écarts à la stœchiométrie présentés dans ce travail. Un tel travail nécessite auparavant une meilleure caractérisation de cette limite de solubilité via la détermination expérimentale de conodes supplémentaires sur les sections présentées.
- La position exacte des trois champs diphasés « C14+C15 » doit être étudiée expérimentalement avant de pouvoir proposer une amélioration significative de la présente description.
- Des données expérimentales supplémentaires sont également nécessaires pour pouvoir entreprendre la description d'une éventuelle extension du champ de phase de la structure hexagonale C36 dans le système ternaire.

Même si quelques améliorations peuvent encore être apportées à la description thermodynamique des différentes structures de la phase de Laves, les principales caractéristiques les concernant sont fidèlement reproduites, telles que la dépendance en température des limites de solubilité, particulièrement dans le coin des faibles teneurs en aluminium qui présente les écarts à la stœchiométrie les plus importants. Le triple changement de structure « cubique C15-hexagonal C14-cubique C15-hexagonal C14 » lors de l'augmentation de la teneur en aluminium de la phase de Laves est modélisé de manière optimale au regard des propositions faites dans la littérature. La diminution de la solubilité en zirconium à l'approche du composé Al_2Zr, observée expérimentalement, est également reproduite.

B. Comparaison aux réactions invariantes et à la nappe de liquidus partielle déterminées expérimentalement

Les données concernant les équilibres invariants font partie des plus importantes dans la description des caractéristiques principales des systèmes binaires et d'ordres supérieurs [SUN2000]. Le niveau de cohérence obtenu entre les équilibres invariants calculés et expérimentaux constituent un bon indicateur de la précision de la description proposée. La figure VI-8 présente la nappe de liquidus partielle déterminée expérimentalement associée à l'ensemble des réactions invariantes. Stein et coll. [STE2004] proposent également quelques extrapolations de ce que pourraient être les réactions invariantes et les isothermes non déterminées.

a) Zone pauvre en zirconium (<33 at.%)

La figure VI-8 présente les réactions invariantes calculées superposées sur la nappe de liquidus. Les réactions invariantes mesurées expérimentalement du système sont en bon accord avec celle déterminées expérimentalement.

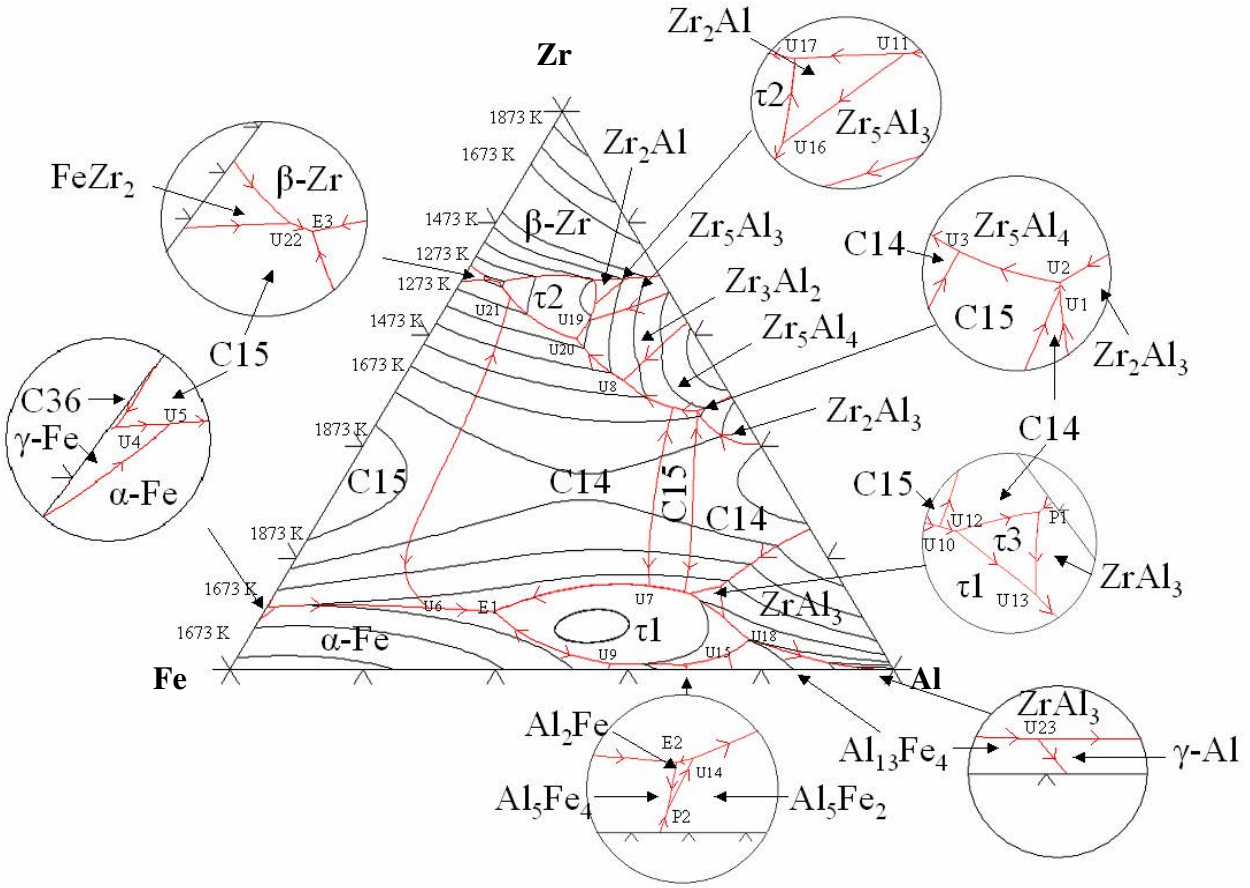


Figure VI - 8 - Surfaces de solidification primaire du diagramme de phase ternaire Fe-Al-Zr, présentant la nappe de liquidus ainsi que les réactions invariantes. Le sens de décroissance de la température le long des lignes monovariantes est indiqué par des flèches. Les réactions invariantes sont également indiquées.

Les alternances de domaines de cristallisation primaires entre les différentes structures de la phase de Laves obtenues avec la présente description sont en bon accord avec les connaissances expérimentales des sections isothermes. La nappe de liquidus proposée par Stein et coll. [STE2004] ne présentent pas de telles alternances. Cette différence vient du fait que Stein et coll. [STE2004] ne prennent pas en compte les différentes structures de phase de Laves possibles dans la description du champ de cristallisation primaire de cette dernière. Les effets de cette nouvelle caractéristique sont particulièrement visibles sur le comportement de la vallée eutectique qui part du binaire Fe-Zr et se propage parallèlement à l'axe binaire Fe-Al du diagramme. La vallée eutectique du diagramme calculé est légèrement décalée vers les plus hautes teneurs en zirconium et présente de nouvelles réactions invariantes de type quasi-péritectiques. Une telle amélioration de la description des polymorphes de la phase de Laves résulte en une augmentation du nombre de réactions invariantes, comme illustré par la figure VI-8. Les principales réactions déterminées expérimentalement, allant de l'axe Fe-Al au champ de cristallisation primaire de la phase de Laves sont correctement décrites par la présente description. Le dernier changement significatif de cette zone du diagramme de la figure VI-8 concerne le champ de cristallisation primaire de la phase τ_3, qui est voisin de celui de la phase τ_1, alors que Stein et coll. [STE2004] supposent qu'il devrait être séparé par les domaines de la phase de Laves et du composé $ZrAl_3$.

b) Zone riche en zirconium (>33 at.%)

Dans la partie riche en zirconium du diagramme, au-delà de 33 at.% de zirconium, le nombre de modifications proposées est nettement plus important. L'ensemble des réactions quasi-péritectiques faisant intervenir les composés Zr_xAl_y sont reproduites, mais sont décalées vers les plus faibles teneurs en aluminium. Une meilleure description de la limite de solubilité supérieure des différentes structures de la phase de Laves, provoquant de plus importants écarts à la stœchiométrie, pourrait corriger ce phénomène. Pour ce faire, il est nécessaire d'augmenter la stabilité des phases de Laves au détriment des composés du type Zr_xAl_y.

c) Analyse des températures de liquidus

La figure VI-8 présente également la nappe de liquidus calculée pour des isothermes variant par pas de 100 K. Comparativement à la nappe expérimentale, les isothermes sont particulièrement bien placées dans la zone pauvre en zirconium définie précédemment, pour laquelle les températures de liquidus ont été déterminées expérimentalement. Dans la zone plus riche en zirconium, les données présentées ici doivent être considérées comme prédictives et utilisées pour de futures déterminations expérimentales de cette zone. Le comportement des isothermes est cependant en bon accord avec celles proposées par Stein et coll. [STE2004]. Les isothermes délimitant le champ de cristallisation primaire de la phase de Laves sont en très bon accord avec celles déterminées expérimentalement, malgré la séparation des différentes structures cristallographiques de cette dernière.

d) Réactions invariantes

Finalement, les réactions invariantes ont été calculées pour l'ensemble du système ternaire Fe-Al-Zr. Le schéma réactionnel correspondant est présenté sur la figure VI-9. Ce schéma réactionnel proposé dans sa totalité pour la première fois doit encore être confirmé par des mesures expérimentales. Cependant le bon accord dans la zone pauvre en zirconium entre calculs et expériences, ainsi que les descriptions cohérentes des sections isothermes aux températures de 1073, 1173, 1273 et 1423 K, laissent supposer que la description thermodynamique des différentes phases présentée ici est relativement correcte. En conséquence, la description des réactions invariantes doit être proche de la réalité expérimentale.

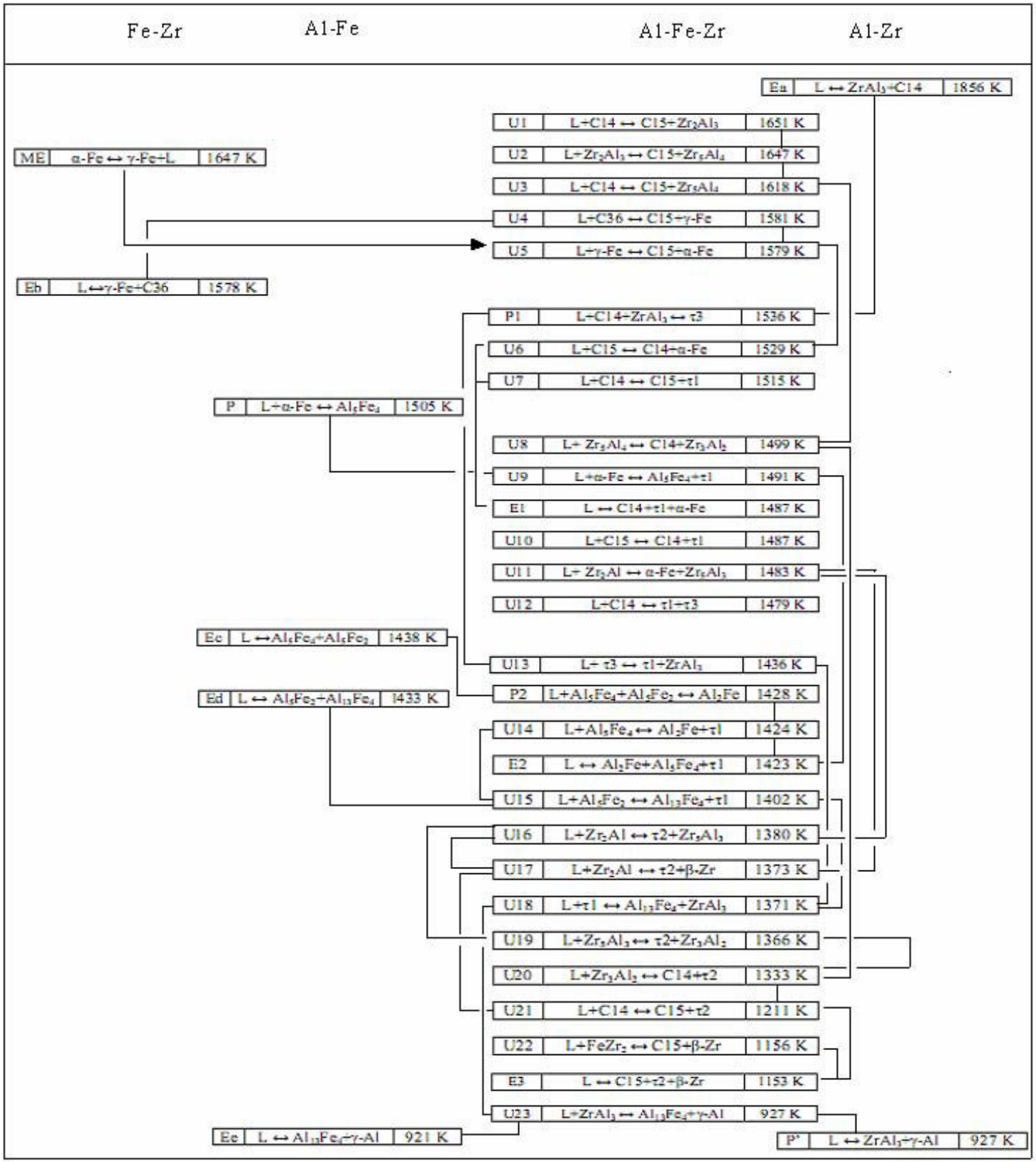


Figure VI - 9 - Schéma représentant la succession de réactions invariantes calculées pour le système ternaire Fe-Al-Zr.

Comparées au schéma proposé par Raghavan [RAG2006] dans la zone pauvre en zirconium, les réactions invariantes sont particulièrement modifiées par l'amélioration de la description des domaines de cristallisation primaire de la phase de Laves. La présente étude permet de

faire la différence entre les différentes structures de la phase de Laves impliquées dans les diverses réactions monovariantes.

Les réactions E1, P1, P2, U9, U12, U13, U15, U18 et U23 de la présente description peuvent être comparées directement avec celles proposées par Raghavan [RAG2006]. L'ensemble des réactions déterminées expérimentalement est présent dans les résultats du présent calcul. La plupart d'entre elles montrent des températures en accord avec celles de nos calculs (E1, P2, U9, U15 et U18), avec moins de 40 K d'écart. Les réactions U12 et U13 présentent de plus gros écarts de température, de l'ordre de 100 K, entre les valeurs calculées et celles proposées par Raghavan [RAG2006]. Cet écart peut être expliqué par le décalage du domaine de cristallisation primaire de la phase τ_3 et de la position des isothermes de liquidus calculées par rapport à celles extrapolées. Une raison expliquant ces différences de comportement est que seules les réactions invariantes confirmées par des mesures expérimentales sont utilisées dans la présente optimisation du système ternaire Fe-Al-Zr. Les réactions correspondant à U12 et U13 étant seulement proposées, les données les concernant n'ont donc pas été considérée dans le présent calcul. La réaction P1 présente la plus forte déviation entre calcul et expérience, avec environ 200 K de différence. Une telle différence est due au fait que la localisation de la réaction a changé entre la prédiction et la description tandis que les isothermes sont décrites de manières similaires.

L'ensemble des réactions calculées n'ayant pu être comparées à des mesures expérimentales, celles-ci doivent être utilisées avec précaution. Cependant, jusqu'à la production de nouvelles données expérimentales, ces résultats peuvent être utilisés en tant qu'outil prédictif pour toute étude réalisée dans ces régions du système.

e) Enthalpies de formation

Alekseeva et Markiv [ALE2005] présentent une comparaison sommaire des mesures des enthalpies de formation standards des composés pseudo-binaires $Zr(Al_xFe_{1-x})_2$par calorimétrie effectuées par Klein et coll. [KLE1994] et du calcul de ces enthalpies par Goncalves et Almeida [GON1996] à l'aide du modèle de Miedema étendu aux alliages multiconstitués. Alekseeva et Markiv [ALE2005] mettent en évidence une certaine dispersion entre les résultats mesurés et calculés.

Les enthalpies de formation standards des composés pseudo-binaires considérés ont été calculées à partir de la présente description thermodynamique. Les résultats correspondants sont comparés à ceux de la littérature dans le tableau VI-2.

Tableau VI - 2 – Enthalpies standards de formation de différents composés pseudo-binaires du type $Zr(Al_xFe_{1-x})_2$ mesurées et calculées.

x	H (en kJ/mol)		
	Mesurée [KLE1994] **(calorimétrie acide)**	***Calculée [GON1996]*** **(Modèle de Miedema étendu)**	***Calculée*** **(Méthode Calphad)**
0	-71	-	-71
0.08333	-74	-101	-86
0.2	-83	-121	-105
0.5	-125	-162	-140
0.7	-232	-178	-153
1	-154	-	-157

L'analyse des résultats du tableau VI-2 montre que les valeurs calculées sont comprises dans l'intervalle des valeurs publiées dans la littérature, excepté pour l'alliage $ZrAl_{1,4}Fe_{0,6}$. La comparaison des résultats de la littérature montre que les résultats calculés par Goncalves et Almeida [GON1996] différent pour les valeurs de x intermédiaires, leur modèle nécessitant d'être encore amélioré pour obtenir une description satisfaisante des données expérimentales.

La comparaison des valeurs mesurées aux résultats issus de la présente description thermodynamique par la méthode Calphad montre que le modèle utilisé décrit de manière satisfaisante le comportement des composés pseudo-binaires, avec des écarts toujours inférieurs à 20 kJ/mol, ce qui correspond à l'incertitude d'une telle mesure, excepté pour le composé $ZrAl_{1,4}Fe_{0,6}$. Concernant ce composé, la valeur mesurée par Klein et coll. [KLE1994] est trop faible pour être réaliste et ne se situe pas dans la continuité des autres mesures. Il semble envisageable que l'expérience ait échoué (échantillon trop gros, non totalement dissous en fin d'expérience ou présence de réactions parasites…). Cette hypothèse semble confirmée par l'écart plus restreint entre les valeurs calculées pour ce composé.

Les valeurs calculées à l'aide de la présente description thermodynamique sont cohérentes entre elles, ainsi qu'avec les données de la littérature. Ces nouvelles valeurs permettent de comprendre les différences obtenues dans les travaux précédents et de proposer une nouvelle description cohérente du composé pseudo-binaire $Zr(Al_xFe_{1-x})_2$.

Conclusion

Cette première section propose une première description thermodynamique du système ternaire Fe-Al-Zr se basant sur les résultats expérimentaux publiés dans la littérature.

Pour ce faire, une nouvelle optimisation partielle de la phase de Laves de structure C15 du système binaire Fe-Zr est proposée. L'influence sur la description du système binaire est minime mais permet une meilleure description du système aux ordres supérieurs.

Sur la base des données expérimentales confirmées de la littérature, un jeu de paramètres thermodynamiques est obtenu après optimisation à l'aide du module Parrot du logiciel ThermoCalc ©. Ce jeu de paramètres prend en compte la description séparée des différentes structures cristallographiques de la phase de Laves et reproduit ses caractéristiques de manière très satisfaisante. Des données expérimentales complémentaires sont nécessaires avant de pouvoir proposer une description thermodynamique plus satisfaisante de ces domaines.

Une comparaison détaillée entre résultats expérimentaux et calculés de l'ensemble des sections isothermes, de la nappe de liquidus et des réactions invariantes est proposée. Il s'avère que la plupart des caractéristiques déterminées expérimentalement du système ternaire Fe-Al-Zr sont reproduites de manière satisfaisante. La comparaison avec les extrapolations basées sur les résultats expérimentaux présente des différences quantitatives plus marquées mais les principales caractéristiques de comportement des phases sont vérifiées qualitativement.

Les nappes de liquidus et le schéma présentant l'ensemble des réactions isothermes pour le système ternaire complet sont présentés et seront un outil utile pour toute étude visant à mieux déterminer le système. La comparaison aux données expérimentales montre que cette étude présente des possibilités d'extrapolation satisfaisantes.

2. Description thermodynamique du système ternaire Fe-Ti-Zr

Pour modéliser le système Fe-Ti-Zr, l'ensemble des données existantes dans la littérature sur les systèmes binaires et le système ternaire ont été prises en compte. Actuellement, ce système est à l'étude car il est intéressant en raison de la précipitation de la phase de Laves, particulièrement recherchée pour le développement de nouveau matériaux pour le stockage de l'hydrogène [ZHO2007].

2.1. Modèles thermodynamiques

A. Liquide et solutions solides

Le liquide et les solutions solides ont été modélisées à l'aide du modèle de solution en substitution. En fonction des caractéristiques de la phase considérée, il est nécessaire de prendre un, deux ou trois sous-réseaux pour obtenir une description correcte de ces phases.

a) Phase Liquide

La description a été obtenue en combinant les trois bases de données binaires ensembles. Aucun paramètre ternaire n'a permis d'améliorer la description des températures de liquidus. La description de cette phase ne nécessite qu'un seul sous-réseau.

b) Solution solide

Les solutions solides de structures cubiques faces centrées et hexagonales compactes sont décrites de la même manière mais avec un deuxième sous-réseau pour prendre en compte les phénomènes de mise en ordre atomiques. Pour ces phases, il n'a également pas été nécessaire d'ajouter de paramètres d'interactions ternaires supplémentaires pour obtenir un comportement simulé satisfaisant.

c) Solution solide ferritique (α-Fe) et composé intermétallique FeTi

Ces deux phases cristallisent avec la même structure cristallographique B2 et ont été décrites par Kumar et coll. [KUM1999]avec les mêmes paramètres thermodynamiques. La description est complexe car elle doit prendre également en compte :

- l'état semi-ordonné (B2) et désordonné (A2) de la ferrite,
- la solubilité du composé intermétallique FeTi de part et d'autre de la composition stœchiométrique dans le système binaire Fe-Ti,
- l'extension de solubilité en zirconium du composé intermétallique FeTi aux hautes températures.

La description thermodynamique de cette phase nécessite la prise en compte de la solubilité de la phase de part et d'autre de la composition stœchiométrique FeTi [MUR1981]. La description de cette solubilité a été prise en compte par Kumar et coll. [KUM1999], à l'aide d'une solution en substitution présentant trois sous-réseaux pour la forme semi-ordonnée B2

de la solution solide cubique centrée. Une telle description fait apparaître une lacune de miscibilité de la phase cubique centrée dans le coin riche en titane (Ti > 50 at.%Ti) du système binaire Fe-Ti. Cette lacune de miscibilité soulève de nombreux problèmes lors de l'extrapolation de la description thermodynamique binaire au système ternaire Fe-Ti-Zr, avec l'apparition d'équilibres métastables lors du calcul des sections isothermes avec le logiciel ThermoCalc.

L'extension de solubilité en zirconium du composé intermétallique FeTi aux hautes températures a été traitée en introduisant des paramètres d'interactions ternaires à chacune des structures décrites dans la base de donnée :

- Concernant la forme désordonnée A2, un seul paramètre d'interaction ternaire L(Fe,Ti,Zr :Va) a été nécessaire pour déstabiliser la structure au centre des sections isothermes. Cette déstabilisation permet d'éviter l'apparition d'un champ de phase de la solution solide ferritique A2 continu entre le composé intermétallique FeTi et la solution solide binaire : β-(Fe,Ti,Zr), qui traverserait le diagramme.
- Concernant la forme ordonnée B2, il a été nécessaire d'ajouter un paramètre d'interaction ternaire L(Fe :Ti,Zr) pour stabiliser la structure cubique centrée semi-ordonnée B2 dans le système ternaire et plus particulièrement le long de l'axe d'iso-concentration à 33% at. de fer. Ce terme présente une dépendance en température optimisée à l'aide des données sur les différentes sections isothermes déterminées expérimentalement.

d) Phase de Laves

La phase de Laves dans le système ternaire Fe-Ti-Zr présente plusieurs polymorphes : C14, C15 et C36. Seules les phases C14 et C15 ont été modélisées de manière à présenter une solubilité des trois éléments. La phase C36 n'ayant pas été observée dans l'étude expérimentale du système aux températures considérées, il a été décidé de la considérer comme une phase binaire stœchiométrique, en accord avec la description de Chevalier et coll. [CHE2003]. Les différentes structures cristallographiques de la phase de Laves sont décrites comme des phases distinctes.

Les sections isothermes expérimentales montrent que les structures C14 et C15 de la phase de Laves sont les phases les plus stables le long de la ligne d'iso-concentration à 33 at.% de fer et présentent de la solubilité de part et d'autre de cette composition pour un large intervalle de températures. Ces deux structures sont modélisées à l'aide d'un modèle à deux sous réseaux présentant une solubilité en tous les éléments sur les deux sous réseaux.

B. Composés stœchiométriques

Le composé C36 est décrit par le modèle des composés binaires stœchiométriques car aucune des expériences réalisées dans le cadre de cette étude ou dans la bibliographie n'a révélé de solubilité en titane dans cette phase.

Les phases $FeZr_2$ et $FeZr_3$ présentent une solubilité le long des axes d'iso-concentrations à teneurs en fer fixées respectivement à 66 et 75 at.%. Ce sont des composés stœchiométriques linéaires.

La description de tels composés nécessite l'emploi d'un unique paramètre ternaire qui dans le cas de ces deux composés est identique car les champs de phases des composés sont parallèles : L(Fe:Ti,Zr). Ce paramètre d'interaction ternaire permet de décrire la substitution des atomes de titane et de zirconium sur le deuxième sous-réseau. Tandis que l'intégralité des atomes de fer sera présente sur le premier sous-réseau. A l'ordre zéro, ce paramètre à une contribution maximale pour stabiliser ou déstabiliser la phase au milieu de la ligne d'iso-concentration correspondante. Les ordres plus élevés ont une contribution identique à celle décrite par la figure IV-1, et permettent de stabiliser la structure lorsqu'elle présente des champs de phases plus complexes.

C. Récapitulatif des paramètres d'interactions additionnels

Le récapitulatif des paramètres additionnels utilisés pour chacune des phases du système ternaire Fe-Ti-Zr est présenté dans le tableau VI-3 par structure cristallographique.

Tableau VI - 3 – Descriptif des phases prises en compte pour la description thermodynamique du système ternaire Fe-Ti-Zr.

Structure	Phase	Occupation des sous-réseaux	Paramètre d'interaction additionnel	Ordre des paramètres additionnels
	Liquide	$(Fe,Ti,Zr)_1$	-	-
CC	α-Fe	$(Fe,Ti,Zr)_1(Va)_3$ $(Fe,Ti,Zr)_{0.5}(Fe,Ti;Zr)_{0.5}(Va)_3$	L(Fe,Ti,Zr) pour A2 L(Fe:Ti,Zr) pour B2	0 0
	β-Ti	$(Fe,Ti,Zr)_1(Va)_3$	-	-
	β-Zr		-	-
HCP	α-Ti	$(Fe,Ti,Zr)_1(Va)_{0,5}$	-	-
	α-Zr		-	-
CFC	γ-Fe	$(Fe,Ti,Zr)_1(Va)_1$	-	-
CC	FeTi	[Cf. α-Fe (B2)]	[Cf. α-Fe (B2)]	-
C14	Fe_2Ti	$(Fe,Ti,Zr)_2(Fe,Ti,Zr)$	L(Fe:Ti,Zr) L(Fe,Zr:Ti)	0 et 1 0
C15	Fe_2Zr	$(Fe,Ti,Zr)_2(Fe,Ti,Zr)$	L(Fe:Ti) L(Fe:Ti,Zr) L(Fe,Ti:Zr) L(Fe,Zr:Ti)	0 1 0 0
C36	Fe_2Zr	$(Fe)_2(Zr)$	-	-
$FeZr_2$	$FeZr_2$	$(Fe)(Zr)_2$	L(Fe:Ti,Zr) L(Fe:Ti)	0 et 1 0
$FeZr_3$	$FeZr_3$	$(Fe)(Zr)_3$	L(Fe:Ti,Zr) L(Fe:Ti)	0 et 1 0

2.2. Procédure d'optimisation

Les paramètres des modèles thermodynamiques du système ternaire Fe-Ti-Zr ont été évalués en utilisant comme données d'entrée, les données expérimentales déterminées dans cette étude, associées aux données de Zhou et coll. [ZHO2007]. L'optimisation des paramètres a été effectuée avec le module Parrot de ThermoCalc©. Les paramètres binaires des différentes phases ont été obtenus en assemblant les bases de données binaires et en vérifiant que les modèles des solutions solides extrémales sont cohérents. Les phases ont été décrites séparément par des paramètres entrés manuellement, dans un premier temps, avant d'être optimisées séparément à l'aide du module Parrot. Finalement tous les paramètres sont ré-optimisés simultanément pour prendre en compte les interactions entre les différentes phases.

Le coin riche en fer a été optimisé en premier en raison du nombre plus important de points expérimentaux disponibles. Le champs de phase de la solution solide ferritique ne s'étendant pas dans le coin riche en fer du système ternaire, aucun paramètre supplémentaire n'a été rajouté.

L'étude de la répartition des champs de phases des différentes structures de phase de Laves dans le système ternaire révèle la présence d'un domaine diphasé « C14+C15 » situé le long de la ligne d'iso-concentration à 33 at.% de fer. L'étendue de ce champ de phase dans le système ternaire a été étudiée avec soin dans le chapitre 5. Il s'avère que la description thermodynamique des interactions entre ces deux structures de la phase de Laves nécessite l'emploi de plusieurs paramètres d'interactions ternaires.

Pour le polymorphe C14, les paramètres d'interactions ternaires utilisés sont les suivants :

- L(Fe:Zr,Ti) à l'ordre 0 et 1 sont les paramètres d'interactions ternaires contrôlant l'étendue du champ de phase le long de l'axe d'iso-concentration en fer par rapport à celui du polymorphe C15. Le paramètre d'ordre 1 permet de stabiliser la phase du côté du système binaire Fe-Ti, tout en la déstabilisant du côté du système binaire Fe-Zr.
- L(Fe,Zr:Ti) à l'ordre 0 est le paramètre d'interaction ternaire contrôlant l'écart à la stœchiométrie de ce polymorphe en direction du coin riche en titane dans le système ternaire. Il correspond plus particulièrement à une stabilisation maximale du polymorphe au milieu de l'axe d'iso-concentration à 66 at.% de titane.

Pour le polymorphe C15, les paramètres d'interactions ternaires utilisés sont :

- L(Fe:Ti,Zr) à l'ordre 0 et 1 ont le même effet que pour le polymorphe C14. Ici, le paramètre d'ordre 0 est nul tandis que le paramètre d'ordre 1 tend à stabiliser la structure du côté du système Fe-Ti et à la déstabiliser pour le côté du système binaire Fe-Zr.
- L(Fe,Zr :Ti) à l'ordre 0 est utilisé pour décrire l'écart à la stœchiométrie le long de l'axe d'iso-concentration à 66 at.% de titane comme dans le cadre du polymorphe C14.
- L(Fe,Ti :Zr) à l'ordre 0 est utilisé pour décrire l'écart à la stœchiométrie le long de l'axe d'iso-concentration à 66 at.% de zirconium et ainsi obtenir une description du système cohérente avec les données expérimentales.

Le paramètre décrivant la contribution du composé binaire hypothétique Fe_2Zr pour la structure C14 est pris identique à celui utilisé dans la description du système ternaire Fe-Al-

Zr, décrit dans la section précédente, pour des raisons de compatibilité des bases de données lors de la description du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Le paramètre décrivant la contribution du composé binaire hypothétique Fe_2Ti pour la structure C15 a été fixé à l'expression décrivant le composé stable C15-Fe_2Zr, auquel une énergie de 1000 Joules/moles a été ajoutée pour déstabiliser la structure. L'optimisation de ces deux phases a été réalisée simultanément pour conserver les interactions entre les phases lors des variations de la température.

Une fois les phases de Laves correctement modélisées, le comportement du liquide a été abordé. Ce dernier présentant un comportement en bon accord avec les liquidus déterminés expérimentalement, il a été décidé de ne pas introduire de paramètres ternaires supplémentaires.

La partie restante du système ternaire, correspondant aux teneurs en fer inférieures à 66 at.%, a été modélisée de manière plus approximative. En raison du faible nombre de données expérimentales disponibles, les paramètres décrivant les différentes phases ont été beaucoup moins contraints. Cependant la description présentée montre un bon accord avec les points expérimentaux. Les phases $FeZr_2$ et $FeZr_3$, à teneur fixée en fer, ont été décrites comme des composés linéaires. Les paramètres décrivant les composés binaires instables $FeTi_2$ et $FeTi_3$ ont été fixés manuellement de manière que les composés correspondants soient instables sur l'ensemble du diagramme de phase binaire Fe-Ti.

La principale difficulté rencontrée lors de l'optimisation a été la prise en compte de la lacune de miscibilité décrivant les équilibres entre le composé FeTi et la solution solide contenant majoritairement du titane, décrite comme une seule phase. Cette description permet d'obtenir une solubilité pour le composé FeTi. Cependant, la combinaison de la base binaire Fe-Ti à la base binaire Ti-Zr, qui présente une solubilité totale de la solution solide en zirconium et en titane provoque une trop forte stabilisation de la phase cubique centrée au centre du diagramme, qui relie alors de manière continue le composé FeTi à la solution solide β-(Ti,Zr). De plus, la nature de la surface de Gibbs de cette phase dans le système ternaire Fe-Ti-Zr est telle qu'elle engendre l'apparition d'équilibres métastables lors des calculs de sections isothermes avec ThermoCalc ©. La figure VI-10 présente l'allure de la courbe d'énergie de Gibbs théorique de la solution solide cubique centrée responsable d'un tel comportement le long de l'axe binaire Fe-Ti.

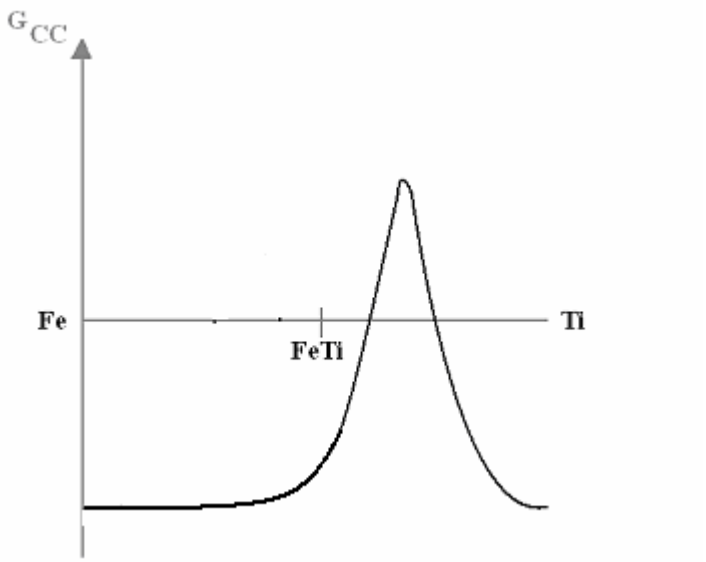


Figure VI - 10 - Schéma présentant l'évolution de la courbe d'énergie de Gibbs de la solution solide cubique centrée le long de l'axe binaire Fe-Ti présentant la lacune de miscibilité dans le coin riche en titane.

De plus, la phase cubique centrée est décrite par deux jeux de paramètres pour prendre en compte les deux niveaux d'ordre de la phase : A2 ou B2. Ces deux jeux de paramètres n'étant pas indépendants, il a été nécessaire d'effectuer une première campagne d'étude de l'influence des différents paramètres envisageables sur la morphologie du champ de phase de la solution solide pour déterminer la combinaison incluant le minimum de paramètres et décrire correctement la phase. Parmi l'ensemble des paramètres testés, seuls les suivants ont été retenus pour les raisons présentées ci-dessous.

Pour la forme désordonnée A2, un paramètre d'interaction ternaire L(Fe,Ti,Zr) à l'ordre zéro a été nécessaire pour déstabiliser la solution solide au milieu du diagramme. Cette déstabilisation permet d'éviter l'apparition d'équilibres métastables indésirables, en compétition avec les équilibres impliquant les composés linéaires $FeZr_2$ et $FeZr_3$. Concernant la forme ordonnée B2 de la solution solide, il a été nécessaire d'ajouter un paramètre d'interaction ternaire L(Fe :Ti,Zr) à l'ordre zéro pour éviter une trop forte stabilisation de la phase liquide apparaissant à 1273 K.

Plusieurs tentatives de description de solubilité du composé FeTi à 1073 K ont été effectuées pour traduire la légère extension du champ de phase dans le système ternaire mesurée expérimentalement. Cependant, toute tentative pour décrire ce comportement a invariablement provoqué une trop importante stabilisation de la phase cubique centrée, menant à l'apparition d'un domaine d'existence continu entre FeTi et la solution solide (Ti,Zr) ou l'apparition d'équilibre métastable.

Les paramètres thermodynamiques déterminés lors de cette optimisation sont présentés dans l'annexe 2.

2.3. Résultats et discussion

A. Comparaison aux sections isothermes expérimentales

La figure VI-11 présente la section isotherme calculée à 1073 K et comparée aux points expérimentaux. La proposition de section isotherme expérimentale, présentée au chapitre 4, est reproduite de manière satisfaisante par les calculs. Les conodes mesurées expérimentalement ont été ajoutées aux sections isothermes calculées pour faciliter la comparaison.

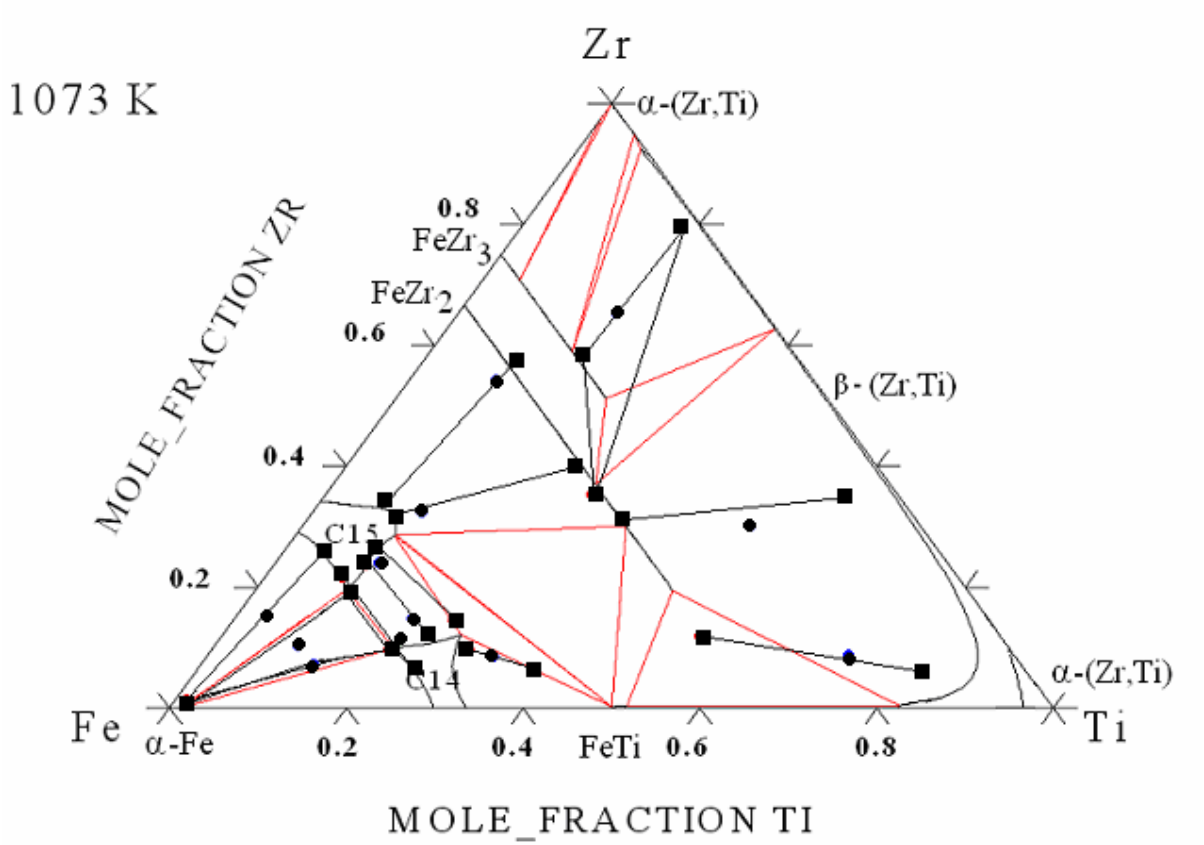


Figure VI - 11 -section isotherme à 1073 K calculée présentant les conodes mesurées expérimentalement. Les carrés représentent les limites de solubilité des phases et les ronds représentent les compositions mesurées des alliages.

L'étude de la figure VI-11 révèle une concordance satisfaisante entre les résultats de la description thermodynamique et les points déterminés expérimentalement dans le coin riche en fer du diagramme. La description présentée dans cette étude reproduit fidèlement les différentes morphologies des champs de phase des différentes structures de la phase de Laves. Les limites de solubilité obtenues sont décrites à +/- 1,5 at.%. Le champ de phase de la solution solide ferritique présente bien la faible limite de solubilité en zirconium observée expérimentalement.

Dans la zone située en dessous de 66 at.% de fer, les écarts aux mesures sont un peu plus conséquents en raison du faible nombre de points expérimentaux disponibles. La description est cependant très satisfaisante en ce qui concerne les composés linéaires ternaires. En effet, les principales différences sont dues à une description plus approximative de la solution

solide cubique centrée dans ce domaine d'étude. De nombreux compromis ont été nécessaires pour arriver à une description permettant de décrire l'ensemble des caractéristiques des champs de phases de cette solution solide (solution solide β-(Ti,Zr) et le composé FeTi).

La figure VI-12 présente les résultats de la description pour la section isotherme à 1173 K comparée aux conodes expérimentales déterminées par Zhou et coll. [ZHO2007].

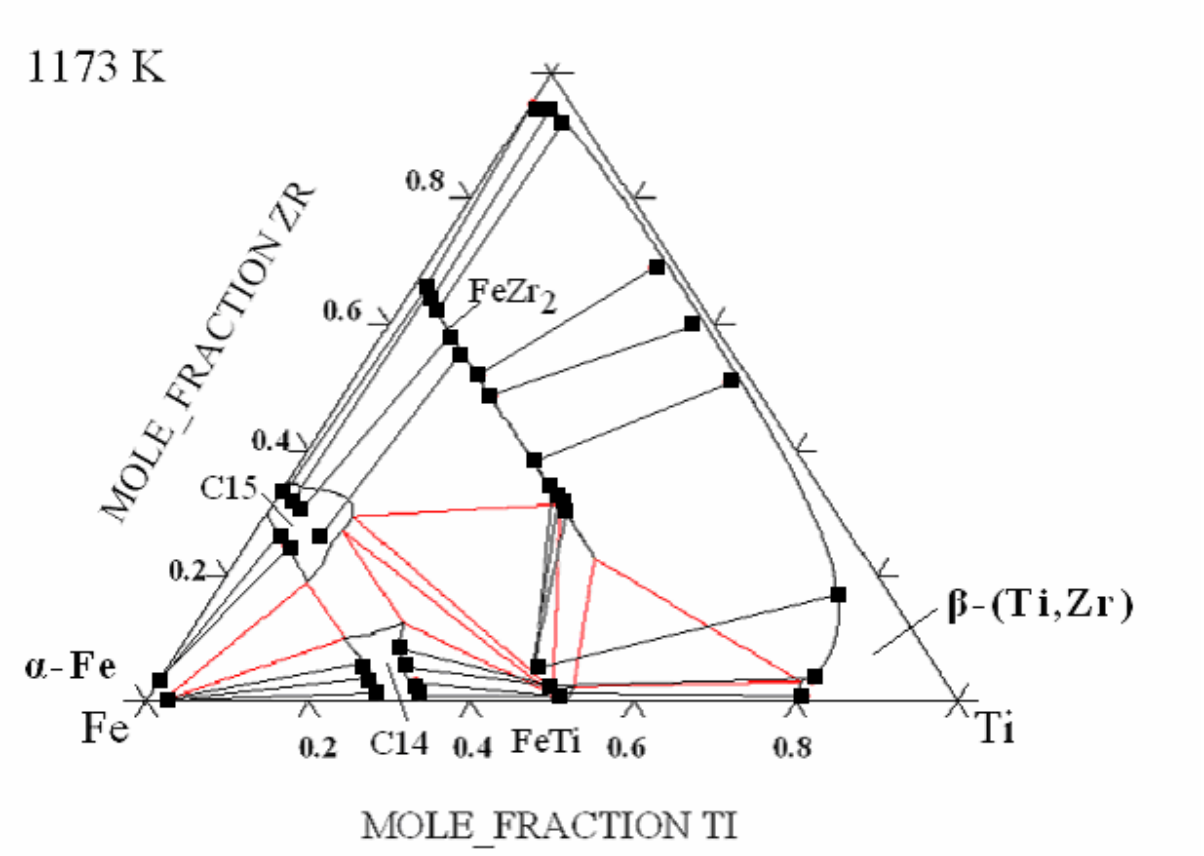


Figure VI - 12 -section isotherme à 1173 K calculée présentant les conodes mesurées expérimentalement par Zhou et coll. [ZHO2007]. Les carrés représentent les limites de solubilité des phases déterminées expérimentalement.

L'étude de la figure VI-12 révèle la présence de différences entre les points déterminés expérimentalement par Zhou et coll. [ZHO2007] et la figure calculée. Le domaine présentant les plus importantes différences topographiques de champs de phases concerne le coin riche en fer de la section isotherme. Zhou et coll. [ZHO2007] présentent une section expérimentale qui peut être discutée du point de vue de la validité de leurs résultats au vu des nouvelles connaissances des systèmes binaires impliqués et du système ternaire :

- la solution solide ferritique dans le binaire Fe-Zr a été caractérisée par Stein et coll. [STE2002] qui montrent que la solubilité en zirconium de cette phase est pratiquement nulle dans le domaine de températures de la présente étude, typiquement cette valeur est inférieure à 0,2 at.% de zirconium. Or, Zhou et coll [ZHO2007] présentent des alliages ternaires ayant une limite de solubilité plus élevée ce qui est en désaccord avec les résultats de Stein et coll. [STE2002], ainsi qu'avec nos résultats expérimentaux.

- Le champ de phase de la structure C15 de la phase de Laves est décrit de manière sommaire par des composés présentant une teneur en fer comprise entre 34 et 36 at.%.

Au vu des différence observées avec les mesures publiées par Zhou et coll. [ZHO2007], il a été décidé de se contenter de nos mesures expérimentales extrapolées à 1173 K lors de l'optimisation des paramètres thermodynamiques du système ternaire Fe-Ti-Zr. Le présent modèle reproduit l'ensemble des équilibres bi- et triphasés proposés par Zhou et coll. [ZHO2007] dans des domaines de compositions légèrement décalés. La solution solide cubique centrée située le long de l'axe binaire Ti-Zr est bien décrite. Le champ de phase calculé représentant le domaine de stabilité du composé FeTi est moins étendu que celui déterminé expérimentalement en raison des problèmes cités lors de la procédure d'optimisation du système. Cependant, une faible solubilité est visible, conformément aux mesures de Zhou et coll. [ZHO2007]. Le champ de phase du composé intermétallique $FeZr_2$ présente une plus forte substitution en titane sur les sites des atomes de zirconium de la structure pour rester cohérent avec la section isotherme à 1073 K.

La figure VI-13 présente les résultats de la description pour la section isotherme à 1173 K comparée aux conodes expérimentales.

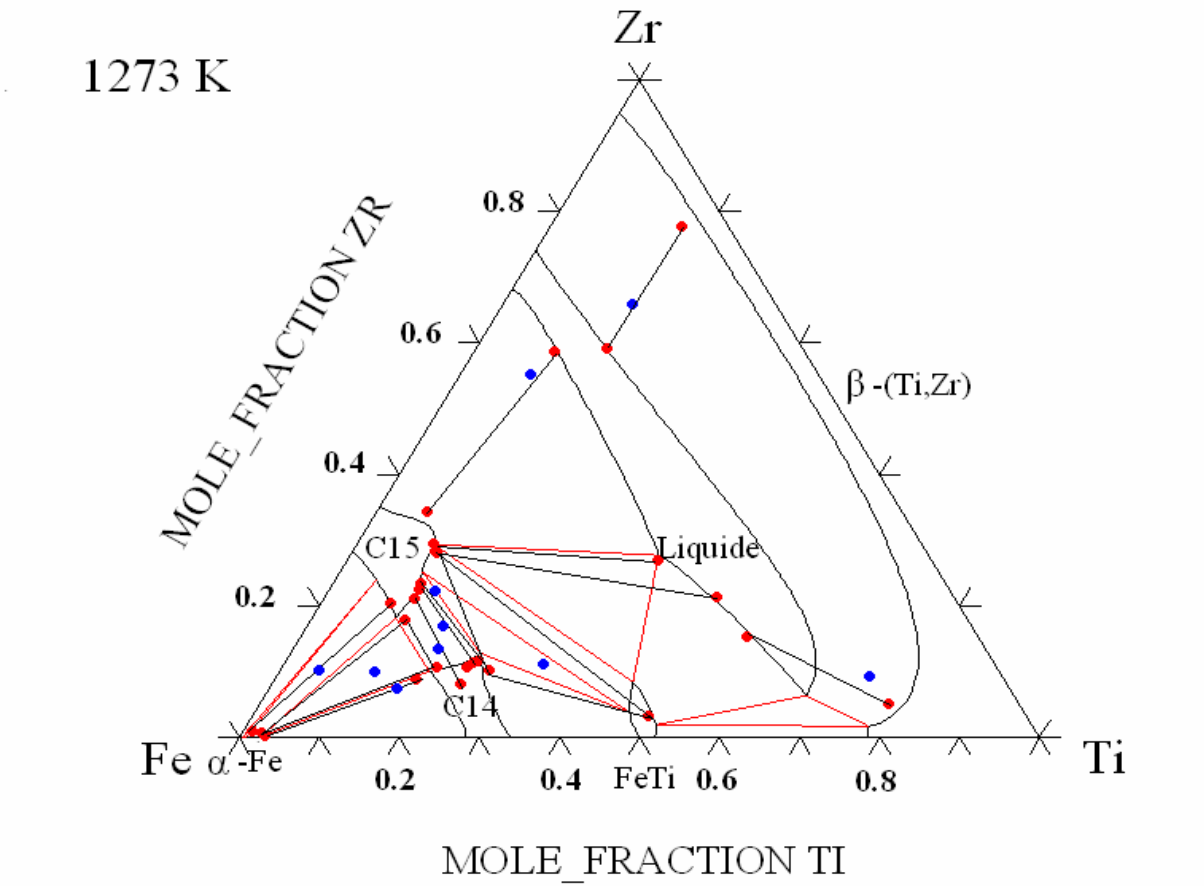


Figure VI - 13 -section isotherme à 1273 K calculée présentant les conodes mesurées expérimentalement. Les points rouges représentent les limites de solubilité des phases et les points bleus représentent les compositions mesurées.

L'analyse de la figure VI-13 montre une concordance satisfaisante entre les résultats expérimentaux et les résultats de la description thermodynamique. L'ensemble des phases est

correctement décrit du point de vue des limites de solubilité. Le coin riche en fer est particulièrement bien décrit du point de vue de l'extension des champs de phases de la solution solide ferritique et des polymorphes de la phase de Laves. Dans le reste de la section, les équilibres de phases diphasés sont correctement décrits. Seuls les domaines triphasés « C14 + C15 + FeTi » et « FeTi + Liquide + β-(Fe,Ti,Zr) » présentent des comportements en léger désaccord avec nos mesures expérimentales. Cependant, comme aucune information n'est disponible sur le positionnement de ces domaines, il semble raisonnable de supposer que les résultats du calcul peuvent faire office d'outils prédictifs pour de futures déterminations expérimentales plus approfondies.

A 1273 K, la phase FeTi présente une solubilité en zirconium étendue dans le prolongement des résultats expérimentaux de Zhou et coll. [ZHO2007] obtenus pour leur section à 1173 K. Sur la figure VI-13, l'extrémité du champ de phase du liquide semble légèrement surestimée, mais ceci est une conséquence de la probable sur-estimation du paramètre d'interaction binaire décrivant la phase $FeZr_2$. En effet, cette phase a complètement disparu à 1273 K comme le montre les résultats d'analyse thermique différentielle et est remplacée par le liquide sur l'ensemble de son domaine d'existence. Le champ de phase du liquide se propage parallèlement à l'axe binaire Ti-Zr en raison de l'existence d'une vallée eutectique.

Le champ de phase de la solution solide β-(Fe,**Ti,Zr**) est toujours calculé un peu plus en retrait que le résultat de la détermination expérimentale. Ce comportement est dû à l'effet de déstabilisation de la solution solide cubique centrée pour éviter tout problème d'équilibre de phase continu entre FeTi et la solution solide β-(Fe,**Ti,Zr**).

B. Comparaison à la nappe de liquidus expérimentale et proposition d'un tableau de réactions invariantes

La nappe de liquidus dans le système ternaire a été calculée. La figure VI-14 présente les résultats de ce calcul et les compare aux points déterminés expérimentalement. Le calcul a été effectué à l'aide du module « Ternary » du logiciel ThermoCalc ©. Cependant, la nappe de liquidus calculée par ce module ne présente pas les isothermes à 1473 et 1673 K, ces dernières ont donc été rajoutées manuellement à partir du calcul des sections isothermes correspondantes. L'origine de ce problème n'a pu être identifiée et il semblerait que la procédure de calcul automatisée dans le module « Ternary » soit en cause.

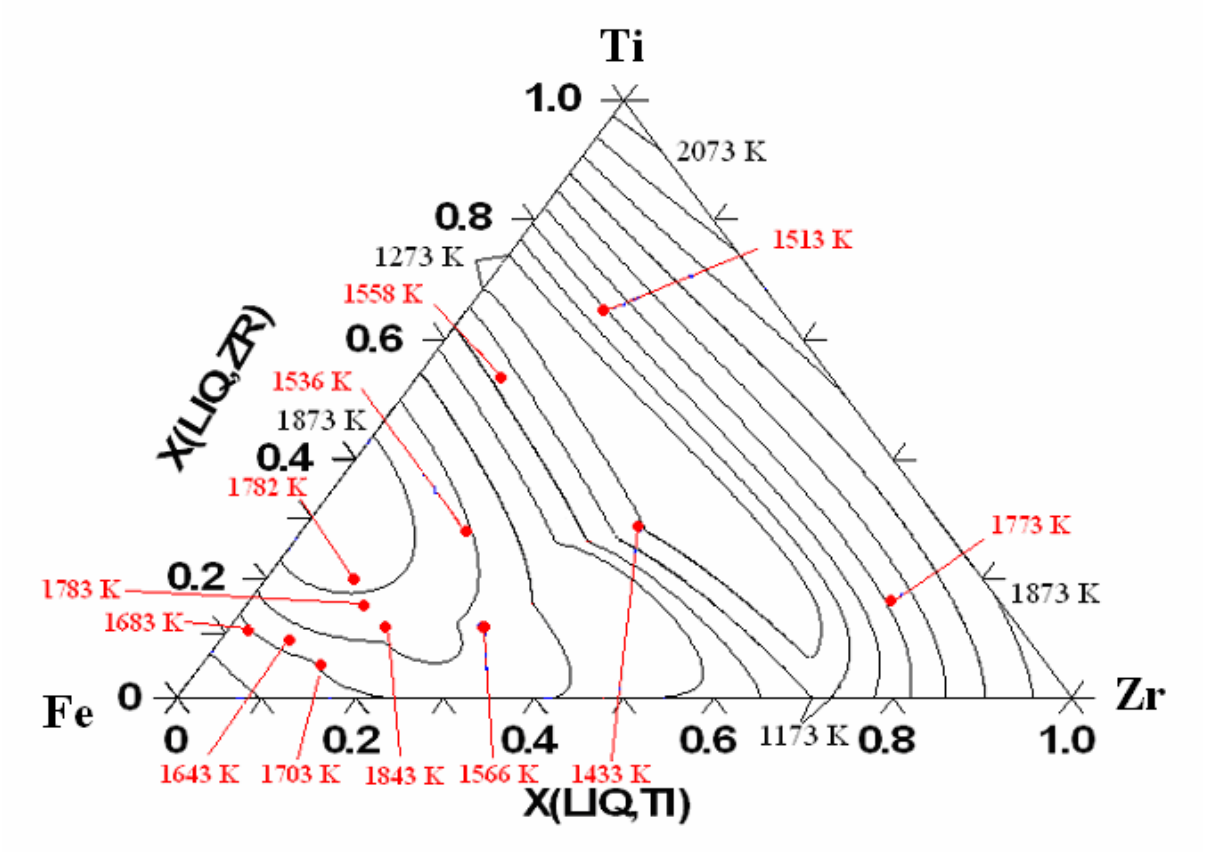


Figure VI - 14 - Nappe de liquidus calculée comparée aux températures de Liquidus mesurées expérimentalement. Les points rouges représentent les températures mesurées. Les températures en noir correspondent aux températures extrémales des isothermes calculées.

L'analyse de la figure VI-14 montre une concordance satisfaisante entre les résultats expérimentaux et les résultats du calcul. La concordance est particulièrement satisfaisante dans le coin riche en fer de la section où les températures mesurées et calculées ne sont séparées que d'environ 50 K. Dans le reste de la section, qui a été moins bien décrite expérimentalement, les écarts de températures entre expériences et calculs tendent plutôt vers 150 K. Une meilleure détermination expérimentale de cette zone restante du diagramme permettrait d'améliorer facilement la description proposée lors de cette étude.

La figure VI-15 présente une superposition de la nappe de liquidus, des lignes monovariantes, ainsi que des réactions invariantes et des domaines de cristallisation primaire. Les flèches en rouge donnent le sens de variation des lignes monovariantes.

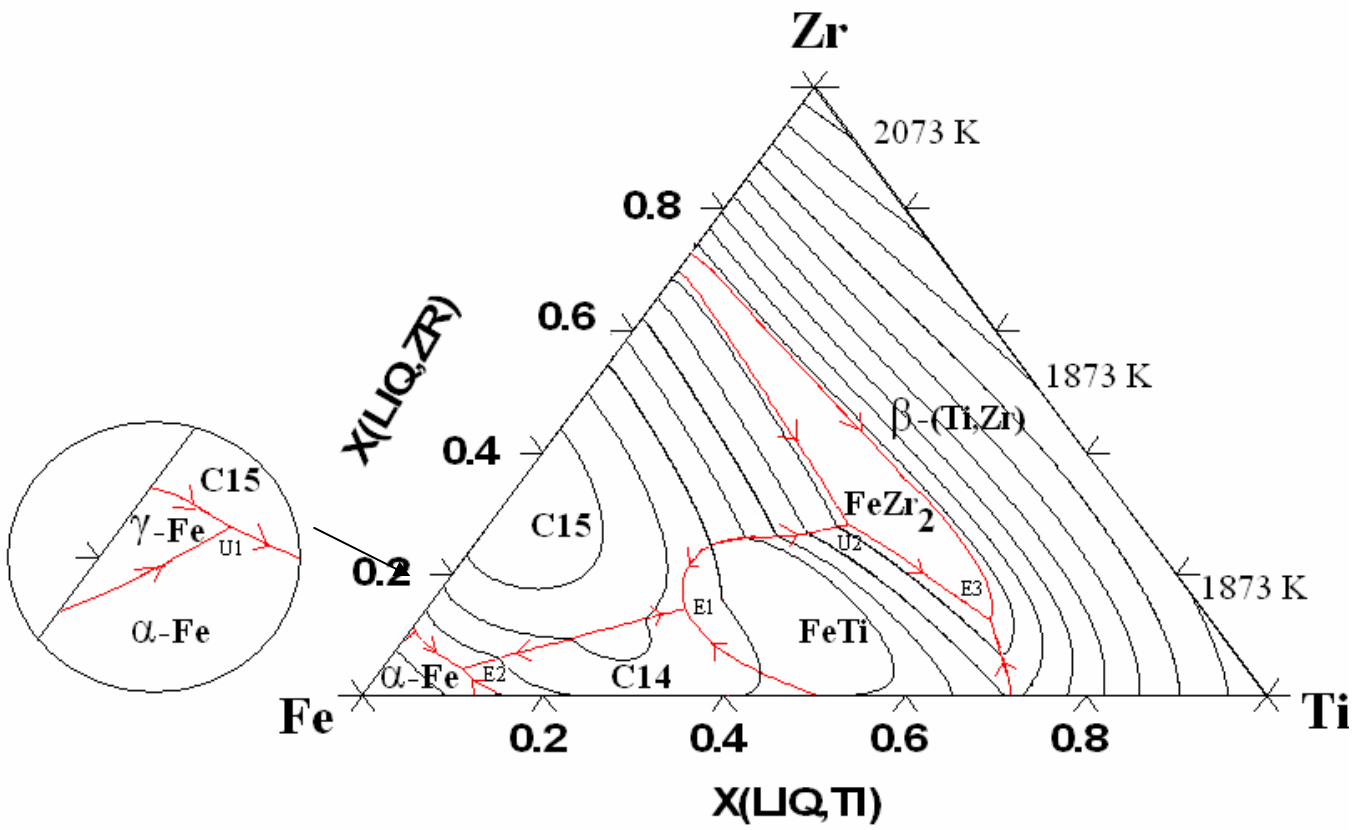


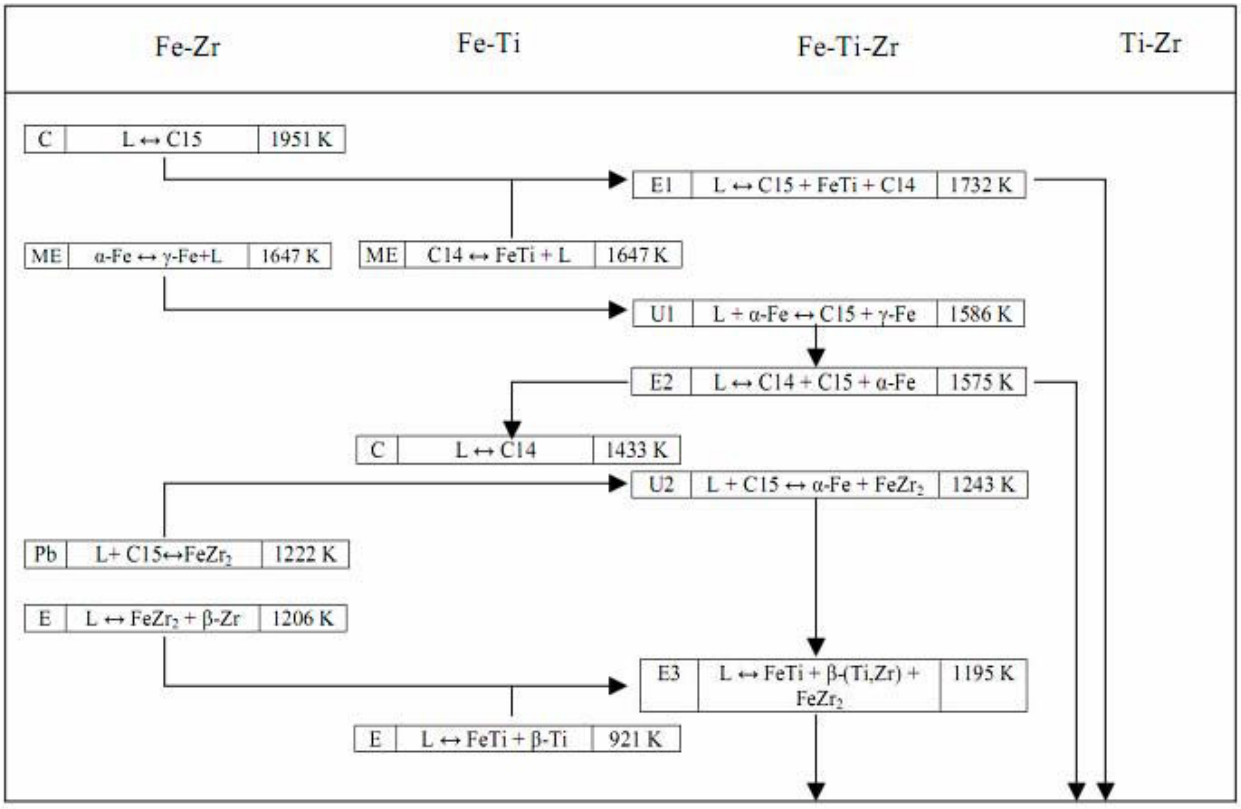
Figure VI - 15 - Nappe de liquidus présentant les lignes monovariantes, les réactions invariantes et les domaines de cristallisation primaire calculés pour le système ternaire Fe-Ti-Zr. Les flèches rouges indiquent le sens des températures décroissantes.

Le calcul des lignes monovariantes est en bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, plusieurs caractéristiques supposées lors de l'étude expérimentale sont représentées :

- Il y a bien une vallée eutectique qui traverse la section située le long de l'isotherme à 1573 K. Les résultats expérimentaux et calculés sont en accord sur ce point.
- La vallée eutectique se propageant parallèlement à l'axe binaire Ti-Zr, pour des teneurs en fer comprises entre 20 et 30 at.%, est correctement décrite par la présente description. La vallée se propage parallèlement à l'isotherme à 1273 K et laisse place au champ de cristallisation primaire de la phase $FeZr_2$. De nouveau, les suppositions expérimentales et les résultats de la description thermodynamiques sont cohérents.

En raison d'une concordance satisfaisante entre les résultats de la description expérimentale et de la description thermodynamique, il est possible de proposer un tableau des réactions invariantes dans le système ternaire Fe-Ti-Zr. Ces résultats doivent cependant être confirmés expérimentalement mais peuvent être utilisés de manière prédictive avec une certaine confiance. Le tableau VI-3 présente les réactions invariantes calculées. Il est intéressant de noter que la structure C36 de la phase de Laves n'apparaît pas dans le tableau des réactions invariantes.

Tableau VI - 4 - Séquence de réactions invariantes durant la solidification des alliages ternaires Fe-Ti-Zr.



Conclusion

La description de ce système à été réalisée à l'aide du logiciel ThermoCalc©. Les résultats de la description montrent un bon accord avec les sections isothermes déterminées expérimentalement dans cette étude. En particulier dans le coin riche en fer qui présente le plus de points expérimentaux. Les résultats obtenus pour le reste du diagramme nécessitent un plus grand nombre de points expérimentaux pour améliorer la description thermodynamique proposée. La comparaison aux résultats de Zhou et coll. [ZHO2007] est satisfaisante mais présente de plus grandes différences de positionnement des champs de phases en raison de mesures expérimentales moins précises des limites de solubilité du polymorphe C15 de la phase de Laves. Des mesures supplémentaires doivent être effectuées pour confirmer nos résultats.

La nappe de liquidus a été calculée, ainsi que les lignes monovariantes et les réactions invariantes du système ternaire Fe-Ti-Zr. Les écarts entre températures de liquidus mesurées et calculées sont satisfaisants dans le coin riche en fer et présentent un écart plus marqué pour le reste du diagramme, comme c'était le cas pour les sections isothermes.

Le positionnement des lignes monovariantes est en bon accord avec les suppositions effectuées à l'issue de l'étude expérimentale. Les réactions invariantes doivent être confirmées par des mesures expérimentales mais sont cohérentes avec les observations d'analyse thermique différentielle.

La description de la solution solide cubique centrée, présente dans trois champs de phases distincts sur le diagramme de phase du système ternaire, est susceptible d'être améliorée par

de futures études. La séparation de ces trois champs de phases par des lacunes de miscibilité pose de nombreux problèmes de description par la méthode CALPHAD. La solution solide ferritique est décrite correctement, tandis que le composé FeTi et la solution solide β-(Ti,Zr), qui apparaissent comme étant la même phase dans la base de donnée, présentent des solubilités restreintes dans le système ternaire en comparaison des résultats expérimentaux. Tous nos efforts pour améliorer la description de ces deux champs de phases ont résulté en l'apparition d'un domaine continu entre eux, incohérent avec les résultats expérimentaux. Les efforts de futurs travaux devraient se focaliser sur cette description.

3. Description du coin riche en fer du système ternaire Fe-Al-Ti

L'objectif de ce travail est d'étudier la solidification des alliages riches en fer des systèmes ternaires et quaternaires et de comparer les résultats expérimentaux à des prédictions basées sur des banques de données thermodynamiques du type ThermoCalc©. Les systèmes ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Ti-Zr ont déjà été modélisés. Pour décrire le coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr, il est nécessaire de décrire au minimum le coin riche en fer du système ternaire Fe-Al-Ti au préalable.

Aucune description du système ternaire n'a été proposée avant le présent travail. Dans le cadre de cette étude, une attention particulière a été apportée au coin riche en fer du système, faisant intervenir les équilibres entre la phase de Laves Fe_2Ti de structure hexagonale C14 et la solution solide ferritique α-(Fe,Al,Ti). La base de données ternaires a été obtenue en combinant les paramètres des différentes bases de données binaires.

3.1. Modèles thermodynamiques

A. Liquide et solutions solides

Comme dans les chapitres précédents, les éléments purs sont définis dans les conditions standards de température et de pression par leur forme la plus stable.

Les solutions solides du système ternaire sont décrites selon le modèle des sous-réseaux. Le liquide a été modélisé en utilisant le modèle des solutions de substitution présentant un seul sous-réseau. Aucun paramètre d'interaction ternaire n'a été ajouté.

Concernant les solutions solides, i.e. α-Fe, α-Ti, β-Ti, γ-Al et γ-Fe, le modèle thermodynamique utilisé considère deux sous-réseaux distincts, excepté pour la forme semi-ordonnées B2 de la solution solide ferritique α-Fe, qui présente un modèle à trois sous-réseaux comme décrit dans le chapitre 4. Les mêmes notations que pour le système Fe-Al-Zr et Fe-Ti-Zr sont utilisées pour nommer les différentes structures de solutions solides dans la base de données Fe-Al-Ti.

L'analyse des différentes sections isothermes disponibles dans la littérature montre qu'il n'existe qu'un seul polymorphe stable de la phase de Laves dans le système ternaire Fe-Al-Ti : la phase de Laves hexagonale de structure C14. Cette phase est décrite par un modèle présentant deux sous-réseaux. Le fer et l'aluminium sont les éléments majoritaires sur le premier sous réseau, tandis que le titane est majoritaire sur le deuxième sous-réseau.

B. Composés stœchiométriques

Etant donné que les différentes sections isothermes expérimentales ne présentent aucune extension de la solubilité de l'ensembles des composés stœchiométriques binaires dans le triangle de Gibbs ternaire, aucun nouveau paramètre n'est introduit.

C. Récapitulatif des paramètres d'interactions additionnels

Le récapitulatif des paramètres additionnels utilisés pour chacune des phases du système ternaire Fe-Al-Ti est présenté dans le tableau VI-5 par structure cristallographique.

Tableau VI - 5 – Descriptif des phases prises en compte pour la description thermodynamique du système ternaire Fe-Al-Ti.

Structure	Phase	Occupation des sous-réseaux	Paramètres d'interactions additionnels	Ordre des paramètres additionnels
	Liquide	$(Al,Fe,Ti)_1$	L(Al,Fe,Ti)	0
CC	α-Fe (A2) α-Fe (B2)	$(Fe,Ti,Al)_1(Va)_3$ $(Fe,Ti,Al)_{0.5}(Fe,Ti,Al)_{0.5}(Va)_3$	L(Al,Fe,Ti :Va) L(Al,Ti :Fe)	0 0
	β-Ti	$(Fe,Ti,Al)_1(Va)_3$	-	-
HCP	α-Ti	$(Fe,Ti,Al)_1(Va)_{0,5}$	-	-
CFC	γ-Fe γ-Al	$(Fe,Ti,Al)_1(Va)_1$	L(Al,Fe,Ti :Va)	0
CC	FeTi	[Cf. α-Fe (B2)]	[Cf. α-Fe (B2)]	-
C14	Fe_2Ti	$(Fe,Ti,Al)_2(Fe,Ti,Al)$	L(Fe,Al:Ti) L(Fe:Ti,Al)	0 et 1 4
$FeAl_2$	$FeAl_2$	$(Fe)_1(Al)_2$	-	-
Fe_2Al_5	Fe_2Al_5	$(Fe)_2(Al)_5$	-	-
Fe_3Al	Fe_3Al	$(Fe)_3(Al)_1$	-	-
$FeAl_3$	$FeAl_3$	$(Fe)_1(Al)_3$	-	-
α_2-Ti_3Al	Ti_3Al	$(Ti)_3(Al)_1$	-	-
γ-TiAl	TiAl	$(Ti)_1(Al)_1$	-	-
Ti_3Al_5	Ti_3Al_5	$(Ti)_3(Al)_5$	-	-
$TiAl_2$	$TiAl_2$	$(Ti)_1(Al)_2$	-	-
$TiAl_3$	$TiAl_3$	$(Ti)_1(Al)_3$	-	-

3.2. Procédure d'optimisation

La première étape de la procédure d'optimisation a consisté à déterminer le jeu de paramètres permettant une description grossière de l'allure des différents champs de phases considérés en accord avec les sections isothermes et la nappe de liquidus déterminées expérimentalement.

La solution solide ferritique α-(Fe,Al,Ti) a nécessité l'addition d'un paramètre d'interaction ternaire L(Fe,Al,Ti) à l'ordre zéro pour la forme désordonnée de la solution solide. Ce paramètre permet de rendre compte de la stabilisation de la phase avec la température et d'obtenir un champ de solidification primaire en bon accord avec celui déterminé expérimentalement. Un second paramètre d'interaction ternaire a été ajouté dans la description de la forme semi-ordonnée de la solution solide ferritique : L(Al,Ti :Fe) à l'ordre zéro. Ce paramètre a été ajouté de manière à inclure le comportement de la forme ordonnée $L2_1$ dans la description de la solution solide semi-ordonnée B2.

La description de la phase de Laves ternaire $(Fe,Al)_2Ti$ de structure hexagonale C14 a nécessité l'introduction de deux nouveaux paramètres d'interactions ternaires L(Fe,Al:Ti) à l'ordre zéro et à l'ordre un. Ces paramètres permettent d'augmenter l'extension du champ de phase le long d'un axe d'iso-concentration à 33 at.% de titane en modifiant l'allure de la surface d'énergie de Gibbs, comme illustré sur la figure VI-16. Un paramètre d'interaction ternaire L(Fe:Al,Ti) à l'ordre quatre a été nécessaire pour obtenir un champ de phase de Laves présentant une limite inférieure de solubilité en titane à peu près constante lorsque la teneur en aluminium varie. Aucune meilleure description de l'évolution du champ de phase de Laves n'a pu être obtenue lors de la présente optimisation. Il semblerait que la description de la phase de Laves binaire Fe_2Ti, utilisée dans ce travail, empêche toute stabilisation du champ de phase de Laves en direction des plus faibles concentrations en titane. La description thermodynamique de cette phase dans le système binaire nécessite d'être revue pour prendre en compte son extension dans le système ternaire Fe-Al-Ti.

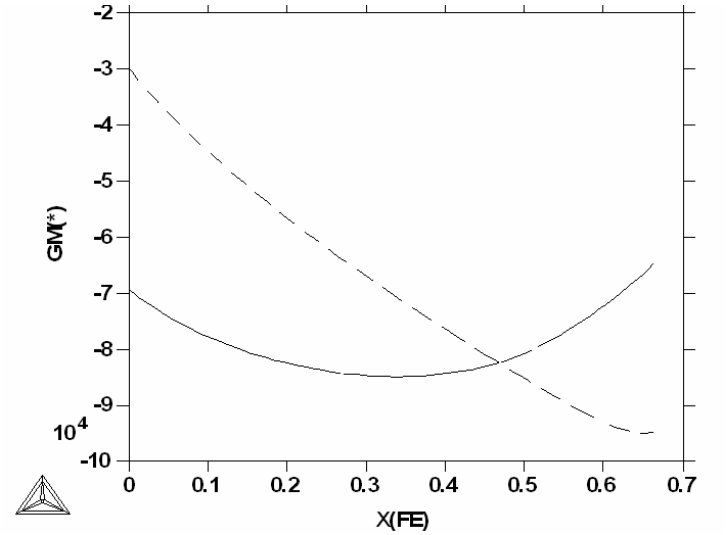


Figure VI - 16 - Evolution de la courbe d'énergie de Gibbs en fonction de la teneur en fer dans la phase de Laves du système ternaire Fe-Al-Ti avant (en pointillés) et après (en trait plein) ajout des paramètres d'interactions ternaires.

Plusieurs tentatives de description par minimisation des moindres carrés à l'aide du module Parrot ont été réalisées. Cependant, aucune d'entre elles n'aboutissaient à une description exploitable de la base de données. Les paramètres des modèles des phases α-(Fe,Al,Ti) et C14-Fe_2Ti pour le système ternaire Fe-Al-Ti ont donc été évalués par une méthode manuelle, en accord avec les informations expérimentales de la littérature.

3.3. Résultats et discussion

La figure VI-17 présente le résultat de la description pour le coin riche en fer des quatre sections isothermes déterminées expérimentalement.

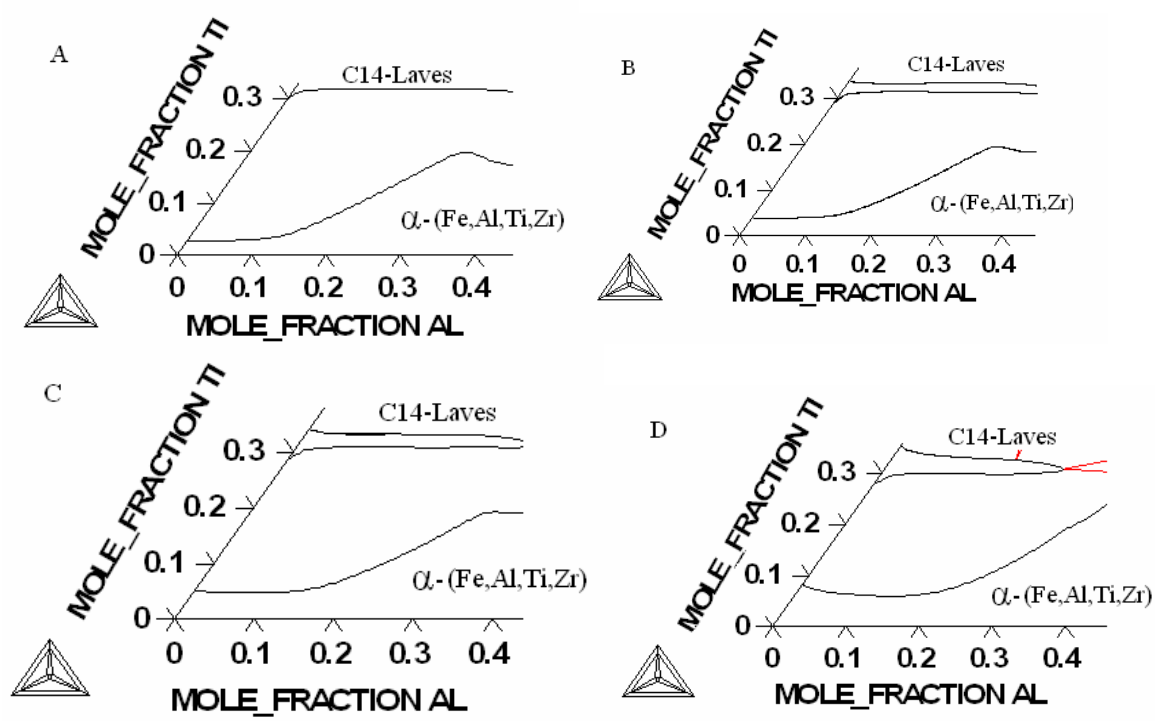


Figure VI - 17 - Sections isothermes calculées à 1073 K (A), 1173 K (B), 1273 K (C) et 1473 K (D) du coin riche en fer du système ternaire Fe-Al-Ti.

L'analyse de la figure VI-17 montre que le comportement global de la solution solide ferritique a été décrit de manière satisfaisante. Les différents champs de phases présentent une stabilisation de la phase avec la température. Le comportement de la phase de Laves est reproduit de manière approximative.

La figure VI-18 présente le résultat de la description de la nappe de liquidus du coin riche en fer du système ternaire Fe-Al-Ti. Les isothermes, ainsi que les champs de cristallisation primaire sont décrits de manière satisfaisante. Le positionnement de la vallée eutectique est satisfaisant mais pourrait être amélioré en prenant en compte la description des champs voisins.

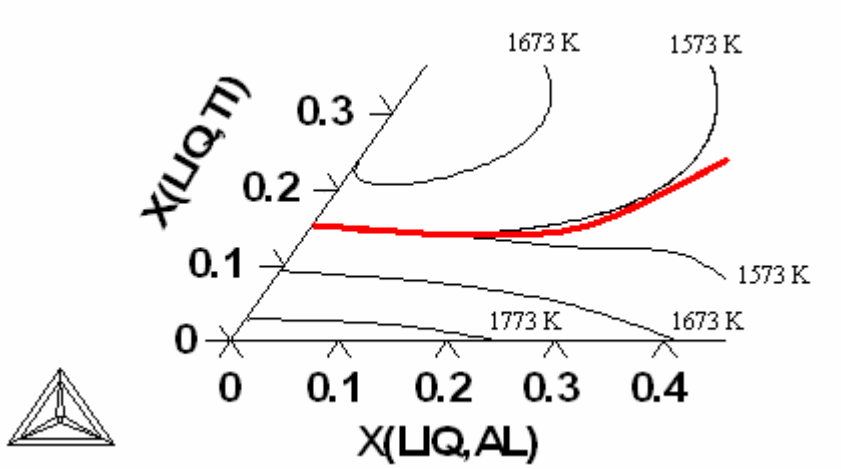


Figure VI - 18 - Nappe de liquidus du coin riche en fer du système ternaire Fe-Al-Ti. La courbe en gras représente la position de la vallée eutectique.

4. Application des bases de données thermodynamiques ternaires et quaternaires à l'étude de la solidification des alliages étudiés expérimentalement

L'obtention d'une description thermodynamique des systèmes ternaires et quaternaires permet de calculer des séquences de solidification pour l'ensemble des alliages du système. Dans le cadre de cette étude, le développement de nouvelles bases de données thermodynamiques permet de comparer les résultats concernant la solidification des alliages ternaires Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr obtenus par le calcul à ceux obtenus expérimentalement et présentés au chapitre trois.

4.1. Calcul des séquences de solidifications des alliages ternaires Fe-Al-Zr

A partir de la description thermodynamique du système ternaire Fe-Al-Zr, il est possible de calculer les chemins de solidification des nuances d'alliages étudiées expérimentalement. Les chemins de solidification calculés pour les trois alliages les plus chargés en zirconium sont présentés sur la figure VI-19. Les résultats obtenus en appliquant le modèle de Gulliver-Scheil sont présentés par les courbes en traits pleins, tandis que les résultats obtenus en appliquant le modèle du bras de levier (ou règle des segments inverses) sont présentés par les courbes en pointillés.

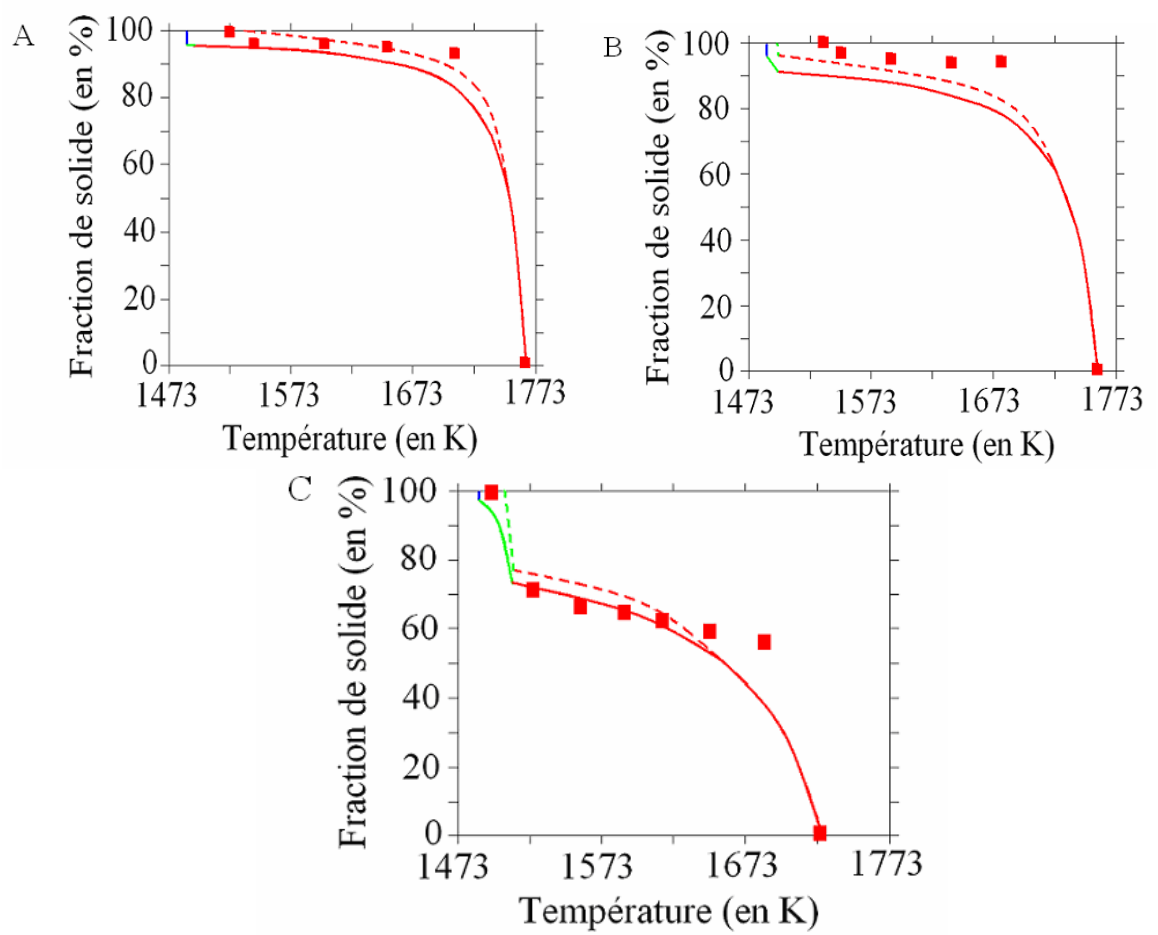


Figure VI - 19 – Séquences de solidification des trois alliages ternaires Fe-25Al-xZr (x = 0,5[A] / 1[B] / 3[C]) calculées à partir de la base de données thermodynamiques selon le modèle de Gulliver-Scheil (traits pleins) ou du bras de levier (pointillés). Les points correspondent aux mesures correspondantes de fraction solide effectuées sur les barreaux de TSD.

Selon l'hypothèse des bras de leviers, la solidification des alliages ternaires débute avec l'apparition de la phase primaire ferritique α-Fe et se déroule totalement suivant cette phase pour une teneur en zirconium de 0,5 at.%Zr. Pour la solidification selon le modèle du bras de levier des alliages présentant des teneurs en zirconium plus importantes, la solidification se termine sur une réaction eutectique diphasée du type « α-Fe + C14-Laves $(Fe,Al)_2Zr$ ».

Selon le modèle de Gulliver-Scheil, la solidification débute avec l'apparition de la phase primaire ferritique α-Fe, se poursuit le long de la vallée eutectique binaire « α-Fe + C14-Laves $(Fe,Al)_2Zr$ » et se termine par une réaction eutectique triphasée du type « α-Fe + C14-Laves $(Fe,Al)_2Zr + \tau_1$».

Le tableau VI-6 reprend le taux de phase et la fraction d'agrégats eutectiques calculés selon les deux modèles et mesurées par analyse d'image dans les échantillons bruts de coulée et dans les échantillons de trempe en cours de solidification dirigée dans la zone correspondant à la température de transformation eutectique au moment de la trempe.

Tableau VI - 6 – Taux de phases, fractions d'agrégats eutectiques, températures caractéristiques et intervalles de solidification calculés et mesurés dans les alliages ternaires Fe-25Al-xZr (BL = modèle du bras de levier / GS = modèle de Gulliver-Scheil).

	Composition	Fe-25Al-0,5Zr		Fe-25Al-1Zr		Fe-25Al-3Zr	
	Modèle	BL	GS	BL	GS	BL	GS
Equilibres de phases	α-Fe	100	96	96	91	76	73
	α-Fe + C14-Fe_2Zr	-	4	4	5	24	25
	α-Fe + C14-Fe_2Zr + τ_1	-	-	-	4	-	2
Fractions eutectiques mesurées (TSD/Brut de coulée) +/- 2%		3 / 3,9		2 / 8,2		30 / 29,3	
T de fusion calculée		1766		1759		1727	
T de solidification calculée		1547	1487	1515	1487	1515	1487
Intervalle de solidification calculé		219	278	244	271	212	240
T de fusion mesurée		1799		1784		1752	
T de solidification mesurée		1572		1563		1564	
Intervalle de solidification mesuré		227		221		188	

Si ce n'est la prédiction de fin de solidification par un eutectique ternaire, on ne note qu'une faible différence de comportement des alliages au cours de la solidification si l'on compare les deux modèles utilisés en terme de fraction d'agrégats eutectiques. La comparaison des résultats expérimentaux aux chemins calculés présente un accord satisfaisant. Pour les alliages les moins chargés, on mesure une évolution plus rapide de la fraction solide avec la température que celle calculée. Cette différence est à relier à la difficulté de mesurer avec précision l'évolution de la fraction solidifiée sur ces échantillons compte tenu de la faible fraction d'agrégats eutectiques, ainsi qu'au biais introduit par la vitesse finie de la trempe.

La comparaison des fractions d'agrégats eutectiques calculées et mesurées montre un accord satisfaisant et également la faible différence suivant les conditions d'élaboration. Les intervalles de solidification sont importants. Les amplitudes calculées sont similaires à celles déterminées par analyse thermique différentielle. L'intervalle de solidification calculé est décalé vers les basses températures par rapport à celui mesuré.

Les observations métallographiques n'ont pas permis d'identifier d'agrégats eutectiques triphasés, contrairement à la séquence de solidification calculée. Ceci peut s'expliquer par la faible fraction calculée d'agrégats eutectiques ternaires susceptibles de précipiter en fin de solidification. Des expériences complémentaires devront être menées dans de futures études pour éclaircir ce point.

La figure VI-20 présente les teneurs calculées en éléments de la phase primaire ferritique, de la phase de Laves et du liquide en fonction de la fraction solide. Ces résultats sont calculés à partir de la base de données thermodynamiques à l'aide du modèle de Gulliver-Scheil. La figure VI-20 présente également les teneurs en éléments mesurées sur les échantillons de trempe en cours de solidification dirigée du chapitre trois. Par simplicité, nous n'avons pas fait apparaître la phase τ1.

Les teneurs en éléments mesurées et calculées dans la phase primaire ferritique sont en bon accord. Les teneurs expérimentales en fer sont légèrement inférieures à celles calculées, tandis que les teneurs expérimentales en titane sont légèrement supérieures. Ces différences peuvent être attribuées à une rétro-diffusion des éléments au cours de la solidification, ainsi qu'à l'imprécision des mesures et de la modélisation thermodynamique. Les fractions expérimentales et calculées de phase primaire déposée avant solidification de l'agrégat eutectique sont également en bon accord.

Concernant la solidification de l'agrégat eutectique, la teneur mesurée en zirconium est proche de celle calculée pour le liquide eutectique, en particulier pour les mesures effectuées dans la zone de l'échantillon de TSD correspondant à la fin de la solidification. Ce point est cohérent avec la finesse de la microstructure de l'agrégat eutectique qui ne permet pas de discriminer la composition de chacune des phases (phase ferritique et phases de Laves).

La teneur mesurée en fer dans les agrégats eutectiques est supérieure à la teneur calculée pour le liquide eutectique, tandis que la teneur mesurée en aluminium y est inférieure. Cette différence est à relier à la différence marquée de comportement de l'aluminium. D'après la modélisation, le dépôt de la phase primaire se fait avec un coefficient de partage plus faible (0,88 calculé contre 0,99 mesuré – Tableau VI-8). Il s'en suit une augmentation plus importante de la teneur en Al dans le liquide au cours de la solidification.

La teneur en aluminium du liquide diminue expérimentalement (encore plus en présence de titane), contrairement aux résultats du calcul.

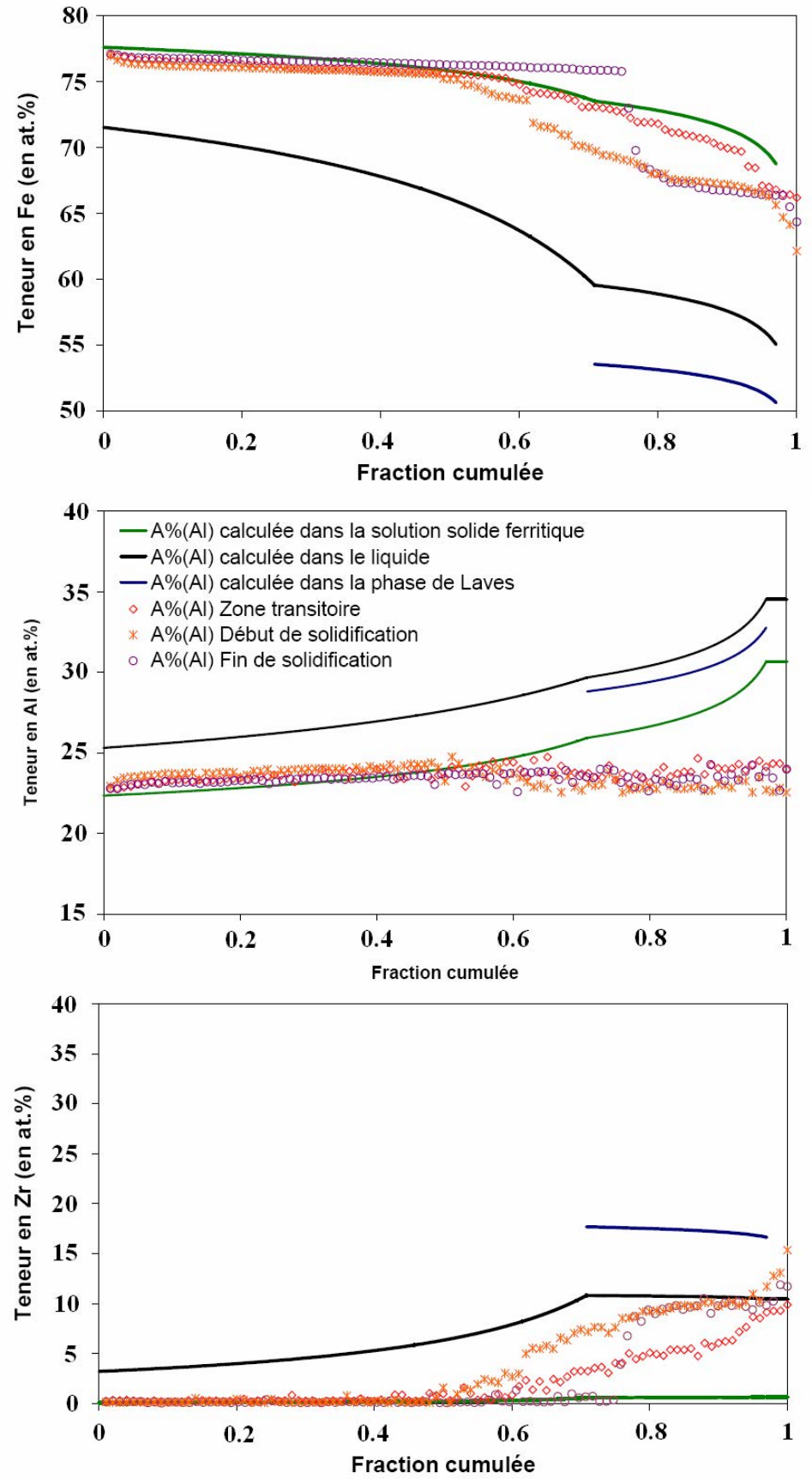


Figure VI - 20 - Comparaison des teneurs calculées (trait plein) et mesurées (points) en fer, aluminium et zirconium au cours de la solidification d'un alliage présentant 3 at.% de zirconium.

4.2. Calcul des séquences de solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr

A. Description thermodynamique du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr

La description du coin riche en fer du système Fe-Al-Ti proposée est suffisante pour permettre une première description du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr, en combinant les trois bases de données ternaires optimisées au cours de cette étude. Cette association est un premier pas dans la modélisation du système quaternaire, qui doit être encore amélioré.

La figure VI-21 présente la section isoplèthe à 25 at.% d'aluminium et isotherme à 1273 K du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Les résultats de cette première description du coin riche en fer du système quaternaire ne sont valables que pour des températures supérieures à 1073 K et pour des compositions proches de celles des alliages étudiés. Les limites de solubilité concordent avec celles mesurées pour l'ensemble des alliages pour les différentes phases considérées. Des champs de phases faisant intervenir le composé τ_1 apparaissent pour les fortes teneurs en titane.

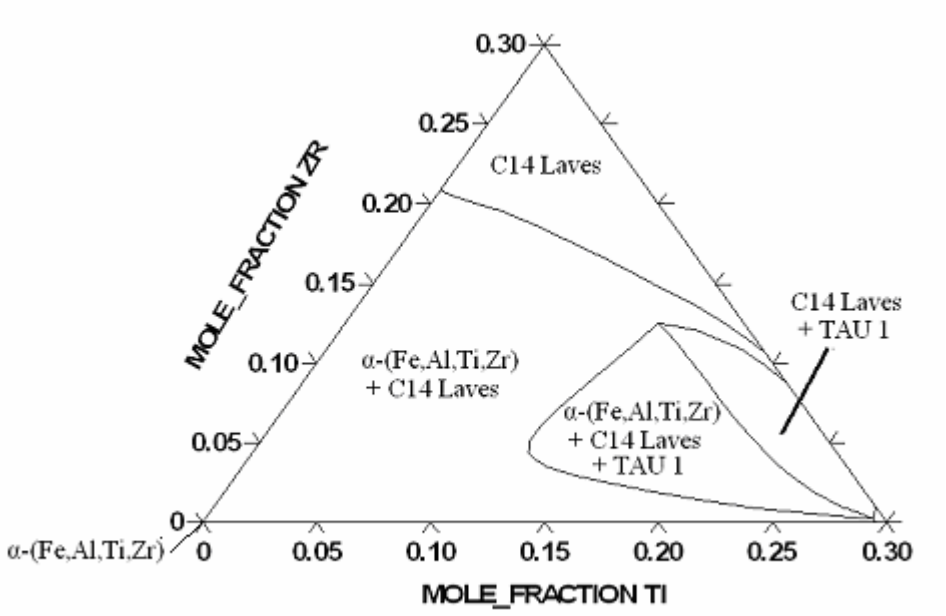


Figure VI - 21 - Section isotherme à 1273 K et isoplèthe à 25 at.% d'aluminium du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

B. Calcul des séquences de solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr

A partir des descriptions thermodynamiques des différents systèmes ternaires Fe-Al-Zr, Fe-Ti-Zr et Fe-Al-Ti, il est possible de calculer les chemins de solidification des nuances d'alliages quaternaires étudiées expérimentalement. Les chemins de solidification calculés pour les trois alliages les plus chargés en zirconium sont présentés sur la figure VI-22. Les résultats obtenus en appliquant le modèle de Gulliver-Scheil sont présentés par les courbes en traits pleins, tandis que les résultats obtenus en appliquant le modèle du bras de levier (ou règle des segments inverses) sont présentés par les courbes en pointillés. Les fractions de

solide mesurées sur les échantillons de trempe en cours de solidification dirigée sont également reportées.

Le tableau VI-7 reprend le taux de phase et la fraction d'agrégats eutectiques calculés selon les deux modèles et mesurées par analyse d'image dans les échantillons bruts de coulée et dans les échantillons de trempe en cours de solidification dirigée dans la zone correspondant à la température de transformation eutectique au moment de la trempe. Les températures de liquidus et de solidus mesurées par analyse thermique différentielle et calculées, ainsi que l'intervalle de solidification, sont également reportées.

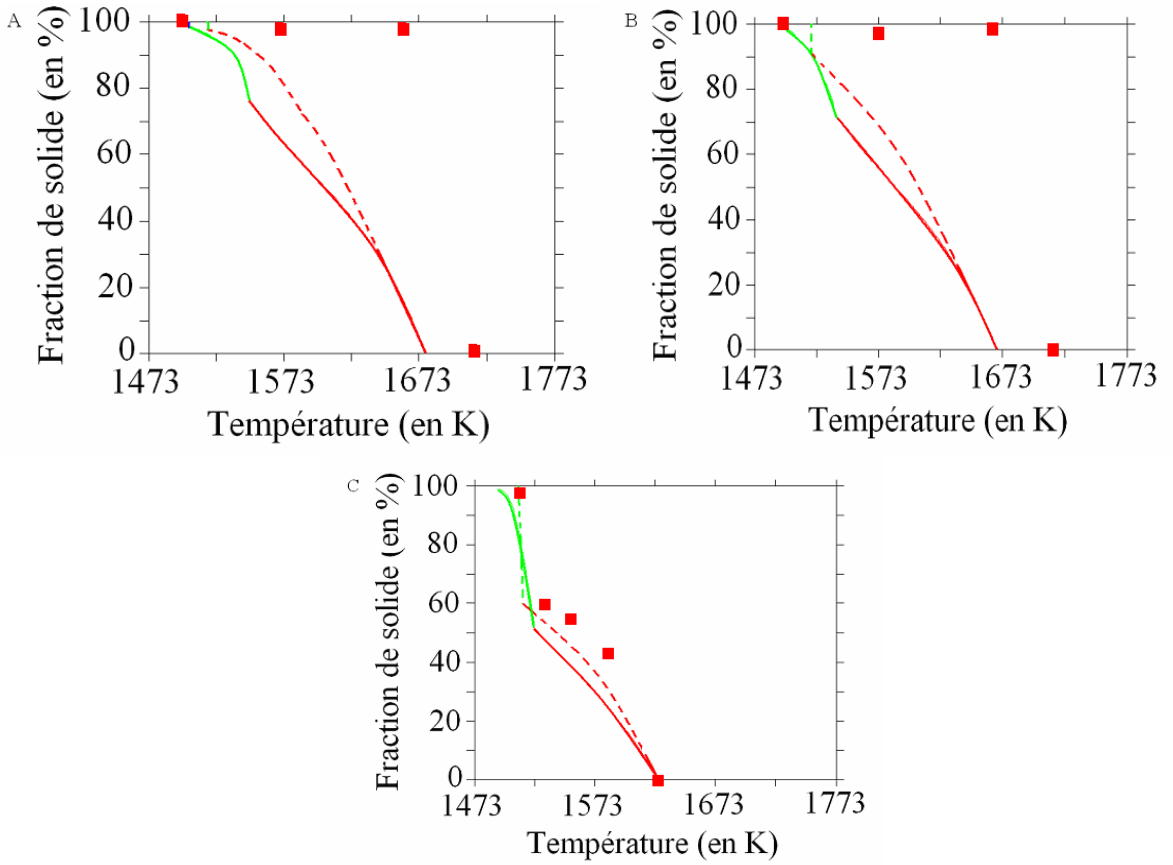


Figure VI – 22 – Séquences de solidification des trois alliages quaternaires Fe-25Al-5Ti-xZr (x = 0,5[A] / 1[B] / 3[C]) calculées à partir de la base de données thermodynamiques selon le modèle de Gulliver-Scheil (traits pleins) ou du bras de levier (pointillés). Les points correspondent aux mesures correspondantes de fraction solide effectuées sur les barreaux de TSD.

Tableau VI – 7 – Taux de phases, fractions d'agrégats eutectiques, températures caractéristiques et intervalles de solidification calculés et mesurés dans les alliages quaternaires Fe-25Al-5Ti-xZr.

	Composition	Fe-25Al-5Ti-0,5Zr		Fe-25Al-5Ti- 1Zr		Fe-25Al-5Ti-3Zr	
	Modèle	BL	GS	BL	GS	BL	GS
Equilibres de phases	α-Fe	97	77	90	72	62	51
	α-Fe + C14-Fe_2Zr	3	23	10	28	38	49
Fractions eutectiques mesurées (TSD/Brut de coulée) +/- 2%		1 / 7,9		3 / 10,4		41 / 36,6	
T de fusion calculée		1678		1663		1623	
T de solidification calculée		1513	1503	1513	1493	1513	1493
Intervalle de solidification calculé		165	175	150	170	110	130
T de fusion mesurée		1728		1720		1659	
T de solidification mesurée		1560		1554		1558	
Intervalle de solidification mesuré		168		166		101	

Selon le modèle des bras de levier, la solidification des alliages quaternaires débute par la précipitation de la solution solide ferritique primaire de type α-Fe. La solidification se termine sur une réaction eutectique binaire du type « α-Fe + C14-Laves $(Fe,Al)_2(Ti,Zr)$ » à hauteur de 2, 10 et 40% selon la teneur en zirconium considérée.

Selon le modèle de Gulliver-Scheil, la solidification des alliages quaternaires débute par la précipitation de la solution solide ferritique primaire de type α-Fe, comme précédemment et bascule sur la vallée eutectique binaire du type « α-Fe + C14-Laves $(Fe,Al)_2(Ti,Zr)$ » pour des fractions de phase primaire plus faibles. Le calcul ne fait pas apparaître d'eutectique ternaire, comme c'était le cas dans le système ternaire Fe-Al-Zr. La différence de température de solidification calculée est faible entre le modèle des bras de levier et celui de Gulliver-Scheil. Ceci est une conséquence du caractère isotherme de la vallée eutectique.

Les intervalles de solidification sont importants et diminuent avec la teneur en zirconium. Les amplitudes calculées sont similaires à celles déterminées par analyse thermique différentielle. L'intervalle de solidification calculé est décalé vers les basses températures par rapport à celui mesuré.

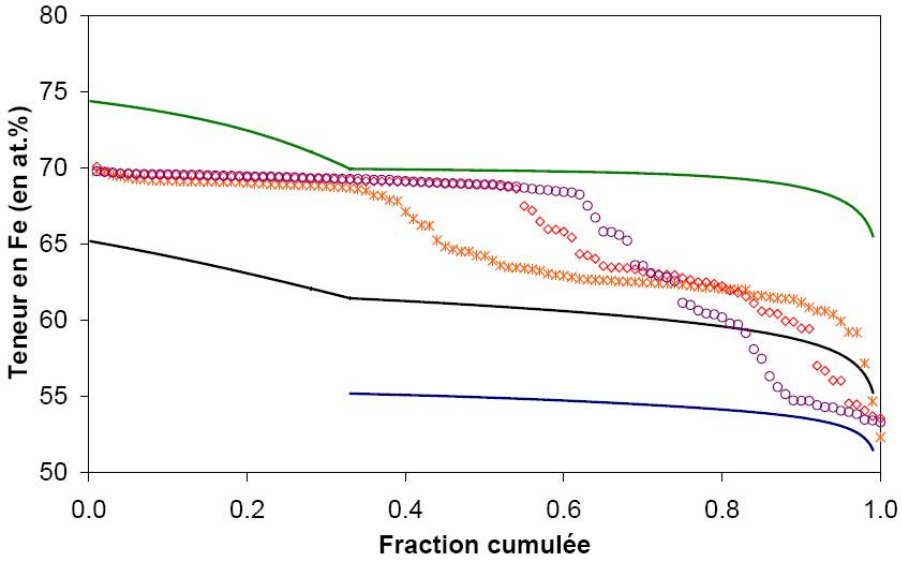
Si l'on ne tient pas compte de la différence de température de solidification, la comparaison des séquences de solidification expérimentales et calculées montre que le comportement est mieux reproduit selon le modèle des bras de levier que selon le modèle de Gulliver-Scheil, qui prédit une fraction d'agrégat eutectique trop élevée. Pour l'alliage le plus chargé, la faible différence entre les deux modèles ne permet pas de privilégier l'un des deux modèles.

La figure VI-23 présente les teneurs calculées en éléments de la phase primaire ferritique, de la phase de Laves et du liquide en fonction de la fraction solide, ainsi que les teneurs mesurées sur les échantillons de trempe en cours de solidification dirigée du chapitre trois. Compte tenu de la présence de macroségrégation sur les lignes mesurées, les calculs ont été effectués avec la teneur la plus élevée en Zr, soit Fe-24,8Al-5,7Ti-4,3Zr. La fraction d'agrégats eutectiques calculée selon le modèle de Gulliver-Scheil est plus élevée que celle calculée avec la composition nominale de l'échantillon.

Bien que reflétant le comportement des éléments, l'accord entre les teneurs calculées et mesurées est bien moins satisfaisant que dans le cas de l'alliage ternaire Fe-25Al-3Zr. La teneur calculée du solide primaire déposé est trop pauvre en titane et en aluminium et trop riche en fer. Alors que la teneur en zirconium est correcte. Ces différences, traduites par la différence de coefficient de partage (Tableau VI-8), entraînent une ségrégation plus importante en titane et en zirconium conduisant à l'obtention d'une fraction calculée de solide primaire plus faible que celle mesurée. Cette différence peut être attribuée à une importante rétro-diffusion.

En calculant les phases en équilibre thermodynamique, la composition de la phase primaire avant dépôt de l'agrégat est de Fe-23,5Al-3,6Ti-0,03Zr. Ces teneurs en éléments sont en meilleur accord avec la composition moyenne mesurée : Fe-25,3Al-4,8Ti-0,05Zr. Cependant, un tel calcul prédit une fraction d'agrégat eutectique de 69 %, ce qui n'est pas le cas dans la réalité.

Il ressort de cette étude que la simple addition des trois banques ternaires ne permet pas de rendre compte correctement du comportement à la solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr. Ceci peut s'expliquer par la nature approximative de la description du système ternaire Fe-Al-Ti ou par une description insuffisante du comportement du zirconium dans la solution solide ferritique car les teneurs mesurées sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure.



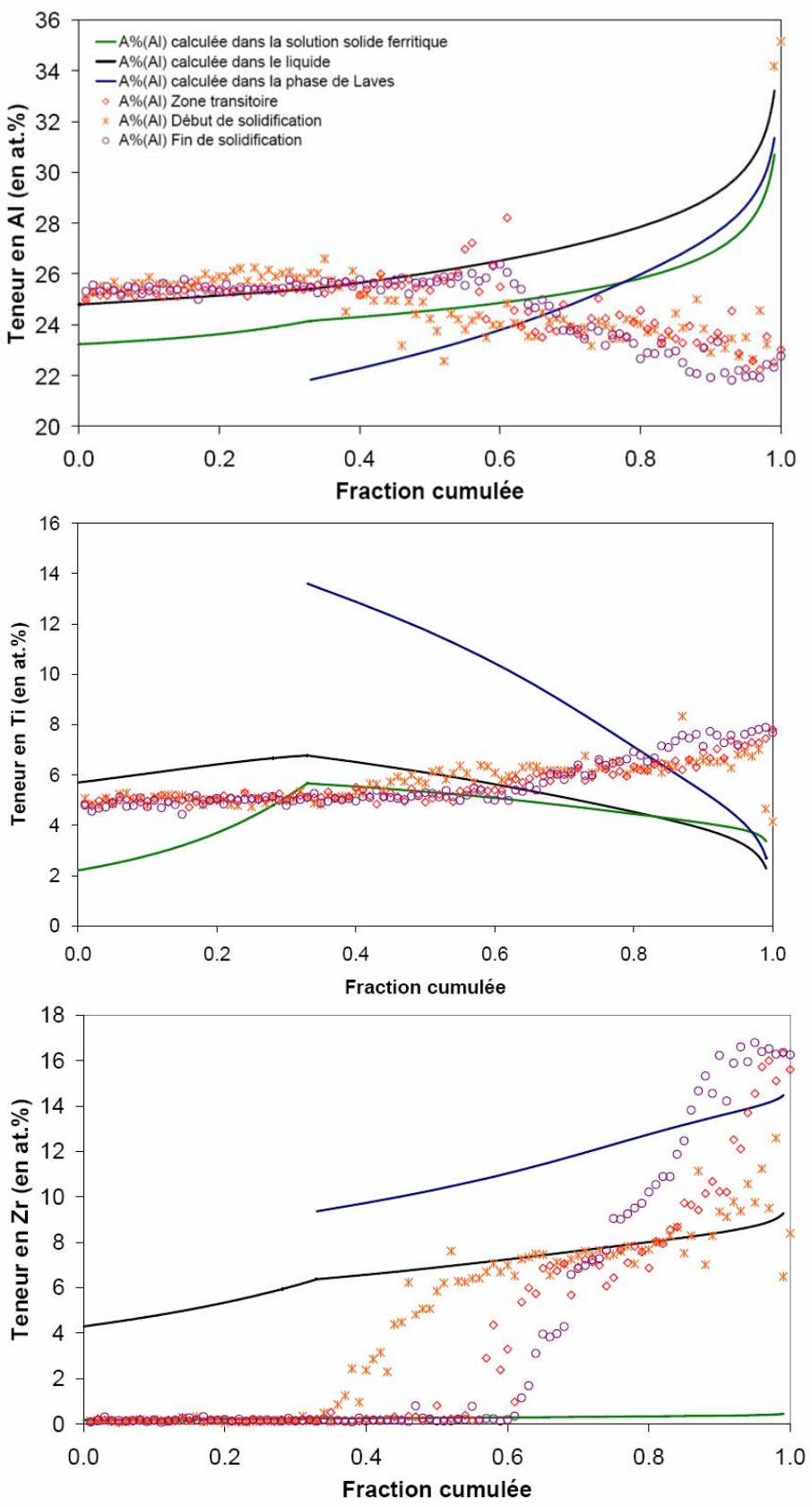


Figure VI - 23 - Comparaison des teneurs calculées (trait plein) et mesurée (pointillés) en éléments majoritaires (Fe, Al et Ti) dans les bras de dendrites de phase primaire au cours de la solidification d'un alliage présentant 3 at.% de zirconium et 5 at.% de titane.

Tableau VI - 8 – Coefficients de partage des éléments Al, Ti et Zr à l'interface solide-liquide expérimentaux et calculés.

Alliage	Coefficient de partage					
	Calculé			Expérimental		
	$k_{Al}^{S/L}$	$k_{Ti}^{S/L}$	$k_{Zr}^{S/L}$	$k_{Al}^{S/L}$	$k_{Ti}^{S/L}$	$k_{Zr}^{S/L}$
Fe-Al-Zr	0,88	-	0,02	0,99	-	0,06
Fe-Al-Ti-Zr	0,94	0,39	0,04	1,02	0,86	0,03

Conclusion

Ce chapitre présente différentes descriptions thermodynamiques pour les systèmes ternaires Fe-Al-Zr, Fe-Ti-Zr et Fe-Al-Ti. Ces descriptions thermodynamiques se basent sur les résultats de la littérature présentés au chapitre 4 et sur les nouveaux résultats expérimentaux présentés au chapitre 5. Les descriptions obtenues pour les alliages ternaires sont comparées aux connaissances actuelles de ces systèmes et donnent un premier jeu de paramètres permettant de décrire ces systèmes.

La combinaison des bases de données ternaires permet d'obtenir une première description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. A partir de cette description, il est possible de calculer une section isotherme et isoplèthe qui est en bon accord avec les études expérimentales des alliages quaternaires présentées aux chapitres trois et cinq.

Des séquences de solidification sont également calculées à partir de cette description pour les alliages ternaires Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr. Les alliages ternaires présentent des fractions de phases calculées proches de celles mesurées expérimentalement. Le calcul des chemins de solidification pour les alliages les plus chargés prévoit une fin de solidification en réaction eutectique ternaire « α-Fe + C14-Fe_2Zr + τ_1 » qui n'est pas observée expérimentalement. Les alliages quaternaires présentent des équilibres de phases calculés identiques à ceux observés. Cependant, les fractions de phases mesurées sont légèrement inférieures à celles calculées pour les deux alliages les moins chargés.

Les teneurs en éléments dans chacune des phases déposées au cours de la solidification ont également été calculées et comparées aux teneurs mesurées dans les échantillons de trempe en cours de solidification dirigée.

Pour les alliages ternaires Fe-Al-Zr, les teneurs en éléments calculées pour la solution solide ferritique sont en bon accord avec celles mesurées. La teneur en zirconium mesurée en fin de solidification pour les agrégats eutectiques est proche de celle calculée pour le liquide eutectique car la finesse de la microstructure des agrégats eutectiques ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante pour discerner les différentes phases. Les teneurs en fer et en aluminium des agrégats eutectiques sont légèrement sur- et sous-estimées respectivement, en raison d'une différence entre le coefficient de partage en aluminium calculé et expérimental.

Pour les alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr, les teneurs en éléments calculées dans les différentes phases sont en moins bon accord que dans le cadre des alliages ternaires Fe-Al-Zr. Cette différence se traduit par des coefficients de partage très différents en titane et en zirconium, ce qui pourrait s'expliquer par une rétro-diffusion très importante.

Le caractère exploratoire de cette étude ne permet pas de conclure quant à la validité des mesures ou de la description thermodynamique du système quaternaire. L'ensemble des résultats doivent être comparés et utilisés comme source mutuelle d'amélioration de notre connaissance des équilibres de phases des systèmes ternaires et quaternaires. Parmi les multiples voies d'améliorations, on retiendra :

- Vérifier la présence d'une réaction eutectique ternaire en fin de solidification des alliages Fe-25Al-**x**Zr.
- Améliorer la description thermodynamique du système ternaire Fe-Al-Ti. Ceci permettrait de mieux décrire le comportement du titane dans les alliages quaternaires.
- Améliorer la description thermodynamique du système ternaire Fe-Al-Zr améliorant la description de la solubilité du zirconium dans les différentes structures de la solution solide ferritique. Ceci permettrait de mieux décrire le comportement du zirconium dans les alliages quaternaires.
- Vérifier l'allure des chemins de solidification des alliages quaternaires peu chargés en zirconium (0,5 et 1at.%).

L'amélioration de la connaissance des diagrammes de phases et des bases de données thermodynamiques proposées est nécessaire pour obtenir une description encore plus pertinente des systèmes ternaires et quaternaires considérés. La description quantitative des équilibres de phases du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr en serait améliorée.

Chapitre 7
Synthèse, conclusion et perspectives

Les données disponibles concernant les aluminiures de fer montrent les importantes possibilités de ce type d'alliage pour remplacer des pièces utilisées dans le domaine des hautes températures et ainsi alléger les structures tout en conservant les propriétés mécaniques. Cette étude a été initiée dans la perspective de développer de nouveaux alliages à base Fe-Al mis en forme par une voie fonderie. Les alliages binaires présentant des faiblesses du point de vue mécanique, les additions de titane et de zirconium ont été identifiées comme une possible voie d'amélioration. Cependant, aucune étude, avant celle-ci, ne proposait de décrire l'influence conjointe de ces deux additions simultanées.

De nombreux problèmes sont susceptibles d'être rencontrés au cours d'une telle voie de production. Il apparaît qu'une bonne connaissance du processus de solidification de ces alliages est nécessaire pour prévenir ces problèmes, ainsi que pour contrôler les propriétés mécaniques de ces alliages.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude des micro-ségrégations dans les alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr, ainsi qu'aux alliages ternaires à base fer Fe-Al-Ti et Fe-Al-Zr. Les microstructures brutes de coulée pour ces différents alliages sont obtenues et les phases les constituant ont été identifiées. Les phases quaternaires observées pour de faibles additions en titane et en zirconium sont très proches de celles obtenues pour les alliages ternaires Fe-Al-Zr. La phase de cristallisation primaire est la solution solide ferritique quaternaire, tandis que précipite une seconde phase durcissante au sein d'agrégats eutectiques. Cette seconde phase a été identifiée comme étant une extension de la phase de Laves ternaire $(Fe,Al)_2Zr$ dans le domaine quaternaire sous la forme $(Fe,Al)_2(Ti,Zr)$. La structure cristallographique de cette phase a été identifiée comme étant la structure hexagonale compacte C14.

En complément de ces résultats, une étude succincte du déroulement de la solidification de ces alliages par des expériences de trempe en cours de solidification dirigée est présentée. Cette étude présente la séquence de solidification, qui vient confirmer les hypothèses concernant l'ordre d'apparition des phases au cours de la solidification, observées dans les alliages bruts de coulée. L'évolution des fractions de phases correspondantes est présentée pour chaque famille d'alliage et démontre la présence d'un eutectique profond, qui peut poser problème pour une élaboration par voie fonderie.

Pour améliorer la compréhension des phénomènes ayant lieu au cours de la solidification, il était nécessaire d'améliorer la connaissance des équilibres de phases des systèmes ternaires et du système quaternaire. En raison du grand nombre d'expériences nécessaires à la détermination expérimentale d'un système quaternaire, une description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr serait utile.

La seconde partie de ce manuscrit propose une synthèse bibliographique des connaissances concernant les phases et les équilibres de phase dans ce système. A l'issue de cette synthèse, il est apparu que l'amélioration des connaissances concernant l'ensemble des alliages à base Fe_3Al étudiés dans la partie précédente était nécessaire. Des expériences de maintiens isothermes suivis de trempe à l'eau salée à différentes températures et pour différents temps de maintien ont été réalisées de manière à obtenir des alliages mis à l'équilibre. Les phases précipitées ont été caractérisées métallographiquement et chimiquement, ce qui a permis de déterminer sur quelles conodes se situaient les alliages correspondants. Ces données sont complétées par des mesures d'analyse thermique différentielle permettant d'esquisser la nappe de liquidus des systèmes ternaires et quaternaires.

Ces données sur les alliages à base Fe-Al étant insuffisantes pour proposer une modélisation du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr, il a ensuite été décidé de s'intéresser aux phases et équilibres de phases dans le système ternaire Fe-Ti-Zr. La connaissance de ce système est primordiale pour pouvoir effectuer la description thermodynamique proposée en introduction. Deux sections isothermes à 1073 et 1273 K ont ainsi été sélectionnées. Le choix des températures s'est fait de manière à rester cohérent avec les données disponibles dans la littérature sur ce système, ainsi que sur les systèmes ternaires Fe-Al-Zr et Fe-Al-Ti. Une attention particulière a été apportée à la description du coin riche en fer de ce système, au sein duquel les équilibres identifiés font intervenir les deux structures de la phase de Laves : hexagonale C14 et cubique C15 comme pour les alliages ternaires, ainsi qu'une solution solide ferritique ternaire, présentant une faible solubilité en zirconium. Une proposition de nappe de liquidus basée sur des mesures d'analyse thermique différentielle vient compléter ces données.

A partir de l'ensemble des données disponibles concernant les équilibres de phases dans les différents systèmes ternaires, une description thermodynamique de chacun des systèmes ternaires est proposée. Les systèmes Fe-Al-Zr et Fe-Ti-Zr ont été complètement décrits à l'aide du module Parrot du logiciel ThermoCalc. Le résultat de ces descriptions thermodynamiques montre une concordance satisfaisante entre les résultats expérimentaux et le modèle thermodynamique. Ces descriptions donnent accès à des domaines de températures et de compositions non déterminés expérimentalement et peuvent servir de base pour de futurs travaux de détermination des équilibres de phases dans ces systèmes. En plus des sections isothermes calculées, la modélisation permet de calculer une nappe de liquidus dans le triangle de Gibbs, ainsi que les réactions invariantes pour l'intégralité des systèmes considérés. Ces données sont présentées ici pour la première fois et permettent de mieux comprendre le déroulement de la solidification de ces systèmes.

Le système ternaire Fe-Al-Ti a fait l'objet d'une description partielle, avec une optimisation des modèles des phases situées dans le coin riche en fer du système. Les résultats obtenus à l'issue de la procédure d'optimisation représentent globalement les morphologies des différents champs de phase concernées et permettent de proposer une première description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.

Des séquences de solidification sont également calculées à partir de cette description pour les alliages ternaires Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr. Pour les alliages ternaires Fe-Al-Zr, les teneurs en éléments calculées pour la solution solide ferritique sont en bon accord avec celles mesurées. La teneur en zirconium mesurée en fin de solidification pour les agrégats eutectiques est proche de celle calculée pour le liquide eutectique car la finesse de la microstructure des agrégats eutectiques ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante pour discerner les différentes phases. Les teneurs en fer et en aluminium des agrégats eutectiques sont légèrement sur- et sous-estimées respectivement, en raison d'une différence entre le coefficient de partage en aluminium calculé et expérimental.

Pour les alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr, les teneurs en éléments calculées dans les différentes phases sont en moins bon accord que dans le cadre des alliages ternaires Fe-Al-Zr. Cette différence se traduit par des coefficients de partage très différents en titane et en zirconium, ce qui pourrait s'expliquer par une rétro-diffusion très importante.
Ces alliages ne semblent pas indiqués pour une élaboration par la voie fonderie en raison des intervalles de solidification importants, associés à des ségrégation fortes en élément

d'alliages et une forte sensibilité au carbone et à l'oxygène lors du passage à l'état liquide. Une autre voie d'élaboration doit donc être explorée. En dépit de ces problèmes liés à l'élaboration, ces alliages semblent particulièrement intéressants pour des applications dans le domaine des hautes températures en raison de la précipitation de la phase de Laves durcissante.

L'ensemble de résultats présentés dans ce manuscrit propose une première contribution à la connaissance de la solidification des alliages quaternaires Fe-Al-Ti-Zr. De nombreuses voies de poursuite de cette étude peuvent être proposées.

Parmi les voies d'amélioration possibles, on retiendra :

- pour le système Fe-Ti-Zr des traitements réalisés pour des temps de maintien très longs, de l'ordre de 200 à 500 heures, semblent intéressant pour s'assurer que l'équilibre est atteint dans les résultats présentés dans le cadre de cette étude. Une détermination expérimentale des réactions invariantes est également nécessaire,
- pour le système Fe-Al-Zr, il est nécessaire de mieux déterminer les équilibres et les réactions invariantes dans le coin riche en zirconium et vérifier la présence d'une réaction eutectique ternaire en fin de solidification des alliages Fe-25Al-**x**Zr.
- pour le système Fe-Al-Ti, proposer une modélisation complète du système ternaire,
- pour le système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr, il semble intéressant d'étendre l'étude à des teneurs plus riches en zirconium et en titane de manière à mieux décrire le comportement du coin riche en fer de ce système.

L'ensemble de ces données permettrait de proposer de meilleures descriptions thermodynamiques des systèmes ternaires considérés et du système quaternaire. Concernant la description thermodynamique des systèmes, il semble également nécessaire de proposer une description complète du système ternaire Al-Ti-Zr, qui viendrait fortement enrichir la connaissance des équilibres et de la solidification des alliages quaternaires.

Références bibliographiques

[ALE2005] Alekseeva Z.M. et Kuznetsov V., Landolt-Börnstein IV, Effenberg G. and Ilyenko S., 11A3 (2005) 42-51.

[AND1986] Andersson J.O., Fernandez-Guillermet A., Hillert M., Jansson B. et Sundman B., Acta Metallurgica, 34 (1986) 437-445.

[ARR2003] Arroyave R., Eagar T. W., Kaufman L., Journal of Alloys and Compounds, Volume 351, 1-2 (2003) 158-170.

[BAL1997] Balasubramaniam R., Journal of Alloys and Compounds, 253 (1997) 148-151.

[BAL2002] Balasubramaniam R., Journal of Alloys and Compounds, 330-332 (2002) 506-510.

[BAL2003] Balitchev E., Jantzen T., Hurtado I. et Neuschutz D., Computer Coupling of Phase Diagram and Thermochemistry, 27 (2003) 275-278.

[BAM1989] Bamola R.K. et Seigle L.L., Metallurgical Transactions A, Vol 20A (1989) 2561-2563.

[BHA1987] Bhaduri S.B. et Sehkar J.A., Nature (327) 609.

[BRA1934] Bragg W.L. et Williams E.J., Proceedings of the Royal Society, A145 (1934) 699-730.

[BRA2001] Braun J. et Ellner M., Metallurgical Transactions A, 32A (2001) 1037-1047.

[BRO1966] Brody H.D. et Flemmings M.C., Transactions of Metallurgical Society of AIME, Vol.236 (1966) 615-623.

[BUR1969] Burnashova V.V. and Markiv V.Y., Dopov. Akad. Nauk. Ukr.RSR Ser. A 1969 (1969) 351.

[CEB2005] Cebulski J. et Lalik S., Journal of Material Processing Technology 162-163 (2005) 4-8.

[CHE2003] Chevalier P.-Y., Fischer E., Free binary systems, Fe-Zr, Thermodata, 2003. http://thermodata.online.fr

[CHU1999] Chung H.J., Shim J.H. et Lee D.N., Journal of Alloys and Compounds, 282 (1999) 142-148.

[CLY1981] Clyne T.W. et Kurz W., Metallurgical Transactions A, Vol. 12A (1981) 965-971.

[COH1998] Cohron J. W., Lin Y., Zee R. H. et George E. P., Acta Materialia, Volume 46, 17 (1998) 6245-6256.

[DAV1963] Davies R. G., Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 24, 8 (1963) 985-992.

[DEE1997] Deevi S. C. et Sikka V. K., Intermetallics, Volume 5, Issue 1, 1997, Pages 17-27.

[DIN1991] Dinsdale A.T., Calphad, 15 (1991) 317-425.

[DUC2003] Ducher R., Thèse INPT n°1979, Toulouse, 2003.

[FLE1974] Flemmings M.C., Solidification processing, McGraw-Hill, New-York, 1974.

[FRO2000] Frommeyer G., Drewes E.J. et Engl B., La revue de métallurgie-CIT, 10 (2000) 1245-1253.

[GON1996] Goncales A.P. et Almeida M., Physica B 228 (1996) 289-294.

[GOR1999] Gorzel A. et Sauthoff G., Intermetallics, Volume 7, 3-4, (1999) 371-380.

[GRI1986] GRIGER A., Vilmos S. et Turmezey T., Zeitschrift fur Metallkunde; Vol.77, 1 (1986) 30-35.

[GRI1999] Grimvall G., Thermophysicals Properties of Materials, Amsterdam, Elsevier, 318.

[GUL1913] Gulliver G.H., Journal of Inst. Metals, Vol. 9 (1913) 120.

[HIL1929] Hildebrand J.H., Journal of the American Chemical Society, 66 (1929) 51.

[HUA1999] Huang Y. D., Yang W. Y. et Sun Z. Q., Materials Science and Engineering A, Volume 263, 1 (1999) 75-84.

[HUA2001] Huang Y. D., Yang W. Y., Chen G. L. et Sun Z. Q., Intermetallics, Volume 9, 4 (2001) 331-340.

[HUA2002] Huang Y.D. et Froyen L., Intermetallics 10 (2002) 473-484.

[HUA2004] Huang Y.D., Yang W.Y., Sun Z.Q. at Froyen L., Journal of Material Processing Technology 146 (2004) 175-180.

[IKE2001] Ikeda O., Ohnuma I., Kainuma R. et Ishida K., Intermetallics 9 (2001) 755-761.

[IND1981] Inden G., Physica, 103B (1981) 82-100.

[IVE1986] Ivey D.G. et Northwood D.O., Journal of less common metals 115-1 (1986) 23-33.

[JIA2001] Jiang M., Oikawa K., Ikeshoji T., Wulff L. and Ishida K., J. of Ph. Eq. 22 (2001) 406-417.

[JOR2003] Jordan J. L. et Deevi S. C., Intermetallics, Volume 11, 6 (2003) 507-528.

[KER1999] Kerl R., Wolff J. et Hehenkamp Th., Intermetallics, Volume 7, 3-4 (1999) 301-308.

[KIV1987] Kivilathi J.K. et Tarasova O.B., Metallurgical transactions, 18A (1987) 1679-1680.

[KLE1994] Klein R., Jacob I., O'Hare P.A.G. et Goldberg R.N., Journal of Chemical Thermodynamics 26 (1994) 599-608.

[KOB2005] Kobayashi S., Zaefferer S., Schneider A., Raabe D. et Frommeyer G., Intermetallics 13 (2005) 1296-1303.

[KUB1982] Kubaschewski O., Berlin: Springer; (1982) 5.

[KUM1994] Hari Kumar K.C., Wollants P. et Delacy L., Journal of Alloys and Compounds, Volume 206, 1 (1994) 121-127.

[KUM1999] Hari Kumar K.C.XXVIII CALPHAD meeting, Grenoble, 2-7/5/1999.

[KUR1998] Kurz W. Et Fisher D.J., Trans. Tech. Publications Ltd, Switzerland, Fourth Revised Edition, 1998.

[KUR2001] Kurata M., Nakamura K. et Ogata T., Journal of Nuclear Materials, 294 (2001) 123-129.

[LAW1960] Lawley A., Coll J.A. et Cahn R.W., Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) 166.

[LES-M58] Lesoult G., Techniques de l'ingénieur, article M58, pp.1-28.

[LES-M59] Lesoult G., Techniques de l'ingénieur, article M59, pp.1-31.

[LIU1998] Liu C. T., Wright J. L. et Stoloff N. S., Scripta Materialia, Volume 38, 10 (1998) 1601-1606.

[MOR1995] Morris D.G. et Gunther S., Intermetallics 3 (1995) 483-491.

[MOR1998b] Morris MA, George O. et Morris D.G., Materials Science and Engineering A, A258 (1998) 99–107.

[MOR1998c] Morris D. G., Intermetallics, Volume 6, 7-8 (1998) 753-758.

[MOR1999] Morris D. G. et Morris-Muñoz M. A., Intermetallics, Volume 7, 10 (1999) 1121-1129.

[MOR2004] Morris D.G., Munoz-Morris M.A. et Baudin C., Acta Materialia 52 (2004) 2827-2836.

[MOR2006] Morris D.G., Muñoz-Morris M.A. et Requejo L.M., Acta Materialia, Volume 54, 9 (2006) 2335-2341.

[MOR2007] Morris D.G., Guttierez-Urrutia I. Et Munoz-Morris M.A., Scripta Materialia 57 (2007) 449-452.

[MUR1981] Murray J.L., Binary Alloy Phase Diagram (1981) 1783-1786.

[MUR1992] Murray, J., Peruzzi, A. et Abriata, J.P., Journal of Phase Equilibria, 13 (1992) 277.

[MUR1995] Murray J., Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Volume 16, 4 (1995) 371.

[NAP1990] Nagpal P. et Baker I., Metallurgical Transactions A 21A (1990) 2281–2.

[OKA1993] Okamoto H., Journal of Phase Equilibria, 14 (1993) 259-260.

[OKA1997] Okamoto H., Journal of Phase Equilibria, 18 (1997) 316.

[OHN2000] Ohnuma I, Fujita Y., Mitsui H., Ishikawa K., Kainuma R. et Ishida K., Acta Materialia, 48 (2000) 3113-3123.

[OHT1998] Ohtani H. et Ishida K., Thermochimica Acta, Volume 314, 1-2 (1998) 69-77.

[PAL1995] Palm M., Inden G. et Thomas N., Journal of Phase Equilibria, Vol 16, 3 (1995) 209-222.

[PAL1997] Palm M., Gorzel A., Letzig D. et Sauthoff G., Structural Intermetallics 2001, Conference Proceedings 3rd Internatonal Symposium, TMS, Warrendale, PA, USA, 885-892.

[PAL2005] Palm M., Intermetallics, Volume 13, 12 (2005) 1286-1295.

[PAL2006] Palm M. et Lacaze J., Intermetallics, Volume 14, 10-11 (2006) pp. 1291-1303.

[PEA1991] Villars P. et Calvert L.D., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, 1991.

[PER1992] Perruzi A., Journal of Nuclear Materials, 186 (1992) 89-99.

[PRA2001] Prakash U. et Sauthoff G., Intermetallics 9 (2001) 107-112.

[RAG2005] Raghavan V., Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 26 (2005) 171-172.

[RAG2006] Raghavan V., J. of Ph Eq. And Diff. 27 (2006) 284-287.

[RAO1986] Rao K.N. et Sehkar J.A., Journal Material Science Letters, 5 (1986) 1186.

[RAP1999] Rappaz M. et Boettinger W. J., Acta Materialia, 47 (1999) 3205.

[RED1948] Redlich O. et Kister A., Industrial Engineer Chemistry, 40 (1948) 345-348.

[SAL2005] Salomon M. et Mehrer H., Zeitschrift fur Metallkunde, 1 (2005) 96.

[SAU2000] Sauthoff G., Intermetallics, Volume 8, 9-11 (2000) 1101-1109.

[SCH1942] Scheil E., Zeitschrift fur Metallkunde, Vol.34 (1942) 70-72.

[SCH1990] Schuster J.C. et Ipser H., Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 81, 6 (1990) 389-396.

[SEI1981] Seibold A., Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 72, 10 (1981) 712-719.

[SEK1991] Sekhar J.A. et Dantzig J.A., Nature and Properties of Semi-Solid Materials, edité par J. A. Sekhar et J. A. Dantzig, TMS, Warrendale (1991).

[SER1995] Servant C., Gueneau C. et Ansara I., Journal of Alloys and Compounds, 220 (1995) 19-26.

[SIK1998] V. K. Sikka, D. Wilkening, J. Liebetrau and B. Mackey, Materials Science and Engineering A, Volume 258, 1-2 (1998) 229-235.

[SKR2005] Skrotzki W., Kegler K., Tamm R. et Oertel C., Crystal Research and Technology, 90 (2005) 40.

[SPR1999] Sprusil B. et Chalupa B., Intermetallics 7 (1999) 1295-1298.

[STE1999] Stein F., Palm M et Sauthoff G., Werkstoffwoche'98, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999, 515.

[STE2001] Stein F., Zhang L.C., Palm M. et Sauthoff G., Structural Intermetallics 2001, Conference Proceedings 3rd Internatonal Symposium, TMS, Warrendale, PA, USA, 495-504.

[STE2002] Stein F., Sauthoff G. et Palm M., Journal of Phase Equilibria 23 (2002) 480-494.

[STE2003] Stein F., Schneider A. et Frommeyer G., Intermetallics, Volume 11, 1 (2003) 71-82.

[STE2004] Stein F., Sauthoff G. et Palm M., Zeitschrift fur metallkunde 95 (2004) 469-485.

[STE2005] Stein F,. Palm M. et Sauthoff G., Intermetallics, Volume 13, 12 (2005) 1275-1285.

[STO1998] N. S. Stoloff, Materials Science and Engineering A, Volume 258, 1-2 (1998) 1-14.

[SUN1981] Sundman B. et Agren J., Journal of Physical chemistry of Solids, 42 (1981) 297-301.

[SUN2000] Sundar R. S. et Sastry D. H., Intermetallics, Volume 8, 9-11 (2000) 1061-1065.

[TAN2006] Tanaka K., Kawaura H., Matsumoto N. et Nishino K., Calphad, Volume 30, 4 (2006) 415-420.

[TIT1985] Titran R.H., Vedula K.M. et Anderson G.G., Material Research Society Symposium Proceedings 39 (1985) 309.

[TOK2001] Tokar A., Berner A. et Levin L., Materials Science and Engineering A, 308 (2001)13-18.

[VED1985] Vedula K., Anderson G., Pathare V. et Aslanidis I., Mod Develop Powder Metall 16 (1985) 727.

[VEN1999] Venkataraman L.N. et Hajra J.P., Materials Science and Engineering B60 (1999) 143-148.

[WAG1930] Wagner C. et Schottky W., Zeitschrift fur Physics und Chemie, 11 (1930) 163-210.

[WAN2001] Wang T., Jin Z. and Zhao J.C., J. of Ph. Eq. 22 (2001) 544-551.

[WAS2004] Wasilkowska A., Bartsch M., Stein F., Palm M., Sztwiertnia K., Sauthoff G. et Messerschmidt U., Materials Science and Engineering A, Volume 380, 1-2 (2004) 9-19.

[WAS2004b] Wasilkowska A., Bartsch M., Stein F., Palm M., Sauthoff G. and Messerschmidt U., Materials Science and Engineering A, Volume 381, 1-2 (2004) 1-15.

[WIT2008] Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Rex S. et Velikanova T.Ya., Journal of Alloys and Compounds, Volume 465, 1-2 (2008) 64-77

[YAN1999] Yang Y., Baker I. et George E. P., Materials Characterization, Volume 42, 2-3 (1999) 161-167.

[YAN2007] Yang. Y., Bewlay B.P., Chen S.L. et Chang Y.A., Transactions of Nonferrous Metals Society China 17 (2007) 1396-1404.

[ZHO2007] Zhou G.J., Shan J., Liu L.B., Liu H.S. et Jin Z.P., Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 936-966.

[ZHU2000] Zhu S.M., Sakamoto K., Tamura M. et Iwasaki K., Scripta Materialia, Volume 42, 9 (2000) 905-910.

Annexes

ANNEXE 1

Paramètres thermodynamiques déterminés dans le cadre de cette étude pour le système ternaire Fe-Al-Zr. Les énergies sont données en J/mol.

C14 Laves: Modèle $(Fe, Al, Zr)_2(Fe, Al, Zr)_1$

$${}^{0}G^{C14}_{Fe:Al} = -57842 + 2.{}^{SER}G_{Fe} + {}^{SER}G_{Al}$$

$${}^{0}G^{C14}_{Al:Fe} = +25619 + {}^{SER}G_{Fe} + 2.{}^{SER}G_{Al}$$

$${}^{0}G^{C14}_{Fe:Zr} = -96390 + 413.36.T - 75.250722.T.LnT - 9.450156.10^{-3}.T^2 - 6.6171.10^{-7}.T^3 + 296355.T^{-1}$$

$${}^{0}G^{C14}_{Zr:Fe} = +126410 - 413.36.T + 75.250722.T.LnT + 9.450156.10^{-3}.T^2 + 6.6171.10^{-7}.T^3 - 296355.T^{-1}$$
$$+ 3.{}^{SER}G_{Fe} + 3.{}^{SER}G_{Zr}$$

$${}^{0}G^{C14}_{Al:Zr} = -153798 - 89.178.T + 13.251.T.LnT$$

$${}^{0}G^{C14}_{Zr:Al} = +453798 + 89.178.T - 13.251.T.LnT + 3.{}^{SER}G_{Al} + 3.{}^{SER}G_{Zr}$$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe,Al:Zr} = -104000$$

$${}^{1}L^{C14}_{Fe,Al:Zr} = +300$$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe,Al:Al} = -86637$$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe,Al:Al,Zr} = -50000$$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe:Al,Zr} = -46348$$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe:Fe,Zr} = -15000 + 16*T$$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe,Zr:Zr} = +56000$$

$${}^{0}L^{C14}_{Al:Fe,Zr} = -87366$$

C15 Laves: Modèle $(Fe, Al, Zr)_2(Fe, Al, Zr)_1$

$${}^{0}G^{C15}_{Fe:Al} = -57842 + 2.{}^{SER}G_{Fe} + {}^{SER}G_{Al}$$

$${}^{0}G^{C15}_{Al:Fe} = +25619 + {}^{SER}G_{Fe} + 2.{}^{SER}G_{Al}$$

$${}^{0}G^{C15}_{Fe:Zr} = -96400 + 413.36.T - 75.250722.T.LnT - 9.450156.10^{-3}.T^2 - 6.6171.10^{-7}.T^3 + 296355.T^{-1}$$

$${}^{0}G^{C15}_{Zr:Fe} = +126400 - 413.36.T + 75.250722.T.LnT + 9.450156.10^{-3}.T^{2} + 6.6171.10^{-7}.T^{3} - 296355.T^{-1} + 3.{}^{SER}G_{Fe} + 3.{}^{SER}G_{Zr}$$

$${}^{0}G^{C15}_{Al:Zr} = -153793 - 89.178.T + 13.251.T.LnT$$

$${}^{0}G^{C15}_{Zr:Al} = +453803 + 89.178.T - 13.251.T.LnT + 3.{}^{SER}G_{Al} + 3.{}^{SER}G_{Zr}$$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe,Al:Zr} = -103977$$

$${}^{1}L^{C15}_{Fe,Al:Zr} = +245$$

$${}^{2}L^{C15}_{Fe,Al:Zr} = -10$$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe,Al:Al} = -86637$$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe,Al:Al,Zr} = -50000$$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe:Al,Zr} = -46348$$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe:Fe,Zr} = -15000 + 16.T$$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe,Zr:Zr} = +56000$$

$${}^{0}L^{C14}_{Al:Fe,Zr} = -87366$$

τ_1: Modèle $(Fe,Al)_{12}Zr$

$${}^{0}G^{\tau 1}_{Fe:Zr} = +195000 + 12.{}^{SER}G_{Fe} + {}^{SER}G_{Zr}$$

$${}^{0}G^{\tau 1}_{Al:Zr} = +195000 + 12.{}^{SER}G_{Al} + {}^{SER}G_{Zr}$$

$${}^{0}L^{\tau 1}_{Fe,Al:Zr} = -3018834 + 552.5.T$$

$${}^{1}L^{\tau 1}_{Fe,Al:Zr} = -602420$$

τ_2: Modèle $FeAl_2Zr_6$

$${}^{0}G^{\tau 2}_{Fe:Al:Zr} = -332028 + 2.25.T + {}^{SER}G_{Fe} + 2.{}^{SER}G_{Al} + 6.{}^{SER}G_{Zr}$$

τ_3: Modèle $Fe_7Al_{67}Zr_{26}$

$${}^{0}G^{\tau 3}_{Fe:Al:Zr} = -5989100 + 1015.T + 7.{}^{SER}G_{Fe} + 67.{}^{SER}G_{Al} + 26.{}^{SER}G_{Zr}$$

ANNEXE 2

Paramètres thermodynamiques déterminés dans le cadre de cette étude pour le système ternaire Fe-Ti-Zr. Les énergies sont données en J/mol.

C14 Laves: Modèle $(Fe, Al, Zr)_2(Fe, Al, Zr)_1$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe:Ti,Zr} = +2000$$

$${}^{1}L^{C14}_{Fe:Ti,Zr} = -20000$$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe:Zr} = -96390 + 413.36.T - 75.250722.T.Ln(T) - 0.009450156*T^{2} - 6.6171.10^{7}.T^{3} + 296355.T^{-1}$$

C15 Laves: Modèle $(Fe, Al, Zr)_2(Fe, Al, Zr)_1$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe:Ti,Zr} = +0$$

$${}^{1}L^{C15}_{Fe:Ti,Zr} = +20000$$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe:Ti} = -78603. + 349.9675.T - 64.502.T.Ln(T) - 0.0241491.T^{2} + 3.936825.10^{-6}.T^{3} + 7620.T^{-1}$$

$FeZr_2$: Modèle $(Fe)(Ti,Zr)_2$

$${}^{0}L^{FeZr_2}_{Fe:Ti,Zr} = +400*T - 524200$$

$${}^{0}L^{FeZr_2}_{Fe:Ti} = -35000 + GHSERFE + 2*GHSERTI$$

$FeZr_3$: Modèle $(Fe)(Ti,Zr)_3$

$${}^{0}L^{FeZr_3}_{Fe:Ti,Zr} = +572.5*T - 690437$$

$${}^{1}L^{FeZr_3}_{Fe:Ti,Zr} = -800*T + 938400$$

$${}^{0}L^{FeZr_3}_{Fe:Ti} = -30000 + GHSERFE + 3*GHSERTI$$

B2 BCC: Modèle $(Fe,Ti,Zr)_{0.5}(Fe,Ti;Zr)_{0.5}(Va)_3$

$${}^{0}L^{B2_BCC}_{Fe:Ti,Zr:Va} = -75*T + 75475$$

A2 BCC: Modèle $(Fe,Ti,Zr)_1(Va)_3$

$${}^{0}L^{A2_BCC}_{Fe,Ti,Zr:Va} = +70000$$

ANNEXE 3

Paramètres thermodynamiques déterminés dans le cadre de cette étude pour le système ternaire Fe-Al-Ti. Les énergies sont données en J/mol.

Liquide: Modèle (Fe, Al, Ti)

$${}^{0}L^{Liquide}_{Fe,Al,Ti} = -20000$$

C14 Laves: Modèle $(Fe, Al, Zr)_2(Fe, Al, Zr)_1$

$${}^{0}L^{C14}_{Fe,Al:Ti} = -600000$$

$${}^{1}L^{C14}_{Fe,Al:Ti} = -200000$$

$${}^{4}L^{C14}_{Fe:Ti,Al} = -100000$$

FCC: Modèle $(Fe, Al, Ti)_1(Va)_1$

$${}^{0}L^{C15}_{Fe,Al,Ti:Va} = +100000$$

B2 BCC: Modèle $(Fe,Ti,Zr)_{0.5}(Fe,Ti;Zr)_{0.5}(Va)_3$

$${}^{0}L^{B2_BCC}_{Al,Ti:Fe:Va} = -20000$$

A2 BCC: Modèle $(Fe,Ti,Zr)_1(Va)_3$

$${}^{0}L^{A2_BCC}_{Fe,Al,Ti:Va} = +33T - 457000$$

ANNEXE 4
Modèles de micro-ségrégation

Différents modèles, plus ou moins complexes, ont été proposés pour décrire les phénomènes de micro-ségrégation au sein d'alliages multiconstitués fortement dilués. Le présent paragraphe propose une synthèse des modèles les plus simples et les plus couramment utilisés.

- Modèle du bras de levier

Le modèle du bras de levier, également appelé modèle des segments inverses, est utilisé lorsque la diffusion du soluté dans le liquide et le solide est infiniment rapide et qu'il n'y a pas de gradient de concentration dans la matière [KUR1998].

Dans ces conditions et pour un alliage binaire aux courbes de liquidus et de solidus rectilignes, l'équation de conservation de la masse du soluté *i* au niveau de l'interface liquide/solide s'écrit [LES-M58] :

$$w_i^{\ell} = \frac{{}^{0}w_i}{1-(1-k_i^{s/\ell})\,f^s} \qquad \text{(équation A4-1)}$$

Avec :

- f_S = fraction massique de solide,
- ${}^{0}w_i$ = titre massique nominal de l'élément i.
- w_i^{l} = titre massique de l'élément i dans la phase liquide
- $k_i^{s/l}$ = coefficient de partage à l'équilibre du soluté i entre les phases solide et le liquide (en unités massiques).

Il est également possible de l'exprimer en terme de température :

$$f^s = \frac{1}{1-k_i^{s/\ell}} \cdot \frac{T_L - T}{T_f - T} \qquad \text{(équation A4-2)}$$

Avec :

- T_L = Température de liquidus,
- Tf = Température de fusion du métal de base pur.

Le profil caractéristique de soluté obtenu dans un alliage est présenté sur la figure A4-1.

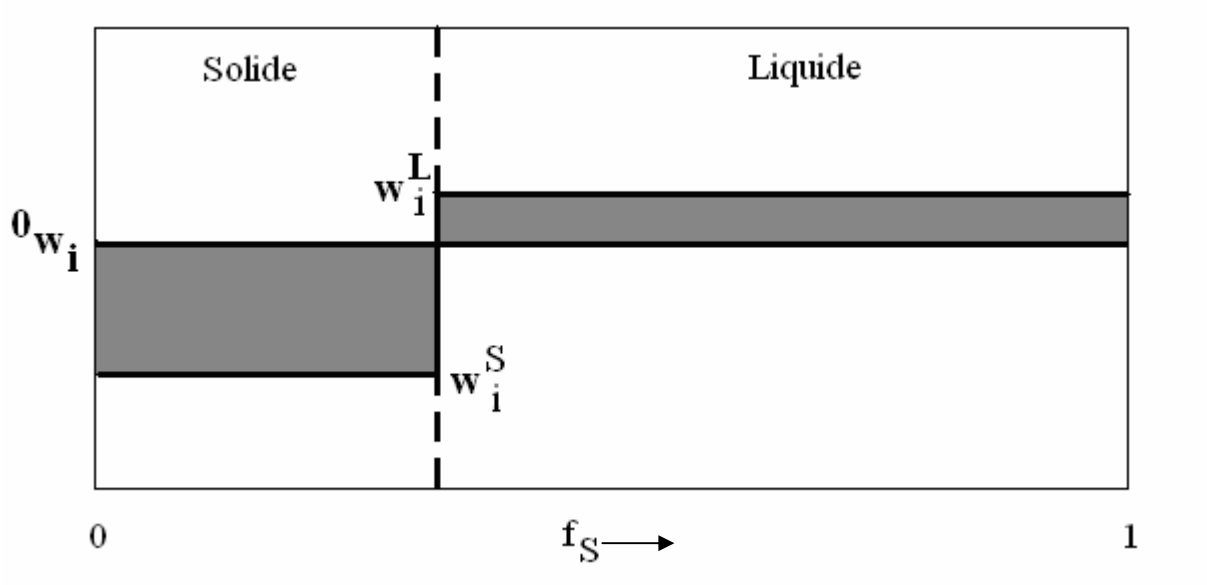


Figure A4 - 1 - Profil de concentration en cours de solidification dans les conditions de diffusion parfaite dans le solide et le liquide (conditions d'équilibre). Cas où $k_i^{S/L}$ <<1.

L'analyse de la figure A4-1 montre que la quantité de soluté rejetée par le solide est répartie de manière homogène dans la phase liquide. Selon ce modèle, on est en tout point à l'équilibre thermodynamique et aucune ségrégation n'apparaît au cœur de la pièce.

- Modèle de Gulliver-Scheil

Le modèle de Gulliver-Scheil [GUL1913 et SCH1942] pose l'hypothèse d'une diffusion nulle dans le solide et d'une diffusion parfaite dans le liquide [KUR1998]. Dans le cas où le coefficient de partage serait inférieur à 1, le profil de concentration dans l'alliage en cours de solidification est tel que représenté sur la figure A4-2 dans le cadre d'une augmentation df_S de la fraction solide.

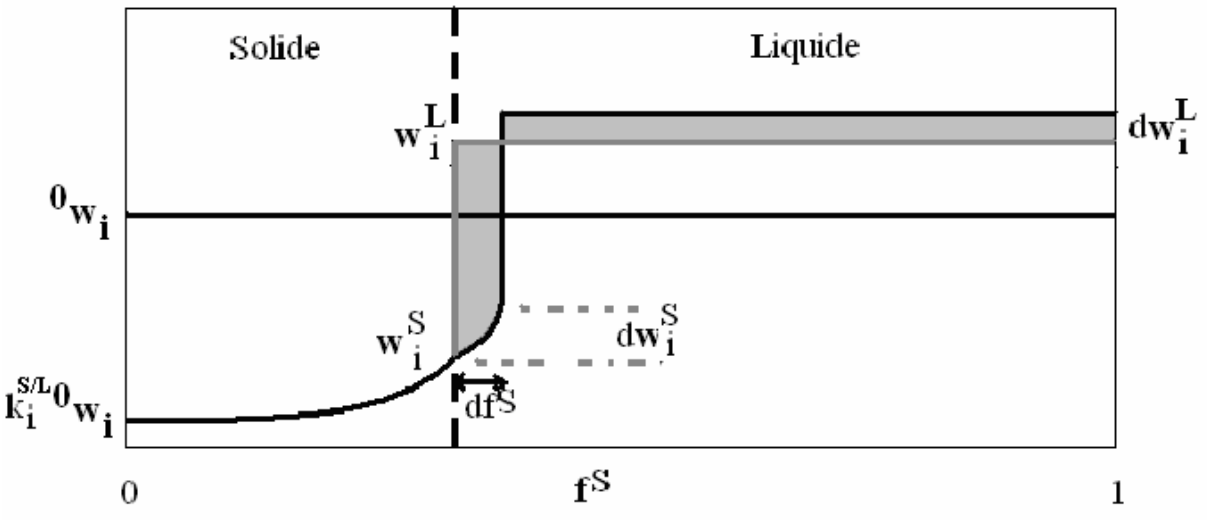


Figure A4 - 2 - Profil de concentration en cours de solidification dans les conditions de diffusion parfaite dans le liquide et de diffusion nulle dans le solide (conditions d'équilibres). Cas où $k_i^{S/L}$ <<1.

L'équation de conservation du soluté s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{d\, w_i^{\ell}}{d\, f^s} = (1 - k_i^{s/\ell}) \frac{w_i^{\ell}}{1 - f^s} \qquad \text{(équation A4-3)}$$

soit dans un intervalle de température où le coefficient de partage k_i peut être considéré comme constant et en admettant que cette équation soit applicable dès le début de la solidification :

$$w_i^{\ell} = {}^0w_i (1 - f^s)\, k_i^{s/\ell - 1} \qquad \text{(équation A4-4)}$$

Si le coefficient de partage reste constant jusqu'à une réaction eutectique de fin de solidification , il devient alors possible de prévoir la fraction massique d'eutectique qui sera formé f^E quelle que soit la composition nominale de l'alliage, grâce à l'équation :

$$f^E = \left(\frac{{}^0w_i}{w_i^{\ell E}} \right) \frac{1}{1 - k_i^{s/\ell}} \qquad \text{(équation A4-5)}$$

Avec :

- w_i^{lE} = titre massique de l'élément i dans la phase liquide de composition eutectique.

- <u>Autres modèles</u>

Les modèles du bras de levier et de Gulliver-Scheil présentent deux comportements extrêmes du métal à sa solidification. Le comportement réel du métal est, en général, un cas intermédiaire entre les deux cas décrits par ces modèles. Une première voie d'amélioration consiste à prendre en compte des phénomènes tels que la rétro-diffusion dans le solide et la diffusion dans le liquide. Des modèles plus ou moins complexes ont ainsi été proposés. Parmi ces modèles, on retiendra les modèle de Brody-Flemings [BRO1966] et Clyne-Kurz [CLY1981], ainsi que le modèle de Rappaz et Boettinger [RAP1999] qui permet de décrire la solidification d'alliages multiconstitués présentant des coefficients de diffusion dans le liquide différents.

Dans le cadre de cette étude exploratoire et compte tenu du faible nombre de données thermodynamiques et des coefficients de diffusion relatifs aux systèmes concernés, nous nous sommes limités à l'emploi des modèles les plus simples.

ANNEXE 5

Effet de l'ajout de titane sur les propriétés des alliages Fe-Al

- Effet de l'addition de titane sur la ductilité aux basses températures

La solubilité du titane dans la solution solide ferritique est relativement importante. Il en résulte une amélioration de la limite élastique à basse température [PAL2005].

Gorzel et coll. [GOR1999], ainsi que Prakash et coll. [PRA2001] démontrent qu'une amélioration notable de la limite élastique et de la dureté des alliages ternaires peut être obtenue en présence de deux phases ou plus pour des alliages localisés dans le coin riche en fer du diagramme de phase. Ce qui correspond à des équilibres entre la solution solide ferritique, la phase de Laves et la phase Fe_2AlTi .

Le phénomène d'anomalie de la limite élastique observé dans les alliages binaires est décalé vers les plus hautes températures. Les raisons de ce décalage varient suivant les auteurs [STE2003]. Krein et coll. [KRE2007] montrent qu'une deuxième anomalie caractéristique de cette famille d'alliage a également été détectée aux environs de 773 K pour les alliages présentant la phase ordonnée $L2_1$.

- Effet de l'addition de titane sur la résistance au fluage

Alliages ternaires

Les alliages ternaires Fe-Al-Ti sont très prometteurs pour l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages aux hautes températures, car ils permettent de combiner plusieurs voies de renforcement de la résistance au fluage. Ces différentes voies sont :

1) le durcissement structural de la solution solide,
2) la mise en ordre de cette dernière,
3) la précipitation de la phase de Laves de structure C14 [PAL2005].

Lawley et coll. [LAW1960] ont montré que le niveau d'ordre de la solution solide a une forte influence sur la résistance au fluage des alliages binaires Fe-Al. Leurs résultats montrent que la résistance au fluage d'alliages présentant une solution solide ordonnée $D0_3$ est supérieure à celle d'alliage présentant un niveau d'ordre B2. L'addition de titane à ces alliages permet d'augmenter les températures de transition A2/B2 et B2/$L2_1$ (équivalent ternaire de la phase $D0_3$). L'addition de titane est l'une des plus efficace pour augmenter ces températures avec une augmentation de 60 K/at.% [PAL2005, STE2003, ZHU2000 et OHN1997]. La transition B2/$D0_3$($L2_1$) est ainsi augmentée de 825 K pour l'alliage stœchiométrique binaire $D0_3$ à 1488K pour la phase Fe_2AlTi stœchiométrique [OHN1998].

Krein et coll. [KRE2008] ont étudié l'influence de la nature des phases précipitant sur la résistance au fluage d'alliages binaires, ternaires et quaternaires. Leurs résultats montrent que l'addition de titane permet d'augmenter la résistance au fluage des alliages binaires en précipitant la phase de Laves Fe_2Ti. Palm et coll. [PAL2005] montrent que cette solution pour améliorer la résistance au fluage est applicable a tous les alliages précipitant une telle phase. De telles améliorations de la résistance au fluage corrélées à la précipitation de la

phase de Laves Fe_2Ti sont également présentées dans divers autres travaux [PRA2001 et PAL2004]

Alliages quaternaires Fe-Al-Ti-X

Le titane peut être associé à d'autres éléments d'addition permettant d'améliorer les propriétés de résistance au fluage, via la précipitation de nouvelles phases ou leur mise en solution. Les éléments les plus souvent utilisés sont les mêmes que ceux présentés dans le cadre des alliages ternaires Fe-Al-Zr :

- L'addition de bore permet la précipitation de borures de titane (TiB_2) [DOU1999]. Ce borure de titane améliore la ductilité de l'alliage par création de piège à hydrogène au niveau des interfaces matrice/précipité. Il est cependant néfaste en terme de soudabilité. L'avantage de cette phase TiB_2 est qu'elle est stable et ne présente qu'une sensibilité limitée aux phénomènes de coalescence à haute température. Cette phase précipite de manière homogène dans le matériau.
- L'addition de carbone permet la précipitation de carbures de titane (TiC) [SCH2003 et KOB2005]. Ces carbures de titanes renforcent les microstructures des alliages ternaires et provoquent une amélioration de la résistance au fluage.
- L'adition de chrome se révèle particulièrement intéressante car elle permet d'améliorer la ductilité aux basses températures [MAC1989] , ainsi que la résistance au fluage [SUN2000, JIM1996 et KRE2008].

- <u>Effet de l'addition de titane sur la formation de la couche d'oxyde.</u>

Le titane, tout comme le zirconium, présente une forte réactivité avec l'oxygène. Palm et coll. [PAL2004] présentent une compilation des études publiées sur le sujet. L'ensemble de ces études montre que plus la teneur en titane est élevée plus la proportion d'oxyde de titane TiO_2 est importante. Un équilibre doit être trouvé entre la proportion d'aluminium et de titane contenu dans l'alliage pour former préférentiellement de l'alumine, qui protègera l'alliage de toute contamination ultérieure par l'oxygène. La figure A5-1 présente un exemple de cinétique d'oxydation d'alliages ternaires Fe-Al-Ti au cours d'un maintien isotherme à 1173 K sous air synthétique [PAL2004]. Le gain de masse augmente de manière importante avec la proportion de titane dans l'alliage.

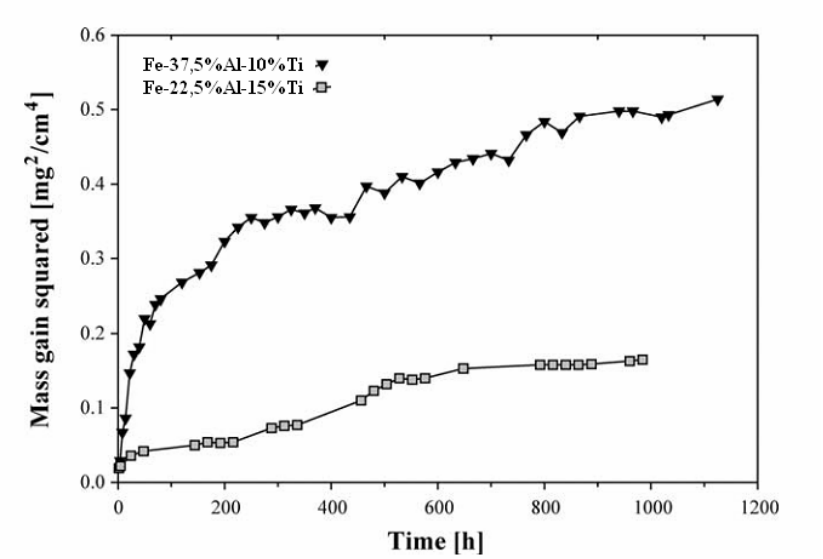


Figure A5 - 1 - Gain de masse de l'alliage élevé au carré en fonction du temps de maintien isotherme à 1173 K sous air synthétique [PAL2004].

Références bibliographiques spécifiques à l'annexe 5

[DOU1999] Doucakis T. et Kumar K. S., Intermetallics, Volume 7, 7 (1999) 765-777.

[JIM1996] Jimenez J. et Frommeyer G., Material Science and Engineering A 230 (1996) 93-99.

[KRE2007] R. Krein et M. Palm, Materials Science and Engineering: A, Volumes 460-461(2007) 174-179.

[MAC1989] C.G. Mac Kamey, J.A. Horton et C.T. Liu, J. of Mat. Res., 4 (1989) 1156.

[PAL2004] Palm M. et Sauthoff G., Intermetallics, Volume 12, 12 (2004) 1345-1359.

[SCH2003] Schneider, Falat L., Sauthoff G. et Frommeyer G., Intermetallics, Volume 11, 5 (2003) 443-450.

ANNEXE 6

Effet de l'ajout de zirconium sur les propriétés mécaniques des alliages Fe-Al

L'addition d'élément léger tel que l'aluminium est une approche prometteuse pour améliorer les propriétés spécifiques des aciers. L'objectif de développer des alliages présentant des propriétés mécaniques intéressantes, aussi bien aux basses qu'au hautes températures, a mené au développement d'une nouvelle classe de matériaux structurels : les intermétalliques renforcés par une phase de Laves. L'addition de zirconium semble particulièrement prometteuse avec comme effet, une amélioration des propriétés mécaniques à hautes températures par précipitation d'une seconde phase : la phase de lave $Zr(Fe,Al)_2$ ou la phase $\tau 1$ $Zr(Fe,Al)_{12}$.

- Effet de l'addition de zirconium sur la ductilité aux basses températures.

Wasilkowska et coll. [WAS2004] ont montré que des alliages contenant jusqu'à 20% d'aluminium pour jusqu'à 2,5% de zirconium présentent une amélioration des propriétés mécaniques aux basses températures et ceci jusqu'à 673 K. Ces alliages montrent un important effet durcissant de la solution solide ferritique au cours de déformations à température ambiante. Cet effet s'explique par la réduction de taille de grain due à la ségrégation du zirconium aux joints de grains. Il en résulte un renforcement des propriétés mécanique du matériau associé à la composante de Hall-Petch dans l'expression de la contrainte d'écoulement de l'alliage.

- Effet de l'addition de zirconium sur la résistance au fluage

Alliages ternaires Fe-Al-Zr

Dans leur étude, Stein et Coll. [STE2005] font le point sur les différents effets du zirconium sur les alliages binaires. Ils rappellent ainsi que de faibles additions de zirconium (0,05 at.%) permettent d'augmenter la résistance mécanique d'un alliage Fe-40%Al, tandis que de plus importantes additions la diminuent (0,1 à 0,5 at.%).

Peu d'études ont été menées sur les effets de fortes additions en zirconium (>1at%). Titran et coll. [TIT1985] montrent que la contrainte d'écoulement est plus élevée à 1273 K que dans le cas d'un alliage binaire, pour des alliages Fe-39%Al-5%Zr et Fe-40%Al-2%Zr. Ces résultats ont été confirmés par Vedula et coll. [VED1985] sur un alliage Fe-47%Al-5%Zr. Balasubramaniam [BAL1997] montre que la ductilité à la température ambiante d'un alliage de stœchiométrie Fe_3Al est diminuée lors de l'ajout de 5at.% de Zr.

Stein et coll. [STE2005] montrent qu'aussi bien la phase de Laves que la phase intermétallique ternaire τ_1 agissent comme des phases renforçant les propriétés mécaniques. L'effet de renforcement en fonction de la fraction de phase est à peu près le même quelle que soit la nature de la phase considérée à haute température. Cependant, comme la formation de la phase τ_1 nécessite moins de zirconium que la phase de Laves, le renforcement est plus efficace si la phase τ_1 est utilisée comme seconde phase.

Le niveau d'ordre de la solution solide joue également un rôle sur la limite élastique. En effet, un alliage diphasé A2+$D0_3$ présente une limite élastique plus élevée que les alliages présentant des solutions solides A2 ou $D0_3$ seules. En comparaison avec les autres systèmes ternaires Fe-40Al-X (X= Ti, Nb, Mo), l'addition de zirconium est plus efficace pour augmenter la limite élastique à teneur équivalente d'éléments d'addition.

Wasilkowska et coll. [WAS2004] ont étudié en détail les mécanismes de déformation plastique de poly-cristaux d'alliages Fe-Al renforcés par des phases de Laves à base de zirconium. Les alliages étudiés sont les mêmes que ceux présentés dans le paragraphe précédent sur l'analyse des microstructures : Fe-10Al-2,5Zr et Fe-20Al-2,5Zr. Ces alliages présentent une contrainte d'écoulement d'environ 600 MPa jusqu'à des températures de l'ordre de 673 K et sont donc susceptibles d'être utilisés pour des applications mises en service en dessous de ces températures.

Ils montrent un fort durcissement par solution solide durant la déformation à température ambiante. Cet effet durcissant diminue avec l'augmentation de la température. La diminution est compensée par un vieillissement par déformation dynamique dû à un effet de Cotrell entre les dislocations et les solutés d'aluminium aux environs de 450°C.

L'addition de Zr et sa ségrégation aux joints de grains provoquent un affinement de la taille des grains en comparaison au même alliage sans zirconium. Ce qui renforce la résistance mécanique du matériau en raison de la composante de Hall-Petch de la contrainte d'écoulement. Les lamelles de phase de Laves présentent dans l'eutectique sont fragiles. C'est donc la composante Fe-Al de ces lamelles qui permet la déformation des joints de grains. La contrainte d'écoulement de cette phase est contrôlée par une relation de Hall-Petch reliée à l'épaisseur des lamelles. La diminution de la contrainte d'écoulement à haute température est due au phénomène de restauration.

Morris et coll. [MOR2004,MOR2006,MOR2007] ont montré que la précipitation de précipités $(Fe,Al)_x(Zr,Al)_y$ complexes entraîne une forte amélioration de la résistance au fluage de l'alliage ternaire Fe-Al-Zr où ils sont observés. Les alliages montrent alors des niveaux de résistance au fluage comparables à ceux observés dans les alliages binaires les plus performants, contenant entre 28 et 40at.% d'aluminium. De plus ces précipités sont stables en températures en raison de la faible diffusivité du zirconium.

Alliages quaternaires Fe-Al-Zr-X

L'influence de l'addition de zirconium a été étudiée par plusieurs groupes de recherche. Comme dans le présente étude, il s'avère qu'un grand nombre de ces travaux concernent des alliages quaternaires pour combiner les effets de différents éléments. Les éléments que l'ont retrouvent le plus souvent dans ces études sont les suivants :

- L'addition de bore provoque une amélioration de la résistance mécanique jusqu'à des températures de l'ordre de 1173 K [DAN1994].
- L'addition de carbone réduit la sensibilité à la fragilisation dans certains environnement [LIU1998] et empêche tout phénomène de coalescence des grains. Les particules de ZrC formées s'opposent au mouvement des dislocations et améliorent ainsi la résistance au fluage [KRA2007,DOB2008]. Cependant ces particules sont sensibles à la coalescence due à la forte diffusivité du carbone, ce qui les rend moins intéressantes que certaines autres particules intermétalliques.

- L'addition de chrome permet d'augmenter la solubilité du zirconium dans la solution solide [MOR2006].

- Effet de l'addition de zirconium sur la formation de la couche d'oxyde.

Xu et coll. [XU2000] ont étudié l'influence du zirconium sur les cinétiques d'oxydation isothermes d'alliages Fe-37%Al et Fe-37%Al-x%Zr. Les auteurs montrent que la présence de zirconium augmente la cinétique d'oxydation en comparaison à celle d'un alliage binaire. Cependant pour des températures de 1373 et 1473 K, la cinétique d'oxydation de l'alliage Fe-37%Al-0,8%Zr est inférieure à celle de l'alliage Fe-37%Al-0,3%Zr (Figure A6-1).

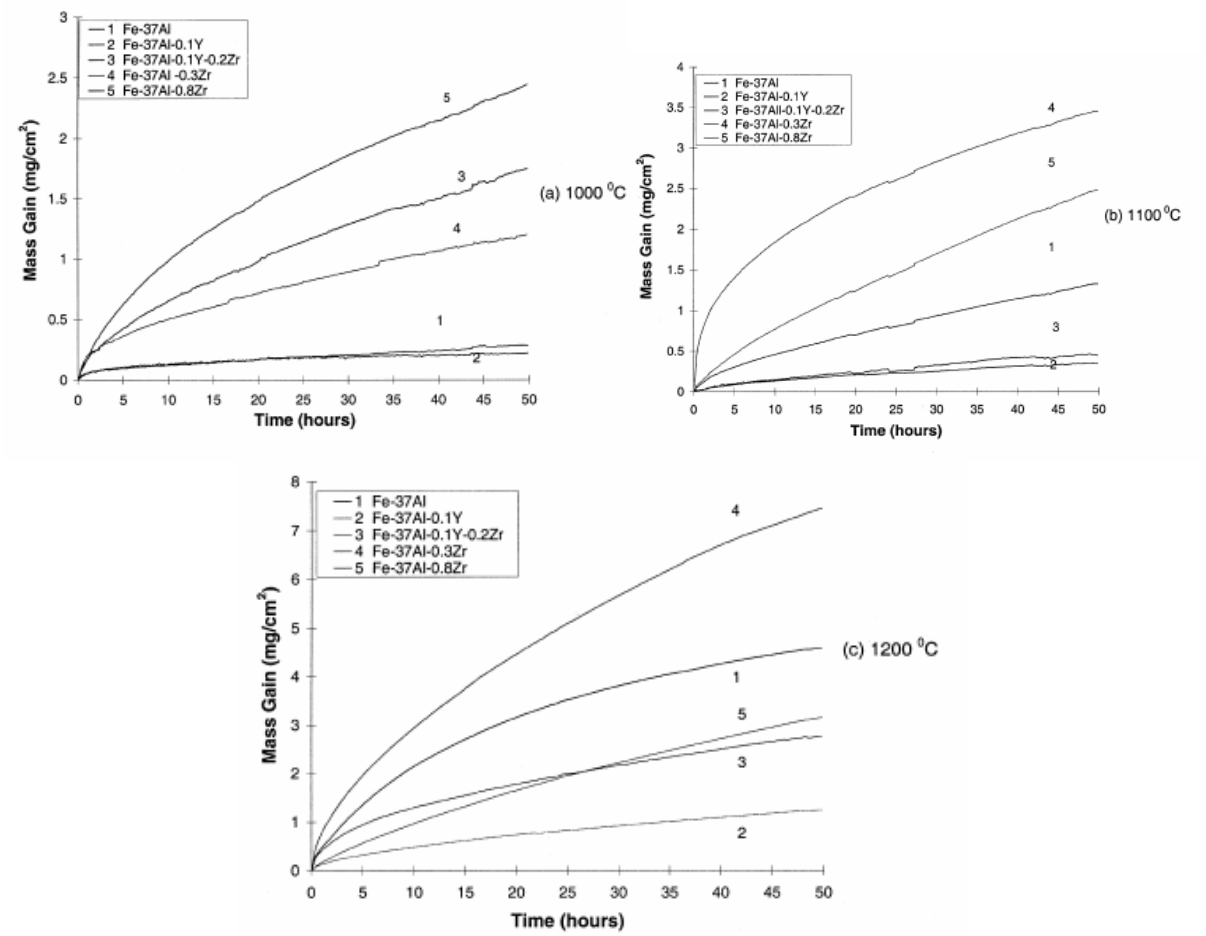


Figure A6 - 1 - Cinétiques d'oxydation des différents alliages représentés par la courbe traçant l'évolution du gain de masse en fonction du temps de maintien isotherme à (a) 1273 K, (b) 1373 K et (c) 1473 K [XU2000].

Wambach et coll. [WAM1987] ont montré que pour un alliage Fe-11,7%Al contenant 0,03%at Zr, la formation de la couche d'oxyde ZrO_2 améliore l'adhérence de la couche d'alumine. Les auteurs montrent également qu'elle catalyse la transformation menant d'une couche métastable θ-Al_2O_3 vers une couche stable protectrice α-Al_2O_3.

Stein et coll. [STE2005] montrent que de très faibles additions en zirconium sont bénéfiques à la formation de couche d'alumine α-Al_2O_3 protectrices en surface de l'alliage. Cependant, de plus fortes teneurs en zirconium ont un effet négatif sur la résistance à l'oxydation, de part la forte réactivité entre ces deux éléments qui risque de modifier la nature du système

modifié (Fe-Al-Zr-O et non Fe-Al-Zr). Cet effet est en opposition avec celui d'amélioration de cette propriété lors d'une augmentation de la teneur en aluminium.

Références bibliographiques spécifiques à l'annexe 6

[DOB2008] F . Dobeš, Scripta Materialia, Volume 59, 1 (2008) 59 – 62.

[KRA2007] P.Kratochvíl, F. Dobeš, K. Milička et J.Pešička, Conférence Fe-Al 2007, Interlaken, Suisse.

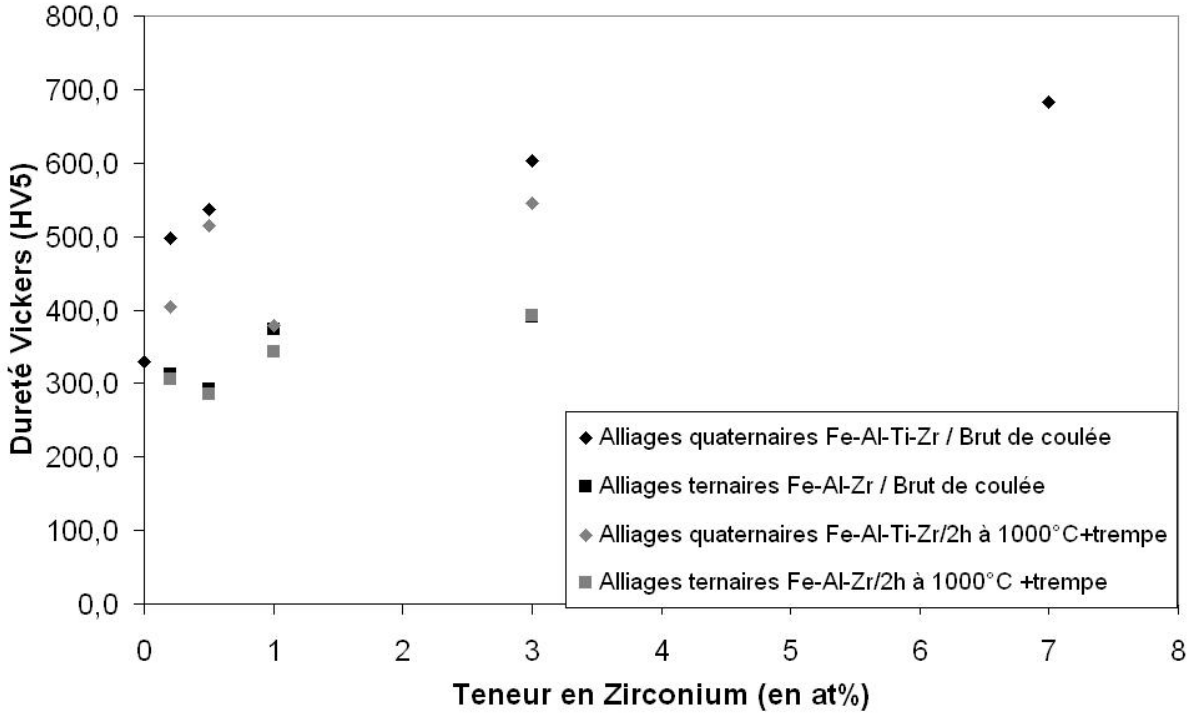
[WAM1987] K. Wambach, J. Peters et H. J. Grabke, Mater. Sci. Eng. 88 (1987) 205.

[XU2000] Xu C. H., Gao W. et Gong H., Intermetallics, Volume 8, 7 (2000) 769-779.

ANNEXE 7

Etude des macro-duretés

Dans l'hypothèse de futures applications pour ce type d'alliages, une étude de macro-dureté a été réalisée (Figures A7-1 A et B). Il apparaît que l'ajout de zirconium à l'alliage binaire Fe_3Al durcit considérablement l'alliage, qui conserve une ductilité relativement satisfaisante dans le cas des alliages ternaires, en comparaison à celle observée dans le cas des alliages quaternaires. Dans ces derniers, la dureté est telle que le matériau devient plus sensible à la fissuration. Ceci est particulièrement vrai pour les alliages à très forte teneur en zirconium, tel que l'alliage Fe-25Al-5Ti-7Zr.



A

B

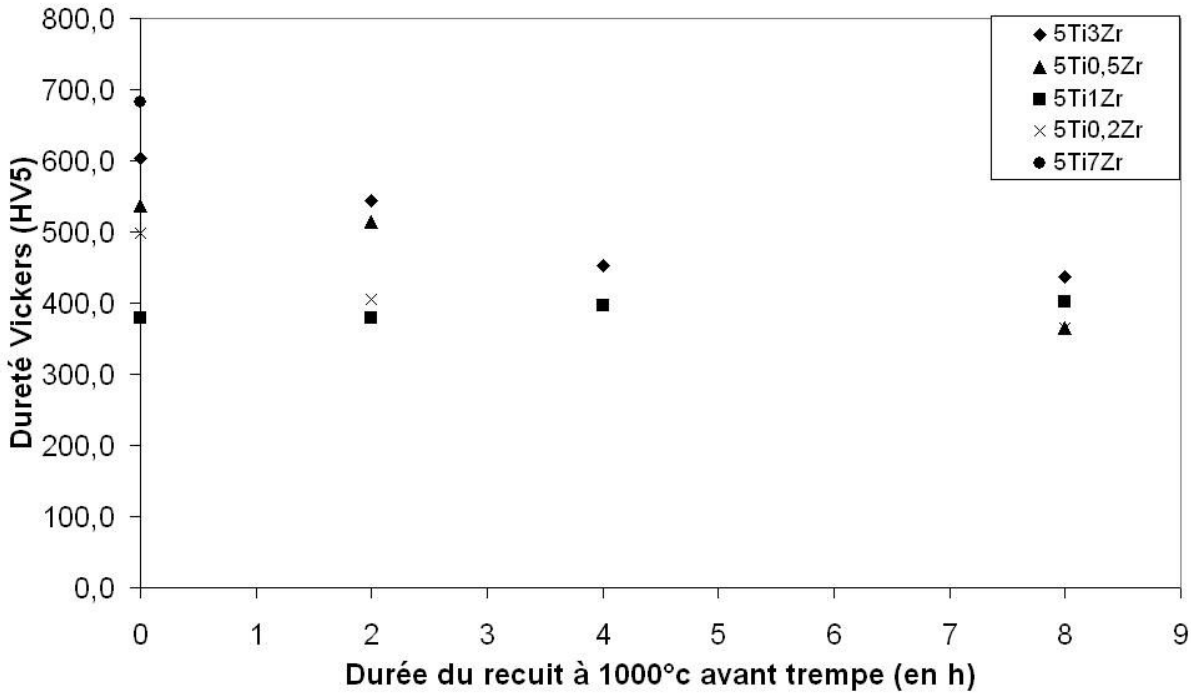


Figure A7 - 1 - Evolution des macro-duretés (HV5) en fonction de la composition de l'alliage (A) et de la durée de recuit à 1273 K (B).

La dureté du matériau augmente avec la teneur en zirconium, la présence de titane conjointe au zirconium et lorsque le matériau est brut de coulée. D'après les analyses microsondes et métallographiques, la dureté est due à la présence de la phase de Laves dans l'alliage qui contient les teneurs maximales en zirconium. Les recuits diminuant la fraction de phase de Laves précipitant, ils diminuent également la dureté de l'échantillon (Figure A7-1).

De plus, lors des traitements de recuit suivis de trempe à l'eau salée, des fissures importantes apparaissent dans les boutons. Cette sensibilité à la fissuration est d'autant plus marquée que la teneur en zirconium est élevée. Les fissures sont préférentiellement localisées au niveau de la retassure et se propagent verticalement le long du bouton.

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 Jacques LACAZE, Directeur de Recherche, ENSIACET, Toulouse

Monsieur Jean-Claude VIALA, Directeur de Recherche, Université Claude Bernard Lyon1, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur RIGAUD Vincent

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Contribution à l'étude de la solidification et à la description thermodynamique des équilibres de phases du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr"

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 17 juin 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE LORRAINE - NANCY

Pour le Président
Le Vice-Président,
Jacques JARAY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Contribution à l'étude de la solidification et à la description thermodynamique des équilibres de phases du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr

Résumé : La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude des microstructures et des microségrégations, héritées de la solidification des alliages ternaires Fe-Al-Ti, Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr.

Pour améliorer la compréhension des phénomènes ayant lieu au cours de la solidification et disposer d'un outil permettant de prédire les phases formées au cours de la solidification, une description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr est proposée dans une seconde partie.

A partir de l'ensemble des données expérimentales et bibliographiques disponibles concernant les équilibres de phases dans les différents systèmes ternaires, une description thermodynamique de chacun des systèmes ternaires est effectuée. Les systèmes Fe-Al-Zr et Fe-Ti-Zr ont été complètement décrits à l'aide du logiciel ThermoCalc. Le système ternaire Fe-Al-Ti a fait l'objet d'une description partielle. Les résultats obtenus permettent de proposer une première description thermodynamique du coin riche en fer du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr. Des séquences de solidification ont également été calculées à partir de cette description pour les alliages ternaires Fe-Al-Zr et quaternaires Fe-Al-Ti-Zr et comparées aux résultats expérimentaux.

Mots-Clés : Intermétalliques, Aluminiures de fer, Phase de Laves, Micro-ségrégation, Description thermodynamique, Titane , Zirconium, Solidification.

Contribution to the study of the solidification and the thermodynamic modeling of the phases equilibria of the Fe-Al-Ti-Zr quaternary system

Abstract : The first part of this work deals with the study of the microstructures and micro-segregations phenomena, inherited from the solidification on Fe-Al-Ti, Fe-Al-Zr and Fe-Al-Ti-Zr alloys.

To improve our understanding of the phenomena occurring during the solidification process and to dispose of a predictive tool of the phases formed during the solidification process, a thermodynamic modeling of the iron rich corner of the Fe-Al-Ti-Zr quaternary system is proposed on a second part.

From the data available in this work and in the literature, a thermodynamic modeling of each of the constituting ternaries systems is performed. Fe-Al-Zr and Fe-Ti-Zr ternaries systems were fully modeled using the ThermoCalc software. The Fe-Al-Ti ternary system is only partially modeled. These results allowed us to propose a first description of the iron rich corner of the Fe-Al-Ti-Zr quaternary system.

Solidification sequences were calculated from this thermodynamic model for Fe-Al-Zr ternaries and Fe-Al-Ti-Zr quaternaries alloys and compared to our experimental results.

Keywords : Intermetallics, Iron aluminides, Laves phase, Micro-segregation, Thermodynamic modeling, Titanium, Zirconium, Solidification.