



**HAL**  
open science

# Étude des Transformations de Phase dans des Alliages base TiAl faiblement alliés en Silicium

Antoine Paris

► **To cite this version:**

Antoine Paris. Étude des Transformations de Phase dans des Alliages base TiAl faiblement alliés en Silicium. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0340 . tel-01752262

**HAL Id: tel-01752262**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752262v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine

Mention : Sciences des Matériaux

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Présentée par

**Antoine Paris**

## Étude des Transformations de Phase dans des Alliages base TiAl faiblement alliés en Silicium

Soutenue le 15 décembre 2015 devant le jury composé de :

*M. Alain COURET*

*M. Philippe VERMAUT*

*M. Dominique DALOZ*

*M. Mikael PERRUT*

*M. Emmanuel BOUZY*

*Mme Ulrike HECHT*

*M. Jean-Michel FRANCHET*

*CEMES*

*Chimie ParisTech*

*Institut Jean Lamour*

*Onera*

*LEM3*

*ACCESS*

*Safran Tech*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Directeur de thèse*

*Examineur*

*Examineur*

*Examineur*

*Invité*





# Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine

Mention : Sciences des Matériaux

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Présentée par

**Antoine Paris**

## Étude des Transformations de Phase dans des Alliages base TiAl faiblement alliés en Silicium

Soutenue le 15 décembre 2015 devant le jury composé de :

*M. Alain COURET*

*M. Philippe VERMAUT*

*M. Dominique DALOZ*

*M. Mikael PERRUT*

*M. Emmanuel BOUZY*

*Mme Ulrike HECHT*

*M. Jean-Michel FRANCHET*

*CEMES*

*Chimie ParisTech*

*Institut Jean Lamour*

*Onera*

*LEM3*

*ACCESS*

*Safran Tech*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Directeur de thèse*

*Examineur*

*Examineur*

*Examineur*

*Invité*





# Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse Dominique Daloz. Malgré la distance séparant nos laboratoires, il a su rester disponible et me guider tout au long de ma thèse. Merci également à mon encadrant Mikael Perrut, qui a su me faire confiance, d'abord en stage, puis en thèse. Les échanges, discussions et réunions que nous avons eus tous les trois m'ont énormément apportés, et ont grandement contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens également à remercier Alain Couret et Philippe Vermaut d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Je remercie aussi Ulrike Hecht et Jean-Michel Franchet d'avoir accepté de faire partie du jury. Enfin, merci à Emmanuel Bouzy d'avoir accepté de faire partie, et de présider ce jury de thèse. Merci à vous pour l'intérêt que vous avez manifesté pour mes travaux et pour vos questions et remarques constructives au cours de la soutenance de thèse.

Un grand merci à Anne Denquin et Shigehisa Naka pour le temps qu'ils m'ont consacré, malgré leurs emplois du temps chargés. Merci d'avoir participé au suivi de mes travaux et à la relecture du manuscrit.

Merci au département DMSM, dirigé par Franck Gallerneau, de m'avoir accueilli pendant ces trois années, merci également à l'équipe de gestion : Sophie Garabédian, Sylvie Ruffault et Thierry Ochin.

Merci à Cédric Lopes pour l'élaboration des différentes nuances d'alliages de TiAl. Merci à Christophe Rouaud pour les innombrables traitements thermiques qu'il a réalisés. Merci à Denis Boivin et Nicolas Horezan pour les nombreuses caractérisations MEB qu'ils ont réalisées. Merci à Frédéric Fossard pour les caractérisations MET. Merci à Camille Liard, David Lévêque et Didier Mézières pour les caractérisations mécaniques. Merci à Étienne Rimpot pour les analyses chimiques des alliages. Et enfin un très grand merci à Mme Agnès Bachelier-Loq qui m'a formé et énormément aidé tout au long de ma thèse.

Un grand merci à l'ensemble du département pour les conditions de travail exceptionnelles et la bonne humeur générale. Merci à la petite équipe des « jeunes » constituée de Marie-Pierre, Cécile, Sébastien, Étienne, Jean-François. Merci aux stagiaires et aux thésards que j'ai eu la chance de croiser durant ces trois années. Et un gros merci à mes deux co-bureau Laurence et Océane pour m'avoir nourri et supporté.

Et pour finir merci à ma famille et à mes amis qui m'ont soutenu et encouragé durant ces trois années de thèse.



---

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I. Revue Bibliographique .....</b>	<b>13</b>
I. Contexte.....	13
II. Diagramme binaire Ti-Al .....	14
III. Solidification.....	15
IV. Transformations à l'état solide .....	16
IV.1. Précipitation de la phase $\gamma$ .....	16
IV.2. Formation de la structure lamellaire .....	18
IV.3. Mise en ordre de la phase $\alpha$ .....	20
V. Eléments d'addition .....	21
V.1. Effet des éléments d'addition majeurs.....	21
V.2. Effet des éléments d'addition mineurs.....	21
VI. Alliages de TiAl dopés au silicium.....	21
VI.1. Diagramme ternaire Ti-Al-Si.....	21
VI.2. Précipitation de $\zeta$ dans les alliages dopés au silicium.....	23
VI.3. Influence de l'ajout de silicium sur les propriétés mécaniques .....	24
<b>Chapitre II. Méthodes expérimentales .....</b>	<b>27</b>
I. Procédés d'élaboration, transformation, et préparation.....	27
I.1. Elaboration par four à arc .....	27
I.2. Traitements thermiques.....	28
I.3. Broyage.....	29
I.4. Préparation des échantillons pour la microscopie électronique à balayage .....	30
I.5. Préparation MET.....	31
II. Techniques de caractérisation.....	32

II.1.	Analyses chimiques .....	32
II.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	32
II.3.	Microscopie électronique en transmission (MET).....	35
II.4.	Diffraction de neutrons .....	36
II.5.	Caractérisations mécaniques.....	36
III.	Protocoles originaux .....	37
III.1.	Triplets de diffusion.....	37
III.2.	Cartes EDS quantitatives .....	40
III.3.	Mesure de largeur des lamelles par EBSD .....	44
IV.	Résumé du chapitre.....	45
<b>Chapitre III. Thermodynamique du système Ti-Al-Si .....</b>		<b>47</b>
I.	Choix des nuances expérimentales .....	47
II.	Calculs thermodynamiques.....	49
II.1.	Système ternaire Ti-Al-Si :.....	49
II.2.	Calculs thermodynamiques pour chaque nuance :.....	51
II.3.	Cristallographie des précipités :.....	54
III.	Relations d'orientation.....	56
IV.	Triplet de diffusion $Ti_3Al$ -TiAl-Si à 1000°C .....	57
V.	Résumé du chapitre.....	62
<b>Chapitre IV. Solidification.....</b>		<b>63</b>
I.	Macrostructures .....	63
II.	Macroségrégation.....	64
II.1.	Ti-47Al-2Zr-0,3Si.....	64
II.2.	Ti-46Al-1Mo-0,3Si .....	65
II.3.	Ti-44Al-8Nb-0,3Si.....	66
II.4.	Résumé macroségrégation .....	67

III. Microségrégation .....	68
III.1. Ti-47Al-2Zr-0,3Si.....	68
III.2. Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si.....	77
III.3. Ti-46Al-1Mo-0,3Si .....	82
III.4. Ti-44Al-8Nb-0,3Si.....	87
IV. Comparaison des chemins de solidification .....	91
IV.1. Ségrégation de l'aluminium.....	91
IV.2. Ségrégation du silicium .....	92
IV.3. Effet de la quantité de Nb .....	94
IV.4. Effet de l'élément $\beta$ -gène .....	95
V. Résumé du chapitre.....	96
<b>Chapitre V. Précipitation de la phase <math>\zeta</math>.....</b>	<b>97</b>
I. Traitements thermiques d'homogénéisation.....	97
I.1. Présentation des traitements thermiques d'homogénéisation .....	97
I.2. Bilan sur les états homogénéisés.....	104
II. Traitements thermiques de précipitation .....	104
II.1. Domaine de température de la phase $\zeta$ .....	104
II.2. Évolution des fractions de phases lors de traitements thermiques de précipitation ....	108
III. Taille des particules .....	113
IV. Effet des éléments d'addition .....	118
V. Remarques sur la répartition du silicium.....	119
VI. Résumé du chapitre.....	120
<b>Chapitre VI. Modèle de précipitation .....</b>	<b>121</b>
I. Simplification du problème .....	121
II. Dissolution de la phase $\alpha_2$ dans un grain lamellaire .....	122

III. Précipitation des siliciures $\zeta$ .....	126
IV. Comparaison modèle-résultats expérimentaux.....	127
IV.1. Modélisation à l'aide de solubilités apparentes .....	127
IV.2. Mesure des solubilités réelles .....	131
IV.3. Modélisation avec solubilités réelles .....	134
V. Extrapolation du modèle.....	136
VI. Résumé du chapitre.....	138
<b>Chapitre VII. Propriétés mécaniques.....</b>	<b>139</b>
I. Présentations des éprouvettes de compression. ....	139
II. Essais de compression à température ambiante.....	143
III. Essais de compressions à 800°C.....	145
IV. Fluage à 800°C.....	147
V. Résumé des propriétés mécaniques .....	150
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>151</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>153</b>
<b>Annexe A : Solidification .....</b>	<b>157</b>
<b>Annexe B : Propriétés mécaniques .....</b>	<b>161</b>





# Introduction générale

En raison de leurs propriétés spécifiques élevées à haute température et de leurs bonnes tenues à l'oxydation, les aluminures de titane sont l'objet d'attention croissante depuis une trentaine d'années avec comme application potentielle, la substitution d'aciers inoxydables spéciaux et d'alliages base nickel en particulier pour les pièces en mouvement : soupapes d'échappement et rouet de turbocompresseur des moteurs à explosion, aubes de turbines basse pression des turbines terrestres ou aéronautiques. Ils atteignent aujourd'hui le stade de maturité industrielle avec leur utilisation pour réaliser avec l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb (alliage GE), les aubes de turbines basse pression des moteurs GENx de General Electric commercialisé en 2014 et LEAP de CFM International commercialisé en 2015.

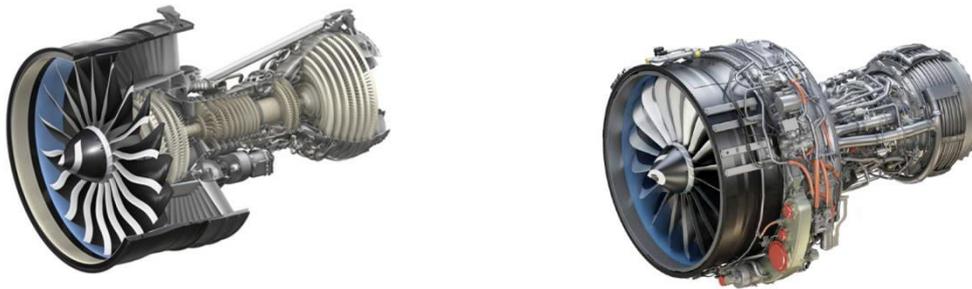


Figure 1. Moteur GENx (GE) à gauche et LEAP (CFM) à droite.

L'alliage GE est un alliage biphasé basé sur les composés intermétalliques  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al et  $\gamma$ -TiAl. Suivant les traitements thermiques, quatre types de microstructures peuvent être obtenus, aux propriétés antagonistes. Par exemple la microstructure lamellaire possède la meilleure résistance au fluage *a contrario* de la microstructure duplex possédant la meilleure ductilité (Figure 2). Concernant l'alliage GE, le meilleur compromis microstructural obtenu limite son utilisation à des températures de l'ordre de 750°C.

Il serait bien sûr très intéressant de pouvoir augmenter la température maximale d'utilisation de cette famille d'alliages et de nombreuses pistes sont étudiées, soit en restant biphasé avec introduction d'éléments réfractaires en solution solide (Nb, Ta, Re, W, au prix d'une augmentation de la densité et du coût), soit par effet structural par stabilisation par exemple de la phase B2, par ajout de quantité plus importante d'éléments  $\beta$ -gènes.

L'introduction d'éléments mineurs, « éléments dopants » tels que B, C, Si susceptibles de modifier l'état structural est également explorée. Le bore permet de contrôler la taille de grain, mais au détriment de la ténacité, en raison de la morphologie des borures formés. Le carbone améliore la tenue

en fluage par précipitation de carbures de types  $Ti_3AlC$  conduisant au développement de nouvelles nuances (K5SC, TNB-V2...)

L'effet bénéfique du silicium est noté dans plusieurs études et rentre aujourd'hui dans la composition de plusieurs nuances (RNT650, ABB-23, G4...). Le silicium améliore la ductilité et la tenue au fluage par durcissement de solution solide et/ou précipitation de siliciures, ce qui en fait un système prometteur pour de futures applications. Pour optimiser plus avant le développement de ces nuances, il est nécessaire d'augmenter sur plusieurs points la connaissance de la route métallurgique de ces alliages dopés au Silicium, ce qui fait l'objet de notre travail de thèse présenté en 7 chapitres.

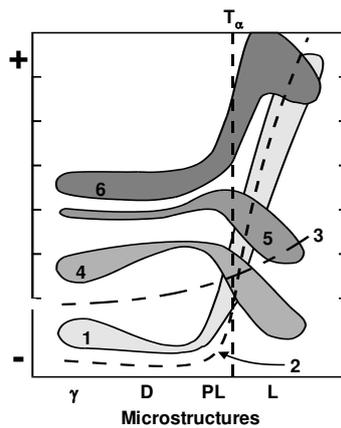


Figure 2. Représentation schématique des relations entre propriétés et microstructure de l'alliage GE (D : Duplex, PL presque lamellaire, L lamellaire). taille de grains (1) et propriétés mécaniques (2 : résistance au fluage ; 3 : résistance à l'impact ; 4 : allongement à rupture ; 5 : résistance à la traction ; 6 : ténacité) [Kim91]

Le premier chapitre fournit les éléments nécessaires à la compréhension de l'établissement des microstructures des alliages de base TiAl puis décrit l'influence d'ajout de Si sur les modifications structurales et les propriétés mécaniques.

Le deuxième chapitre introduit les techniques expérimentales utilisées et développées dans le cadre de notre travail. Une attention particulière est apportée pour interpréter et quantifier autant que faire se peut les résultats expérimentaux. Les techniques correspondantes parfois originales sont ici expliquées.

Le chapitre III aborde le choix des nuances retenues dans notre étude. Les calculs Calphad correspondants sont présentés et comparés aux déterminations d'équilibre de phase complémentaires que nous avons obtenues par la réalisation d'un triplet de diffusion à  $1000^\circ C$ . La détermination de la nature des siliciures précipités est précisée.

En vue d'applications futures, nous avons étudié la mise en place des structures et ségrégations chimiques au cours de la solidification des nuances. Les résultats sont présentés dans le chapitre IV et

discutés par le biais de l'analyse de l'établissement de la microségrégation et du chemin de solidification en comparaison des données Calphad.

Le chapitre V traite ensuite naturellement des traitements thermiques de mise en solution et de précipitation des siliciures, en s'attachant à déterminer de façon quantitative l'évolution structurale et cinétique associée et à proposer des hypothèses pour les mécanismes de transformation.

Le chapitre VI reprend les résultats du chapitre V pour décrire le modèle analytique de précipitation que nous avons construit. Le modèle permet de valider les mécanismes élémentaires proposés pour décrire la précipitation des siliciures et d'être prédictif pour le développement de futures nuances.

La présentation des propriétés mécaniques à basse et à haute température, mesurées pour différentes microstructures modèles en vue de déterminer et discriminer l'influence de l'état du Si (solution solide et/ou siliciure), fait alors l'objet du chapitre VII.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale indiquant les perspectives nous semblant les plus prometteuses.



# Chapitre I. Revue Bibliographique

## I. Contexte

Les alliages TiAl sont des alliages intermétalliques ayant une densité faible (~4) et de bonnes propriétés mécaniques à haute température. L'association de ces propriétés fait que ces alliages présentent des propriétés mécaniques spécifiques remarquables. La Figure I.1 présente les résistances mécaniques spécifiques de différentes familles d'alliages et de matériaux utilisés dans les turboréacteurs. On remarque que pour des températures voisines de 700°C, les propriétés spécifiques des alliages TiAl surpassent celles des alliages base nickel. Ce domaine de température correspond au dernier étage de la turbine basse pression des turboréacteurs actuels.

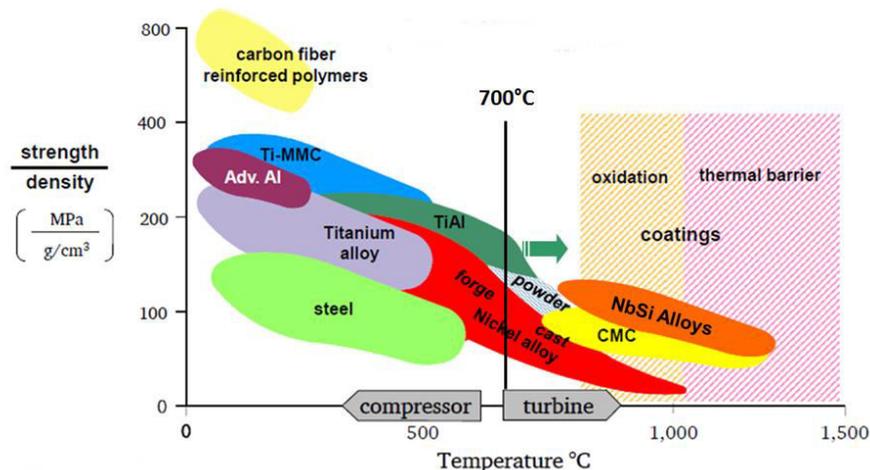


Figure I.1 : Propriétés mécaniques spécifiques des alliages et matériaux utilisés en aéronautique [Dimiduk1999]

Ainsi, les alliages TiAl ont fait leur apparition dans le moteur GENx où, pour la première fois, des aubes de turbine basse pression sont constituées d'un alliage TiAl General Electric, l'alliage 48%at.(Al)-2%at.(Cr)-2%at.(Nb). L'objectif actuel est de remplacer les aubes sur davantage d'étages de turbine basse pression : pour cela, il est nécessaire d'augmenter leur température limite d'utilisation et donc leurs propriétés à chaud, notamment en fluage.

Dans ce chapitre, nous verrons de quelles phases sont constitués ces alliages, les transformations de phases de ces alliages, et les microstructures associées à ces transformations. Nous verrons également comment l'ajout de silicium en très faible quantité peut être extrêmement intéressant dans cet objectif d'amélioration des propriétés mécaniques à chaud.

## II. Diagramme binaire Ti-Al

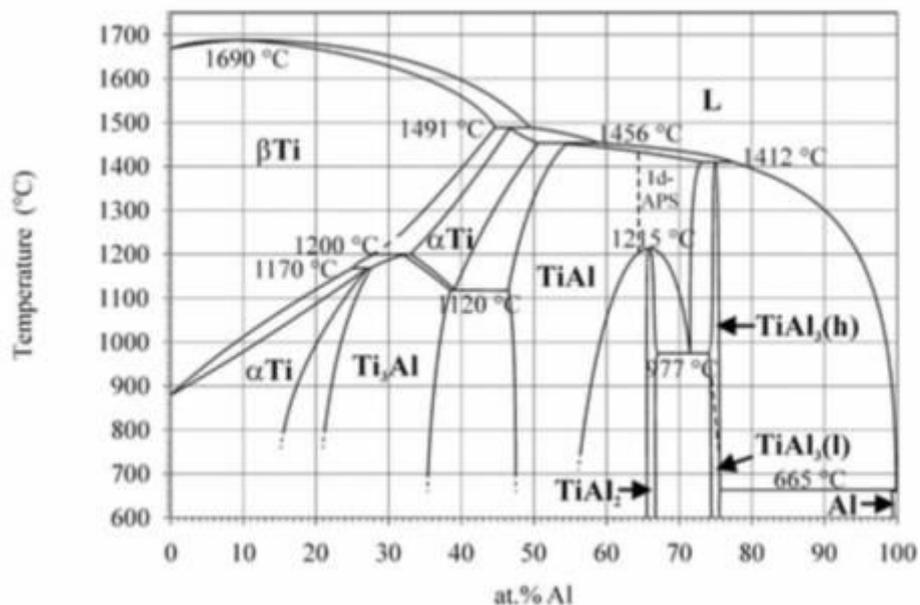
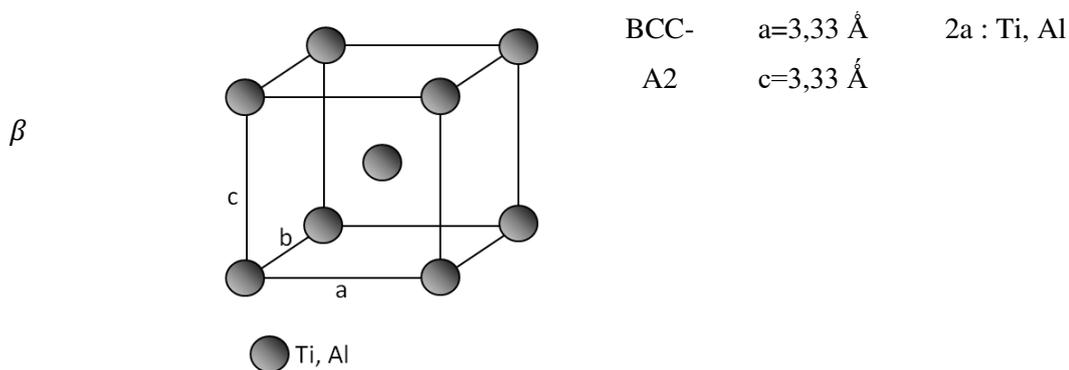
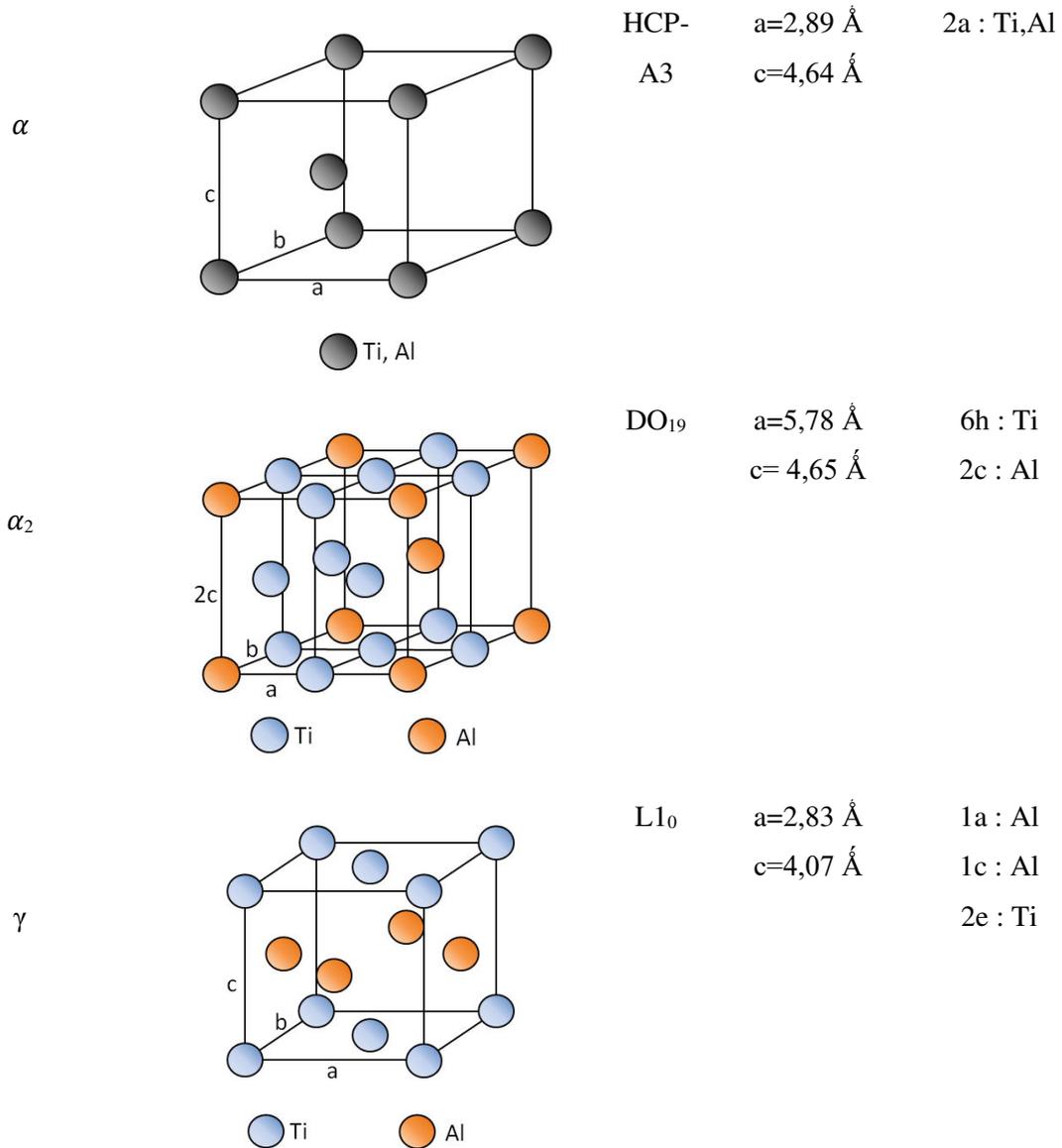


Figure I.2 : Diagramme binaire Al-Ti [Schuster06]

La Figure I.2 présente le diagramme de phase binaire Ti-Al le plus récent, établi par Schuster [Schuster2006]. Dans cette étude, nous nous concentrerons sur la partie située entre 40% et 70% de titane, car c'est dans ce domaine de concentrations que se situent les phases constituant les alliages TiAl, qui sont :  $\beta$ -Ti,  $\alpha$ -Ti,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al,  $\gamma$ -TiAl. Les données cristallographiques de ces phases sont présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Présentation des phases cristallographiques présentes dans le domaine 30-60%at.(Al) du binaire Al-Ti



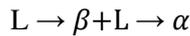


À ces phases sont associées notamment les transformations de phase suivantes :

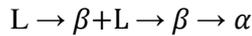
- péritectique  $L+\beta \rightarrow \alpha$  à  $1491^\circ\text{C}$ ,
- péritectique  $L+\alpha \rightarrow \gamma$  à  $1456^\circ\text{C}$ ,
- transformation lamellaire  $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma$
- mise en ordre  $\beta \rightarrow \beta_0$  (visible dans les alliages ternaires)

### III. Solidification

En fonction de la composition initiale du liquide, on peut pour les alliages TiAl noter deux catégories d'alliages en lien avec leur chemin de solidification. Les alliages de première et deuxième générations, riches en Al, sont dits de type « solidification  $\alpha$  », ce qui correspond à une solidification péritectique :



Les alliages de troisième génération sont plus pauvres en aluminium et/ou plus riches en éléments  $\beta$ -gènes, ce qui a pour conséquence une solidification monophasée de phase  $\beta$ , avec l'apparition de la phase  $\alpha$  n'ayant lieu qu'une fois la solidification terminée. Ces alliages de troisième génération ont une solidification de type « solidification  $\beta$  » :



À noter que ces chemins de solidification sont parfois plus complexes dans le détail en fonction de l'avancement de la réaction péritectique en fin de solidification, ce qui dépend fortement des phénomènes de ségrégation, en particulier de l'élément aluminium. En cas de forte ségrégation de cet élément, on observe une apparition de la phase  $\gamma$  directement à partir du liquide, dans les zones interdendritiques.

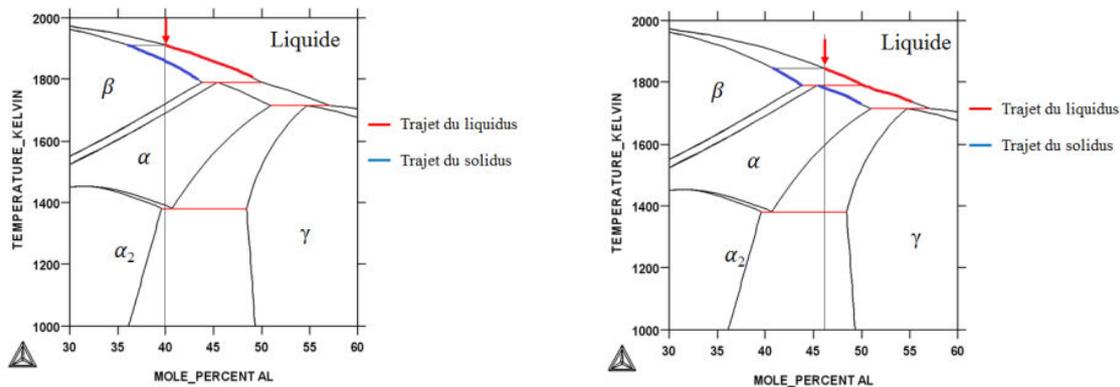


Figure I.3 : Schémas des deux types de solidification : solidification  $\beta$  (gauche) et solidification  $\alpha$  (droite)

## IV. Transformations à l'état solide

### IV.1. Précipitation de la phase $\gamma$

La formation de la structure lamellaire  $\alpha_2 + \gamma$ , caractéristique des alliages de TiAl, est généralement formée par décomposition des grains  $\alpha$  après une remise en solution dans le domaine monophasé  $\alpha$ . La formation de cette structure lamellaire a lieu lors du refroidissement avec passage dans le domaine biphasé  $\alpha + \gamma$ . Le mécanisme est présenté Figure I.4. En fonction de la teneur de l'alliage en aluminium, au cours du refroidissement peuvent se former les structures :

- entièrement lamellaire
- duplex
- entièrement  $\gamma$

Les schémas amenant ces différentes microstructures sont présentés Figure I.4.

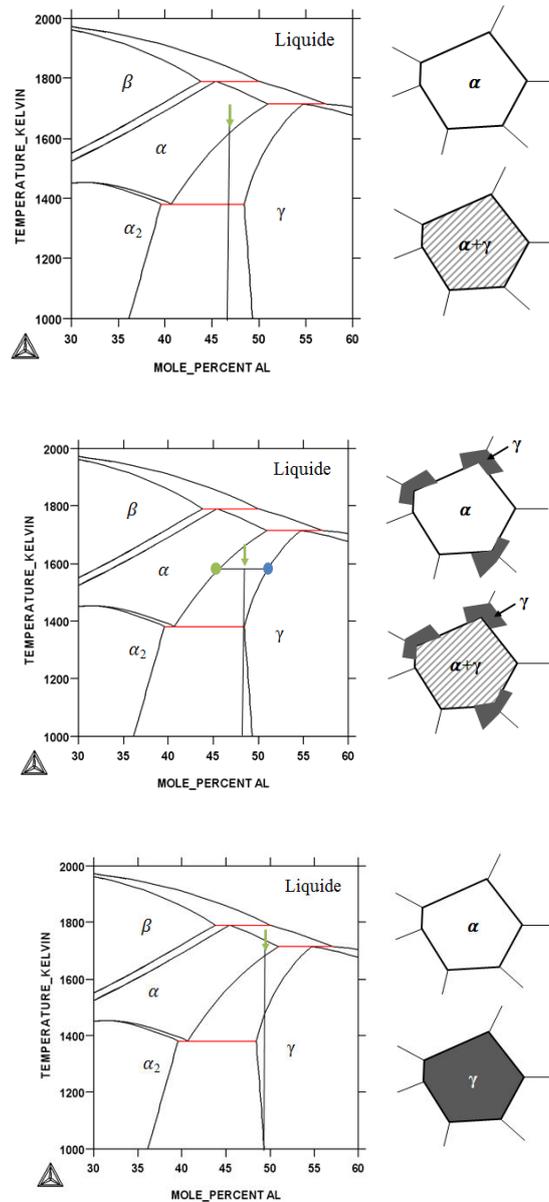


Figure I.4 : Schémas présentant la formation des différents types de microstructures par transformation à l'état solide

On voit sur la Figure I.4 que, selon la concentration en aluminium, on peut obtenir une microstructure lamellaire, quasi-lamellaire (faible fraction de grains  $\gamma$ ), duplex ou  $\gamma$ .

Ces microstructures sont présentées Figure I.5.

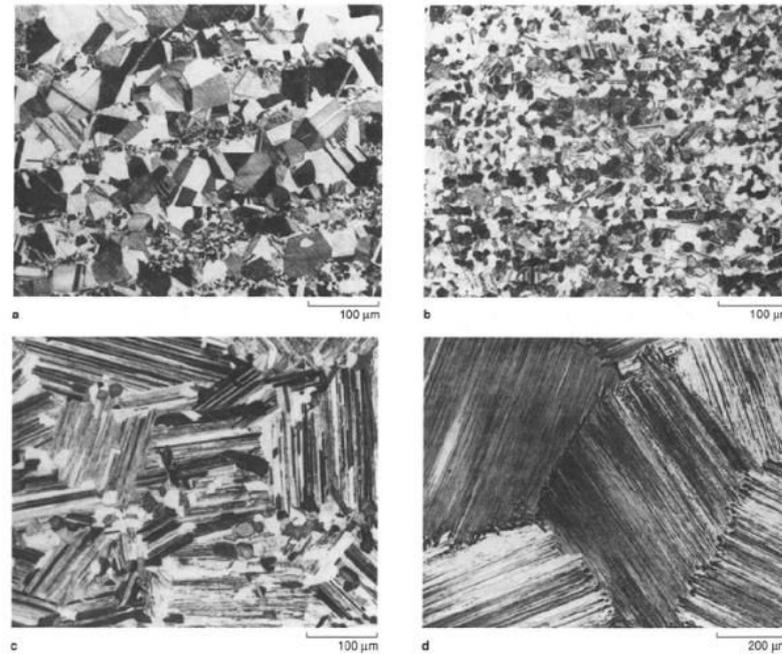


Figure I.5 Micrographies optiques présentant différentes microstructures d'alliages binaires : a) entièrement  $\gamma$ , b) duplex, c) quasi lamellaire, d) entièrement lamellaire [Kim91]

#### IV.2. Formation de la structure lamellaire

La germination des lamelles de phase  $\gamma$  dans les grains  $\alpha$  se fait par altération de la séquence d'empilement hexagonal compact en quadratique face centrée [Denquin96], avec les relations d'orientation :

$$\{111\}_{\gamma} // (0001)_{\alpha} \text{ et } [1-10]_{\gamma} // \langle 11-20 \rangle_{\alpha}$$

On a donc 2 familles d'orientation des lamelles  $\gamma$  distinctes par leur séquence d'empilement des plans (111), ici présentées en vert et en rouge sur la Figure I.6. Étant donné que  $\gamma$  est une maille quadratique, les orientations  $\langle 1-10 \rangle$  ne sont pas équivalentes, ce qui entraîne 6 variants de phase  $\gamma$  (V1 à V6).

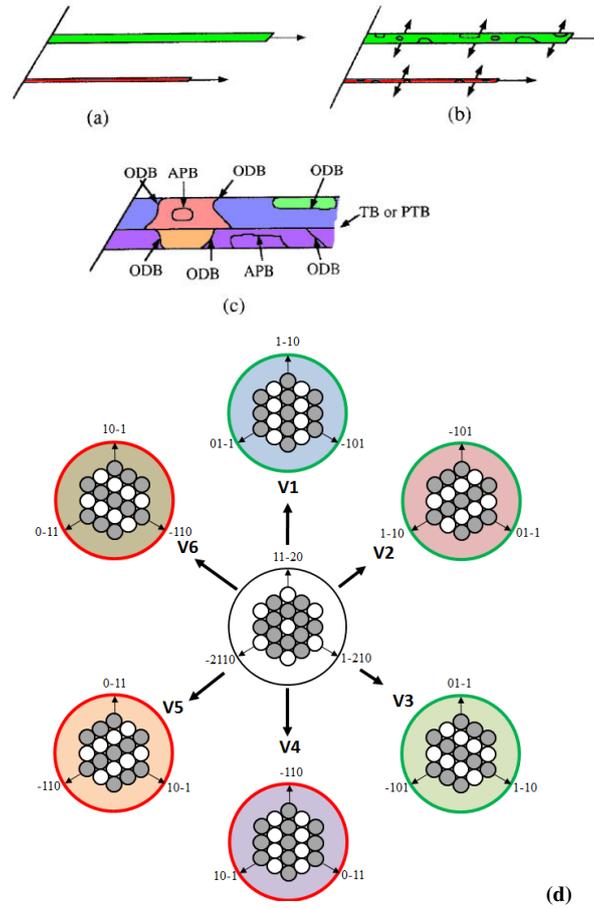


Figure I.6 : Schéma de la formation de la structure lamellaire, et présentation des différents variants de phase  $\gamma$  obtenus à partir de la transformation de la phase  $\alpha$  [Denquin96, Zghal05]

La Figure I.6(a) présente la germination de deux lamelles  $\gamma$  de familles d'orientation différentes. On peut voir sur la Figure I.6(b) qu'au cours de leur croissance, les différents variants de phase  $\gamma$  apparaissent. La Figure I.6(c) montre les possibilités d'interfaces  $\gamma/\gamma$  qui existent en raison de l'existence des différents variants. On a donc la possibilité de former quatre types d'interfaces  $\gamma/\gamma$  :

- Antiphase (APB) V1/V1, V2/V2, V3/V3, V4/V4, V5/V5 et V6/V6
- Domaine d'ordre (ODB) V1/V2, V1/V3, V2/V2, V4/V5, V4/V6 et V5/V6
- Macles (TB) V1/V4, V2/V5, V3/V6
- Pseudo-macle (PTB) V1/V5, V1/V6, V2/V4, V2/V6, V3/V4 et V3/V5

Le code couleur utilisé est celui de la Figure I.6(b) où sont présentés les différents variants de phase  $\gamma$  qu'il est possible de former à partir de la phase  $\alpha$ .

Au cours de la formation de la structure lamellaire par passage du domaine  $\alpha$  au domaine  $\alpha+\gamma$ , on note, d'après les travaux de Charpentier [Charpentier2008] présentés Figure I.7, une forte influence de la vitesse de refroidissement sur les fractions de phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$  obtenues, ainsi que sur les épaisseurs des lamelles. Pour des vitesses inférieures à 100°C/min, on remarque que les fractions restent

constantes, alors que les lamelles sont d'autant plus fines que la vitesse de refroidissement est importante. Ainsi, pour des vitesses de refroidissement de 10°C/min (refroidissement four) et 100°C/min (trempe air), on peut avoir, pour un même alliage TiAl, des lamelles de tailles différentes, mais des fractions de phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  à peu près identiques.

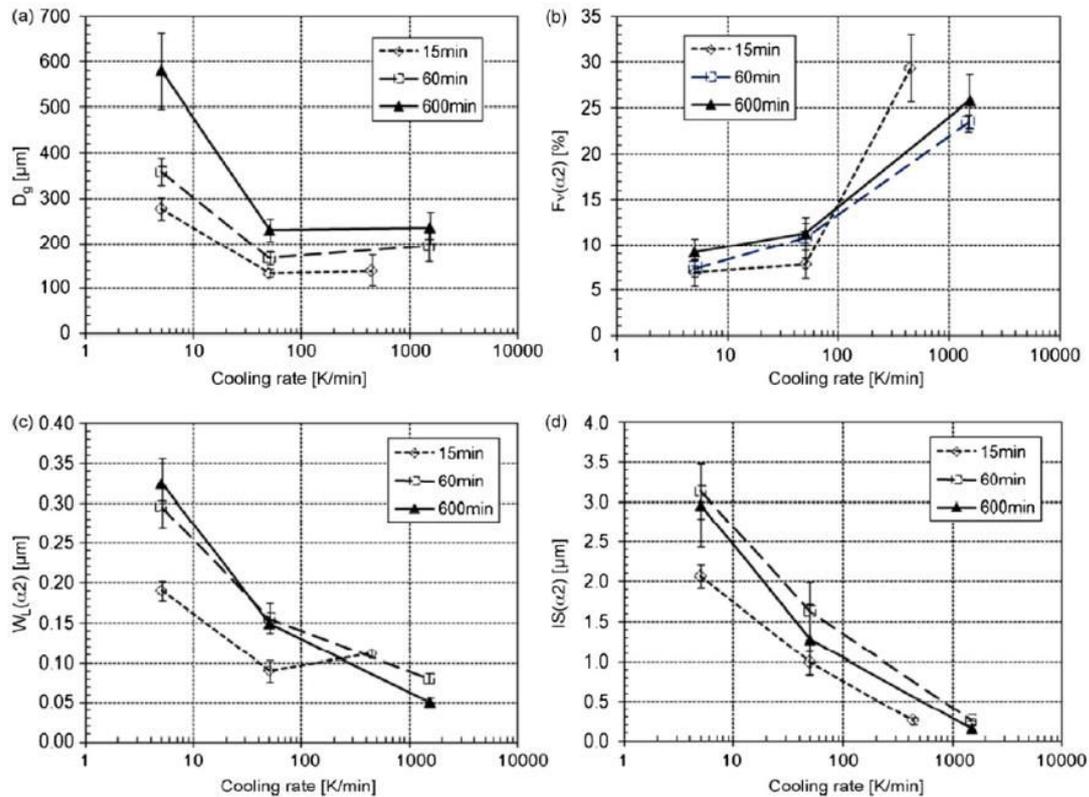


Figure I.7 : Influence de la vitesse de refroidissement sur les paramètres de la microstructure lamellaire : fractions de phase et largeurs des lamelles [Charpentier08]

### IV.3. Mise en ordre de la phase $\alpha$

Lors du franchissement de l'eutectoïde  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$  (Figure I.4), la phase  $\alpha$  de type HCP\_A3 subit une mise en ordre et devient  $\alpha_2$  de type D0<sub>19</sub>. Cette mise en ordre se fait par germination et croissance de petits domaines ordonnés, entraînant ainsi la formation de parois d'antiphase. Ces parois d'antiphase sont mises en évidence dans la Figure I.8.



Figure I.8 : Micrographie MET réalisée en champ sombre mettant en évidence les parois d'antiphase entre domaines  $\alpha_2$  d'une lamelle  $Ti_3Al$  [Denquin96]

## V. Éléments d'addition

### V.1. Effet des éléments d'addition majeurs

De nombreux éléments d'addition ont été introduits dans les alliages TiAl avec pour objectif l'amélioration des propriétés de ces alliages. Le premier alliage de TiAl breveté contenant des éléments d'addition est l'alliage développé par Huang de la société General Electric [Huang91], de composition Ti-48Al-2Cr-2Nb. Dans cet alliage, le chrome est utilisé pour l'amélioration de la ductilité à température ambiante, et le niobium pour l'amélioration des propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation à haute température. De nos jours, les alliages TiAl développés peuvent contenir divers éléments d'addition et ont des compositions proches de Ti-(42-49)Al-(0.1-10)X avec X désignant les éléments Cr, Nb, V, Mn, Ta, Mo, Zr et W.

### V.2. Effet des éléments d'addition mineurs

En plus des éléments d'addition précédemment cités, il faut noter l'utilisation de plus en plus courante d'éléments d'addition mineurs : principalement le bore, le carbone et le silicium. Le bore est introduit dans les alliages TiAl pour son effet sur l'affinage de la taille de grain dans les alliages coulés [Bryant90]. Le silicium et le carbone, quant à eux, sont ajoutés pour leur effet bénéfique sur la résistance à chaud des alliages TiAl.

## VI. Alliages de TiAl dopés au silicium

### VI.1. Diagramme ternaire Ti-Al-Si

Des données sur le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Si sont disponibles dans la littérature. La Figure I.10 présente les résultats de deux publications de Bulanova *et al.* [Bulanova04] qui ont étudié

le ternaire Ti-Al-Si : on y voit la compilation de résultats expérimentaux sur deux températures proche de 1250°C et 1270°C, donnant l'allure générale du ternaire Ti-Al-Si. Selon les auteurs, l'ajout de silicium entraîne l'apparition de nombreuses phases intermétalliques :  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$ . Malgré les données expérimentales fournies par ces travaux, les limites de solubilité dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  ne sont pas données et ne peuvent pas être déduites des figures ou des tableaux publiés.

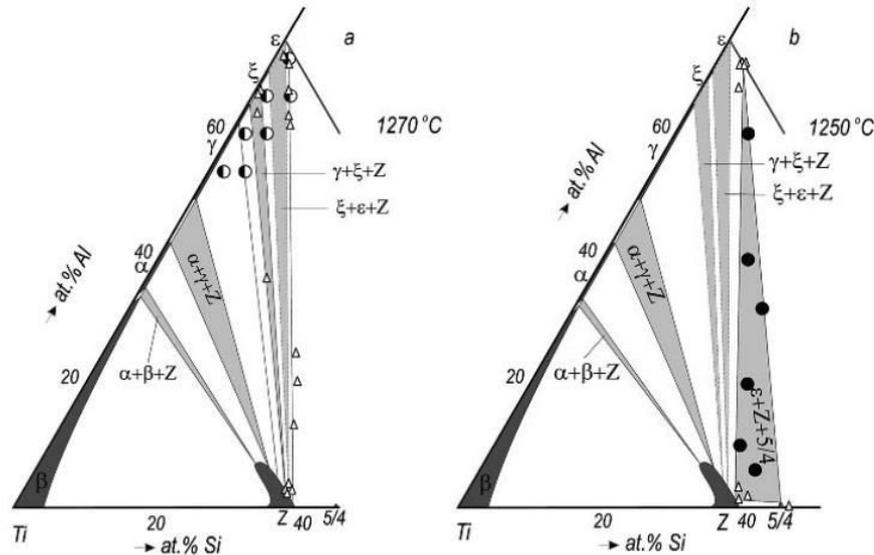


Figure I.10 : Coupes isothermes à 1270°C et 1250°C du ternaire Ti-Al-Si [Bulanova04]

Concernant la solidification des alliages de TiAl contenant du silicium, les travaux de Liu *et al.* [Liu08] permettent de situer la vallée eutectique séparant le diagramme binaire Ti-Al des composés riches en silicium, présentée Figure I.11. On remarque que la vallée eutectique traversant le diagramme ternaire semble se situer vers 10%at(Si) pour des compositions de 40%at(Al) à 60%at(Al). Cependant, d'autres travaux [Sun03] ayant étudié la solidification d'alliages TiAl avec différentes concentrations en silicium affirment que le chemin de solidification commencerait par l'apparition de siliciures  $Ti_5Si_3$  pour une composition Ti-48Al-0,5Si remarquablement faible en Si. Ce dernier point paraît surprenant et reste ouvert à discussion.

H.M. Flower [deFariasAzevedo99] a également travaillé sur ce système, en s'intéressant au coin riche en titane. Grâce à ce travail, nous avons des indications sur la solubilité du Si dans la phase  $\alpha_2$ , d'environ 1% à 1000°C, pour 22% d'Al.

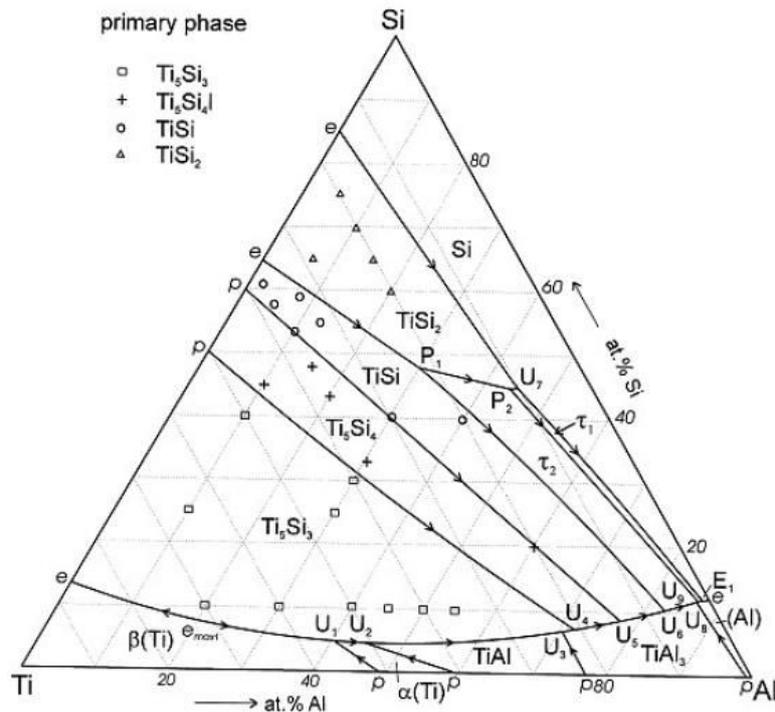


Figure I.11 : Projection du liquidus du système Ti-Al-Si tirée de [Liu08]

## VI.2. Précipitation de $\zeta$ dans les alliages dopés au silicium

Plusieurs études sur les alliages TiAl dopés au silicium montrent que l'on a précipitation de la phase  $\zeta$  aux interfaces  $\gamma/\gamma$  et  $\alpha_2/\gamma$  des lamelles constituant les grains biphasés de ces alliages [Sun02, Noda95, Kim14, Gouma03, Sun02, Yu00, Du01]. Les données cristallographiques de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, de type hexagonale ordonnée, sont présentées Figure I.13.

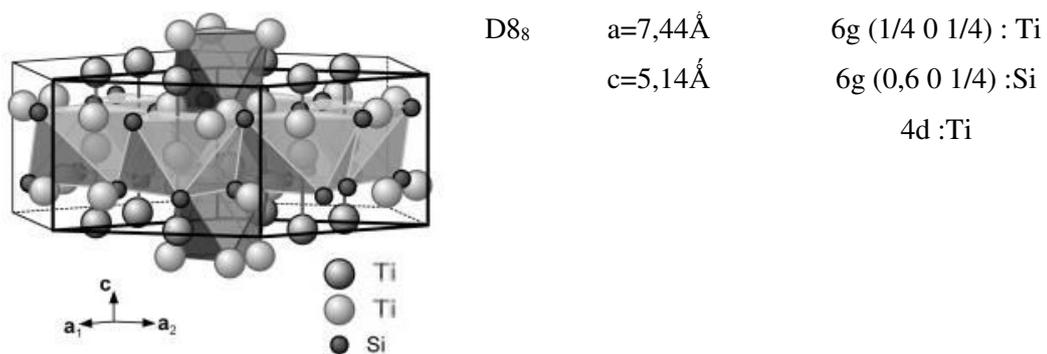


Figure I.13 : présentation cristallographique de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Dans les articles cités, il est mentionné que les précipités  $\zeta$  sont localisés aux interfaces des lamelles dans les grains lamellaires. La Figure I.14 montre un exemple de micrographie MET dans laquelle on peut voir ces précipités interlamellaires.

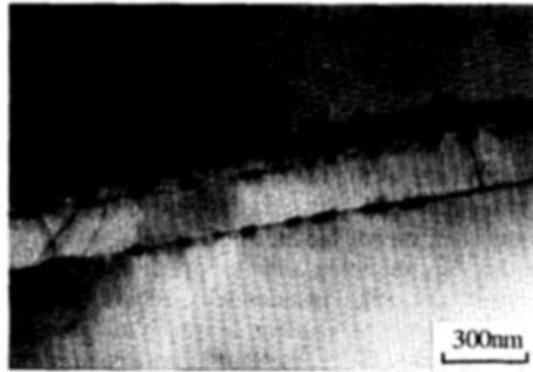


Figure I.14 : Précipités de phase  $\zeta$  situés aux interfaces entre lamelles dans un alliage Ti-47,3Al-1,5Cr-0,65Si après un traitement thermique de 5h à 900°C [Noda95]

Kim [Kim14], après avoir étudié un alliage contenant à la fois un dopage au carbone et un dopage au silicium, a proposé que la formation des siliciures et carbures était directement due à la dissolution des lamelles  $\alpha_2$  au cours des traitements thermiques dans le domaine  $\alpha_2+\gamma$ . Ces observations sont schématisées sur la Figure I.15. Il a été constaté qu'avant traitement thermique, il n'y a pas présence de ces précipités, alors qu'après recuit, on observe à la fois l'apparition de ces précipités  $\zeta$  et la dissolution de la phase  $\alpha_2$ .

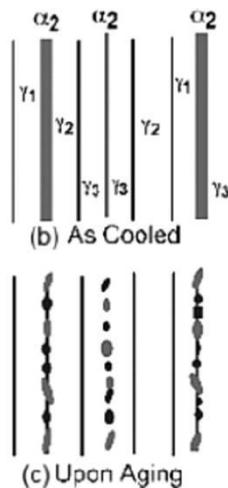


Figure I.15 : Schéma présentant le mécanisme de précipitation de siliciures et carbures dans les alliages de TiAl [Kim14]

### VI.3. Influence de l'ajout de silicium sur les propriétés mécaniques

Il a été montré que l'ajout de silicium dans les alliages de TiAl contribue à l'amélioration des propriétés de résistance au fluage de ces alliages [Noda95, Kim14, Du01], comme le montre la Figure I.16. Cependant, l'origine de ce durcissement reste incertaine. D'après Noda, Kim et Du, il s'agirait

d'un durcissement dû aux précipités de phase  $\zeta$ , mais ce sont de simples hypothèses invoquées par les auteurs, sans étude systématique de microstructures avec ou sans précipités. Kim note d'ailleurs que le comportement en fluage est très dépendant des traitements thermiques précédant les essais, et donc *a priori* très dépendant de la microstructure.

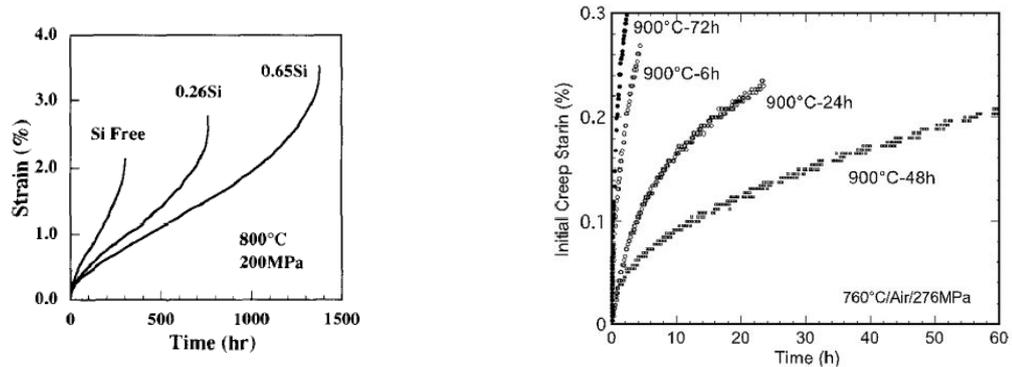


Figure I.16 : Influence du silicium sur le comportement en fluage d'alliages TiAl [Noda95] (à gauche) et influence du traitement thermique sur le comportement en fluage d'un alliage TiAl dopé au C et au Si [Kim14] (à droite)

Dans les alliages de titane conventionnels, la haute résistance au fluage des alliages quasi- $\alpha$  dopés au silicium est remarquée dès 1975 [Winstone75], travaux dans lesquels il est mis en évidence que cette résistance provient de l'interaction dynamique entre les dislocations et les atomes de solution solide de silicium selon le mécanisme de « solute drag » [Cottrell49]. Il est bien précisé dans ces mêmes travaux que cette haute résistance au fluage est dégradée si le silicium précipite. Il est tout à fait possible que le mécanisme soit similaire dans les alliages TiAl.



## Chapitre II. Méthodes expérimentales

Nous discutons dans ce chapitre de toutes les techniques expérimentales utilisées, les protocoles suivis, que ce soit en termes d'élaboration, transformation et préparation des échantillons, ou en termes de caractérisation. En particulier, à la fin de ce chapitre, nous décrivons ce que nous appelons les protocoles originaux, c'est-à-dire les protocoles liés à des expériences originales de multiplets de diffusion et de microanalyse, permettant d'obtenir des données quantitatives en termes de solidification et de diagrammes d'équilibre.

### I. Procédés d'élaboration, transformation, et préparation

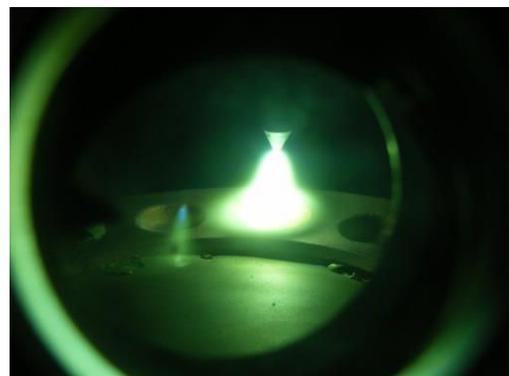
#### I.1. Elaboration par four à arc

Le four à arc utilisé pour l'élaboration de nos alliages, Figure II.1a, est d'une puissance de 30kW, il permet l'élaboration de lingotins d'alliages en creuset de cuivre refroidi à cavités multiples, soit sous forme de boutons de 10cm<sup>3</sup>, de pains de 12 à 30cm<sup>3</sup> ou de savonnettes de 60cm<sup>3</sup>. À partir d'un vide secondaire d'environ 10<sup>-6</sup>mbar, la fusion est faite sous argon à la pression de 250mbar. Dans ce type de four, c'est l'arc électrique en contact avec le métal qui fournit la puissance de chauffe nécessaire à la fusion, la Figure II.1b montre cet arc chauffant du métal dans le creuset en cuivre. Nos alliages ont été élaborés sous la forme de savonnettes de 60cm<sup>3</sup> (45x65x20mm) à partir de fragments d'éléments purs : Ti, Al, Zr, Mo, Nb et Si de puretés 99,99%. L'alliage ainsi obtenu est refondu 4 à 5 fois afin d'assurer une bonne homogénéité chimique et éviter la présence d'infondus. Finalement, on obtient un lingotin d'alliage base TiAl tel que montré sur la Figure II.1c.

a)



b)



c)



Figure II.1 : Présentation du four à arc utilisé dans l'élaboration de nos alliages. a) Four à arc ; b) Arc électrique chauffant le métal ; c) Lingotin obtenu (largeur 65mm)

## I.2. Traitements thermiques

Deux types de traitements thermiques ont été réalisés : sous vide ou sous air. La grande majorité des traitements thermiques a été réalisée dans un four sous vide secondaire vertical (cf Figure II.2). Ce four permet des traitements à  $T > 1400^{\circ}\text{C}$  et sous différentes atmosphères : vide ou argon. Les traitements thermiques sont réalisés dans un creuset en alumine, et différents échantillons peuvent être traités simultanément : ils sont séparés les uns des autres par des plaquettes en mullite. Cette simultanéité permet à la fois d'optimiser le temps d'utilisation mais également de permettre une comparaison fiable de sensibilité à la composition chimique pour le traitement thermique réalisé.



Figure II.2 : Four de traitement thermique sous vide utilisé pour les traitements thermiques

Des traitements de très longue durée ( $> 500\text{h}$ ) ont été réalisés dans un four tubulaire horizontal sous balayage d'argon, d'une température maximale de  $1250^{\circ}\text{C}$  (cf Figure II.3a). Il s'agit de traitements thermiques de  $1000^{\circ}\text{C}$  sur des échantillons de petites dimensions, encapsulés dans une ampoule de quartz sous vide primaire, et accompagnés d'un getter (cf Figure II.3b).

a)



b)

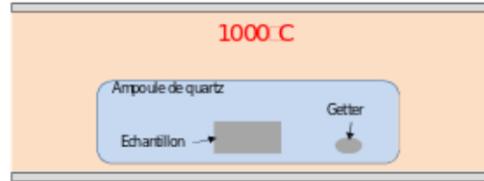


Figure II.3 : Four de traitement thermique sous air utilisé pour le traitement thermique long sur le multiplet de diffusion. a) Four tubulaire ; b) Montage pour les traitements thermiques de très longue durée

### I.3. Broyage

Les poudres utilisées dans nos expériences de diffraction de neutrons ont été obtenues grâce à un broyeur planétaire (cf Figure II.4a). Les bols du broyeur planétaire et ses billes (cf Figure 4b) sont en acier inoxydable, de compositions respectives 17-19%Cr + 8-10%Ni pour les bols et 12,5-14,5%Cr + 1%Ni pour les billes. Les échantillons à broyer doivent au préalable être concassés jusqu'à un diamètre inférieur au millimètre. La Figure II.5 montre la matière sous ses différentes formes au cours du processus.



a

b



Figure II.4 : Présentation du broyeur planétaire. a) broyeur planétaire ; b) bol contenant les billes de broyage

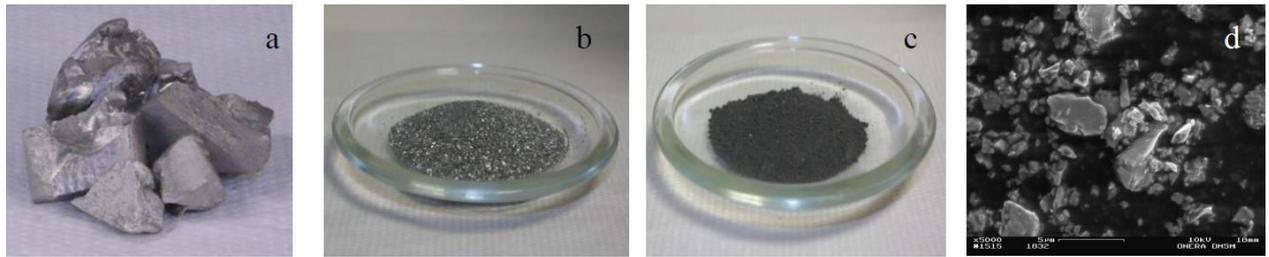


Figure II.5 : Présentation des différentes étapes de la fragmentation. a) échantillons centimétriques à concasser dans un mortier en acier ; b) poudre grossière submillimétrique ; c) poudre finale après broyage ; d) la même poudre caractérisée par MEB

#### I.4. Préparation des échantillons pour la microscopie électronique à balayage

Afin d'être observés au microscope électronique à balayage, les échantillons doivent être plans et polis. Les échantillons sont tout d'abord découpés à la meule diamantée (cf Figure II.6a) à partir d'un lingotin ou d'un morceau de lingotin. Après de potentiels traitements thermiques, ils sont enrobés dans une résine phénolique contenant de la poudre de graphite afin que la surface observée au MEB soit toujours bien horizontale, mais aussi pour assurer une manipulation facile des échantillons les plus petits, tout en conservant une bonne conduction électrique (indispensable au MEB). Le procédé d'enrobage consiste en un pressage à chaud (160°C, 300 kPa). Il en ressort un palet de 30mm de diamètre présentant sur une de ses faces l'échantillon à analyser.

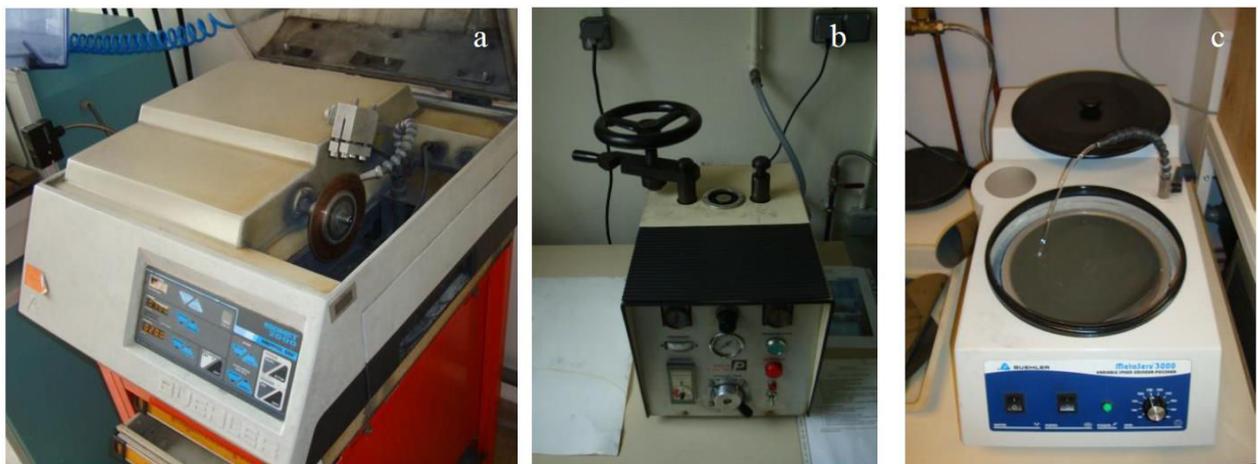


Figure II.6 présentations des outils de préparation métallographique. a) meule diamantée ; b) presse à chaud pour enrobage ; c) platine de polissage

Cette face est ensuite polie sur une platine de polissage (cf Figure II.6c), d'abord sur papier SiC en réduisant progressivement le grain de l'abrasif jusqu'au papier 2200, puis sur feutre avec des suspensions de particules de diamant de diamètre 6  $\mu\text{m}$ , puis 3  $\mu\text{m}$  et enfin 0,25  $\mu\text{m}$ . Les échantillons

sont ensuite nettoyés à l'éthanol sous ultrasons avant d'être séchés sous flux d'air chaud. Le contrôle de l'état de surface se fait par microscopie optique.

### I.5. Préparation MET

Les lames minces pour observation au MET sont préparées à partir de pastilles de diamètre 3mm et d'environ 0,5 mm d'épaisseur. Ces pastilles sont obtenues par différents moyens de découpe, tronçonnage de cylindres ou électro-érosion. Elles sont d'abord amincies graduellement par polissage mécanique au papier SiC 1200, en alternant les faces jusqu'à l'obtention d'un disque de 3 mm de diamètre et de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

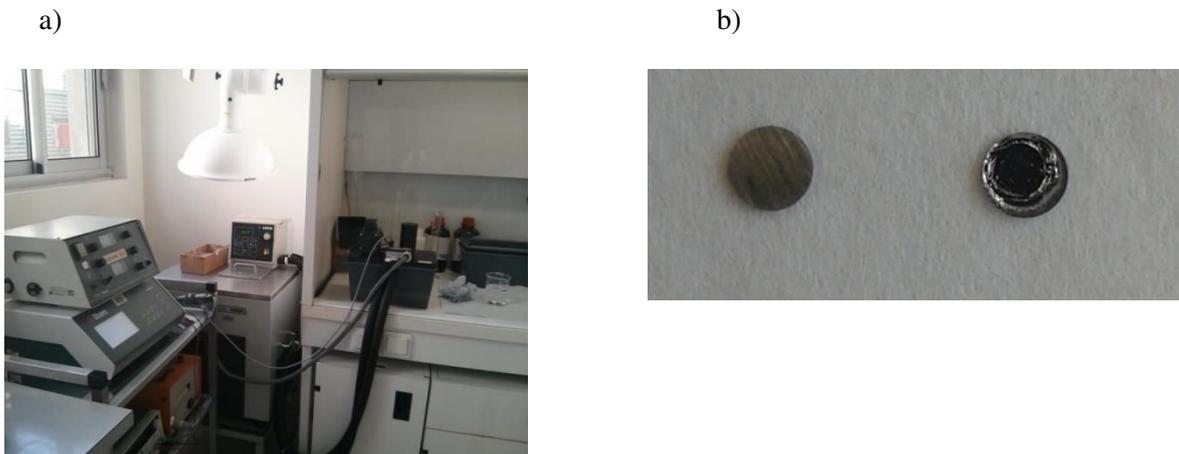


Figure II.7 : présentation du polissage électrolytique. a) unité de polissage électrolytique ; b) lame mince ( $\Phi 3$ ) avant et après polissage électrolytique

L'étape finale de l'amincissement est réalisée par polissage électrolytique (méthode des doubles jets), au cours de laquelle les deux faces planes de la lamelle sont attaquées simultanément jusqu'à la détection automatique d'un trou. Le polissage électrolytique est effectué sur une unité TenuPol du fabricant STRUERS (cf Figure II.7).

Les répliques extractives de précipités de phase  $\zeta$ - $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  sont réalisées sur des échantillons polis avec le protocole cité en II.4. La surface polie est attaquée par une solution de 75%vol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 3%vol. de  $\text{HNO}_3$  + 15%vol. de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à  $60^\circ\text{C}$ , attaquant préférentiellement les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  mettant ainsi en relief les précipités de phase  $\zeta$ . Ensuite, un dépôt de carbone estimé à quelques dizaines de nm d'épaisseur emprisonnant les précipités de phase  $\zeta$  est déposé sur la surface attaquée dans une enceinte sous vide secondaire. Le dépôt de carbone est ensuite décollé avec une solution Jacquet, sous 30V, ce qui conserve les précipités, ainsi observables dans leur matrice de carbone.

## II. Techniques de caractérisation

### II.1. Analyses chimiques

a



b

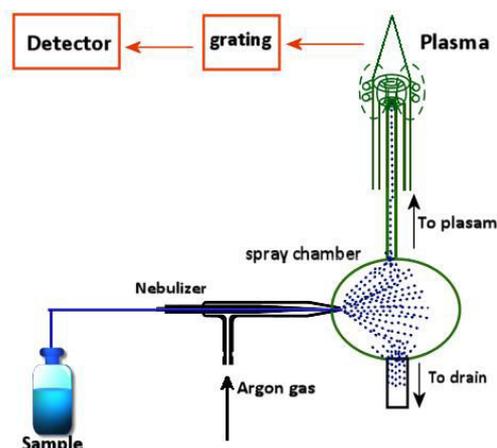


Figure II.8 : 8a) dispositif de torche à plasma ; 8b) schéma de fonctionnement associé

L'analyse chimique des éléments constitutifs des alliages est réalisée par ICP en utilisant le protocole suivant :

100mg de copeaux de l'alliage sont dissous à chaud en milieu fermé, avant de réaliser une complexation. Finalement, la solution est injectée dans le dispositif présenté Figure II.8, et on mesure simultanément la concentration des éléments constitutifs de l'alliage par spectroscopie d'émission optique, en comparaison avec des spectres étalons.

Le dosage de l'oxygène a été réalisé par la société Evans Analytical Group (EAG).

### II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous ne revenons pas sur la théorie de la microscopie électronique à balayage et de la microanalyse, mais donnons ici les caractéristiques des MEB utilisés, et leur rôle dans la quantification des résultats microstructuraux. MEB tungstène ZEISS DSM962

Le microscope électronique à balayage ZEISS DSM962 (Figure II-9) est équipé d'une colonne électronique conventionnelle avec canon à émission thermoélectronique. Dans cette colonne, les électrons peuvent être accélérés entre 1 et 30 kV. L'instrument est équipé de deux détecteurs d'électrons, secondaires et rétrodiffusés, dont les signaux permettent de réaliser des images à contraste topographique et à contraste de phase. Un spectromètre de rayons X, de type EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), complète l'équipement, et permet d'effectuer l'analyse chimique, qualitative ou

quantitative, à une échelle de  $1 \mu\text{m}^3$ , à une vitesse relativement élevée du fait de la technologie SDD du détecteur. La gamme de grossissements accessible sur ce microscope s'étend de  $\times 10$  à  $\times 50\,000$  environ. Le porte-objet numérisé et les logiciels développés en interne permettent un pilotage automatique et son fonctionnement de nuit pour des applications particulières.

b. MEB FEG ZEISS DSM982 GEMINI

Le microscope ZEISS DSM982 GEMINI est équipé d'une colonne fonctionnant entre 200 V et 30 kV, dotée d'un canon à émission de champ de type Schottky (en anglais FEG pour Field Emission Gun). Ce type de canon garantit une résolution spatiale plus élevée qu'un canon conventionnel et permet de réaliser des images effectivement exploitables jusqu'à des grossissements de  $\times 200\,000$ . L'autre avantage de ce type d'instrument est qu'il reste assez performant à basse tension (par exemple 1 kV), ce qui autorise l'observation d'échantillons isolants non métallisés. L'instrument dispose de deux détecteurs d'électrons secondaires (un conventionnel et un "in-lens" situé à l'intérieur de la dernière lentille) et de deux détecteurs d'électrons rétrodiffusés. Il est aussi équipé d'un spectromètre EDS de rayons X pour l'analyse chimique locale. Il profite des mêmes possibilités que le DSM962 en ce qui concerne le pilotage et l'automatisation.

Étant donné la bonne résolution spatiale de ce microscope, c'est celui-ci qui a été utilisé pour l'acquisition des images servant au suivi des évolutions microstructurales pour les séries d'échantillons HFC1000°C et HFC 900°C (voir Chapitre V). En revanche, comme il fonctionne à faible courant, voire à faibles courant et tension, pour l'obtention d'une bonne résolution spatiale, il n'est pas particulièrement intéressant pour des cartographies de microanalyse. Les temps de comptage en spectrométrie EDS sont d'autant plus longs que le courant est faible, avec une éventuelle absence d'excitation électronique pour les tensions faibles.

c. MEB analytique « Castaing 2012 », modèle ZEISS MERLIN

Les caractéristiques du modèle MERLIN proposé par ZEISS sont un canon à émission de champ avec un courant de sonde électronique pouvant aller de 10 pA à 300 nA sous une tension allant de 0,02 V à 30 kV. Des grossissements allant jusqu'à  $\times 2\,000\,000$  peuvent être atteints avec une résolution maximale de 0,6 à 3 nm selon les conditions de fonctionnement. La chambre du microscope a un diamètre intérieur de 330 mm et une hauteur de 270 mm, ce qui a permis d'intégrer un système d'analyse cristallographique (EBSD : Electron Backscattered Diffraction). Le microscope est équipé de détecteurs conventionnels et in-lens d'électrons secondaires, de détecteurs d'électrons rétrodiffusés, et d'un détecteur d'électrons transmis. Le microscope comprend un neutralisateur local de charges pour l'observation d'échantillons isolants, et un nettoyeur plasma afin de tirer parti des performances ultimes de cet instrument, en particulier pour l'observation de l'extrême surface dans des conditions de très basse tension d'accélération.

Le caractère le plus novateur de cet équipement de pointe est de lui associer un système de microanalyse par spectrométrie des rayons X à dispersion de longueur d'onde, système dit « WDS » pour WaveLength Dispersive Spectrometry, en plus d'un système EDS. Cet équipement acquis par le laboratoire au cours de la thèse montre un très grand potentiel en termes de caractérisations microstructurales et chimiques simultanées, aux échelles les plus fines et avec une précision optimale.



Figure II.9 : MEB analytique « Castaing 2012 »

La technique WDS est la technique originelle de microanalyse découverte par M. Castaing, à l'Onera, au cours de sa thèse, et utilisée dans les microsondes dites de Castaing. Son principe physique est la sélection des rayons X par réflexion sur un cristal de Bragg (monochromateur) avant détection, ce qui est extrêmement précis pour discriminer les différentes raies caractéristiques d'un matériau, à condition que la géométrie soit très bien contrôlée. La technique d'analyse EDS, plus rapide, détecte l'ensemble des photons d'un spectre de manière simultanée sur 1024 ou 2048 canaux. Elle est cependant caractérisée par une résolution spectrale insuffisante qui ne permet pas de résoudre les interférences de raies analytiques caractéristiques des éléments de numéro atomique élevé et voisins comme par exemple les éléments Ta, W et Re, ou Y et Zr, souvent présents dans divers matériaux réfractaires. Dans le cas de notre étude sur des alliages TiAl faiblement alliés en silicium, c'est surtout les différences dans les rapports signal sur fond continu qui sont nettement à l'avantage de la spectrométrie WDS, ce qui permet avec cette dernière d'être quantitative même à des concentrations très faibles en silicium ( $< 0.1\%$ ). La Figure II.10 illustre cette différence capitale pour notre étude, où le rapport signal sur fond est 20 fois plus important en spectrométrie WDS, pour un alliage de TiAl contenant 0,3 % de Si et une concentration atomique locale de silicium mesurée de 0,22%.

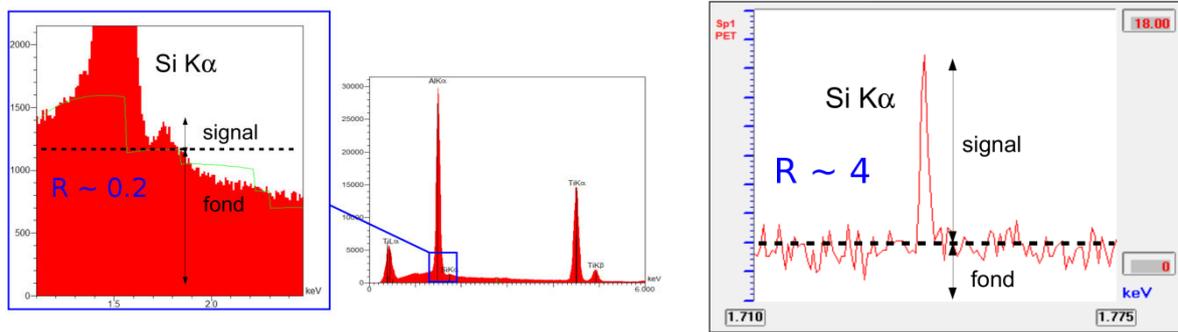


Figure II.10 : Différence de ratio  $R$  signal sur fond entre les spectrométries EDS (à gauche) et WDS (à droite)

d. Traitement d'image des micrographies obtenues

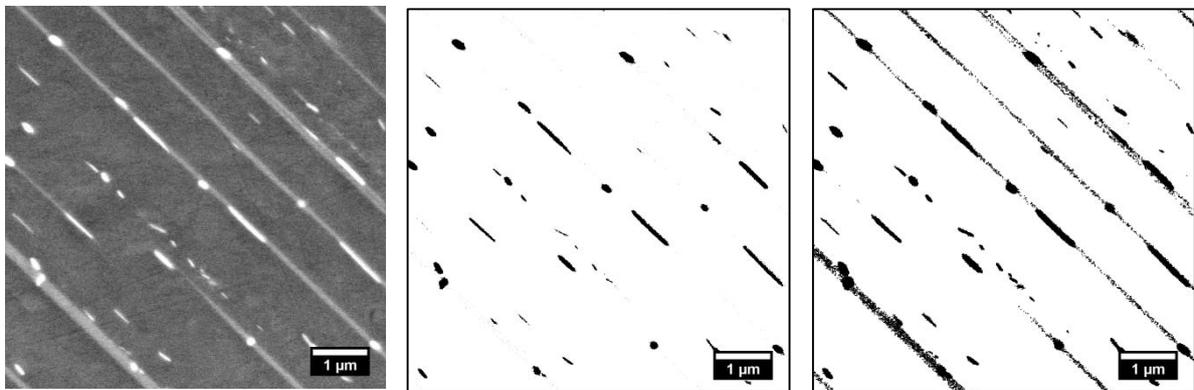


Figure II.11 : Présentation d'un détail de microstructure avant seuillage (gauche), du seuillage de la phase  $\zeta$  (milieu), du seuillage incluant les phases  $\zeta$  et  $\alpha_2$  (droite).

La technique de seuillage utilisée est un seuillage local, dans une boîte glissante de 500x500 px. La méthode utilisée est la méthode NiBlack du logiciel libre ImageJ. Cette technique permet d'avoir un seuillage pertinent même en cas de changements légers de contrastes lors de l'acquisition de l'image (dérive instrumentale).

### II.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour vérifier la microstructure à l'échelle nanométrique (observations dans l'espace réel), observer le groupe d'espace des phases cristallines et leurs relations d'orientation mutuelle (clichés de diffraction) et également estimer la composition de phases nanométriques par spectrométrie EDS.

Le LIBRA 200 FE OMEGA du LEM (CNRS/Onera), a été conçu pour des applications de haute résolution en TEM / STEM et EFTEM / EELS. Il fonctionne avec un FEG Schottky en ZrO/W

implémenté d'un monochromateur électrostatique, comporte un spectromètre dans la colonne de type OMEGA complètement corrigé en aberration de second ordre et des diaphragmes en sélection d'énergie de 2 à 500 eV. Il est équipé de détecteurs HAADF, EDS, champ clair et champ sombre en mode STEM, d'une caméra CCD et peut être utilisé avec 4 porte-objets différents (simple tilt, double tilt, double tilt froid et double tilt chauffant).

C'est ce microscope qui a été utilisé pour les observations HRTEM. Des essais ont été réalisés en imagerie type EELS, mais les chevauchements des bandes d'émission de l'aluminium et du silicium empêchent toute mesure de la concentration locale en silicium par cette technique.

Le microscope PHILIPS TECNAI CM20 du LEM, qui a une source de type LaB<sub>6</sub>, a été utilisé pour réaliser des observations classiques, des clichés de diffraction conventionnels ainsi que des analyses chimiques locales grâce au détecteur EDS BRUCKER présent sur sa colonne. La haute tension de ce microscope a été réglée à 200 kV.

#### II.4. Diffraction de neutrons

Des expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées sur le spectromètre D1B à l'ILL. Ce spectromètre à deux axes, dédié à la diffraction, permet, en raison de son haut flux à une longueur d'onde de 2,52 Å et en raison de son détecteur de 1280 cellules, l'acquisition rapide de spectres sur un large domaine de plans diffractants (typiquement 15 minutes pour un spectre très précis avec nos échantillons). La température de l'échantillon peut être pilotée et l'on peut donc suivre des transformations de phase *in situ*.

#### II.5. Caractérisations mécaniques

Trois types de caractérisations mécaniques ont été réalisées : essais de compression à température ambiante et sous air avec une vitesse de déformation de  $3,6 \cdot 10^{-2}$  mm/min, essais de compression à 800°C sous vide secondaire avec une vitesse de déformation de  $3,6 \cdot 10^{-2}$  mm/min, et enfin essais de fluage sous air à 800°C et sous une contrainte de 200MPa.

Les essais de compressions ont été réalisés sur le même appareil, et les mesures ont été doublées pour chaque échantillon. Les essais de fluage ont été réalisés sur deux appareils identiques. Un premier essai doublé réalisé sur les deux machines différentes a permis de confirmer la reproductibilité des essais ainsi que l'équivalence des deux machines utilisées.

Tous les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions 3x3x6mm découpées par électroérosion afin de bien respecter les cotes et le parallélisme des faces opposées. Après découpe, les éprouvettes ont été polies au papier SiC 1200 afin de retirer la couche étincelée. Enfin, les éprouvettes ont été lavées à l'éthanol et séchées sous flux d'air chaud.

### III. Protocoles originaux

#### III.1. Triplets de diffusion

Les triplets de diffusion sont une généralisation à trois alliages des couples de diffusion, plus connus. La difficulté de réaliser un triplet de diffusion est de s'assurer de la compatibilité des trois alliages deux à deux pour l'assemblage, ainsi que de pouvoir les faire diffuser ensemble à une température inférieure à toute température eutectique, péritectique ou de début de fusion en général.

L'avantage est d'obtenir de nombreux renseignements sur les équilibres et les chemins de diffusion à une certaine température, comme la coupe isotherme d'un diagramme ternaire [Ducher03, Zhao07].

##### a. Réalisation du triplet de diffusion

Le triplet de diffusion a été réalisé avec le protocole suivant :

- 1) assemblage  $\gamma$ -TiAl et  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al de compositions Ti-50Al et Ti-25Al
- 2) assemblage de silicium pur au contact à la fois de  $\gamma$ -TiAl et d' $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al
- 3) diffusion par traitement thermique de longue durée (Figure II.3)

Nous détaillons à présent les étapes d'assemblage, particulièrement délicates, schématisées Figure II.12 :

- Des plaquettes de 10x10x3 mm sont découpées dans des lingots de compositions Ti-50Al (monophasé  $\gamma$ -TiAl) et Ti-25Al (monophasé  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al), spécialement élaborés par four à arc. Une des faces 10x10 de chacun des deux plaquettes est polie jusqu'à une finition miroir (1/4 $\mu$ m diamant). Lors de l'assemblage, ces faces polies sont mises en regard et pressées l'une contre l'autre grâce à une masse de 100g de taille millimétrique. Le tout est mis dans un four sous vide secondaire à la température de 1300°C durant 72h, ce qui, en plus d'assembler les 2 blocs, provoque l'apparition d'un gradient de concentration en titane et en aluminium.
- L'échantillon constitué de deux parties  $\alpha_2$  et  $\gamma$  est recouvert d'une couche mince de silicium pur par pulvérisation cathodique triode (PCT) sur une face perpendiculaire au plan de jonction de phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ .

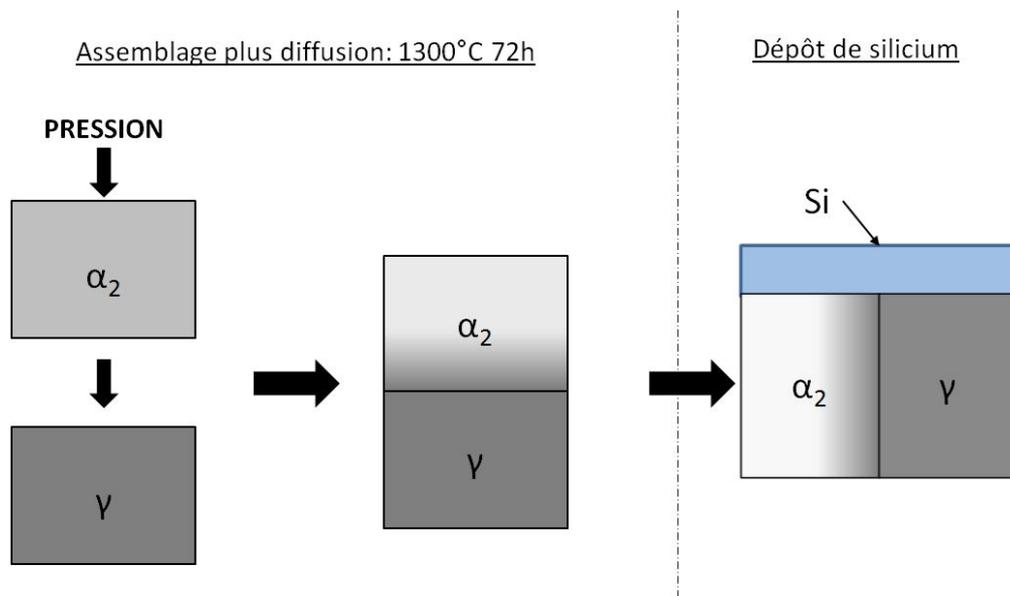


Figure II.12 Schéma de l'assemblage à trois alliages Ti3Al – TiAl – Si pour triplet de diffusion

b. Caractérisation du triplet de diffusion

Comme l'a montré J.C. Zhao [Zhao07], afin d'établir le diagramme de phases à partir d'un triplet de diffusion, il faut mesurer les compositions chimiques de part et d'autre des interfaces présentes, interfaces généralement supposées être à l'équilibre thermodynamique local. En cas de courbure de l'interface, un écart de concentration est attendu en raison de l'effet Gibbs-Thomson, ce qui n'est pas le cas ici, les interfaces étant planes. Des profils EDS/WDS ont donc été réalisés perpendiculairement aux interfaces rencontrées, l'élément Si étant le seul nécessitant l'utilisation de la spectrométrie WDS, les autres éléments étant analysés par spectrométrie EDS, avec témoins purs de chaque élément. L'échantillonnage était de 1 spectre tous les 500 nm, avec 20s d'acquisition par spectre. La durée de l'acquisition est essentiellement motivée par le pointé WDS pour une mesure fiable de la concentration en silicium, qui est généralement très faible.

La Figure II.13 montre un profil EDS/WDS typique, ainsi que la zone de l'échantillon ainsi analysée. Il n'est pas *a priori* aisé de remonter aux concentrations à l'interface, qui sont seules théoriquement à l'équilibre thermodynamique. En effet, l'interface est bien l'endroit où la microanalyse donne le résultat le plus faux, du fait de l'hétérogénéité locale à la fois de structure cristalline et de chimie. Aussi, nous avons ajusté pour chaque élément une fonction mathématique complexe pour modéliser l'évolution de sa composition mesurée par EDS à travers l'interface, positionnée en  $x = x_0$ , séparant deux phases numérotées 1 et 2.

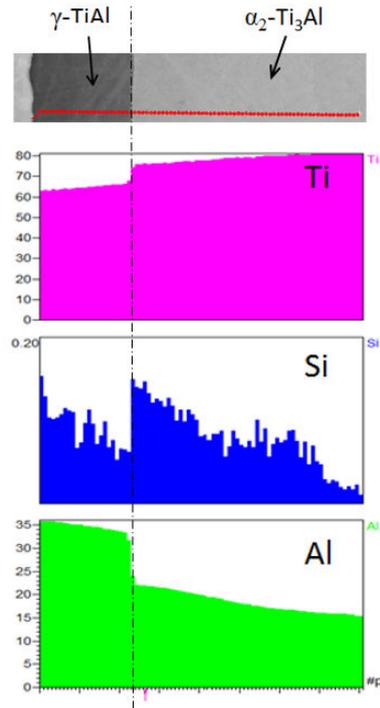


Figure II.13 : Profil de mesures EDS (Ti, Al) et WDS (Si) combinées, d'une longueur de 80  $\mu\text{m}$ , correspondant à l'acquisition de 160 spectres en 53 minutes.

La formule permettant de calculer cette fonction est la suivante :

$$f(x) = f_1(x) + f_2(x) = \frac{a_1x + b_1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x_0 - x}{\sigma} \right) \right) + \frac{a_2x + b_2}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x - x_0}{\sigma} \right) \right)$$

où  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $x_0$ ,  $\sigma$  sont des paramètres ajustables.  $x_0$  est la position de l'interface,  $\sigma$  la taille caractéristique de la poire d'interaction électron-matière. Nous rappelons que la fonction erf est définie par la formule :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

De telle sorte que, loin de l'interface, la concentration  $f(x)$  dans chaque phase est approximativement :

$$f_i(x) \approx a_i x + b_i$$

Sont ainsi obtenues en un seul ajustement : l'évolution (linéaire) de la concentration dans les phases 1 et 2 dans les zones où la microanalyse donne des résultats pertinents, la position de l'interface, la largeur de la zone dans laquelle la microanalyse n'est pas pertinente. Cela permet d'approximer au plus près les concentrations à l'interface en extrapolant les évolutions linéaires mesurées dans chaque phase jusqu'à la position précise de l'interface. Ce que l'on cherche, les deux valeurs extrêmes de la conode opérative, sont simplement données par  $a_1 x_0 + b_1$  et  $a_2 x_0 + b_2$ .

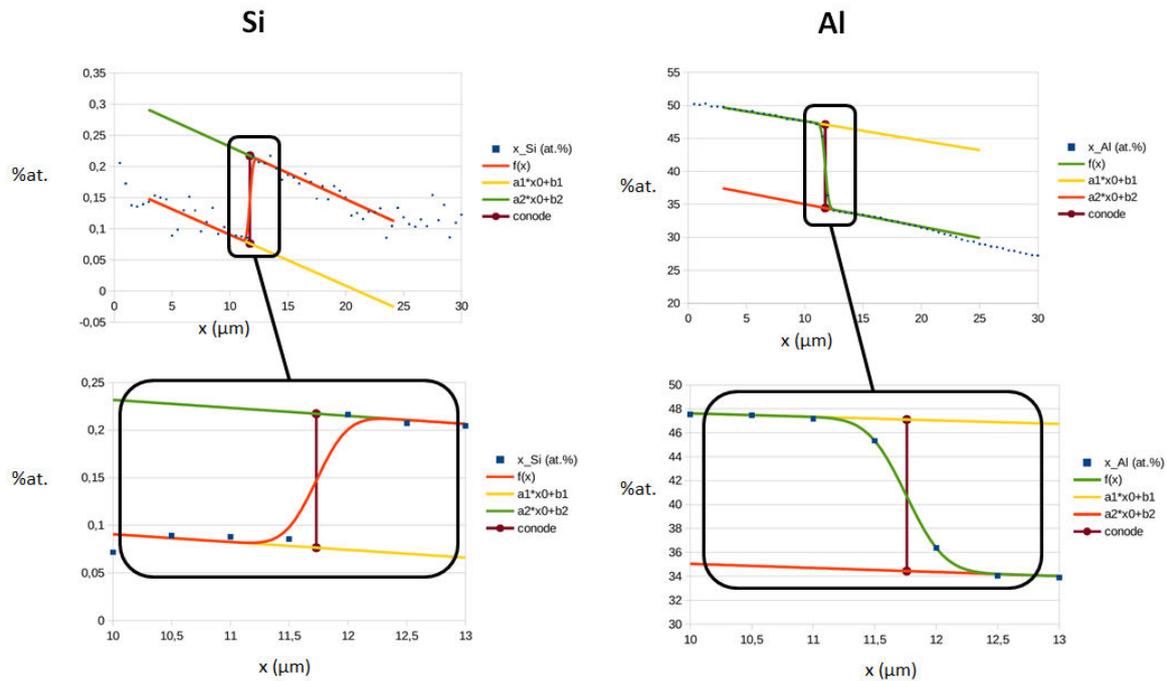


Figure II.14 Représentation graphique de la détermination des concentrations d'équilibre en Si (à gauche) et en Al (à droite) sur l'exemple du profil de la Figure II-13

Cette fonction  $f$  a constitué à chaque fois une excellente approximation des profils expérimentaux, telle que sur l'exemple de la Figure II-14. L'avantage de cette fonction est qu'elle permet de travailler de manière quasiment automatisée. C'est le logiciel GNUPLOT qui a été utilisé pour réaliser les fit non-linéaires, sans sensibilité notable aux conditions initiales sur les paramètres à ajuster. Néanmoins, l'opérateur doit nécessairement délimiter l'extension spatiale de la zone à ajuster, en général de 10 à 40  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire de 20 à 80 points de mesure. Il est à noter que la taille caractéristique  $\sigma$  de la poire d'interaction ainsi définie était stable autour de 300-350 nm, quelle que soit l'interface considérée, et donc indépendamment de la chimie des phases étudiées.

On rappelle que  $\text{erf}(1,5) \sim 0,97$ , ce qui signifie que la zone à exclure pour des mesures fiables à 97% est de largeur  $3\sigma$ , c'est-à-dire 1  $\mu\text{m}$ , ce qui est l'ordre de grandeur communément avancé. Ici, nous avons préféré nous servir de ces points pour localiser l'interface et améliorer nos ajustements plutôt que de les exclure, ce qui est en général fait de manière arbitraire. D'autre part, il a été vérifié sur tous les profils que le bouclage associé à la quantification était compris entre 97 et 103%.

### III.2. Cartes EDS quantitatives

#### a. Principe

Traditionnellement, afin d'étudier la répartition des éléments chimiques de manière quantitative, les microscopistes réalisaient des pointés EDS ou des profils de quelques dizaines de

points. Au cours de la thèse, le DMSM a développé, en collaboration avec la société SamX, des nouvelles possibilités logicielles permettant de quantifier des cartographies spectrales EDS, c'est-à-dire de procéder à la quantification de chaque spectre de ces cartographies, permettant ainsi d'obtenir des cartes quantitatives de composition chimique. Cela est notamment possible grâce aux performances accrues des détecteurs EDS. Afin d'avoir une bonne résolution spectrale, il y a un temps de comptage minimal à respecter, aux alentours de 200ms pour une quantification précise au sens de la microanalyse conventionnelle (bouclage à  $100 \pm 2\%$ ), malgré l'utilisation d'un MEB analytique dernier cri. Cela permet malgré tout d'acquérir en 9 heures (par exemple la nuit) une cartographie de 160 000 spectres, soit une image quantitative de la composition chimique de 400 sur 400 pixels, telle que celle montrée sur la Figure II.16.

*b. Application à l'étude de la microségrégation*

Le principe des cartes EDS quantitatives a été utilisé pour observer la répartition des éléments à l'échelle de la microstructure, dans l'état brut de solidification. Pour cela, une cartographie spectrale est réalisée sur un champ d'observation d'environ  $600 \times 600 \mu\text{m}$  avec 512x512 spectres, sur le MEB analytique « Castaing 2012 ». Des témoins purs de chaque élément d'alliage ont été utilisés afin de procéder à une microanalyse EDS quantitative, bien que l'incertitude sur les mesures du silicium soit importante en raison d'un faible rapport signal sur fond.

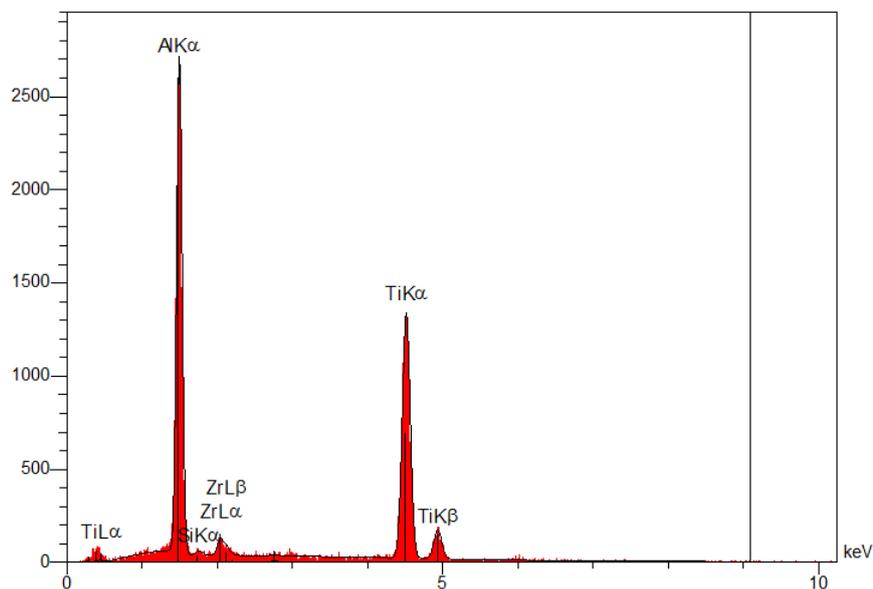


Figure II.15 : Spectre EDS acquis sur un pixel lors d'une cartographie EDS.

La Figure II.16 montre un exemple de carte de microségrégation du Zr pour l'état brut de solidification de l'alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si, ainsi que la distribution des concentrations atomiques de Zr mesurées pour cette carte. La distribution bimodale observée est clairement liée à la structure de l'alliage en fin de solidification telle que nous la décrivons dans le Chapitre IV.

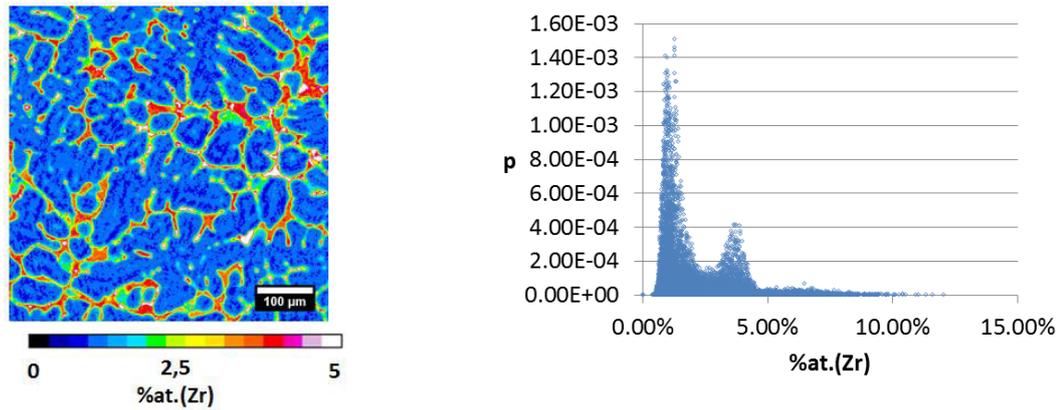


Figure II.16: Carte de la concentration atomique locale de l'élément Zr (%at.) dans un échantillon brut de solidification, de composition chimique Ti-47Al-2Zr-0,3Si (gauche) ; Distribution de probabilité de la concentration en Zr associée à cette carte (droite)

Le plus important est de pouvoir corrélérer l'enrichissement ou l'appauvrissement des différents éléments les uns par rapport aux autres. La Figure II.17 montre que la comparaison des cartes de concentrations entre elles permet d'étudier ces corrélations entre éléments. Nous en déduisons au Chapitre IV les coefficients de partage des éléments chimiques ainsi que des considérations importantes sur l'apparition des différentes phases au cours du processus de solidification, assez complexe dans les alliages TiAl.

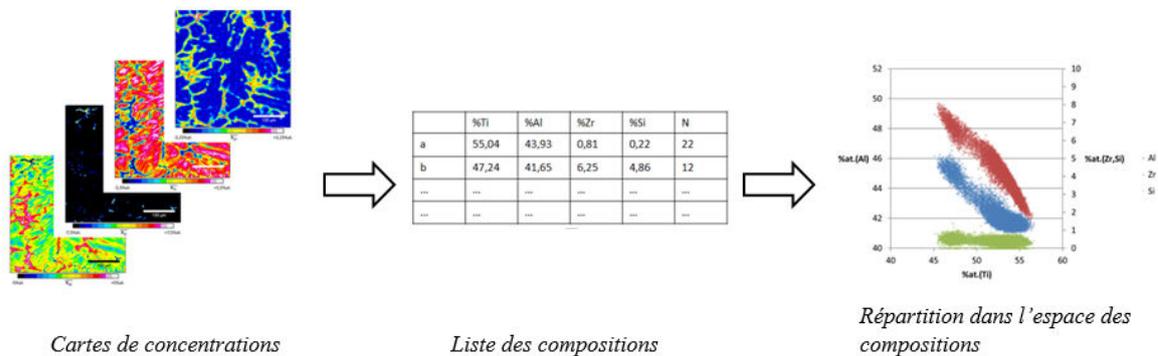


Figure II.17 : Les cartes de concentrations atomiques locales de chaque élément permettent d'effectuer une liste des compositions chimiques locales rencontrées et d'étudier quantitativement leur répartition dans l'espace des compositions.

### c. Application à l'étude de la macroségrégation

Nous avons voulu également étudier la macroségrégation dans nos échantillons, de dimensions centimétriques, pour s'assurer que la composition chimique de notre alliage ne dépendait pas de manière critique du lieu de prélèvement. Des cartes de compositions chimiques sont ici encore acquises par spectrométrie EDS, mais avec une technique un peu différente, et sur le MEB DSM 962 présenté ci-

avant. Un spectre n'est plus effectué en chaque pixel d'un balayage du faisceau électronique comme dans les cartographies spectrales classiques. En effet, aucun grandissement ne permettrait d'observer notre coupe d'échantillon dans son entier, qui représente un champ de 20x20mm. Le « balayage » est réalisé par la platine du MEB, qui se déplace selon les axes  $x$  et  $y$  de 200  $\mu\text{m}$  en 200  $\mu\text{m}$ . Après chaque déplacement platine, un spectre EDS est acquis, tandis que le faisceau électronique balaye tout le champ observé de 200  $\mu\text{m}$  sur 200  $\mu\text{m}$ , moyennant ainsi la composition chimique locale. On parvient ainsi à réaliser une carte des concentrations atomiques locales de chaque élément constitutif de l'alliage considéré, à l'échelle du lingot, telle que la carte montrée Figure II.18.

Une limitation de cette technique est liée au temps que la platine met à se déplacer d'un champ à l'autre, soit 5 à 10 secondes pour passer d'un champ à l'autre. Même à temps de comptage infiniment court, l'acquisition est rapidement lourde lorsque le nombre de champs observés augmente. Nous avons opté pour des cartes de 100x100 spectres avec un temps de comptage de 5 secondes par spectre, c'est-à-dire 5 secondes par champ. Avec de tels temps de comptage, nous pouvons (encore plus aisément que pour les cartes EDS de microségrégation) réaliser des quantifications pertinentes, toujours avec témoins purs.

Une autre limitation est liée au fait que nous établissons un spectre EDS à partir d'un balayage électronique sur une zone qui ne ressemble plus du tout, et de loin, à une zone monophasée et homogène, ce qui nous écarte considérablement, sur un plan théorique, des bonnes conditions sur la microanalyse. Néanmoins, cette technique a été utilisée à l'Onera sur plusieurs familles d'alliages avec succès, et les concentrations moyennes ainsi mesurées étaient à chaque fois proches des concentrations réelles de nos échantillons, c'est-à-dire non seulement nominales mais aussi analysées.

La Figure II.18 montre la macroségrégation mesurée de l'élément Zr dans un échantillon Ti-47Al-2Zr-0,3Si à l'état brut de solidification. La distribution de probabilité associée est monomodale, ce qui indique qu'il n'y a pas a priori deux zones différenciées dans l'échantillon, l'une pauvre en Zr et l'autre riche en Zr, et donc pas de macroségrégation marquée, contrairement à la microségrégation, qui est importante. Nous y reviendrons en détail dans le Chapitre IV.

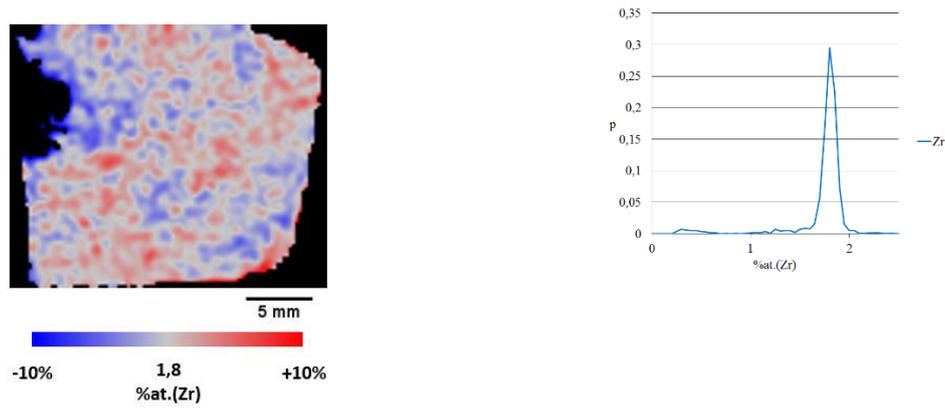


Figure II.18 : Distribution à l'échelle macroscopique de la concentration atomique de l'élément Zr dans un échantillon Ti-47Al-2Zr-0,3Si à l'état brut de solidification et distribution de probabilité associée

### III.3. Mesure de largeur des lamelles par EBSD

Par observation d'images MEB, il est impossible de connaître la largeur réelle des lamelles de phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$  car celles-ci sont inclinées d'un angle inconnu par rapport à la surface observée. Afin de connaître ces largeurs, nous avons procédé à des mesures de l'angle entre la direction d'observation et la direction  $\langle 0001 \rangle$  de la phase  $\alpha_2$ , cette direction étant la normale au plan des interfaces  $\alpha_2 / \gamma$ .

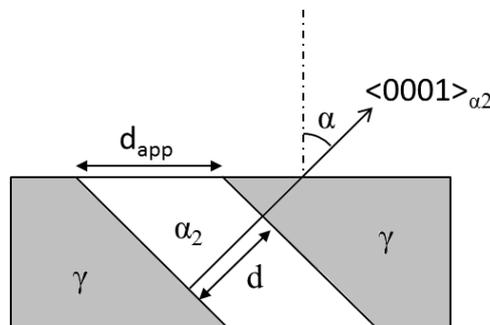


Figure II.19 : Schéma du principe de la mesure de la largeur réelle des lamelles.

La technique EBSD permet de mesurer l'angle  $\alpha$  présenté sur la Figure II.20. A partir de cet angle et de la mesure de largeur de lamelles apparentes  $d_{app}$  on peut retrouver la largeur réelle des lamelles avec la relation :

$$d = d_{app} \cdot \sin(\alpha)$$

Après l'acquisition EBSD, qui nécessite d'incliner la surface observée de l'échantillon, des images sont acquises avec l'échantillon à plat dans le même grain que la mesure d'angle EBSD.

## **IV. Résumé du chapitre**

Nous avons décrit l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse, allant des différents procédés associés à l'élaboration, à la transformation des échantillons jusqu'à leur caractérisation. Nous avons également détaillé des protocoles originaux, qui nous ont permis, à chaque fois que cela a été possible et grâce à l'expérience de l'Onera dans le domaine de la microanalyse, d'obtenir des renseignements quantitatifs plutôt que qualitatifs, par exemple sur le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Si ou sur la solidification des alliages TiAl dopés au silicium.



## Chapitre III. Thermodynamique du système Ti-Al-Si

Ce chapitre introductif présente notre démarche initiale, à savoir le choix des nuances expérimentales, ainsi que des résultats préliminaires à l'étude proprement dite : calculs thermodynamiques effectués (hors solidification), vérification de la cristallographie des siliciures et estimation de leur composition chimique, estimation de la coupe isotherme à 1000°C du ternaire Ti-Al-Si.

### I. Choix des nuances expérimentales

L'Onera a déjà une certaine expérience dans l'introduction du silicium dans les alliages TiAl. L'alliage G4, breveté par l'Onera en 1995 [EP95], contient 0,2 %at. de silicium, et des observations de précipitation de siliciures interlamellaires ont pu être réalisées par microscopie électronique en transmission, à l'époque de son développement (cf Figure III.1). Néanmoins, aucune étude approfondie n'avait fait un lien entre le silicium, les éventuels siliciures et le comportement à haute température du G4. Il faut préciser que le G4 contient par ailleurs 1 %at. de W et 1 %at. de Re, dont il a été montré [Daloz11] que ces deux éléments réfractaires, connus pour améliorer les propriétés en fluage, se répartissaient entre les cœurs de dendrite (riches en W) et les zones interdendritiques (riches en Re). Nul besoin donc d'invoquer un bénéfice du Si pour expliquer les grandes durées de vie en fluage observées pour cet alliage.

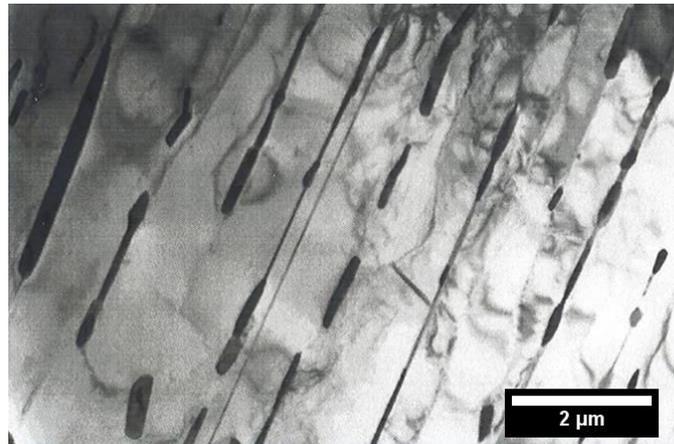


Figure III.1 : Micrographies MET en champ clair de siliciures interlamellaires dans l'alliage G4 contenant 0,2%at. de Si [Naka97].

Il a donc semblé beaucoup plus simple d'utiliser des nuances modèles afin d'étudier l'influence du silicium. Néanmoins, en observant sur des alliages coulés la répartition du silicium, nous avons pu nous apercevoir que l'essentiel du silicium était monopolisé par l'apparition de larges siliciures dans les

zones interdendritiques durant la solidification de l'alliage. Nous sommes restés convaincus que la précipitation de siliciures nanométriques à l'interface entre les lamelles  $\alpha_2$  et les lamelles  $\gamma$  devaient être favorisées par rapport à ces larges siliciures. Aussi, nous nous sommes tournés vers des microstructures entièrement lamellaires, pour observer cette précipitation nanométrique, intéressante en termes d'optimisation de microstructures. Les alliages suivants ont été étudiés :

- 1) Nuance de référence, solidification de type  $\alpha$  : Ti-47Al-2Zr-0,3Si (at.%)
- 2) Nuance légèrement alliée en Mo, solidification  $\beta$  : Ti-46Al-1Mo-0,3Si (at.%)
- 3) Nuance légèrement alliée en Nb, solidification  $\beta$  : Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si (at.%)
- 4) Nuance fortement alliée en Nb, solidification  $\beta$  : Ti-44Al-8Nb-0,3Si (at.%)

L'élément zirconium a été choisi afin de stabiliser la structure lamellaire. Il a l'avantage de ne pas changer beaucoup le diagramme de phase Ti-Al, le zirconium étant de la même colonne IVB que le titane dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Il a un autre avantage, considérable : comme les siliciures que nous étudions ont une tendance naturelle à être riches en Zr, leur contraste en microscopie électronique (MEB/BSE) avec les autres phases s'en trouve grandement amélioré, les phases  $Ti_3Al$  (Z moyen de 19,75) et  $Ti_5Si_3$  (Z moyen de 19) étant habituellement difficiles à différencier.

Les éléments Mo et Nb ont été ajoutés à des concentrations différentes dans les nuances 2) et 3), afin qu'ils aient un pouvoir  $\beta$ -gène équivalent. En effet, en abaissant faiblement l'aluminium et en ajoutant respectivement 1 % et 2,5 % de Mo et Nb, nous pensons obtenir une solidification majoritairement  $\beta$ , mais avec réaction péritectique en fin de solidification. Ainsi, les différences observées entre ces deux alliages se doivent d'être liées spécifiquement à l'élément (Mo ou Nb) et non au type de solidification.

L'alliage Ti-44Al-8Nb a été beaucoup étudié dans le cadre du projet IMPRESS [Jarvis05] et nous étions assurés que sa solidification est de type  $\beta$ , sans aucune réaction péritectique (faible concentration en aluminium, addition importante de l'élément  $\beta$ -gène Nb). Le comportement spécifique du silicium par rapport à ce type de solidification monophasée se devait d'être étudié dans une nuance, *a minima*.

D'autre part, ne souhaitant pas multiplier le nombre de nuances, nous avons choisi une seule valeur pour la concentration en silicium : ni trop grande, pour pouvoir mettre en solution l'ensemble des siliciures si nécessaire, ni trop faible, pour qu'elle reste mesurable, puisse donner lieu à des phénomènes de précipitation et, ce qui est important pour l'intérêt applicatif de l'étude, à des durcissements structuraux ou des durcissements par effet de solution solide

Nous signalons que nous avons également disposé d'échantillons de composition Ti-47Al-2Zr, dont nous avons pu comparer les propriétés mécaniques à la fin de notre étude avec celles de notre composition de référence. Le tableau III.1 récapitule les compositions chimiques visées et analysées

des différentes nuances. La concentration en oxygène n'a été vérifiée que sur la nuance de référence de notre étude, et elle est tout à fait compatible avec les valeurs attendues, par expérience de notre procédé d'élaboration et de la qualité de la matière première utilisée (valeur attendue entre 900 et 1100 wppm).

Les mesures de compositions des alliages élaborés mettent en évidence la difficulté de la mesure du ratio Ti/Al dans ces alliages. En effet, pour la composition Ti-47Al-2Zr-0,3Si des mesures contradictoires ont été obtenues :

- Concentration faible en Al mesurée par ICP
- Concentration proche de la concentration nominale mesurée par EDS ainsi que d'après les fractions de phases observées

Etant donné qu'aucune de nos observations ne correspond aux microstructures et fractions de phases attendues pour un alliage avec 45%at(Al), nous considérerons dans la suite de cette étude que l'alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si a bien une composition proche de sa composition nominale.

Tableau III.1 : Compositions chimiques analysées des différentes nuances étudiées (X=Zr, Nb, Mo)

	%at.(Ti)	%at.(Al)	%at.(X)	%at.(Si)	wppm(O)
Ti-47Al-2Zr-0,3Si	52,8	<u>44,6</u>	2,1	0,28	1100
Ti-47Al-2Zr-0,3Si (EDS)	51,1	46,8	1,8	0,3	/
Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si	52,7	<u>43,6</u>	2,7	0,29	/
Ti-46Al-1Mo-0,3Si	51,9	46,1	1,0	0,32	/
Ti-44Al-8Nb-0,3Si	46,5	44,4	8,2	0,29	/
Ti-47Al-2Zr	51,2	46,8	2,0	/	/

## II. Calculs thermodynamiques

Ce paragraphe se donne pour but de montrer les calculs thermodynamiques les plus pertinents pour la compréhension des transformations de phase dans le système Ti-Al-Si et pour chaque nuance en particulier. Les calculs sont réalisés avec un modèle de type CALPHAD [Lukas07], grâce au logiciel Thermo-Calc [TC] et la base de données thermodynamique ThermoTech TTTIAL de N. Saunders [TT]. D'autres calculs thermodynamiques, concernant plus spécifiquement la solidification de nos nuances, sont présentés dans le Chapitre IV.

### II.1. Système ternaire Ti-Al-Si :

La première série de calculs qui a été réalisée pour savoir comment se modifie l'allure du binaire Ti-Al lorsque l'on ajoute du silicium, typiquement entre 0 et 1 %at. : modification des concentrations d'équilibre, des températures de transformation, précipitation de siliciures. La Figure III.2 montre le cas particulier d'une concentration de 0,3%at.(Si), et la Figure III.3 l'évolution graduelle selon la concentration choisie. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que les frontières des domaines monophasés, biphasés ou triphasés ne sont plus identifiables avec les concentrations d'équilibre comme dans un binaire ou une coupe ternaire isotherme.

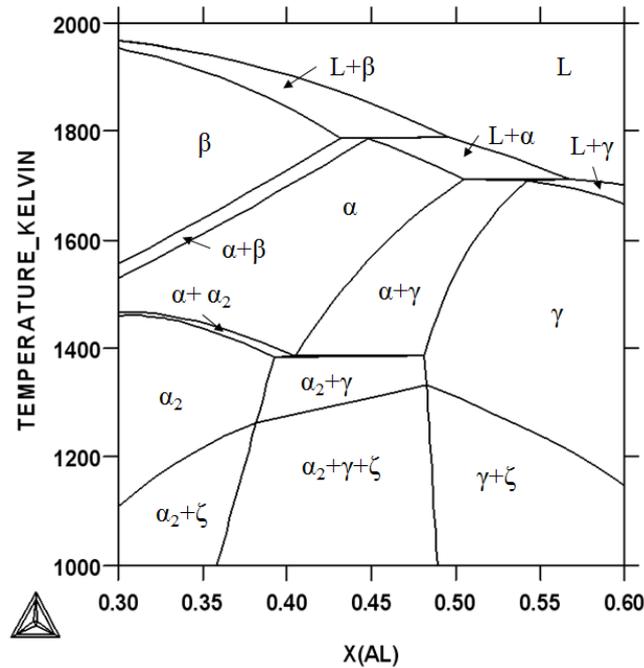


Figure III.2 : Coupe isoplèthe du système Ti-Al-Si pour une concentration en silicium de 0,3%at.

On peut remarquer sur la Figure III.3 que l'introduction de Si a essentiellement pour effet de faire apparaître la phase  $\zeta$  et ses domaines de coexistence avec les autres phases. L'augmentation de la concentration en silicium a pour effet d'augmenter la température de précipitation de la phase  $\zeta$  qui passe environ de 800°C à 1300°C lorsque l'on passe de 0,1% à 1% de silicium. Pour la concentration de 0,3%at. de silicium que l'on a choisie pour notre étude, l'apparition de siliciures est prévue entre 1000°C et 1050°C environ, selon la teneur en aluminium de l'alliage. Pour ce qui est du décalage des frontières des domaines  $\alpha/\alpha_2$  et  $\gamma$ , il ne correspond pas à un changement des concentrations d'équilibre en Al des phases  $\alpha/\alpha_2$  et  $\gamma$ , mais plutôt à un problème de projection des conodes qui se trouvent en dehors du plan de la coupe isoplèthe. Néanmoins, il y a bien une tendance, notamment du fait de la précipitation de  $Ti_5Si_3$  qui consomme de l'élément titane, à favoriser TiAl par rapport à  $Ti_3Al$ .

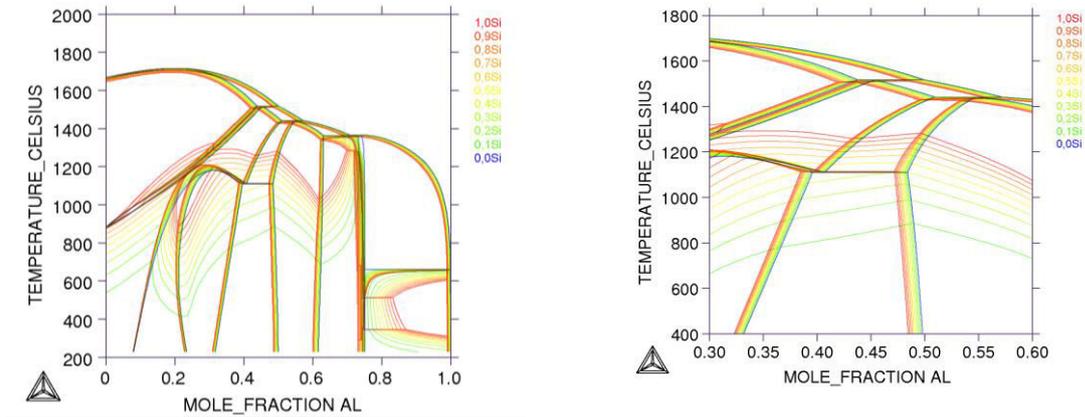


Figure III.3 : Superposition de coupes isoplèthes Ti-Al-Si parallèles au binaire Ti-Al, entre 0% (bleu) et 1%at. de silicium (rouge). Détail des coupes entre 30% et 60% d'aluminium.

Pour avoir une vraie visibilité sur la précipitation de siliciures, il vaut mieux représenter des coupes isothermes, comme sur la Figure III.4, sur lesquelles on peut lire les concentrations d'équilibre et donc les solubilités en silicium des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ .

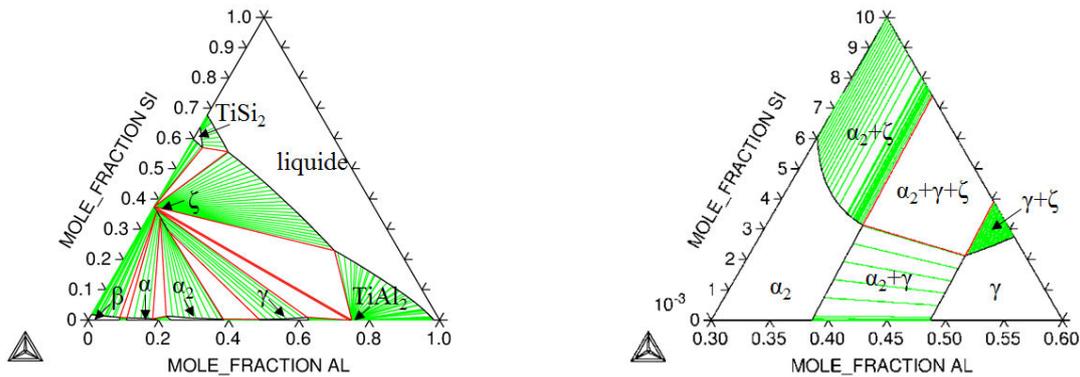


Figure III.4 : Coupes ternaires isothermes du système Ti-Al-Si à 1000°C, globale (à gauche) et zoomée (à droite)

La Figure III.4 montre que les solubilités en Si des deux phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  sont assez similaires : 0,3%at. pour la phase  $\alpha_2$  et 0,2%at. pour la phase  $\gamma$ . On voit donc qu'à cette température de 1000°C, pour une concentration typique de 0,3 % en Si, la fraction à l'équilibre de siliciures de titane dépend de la concentration moyenne de l'alliage en aluminium.

## II.2. Calculs thermodynamiques pour chaque nuance :

Les Figures III.5 à III.8 montrent l'évolution calculée des fractions de phase d'équilibre en fonction de la température pour les 4 nuances TiAl présentées ci-avant.

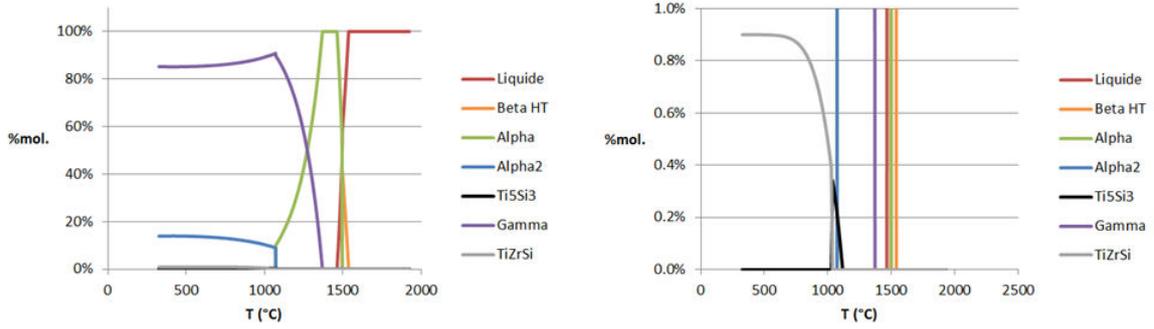


Figure III.5 : Fractions de phases à l'équilibre pour la composition Ti-47Al-2Zr-0,3Si

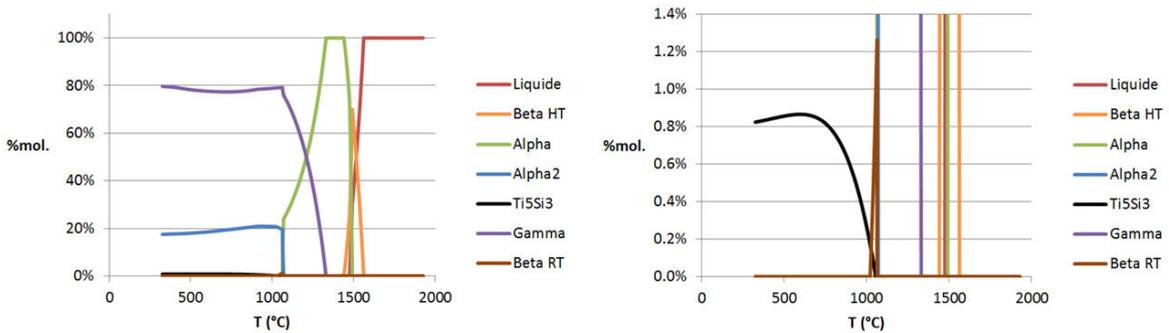


Figure III.6 : Fractions de phases à l'équilibre pour la composition Ti-46Al-1Mo-0,3Si

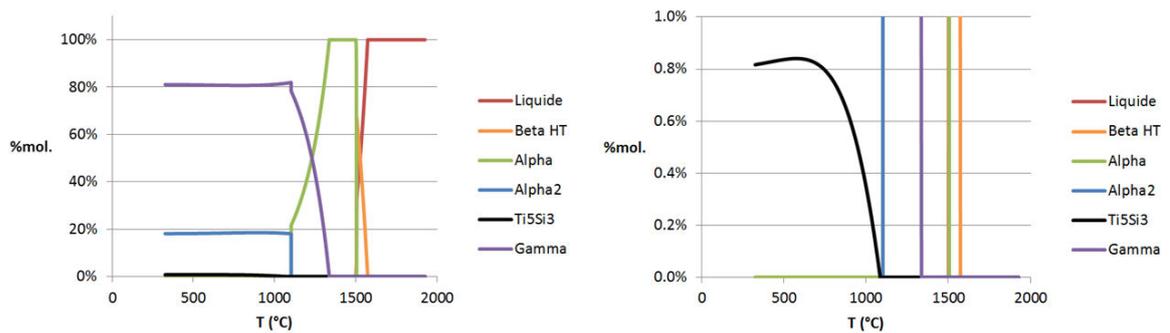


Figure III.7 : Fractions de phases à l'équilibre pour la composition Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si

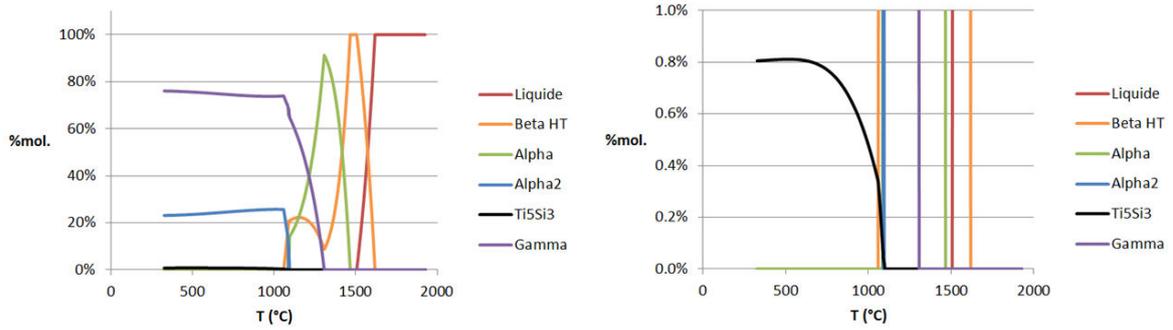


Figure III.8 : Fractions de phases à l'équilibre pour la composition Ti-44Al-8Nb-0,3Si

Nous présentons dans le Tableau III.2 les températures qui trouvent une application directe dans notre étude (cf Chapitre V). En effet, nous chercherons à faire précipiter la phase  $\zeta$  lors de traitements thermiques isothermes, dont la température a été choisie à 1000°C et à 900°C, températures qui sont inférieures aux solvus calculés de la phase  $\zeta$ . D'autre part, nous avons également effectué des traitements thermiques d'homogénéisation à 1400°C dans le domaine monophasé  $\alpha$ . Cette température de 1400°C est encadrée par les températures calculées des solidus et des  $\gamma$ -solvus. Dans toutes les nuances à l'exception de la nuance Ti-44Al-8Nb-0,3Si, on se trouve bien dans le domaine monophasé  $\alpha$ , que ce soit par constatation expérimentale ou par calcul. Néanmoins, pour cette nuance très chargée en Nb, le calcul donne à 1400°C environ 40% de phase  $\beta$ , alors qu'expérimentalement l'homogénéisation à cette température semble s'être déroulée dans le domaine monophasé  $\alpha$  comme pour les autres nuances.

Il est également important de remarquer que la fraction maximale calculée de siliciures, à l'équilibre, est obtenue pour les basses températures et est de l'ordre de 0,8% pour toutes les nuances.

Tableau III.2 : Récapitulatif des températures de transformations de phase les plus pertinentes pour notre étude.

Nuance	Solidus (°C)	$\gamma$ -solvus (°C)	$\zeta$ -solvus (°C)
Ti-47Al-2Zr-0,3Si	1464	1371	1116
Ti-46Al-1Mo-0,3Si	1475	1331	1056
Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si	1501	1337	1086
Ti-44Al-8Nb-0,3Si	1507	1308	1099

Nous remarquons également que la phase siliciures la plus stable à basse température, pour la nuance de référence alliée au Zr, est une phase TiZrSi qui a été observée dans des alliages de titane conventionnels, mais pas dans les alliages TiAl [Salpadoru95].

### II.3. Cristallographie des précipités :

Nous avons en premier lieu souhaité vérifier que les précipités de  $Ti_5Si_3$  que nous avons rencontré dans les alliages TiAl, précipités qui ont la particularité d'être très enrichis en aluminium, gardent bien une structure hexagonale de type  $D8_8$ , avec ou sans Zr. Nous avons souhaité procéder à des clichés de diffraction par microscopie électronique en transmission. Néanmoins, comme nous le verrons plus tard, les siliciures qui nous ont intéressés sont submicroniques et se situent à l'interface entre les lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . Il est bien difficile d'observer ces siliciures dès que les interfaces de la structure lamellaire ne sont plus orientées parallèlement au faisceau électronique du microscope. Aussi, dans une lame mince classique, il n'a pas semblé raisonnable de trouver trois configurations différentes avec les symétries souhaitables pour la détermination du groupe d'espace des siliciures. La solution a consisté à procéder à des répliques extractives, comme décrit dans le Chapitre 2, de sorte que nous avons des siliciures isolés de toute matrice métallique, simplement disposés sur une résine carbonée.

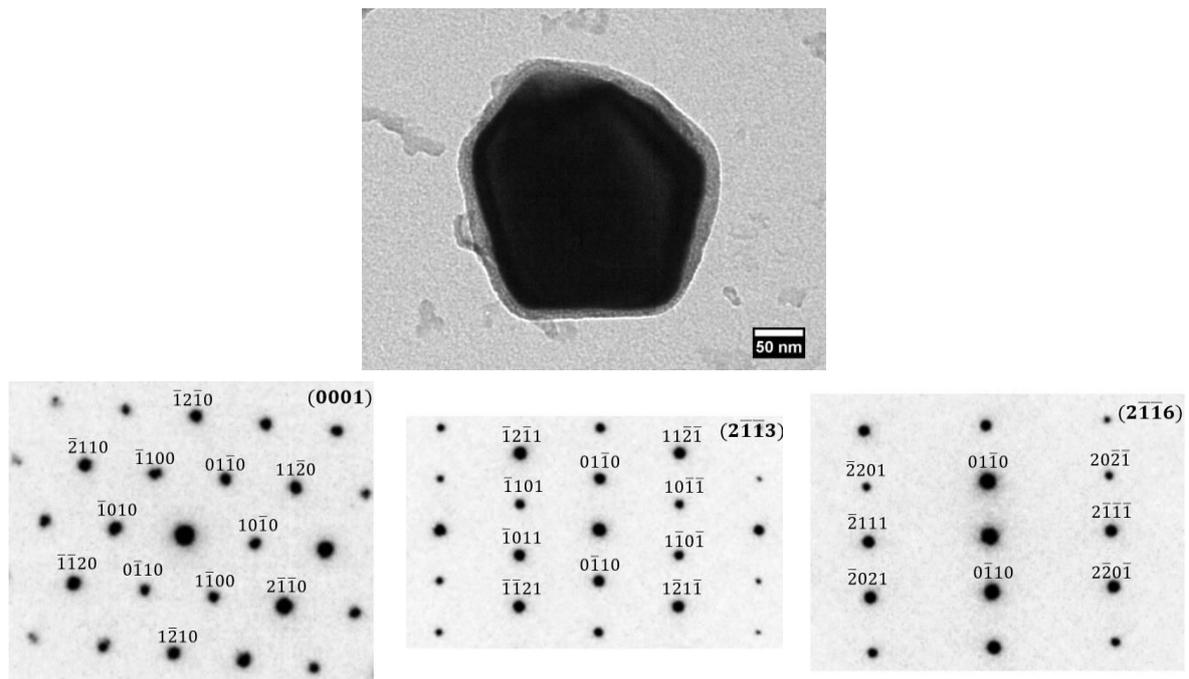


Figure III.9 : Micrographie TEM en champ clair d'un précipité  $\zeta$  et ses 3 clichés de diffraction associés à la symétrie  $D8_8$  dans un alliage ternaire Ti-46Al-0,3Si

Les trois clichés de la Figure III.9 ont été dépouillés et sont bien cohérents avec une structure hexagonale de type  $D8_8$ , avec les paramètres  $a = 7,75\text{nm}$ ,  $c = 5,31\text{nm}$ . Nous avons fait cette vérification au sein d'un alliage ternaire, plus susceptible de révéler une mise en ordre intrinsèque au système Ti-

Al-Si. La composition chimique qualitative de ces siliciures a également été évaluée par EDS, toujours par microscopie électronique en transmission, mais sur les répliques extractives qui ont une géométrie complexe. Ces précipités ont été obtenus par traitement thermique de précipitation, isotherme, à une température de 1000°C. Ils contiennent, d'après cette évaluation qualitative expérimentale entre 27 et 45% de silicium, et entre 12 et 14% d'aluminium, comparativement au diagramme de phase ternaire expérimental de Bulanova *et al.* présenté précédemment (cf Chapitre I) qui donne une valeur de 27 % pour le silicium et de 10 % pour l'aluminium. Nous renvoyons au Tableau III.3 pour la composition chimique des précipités (moyennée sur 10 précipités) dans chacune des 4 nuances particulières à notre étude et à sa comparaison avec la composition calculée par le logiciel ThermoCalc.

Tableau III.3 : Compositions chimiques des siliciures  $\zeta$  évaluées par EDS au MET et calculées par ThermoCalc pour une température de 1000°C

Nuance	%at.(Ti)	%at.(Al)	%at.(X)	%at.(Si)
Ti-47Al-2Zr-0,3Si TC	46,6	1,4	15,9	36,1
Ti-47Al-2Zr-0,3Si mesurée	47	14	12	27
Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si TC	57,3	6,7	5,2	30,8
Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si mesurée	42,7	16,2	1,3	39,8
Ti-46Al-1Mo-0,3Si TC	61,7	8,5	0,9	29,0
Ti-46Al-1Mo-0,3Si mesurée	40,2	13,3	2,1	40,2
Ti-44Al-8Nb-0,3Si TC	46,4	4,1	16,1	33,4
Ti-44Al-8Nb-0,3Si mesurée	37,4	12,9	4,5	45,2

Nous constatons une forte disparité pour certains éléments comme l'aluminium et le niobium entre les calculs thermodynamiques et nos mesures qualitatives expérimentales. Nous verrons plus loin que la composition des précipités de la nuance de référence alliée au Zr a été affinée par d'autres moyens, et il semble qu'elle soit encore nettement plus riche en aluminium que la mesure présentée ici, elle-même déjà très largement supérieure à la valeur calculée.

De plus, l'élément Zr est susceptible de faire apparaître des siliciures de titane particulièrement enrichis en zirconium, observés par Salpadoru *et al.* [Salpadoru95] : ces derniers ont une structure hexagonale similaire à  $\zeta$ , mais un rapport  $c/a$  et une stœchiométrie Ti/Zr bien différents. Il est donc tout

à fait important de connaître la structure des siliciures de titane observés dans les alliages TiAl en présence de zirconium. Le rapport  $c/a$  a donc été mesuré, ainsi que la stœchiométrie Ti/Zr, qui ont été reportés sur la Figure III.10 issue de [Salpadoru95], ce qui nous pousse à conclure que malgré l'addition de 2%at. de Zr dans notre nuance de référence, les siliciures formés sont bien de type  $D8_8 \zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

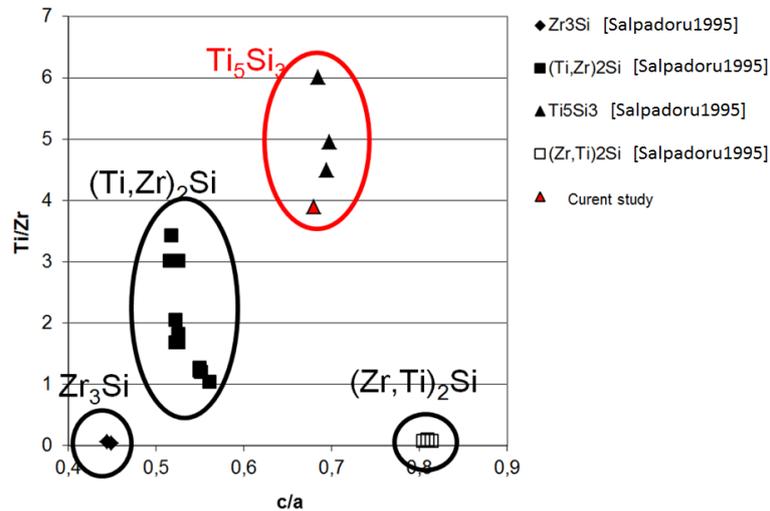


Figure III.10 : Mesures expérimentales effectuées à l'Onera (triangle rouge) superposées aux résultats tirés de [Salpadoru95]

### III. Relations d'orientation

Nous n'avons pas fait d'étude systématique de relations d'orientation entre les précipités  $\zeta$  et les deux phases de la structure lamellaire, ce travail ayant déjà été réalisé, notamment par Hsu [Hsu95]. Néanmoins, des relations d'orientation ont été observées et étaient systématiquement du type  $[0-11]\gamma // [11-23]\zeta$ , ce qui correspond au mode 2 parmi les modes proposés par Hsu [Hsu95] :

Mode 1 :  $[5-1-40]_{\zeta} // [2-1-10]_{\alpha_2} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$  et  $(0002)_{\zeta} // (0002)_{\alpha_2} // (111)_{\gamma}$

Mode 2 :  $[1-213]_{\zeta} // [-2110]_{\alpha_2}$  et  $(30-30)_{\zeta} // (02-20)_{\alpha_2}$  et  $(1-21-2)_{\zeta} // (0002)_{\alpha_2}$

Mode 3 :  $[5-1-40]_{\zeta} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$  et  $(0002)_{\zeta} // (-111)_{\gamma}$

Les micrographies obtenues en mode HRTEM permettent de voir de manière tout à fait claire que les siliciures n'ont pas une forme arrondie mais sont facettés (cf Figure III.11). Le nombre de facettes et leur orientation respective sont cohérents avec une structure de type hexagonale. Nous n'avons pas poussé plus loin l'analyse de ces clichés à haute résolution : une des difficultés est que les siliciures s'allongent vite, et que leur longueur dépasse rapidement l'épaisseur typique d'une lame mince, ce qui fait qu'ils apparaissent quasi-systématiquement tronqués à l'observation.

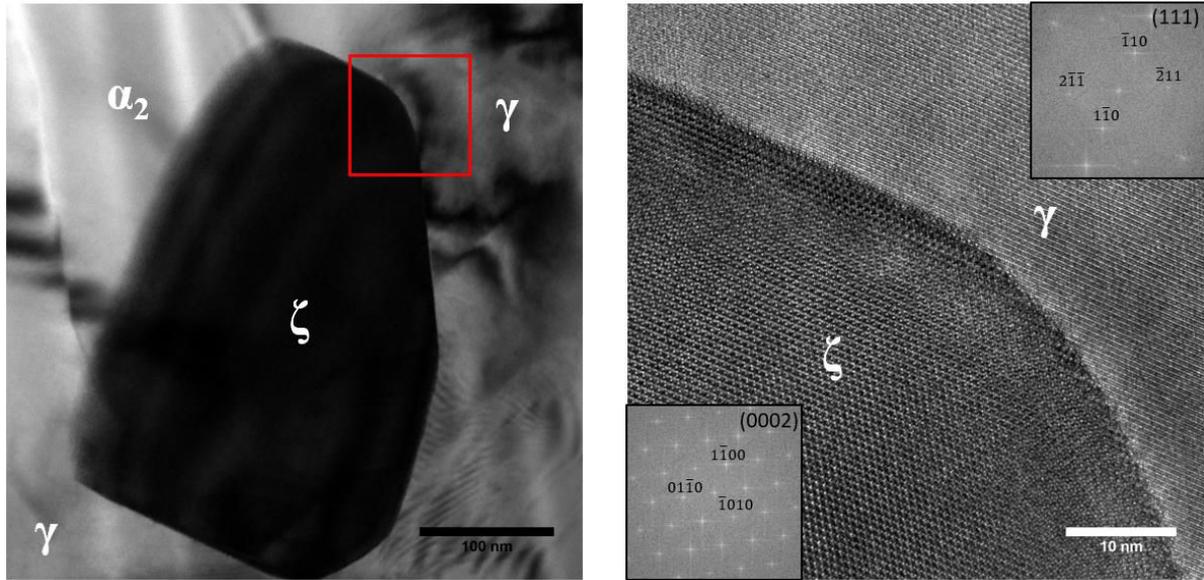


Figure III.11 : Micrographie HRTEM : interface entre un précipité  $\zeta$  et la phase  $\gamma$  Alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si traité à 1000°C 96h.

#### IV. Triplet de diffusion Ti<sub>3</sub>Al-TiAl-Si à 1000°C

Les principes et méthodes associés au triplet de diffusion sont détaillés dans le Chapitre 2. Nous rappelons que cette technique peut être utilisée pour la détermination rapide de diagrammes de phase ternaires. Néanmoins, si un regain d'intérêt pour ses méthodes existe depuis quelques années, leur utilisation reste limitée à un petit nombre de laboratoires dans le monde.

Étant donné la faible température de fusion de l'aluminium, il aurait été impossible de réaliser un triplet de diffusion à 1000°C avec chacun des éléments purs. Nous avons décidé de nous limiter, pour ce qui est du diagramme Ti-Al, aux concentrations en Al entre 25 % et 50 %, et de déposer du silicium pur sur un couple Ti<sub>3</sub>Al – TiAl préalablement assemblé par diffusion. La diffusion du couple  $\alpha_2$  –  $\gamma$  devait permettre d'obtenir tout un gradient de concentration à l'échelle du millimètre dans chacun des domaines monophasés  $\alpha_2$  et  $\gamma$ .

Un premier test a été effectué à 1000°C pendant 318h, afin de réaliser l'assemblage à la température d'intérêt. Malheureusement, la diffusion n'a eu lieu que sur quelques microns. Finalement, nous avons choisi d'assembler  $\alpha_2$  et  $\gamma$  à 1300°C pendant 72h, conditions qui ont permis une diffusion à l'échelle de l'échantillon, obtenant ainsi un gradient de concentration dans la phase  $\alpha_2$  de 5 % d'Al par millimètre, soit un intervalle de 28 à 38 % d'aluminium sur une distance de 2 mm. La phase  $\gamma$ , proche de sa concentration d'équilibre de coexistence avec  $\alpha_2$ , est de composition homogène. La Figure III.12 résume ces deux situations en comparant les profils obtenus entre les deux traitements d'assemblage réalisés. Les profils ainsi tracés semblent similaires, mais l'échelle de longueur diffère de deux ordres de grandeur.

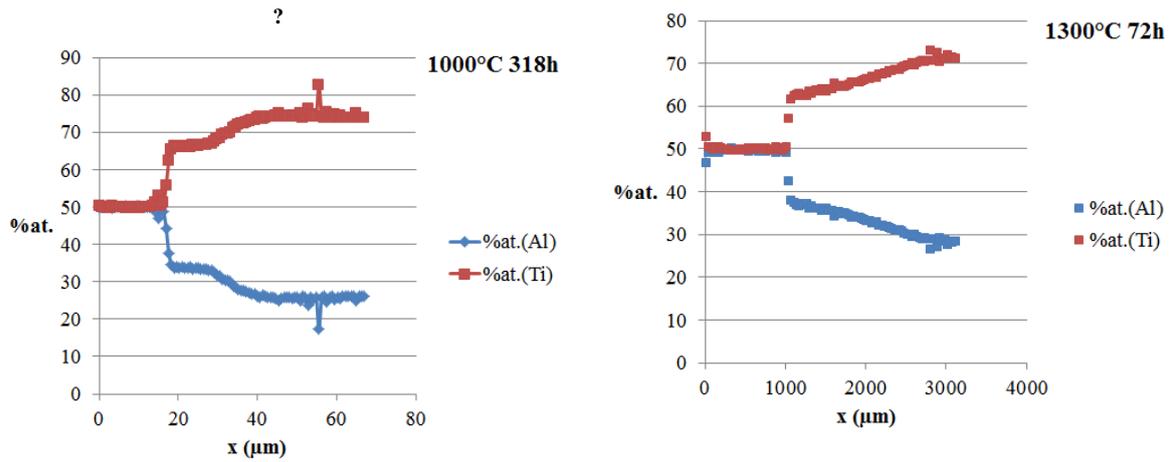
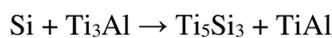
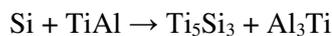


Figure III.12: Profils de concentration en Al mesurés par EDS au MEB après assemblage : à 1000°C pendant 318h (gauche) et 1300°C pendant 72h (droite)

La forme particulière du profil de diffusion de l'aluminium après 318h à 1000°C peut être expliquée par une augmentation du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en aluminium, bien que cette augmentation est censée être faible, d'après les travaux et la revue bibliographique associée de Mishin *et al.* [Mishin00]. Les phénomènes de diffusion à 1300°C sont plus complexes car, à cette température, la phase  $\beta$  est stable à la composition  $Ti_3Al$  stœchiométrique.

Le silicium une fois déposé, l'échantillon a été directement encapsulé dans une ampoule de quartz et traité thermiquement, à 1000°C pendant 70 jours. Le dépôt n'a pas pu être caractérisé avant traitement : il n'était pas suffisamment adhérent pour être manipulé aisément.

Après traitement, les chemins de diffusion ont pu être caractérisés par microscopie électronique. Le fait le plus remarquable est que le titane a largement diffusé vers la couche de silicium pur, appauvrissant systématiquement le substrat en titane : la phase  $\gamma$  s'est donc transformée en phase  $Al_3Ti$  à l'approche de l'interface, la phase  $\alpha_2$  s'est transformée en  $\gamma$ . Les réactions à l'interface pourraient être résumées ainsi :



La situation est cependant plus complexe, comme l'illustre la Figure III.13, car les siliciures  $TiSi$  et  $Ti_5Si_4$  ont également été observés. Le silicium a également diffusé le long de la surface de l'échantillon, et réagi localement parfois différemment. Il y a parfois aussi des différences dans les profils de diffusion liées à des porosités entre le silicium et le substrat. Il faut également noter que, malgré l'ensemble des précautions prises, une contamination en oxygène est notée au niveau de la surface de l'échantillon traité, sur plusieurs microns, visible sous la forme d'oxydes.

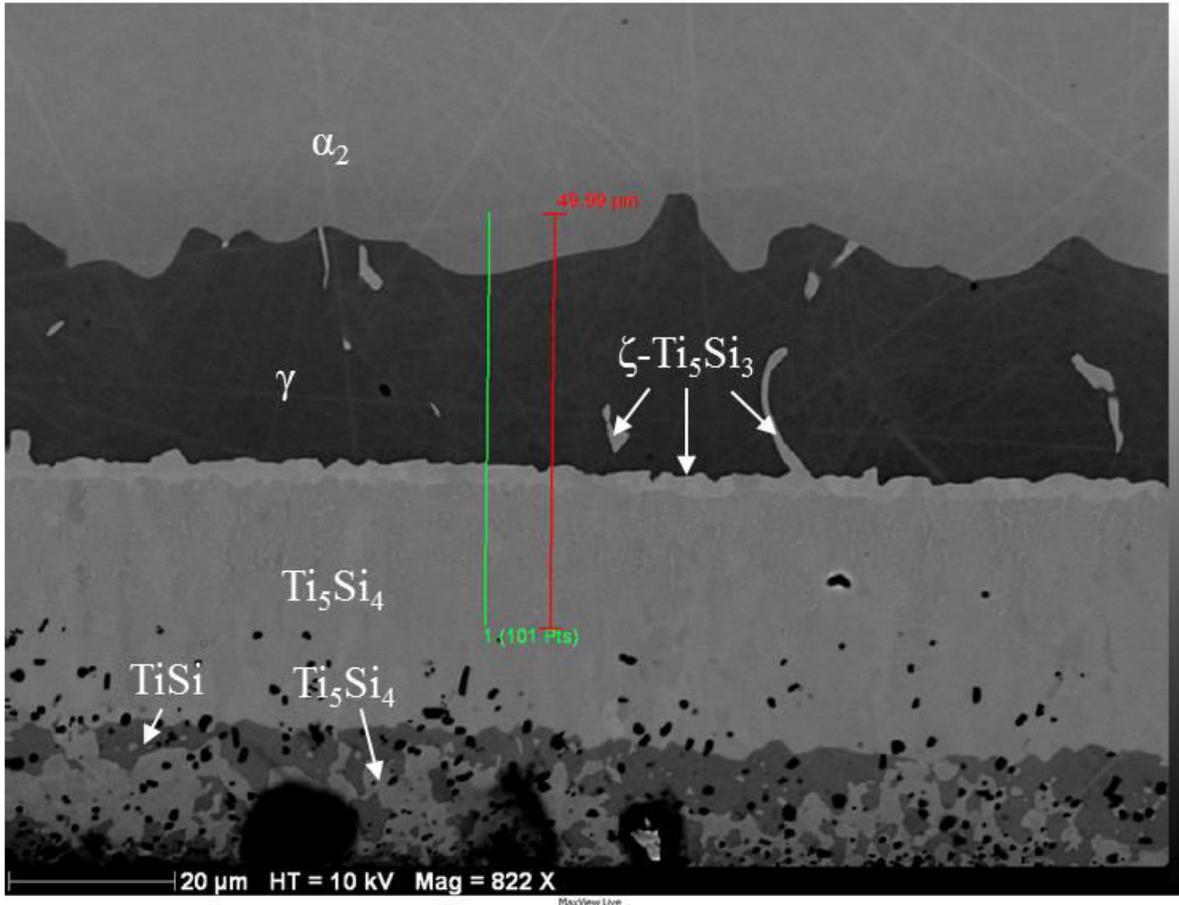


Figure III.13 : Exemple de localisation d'un profil EDS/WDS sur une micrographie MEB/BSE

Cette contamination est évidemment gênante pour la fiabilité des résultats obtenus, étant donné que la solubilité du silicium, faible, peut être modifiée en présence même ténue d'oxygène. Mais, d'une part, les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  sont généralement suffisamment éloignées de la surface de l'échantillon pour que cette contamination soit minimale, d'autre part, les résultats obtenus sont cohérents avec le reste de notre étude et avec l'état de l'art du système Ti-Al-Si. Nous considérons donc qu'ils restent pertinents du fait du peu de données quantitatives dont la bibliographie fait état.

Des profils EDS (avec l'élément silicium analysé en parallèle en WDS), traversant les différentes phases formées ont été réalisés puis dépouillés comme décrit dans le Chapitre 2. Les concentrations aux interfaces entre les différentes phases ont été mesurées à chaque fois que cela était possible, dont nous supposons qu'elles sont proches des concentrations d'équilibre thermodynamique. Les conodes du diagramme de phase Ti-Al-Si sont ainsi déterminées, et figurées dans les Figures III.14, III.15 et III.16

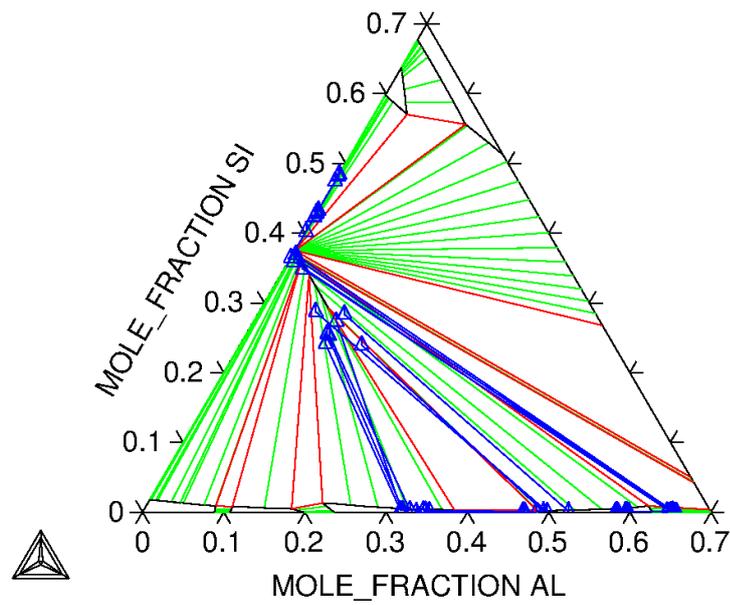


Figure III.14 : Vue globale du ternaire Ti-Al-Si avec les conodes déterminées expérimentalement (en bleu) en comparaison avec ThermoCalc

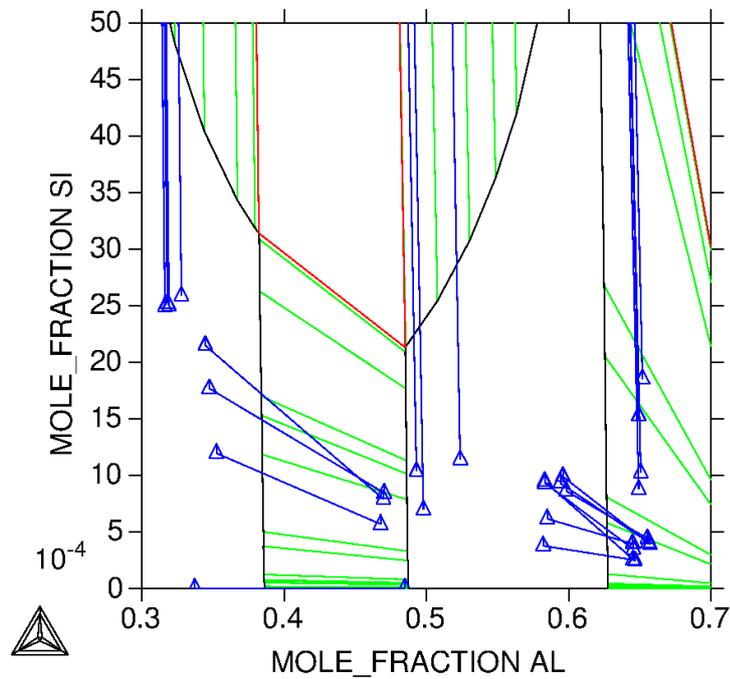


Figure III.15 : Vue zoomée du ternaire Ti-Al-Si avec les conodes déterminées expérimentalement (en bleu) en comparaison avec ThermoCalc : faibles valeurs en Si.

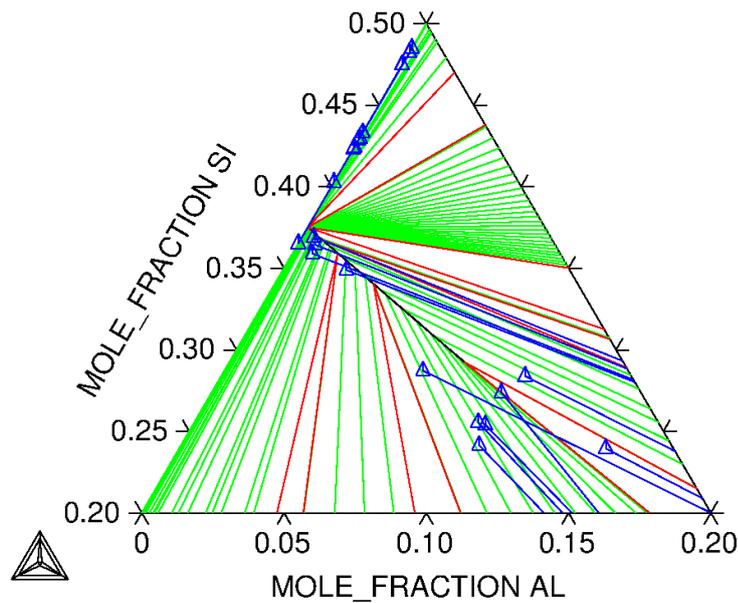


Figure III.16 : Vue zoomée du ternaire Ti-Al-Si avec les conodes déterminées expérimentalement (en bleu) en comparaison avec ThermoCalc : faibles valeurs en Al.

Il est intéressant de constater que le triangle  $\alpha_2 + \gamma + \zeta$  que l'on souhaitait déterminer a des limites assez clairement établies, en cohérence avec les autres conodes. Quelques limitations sont à noter : les concentrations en Al n'ayant pas été déterminées par WDS, les solubilités en Al des phases  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  et  $\text{TiSi}$  restent inconnues ( $< 1 \text{ \%at.}$ ) ; d'autre part, nous n'avons la solubilité en Si dans la phase  $\alpha_2$  que pour des valeurs riches en Al, quand un des objectifs aurait été la dépendance de cette solubilité selon la concentration en Al. Cela est dû à la fois à la diffusion trop importante lors de l'assemblage  $\alpha_2 - \gamma$  et au chemin de diffusion observé tendant à appauvrir rapidement le substrat en titane.

Nous avons également pu observer, à chaque interface  $\zeta / \alpha_2$ , un gradient de concentration du silicium dans la phase  $\alpha_2$ . En effet, le cœur du substrat est sans silicium, alors que l'interface côté  $\alpha_2$  présente  $\sim 0,25 \text{ \%at. (Si)}$ . Ce gradient s'étend sur une dimension reproductible de  $50 \mu\text{m}$ , sur plusieurs profils réalisés dans deux différentes zones de l'échantillon. Cette longueur caractéristique  $L$  permet d'estimer le coefficient d'interdiffusion du silicium dans la phase  $\alpha_2$  à une température de  $1000^\circ\text{C}$ . En supposant que  $D \sim L^2 / \tau$ , où  $\tau$  est la durée du traitement thermique, on a  $D \sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , ce qui représente un coefficient d'un ordre de grandeur supérieur à celui de l'aluminium dans cette phase  $\alpha_2$  [Mishin01].

Pour ce qui est de la phase  $\gamma$ , la solubilité étant de seulement  $0,08 \text{ \%at.}$  de Si, une telle analyse est plus difficile en raison de l'incertitude des mesures. De plus, la phase  $\gamma$  n'est jamais dans les mêmes conditions citées précédemment : soit elle n'est pas en contact direct avec une phase riche en silicium,

soit elle est alors réduite spatialement à quelques dizaines de microns, sans que la concentration en silicium ne diminue lentement vers une valeur nulle.

Nous avons également déterminé, sans que ce soit notre but, la solubilité en silicium de la phase  $\text{Al}_2\text{Ti}$ , absente du diagramme calculé, qui est d'environ 0,04%at(Si), soit encore un peu plus faible que celle de la phase  $\gamma$ .

## V. Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons fait connaissance avec la thermodynamique du système ternaire Ti-Al-Si, les phases apparaissant dans les alliages TiAl dopés au silicium. Nous avons également présenté les nuances qui vont être étudiées en détail dans tout le reste de notre étude, ainsi que des premiers résultats expérimentaux : la cristallographie et la composition chimique des précipités  $\zeta$  dans nos alliages, et l'évaluation de la coupe ternaire isotherme du système Ti-Al-Si à 1000°C dans le domaine intéressant notre étude.

À partir du ternaire Ti-Al-Si établi expérimentalement nous pouvons estimer que la solubilité en silicium dans la phase  $\alpha_2$  est de 0,25%at., et que celle dans la phase  $\gamma$  est de 0,08%at. On a également pu estimer une valeur du coefficient d'interdiffusion à 1000°C du silicium dans la phase  $\alpha_2$  de  $D^{\alpha_2} \sim 4.10^{-16}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ .

## Chapitre IV. Solidification

Dans ce chapitre, nous étudierons la mise en place des structures et ségrégations associées à l'étape de solidification en nous intéressant plus particulièrement à l'élément silicium. Nous rappelons les compositions nominales des alliages étudiés :

- Ti-47Al-2Zr-0,3Si
- Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si
- Ti-46Al-1Mo-0,3Si
- Ti-44Al-8Nb-0,3Si

La macroségrégation nous renseigne sur l'homogénéité globale des lingots d'alliages élaborés. A notre échelle (laboratoire), elle est importante pour vérifier la reproductibilité d'expériences réalisées sur des échantillons différents provenant d'un même lingot. Son étude permet également d'envisager la sensibilité des compositions étudiées à ces phénomènes en vue d'éventuels développement d'alliages sur ces compositions. Les microségrégations quant à elles renseignent sur le déroulement local de la solidification et renseignent sur la formation de la microstructure. Les microségrégations constituent également la trace des chemins de solidification et leur étude nous permettra de discuter l'influence des éléments d'addition Zr, Nb, Mo sur la ségrégation du silicium lors de la solidification des alliages TiAl.

### I. Macrostructures

Les lingots, dans leur état brut de solidification (i.e. en fin d'élaboration par notre four à arc, cf Chapitre II), ont été coupés verticalement (parallèlement au sens de solidification). Après une attaque chimique révélant la macrostructure on obtient les échantillons présentés Figure IV.1. Les échantillons présentés sont coupés en leur moitié, dont on peut voir l'arête sur les parties gauches. La coupe totale du lingot peut être estimée par symétrie le long des arêtes de gauche des échantillons.

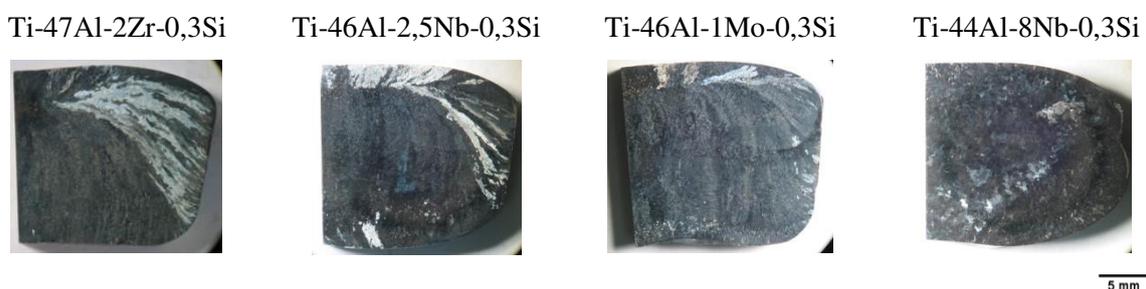


Figure IV.1: Macrostructures de solidification révélées par attaque chimique

On observe que les compositions suivantes présentent une structure de solidification colonnaire :

- Ti-47Al-2Zr-0,3Si
- Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si
- Ti-46Al-1Mo-0,3Si

On distingue pour les deux échantillons alliés à 2,5% de Nb et à 1% de Mo une ligne de frontière approximativement horizontale, située vers le haut du lingot, et qui semble délimitant deux zones : la zone de croissance colonnaire inférieur issue contact avec le creuset de cuivre refroidi et la zone colonnaire supérieure issue du refroidissement par l'atmosphère.

L'échantillon de composition Ti-44Al-8Nb-0,3Si présente une macrostructure de solidification beaucoup moins texturé et de type équiaxe représentative d'une solidification  $\beta$ , comme attendu (voir notre présentation des nuances au Chapitre III), contrairement aux autres compositions qui solidifient, au moins en fin de solidification, par réaction péritectique.

## II. Macroségrégation

Nous nous attachons à présent à caractériser la macroségrégation des éléments constitutifs de ces alliages, afin de vérifier si ces modes de solidification différents entraînent des phénomènes de macroségrégation différents. Pour cette caractérisation, nous utilisons le protocole original précédemment décrit au Chapitre II.

### II.1. Ti-47Al-2Zr-0,3Si

La Figure IV.2 présente les cartes de macroségrégation effectuées sur l'échantillon de composition Ti-47Al-2Zr-0,3Si. Sur ces cartes sont représentés les écarts relatifs à la composition moyenne mesurée pour les 4 éléments. Les zones figurées en rouge (respectivement en bleu) représentent celles où l'élément est mesuré en excès (respectivement en défaut) par rapport à la moyenne des points de mesure. Les échelles de couleur sont adaptées pour chaque élément de sorte que la figure soit la plus lisible et la plus pertinente possible. La zone concave en haut à gauche a été acquise mais retirée des cartes : en effet, elle représente des mesures inexploitable du fait de la présence importante de retassures, mesures qui sont visibles sur les Figures IV.3 et IV.4.

La carte associée à l'élément silicium est typique d'un élément bien réparti, malgré les incertitudes sur sa mesure et les grands écarts relatifs à sa faible concentration ainsi provoqués, car les zones rouges et bleues sont réparties finement et aléatoirement sur l'ensemble de la surface observée.

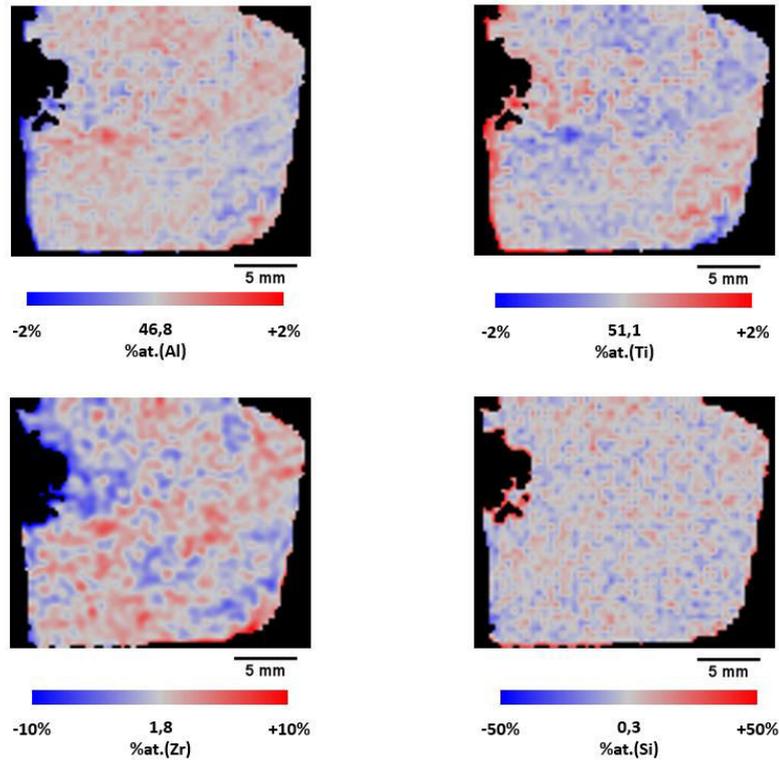


Figure IV.2 : Cartes de macroségrégation sur état brut de solidification Ti-47Al-2Zr-0,3Si

À l'inverse, le titane et l'aluminium présentent de faibles écarts relatifs, avec des écarts de moins de 2% à la composition moyenne mesurée. Une macroségrégation négative en aluminium et dans une moindre mesure en Zr est observée sur le coin inférieur droit du lingot qui peut être expliquée par la présence de courant de convection descendant le long de la paroi verticale refroidie, entraînant le liquide interdendritique du front colonnaire plus riche en aluminium et zirconium, ce liquide s'accumulant au centre du lingot créant à cet endroit la macroségrégation positive au Al et Zr.

Nous concluons sur cet échantillon qu'une macroségrégation est observable, à travers les outils fins de caractérisation que nous avons développés, mais elle reste très faible et ne posera aucun problème expérimental particulier.

## II.2. Ti-46Al-1Mo-0,3Si

La Figure IV.3 présente les cartes de macroségrégation pour l'échantillon de composition Ti-46Al-1Mo-0,3Si, de la même façon que pour la Figure IV.2.

Les remarques déjà effectuées sur la nuance précédent restent pertinentes pour ce qui concerne les éléments Ti, Al et Si, même si la structure de macroségrégation sur les éléments titane et aluminium est plus nette, avec une limite très franche séparant les zones inférieure et supérieure du lingot. Les échanges thermiques complexes le long de cette ligne de démarcation semblent occasionner des

perturbations chimiques également complexes, les zones les plus riches en Al de l'échantillon y côtoyant les zones les plus pauvres en Al et rendant difficile leur interprétation.

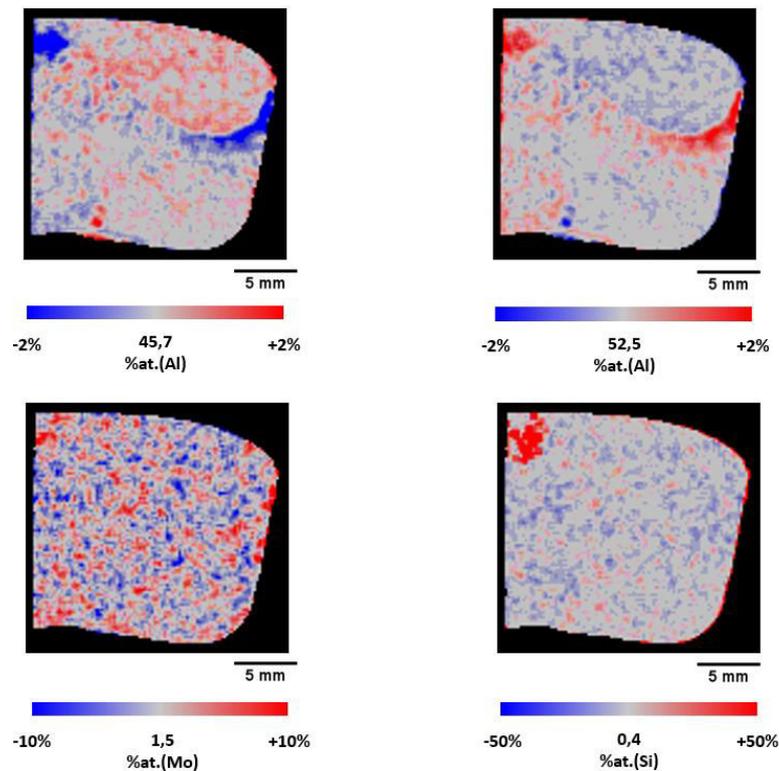


Figure IV.3 : Cartes de macroségrégation sur état brut de solidification Ti-46Al-1Mo-0,3Si

Le molybdène, à la différence du zirconium, est distribué de façon plus uniforme, malgré des écarts relatifs à sa concentration moyenne un peu plus importants. En conclusion, la macroségrégation, comme précédemment, reste très limitée.

### II.3. Ti-44Al-8Nb-0,3Si

La Figure IV.4 présente les cartes de macroségrégation pour l'échantillon de composition Ti-44Al-8Nb-0,3Si. On remarque tout d'abord ce que nous estimons être un infondu dans la partie supérieur droite de l'échantillon. La composition moyenne en chaque élément utilisée pour les écarts relatifs ne tient pas compte de cet infondu (très riche en Ti et Nb), pour ne pas biaiser la caractérisation de l'ensemble de l'échantillon. D'ailleurs, la composition moyenne de l'alliage, hors infondu, n'est pas affectée par ce défaut, dont le volume total doit être relativement petit.

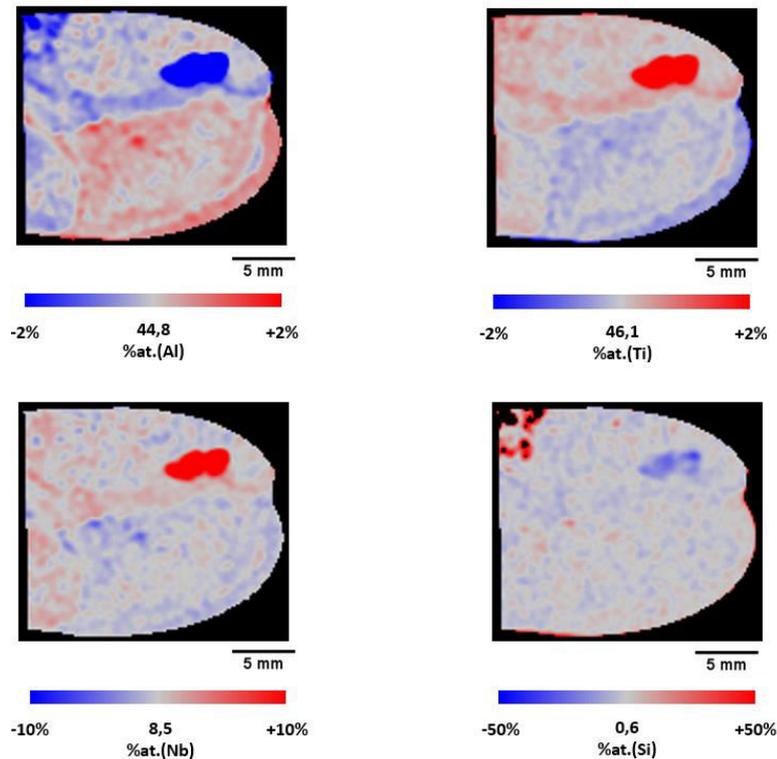


Figure IV.4 : Cartes de macroségrégation sur état brut de solidification Ti-44Al-8Nb-0,3Si

Une ligne de démarcation similaire à celle observée pour les nuances alliées à 1% de Mo est encore observée, de manière encore plus nette. Les zones solidifiées les premières, en bas et à droite, sont plus riches en aluminium, alors que les zones solidifiées en dernier, le haut et le milieu, sont plus riches en titane et niobium.

Concernant le silicium, on remarque qu'il n'est pas du tout ségrégué au cours de la solidification, contrairement aux trois autres éléments. Les écarts relatifs de composition restent faibles et on peut estimer que l'on a une bonne homogénéité à l'échelle du lingot.

Le fait que l'alliage solidifie par  $\beta$  de manière complète semble rendre les différences entre haut de lingot et bas de lingot plus nettes, peut-être du fait de l'absence de solidification péritectique, ou peut-être du fait du caractère équiaxe de la solidification. En tous les cas, cette différence est d'autant plus nette que l'alliage est chargé en éléments  $\beta$ -gènes : difficile à observer en solidification  $\alpha$  (nuance de référence à 2% de Zr), elle est déjà bien visible pour un alliage légèrement chargé en éléments  $\beta$ -gènes (1% de Mo), et elle est particulièrement nette pour l'alliage à 8% de Nb.

## II.4. Résumé macroségrégation

Dans cette partie, nous avons vu comment les éléments constitutifs des alliages étudiés étaient répartis à l'échelle des lingots. Nous avons vus que les échantillons étudiés ne présentent que des écarts

faibles en chacun de leurs éléments constitutifs. Nous sommes donc en mesure d'estimer que globalement nos lingots sont homogènes, et que donc les zones de prélèvement d'échantillons et les zones d'observations n'ont pas d'influence sur les résultats de caractérisations chimiques, micro-structurales ou mécaniques.

### III. Microségrégation

Nous passons à présent à la caractérisation de la microségrégation dans chacun de nos échantillons, en détaillant plus particulièrement l'exemple de la nuance de référence Ti-47Al-2Zr-0,3Si.

Nous précisons ici que les échantillons, pour l'observation de la microségrégation, ont été coupés horizontalement vers le milieu de l'échantillon, de sorte que l'axe de solidification devrait être approximativement normal au plan d'observation. La structure dendritique devrait donc être la plus lisible possible (coupe transverse des dendrites colonnaires).

#### III.1. Ti-47Al-2Zr-0,3Si

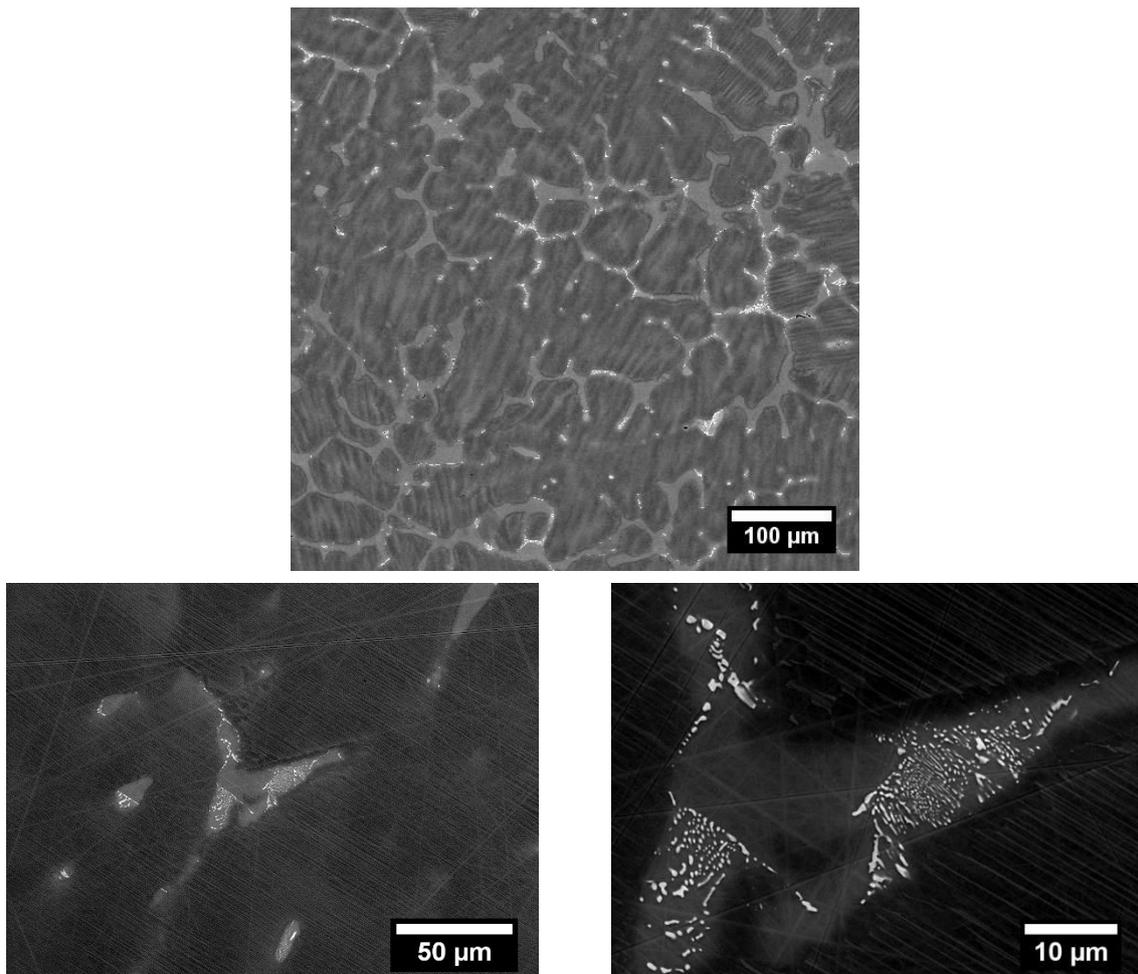


Figure IV.5 : Microstructure de solidification de l'alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si (MEB/BSE)

Les micrographies de la Figure IV.5 montrent la microstructure de solidification de l'alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si. Cette microstructure se compose de grains lamellaires entourés par des zones interdendritiques elles-mêmes divisées en domaines monophasés  $\gamma$  et en domaines eutectiques  $\gamma + \zeta$ .

Les zones interdendritiques monophasées  $\gamma$  témoignent d'une microségrégation de l'aluminium durant la solidification, dans le sens d'un enrichissement du liquide en aluminium. La présence d'eutectique  $\gamma + \zeta$  témoigne de la forte ségrégation en silicium durant la solidification.

Afin d'effectuer une étude quantitative de ce chemin de solidification, nous avons réalisé une cartographie spectrale EDS avec la méthode présentée dans le Chapitre II. Les concentrations mesurées pour chaque pixels de cette carte sont présentées sur la Figure VI.6 pour les éléments Ti, Al, Zr et Si les uns en fonction des autres sur l'ensemble des 512x512 compositions mesurées.

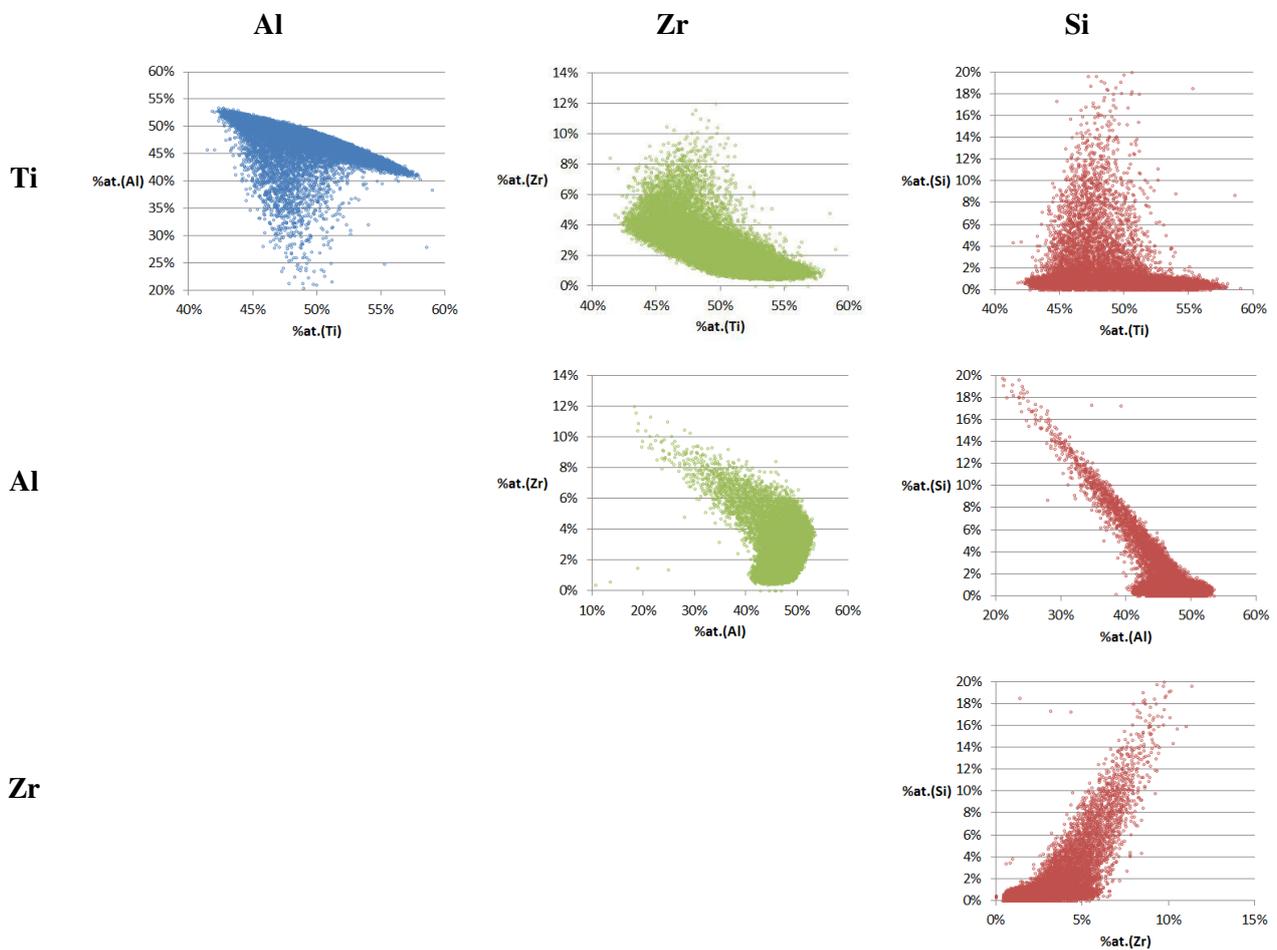


Figure IV.6 : Représentation par nuages de points à partir des 262 144 compositions mesurées sur un champ de 600x600  $\mu\text{m}$ , alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si

On constate des dispersions assez importantes, qui sont liées essentiellement au caractère multiphasé des zones observées, que ce soit dans les grains lamellaires (biphasées  $\gamma + \alpha_2$ ) ou dans les zones eutectiques ( $\gamma + \zeta$ ). Ce caractère multiphasé, à une échelle du même ordre que la taille de la poire

d'interaction associée à la mesure par EDS, fait que les phases ne sont pas séparables, mais on a une évaluation (avec une dispersion importante dépendant de la position exacte du faisceau) de la composition chimique locale. Cependant, des corrélations apparaissent entre les éléments : l'ensemble des cartes peut être visualisées sous forme de deux nuages de points. Le premier dense et continu peut être associé à la solidification de la matrice, le deuxième plus diffus correspond aux analyses pour lesquelles la teneur en silicium est plus importante à priori associé aux zones biphasées  $\gamma + \zeta$ . Un exemple frappant est le couple Al-Si, où l'on constate que les concentrations très riches en silicium (eutectique  $\gamma + \zeta$ , voire phase  $\zeta$ ) correspondent à des concentrations faibles en aluminium. L'analyse de la carte Ti-Al indique clairement l'augmentation progressive de la teneur en Al, lorsque la teneur en Ti diminue : correspondant à un enrichissement en Al du liquide lorsque le solide se forme. Cela se traduit par un coefficient de partage  $k = C^s/C^l$  inférieur à 1. Le même effet est observé par exemple pour le zirconium.

Afin de retracer les chemins de solidification, il convient de classer ces compositions dans l'ordre chronologique de leur apparition lors de la solidification [Zollinger11]. Malheureusement, un changement de sens de ségrégation pour les éléments Ti et Al a lieu en fin de solidification : on a d'abord augmentation classique de la concentration en aluminium, jusqu'à l'apparition de la phase  $\zeta$ , plus pauvre en aluminium, et *vice versa* pour l'élément titane. D'autre part, l'imprécision sur les mesures de la concentration en Si est telle qu'elle empêche de faire un classement par cet élément. Quant au zirconium, le passage par la réaction péritectique empêche également un classement par cet élément durant la première phase de la solidification.

Pour cela nous avons procédé à la séparation des zones de solidification primaire correspondant à une fraction solidifiée de 80% des zones interdendritiques par analyse d'image en seuillant ces deux zones. Nous avons alors procédé à un tri en deux parties, suivant le titane pour les zones de solidification primaire, puis suivant le zirconium pour la solidification des zones interdendritiques.

Nous allons maintenant expliquer la procédure de tri et de fabrication des classes de fractions de solide.

Lorsque les compositions sont identiques, à l'arrondi de mesure près (0,01% relatif), elles sont regroupées en une composition dont l'occurrence est calculée. Néanmoins ces occurrences, au vu du critère utilisé, restent faibles, et nous restons avec un très grand nombre de compositions (typiquement  $> 10\ 000$ ). Ces mesures sont triées suivant un élément déterminé en fonction de nos connaissances des phénomènes de solidification. Ces mesures une fois triées sont regroupées par classes de façon à inclure un nombre d'occurrences constant, correspondant à 0,05% de la surface totale de l'acquisition (130 pixels), et que nous considérons comme correspondant à 0,05% de la fraction de solide. Le pas de 0,05% sur les fractions de solide est nommé  $\delta$ . Ce faisant, nous perdons l'aspect « géographique » de ces mesures dans la cartographie, mais nous verrons qu'on peut qualitativement revenir à la cartographie

pour discuter des résultats obtenus. Les évolutions de concentration en fonction de la fraction de solide sont visibles sur la Figure IV.7 (points bleus).

En considérant que la composition chimique moyenne mesurée sur une carte correspond à la composition du liquide initial, on peut également calculer l'évolution de la composition du liquide au cours de la solidification à partir des évolutions de composition du solide en suivant les hypothèses de Scheil : pas de diffusion dans le solide et diffusion infinie dans le liquide.

À chaque pas de la solidification, on considère que le liquide résultant du pas précédent se transforme en une fraction de solide  $\delta$  de composition  $C^s_i$  (la composition mesurée) et un liquide « enrichi » ou « appauvri », de nouvelle composition  $C^l_i$ . homogène, calculée pour respecter la conservation du soluté. Pour la première classe de fraction de solide, le liquide initial de composition  $C^l_0$  connue se décompose en une fraction de solide  $\delta$  de composition  $C^s_1$  mesurée, et en un nouveau liquide de fraction  $(1-\delta)$  de composition  $C^l_1$ , inconnue, que l'on déduit de l'équation :

$$C^l_0 \cdot 1 = C^l_1 \cdot (1 - \delta) + C^s_1 \cdot \delta \quad (1)$$

Plus généralement, pour toute classe de fraction de solide, on obtient par récurrence :

$$C^l_{i-1} \cdot F^l_{i-1} = C^l_i \cdot F^l_i + C^s_i \cdot (F^s_i - F^s_{i-1}) \quad (2)$$

La relation entre la composition du liquide et celle du solide est alors :

$$C^l_i = \frac{C^l_{i-1} \cdot F^l_{i-1} - C^s_i \cdot (F^s_i - F^s_{i-1})}{F^l_i} \quad (3)$$

où  $C^s$  et  $C^l$  représentent les compositions des solides et des liquides respectivement ; et  $F^s$  et  $F^l$  représentent les fractions des solides et liquides respectivement.

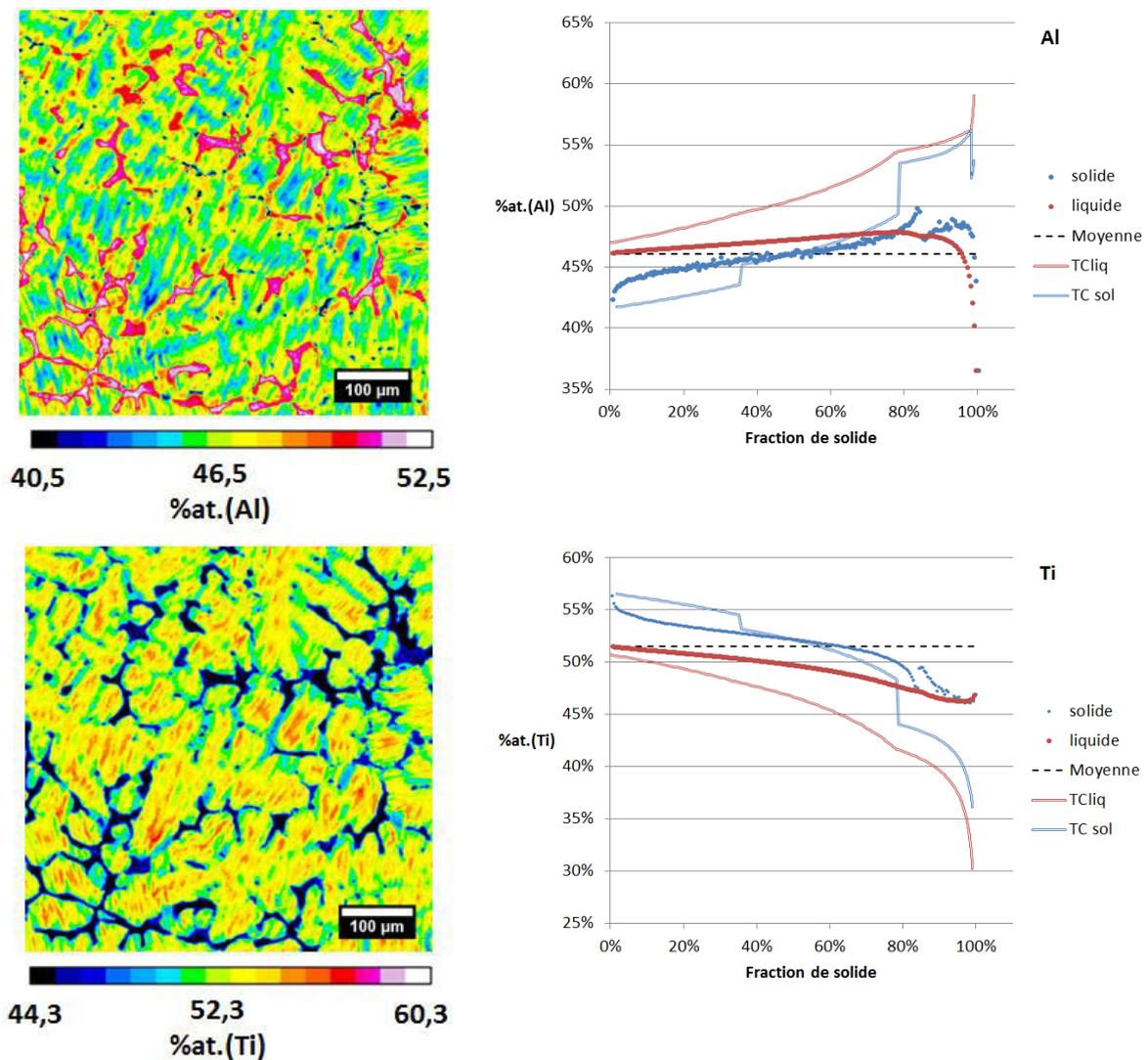
Les coefficients de partage « à l'interface en cours de solidification »  $k^*$  sont calculés par l'équation (4) :

$$k_i^* = \frac{C^s_i}{C^l_i} \quad (4)$$

Dans cette partie sont également présentés des calculs de ségrégation réalisés avec le module « Scheil » du logiciel ThermoCalc [TC] et la base de données TTTTIAL [TT] pour chacune des compositions étudiées. Ce module permet de choisir si un élément diffuse « rapidement » (contrairement aux hypothèses de Scheil) pour traiter par exemple de la diffusion rapide des interstitiels.

Dans ce cas, le calcul suit le modèle des bras de leviers pour cet élément. Nous avons considéré les deux options, mais de manière surprenante les profils de concentration calculés sont beaucoup plus proches de ceux mesurés expérimentalement lorsque l'on considère que l'aluminium diffuse rapidement, traduisant *a priori* une rétrodiffusion importante de cet élément au cours de la solidification et du refroidissement ultérieur.

La Figure IV.7 montre les évolutions ainsi calculées des concentrations du solide (points bleus) et du liquide en chaque élément au cours de la solidification (points rouges).



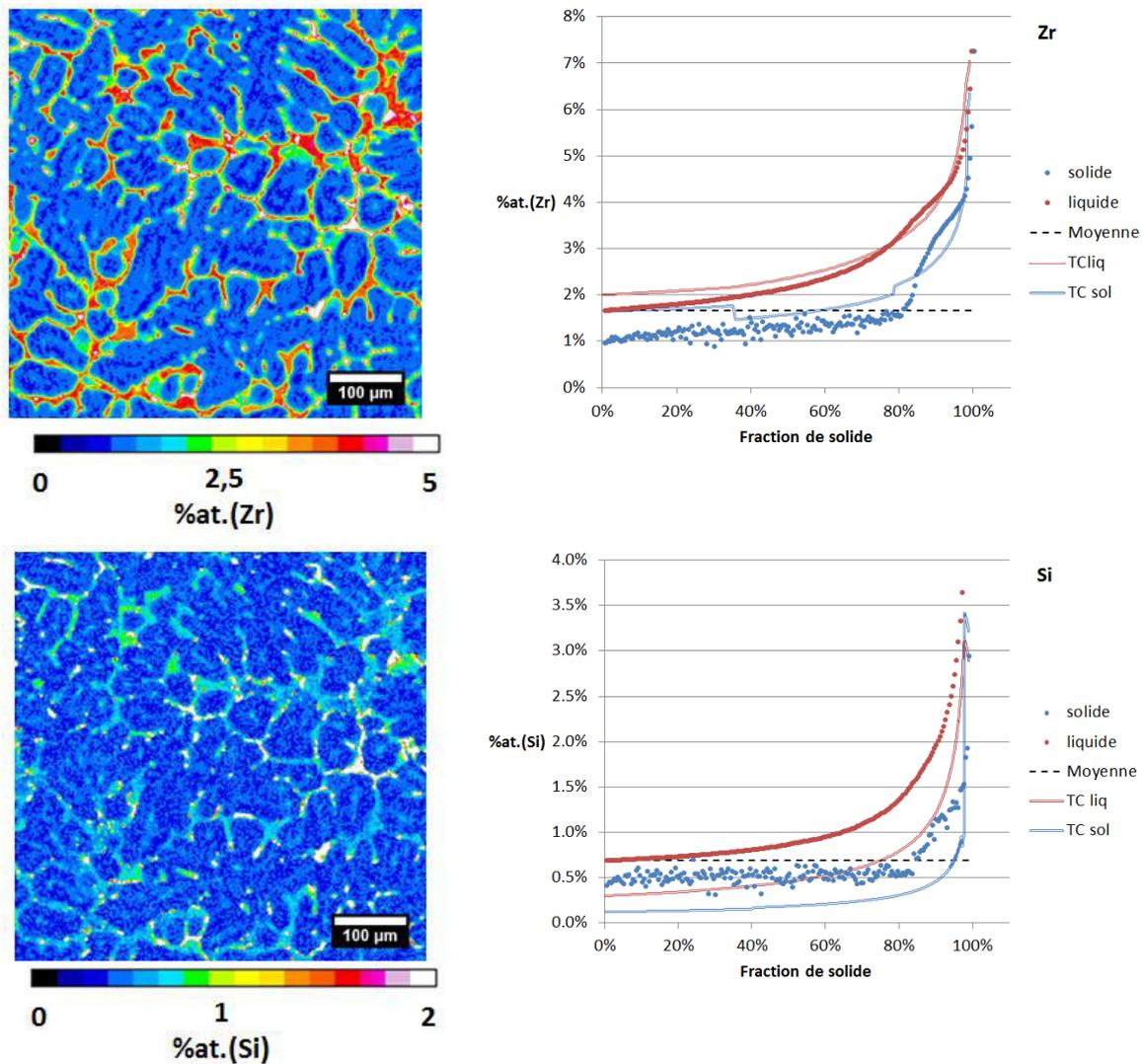


Figure IV.7 : Cartes de microségrégation pour chaque élément, alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si, et évolution des concentrations correspondantes au cours de la solidification

De nouvelles informations sont disponibles grâce à ces cartes de microségrégation, en plus de retrouver en tendance les remarques qualitatives déjà effectuées à l'aide des micrographies BSE. En effet, on peut observer les différences de concentration en aluminium et en titane à l'intérieur des grains lamellaires, plus riches en titane à cœur. On observe également la ségrégation du zirconium dans les grains lamellaires, qui est plus surprenante. Il semblerait que cette ségrégation puisse mettre en évidence le moment de la solidification où l'on passe de la solidification  $\beta$  à la solidification  $\alpha$ . Ce point sera abordé plus en détails en s'appuyant sur la Figure IV.9. Et surtout, l'exploitation de ces cartes permet de discuter le chemin quantitatif de solidification.

Durant la solidification primaire, le solide formé s'enrichit en aluminium. On passe de concentrations de 42%at.(Al) pour le premier solide formé à 50%at.(Al) pour la fin de la solidification

primaire dendritique estimée pour une fraction  $f^s \sim 80\%$ . La concentration en zirconium et en silicium augmente également lors de cette solidification primaire avec une évolution de 1%at.(Zr) à 1,5%at.(Zr) et de 0,4%at.(Si) à 0,6%at.(Si) .

Du fait du changement de tri à la fin de la solidification dendritique, on a des biais statistiques provoquant des évolutions sous forme de « virgules » liées aux queues de distribution des probabilités de mesure, comme à chaque début et fin de tri. On constate donc un saut de composition à 80% de fraction solidifiée.

Durant la solidification des zones interdendritiques monophasées gamma ( $f^s$  entre 80% et 95%), on a une faible évolution des concentrations en titane et aluminium, on passe de 49%at.(Ti) à 46%at.(Ti) et 47,5%at.(Al) à 48%at.(Al). Les concentrations en zirconium et en silicium évoluent quant à elles de façon plus importante, de 1,5%at.(Zr) à 4%at.(Zr) et 0,6%at.(Si) à 1,2%at.(Si).

Enfin lors de la solidification des zones eutectiques  $\gamma + \zeta$  ( $f^s > 95\%$ ), on a une diminution de la concentration en aluminium jusqu'à 35%, avec une augmentation très rapide des concentrations en zirconium et silicium jusqu'à des valeurs de 7%at.(Zr) et 9,5%at.(Si).

Le chemin de solidification calculé par le module Scheil de ThermoCalc fait apparaître une solidification primaire en phase  $\beta$  jusqu'à une fraction solide de 40% puis un saut de composition correspondant à la transformation péritectique conduisant à la solidification en phase  $\alpha$  qui se poursuit jusqu'à une fraction solidifiée de 80% pour laquelle la solidification se poursuit en phase  $\gamma$ . On remarque une bonne concordance globale, mis à part un décalage pour le Zr et le Si. Ce décalage s'explique par le fait que les concentrations moyennes en ces éléments mesurés sont 1,7%at.(Zr) et 0,7%at.(Si). Nous avons estimé qu'il s'agissait d'une erreur de mesure systématique (additive) due à la modélisation du fond continu sur les spectres EDS. Des figures où les compositions mesurées sont corrigées de ce biais sont présentées en annexe A. Les coefficients de partage  $k^*$  présentés dans la Figure IV.8 sont ceux obtenus avec ces valeurs corrigées. Sinon, le biais introduit peut être colossal du fait de la très faible concentration moyenne en silicium, qui est l'élément motivant l'essentiel de notre étude. Les corrections ne sont d'aucune utilité sur les éléments à forte concentration Ti et Al. Une fois les écarts sur les concentrations moyennes corrigés, les évolutions sont très cohérentes avec les calculs thermodynamiques.

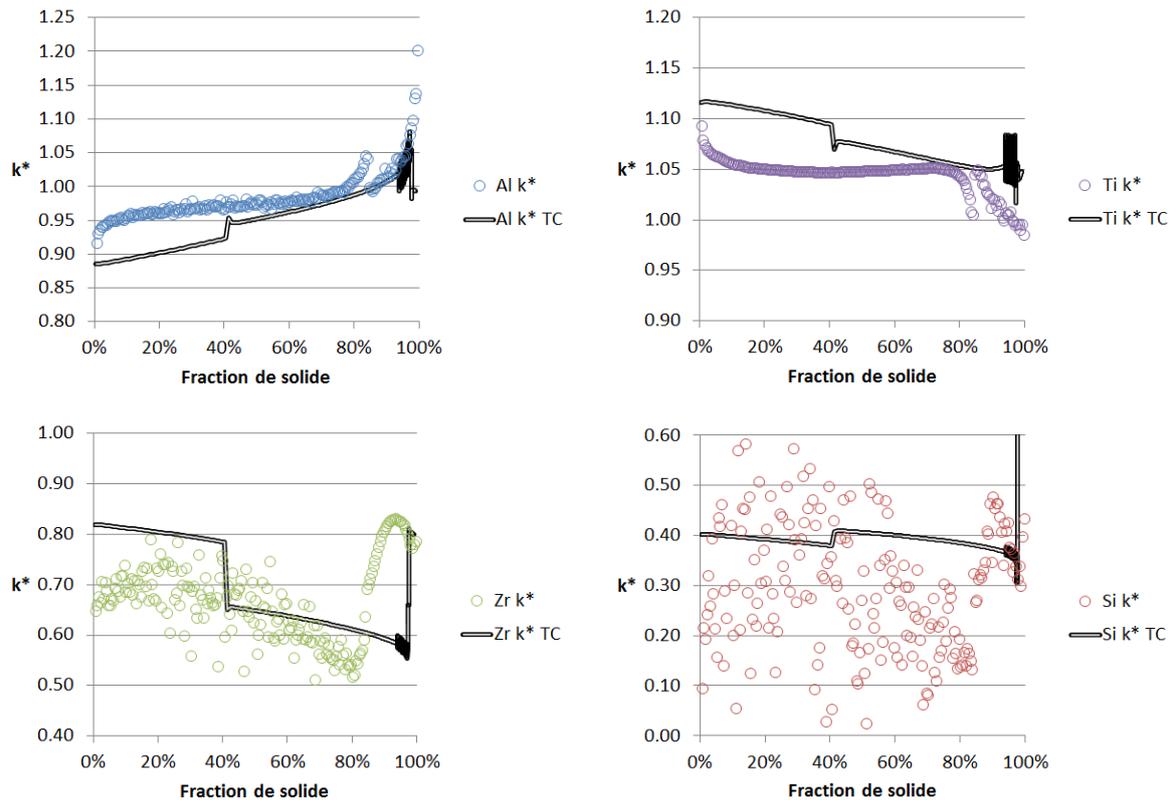


Figure IV.8 Coefficients de partages  $k^*$  pour la composition  $Ti-47Al-2Zr-0,3Si$ . Résultats expérimentaux et calculs ThermoCalc.

On note pour les calculs ThermoCalc des sauts de coefficients de partage lors des changements de phase solidifiant au cours de la solidification. Ainsi, les 35% solidifiés en premier correspondent à la phase  $\beta$ , puis la phase  $\alpha$  de 41% à 97%, ensuite la phase  $\gamma$  de 97% à 98%, et enfin une solidification eutectique.

Les coefficients de partage  $k^*$  expérimentaux de l'aluminium et du niobium sont plutôt cohérents avec les calculs thermodynamiques. . Lors de la solidification  $\beta$ , on a des résultats très proches avec 0,92 et 0,89 respectivement pour les résultats expérimentaux et le calcul pour Al et 1,07 et 1,12 pour Nb. Pour la solidification en phase  $\alpha$ , la concordance entre coefficients de partage expérimental et calculé est encore meilleure pour ces deux éléments.

Concernant le zirconium, les mesures expérimentales donnent un coefficient de partage lors de la formation du premier solide de 0,65 contre 0,82 pour les résultats calculés. On remarque que le coefficient de partage du zirconium mesuré expérimentalement augmente de 0,65 à 0,72 vers 40% de solide, puis diminue jusqu'à 0,56 vers 80%. Celui-ci augmente ensuite à 0,82 entre 80% et 95% de solide, correspondant à la solidification des zones interdendritiques monophasées  $\gamma$  puis redescend à environ 0,8 lors de la solidification des zones interdendritiques biphasées. On remarque que le coefficient de partage, de par ces évolutions est un bon marqueur du mode de solidification. Ainsi, son

point d'inflexion vers 40% de solide pourrait être attribué au passage de la solidification  $\beta$  à la solidification  $\alpha$ , ce qui est très cohérent avec les résultats calculés.

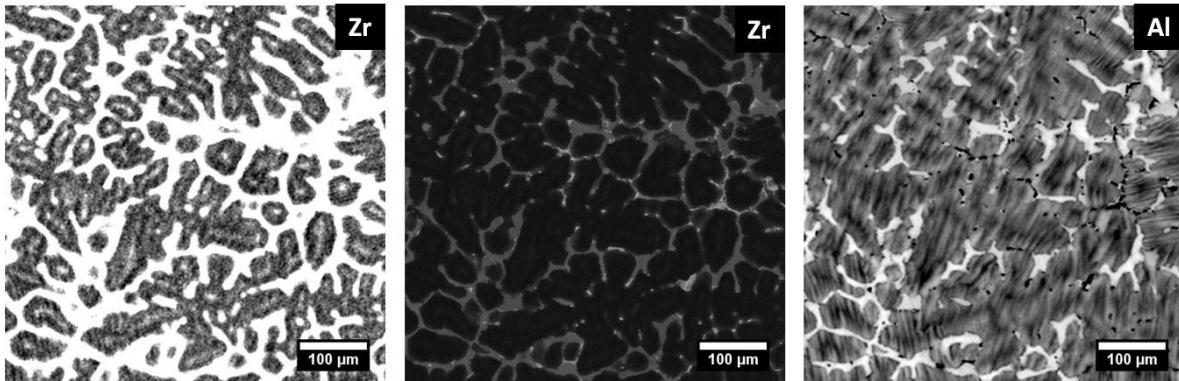


Figure IV.9 Cartographies quantitatives de microségrégation avec modification des contrastes mettant en évidence l'évolution complexe de la concentration en Zr (gauche : dendrites seulement ; milieu : contraste normal faisant ressortir la zone interdendritique ; droite : comparaison avec l'Al)

La Figure IV.9 présente les cartes chimiques du zirconium et de l'aluminium avec différents contrastes. Ces cartes permettent de mettre en évidence le passage de la solidification  $\beta$  à  $\alpha$ . En effet, on voit que le Zr est plus riche en cœur de dendrite, (points blancs à l'intérieur des zones grisées sur la cartographie de gauche, associés à des points sombres sur la cartographie de droite donc plus pauvre en Al) alors que « globalement » il s'enrichit en cours de solidification. Cela peut être associé au fait que le coefficient de partage dans  $\beta$  est plus grand (0,7 expérimentalement) – 0,8 calculé avec TTTiAl que dans la phase  $\alpha$  (0,6 expérimentalement – 0,6 calculé avec TTTiAl). Il est remarquable de pouvoir faire une telle observation, et que la thermodynamique le prévoit de façon pertinente. Elle est corroborée par le fait que la concentration en aluminium, dans ces mêmes cœurs de dendrite, est, elle, plus faible que dans le reste de la dendrite.

Le coefficient de partage du silicium est très bruité. On peut cependant estimer qu'il diminue d'environ 0,4 en phase  $\beta$  jusqu'à 0,2 en phase  $\alpha$  à 80% de solide. Il est possible que cette évolution, de même que pour le Zr, soit liée au changement de solubilité du Si entre les phases malheureusement, les mesures ne peuvent pas avoir la même précision. Le calcul thermodynamique, lui, donne 0,4 quelle que soit la phase  $\beta$  ou  $\alpha$ . Le coefficient de partage du silicium remonte ensuite lors de la solidification des zones interdendritiques jusqu'à des valeurs de 0,4.

Les coefficients de partage mesurés au niveau du premier solide formé pour les différents éléments sont de : 0,92 pour l'Al, 1,1 pour le titane, 0,65 pour le zirconium et 0,2 pour le silicium.

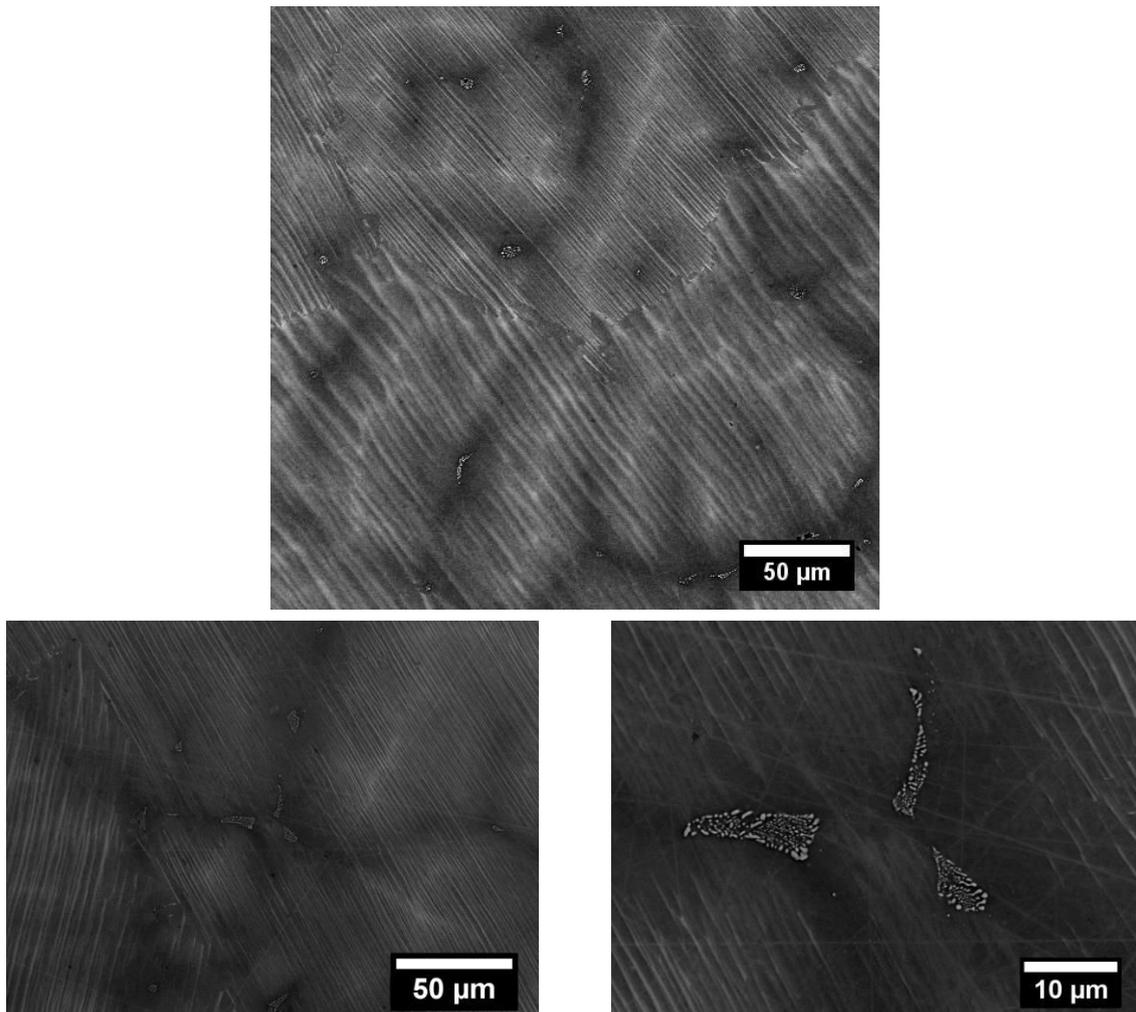
III.2. Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si

Figure IV.10 : Microstructure de solidification de l'alliage Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si, MEB/BSE

La Figure IV.10 Présente la microstructure de solidification de l'alliage Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si. La microstructure de solidification se compose de grains lamellaires et de zones interdendritiques eutectiques  $\gamma + \zeta$ .

Contrairement au cas précédent, on n'a pas de zones interdendritiques monophasées  $\gamma$ , ce qui témoigne que l'on a une ségrégation de l'aluminium moindre au cours de la solidification.

Les zones eutectiques se composent des phases  $\gamma$  et  $\zeta$  et témoignent de la ségrégation du silicium qui a lieu durant la solidification de cet alliage.

Les mêmes figures que pour l'alliage de référence au Zr sont reportées ci-dessous (cf Figures IV.11, IV.12 et IV.13).

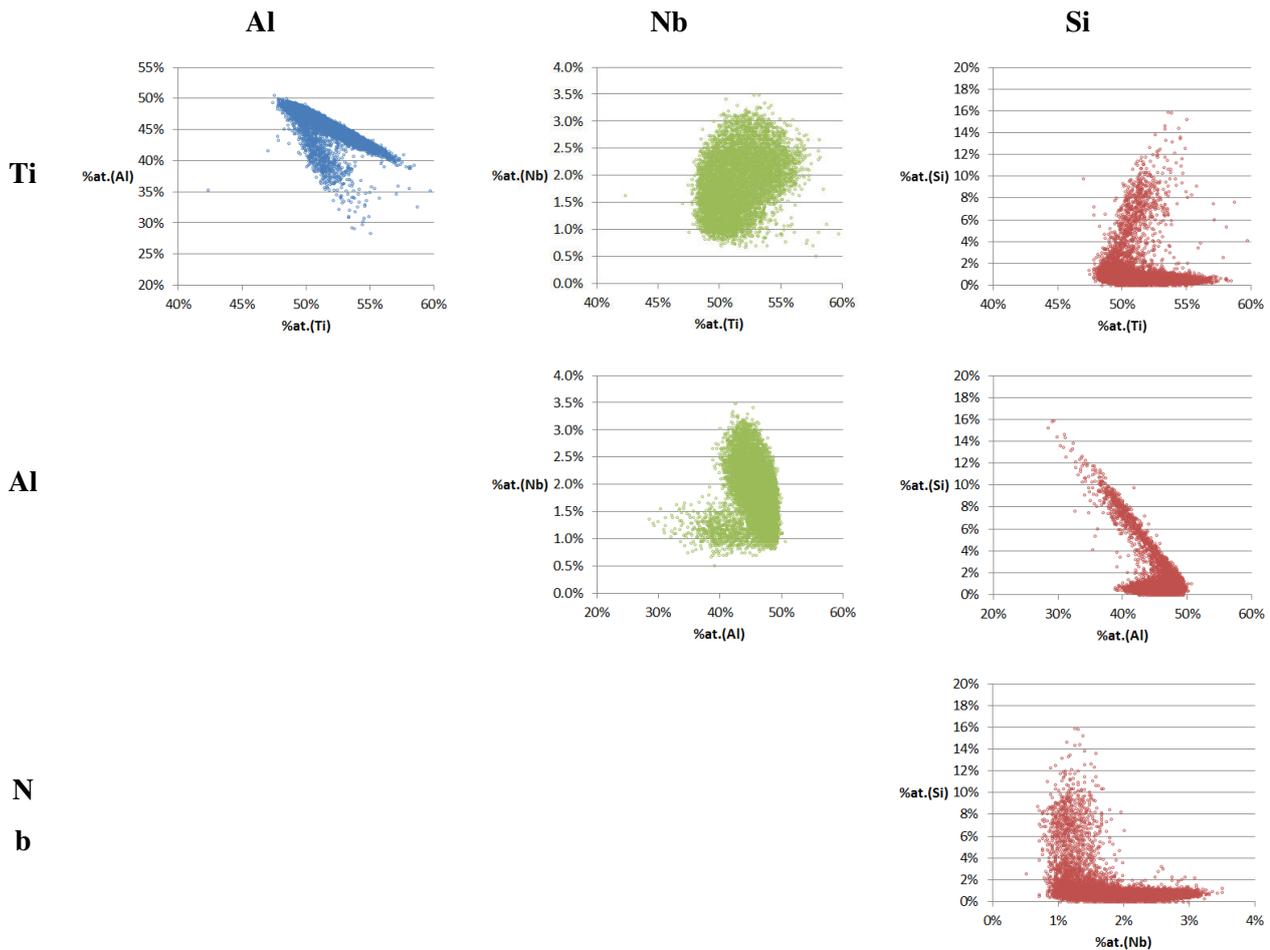
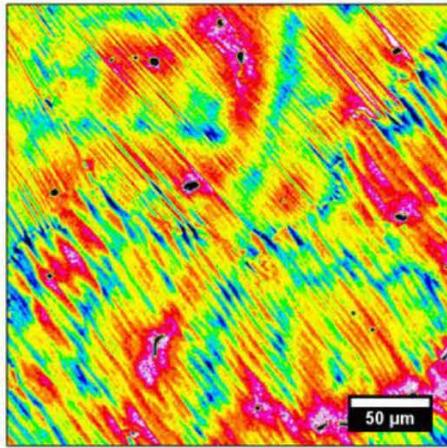


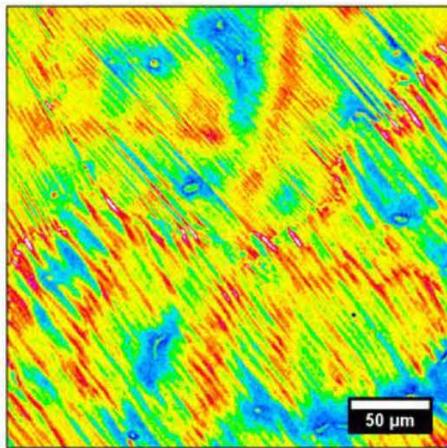
Figure IV.11 : Représentation par nuages de points de l'ensemble des compositions mesurées, alliage Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si

La Figure IV.11 représente les nuages de compositions mesurée par la cartographie EDS. On constate des corrélations frappantes. Les nuages des points se séparent en deux zones bien distinctes : une zone de compositions liées à la structure lamellaire (nuage dense) et une zone de compositions liées à la structure eutectique (nuage diffus). De la même manière que précédemment, nous avons procédé à un tri afin de retrouver les chemins de solidifications pour les éléments constitutifs de cet alliage.

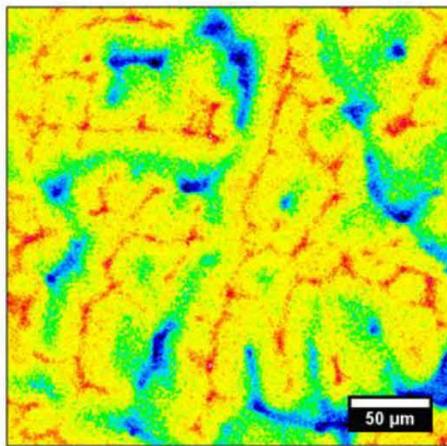
Contrairement au cas précédent, on a de faibles ségrégations en titane et en aluminium, ce qui empêche le tri par ces éléments. Nous avons choisi de trier les compositions grâce aux concentrations en niobium, étant donné que l'on observe une ségrégation forte de cet élément, dans le même sens, tout au long de la solidification. En regardant la carte Si-Nb, on observe qu'en dessous d'environ 1,8% at de Nb, des mesures de compositions riches en Si se retrouveront par le tri affectée à des zones primaires de solidification plutôt qu'à des zones interdendritique conduisant à un biais d'interprétation. En conséquence nous attacherons surtout de l'importance à l'évolution du premier solide déposé. Les compositions du liquide et les coefficients de partage sont calculés avec la même méthode que précédemment.



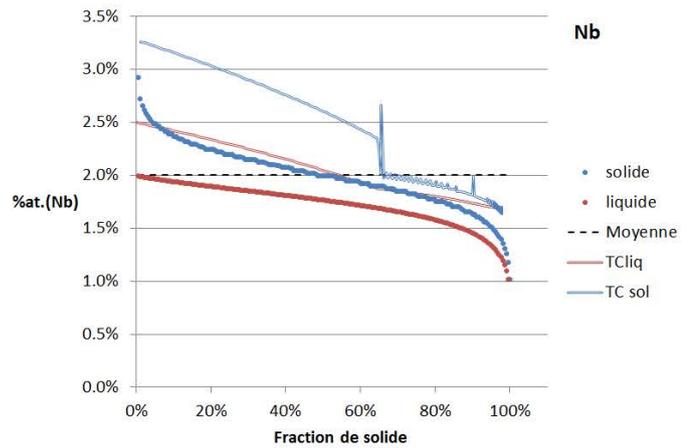
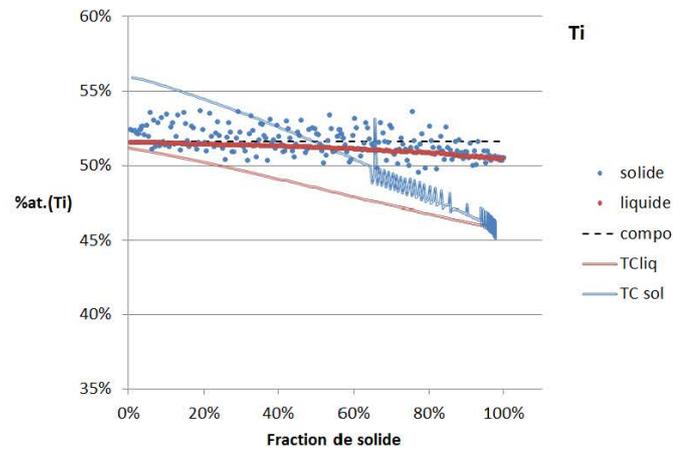
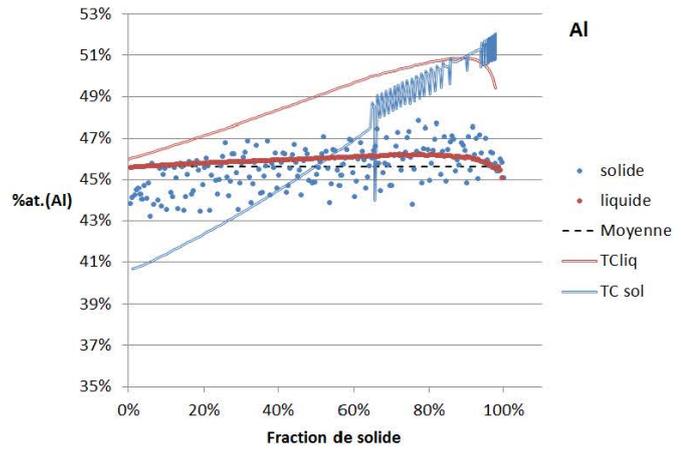
42 45,5 49  
%at.(Al)



47,5 51,5 55,5  
%at.(Ti)



1 2 3  
%at.(Nb)



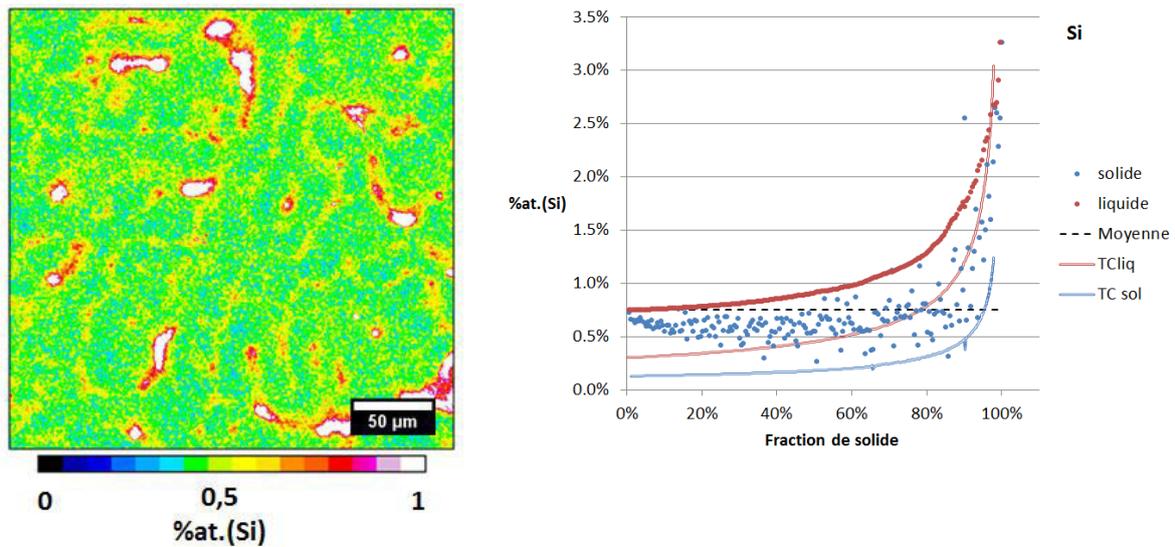


Figure IV.12 : Cartes de microségrégation sur état brut de solidification Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si, et évolutions des concentrations correspondantes au cours de la solidification.

Comme précédemment l'aluminium ségrège au cours de la solidification, mais de manière beaucoup moins importante. Les cœurs de dendrites sont beaucoup plus riches en niobium que le reste de la microstructure, mais cette concentration décroît très vite quand la solidification se poursuit. On note à nouveau un comportement complexe de ségrégation chimique dans les dendrites : en effet, le silicium est un peu plus riche au niveau des cœurs de dendrite, comme pour le niobium, alors qu'il ségrège pendant la plupart de la solidification dans l'autre sens, c'est-à-dire que le liquide s'enrichit en silicium. Ce ne peut pas être dû à un biais statistique lié aux queues de distribution de probabilité, puisque ce n'est pas sur l'élément Si que le tri a été effectué. Nous pensons que les filaments visibles sur la cartographie chimique sont le reste de la phase  $\beta$  qui aurait été presque à même d'être retenue à basse température, et que la composition de ces filaments est proche de la composition réelle du premier solide formé. Cela indiquerait que la phase  $\beta$  se solidifie en étant riche en silicium, ce qui est tout à fait compatible avec la haute solubilité du Si dans la phase  $\beta$  en comparaison avec les phases  $\alpha$  ou  $\gamma$  [Bulanova97].

En général on observe une très faible évolution des compositions de solides formés pour Ti de 52%at à 51 %at pour Al de 44%at à 45, pour Nb, de 3%at.(Nb) à 1%at et pour Si de 1%at.(Si) à 3%at. Ceci traduit le faible niveau de ségrégation en Al et Ti, bien moins important que celui obtenu par le calcul.

Concernant le niobium et le silicium, on a une bonne concordance entre mesure et calcul mis à part le décalage, là encore, dû à l'erreur systématique expliquée précédemment. Il faut noter que le calcul ThermoCalc ne prévoit pas d'apparition d'eutectique en fin de solidification, contrairement à ce qui a été observé (cf Figure IV.10).

Nous avons également procédé à la correction des compositions en niobium et silicium (présentée en annexe A) et procédé au calcul des coefficients de partages  $k^*$  présentés Figure IV.13.

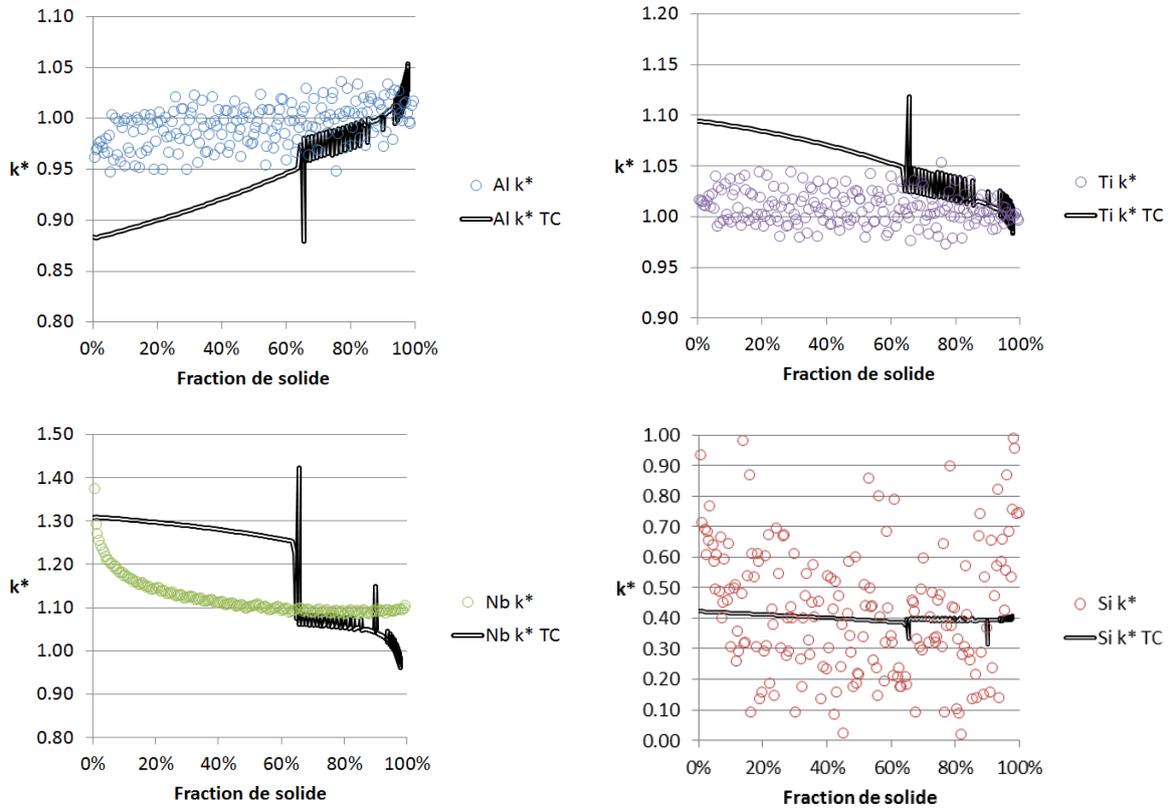


Figure IV.13 : Coefficients de partages  $k^*$  pour la composition Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si. Résultats expérimentaux et calculs ThermoCalc.

Les coefficients de partage  $k^*$  de l'aluminium et du titane mesurés sont peu en accord avec les coefficients calculés, pour le début de la solidification qui est pourtant le coefficient de partage classiquement mesuré.

Concernant le niobium, le coefficient de partage  $k^*$  du début de solidification mesuré est de 1,37, et celui calculé de 1,31. Ces résultats sont donc concordants. Ensuite, et jusqu'à 60% de solide, les résultats divergent. On a alors évolution du coefficient de partage  $k^*$  mesuré de 1,37 à 1,1, contre une évolution de 1,31 à 1,26 pour les résultats calculés. Ensuite, entre 60% et 80% de fraction de solide, on a une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux et calculés, avec respectivement 1,1 et 1,05. Cette cohérence doit être due à une bonne modélisation du coefficient de partage dans le domaine où  $\alpha$  est la phase solidifiante. Au-delà de 80% de solide, les résultats expérimentaux et calculés divergent.

Les coefficients de partage  $k^*$  du silicium mesurés expérimentalement sont bruités, mais on a une valeur constante calculée d'environ 0,4 qui est très cohérente avec le nuage des points expérimentaux, sauf pour le début de solidification, où l'on pourrait estimer un  $k$  de 0,8.

Les coefficients de partage mesurés au niveau du premier solide formé pour les différents éléments sont de : 0,96 pour l'Al, 1,02 pour le titane, 1,4 pour le niobium et 0,9 pour le silicium.

### III.3. Ti-46Al-1Mo-0,3Si

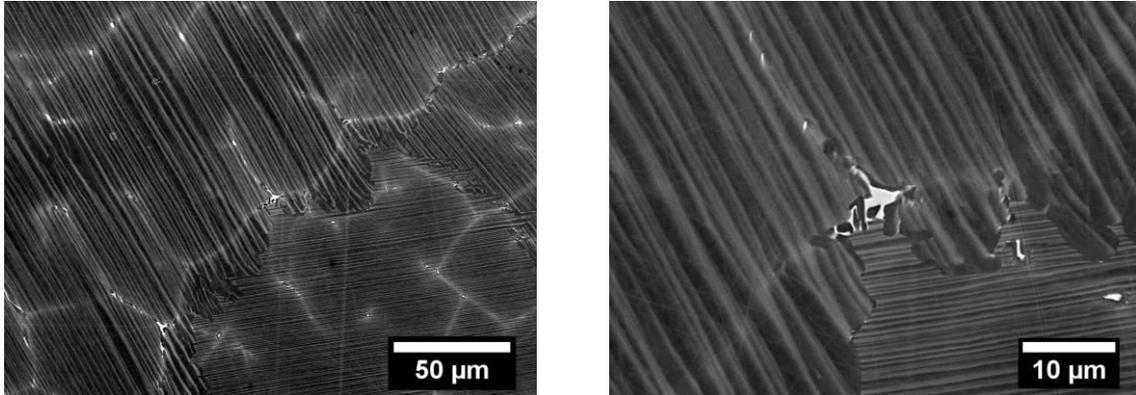


Figure IV.14 : Microstructure de solidification de l'alliage Ti-46Al-1Mo-0,3Si, MEB/BSE

La Figure IV.14 montre la microstructure de solidification de l'alliage Ti-46Al-1Mo-0,3Si. Cette microstructure se compose de grains lamellaires ainsi que des filaments de phase  $\beta$  retenue depuis la haute température, dont la localisation témoigne de l'aspect dendritique de la solidification. On note sur le détail (droite) de la Figure IV.14 de la croissance discontinue aux joints de grain et également la précipitation de phase  $\gamma$  dans les régions riches en phase  $\beta$ .

Les mêmes figures que pour l'alliage de référence au Zr sont reportées ci-dessous (cf Figures IV.15, IV.16 et IV.17).

La Figure IV.15 représente les nuages de compositions mesurées par la cartographie EDS. La Figure IV.15 est extrêmement similaire à la Figure IV.11, et des commentaires supplémentaires ne paraissent pas utiles.

Nous avons choisi de trier les compositions par l'élément molybdène, étant donné que l'on observe une ségrégation forte de cet élément, dans le même sens, tout au long de la solidification. Les compositions du liquide et les coefficients de partage sont calculés avec la même méthode que précédemment.

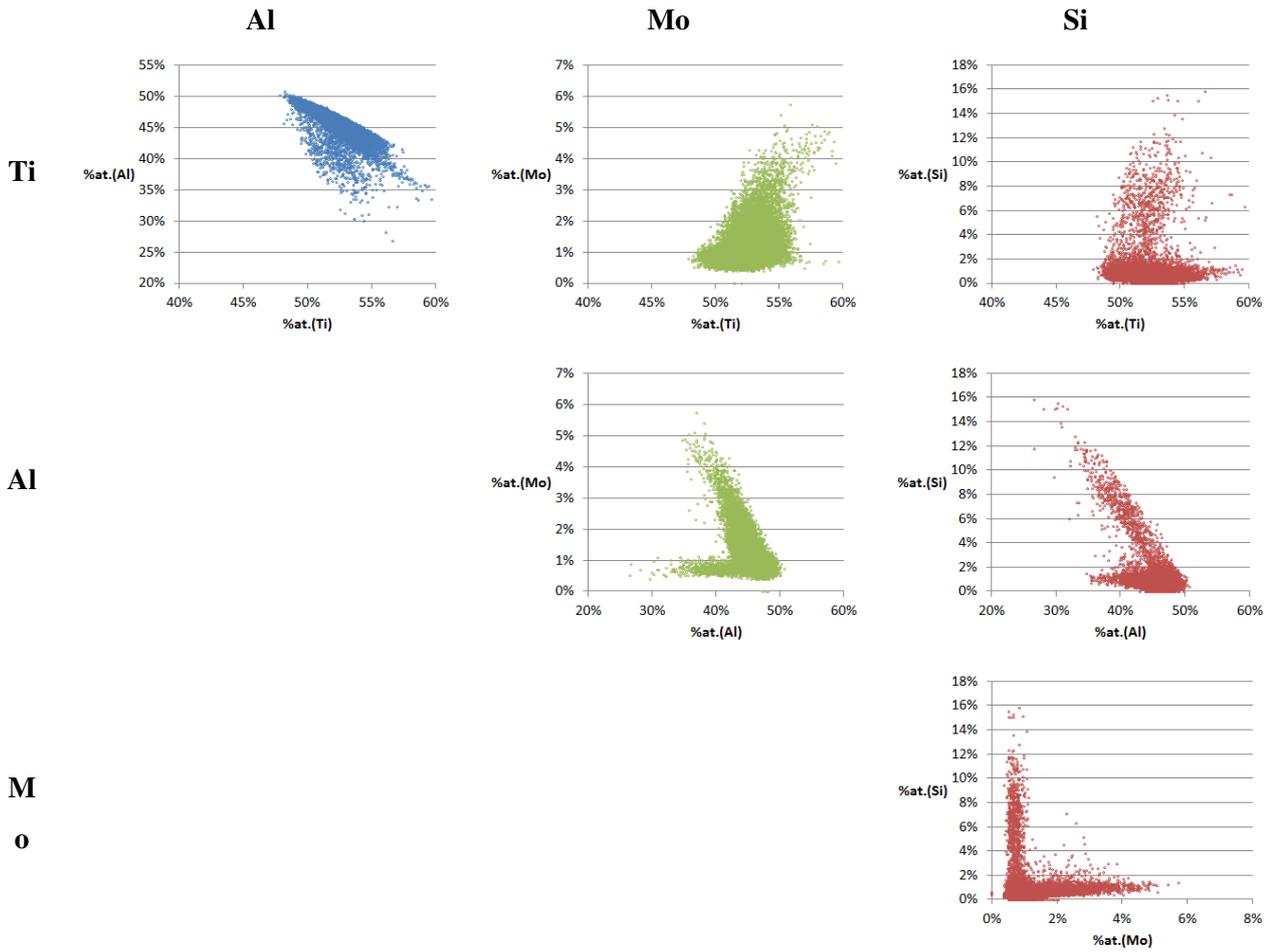
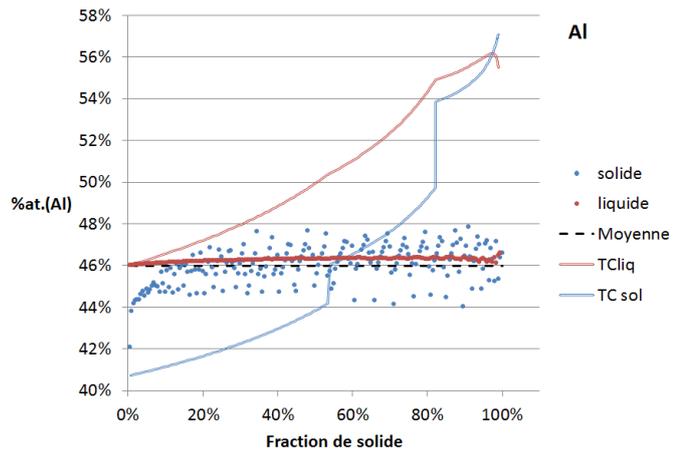
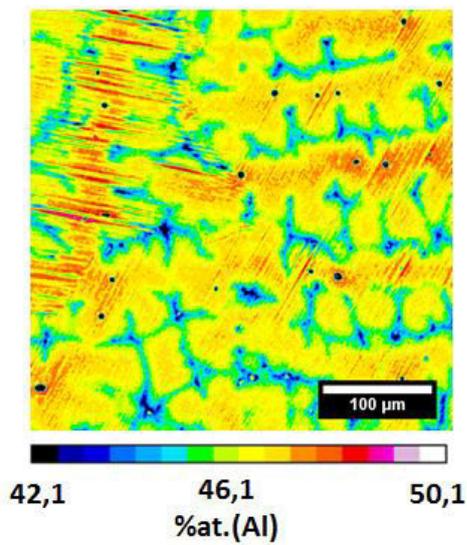


Figure IV.15 : Représentation par nuages de points de l'ensemble des compositions mesurées, alliage Ti-46Al-1Mo-0,3Si



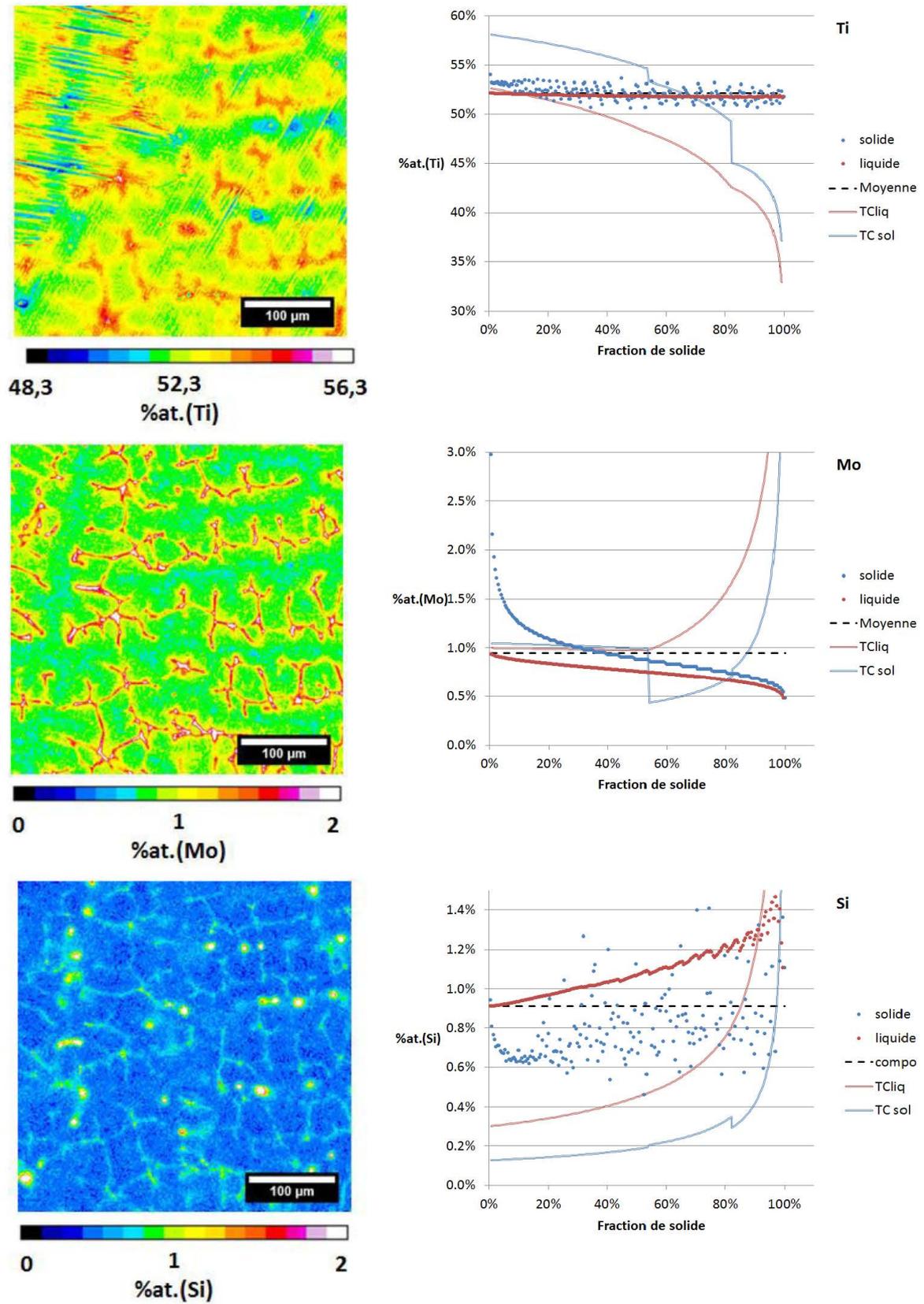


Figure IV.16 : Cartes de microségrégation, alliage Ti-46Al-1Mo-0,3Si, et évolution des concentrations correspondantes au cours de la solidification.

Concernant le molybdène, on note des cœurs de dendrites (visibles sous la forme de filaments) riches en molybdène, avec une très faible fraction de phase  $\beta$  retenue depuis la haute température. Pour résumer les observations essentielles, on note :

- des cœurs de dendrites plus riches en silicium, correspondant aux zones plus riches en titane et en molybdène,
- une décroissance rapide du Mo quand on s'éloigne des cœurs de dendrite,
- une ségrégation faible du silicium, en comparaison aux nuances précédentes.

Concernant le chemin quantitatif de solidification, celui-ci est monotone pour les éléments titane aluminium et molybdène avec une évolution des compositions pour Ti de 54%at à 52%at, pour Al de 42%at à 46,5%at et pour Mo de 3 à 0,5%at. Pour le silicium, le chemin de solidification est plus complexe. En effet, au début de la solidification, de 0 à 5% de solide formé, on a diminution de la composition en silicium du solide de 0,9%at.(Si) à 0,6%at.(Si). Cette diminution est suivie d'une augmentation de la composition en silicium de 0,6%at.(Si) à 1,5%at.(Si) lors du reste de la solidification. Tout cela résulterait, comme mentionné précédemment, d'une solidification  $\beta$  dont le solide formé est riche en Si par rapport aux phases  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Si on compare les chemins de solidifications obtenus expérimentalement à ceux obtenus par le calcul, on remarque comme pour l'alliage précédent que le titane et l'aluminium ségrègent moins durant la solidification que ce que prévoient les calculs. Concernant le molybdène, le chemin est totalement inverse à celui observé expérimentalement. Il y a sans doute un problème dans la modélisation du ternaire Ti-Al-Mo dans la base de données TTTiAl [TT].

Concernant le silicium, mis à part le décalage expliqué dans les cas précédant les résultats expérimentaux et les calculs sont en bon accord, même si les calculs ne prévoient pas un premier solide plus riche en Si.

Nous avons également procédé à la correction des compositions en molybdène et silicium (présenté en annexe A) et procédé au calcul des coefficients de partages  $k^*$  présentés Figure IV.17.

Les mêmes évolutions sont visibles pour le titane et l'aluminium en ce qui concerne les  $k^*$ . Pour le molybdène, on mesure un coefficient de partage de 3,06 au début de la solidification. Ce coefficient redescend ensuite rapidement vers des valeurs d'environ 1,1. Nous avons déjà indiqué que le Mo est très mal modélisé par ThermoCalc, donc nous ne nous intéressons pas à la comparaison avec les calculs.

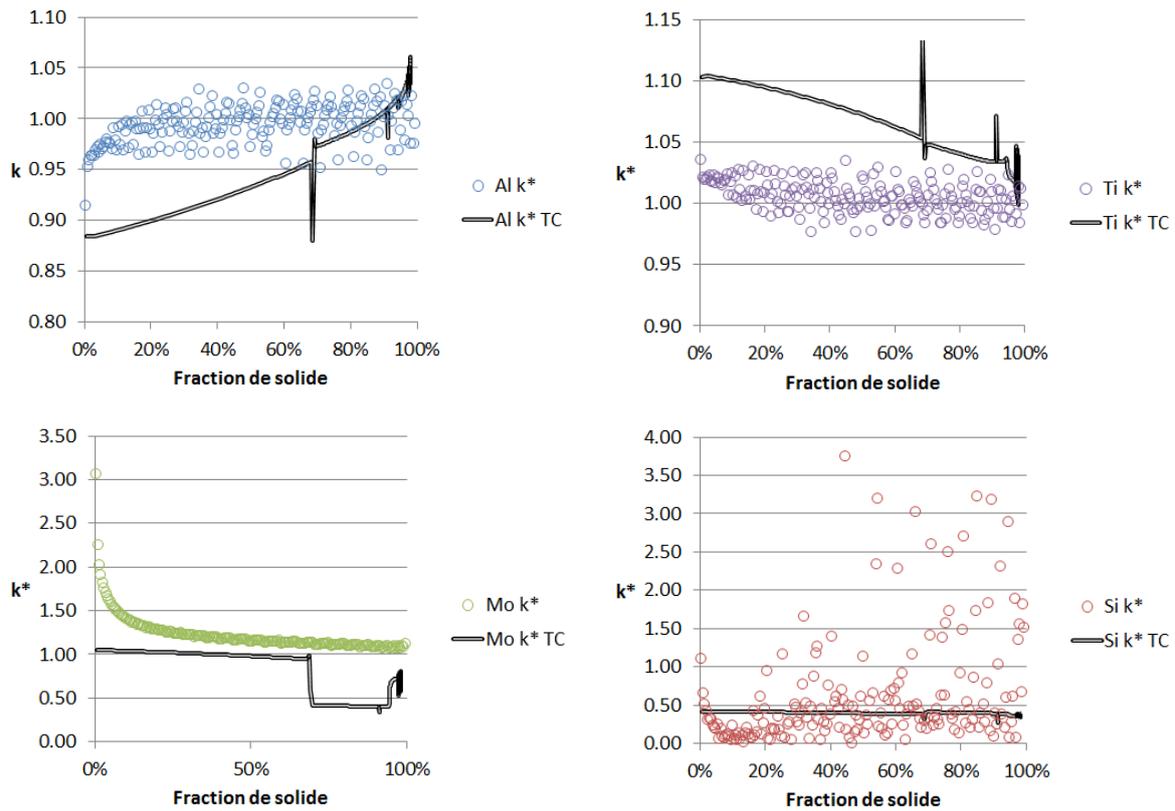


Figure IV.17 : Coefficients de partages  $k^*$  pour la composition Ti-46Al-1Mo-0,3Si. Résultats expérimentaux et calculs ThermoCalc

Concernant le silicium, une fois de plus, les mesures expérimentales sont très bruitées, cependant on peut estimer un coefficient de partage d'environ 1 aux premiers stades de la solidification. Ensuite, ce coefficient chute rapidement à environ 0,2 pour 10% de solide. Finalement, lors de la fin de la solidification, le coefficient de partage du silicium remonte jusqu'à environ 1. Les calculs quant à eux prévoient un coefficient de 0,4 lors de la totalité de la solidification.

Les coefficients de partage mesurés au niveau du premier solide formé pour les différents éléments sont de : 0,91 pour l'Al, 1,04 pour le titane, 3 pour le molybdène et 1,1 pour le silicium.

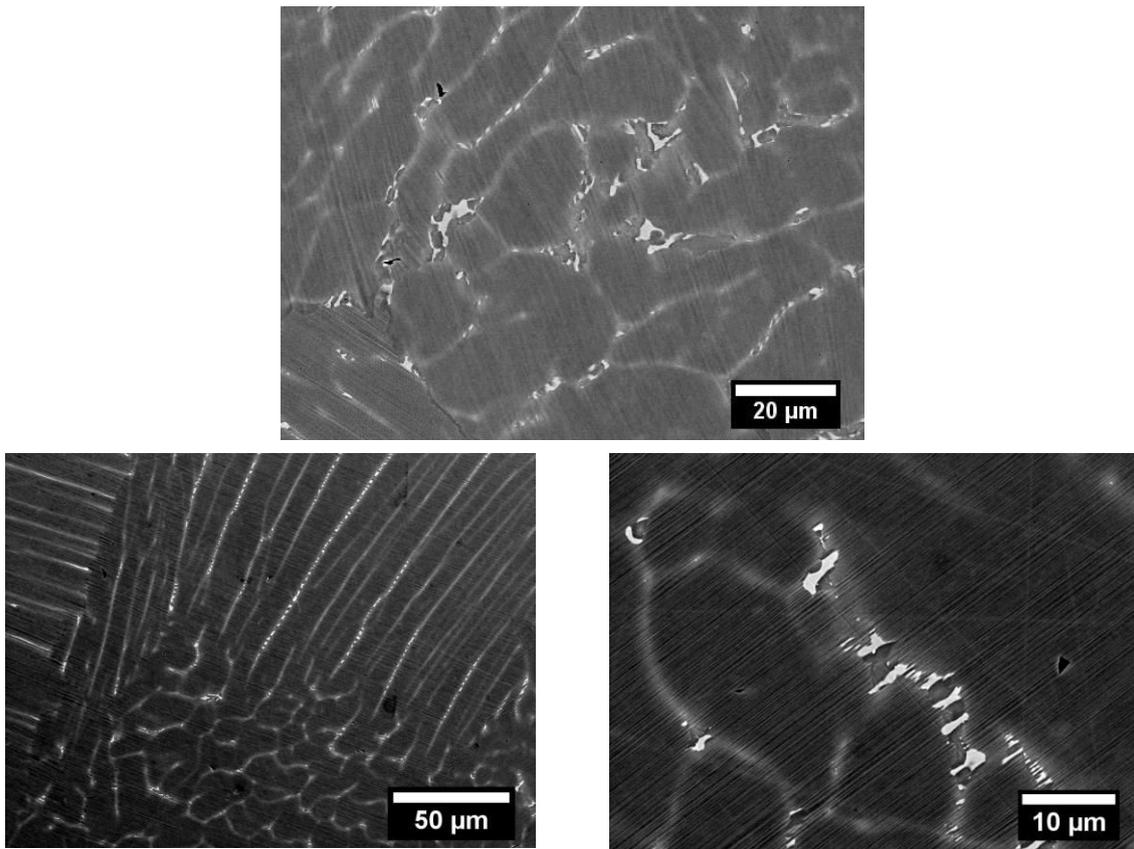
III.4. Ti-44Al-8Nb-0,3Si

Figure IV.18 : Microstructure de solidification de l'alliage Ti-44Al-8Nb-0,3Si MEB/BSE

La Figure IV.18 présente la microstructure de solidification de l'alliage Ti-44Al-8Nb-0,3Si. Cette microstructure se compose de domaines lamellaires composés de lattes. Cette microstructure est typique d'alliages solidifiant uniquement par la phase  $\beta$ . Lors du refroidissement, la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  entraîne l'apparition de ces lattes : pour un même grain  $\beta$ , on a formation de plusieurs domaines  $\alpha$  d'orientations cristallographiques différentes (variants).

Les joints de lattes sont décorés par de la phase  $\beta$  non transformée. On ne remarque aucune présence d'eutectique, mais la précipitation de la phase  $\gamma$  à l'état solide dans les zones riches en phase  $\beta$  provoque l'apparition, très peu marquée, de siliciures. La microstructure, en général, est essentiellement liée aux transformations à l'état solide, ce qui rend difficile notre analyse de la solidification de cette nuance.

Les mêmes figures que pour l'alliage de référence au Zr sont reportées ci-dessous (cf Figures IV.19, IV.20 et IV.21).

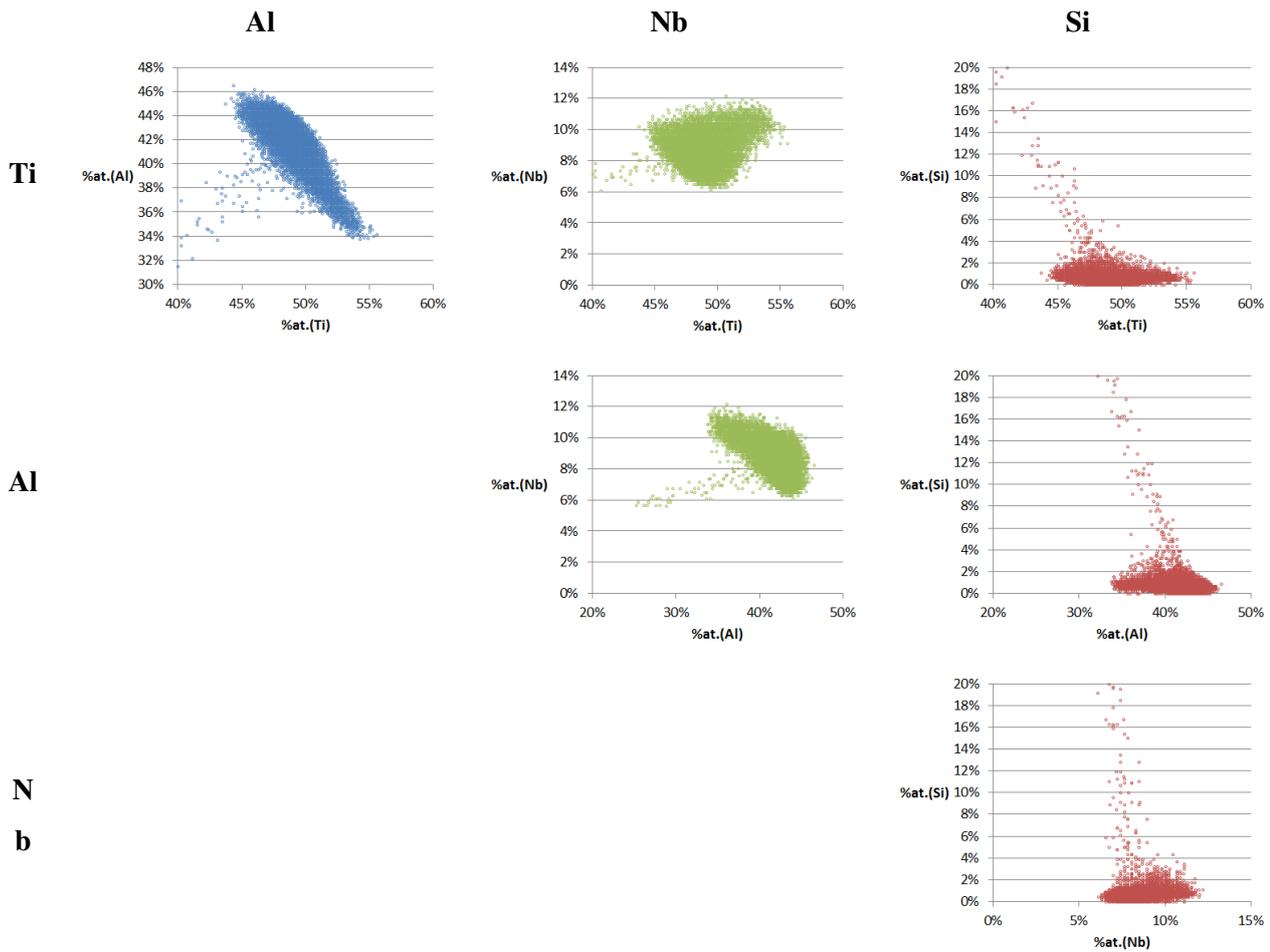
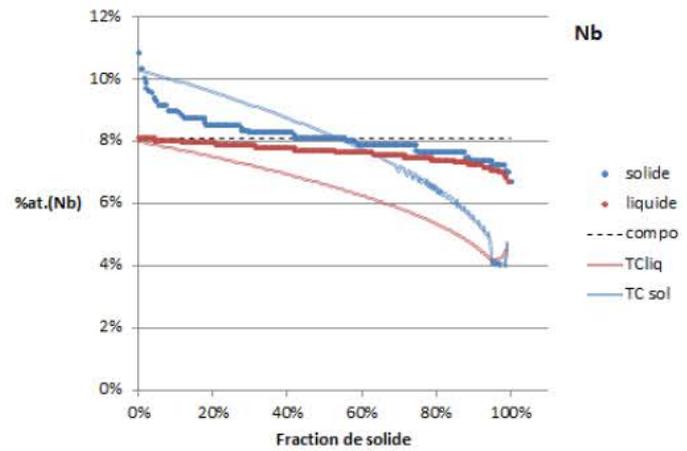
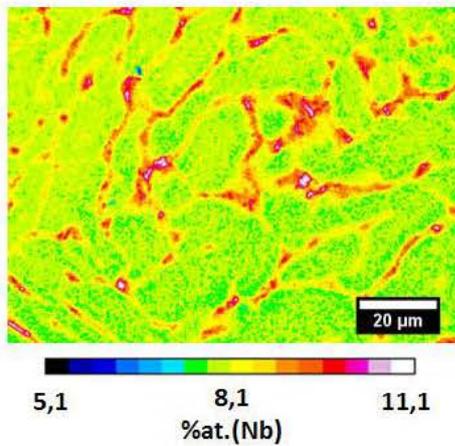
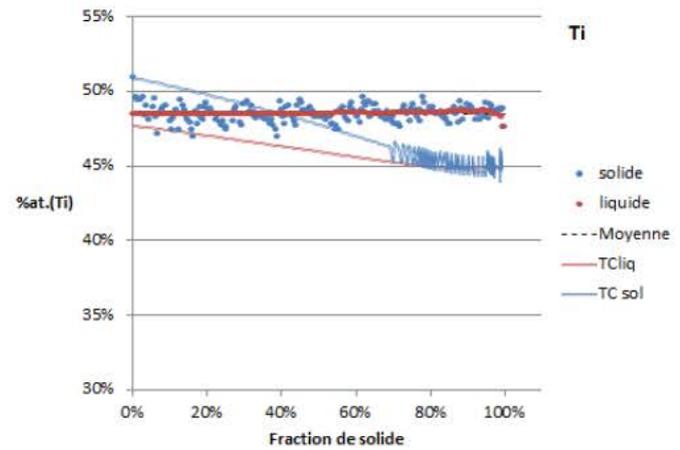
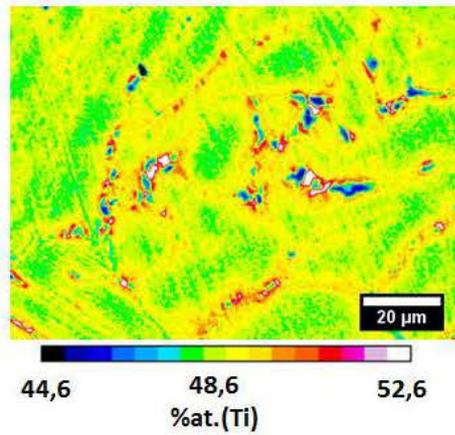
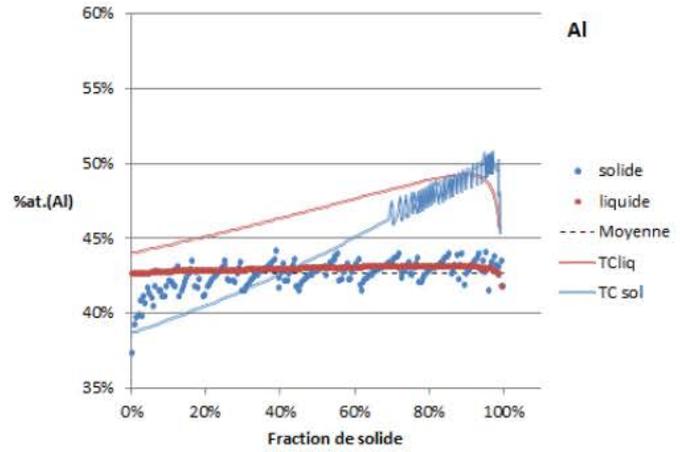
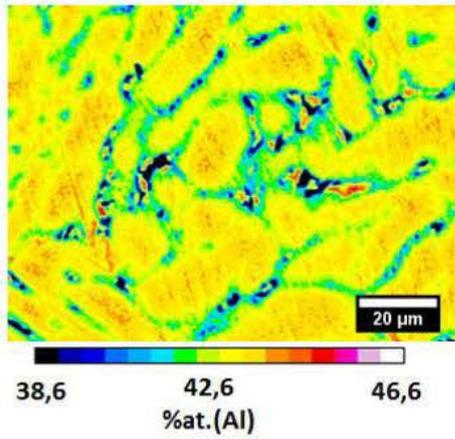


Figure IV.19 : représentations des nuages de compositions mesurées par la carte EDS pour la composition Ti-46Al-1Mo-0,3Si

La Figure IV.11 représente les nuages de compositions mesurées par la cartographie EDS. Les corrélations donnent tout de suite l'impression, par comparaison aux autres nuances, qu'il y a très peu de points riches en Si. Il y a également très peu de dispersion en Nb relativement à la composition nominale. On ne différencie pas les contributions des phases  $\beta$ ,  $\alpha$  et  $\gamma$ . De la même manière que précédemment nous avons procédé à un tri afin de retrouver les chemins de solidifications pour les éléments constitutifs de cet alliage.

Nous avons choisi de trier les compositions par l'élément niobium, étant donné que l'on attend ségrégation de cet élément, dans le même sens, tout au long de la solidification. Les compositions du liquide et les coefficients de partage sont calculés avec la même méthode que précédemment.



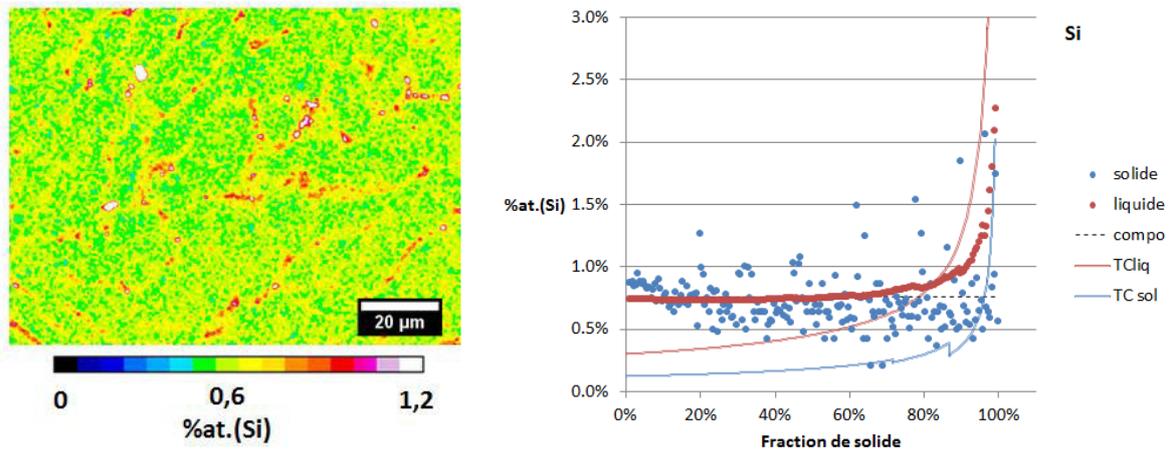


Figure IV.20 : Cartes de microségrégation, alliage Ti-44Al-8Nb-0,3Si, et évolutions correspondantes des concentrations au cours de la solidification.

On remarque que :

- La phase  $\beta$  non transformée, correspondant aux zones plus riches en titane et en niobium, est plus riche en Si que le liquide.
- La ségrégation des autres éléments constitutifs de l'alliage est très faible.

Nous précisons que nous avons effectué une cartographie à une échelle plus large, et que les résultats étaient quantitativement similaires, et que nos résultats ne sont pas liés à des zones non caractérisées et qui seraient plus riches en aluminium, par exemple.

On observe une évolution des compositions de solides formés, pour Ti de 51%at. à 47,6 %at, pour Al de 37%at. à 41,8 %at pour Nb de 11%at.à 6,6%at. et pour Si de 0,9%at à 4 %at.

Néanmoins, tout cela est à mettre en perspective avec le fait qu'il y a eu beaucoup de transformations à l'état solide, et, par exemple, les précipités  $\gamma$  sont « classés » en fin de solidification car pauvres en Nb, mais c'est la composition moyenne des zones  $\beta+\gamma$  qui serait représentative du solide formé. Nous ne pourrions donc pas considérer tous ces résultats comme quantitatifs.

Si on compare le chemin de solidification et les coefficients de partage obtenus (cf Figures IV.20 et IV.21) avec ceux calculés par le module Scheil de ThermoCalc, on retrouve les mêmes tendances que précédemment. À noter que la base TTIAL [TT] prévoit une réaction péritectique en fin de solidification, qui n'est pas constatée habituellement sur l'alliage Ti-44Al-8Nb, même en l'absence de silicium, alors que la modélisation Calphad du ternaire Ti-Al-Nb de Vitusiewicz et al. [Vitusiewicz11] prévoit bien, avec le module Scheil, une solidification  $\beta$  monophasée.

Les coefficients de partage mesurés au niveau du premier solide formé pour les différents éléments sont de : 0,88 pour l'Al, 1,05 pour le titane, 1,35 pour le niobium et 1,4 pour le silicium (Figure IV.21).

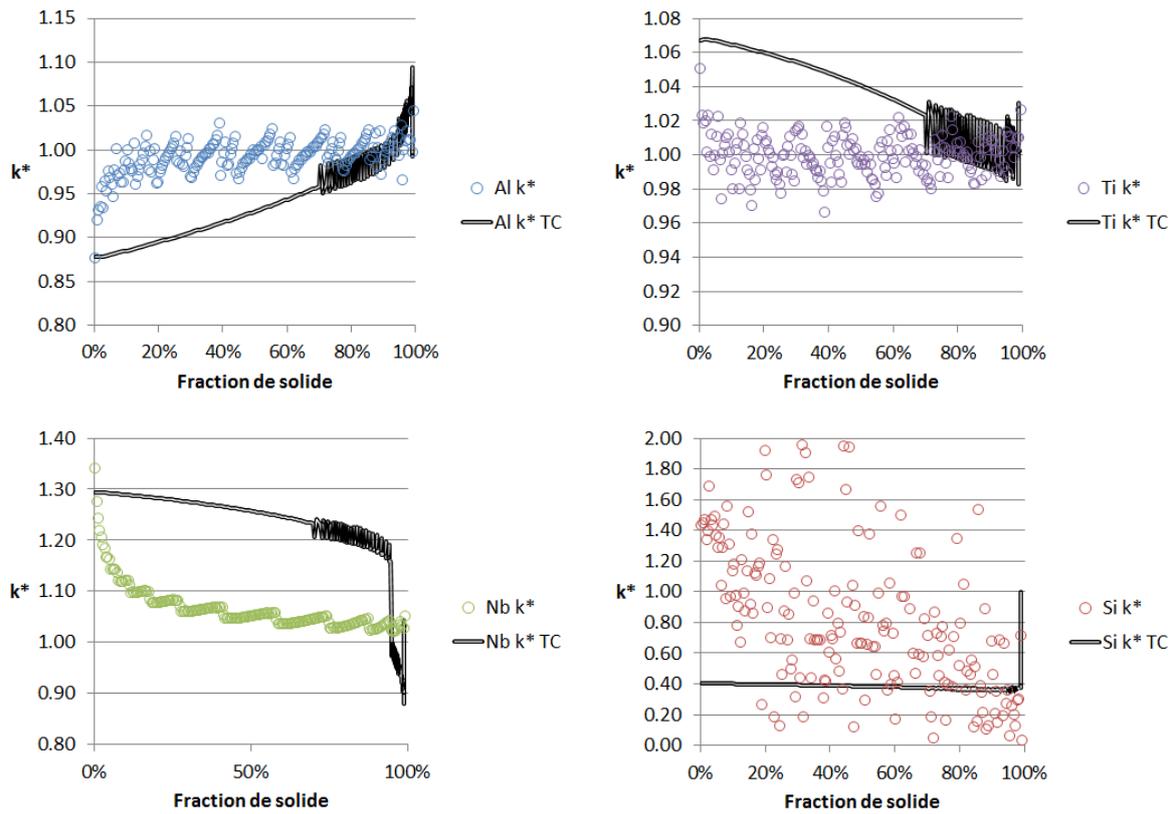


Figure IV.21 : Coefficients de partages  $k^*$  pour la composition Ti-44Al-8Nb-0,3Si. Résultats expérimentaux et calculs ThermoCalc [TC, TT]

## IV. Comparaison des chemins de solidification

Lors de la partie précédente, nous avons étudié les chemins de solidification et les coefficients de partage pour chacun des éléments et chacune des nuances. Étant donné que nous avons observé des différences notables entre nos alliages, nous allons dans cette partie comparer les coefficients de partage ajustés  $k^*$  en fonction de leur composition.

### IV.1. Ségrégation de l'aluminium

Sur la Figure IV.22 on peut voir que seul l'alliage de composition Ti-47Al-2Zr-0,3Si présente une solidification interdendritique significative, avec l'enrichissement correspondant en aluminium. Les études internes à l'Onera sur les alliages TiAl alliés au Zr montrent que cet élément a tendance à favoriser une solidification interdendritique  $\gamma$ . Les autres alliages, quant à eux, semblent présenter une ségrégation très faible de l'Al, avec des coefficients  $k^*$  proches de 1. On remarque également que systématiquement, au début de la solidification, la composition du solide formé est plus pauvre en aluminium.

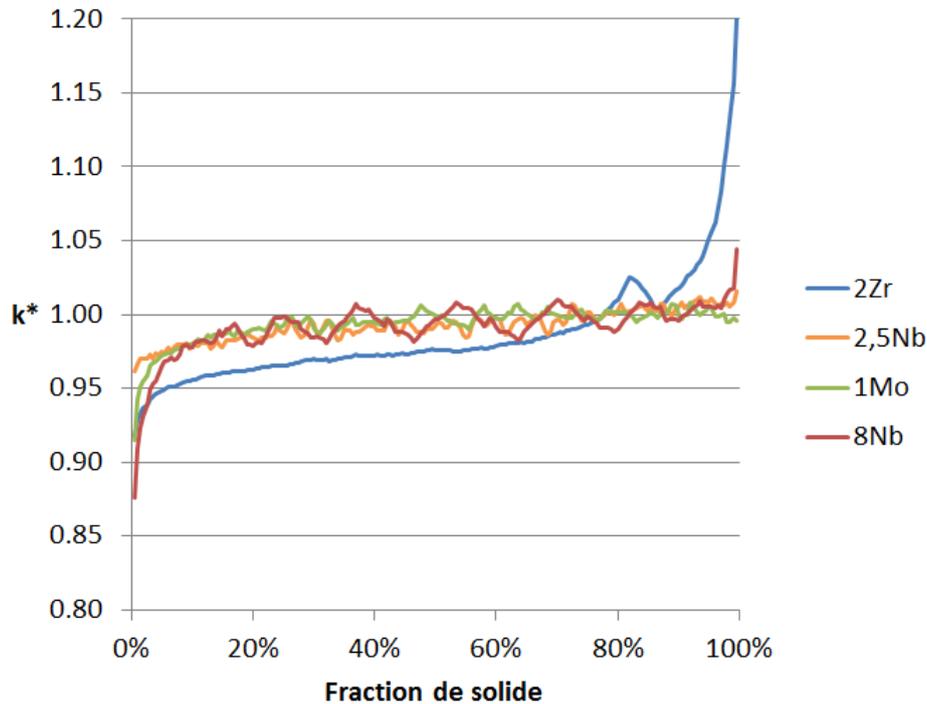


Figure IV.22 : Comparaison des coefficients de partage  $k^*$  de l'aluminium des différents alliages étudiés (moyennes mobiles)

#### IV.2. Ségrégation du silicium

La ségrégation du silicium au cours de la solidification est très importante dans le cas des alliages de TiAl dopés au silicium. En effet, une forte ségrégation de ce dernier dans le liquide ( $k^* < 1$ ) entraîne rapidement la solidification de siliciures  $\zeta$  primaires. De tels alliages ont ensuite besoin de traitements thermiques d'homogénéisation à haute température afin de remettre le silicium en solution solide dans les grains lamellaires. On cherche donc à avoir des coefficients de partage proches de 1, voire légèrement supérieurs à 1.

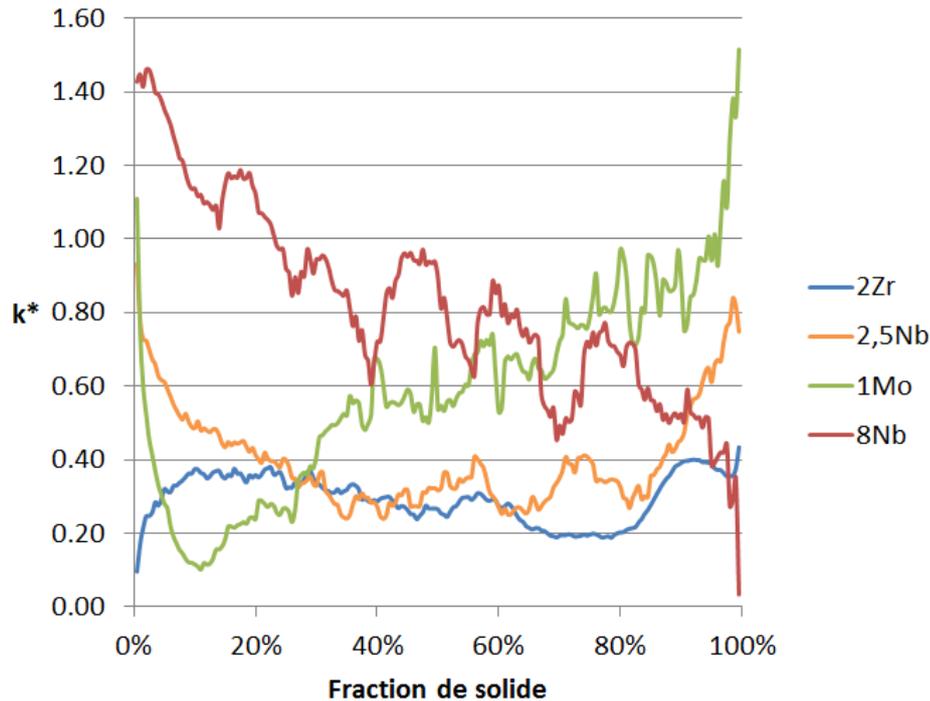


Figure IV.23 : Comparaison des coefficients de partage  $k^*$  du silicium des différents alliages étudiés (moyennes mobiles)

Sur la Figure IV.23, on note que l'alliage de référence Ti-47Al-2Zr-0,3Si a des coefficients de partage lors de la solidification  $<0,5$ , ce qui correspond à une ségrégation très importante et donc gênante.

Les alliages au Nb et au Mo (nous excluons la nuance 8Nb dont la solidification est difficile à déduire) montrent une allure similaire avec un coefficient de partage initial élevé (proche de 1), qui diminue très rapidement, pour remonter à une valeur du même ordre en fin de solidification. Compte tenu des incertitudes importantes, on peut considérer que dans la tranche 20-60% de fraction de solide, les trois nuances Zr, Nb et Mo ont une ségrégation en Si comparable, avec un  $k^*$  autour de 0,4. La bibliographie [Zollinger11a] indique une fourchette entre 0,29 et 0,45 pour le Si en solidification  $\alpha$ , ce qui est cohérent avec nos observations. En revanche, nos résultats tendent à montrer que le coefficient de partage du Si en solidification  $\beta$  pourrait être supérieur à 0,8 voire supérieur à 1, contrairement aux valeurs données dans [Zollinger11b]. Le coefficient de partage pour le premier solide de la nuance 2Zr pose problème, car, sur nos cartographies (cf Figure IV.7), on peut constater qu'en cœur de dendrite (faible en Al), on a des concentrations plus riches en Si, qui ne semblent pas être détectées par le tri en classes de fraction de solide, comme pour le zirconium (cf Figure IV.9). Nous signalons que, sans doute, la même décroissance du coefficient de partage devrait être observée pour cette nuance également. La mesure du coefficient de partage du Si dans cette nuance est considérée comme aberrante.

Au vu de ces résultats, il semble que les ajouts de molybdène et de niobium soient bons pour éviter la ségrégation du silicium. C'est sans doute lié à leur caractère  $\beta$ -gène, et à la différence de comportement du Si vis-à-vis de la phase  $\beta$ .

### IV.3. Effet de la quantité de Nb

Étant donné que l'on a mesuré les coefficients de partage pour deux alliages de concentrations différentes en niobium, on s'intéressera dans cette partie à l'effet de la quantité de niobium sur les coefficients de partage des éléments titane, aluminium, et niobium.

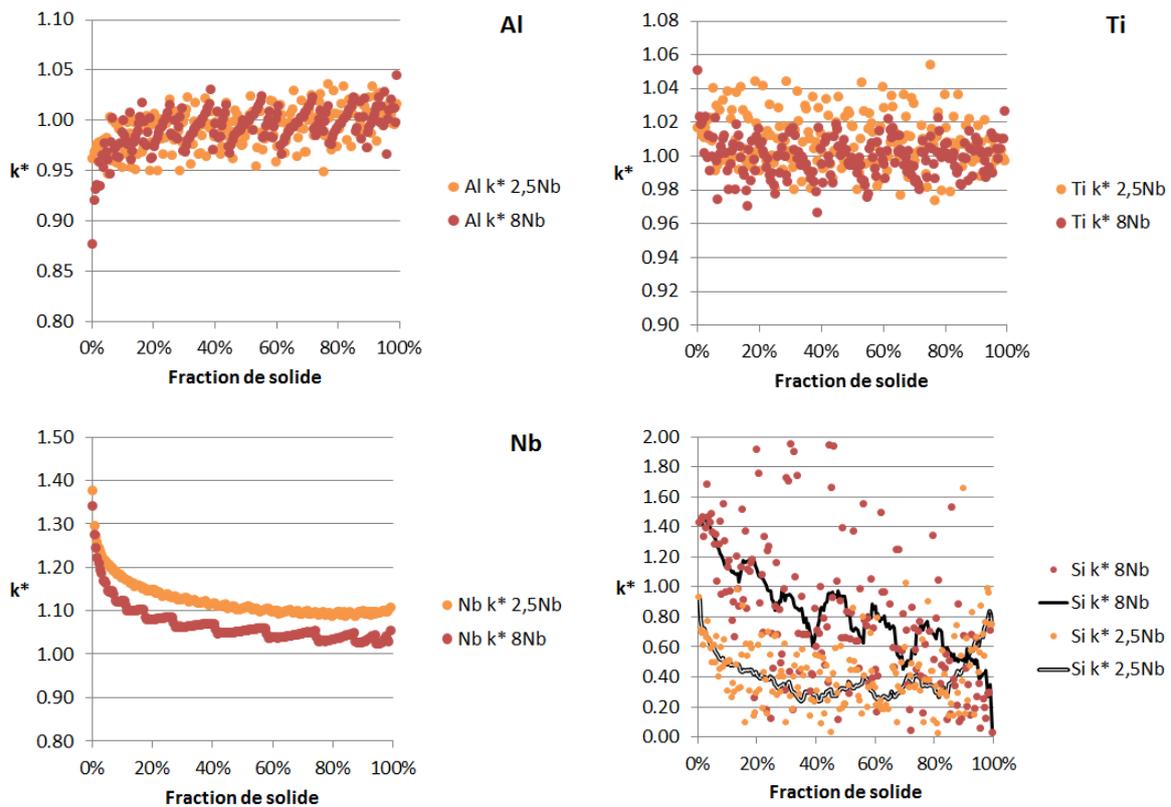


Figure IV.24 : Comparaison des coefficients de partage  $k^*$  pour les alliages Ti-44Al-8Nb-0,3Si et Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si

Les coefficients de partage sont sensiblement identiques ainsi que leur évolution, mis à part pour le silicium. Compte tenu du bruit associé, les remarques suivantes ne sont que qualitatives. L'alliage contenant 2,5%at.(Nb) présente une ségrégation plus importante du silicium dans le liquide que l'alliage contenant 8%at.(Nb) cela se retrouve dans la microstructure présentant des zones eutectiques en fin de solidification uniquement dans le cas de l'alliage à 2,5%at.(Nb). On peut supposer que le silicium ségrège davantage en phase  $\alpha$  qu'en phase  $\beta$  sans doute en raison d'une solubilité plus grande, mais aussi d'une rétrodiffusion plus importante. Par ailleurs, on attire de nouveau ici l'attention sur le fait qu'en solidification en phase  $\beta$ , la structure résultante est également issue de la transformation

$\beta \rightarrow \alpha$  susceptible de redistribuer les ségrégations héritées de la solidification ainsi que la transformation ultérieure  $\beta_{\text{résiduel}} \rightarrow \gamma$ .

#### IV.4. Effet de l'élément $\beta$ -gène

Les compositions Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si et Ti-46Al-1Mo-0,3Si ont été choisies afin d'avoir un même pouvoir  $\beta$ -gène pour l'élément d'addition. On peut donc comparer les ségrégations en fonction de l'élément choisi, à pouvoir  $\beta$ -gène égale (cf Figure IV.25).

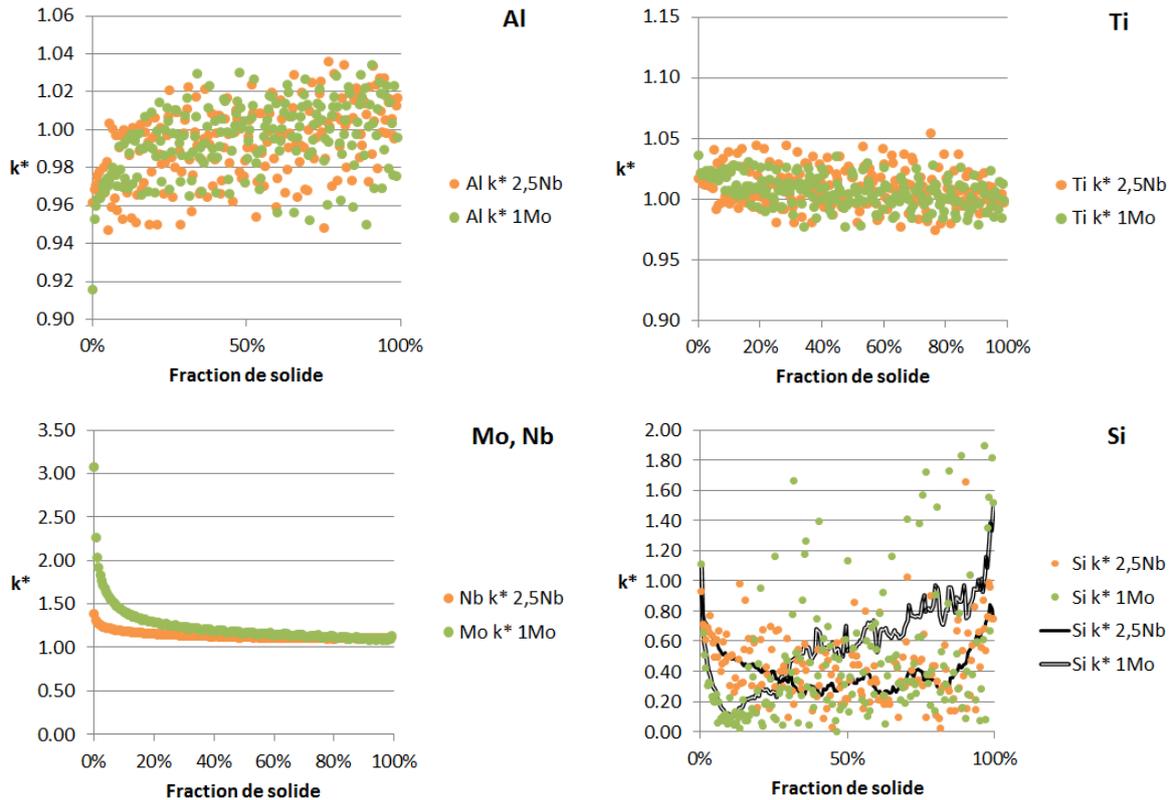


Figure IV.25 : comparaison des coefficients de partage  $k^*$  pour les alliages Ti-46Al-1Mo-0,3Si et Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si

On n'observe pas de différence notable sur les éléments Ti, Al et Si en commun pour les deux alliages. Les différences sur l'élément Si nous semblent explicables par l'incertitude des mesures ou d'éventuels biais liés aux transformations solide-solide. Cela tend à démontrer que c'est bien le pouvoir  $\beta$ -gène, indépendamment de l'élément  $\beta$ -gène choisi, qui pilote les phénomènes de ségrégation, y compris du silicium.

L'élément Mo ségrège tout de même de façon plus importante que l'élément Nb en début de solidification (coefficient de partage de 3 en comparaison 1,35).

## V. Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié les ségrégations ayant lieu dans nos alliages au cours de la solidification, à deux échelles, macroscopique et microscopique. Nous avons vu qu'aucun de nos alliages ne présentait de ségrégations importantes à l'échelle macroscopique. À l'échelle microscopique, nous avons noté des effets très différents en fonction des éléments d'addition utilisés, liés au type de solidification et donc au pouvoir  $\beta$ -gène des éléments introduits.

Les alliages Ti-46Al-1Mo-0,3Si et Ti-44Al-8Nb-0,3Si semblent être les plus intéressants pour limiter la ségrégation du silicium. Nous résumons l'ensemble des coefficients de partage mesurés dans le Tableau IV.1, avec une réserve particulière pour le coefficient de partage du silicium dans la nuance alliée au zirconium.

Tableau IV.1 : Résumé des coefficients de partage du début de solidification ( $X = \text{Zr, Nb, Mo}$ )

	k (Al)	k (Ti)	k (X)	k (Si)
Ti-47Al-2Zr-0,3Si	0,92	1,1	0,65	<b>0,2</b>
Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si	0,96	1,02	1,4	0,9
Ti-46Al-1Mo-0,3Si	0,91	1,04	3	1,1
Ti-44Al-8Nb-0,3Si	0,88	1,05	1,35	1,4

## Chapitre V. Précipitation de la phase $\zeta$

Dans ce chapitre, nous verrons comment effacer les microségrégations précédemment étudiées grâce à un traitement thermique d'homogénéisation. À partir de ces états homogènes, dépourvus de phase  $\zeta$ , nous allons procéder à la précipitation contrôlée de cette phase dans différentes conditions de températures et de microstructure, afin d'estimer l'influence de ces paramètres sur la cinétique de précipitation.

Les cinétiques de précipitation de la phase  $\zeta$  obtenues permettront une bonne compréhension des mécanismes de précipitation de cette phase. Nous avons fait le choix de centrer l'étude de cette précipitation sur la nuance de référence Ti-47Al-2Zr-0,3Si.

### I. Traitements thermiques d'homogénéisation

#### I.1. Présentation des traitements thermiques d'homogénéisation

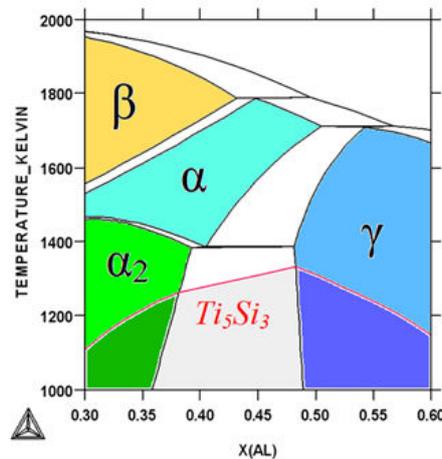


Figure V.1: Pseudo-binaire Ti-Al (+0,3%at.Si) calculé par ThermoCalc à l'aide de la base TTTIAL

Afin de s'assurer d'une bonne homogénéité chimique, en chacun des éléments constitutifs de notre alliage de référence Ti-47Al-2Zr-0,3Si, aussi bien à l'échelle microscopique que l'échelle macroscopique, nous avons procédé à un traitement thermique d'homogénéisation.

Pour cela, nous avons réalisé un traitement thermique à haute température d'une heure dans le domaine monophasé  $\alpha$  (apparaissant dans le diagramme pseudo-binaire de la Figure V.1). Un recuit dans ce domaine permet une diffusion rapide des éléments ségrégés, car il n'y a pas d'obstacles, comme par exemple les interfaces de la structure lamellaire. C'est ce qui provoque aussi une taille de grains importante.

Après quelques essais, nous avons choisi la température de 1400°C sous vide pour une durée de 1h. La microstructure lamellaire biphasée  $\alpha_2 + \gamma$  est obtenue lors du refroidissement depuis le domaine monophasé  $\alpha$ , au moment de la transformation de phase  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  suivi de la mise en ordre de la phase  $\alpha$ . Afin d'avoir des états homogènes présentant des caractéristiques microstructurales différentes, nous avons opté pour deux vitesses de refroidissement depuis ce domaine monophasé  $\alpha$ . D'après [Charpentier], les vitesses de refroidissement depuis le domaine monophasé  $\alpha$  influencent les largeurs de lamelles ainsi que les rapports de fractions de phases entre les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . Les deux traitements thermiques d'homogénéisation que nous avons retenus sont l'homogénéisation avec refroidissement four et l'homogénéisation suivie d'une trempe air, ces deux traitements thermiques sont présentés Figure V.2.

Cette partie sera consacrée à la caractérisation de ces états homogénéisés.

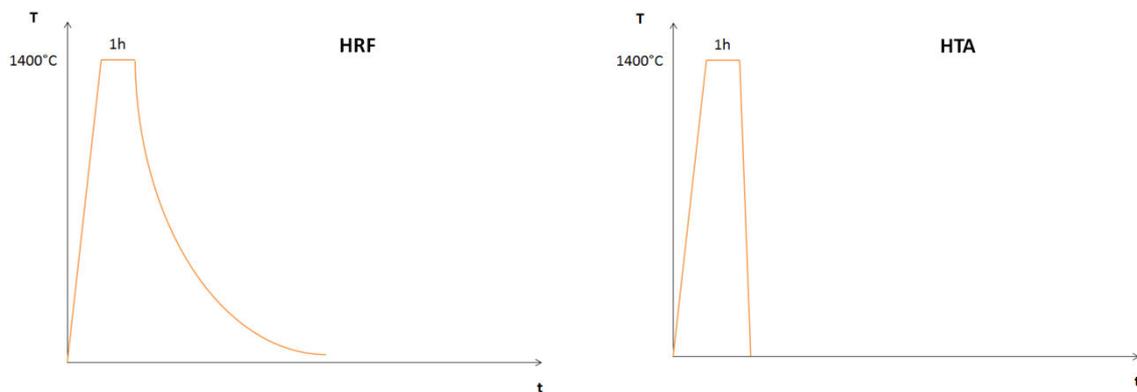


Figure V.2: Traitements thermiques d'homogénéisation utilisés dans cette étude : à gauche, homogénéisation + refroidissement four (HRF) ; à droite, homogénéisation + trempe air (HTA)

Après un traitement thermique de 1h à 1400°C, suivi d'un refroidissement four (HRF: homogénéisation refroidissement four), on remarque sur la Figure V.3 que la macrostructure a totalement changé. En effet, la texture de solidification avec des grands grains colonnaires a laissé place à une structure à gros grains équiaxes. Ces grains font environ 400-500 $\mu$ m, et sont entièrement lamellaires. La Figure V.3 montre également qu'il n'y a pas du tout présence de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dans les grains lamellaires, et plus particulièrement aux interfaces entre les lamelles. Les zones interdendritiques monophasées et biphasées de l'état brut de solidification ont complètement disparu et laissent place à des joints de grains découpés qui témoignent d'une légère croissance discontinue [Denquin96]. Sur un détail de ces joints de grains, on remarque la présence de siliciures  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Ces siliciures semblent se localiser aux zones où la croissance discontinue, au cours du refroidissement, a entraîné un excès local de phase  $\gamma$  (réaction  $\alpha_2 \rightarrow \gamma + \zeta$ , cf Chapitre III).

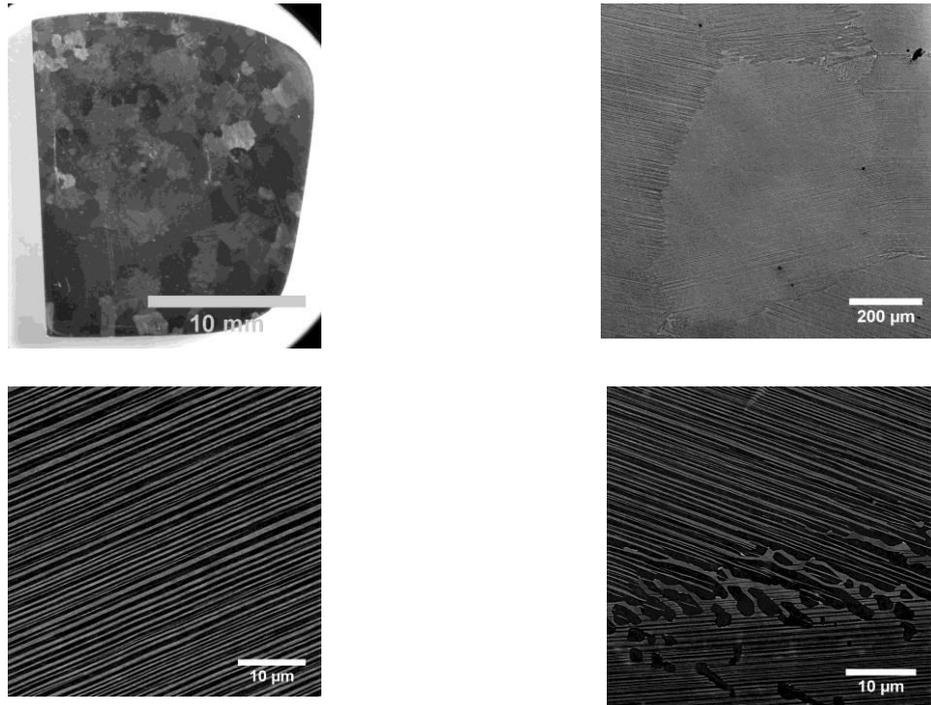


Figure V.3 : Macrostructure optique et microstructures MEB/BSE à différentes échelles de l'état homogénéisé HRF pour la composition Ti-47Al-2Zr-0,3Si

Sur la Figure V.4 nous remarquons l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure lamellaire précédemment évoquée. Dans notre étude, les dimensions des lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$  seront décrites par  $\lambda$  qui est la mesure de la distance entre le milieu d'une lamelle  $\alpha_2$  et le milieu de la lamelle  $\gamma$  qui lui est voisine. Ces paramètres microstructuraux ont été évalués et sont présentés dans le Tableau V.1. Les largeurs de lamelles  $\lambda$  ne sont pas obtenues directement par analyse d'image, mais par une combinaison d'analyse d'image et de mesure d'orientation de la phase  $\alpha_2$  par EBSD (cf Chapitre II). La distribution des largeurs de lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$  a été évaluée pour le traitement HTA (cf Figure V.5) ainsi que pour le traitement HRF.

L'homogénéité chimique à l'échelle microstructurale, en chacun des éléments constitutifs de notre alliage de référence, a été vérifiée par des cartes de microségrégation avec le même protocole que dans le chapitre IV. On remarque sur ces cartes que l'homogénéité chimique après le traitement HRF est très bonne (cf Tableau V.2).

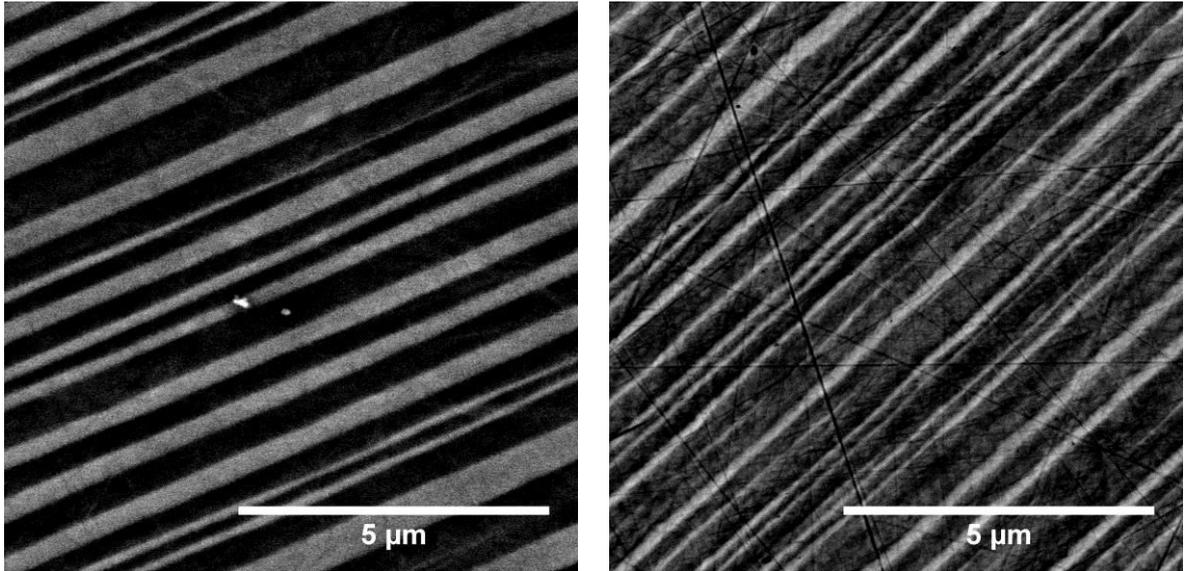


Figure V.4 : Comparaison qualitative des microstructures HRF (gauche) et HTA (droite) MEB/BSE

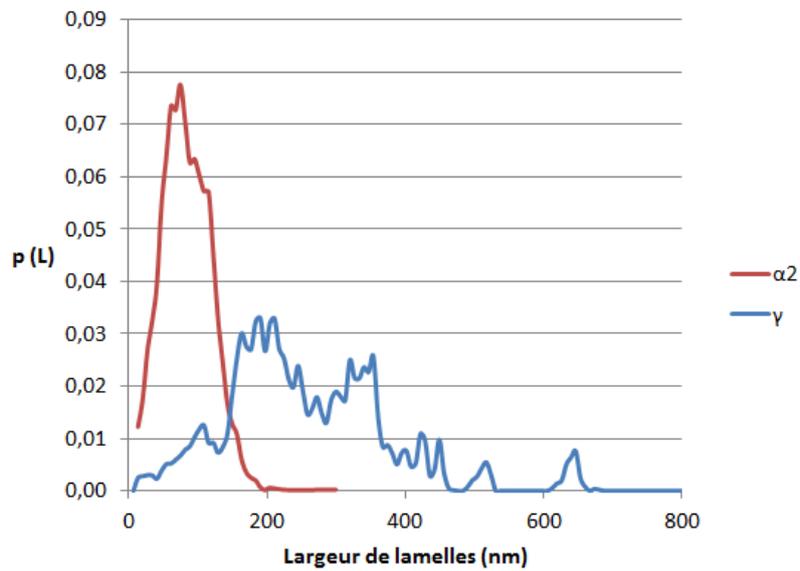


Figure V.5 : Distribution de probabilité des largeurs des lamelles  $\gamma$  et  $\alpha_2$

Tableau V.1 Paramètres microstructuraux en fin de traitements thermiques d'homogénéisation (fractions surfaciques et largeurs de lamelles), et fractions de phase calculées par ThermoCalc à 1000°C

	F $\alpha_2$ (%)	F $\gamma$ (%)	F $\zeta$ (%)	$\lambda$ (nm)
Traitement HFC	33,6	66,4	0	655
Traitement HTA	17,8	82,2	0	170
Fraction molaire d'équilibre à 1000°C	10,39	89,10	0,54	-

On remarque qu'il reste quelques traces de la microségrégation de solidification, particulièrement visibles pour Ti et Zr. Cependant, ces traces ne sont que des écarts de moins de 1% relatif. Ces valeurs de compositions moyennes et écarts-types sont résumées et comparées à celle de l'échantillon brut tableau V.2. La dispersion en titane et en aluminium, déjà faibles à l'issue de la solidification, a été divisée par 2, mais la dispersion en zirconium et silicium ont été divisées par 5 et par 8. Ces écarts-types ne sont pas si importants en eux-mêmes mais sont surtout révélateurs de la disparition des zones interdendritiques.

Tableau V.2 : Compositions moyennes et écarts types obtenus à partir des cartes EDS de l'état brut et de l'état homogénéisé (cf Figures IV.7 et V.6)

	Ti	Al	Zr	Si
Brut	51,4±2,7%at.	46,6±2,1%at.	1,6±1%at.	0,5±0,8%at.
Homogène	50,9±1,1%at.	46,9±1%at.	1,8±0,2%at.	0,3±0,1%at.

On remarque également qu'au niveau des joints de grains il n'y a pas d'enrichissement ou d'appauvrissement en un ou plusieurs éléments. Les précipités observés sur la Figure V.3 proviennent donc d'un autre phénomène que l'enrichissement local en silicium.

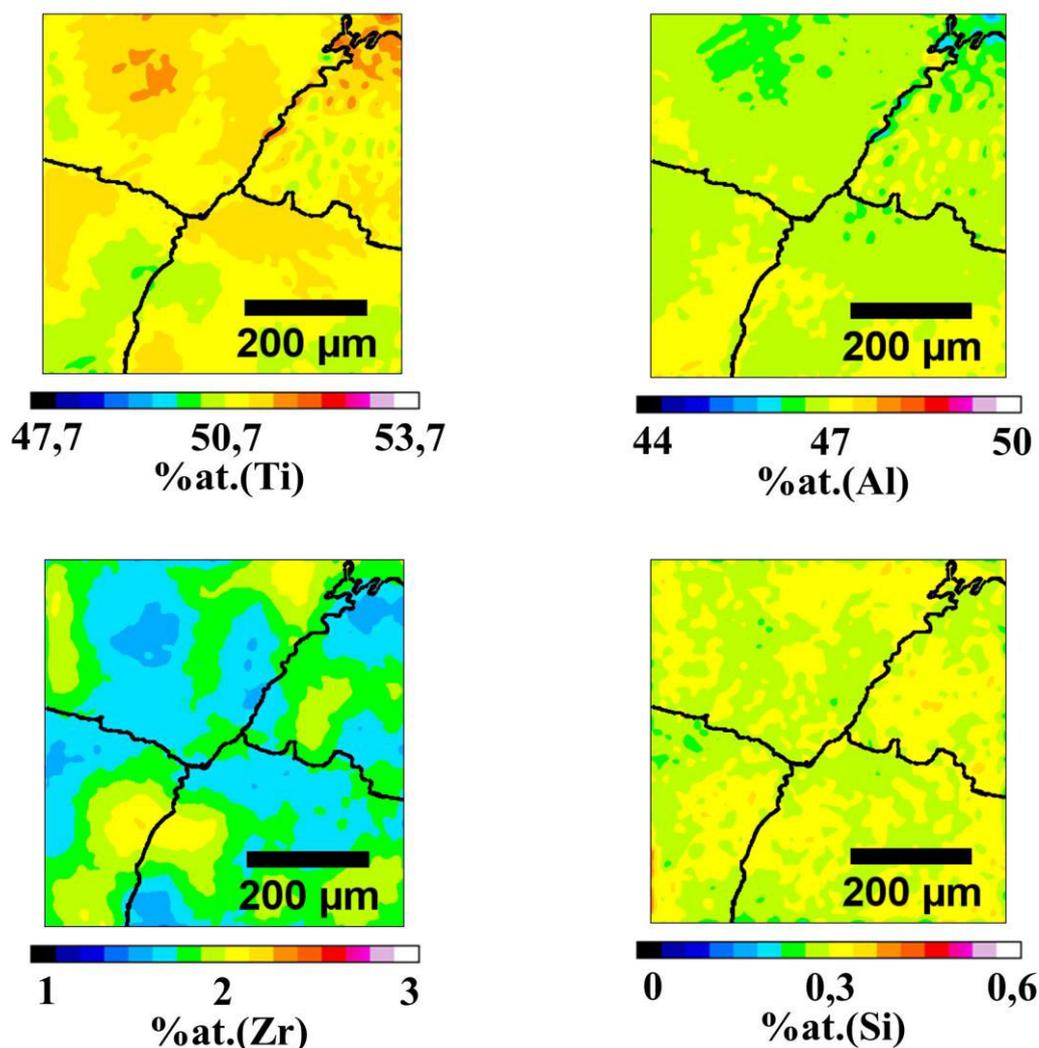


Figure V.6 : Cartes EDS de la répartition des compositions pour l'état HRF, une moyenne gaussienne d'un pas de 20px est appliquée afin de gommer la microstructure lamellaire.

La précipitation de siliciures  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> semble être liée à la croissance discontinue qui a lieu aux joints de grains durant le refroidissement depuis 1400°C, vers une température de 900-1000°C Denquin *et al* [Denquin96]. Afin de vérifier cette interaction entre croissance discontinue et précipitation de siliciures  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, nous avons procédé à l'acquisition d'une image MEB/BSE de très grande dimension et avons imagé la localisation des précipités aux joints de grains ainsi que la fraction locale de phase  $\gamma$  Figure V.7.

On voit sur cette figure que la fraction locale de phase  $\gamma$  est supérieure dans les zones où la croissance discontinue est importante, et s'accompagne d'un joint de grain très découpé. Plus la croissance discontinue est importante et plus il semble qu'il y a de précipités de siliciure  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dans ces zones. Sur le joint de grains lisse (en bas), où il ne semble pas y avoir de croissance discontinue, on remarque une présence nettement plus faible de siliciures  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dans ces zones.

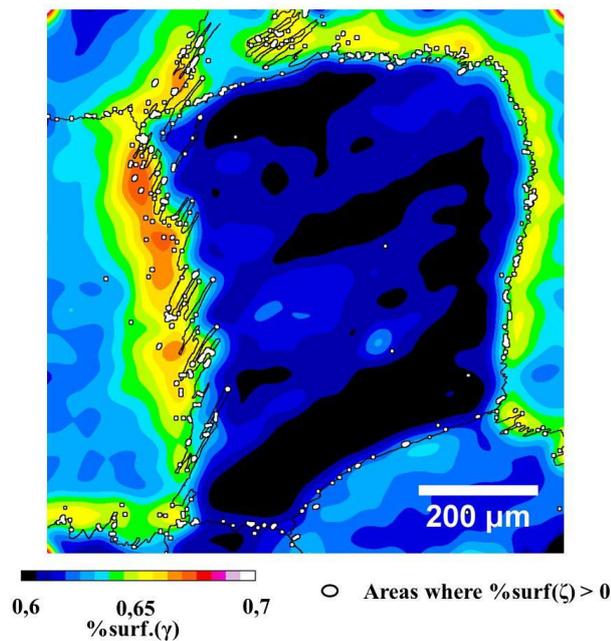


Figure V.7 : Cartes des fractions locales de phase  $\gamma$  et des zones de présence des précipités de phase  $\zeta$ , traitement d'image sur une mosaïque d'images haute résolution (résolution totale 575Mpixels)

La relation entre précipités et croissance discontinue pourrait être due à un abaissement local de la solubilité en silicium, avec une solubilité d'autant plus faible que la fraction locale de la phase  $\gamma$  est importante. Les solubilités observées expérimentalement dans le Chapitre III (0,25% pour la phase  $\alpha_2$  et 0,08% pour la phase  $\gamma$ ) vont dans le sens de cette interprétation.

De plus, si l'on réalise un traitement thermique d'homogénéisation de 1h à 1400°C suivi d'une trempe huile, on ne note ni croissance discontinue, ni précipitation de siliciures aux joints de grains. La Figure IV.8 montre la microstructure d'un échantillon trempé huile présentant des joints de grains lisses et une microstructure lamellaire très fine.

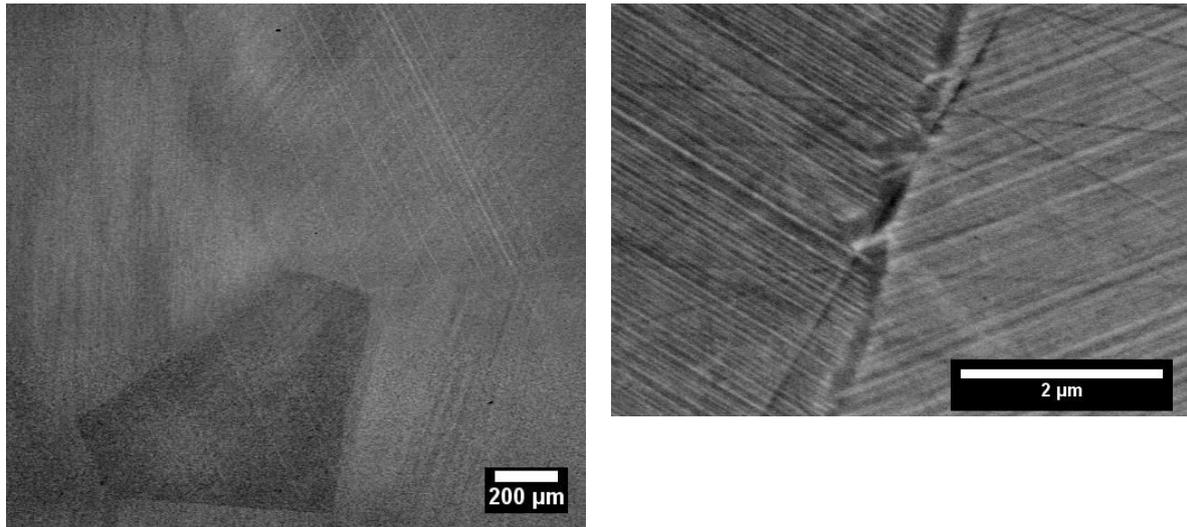


Figure V.8 : Microstructure après trempe huile de l'alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si, MEB/BSE

## I.2. Bilan sur les états homogénéisés

Les microstructures obtenues après les deux traitements thermiques d'homogénéisation sont propices à l'étude de la précipitation de siliciures  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> car :

- L'homogénéité chimique en chacun des éléments constitutifs de l'alliage est très bonne, à la fois à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique.
- Les microstructures sont entièrement lamellaires et dépourvues de précipités  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.
- Nous avons obtenu deux microstructures avec des tailles de lamelles différentes.

Ces caractéristiques font que nos observations microstructurales sur des échantillons ayant subi des traitements thermiques ultérieurs seront indépendants de la zone observée et donc seront représentatives de la microstructure et de la composition de nos échantillons.

## II. Traitements thermiques de précipitation

À partir de nos états homogénéisés, nous provoquons volontairement la précipitation de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dans les grains lamellaires, à des fins d'étude de la cinétique de cette précipitation. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences préliminaires pour déterminer le domaine de température dans lequel un traitement thermique entraîne la précipitation des siliciures. Nous nous intéresserons ici seulement à la précipitation intragranulaire.

### II.1. Domaine de température de la phase $\zeta$

La Figure V.9 présente un diagramme de phase pseudo binaire Ti-Al+0,3%at.(Si), on remarque que le domaine d'existence de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> commence pour des températures <1300K (<1050°C). Les traitements thermiques de précipitation doivent donc être à des températures inférieures à 1050°C.

Afin que ces traitements thermiques de précipitations soient les plus rapides possibles nous souhaitons les réaliser à des températures les plus élevées possibles, afin de bénéficier de coefficients de diffusion les plus élevés possibles.

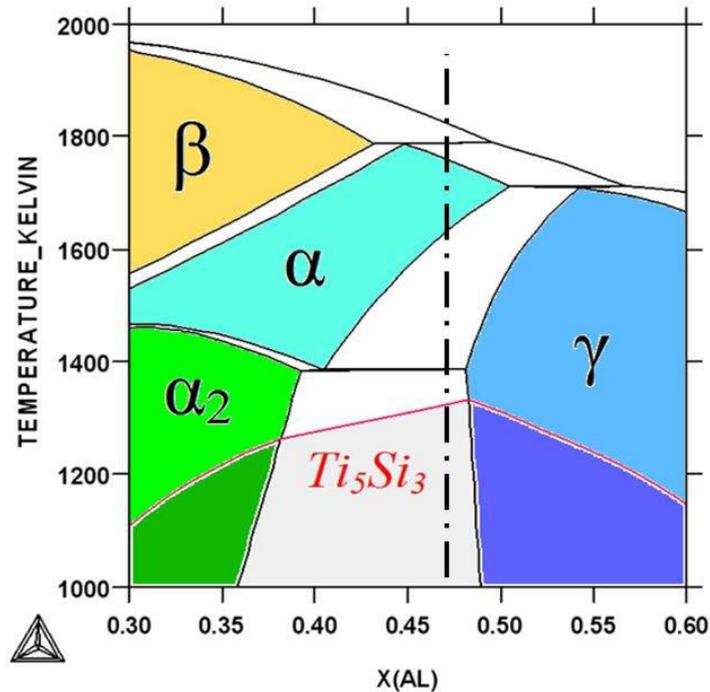


Figure V.9 : Diagramme de phase pseudo binaire Ti-Al +0,3Si, Thermocalc TTTial [TC, TT].

Nous avons également étudié le domaine de température de la précipitation de la phase  $\zeta$  dans notre alliage Ti-47Al-0,3Si avec une expérience de diffraction de neutrons : nous avons réalisé une rampe de température entre 600°C et 1400°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sur un échantillon HRF réduit en poudre. La Figure V.10 présente les résultats de cette expérience. Sachant que pour des valeurs de  $5 \cdot 10^{-5}$ , en unité arbitraire, le rapport pic sur fond est quasiment nul, on remarque que le signal de diffraction de la phase  $\zeta$  existe entre 850°C et 1000°C. À noter que pour des températures <850°C, on peut s'attendre à ce que des vieillissements longs (par exemple en service) finissent par déclencher l'apparition de siliciures, mais ce n'est bien sûr pas vérifiable avec une simple rampe de température.

Nous avons choisi de réaliser des traitements thermiques de précipitation dans le domaine de température 900-1000°C. Des observations préliminaires nous ont permis de confirmer que la précipitation de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dans les grains lamellaires a bien lieu pour des traitements thermiques à 900, 950, 1000 et 1050°C (cf Figure V.12), sous la forme de précipités nanométriques ellipsoïdaux aux interfaces entre les lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . La nature de ces précipités et leur composition chimique ont déjà été discutées au Chapitre III. On remarque sur cette même figure la croissance des lamelles  $\gamma$  (en sombre) au détriment des lamelles  $\alpha_2$  (gris clair).

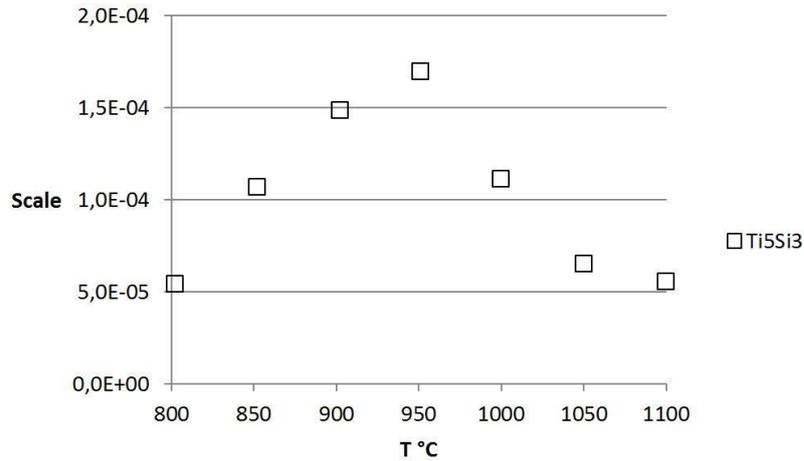


Figure V.10 : Contributions de la diffraction de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> durant le scan RT 1400°C, échelle arbitraire, diffraction de neutrons sur poudres.

Nous avons réalisé deux séries de traitements thermiques de durées différentes pour les températures de 900°C et 1000°C sur les échantillons HRF. Pour l'étude de l'influence de la microstructure avant précipitation, nous avons étudié une série de traitements thermiques à 1000°C pour les échantillons HTA. Notre plan d'expérience se compose donc de ces trois séries de traitements thermiques (cf Figure V.11).

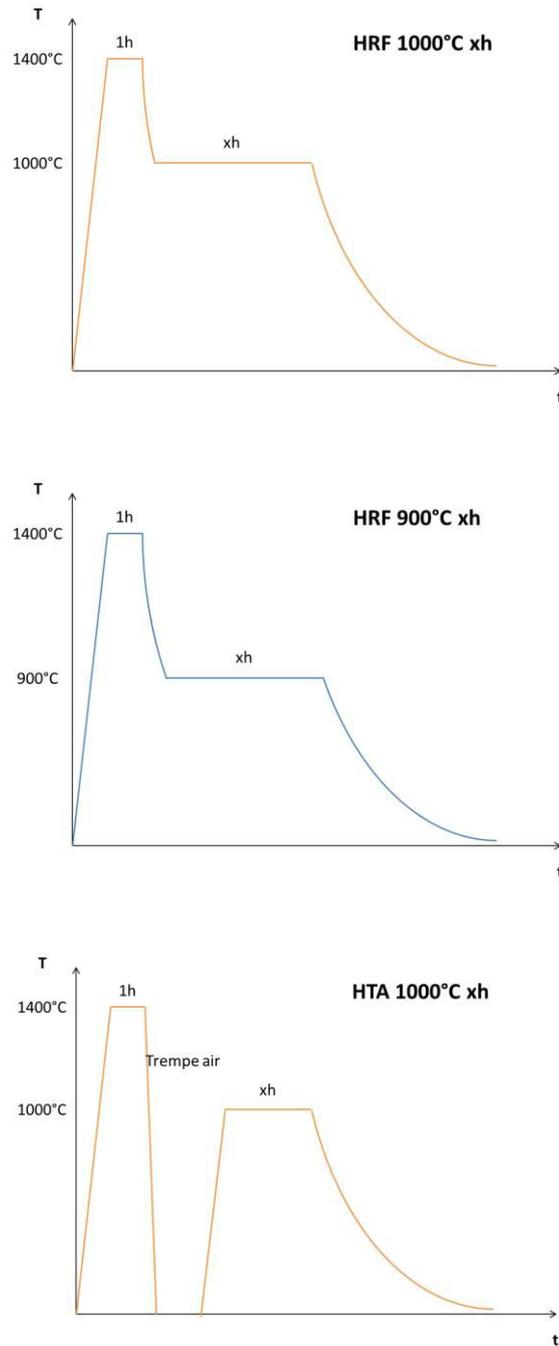


Figure V.11 : Présentation des traitements thermiques de précipitation.

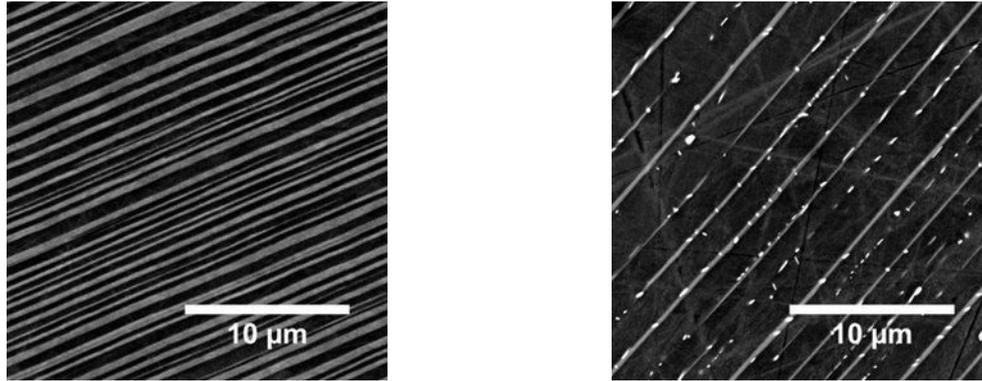


Figure V.12 : Évolution microstructurale au cours d'un traitement de précipitation : HRF (gauche), HRF 1000°C 96h (droite), les siliciures apparaissant en blanc très clair.

## II.2. Évolution des fractions de phases lors de traitements thermiques de précipitation

L'évolution des fractions des phases  $\alpha_2$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$  a été suivie par analyse d'image (cf Chapitre II) en mesurant les fractions surfaciques de ces différentes phases, sur plusieurs images de grandes dimensions et hautement résolues et en estimant que celles-ci correspondent aux fractions volumiques (assimilables aux fractions molaires en raison de la proximité des volumes molaires). Nous avons ainsi pu suivre les évolutions qui ont lieu pour les trois séries de traitements thermiques: HRF 1000°C, HRF 900°C et HTA 1000°C, mais nous limitons d'abord notre propos à la série HRF 1000°C afin d'expliciter les caractéristiques générales de ces cinétiques de transformation.

### *d. HRF 1000°C: traitement thermique de référence*

La Figure V.13 présente les évolutions microstructurales qui ont lieu en fonction du temps de maintien lors du traitement thermique HRF 1000°C. On remarque en fonction du temps de maintien:

- l'apparition de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, et l'augmentation de sa fraction au cours du temps
- la diminution de la fraction de phase  $\alpha_2$
- l'augmentation de la fraction de la phase  $\gamma$

Ces évolutions de fractions de phases ont été quantifiées par analyses d'images et les résultats sont présentés Figure V.14.

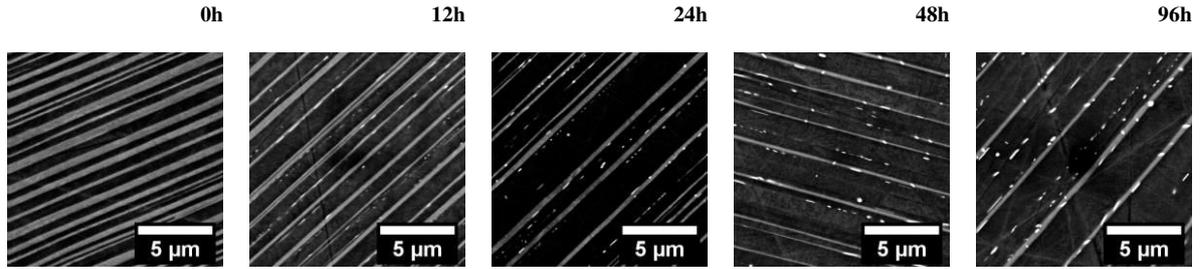


Figure V.13 : évolutions de la microstructure en fonction du temps de maintiens de HRF 1000°C  $xh$  (0 à 96h).

Pour rappel, les fractions des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  après le traitement d'homogénéisation HRF sont hors équilibre (Tableau V.1). La Figure V.14 montre que les fractions des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  évoluent vers leurs fractions d'équilibres à 1000°C au cours du traitement. Les fractions de ces phases atteignent des valeurs proches de celles d'équilibre ( $\alpha_2 \sim 10\%$  et  $\gamma \sim 90\%$ ) en 50h environ. Concernant l'évolution de la fraction de phase  $\zeta$ , on remarque que celle-ci augmente au cours du temps de maintien à 1000°C, jusqu'à des valeurs proches d'environ 1,5% pour les temps les plus longs, ce qui n'est pas compatible avec la fraction d'équilibre calculée par ThermoCalc.

À noter que pour des temps très courts ( $<6h$ ), il n'y a pas présence de précipités. Il y a donc une période d'incubation à la précipitation de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Nous avons vérifié de manière particulièrement insistante, par MET haute résolution, pour le traitement HRF 3h.

L'apparition et l'augmentation de la fraction de la phase  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> semblent être liées à l'évolution des fractions des phases de la structure lamellaire, comme déjà évoqué précédemment pour la précipitation intergranulaire. Ceci peut être facilement mis en évidence en comparant les évolutions des fractions des phases  $\zeta$  et  $\gamma$ , présentées Figure V.15. Ces évolutions ont des allures très proches, surtout les cent premières heures. À partir de ces observations, nous avons émis une première hypothèse sur le mécanisme de précipitation de la phase  $\zeta$  qui repose sur la différence de solubilité en silicium, constatée dans le Chapitre III, entre les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ .

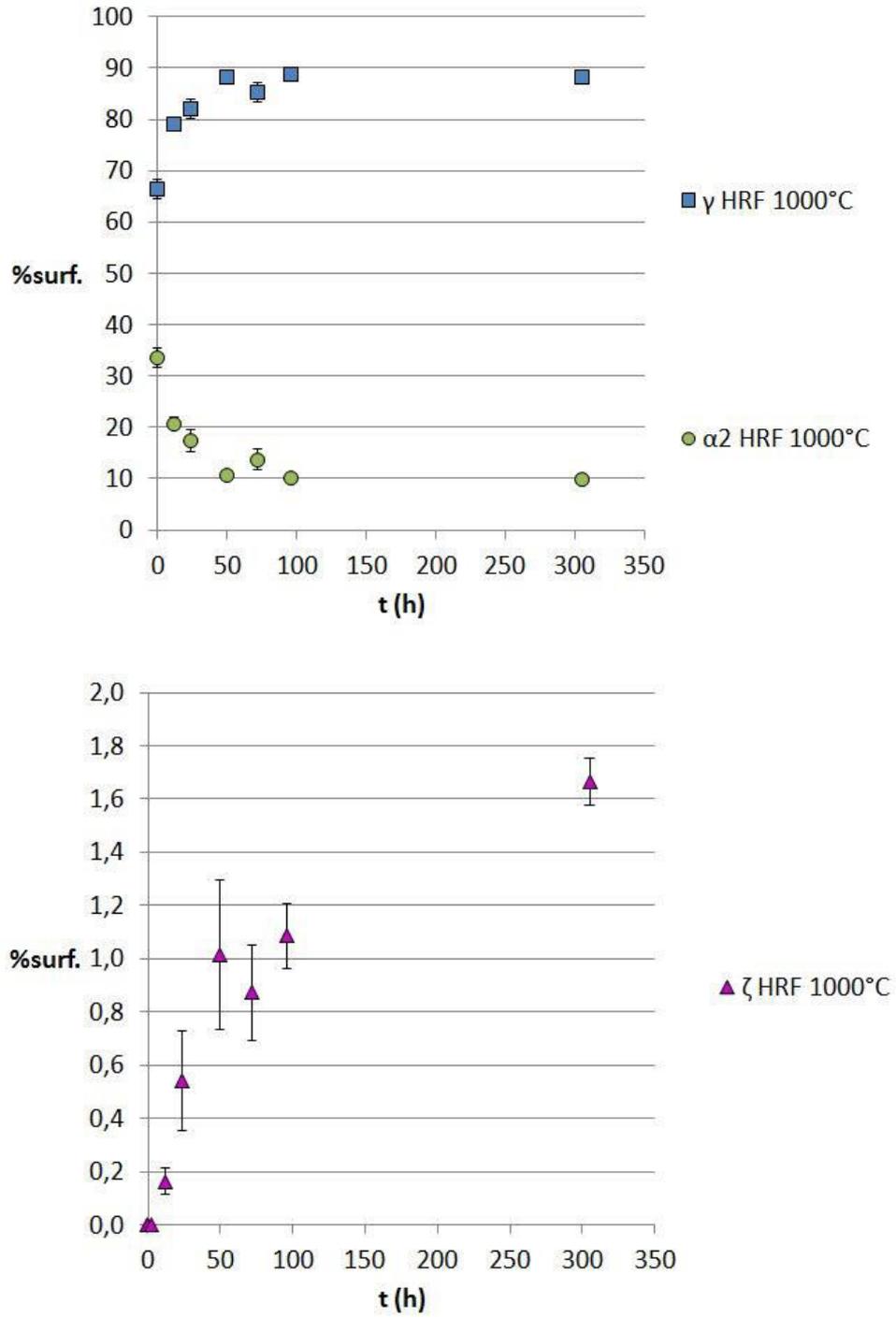


Figure V.14 : Évolutions des fractions de phases durant le maintien à 1000°C, analyse d'image MEB/BSE.

On a donc, au cours du maintien à 1000°C, deux étapes :

1. l'augmentation de la fraction de la phase  $\gamma$  entraîne l'abaissement de la solubilité globale du silicium dans le système, mais cette solubilité reste supérieure à la composition nominale en silicium de l'alliage soit  $>0,3\%at$ . Cette étape correspond au temps d'incubation à la précipitation de la phase  $\zeta$ .
2. la phase  $\zeta$  précipite, le système devient donc triphasé, mais les fractions lamellaires continuent d'évoluer pendant cette précipitation, selon la réaction  $\alpha_2 \rightarrow \gamma + \zeta$ .

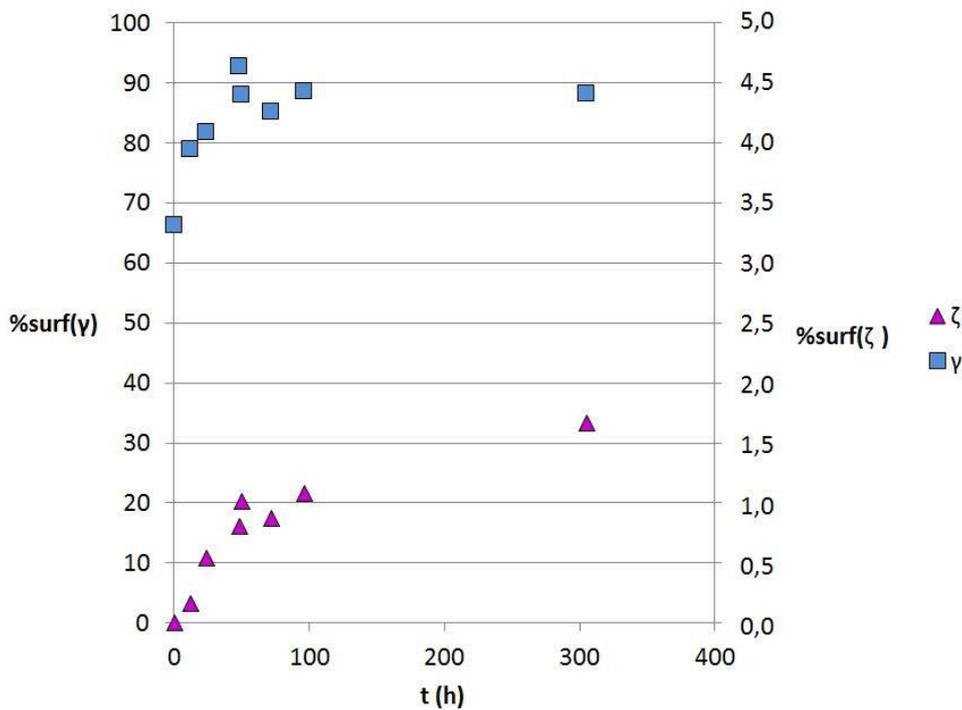


Figure V.15 : Évolutions comparées des fractions de phases  $\gamma$  et  $\zeta$  sur HRF 1000°C.

e. Influence de la température du traitement thermique de précipitation, et de la microstructure après homogénéisation.

Nous comparons à présent les évolutions des fractions de phase entre les différents traitements thermiques de précipitation, soit HRF 1000°C HRF 900°C et HTA 1000°C. Ceci permettra de conclure sur l'effet de la température du traitement thermique de précipitation et de la microstructure après homogénéisation.

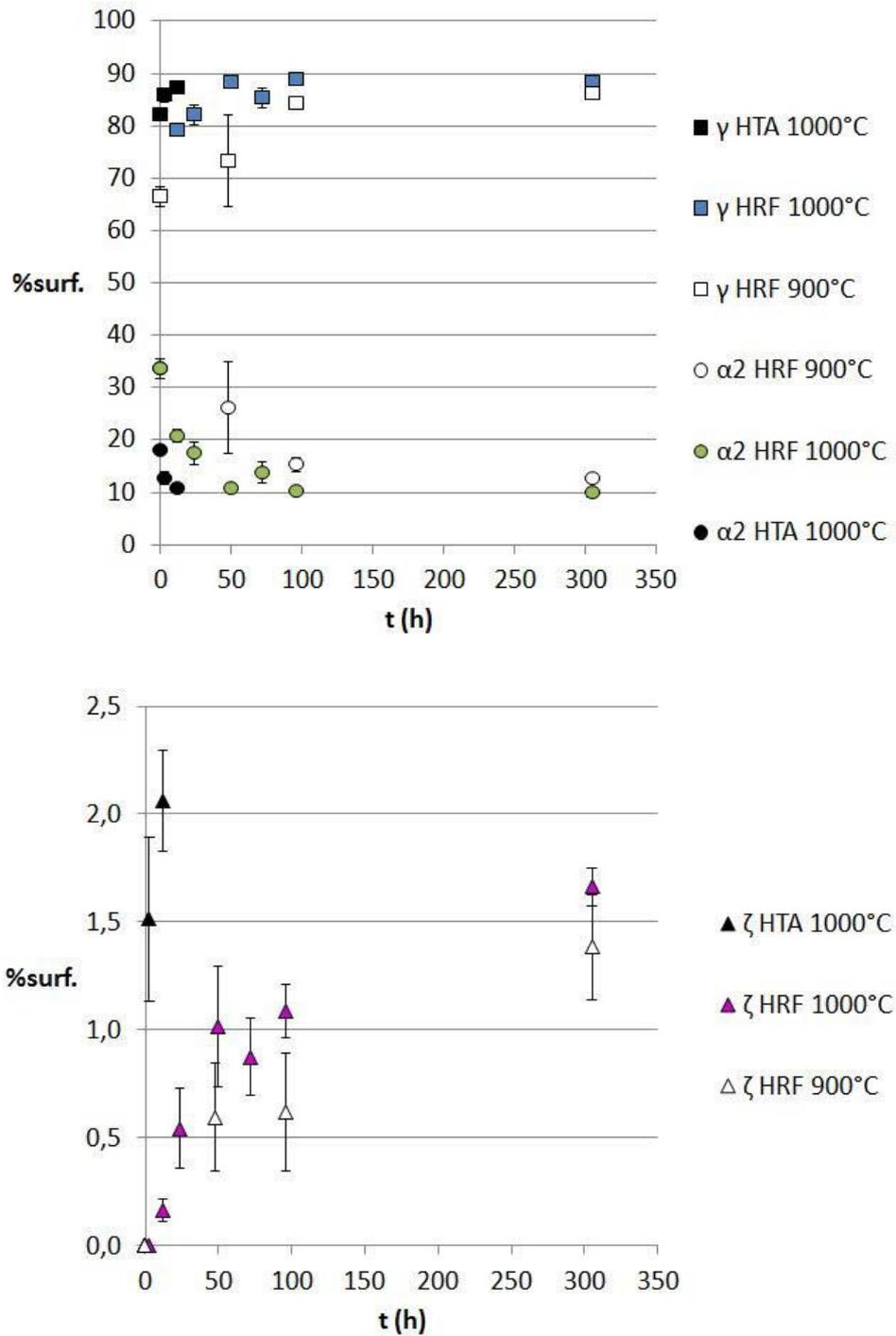


Figure V.16 : Fraction de phases  $\alpha_2$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$  durant les traitements thermiques HRF 1000°C, HRF 900°C et HTA 1000°C, analyse d'images MEB/BSE.

Sur la Figure V.16, on peut voir les évolutions de fractions de phases  $\alpha_2$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$ . On remarque que les différents paramètres, c'est à dire l'effet de la température et de la microstructure initiale, ont une forte influence sur les vitesses d'évolution aussi bien des phases de la microstructure lamellaire  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , que de la précipitation des siliciures  $\zeta$ .

La vitesse de la dissolution de la phase  $\alpha_2$  excédentaire est plus lente à 900°C qu'à 1000°C. Cela s'accompagne d'une précipitation des siliciures  $\zeta$  plus lente. Ceci est tout à fait en accord avec notre hypothèse sur le mécanisme de précipitation, en effet la dissolution de la phase  $\alpha_2$  est plus lente à 900°C en raison de coefficients de diffusion plus lents à cette température, principalement pour le titane et l'aluminium. Cette dissolution plus lente se répercute donc sur la précipitation de la phase  $\zeta$  si on considère que la précipitation a lieu suivant le mécanisme proposé précédemment.

La vitesse de dissolution de la phase  $\alpha_2$  est très rapide pour HTA 1000°C. Les fractions de phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$  d'équilibre sont atteintes en environ 12h. Encore une fois, cette dissolution plus rapide de la phase  $\alpha_2$  s'accompagne d'une précipitation plus rapide de la phase  $\zeta$ . Cette dissolution plus rapide de la phase  $\alpha_2$  semble due aux nombre plus importants d'interfaces  $\alpha_2/\gamma$  : à vitesse de propagation de l'interface égale, la diminution de la fraction de phase est plus rapide. Du même coup, nous avons une précipitation plus rapide, mais qui paraît même surestimée, en termes de fraction de phase  $\zeta$ . L'obtention de 2% de siliciures, dans un alliage contenant seulement 0,3% de silicium, paraît peu probable, et pourrait s'expliquer par des biais de mesures liés à la taille faible des précipités pour ces échantillons trempés air, qui ont de plus une structure lamellaire très fine.

### III. Taille des particules

L'analyse des images permet également de connaître les dimensions des particules. L'observation 2D de ces particules nous donne des informations sur la dimension des coupes de ces particules. Nous avons réalisé ces analyses d'image sur tous les clichés disponibles et pour tous les traitements thermiques effectués. Les particules apparaissent sous formes d'ellipsoïdes sur les micrographies, afin de faciliter les comparaisons entre les différents traitements thermiques nous avons choisi de comparer les rayons équivalents ( $R_{eq}$ ), c'est à dire le rayon pour lequel la particule aurait la même surface en étant circulaire :  $R_{eq} = \sqrt{S/\pi}$

Les résultats de ces analyses de particules sont présentés Figure V.17. Pour HRF 1000°C, on remarque la présence de deux classes de précipités, une classe de précipités de  $\approx 20$  nm et une classe de précipités de 20 nm à 300 nm. La classe de petits précipités  $< 20$  nm est présente pour tous les temps de traitement thermique avec des densités voisines de  $0,03 \mu\text{m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$ . La classe de gros précipités quant à elle évolue en taille, et on passe de pics de 40 nm pour 12 h à 110 nm pour 305 h. La densité de la classe des gros précipités reste approximativement voisine de  $0,005 \mu\text{m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$  avec cependant un pic à  $0,009 \mu\text{m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$  pour 50 h.

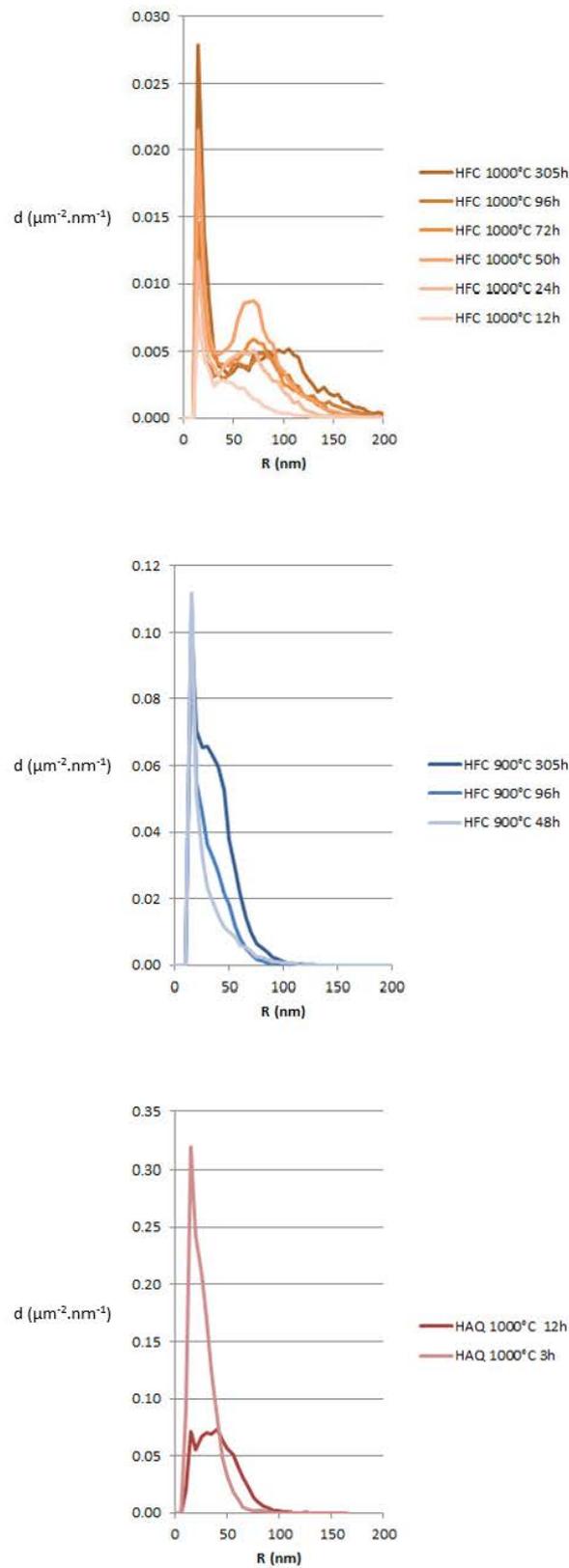


Figure V.17 Rayons équivalents des particules  $\zeta$ , analyse d'image, MEB/BSE.

Pour HRF 900°C, on remarque aussi la présence de deux classes de précipités avec une classe de petits précipités de 20 nm et une classe de gros précipités de > 20 nm. La classe de petits précipités est une fois de plus présente pour tous les temps de traitement thermique avec une densité voisine de  $0,11\mu\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$  soit environ 3 fois supérieure à celle de HRF 1000°C (en raison d'une plus petite taille moyenne de précipités). La classe de gros précipités a cette fois-ci des dimensions beaucoup plus proches de celle des petits précipités : il s'agit d'un simple épaulement de la distribution. Pour 305 h, on identifie néanmoins une taille caractéristique pour la classe de gros précipités de 35 nm, les valeurs pour cette classe allant jusqu'à 120 nm.

Pour HTA 1000°C, les choses sont différentes. Pour 3h, on a uniquement la présence de petits précipités avec un pic à 20 nm et des valeurs allant jusqu'à 70 nm. La densité de précipités monte jusqu'à des valeurs de  $0,3\mu\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ , soit trois fois supérieures à celles de HRF 900°C et dix fois supérieures à celles pour HRF 1000°C, en raison de la combinaison de petits précipités et d'une forte fraction surfacique. Après 12 h, la densité de précipités chute et on a une population de précipités de 45nm en moyenne avec une densité de  $0,05\mu\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ . La cinétique de précipitation étant plus rapide, le système a le temps d'atteindre un régime de coalescence de manière tout à fait nette.

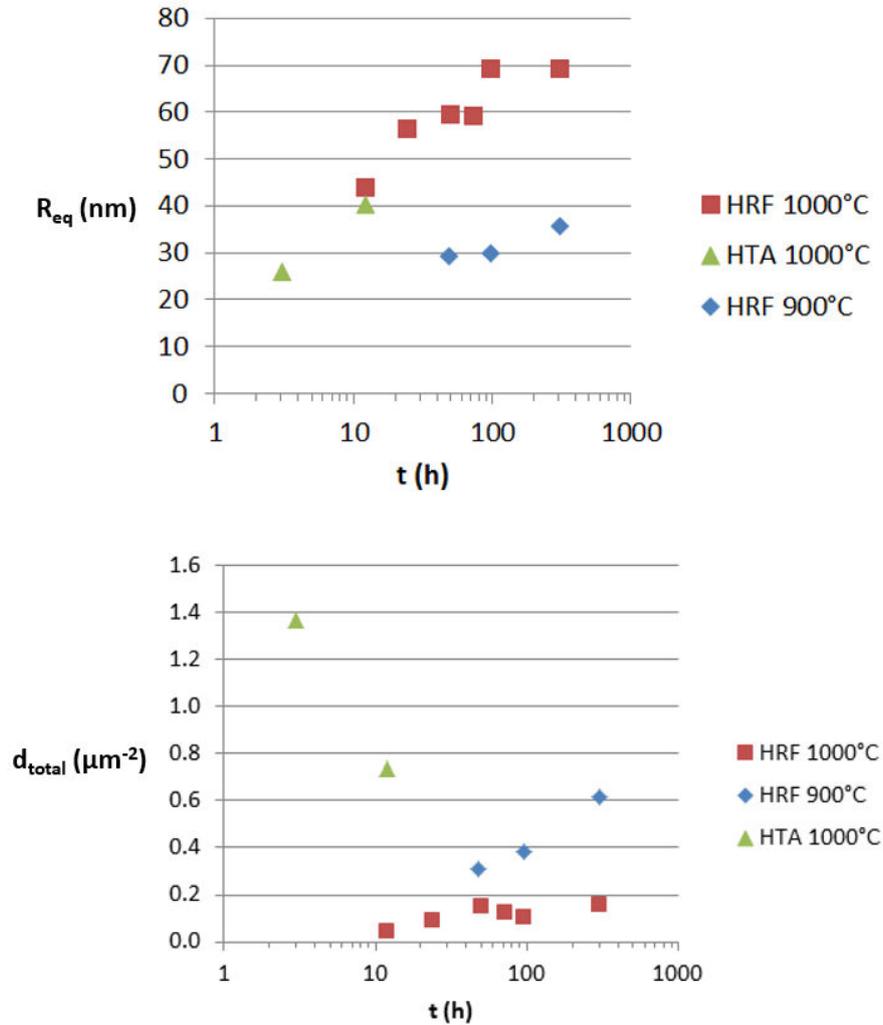


Figure V.18 : Résumé des Rayons équivalents moyens et des densités globales en fonction du temps de recuit.

La Figure V.18 montre l'évolution des rayons moyens et des densités moyennes de précipités pour les trois traitements thermiques. On constate bien que la densité a chuté pour le traitement HTA qui a bien atteint un régime de coalescence, au bout de 12h seulement de traitement thermique. A contrario, le traitement HRF 900°C continue à être en régime de germination-croissance après 300h à 900°C. Le traitement HRF 1000°C semble, au bout de 305h, être en stabilisation de sa densité de précipités, alors que cette densité semblait diminuer entre 50h et 100h de maintien à 1000°C.

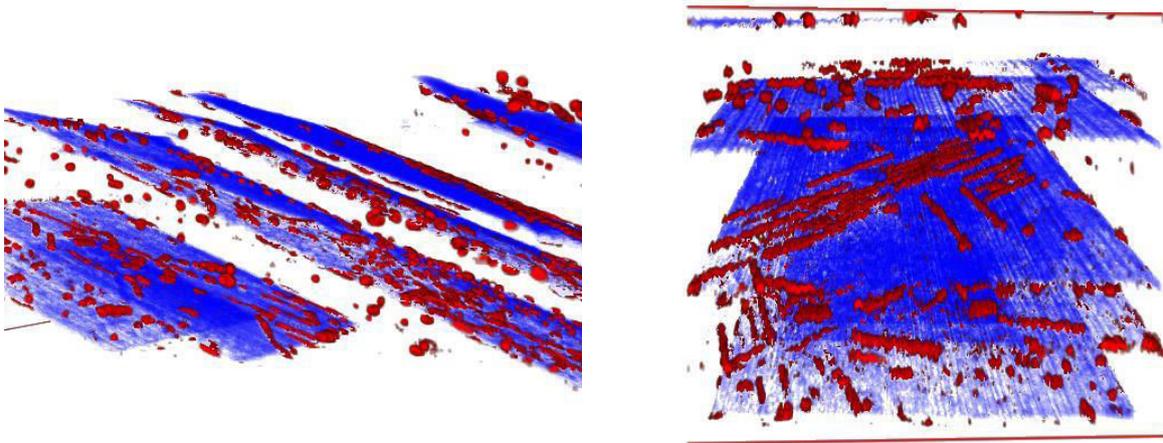


Figure V.19 : Reconstruction 3D d'images superposées acquises par MEB/BSE et érodées par FIB. État HRF 1000°C 96h de l'alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si.

La Figure V.19 présente une reconstruction 3D de la microstructure de l'état de précipitation de l'échantillon HRF 1000°C 96h de l'alliage Ti-47Al-2Zr-0,3Si. Sur ces images la phase  $\alpha_2$  est représenté en bleu, la phase  $\zeta$  en rouge et la phase  $\gamma$  est laissée transparente.

Sur cette reconstruction 3D, on peut voir que la forme des précipités est en réalité des aiguilles le long des interfaces  $\alpha_2/\gamma$  et des globules aux interfaces  $\gamma/\gamma$ . Le long des interfaces  $\alpha_2/\gamma$  les aiguilles sont orientées suivant trois directions ayant un angle de  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres. Ces angles suggèrent que les précipités de phase  $\zeta$  croissent suivant des directions particulières de sa structure cristalline, elle-même en relation d'orientation avec l'autre structure hexagonale  $\alpha_2$ . On sait que les formes des précipités peuvent être dictées par des directions élastiquement molles ou dures, où la symétrie des phases joue un rôle prédominant [Settefrati11]. Traiter le cas présent est difficile car la précipitation a lieu à une interface séparant deux phases cristallines de symétries différentes, ce qui peut être un problème intéressant d'un point de vue de physique fondamentale.

La fraction volumique de phase  $\zeta$  mesurée à partir de la reconstruction 3D de la Figure V.19 est de 1,3%vol., ce qui est en excellent accord avec les fractions de phases surfaciques estimées par analyse d'image, qui s'en trouvent validées. Au contraire, les tailles dans la direction longue de l'ellipsoïde ne peuvent absolument pas être approximées par celles observées dans une coupe 2D, c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas fait une analyse plus poussée de la forme des particules. Des reconstructions 3D systématiques seraient nécessaires à la bonne compréhension de l'évolution des formes et à la quantification de la croissance des aiguilles.

## IV. Effet des éléments d'addition

De la même façon que pour la composition Ti-47Al-2Zr-0,3Si, nous avons procédé aux mesures des fractions de phases et des dimensions des précipités lors de traitement sur état homogénéisé HRF pour les compositions Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si, Ti-46Al-1Mo-0,3Si et Ti-44Al-8Nb-0,3Si. Ces mesures ont été réalisées pour de temps de traitement à 1000°C de 48h et de 300h. Les courbes résultant de ces mesures sont présentées Figures V.20, V.21 et V.22.

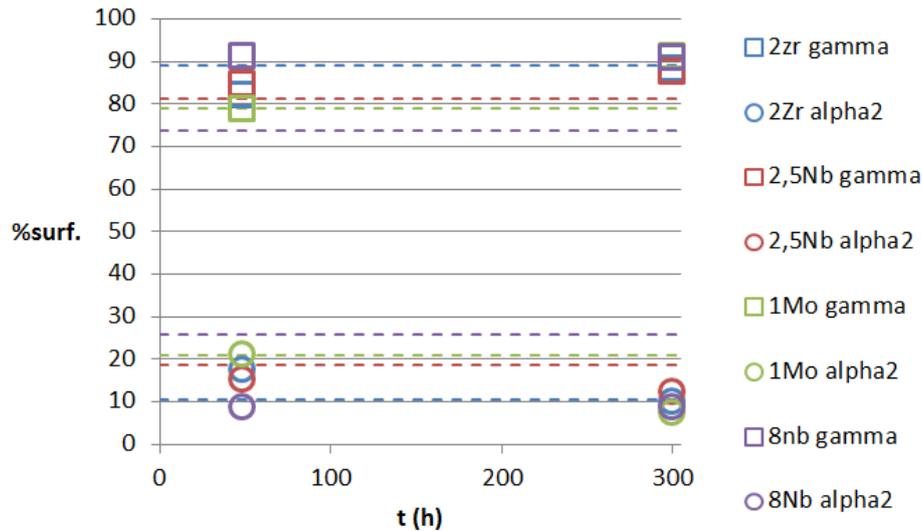


Figure V.20 : Évolution des fractions surfaciques des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  pour les différentes compositions étudiées lors du temps de maintien à 1000°C (HRF), et résultats calculés (lignes pointillées).

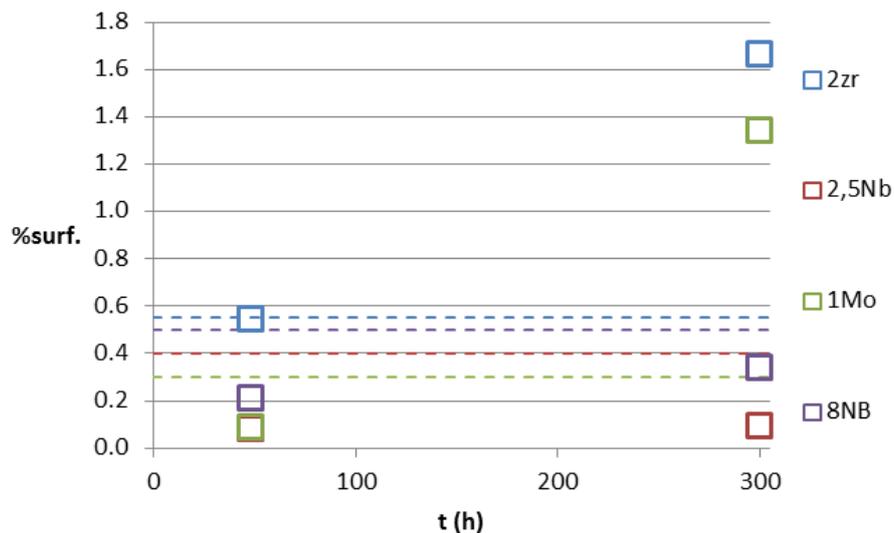


Figure V.21 : Évolution des fractions surfaciques de phase  $\zeta$  pour les différentes compositions étudiées lors du temps de maintien à 1000°C (HRF), et résultats calculés (lignes pointillées).

Les différences en termes de précipitation de phase  $\zeta$  sont extrêmement importantes, tant en termes de fraction surfacique que de tailles. La nuance à 1% de Mo montre la même tendance que la nuance de référence à 2% de Zr, mais l'ajout de niobium a des effets importants malgré des fractions de phase lamellaires similaires. En effet, la fraction de précipités obtenue est très faible, les tailles de précipités sont également plus faibles, bien que, dans la nuance riche en Nb (8Nb), une coalescence semble avoir eu lieu, peut-être du fait d'une fraction initiale de phase  $\gamma$  plus importante et donc un temps d'incubation beaucoup plus faible. Il y a sans doute un effet important du Nb sur la solubilité du Si dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , ou bien une composition de siliciures très différente. Ce dernier point semble pourtant écarté du fait des mesures présentées au Chapitre III sur ces compositions de la phase  $\zeta$  (cf Tableau III.3).

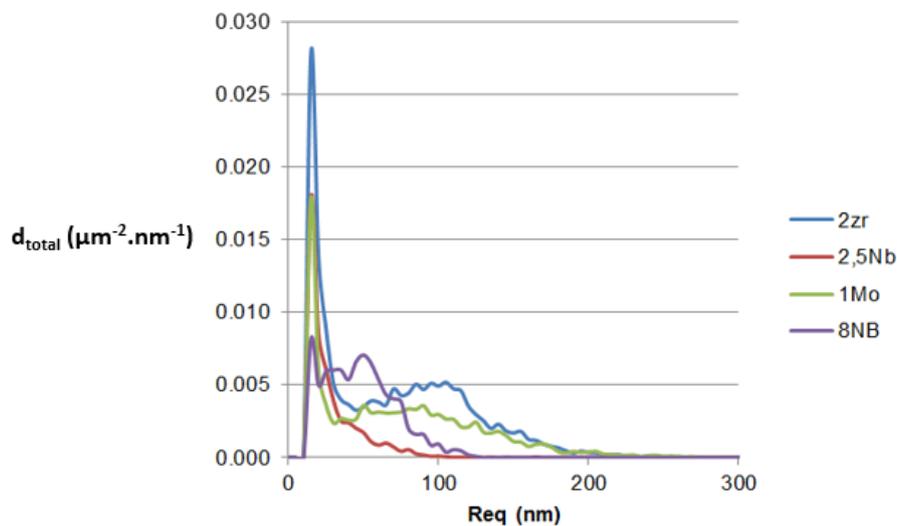


Figure V.22 : Évolution des distributions de rayons équivalents des précipités  $\zeta$  pour les différentes compositions étudiées lors du temps de maintien à 1000°C (HRF).

## V. Remarques sur la répartition du silicium

Avant de commencer l'établissement d'un modèle de précipitation, il convient de confirmer notre hypothèse sur le mécanisme de précipitation. Nous allons donc dans cette partie tenter de corréler nos mesures expérimentales afin de confirmer le mécanisme de précipitation proposé précédemment. Nous nous concentrerons ici sur les points expérimentaux de HRF 1000°C pour lesquels nous avons une évolution précise pour les fractions de phases  $\alpha_2$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$ . On suppose que l'équilibre est atteint au bout de 300h à 1000°C. On peut donc raisonnablement approximer la concentration en Si dans les phases de la structure lamellaire par les solubilités données par le triplet de diffusion présenté au Chapitre III. Alors, ayant toutes les fractions des différentes phases, on peut retrouver, par conservation de l'élément Si, la

concentration en Si de la phase  $\zeta$  (notée Calc). Nous avons ainsi une valeur expérimentale (sans passer par des mesures directes qui posent problème à cause de la taille des précipités) des concentrations d'équilibre des précipités de phase  $\zeta$  pour les différentes nuances, et que l'on peut comparer aux mesures EDS effectuées en MET et aux calculs ThermoCalc (cf Tableau V.3). On constate d'après ces mesures que les concentrations en Si peuvent devenir beaucoup plus faibles ou plus fortes qu'attendu, voire même totalement incohérentes. Ces différences peuvent provenir, dans les faits, d'un changement dans les solubilités des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  avec la composition de l'alliage. Cela peut aussi venir du fait que, dans certains alliages comme au Nb, nous sommes toujours loin de l'équilibre thermodynamique après 300h. Nous allons tenter, dans le Chapitre suivant, de comprendre de manière plus détaillée, l'équilibre thermodynamique et la cinétique des transformations de phase, sur l'exemple de la nuance au zirconium.

Tableau V.3 : Résumé des concentrations en Si des précipités  $\zeta$  ( $X=Zr, Nb, Mo$ ).

Nuance	TC	EDS	Calc
Ti-47Al-2Zr-0,3Si	36	27	<b>12</b>
Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si	31	40	<b>221 (!)</b>
Ti-46Al-1Mo-0,3Si	29	40	<b>16</b>
Ti-44Al-8Nb-0,3Si	33	45	<b>60</b>

## VI. Résumé du chapitre

Nous avons étudié expérimentalement les transformations de phase à l'état solide sur des états homogénéisés. Le principal résultat est que la précipitation de la phase  $\zeta$  est liée à la transformation de la structure lamellaire, que ce soit en intergranulaire (croissance discontinue) ou en intragranulaire (amincissement des lamelles  $\alpha_2$  au profit des lamelles  $\gamma$ ). C'est la différence de solubilité en Si entre ces deux phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  qui en est la raison essentielle.

Nous avons étudié la cinétique de précipitation de la phase  $\zeta$  dans plusieurs conditions de température et de microstructure initiale. Nous avons également comparé cette même précipitation dans les différentes nuances de notre étude.

## Chapitre VI. Modèle de précipitation

Nous souhaitons dans ce chapitre faire part d'un modèle simple que nous avons élaboré afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux observés au chapitre précédent. Nous ne serons pas capables de reproduire l'ensemble des caractéristiques de la précipitation de siliciures observée, notamment du fait de la complexité de ce problème à trois phases. Néanmoins, nous verrons que des considérations théoriques simples permettent de procéder à un certain nombre de prédictions intéressantes.

### I. Simplification du problème

Le problème étudié ici est complexe : il y a précipitation d'aiguilles de phase  $\zeta$ , hexagonale ordonnée, à l'interface entre la phase  $\alpha_2$  hexagonale ordonnée et de la phase gamma, quadratique ordonnée. Cette interface  $\alpha_2/\gamma$  est mobile car les fractions de phase respectives sont hors équilibre. Puisqu'il y a trois phases distinctes, et qu'aucune ne peut être supprimée, aucun modèle pseudo-binaire ne peut être d'une quelconque utilité. De fait, des différences importantes de composition sont à noter entre la phase précipitante et les deux phases de la matrice, que ce soit en silicium, mais également en aluminium, et la cinétique de précipitation se devrait d'appréhender la dynamique de ces deux éléments dans chacune de ces trois phases. Pour finir, l'élasticité devrait avoir une influence importante dans la cinétique de croissance des aiguilles de siliciures, et nous pensons pour toutes ces raisons qu'un modèle de précipitation exhaustif dépasserait largement le cadre de cette thèse.

Nous ne retiendrons donc du chapitre précédent qu'un nombre restreint d'observations que nous allons tâcher de modéliser :

- après homogénéisation et refroidissement, en l'absence de paliers isothermes, il n'y a pas de précipitation de phase  $\zeta$ , l'échantillon est 100 % lamellaire,
- lors d'un palier isotherme, la phase  $\zeta$  apparaît, avec un temps d'incubation de plusieurs heures, aux interfaces  $\alpha_2/\gamma$ ,
- la fraction surfacique des précipités augmente avec le temps de manière similaire à l'augmentation de la fraction de phase  $\gamma$ , liée à l'amincissement des lamelles  $\alpha_2$ .

Les hypothèses les plus importantes, volontairement simplificatrices, sont les suivantes :

- chaque phase est homogène (il n'y a aucun gradient de concentration),
- seules les transformations de phase intragranulaires sont modélisées (la taille millimétrique de nos grains rendant *a priori* négligeable toute transformation de phase intergranulaire),

- l'amincissement des lamelles  $\alpha_2$  est piloté uniquement par les concentrations en aluminium dans les phases lamellaires, et se déroule indépendamment de toute précipitation de siliciures. En revanche, nous verrons que la précipitation des siliciures est très dépendante de l'évolution de la structure lamellaire.
- la précipitation des siliciures est rapide devant les autres échelles de temps. Ainsi, nous considérerons que les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  ne présentent aucune sursaturation en silicium.
- la précipitation a lieu dans la phase  $\alpha_2$ , même si cette précipitation a en réalité lieu à l'interface.

Malgré toutes ces simplifications, une singularité de cette précipitation demeure : la solubilité en silicium des deux phases lamellaires étant a priori très différentes, nous avons - même lors d'un palier isotherme - un changement de solubilité au cours du temps, par changement des fractions de phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . Ce changement de solubilité, intrinsèque à l'amincissement des lamelles  $\alpha_2$ , doit être calculé en premier lieu afin de pouvoir comprendre notre cinétique de précipitation.

## II. Dissolution de la phase $\alpha_2$ dans un grain lamellaire

On considère ici la dissolution de la phase  $\alpha_2$  excédentaire ayant lieu aux interfaces des lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$  lors d'un traitement thermique. Pour rappel, après un traitement thermique d'homogénéisation cette phase est excédentaire par rapport à sa fraction d'équilibre, et présente une sursaturation en aluminium.

Nous considérons ici le cas simple d'une interface  $\alpha_2/\gamma$  qui se déplace vers sa position d'équilibre afin de rétablir les fractions de phases et les compositions des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  vers leurs valeurs d'équilibre à la température de traitement thermique T. Étant donné que les transformations aux interfaces des lamelles  $\alpha_2/\gamma$  ont lieu par déplacement de marches (cf Denquin et al [Denquin96]), nous avons choisi d'utiliser un modèle où la cinétique est dictée par la mobilité de l'interface, tel que défini par Hillert [Hillert74].

Un grain lamellaire biphasé  $\alpha_2/\gamma$  peut être schématisé comme présenté Figure VI.1. On considère, pour simplification, que toutes les lamelles  $\alpha_2$  ont la même largeur, de même pour les lamelles  $\gamma$ . On considère également que les lamelles dans les grains lamellaires sont régulièrement alternées avec un motif  $\alpha_2/\gamma/\alpha_2/\gamma\dots$ . Une microstructure est donc définie par une largeur de lamelles  $\lambda$  et une fraction de phase  $\alpha_2$  (la fraction de phase  $\gamma$  étant dépendant de la fraction de phase  $\alpha_2$ ). Dans cette microstructure, on considère que l'on a dissolution de la phase  $\alpha_2$  à chaque interface  $\alpha_2/\gamma$ , ce qui entraîne le déplacement de cette interface avec une vitesse  $V_{int}$ .

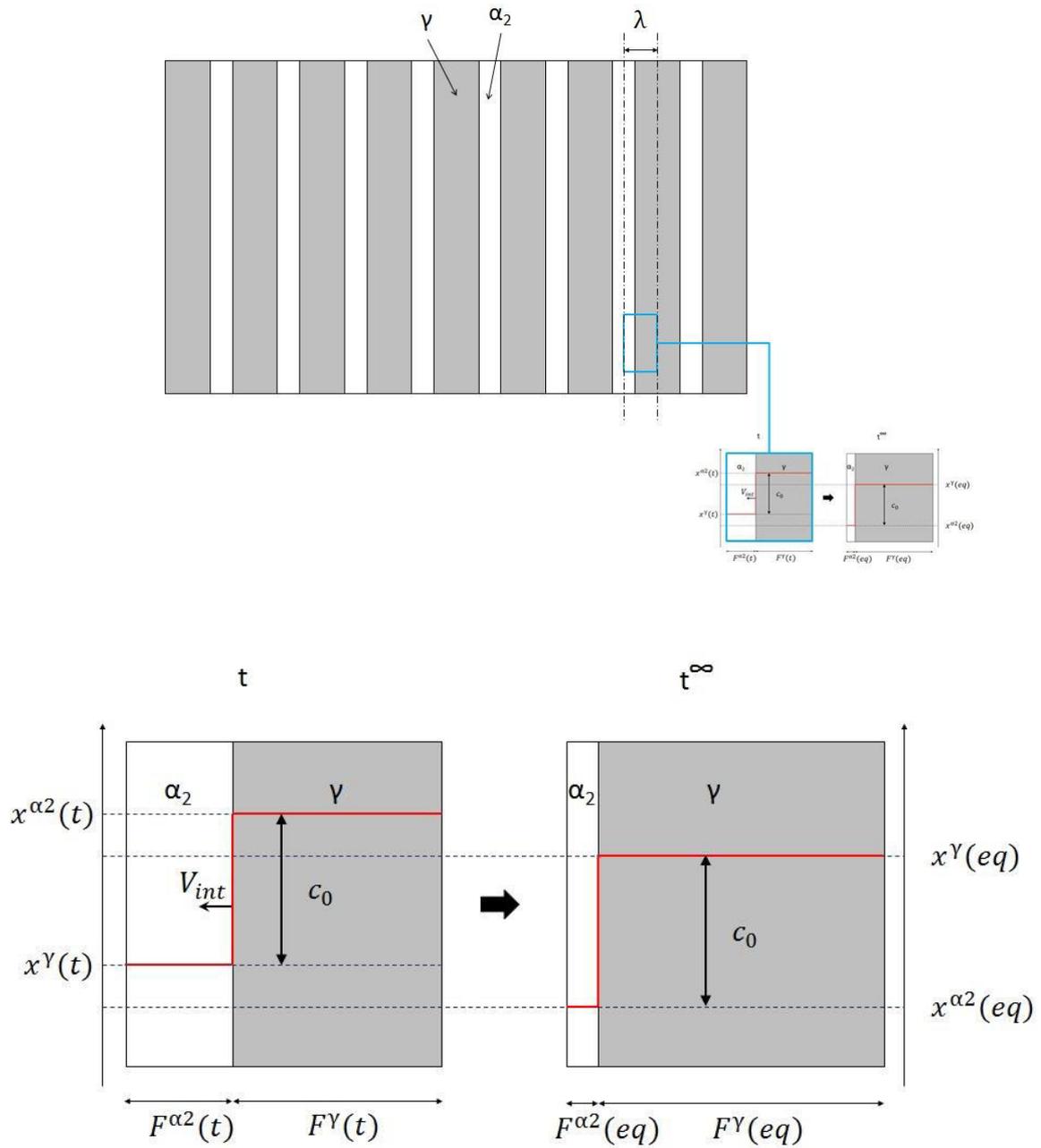


Figure VI.1 : Schéma de la microstructure considérée et du modèle de dissolution des lamelles  $\alpha_2$ .

On définit la force motrice de dissolution de la phase  $\alpha_2$  excédentaire en fonction d'une constante  $\chi$  et de sa sursaturation en aluminium par l'équation (1).

$$\Delta G = \chi (x_{Al}^{\alpha_2}(t) - x_{Al}^{\alpha_2}(eq)) \quad (1)$$

Donc, tant que cette force motrice existe, c'est-à-dire tant que la composition en aluminium de la phase  $\alpha_2$  est différente de celle d'équilibre, on a dissolution de la phase  $\alpha_2$  et donc déplacement de l'interface  $\alpha_2/\gamma$  avec une vitesse définie par l'équation (2).

$$V_{int} = -\lambda \frac{\partial f^{\alpha_2}}{\partial t} = -M \Delta G \quad (2)$$

Dans l'équation (2),  $M$  représente la mobilité de l'interface ( $\text{m.s}^{-1}.\text{J}^{-1}$ ). Cette mobilité est définie comme un phénomène thermiquement activé et dépend de la diffusivité interfaciale [Hillert74].

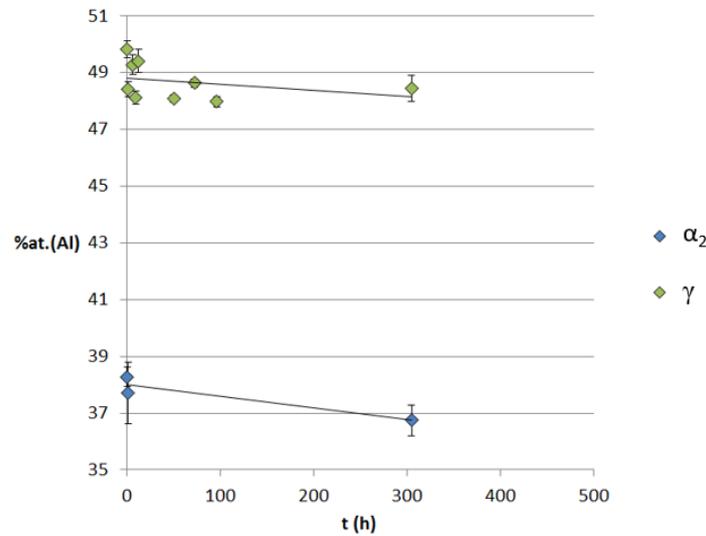


Figure VI.2 : Évolution des concentrations en aluminium mesurées par EDS dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  au cours des traitements de recuits HRF 1000°C, MEB/EDS.

Les observations expérimentales présentées Figure VI.2 montrent que les deux phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  sont sursaturées en aluminium. De plus, cette sursaturation est identique dans les deux phases et on observe leurs retours aux valeurs d'équilibre au cours du recuit. On peut estimer, étant donné l'allure des évolutions en aluminium dans ces deux phases que l'on a :

$$x_{Al}^{\gamma}(t) = x_{Al}^{\alpha_2}(t) + c_0 \quad (3)$$

En considérant la conservation de l'aluminium, on peut décrire sa répartition dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  en fonction de leurs fractions volumiques respectives, en connaissant la composition nominale de l'alliage en aluminium. On a donc l'équation (4) :

$$f^{\gamma} x_{Al}^{\gamma} + f^{\alpha_2} x_{Al}^{\alpha_2} = X_{Al}^0 \quad (4)$$

Avec (3) et (4) on obtient l'évolution de la composition de la phase  $\alpha_2$  en fonction de sa fraction volumique, équation (5):

$$x_{Al}^{\alpha_2}(t) = X_{Al}^0 + c_0 (f^{\alpha_2}(t) - 1) \quad (5)$$

Avec (1) et (2), on pose l'équation de la vitesse d'évolution de la fraction de phase  $\gamma$  en fonction de sa sursaturation en aluminium:

$$\frac{\partial f^{\alpha_2}}{\partial t} = -\frac{M\chi}{\lambda} (x_{Al}^{\alpha_2}(t) - x_A^{\alpha_2}(eq)) \quad (6)$$

En définissant une constante de temps  $\tau$  on obtient l'équation différentielle (7) définissant l'évolution de la fraction de phase  $\alpha_2$  grâce aux équations (5) et (6)

$$\frac{\partial f^{\alpha_2}}{\partial t} + \frac{f^{\alpha_2}(t) - f^{\alpha_2}(eq)}{\tau} = 0 \quad (7)$$

avec  $\tau$  une constante de temps dépendant de la densité de lamelles, de la mobilité d'interface, de la constante  $\chi$  et de  $c_0$  définie par :

$$\tau = \frac{\lambda}{M\chi c_0} \quad (8)$$

et  $f^{\alpha_2}(eq)$  la fraction d'équilibre donnée par la règle des bras de leviers sur la concentration en aluminium.

Par résolution, on obtient l'évolution temporelle (9) de la fraction de la phase  $\alpha_2$ . En fixant la fraction initiale  $f^{\alpha_2}(t_0)$ , et la largeur de lamelles  $\lambda$ , on a une description complète de l'évolution des fractions de phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  en fonction du temps pour un traitement thermique.

$$f^{\alpha_2}(t) = [f^{\alpha_2}(t_0) - f^{\alpha_2}(eq)]e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} + f^{\alpha_2}(eq) \quad (9)$$

À partir de la description de l'évolution des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , il est possible de faire un bilan en silicium et de calculer sa répartition dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . De même que pour la répartition de

l'aluminium précédemment (équation 4), on procède à un bilan de matière en silicium en considérant un système biphasé  $\alpha_2 + \gamma$ :

$$f^\gamma x_{Si}^\gamma + f^{\alpha_2} x_{Si}^{\alpha_2} = X_{Si}^0 \quad (10)$$

Avec l'équation (10), étant donné que l'on considère un système biphasé  $\alpha_2 \gamma$ , on peut décrire l'évolution de la concentration en silicium de la phase  $\alpha_2$  avec l'évolution des fractions de phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , en fixant la composition de la phase  $\gamma$ . En effet, nous avons vu dans le Chapitre III que la solubilité en silicium dans la phase  $\gamma$  est très faible, on considère donc que la concentration en silicium dans cette phase est constante. On a finalement l'équation décrivant la composition de la phase  $\alpha_2$  :

$$x_{Si}^{\alpha_2}(t) = \frac{X_{Si}^0 - x_{Si}^\gamma(t)}{f^{\alpha_2}(t)} + x_{Si}^\gamma \quad (11)$$

C'est à partir de cette évolution que l'on va à présent s'intéresser à la précipitation des siliciures, en relation avec la solubilité en silicium de la phase  $\alpha_2$ .

### III. Précipitation des siliciures $\zeta$

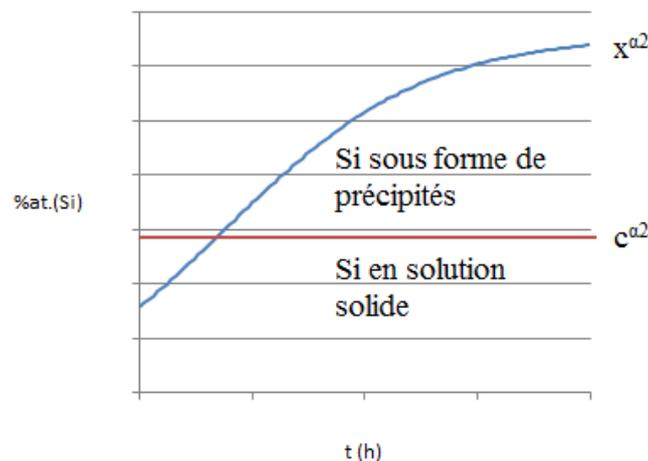


Figure VI.3 : Description de la répartition du silicium dans la phase  $\alpha_2$ , comparaison avec la solubilité en silicium dans cette phase.

À partir de la description des évolutions de fractions de phases de la microstructure lamellaire, ainsi que de leurs compositions, nous allons procéder au calcul de la fraction de phase  $\zeta$ . En effet, les valeurs de concentrations en silicium dans la phase  $\alpha_2$  calculée par l'équation (11) peuvent finir par dépasser la solubilité en silicium dans cette phase notée  $c^{\alpha_2}$ . En considérant que le silicium excédentaire dans cette phase forme instantanément les précipités de phase  $\zeta$  (Figure VI.3), ce qui revient à dire qu'il

n'y a aucune sursaturation (elle revient vers zéro instantanément) dans la phase  $\alpha_2$ , du fait de la lenteur de l'évolution de la structure lamellaire. Tout le silicium excédentaire se retrouve, à chaque instant, dans les précipités. On a donc finalement l'équation finale de la cinétique de précipitation de la phase  $\zeta$  de composition  $x^\zeta$  avec l'équation (12) :

$$f^\zeta(t) = \frac{x_{Si}^{\alpha_2}(t) - c_{Si}^{\alpha_2}}{x^\zeta} \cdot f^{\alpha_2}(t) \quad (12)$$

## IV. Comparaison modèle-résultats expérimentaux

### IV.1. Modélisation à l'aide de solubilités apparentes

La description de l'évolution de la structure lamellaire nécessite cependant de déterminer les constantes  $\chi$ ,  $c_0$ , les largeurs de lamelles  $\lambda$ , et la mobilité de l'interface  $M$ . La constante  $\chi$  a été déterminée par ThermoCalc à une valeur de  $33\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les largeurs de lamelles ont été déterminées expérimentalement (Tableau V.1). Par un ajustement par moindres carrés, nous avons déterminé la constante de temps  $\tau$ , qui permet donc de déduire  $M$ , qui est de  $2,1\cdot 10^{-15} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{J}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ .

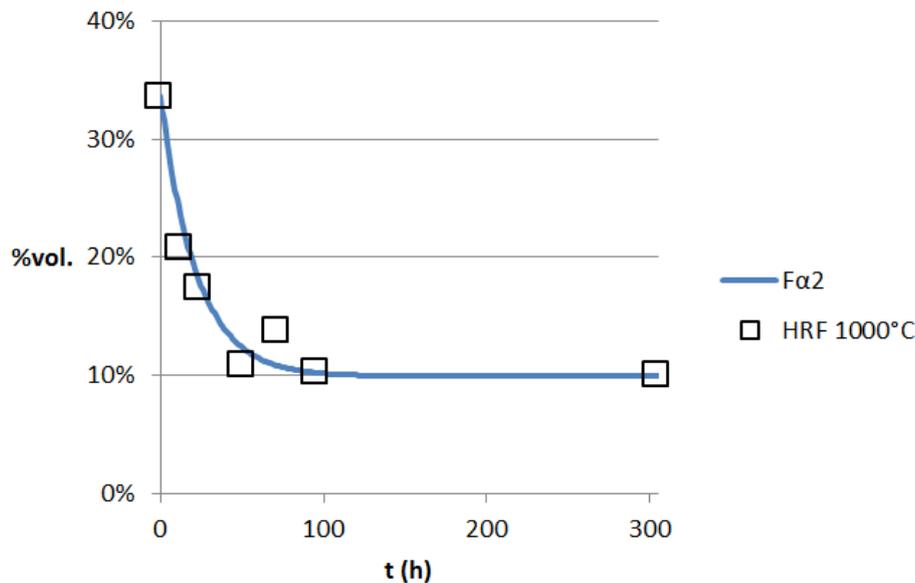


Figure VI.4 : Description de l'évolution de la fraction de phase  $\alpha_2$  par l'équation 9. Comparaisons aux résultats expérimentaux.

La Figure VI.4 présente le résultat du calcul de l'évolution de la fraction de phase  $\alpha_2$  par l'équation 9 pour un traitement thermique correspondant à la série HRF  $1000^\circ\text{C}$ . Les valeurs utilisées pour ce calcul sont détaillées dans le Tableau VI.1. On remarque une bonne corrélation entre ce calcul et les valeurs expérimentales des fractions pour ce traitement thermique.

À partir de cette description de l'évolution de la fraction de phase  $\alpha_2$ , nous avons procédé à l'évaluation des solubilités apparentes dans les phases de la structure lamellaire, en fixant la valeur de la concentration en silicium dans la phase  $\zeta$  à 14,5%at. Le détail de la détermination de cette valeur sera présenté ultérieurement (Figure VI.10). La Figure VI.5 présente le résultat du calcul de la fraction de phase  $\zeta$ , en utilisant l'équation (13), et sa comparaison avec les résultats expérimentaux de la série HRF 1000°C. La Figure VI.6 présente le résultat de l'ajustement par moindres carrés qui a permis de déterminer les solubilités apparentes dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  présentée dans le Tableau VI.1

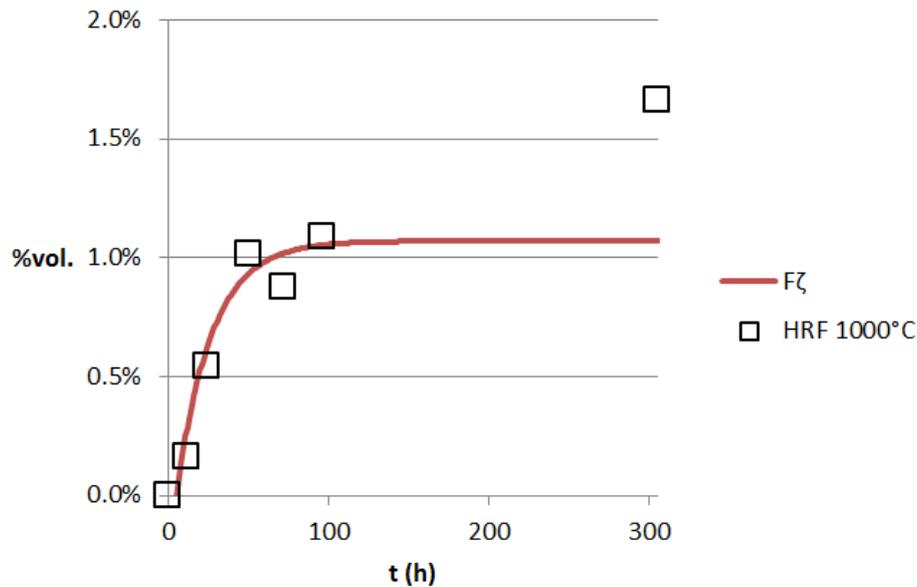


Figure VI.5 : Description de l'évolution de la fraction de phase  $\zeta$  par l'équation 9. Comparaisons aux résultats expérimentaux.

On remarque une bonne corrélation entre les résultats calculés et expérimentaux jusqu'à 100h. Pour des temps plus longs, les valeurs expérimentales de fraction de phase  $\zeta$  sont nettement supérieures à celles calculées.

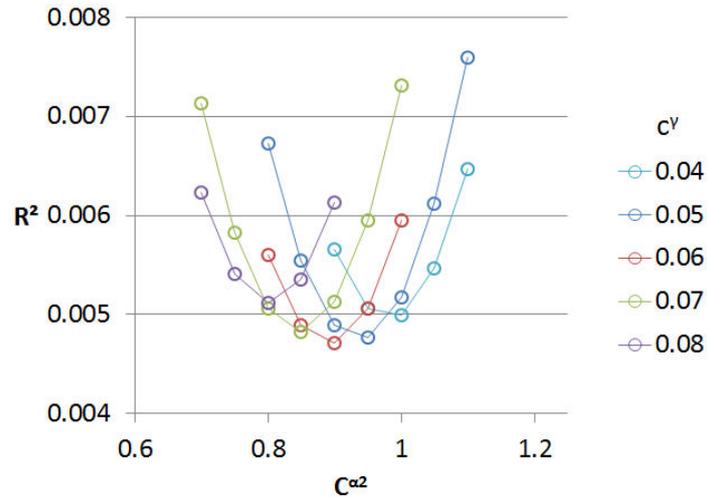


Figure VI.6 : Estimation des solubilités apparentes des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  par moindres carrés.

De la même façon, nous avons procédé au calcul de l'évolution des fractions de la structure lamellaire et de  $\zeta$  pour les séries de traitements thermiques HRF 900°C et HTA 1000°C avec les valeurs présentées dans le Tableau VI.1. Les différences dans le calcul tiennent, dans le premier cas, à un changement dans la mobilité  $M$  (que l'on ajuste), puisqu'elle est thermiquement activée ; dans le deuxième cas, nous changeons simplement le paramètre  $\lambda$ , calibré par les observations expérimentales.

La Figure VI.7 montre les résultats du calcul de l'évolution de la fraction de phase  $\alpha_2$  comparé aux évolutions mesurés expérimentalement pour les séries de traitements thermiques HRF 1000°C, HRF 900°C et HTA 1000°C.

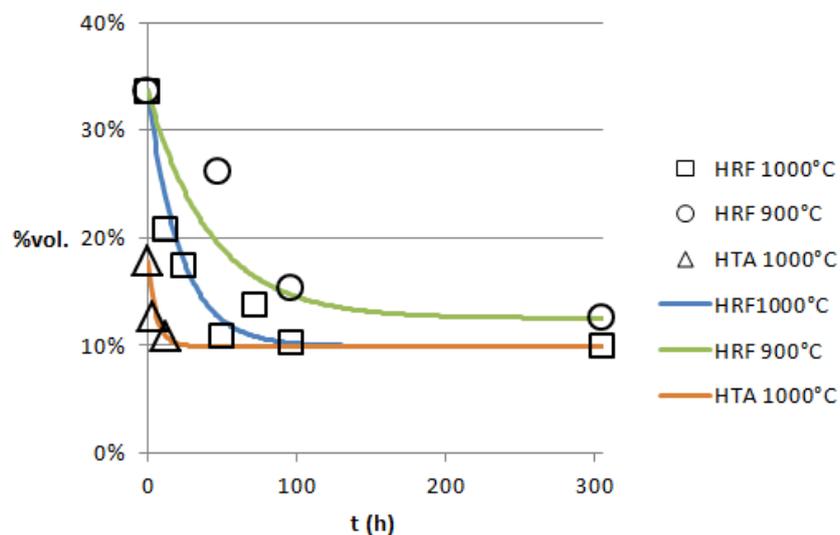


Figure VI.7 : Description de l'évolution de la fraction de phase  $\alpha_2$  par l'équation 9. Comparaisons aux résultats expérimentaux.

On remarque que l'on a une très bonne description de la dissolution de la phase  $\alpha_2$  au cours des différents traitements thermiques. Nous validons ainsi la partie 1 de notre modèle consacrée à l'évolution de la structure lamellaire, à un ajustement près de la mobilité.

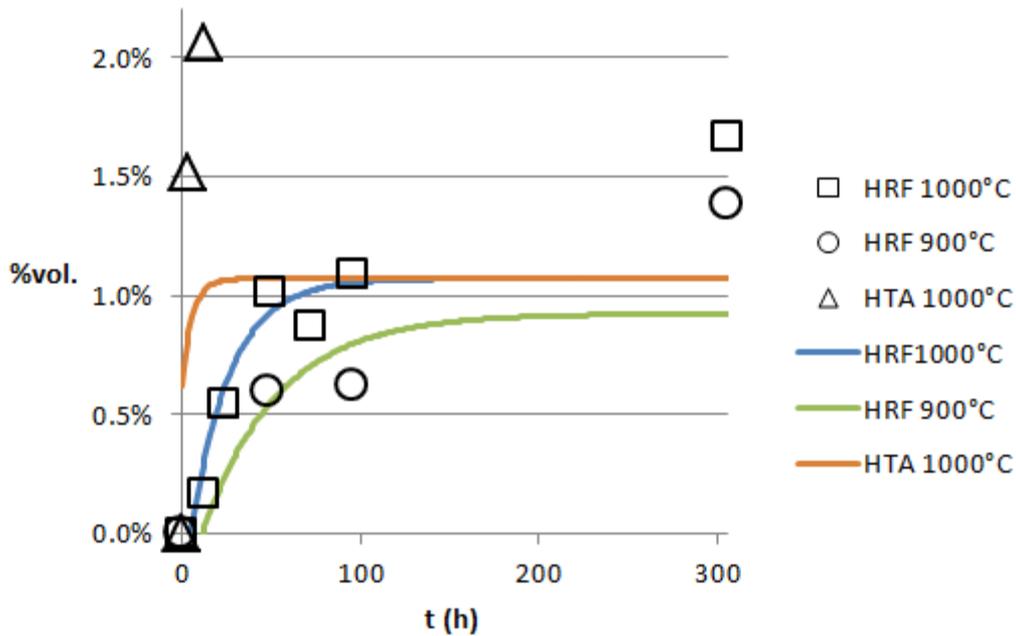


Figure VI.8 : Description de l'évolution de la fraction de phase  $\zeta$  par l'équation 9. Comparaisons aux résultats expérimentaux.

La Figure VI.8 montre les résultats du calcul de la fraction de phase  $\zeta$ , comparé aux évolutions mesurés expérimentalement pour les séries de traitements thermiques HRF 1000°C, HRF 900°C et HTA 1000°C. On remarque que, pour HRF, les résultats des calculs sont en très bonne concordance avec les résultats expérimentaux, mis à part pour les temps très longs (300h) où l'on observe que les fractions expérimentales sont bien supérieures à celles calculées. Pour HTA, comme expliqué dans le chapitre V, les fractions expérimentales mesurées sont surestimées. Néanmoins, les tendances sont bien décrites, avec une cinétique beaucoup plus rapide pour la série HTA que pour les séries HRF.

Les valeurs utilisées pour les calculs de cette partie « solubilités apparentes » sont détaillées dans le Tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Résumé des valeurs utilisées lors des calculs dans le cas des solubilités apparentes.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$C_0$	0,117%at.(Al)	$F^{\alpha_2}(t_0)$ HTA	17,8%vol.
$C^{\alpha_2}$	0,9%at.(Si)	$F^{\alpha_2}(t_{eq})$ 1000°C	9,9%at.
$C^\gamma$	0,06%at.(Si)	$F^{\alpha_2}(t_{eq})$ 900°C	12,5%at.
$x^\zeta$	14,5%at.(Si)	$\lambda^{HRF}$	655 nm
$\tau^{HRF1000^\circ C}$	22,1 h	$\lambda^{HTA}$	170 nm
$\tau^{HRF900^\circ C}$	42,4 h	$\chi$	33kJ.mol <sup>-1</sup>
$\tau^{HTA1000^\circ C}$	5,72 h	$M^{900^\circ C}$	1,1.10 <sup>-15</sup> m.s <sup>-1</sup> .J <sup>-1</sup>
$F^{\alpha_2}(t_0)$ HRF	33,6%vol.	$M^{1000^\circ C}$	2,1.10 <sup>-15</sup> m.s <sup>-1</sup> .J <sup>-1</sup>

#### IV.2. Mesure des solubilités réelles

Nous avons vu dans la partie précédente que, bien que notre modèle décrive bien la cinétique de précipitation de la phase  $\zeta$  en utilisant des solubilités apparentes déduites de certains résultats expérimentaux, les calculs aux temps longs donnent des résultats incohérents avec ceux mesurés. Dans notre approximation, la concentration en Si dans la phase  $\alpha_2$  reste constante et égale à 0,9%, ce qui nous paraît élevé par rapport à la solubilité de cette phase dans notre triplet de diffusion (cf Chapitre III), mesurée à 0,25%at.(Si). Cette valeur de 0,9% est également incompatible avec des taux élevés de siliciures. Nous avons donc procédé à un contrôle direct, bien que délicat, de la mesure des concentrations en silicium dans les lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$  pour différents temps de maintien du traitement HRF. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure VI.9. Les mesures sont difficiles à effectuer car les lamelles peuvent être fines par rapport à la taille de sonde liée à la poire d'interaction électron/matière de la spectrométrie EDS. C'est la raison pour laquelle nous ne disposons pas d'autant de points que souhaité pour la phase  $\alpha_2$  qui s'amincit au cours du temps. Pour les temps longs (96h et 300h), nous avons effectué nos mesures de concentration à proximité des joints de grain, à un endroit où les lamelles sont plus épaisses. Cela peut certes biaiser la cinétique étudiée, à cause de la croissance discontinue. Néanmoins, nos résultats semblent pertinents (cf Figure VI.10).

Ces mesures montrent une évolution en deux parties distinctes, séparées par l'instant où la précipitation de la phase  $\zeta$  démarre.

Avant précipitation, on a une concentration en silicium constante dans la phase  $\gamma$  et qui augmente dans la phase  $\alpha_2$ . Jusque-là ces évolutions sont tout à fait compatibles avec notre modèle (équation 11). Juste avant que la précipitation démarre (6h de palier à 1000°C), nous avons mesuré un pic de concentration en silicium de :  $\sim 0,25\%at.(Si)$  pour la phase  $\gamma$  et  $0,5\%at.(Si)$  dans la phase  $\alpha_2$ .

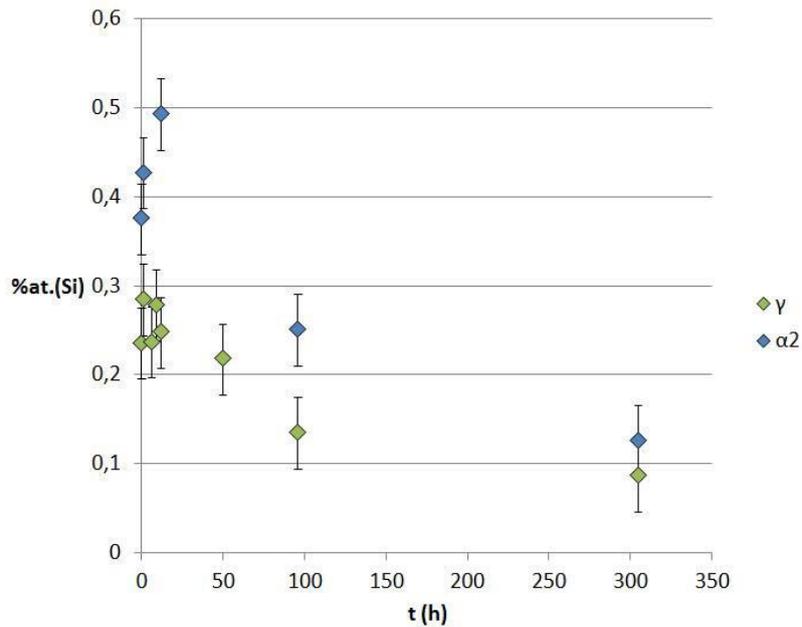


Figure VI.9 : Mesure des concentrations en silicium dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  en fonction du temps de maintien à 1000°C au cours du traitement HRF. MEB/WDS.

Après le début de la précipitation, les concentrations en silicium dans ces deux phases chutent de manière très significative. Cela indique que ces phases, après traitement d'homogénéisation HRF, sans maintien isotherme, sont déjà sursaturées en silicium. Cependant, cette sursaturation n'entraîne pas la précipitation de la phase  $\zeta$  immédiatement. Il semble que la sursaturation nécessaire à la germination des précipités se situe à une concentration en silicium dans la phase  $\alpha_2$  d'au moins  $0,5\%at.(Si)$ .

Les concentrations décroissent lentement, avec un temps caractéristique surprenant, dont l'origine physique ne nous est pas évidente. Nous n'avons pas réussi à exprimer la vitesse de croissance des précipités en fonction d'un coefficient de diffusion qui serait cohérent à la fois avec l'évolution des fractions de phase et avec la longueur des aiguilles observées par FIB. L'allure est celle d'une décroissance exponentielle d'environ 80h.

La concentration en silicium mesurée dans la phase  $\gamma$  à 300h est de  $0,085\%at.(Si)$ . Cette valeur est tout à fait compatible avec la valeur de la solubilité déterminée dans le ternaire Ti-Al-Si de  $0,08\%$

au Chapitre III, elle est également compatible avec celle utilisée dans la partie « solubilités apparentes » de ce chapitre.

La concentration en silicium mesurée dans la phase  $\alpha_2$  à 300h est de 0,125%at.(Si). Cette valeur est très faible en comparaison de celle trouvée dans le ternaire Ti-Al-Si de 0,25%at.(Si), et est beaucoup plus faible que celle utilisée dans la partie « solubilités apparentes » de ce chapitre. Cette solubilité très faible explique pourquoi nos estimations de fractions de phases  $\zeta$  pour les temps longs, calculées avec les solubilités apparentes, sont faibles comparées aux valeurs mesurées expérimentalement. Nous ne pensons pas être les seuls à avoir fait une méprise sur le problème de la solubilité réelle du Si dans les TiAl. Par exemple, de Farias Azevedo [deFariasAzevedo02] considère des traitements thermiques de 72h pour déterminer les concentrations d'équilibre dans un alliage de Ti-23Al-3,5Si. Il en déduit une concentration d'équilibre en Si de 1%at. environ dans la phase  $\alpha_2$ , ce qui nous semble erroné au vu de nos résultats, du fait de la trop faible durée du traitement.

D'autre part, les mesures expérimentales de la concentration en silicium des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , associées aux mesures expérimentales des fractions des phases  $\alpha_2$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$  permettent de conclure sur la composition de la phase  $\zeta$  grâce à l'équation de conservation de l'élément silicium. En effet, nous avons vu précédemment que les valeurs mesurés par EDS, calculées par ThermoCalc, et estimées à partir des solubilités trouvées dans le chapitre III n'étaient pas cohérentes les unes avec les autres (Tableau V.3).

Si nous fixons une concentration en Si pour la phase  $\zeta$ , on obtient (à travers les fractions  $\alpha_2$ ,  $\gamma$  et leurs concentrations en Si) une fraction de phase  $\zeta$ , dite recalculée, et que l'on peut comparer à la fraction surfacique mesurée par analyse d'image. La Figure VI.10 présente l'évolution temporelle de la fraction recalculée, en comparaison avec la fraction expérimentale.

Ainsi, par ajustement, la concentration en Si de la phase  $\zeta$  la plus cohérente avec l'évolution des fractions de phase, est de 14,5%at.(Si). Cela est surprenant, car il y a certainement, pour compléter les 6 sites de la maille à 16 atomes, des atomes d'aluminium en remplacement des atomes de silicium. Cela tendrait à faire penser que l'on a 23% d'Al pour respecter une stœchiométrie  $(\text{Ti,Zr})_5(\text{Si,Al})_3$ . Il y aurait donc plus d'aluminium que de silicium dans nos siliciures, et l'origine de cette composition de siliciures si particulière peut être difficile à déterminer : élasticité, énergies d'interfaces... etc. Les différences très marquées de fractions de phase  $\zeta$  après 300h selon les nuances pourraient également provenir de grandes différences dans la teneur en Al/Si de leurs précipités.

Mais l'accord entre les deux évolutions des fractions expérimentales et recalculées, ainsi que la cohérence qui s'en dégage nous donne une grande confiance dans l'estimation de cette teneur en Si.

Nous avons également profité de ces résultats pour vérifier la composition nominale en silicium de notre alliage ( $X_{\text{Si}}$ ), ce qui permet à la fois de vérifier la cohérence de nos résultats expérimentaux, mais aussi d'avoir une valeur sûrement très précise de la concentration de silicium moyenne dans l'alliage, que l'on estime à  $0,32 \pm 0,01\%$ .

Nous allons donc utiliser dans la partie suivante les solubilités en Si directement mesurées dans les lamelles.

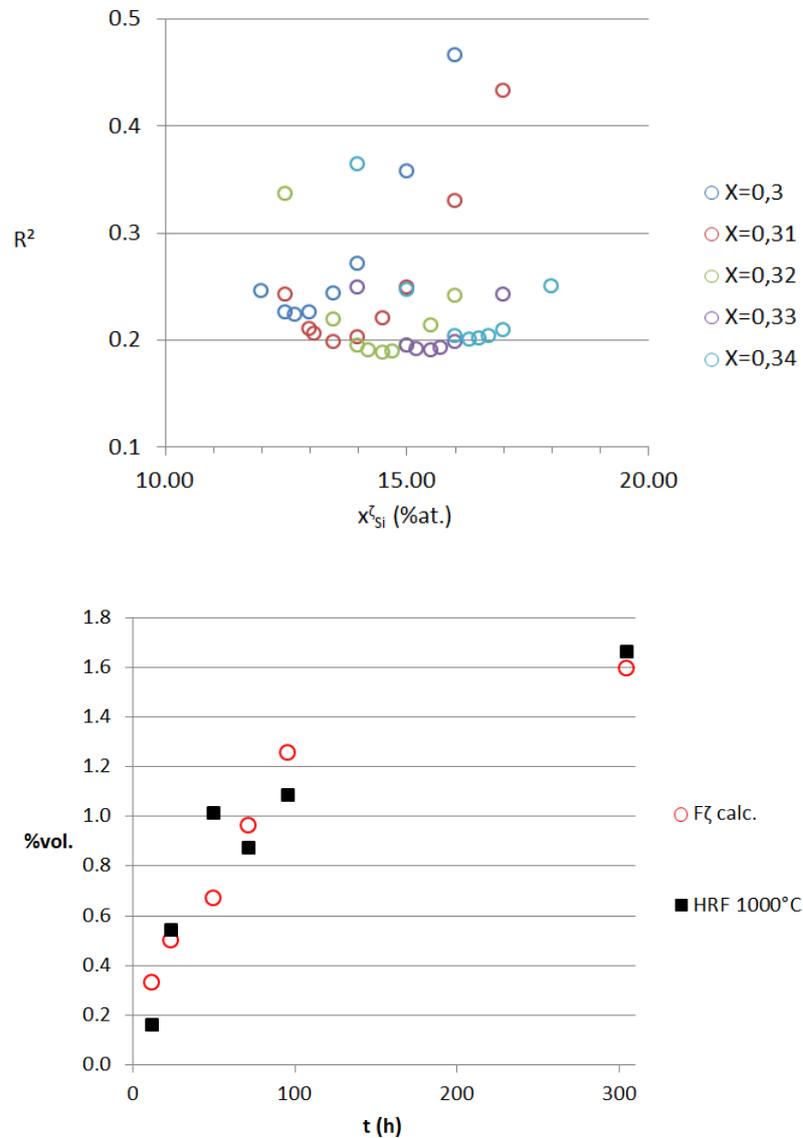


Figure VI.10 : Ajustement par moindres carrés de la concentration en silicium de la phase  $\zeta$ , et de la composition nominale de l'alliage (haut). Comparaison de l'évolution de la fraction de phase  $\zeta$  recalculée après ajustement des concentrations inconnues. (bas).

### IV.3. Modélisation avec solubilités réelles

Dans cette partie nous allons utiliser les données présentées dans la partie suivante pour affiner notre modèle de précipitation. Cette partie est exclusivement réalisée sur les traitements HRF.

Nous avons vu dans la partie précédente qu'avant le début de la précipitation, la concentration de la phase  $\gamma$  est constante à une valeur de 0,25%at. et que la phase  $\alpha_2$  s'enrichit en silicium au cours du temps. En utilisant cette valeur de 0,25%at. dans  $\gamma$  et la composition nominale  $X=0.32\%$ at.(Si), on

calculé l'évolution de la concentration en silicium dans la phase  $\alpha_2$  avec l'équation (11), présenté sur la Figure VI.11.

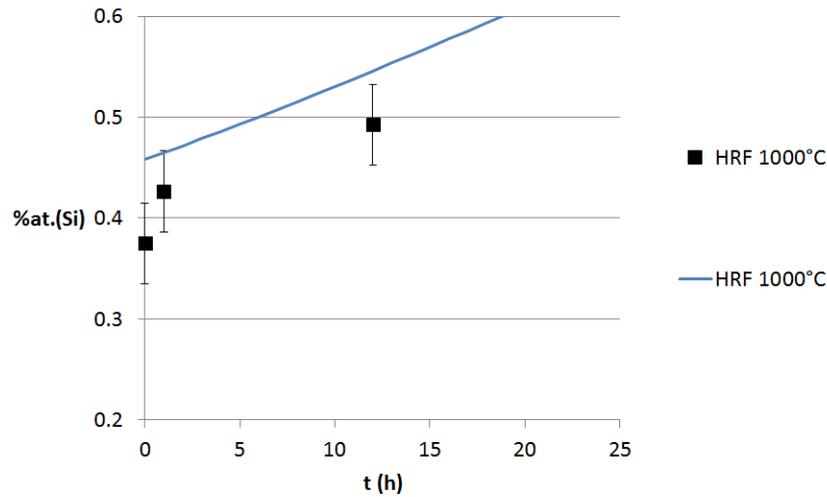


Figure VI.11 : Évolution de la composition de la phase  $\alpha_2$  calculée aux temps courts, comparaison aux résultats expérimentaux.

Sur la Figure VI.11, on voit que les concentrations en silicium de la phase  $\alpha_2$  suivent une évolution cohérente avec la conservation de la matière, de manière assez fine. Cela semble indiquer qu'il n'y a pas de phénomène complexe, mais simplement un changement de fractions de phase, confirmant notre hypothèse sur le mécanisme à l'origine de la précipitation.

Pour les temps très longs, nous avons effectué les calculs de fraction de phase  $\zeta$  en utilisant comme solubilités les concentrations en Si mesurées pour les temps longs soit 0,125%at.(Si) pour la phase  $\alpha_2$  et 0,085%at.(Si) pour la phase  $\gamma$ .

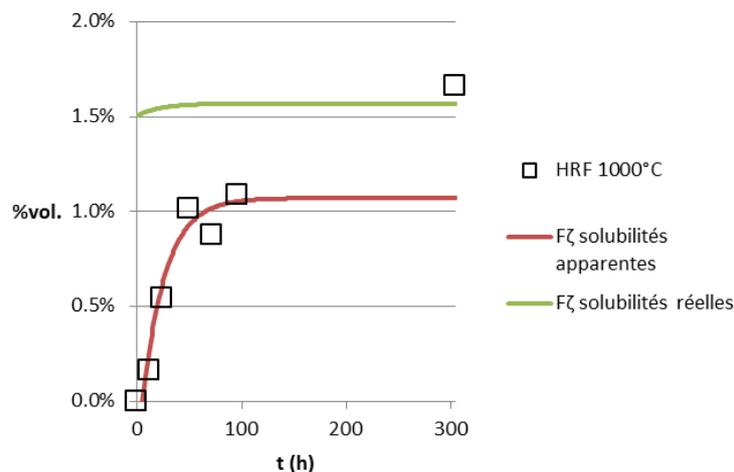


Figure VI.12 : Comparisons des résultats de calculs de fractions  $\zeta$  en utilisant les solubilités apparentes et réelles, ainsi que les résultats expérimentaux.

Sur la Figure VI.13 on observe que pour les temps longs, on retrouve alors bien la fraction de phase  $\zeta$  mesurée expérimentalement après 300h à 1000°C, mais nous n'avons pu construire un modèle intégrant une sursaturation et qui permette de prévoir à la fois le début de la précipitation et les fractions aux temps longs.

## V. Extrapolation du modèle

On peut calculer avec notre modèle des cinétiques d'évolution de la structure lamellaire pour des températures autres que celles étudiées expérimentalement. Pour cela, il faut faire une estimation de la mobilité d'interface à ces températures.

Dans cette partie on ne considèrera que l'état initial HRF avec les fractions de phases initiales et largeurs de lamelles présentées dans le Tableau VI.1.

La mobilité d'interface est un phénomène thermiquement activé. Son expression tel que formulé par Hillert [Hillert74] montre que l'on a une expression de la forme :

$$\ln M.R.T = f(1/T) \quad (13)$$

Bien que l'on ait peu de points expérimentaux pour ajuster l'expression de la mobilité d'interface en fonction de la température, on est en droit d'estimer que pour des températures voisines de nos points expérimentaux à 900°C et 1000°C, ces estimations soient acceptables. Un regard critique vis-à-vis des résultats obtenus est cependant indispensable, et donc les calculs effectués pour des températures autres que 900°C et 1000°C restent purement hypothétiques.

À partir de ces extrapolations, et en utilisant des fractions de phase initiales identiques (HRF) et des fractions de phase d'équilibre des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  données par ThermoCalc pour chaque température (présentées dans le Tableau VI.2), et en gardant une concentration de 0,25% de Si constante pour la phase  $\gamma$ , on devrait avoir une bonne modélisation de l'évolution du système jusqu'au début de précipitation.

Tableau VI.2 : Fractions de phase à l'équilibre calculées par ThermoCalc pour la nuance Ti-47Al-2Zr-0,3Si.

T (°C)	F <sup>α2</sup> (%vol.)	F <sup>γ</sup> (%vol.)
1100	13,1	86,9
1000	10,8	89,2
900	12,4	87,6
800	13,5	86,5
700	14,2	85,8
600	14,6	85,4
500	14,8	85,2

En estimant que le début de la précipitation intervient lorsque la concentration dans  $\alpha_2$  dépasse 0,5%at.(Si), on peut déterminer un temps d'incubation en fonction de la température. Ces temps d'incubations sont présentés sur la Figure VI.14.

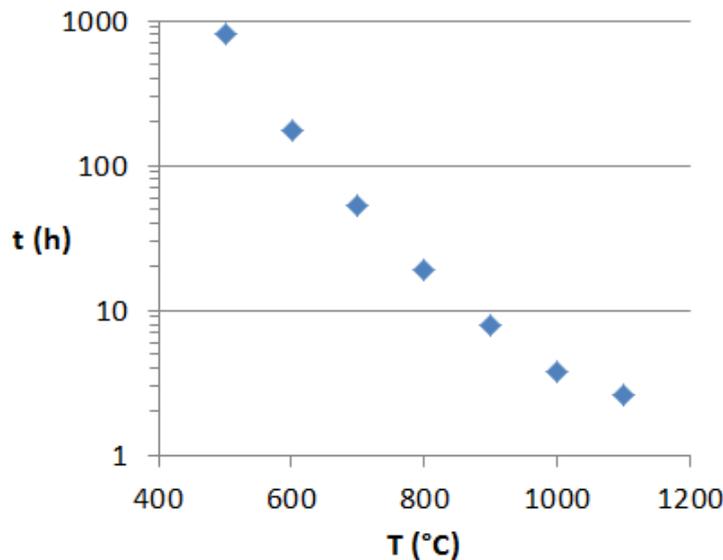


Figure VI.14 : Calcul du temps d'incubation à la précipitation de la phase  $\zeta$ .

Sur la Figure VI.14, on peut voir que les temps d'incubations estimés pour des températures proches de celles des derniers étages de turbines basse pression, soit de 700°C à 800°C, on a des temps d'incubation à la précipitation de la phase  $\zeta$  de quelques centaines d'heures. Bien qu'hypothétiques, ces résultats montrent que dans les cas d'alliages de TiAl dopés au silicium, un soin particulier dans la composition en aluminium et silicium doit être pris si l'on veut éviter la précipitation de cette phase. Des traitements thermiques très longs aux températures d'utilisation devraient également être effectués afin de mesurer ce temps d'incubation. Une autre solution consisterait à procéder au préalable à une précipitation contrôlée de la phase  $\zeta$ , comme effectué pour les états HRF 1000°C par exemple.

## VI. Résumé du chapitre

Nous avons établi un modèle « simple » d'évolution de la microstructure dans l'alliage de référence Ti-47Al-2Zr-0,3Si. Cette modélisation nous a permis de reproduire correctement l'évolution de la structure lamellaire. Nous avons également pu, avec des solubilités apparentes, modéliser avec succès l'évolution de la fraction de précipités au cours du temps, sauf pour des temps longs. La compréhension des défauts du modèle nous a permis d'affiner avec de nouvelles mesures les solubilités en Si des phases de la structure lamellaire : 0,12%at.(Si) dans la phase  $\alpha_2$  et 0,08%at. dans la phase  $\gamma$ , ce qui représente un changement par rapport au ternaire dans la phase  $\alpha_2$ . La concentration en Si dans les précipités a pu être estimée finement à 14,5% at.(Si), ce qui représente une valeur étonnamment faible.

Nous avons terminé le Chapitre en donnant des pistes sur des estimations possibles de temps d'incubation à des températures basses par simples calculs et sans avoir à effectuer de vieillissements systématiques.

## Chapitre VII. Propriétés mécaniques

---

Dans ce chapitre, nous allons procéder à des caractérisations mécaniques dans le but d'identifier le rôle du silicium et de la phase  $\zeta$  sur les propriétés mécaniques des alliages de TiAl.

Nous allons donc comparer les limites d'élasticité à température ambiante et à 800°C, ainsi que la résistance au fluage à 800°C/200MPa sous air d'échantillons de différentes microstructures et différentes compositions : Ti-47Al-2Zr et Ti-47Al-2Zr-0,3Si.

### I. Présentations des éprouvettes de compression.

Afin de comprendre les effets du silicium et de la phase  $\zeta$ , nous avons mis en place un plan d'expériences utilisant un alliage sans silicium Ti-47Al-2Zr et un alliage équivalent contenant du silicium Ti-47Al-2Zr-0,3Si.

La complexité a été de choisir des microstructures qui puissent être comparables avec ou sans silicium, mais surtout avec et sans précipités. En effet, faire précipiter le silicium ne peut être réalisé qu'en faisant diminuer la fraction de phase  $\alpha_2$ , également importante pour les caractéristiques mécaniques. De plus, entre une microstructure lamellaire fine ou lamellaire grossière, qui sont très intéressantes à comparer, la cinétique de précipitation/transformation est très différente, et il a donc fallu adapter les temps de maintien pour garder des microstructures comparables.

Nous avons finalement choisi 4 traitements thermiques :

- HRF : traitement thermique d'homogénéisation à 1400°C durant 1h suivi d'un refroidissement four.
- HRF+R : traitement thermique d'homogénéisation à 1400°C durant 1h suivi d'un refroidissement four jusqu'à 1000°C, maintien isotherme de 50h à 1000°C et refroidissement four.
- HTA : traitement thermique d'homogénéisation à 1400°C durant 1h suivi d'une trempe air.
- HTA+R : traitement thermique d'homogénéisation à 1400°C durant 1h suivi d'une trempe air. Ensuite l'échantillon est de nouveau chauffé jusqu'à 1000°C, puis maintenu à cette température durant 3h.

Ces traitements ont été réalisés sur les 2 compositions d'alliages précédemment cités, on a donc au final 8 échantillons différents disponibles.

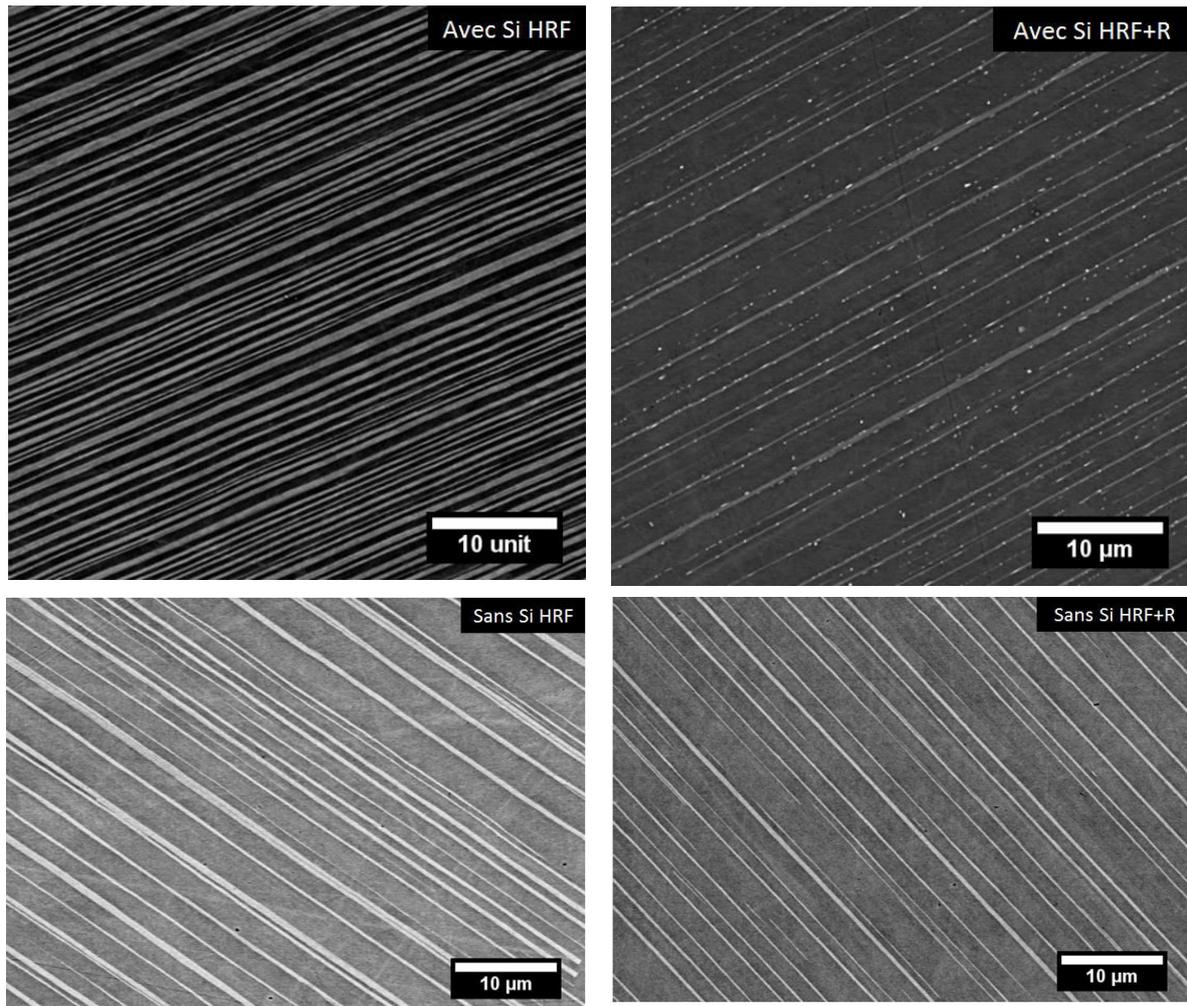


Figure VII.1 : Présentations des différentes microstructures des états HRF, MEB/BSE.

La Figure VII.1 présente les microstructures des échantillons utilisés pour la confection des éprouvettes pour les états HRF et HRF+R, pour les compositions avec et sans silicium, et de même pour les états trempés. La seule différence majeure visible est la présence de précipités de phases  $\zeta$  pour l'état recuit HRF+R pour la nuance contenant du silicium. Les bilans des fractions de phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$  obtenus pour ces échantillons sont résumés dans le Tableau VII.1.

On remarque que les microstructures HRF des alliages avec et sans silicium sont proches même si les fractions de phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  ne sont pas tout à fait identiques. L'espace entre lamelles ne peut pas être estimé simplement à partir d'images, étant donné que celles-ci sont inclinées d'un angle inconnu (voir II.III.3). Nous n'avons pas cherché ici à mesurer de façon précise les largeurs de lamelles, mais on peut, au vu des images présentées Figure VII.1 estimer que pour un même traitement thermique les largeurs de lamelles sont du même ordre de largeur pour les deux compositions.

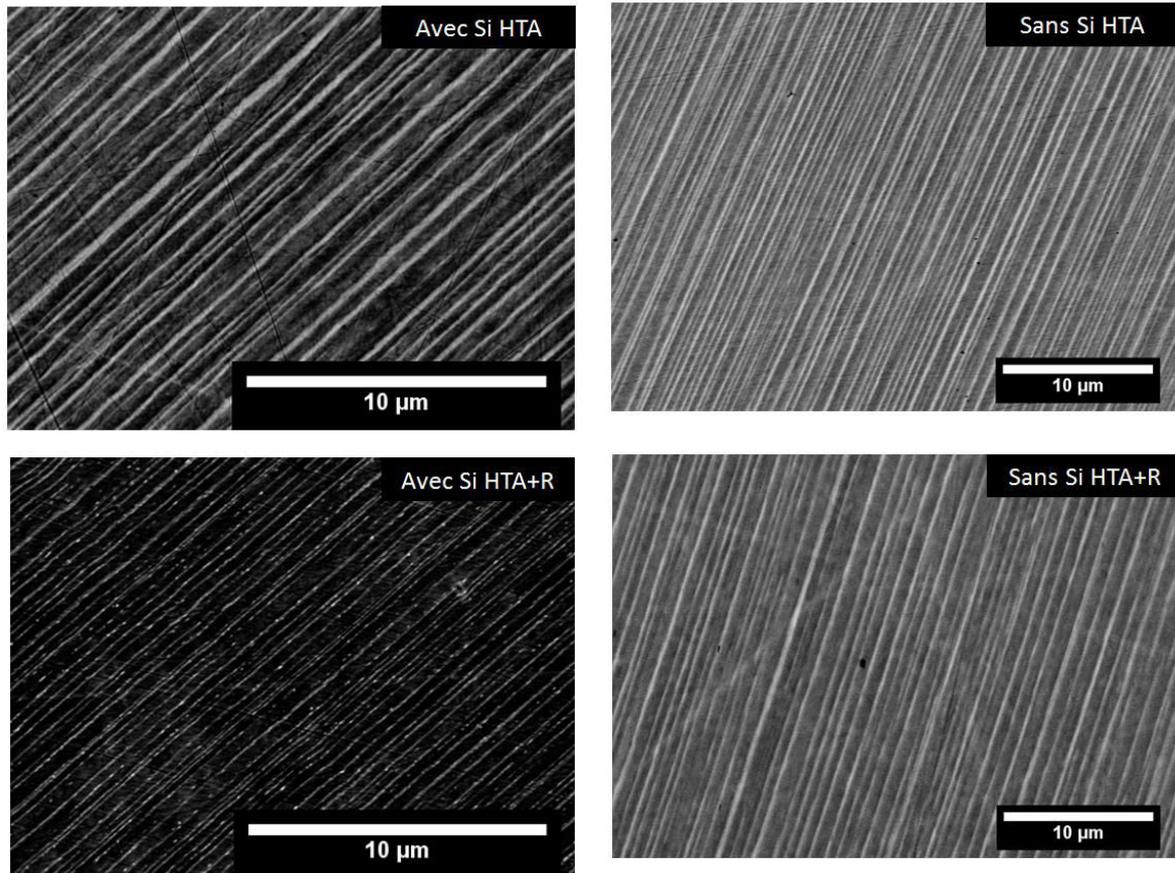


Figure VII.2 : Présentation des différentes microstructures des états HTA, MEB/BSE.

La Figure VII.2 présente les microstructures des échantillons utilisés pour la confection des éprouvettes pour les états HTA et HTA+R pour les compositions avec et sans silicium. La seule différence majeure visible est la présence de précipités de phases  $\zeta$  pour l'état recuit HTA+R pour la nuance contenant du silicium. Les bilans des fractions de phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$  obtenus pour ces échantillons sont résumés dans le Tableau VII.1.

De même que pour les états HRF, on remarque que les microstructures HTA des alliages avec et sans silicium sont proches même si les fractions de phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  ne sont pas tout à fait identiques. L'espace entre lamelles ne peut pas être estimé simplement à partir d'images, étant donné que celles-ci sont inclinées d'un angle inconnu (cf Figure II.19). Nous n'avons pas cherché ici à mesurer de façon précise les largeurs de lamelles, mais on peut, au vu des images présentées Figure VII.2 estimer que pour un même traitement thermique les largeurs de lamelles sont du même ordre de largeur pour les deux compositions.

Tableau VII.1 : Résumé des fractions de phases dans les différents échantillons utilisés pour les caractérisations mécaniques.

Échantillon	F $\alpha_2$ (%surf.)	F $\gamma$ (%surf.)	F $\zeta$ (%surf.)
Ti-47Al-2Zr HFC (sans Si HFC)	81,6	18,4	0
Ti-47Al-2Zr HFC+R (sans Si HFC+R)	90,9	9,1	0
Ti-47Al-2Zr HTA (sans Si HTA)	70,9	29,1	0
Ti-47Al-2Zr HTA+R (sans Si HTA+R)	87,6	12,4	0
Ti-47Al-2Zr-0,3Si HFC (avec Si HFC)	66,7	33,6	0
Ti-47Al-2Zr-0,3Si HFC+R (avec Si HFC+R)	88,1	10,9	1
Ti-47Al-2Zr-0,3Si HTA (avec Si HTA)	82,2	17,8	0
Ti-47Al-2Zr-0,3Si HTA+R (avec Si HTA+R)	85,8	12,7	1,5

Nous avons vu que les microstructures avec et sans silicium sont comparables, nous allons donc procéder à des caractérisations mécaniques sur les échantillons présentés Figure VI.1 et VI.2 dont le Tableau VI.1 résume les fractions de phase qui les constituent.

Nous tenons à discuter ici de la dispersion des résultats des essais de compression, qui est très importante que ce soit à température ambiante ou à 800°C. Elle est pour nous due à l'effet très important de texture de la structure lamellaire. En effet, nos grains sont très gros (millimétriques), et nos échantillons petits (3x3x6mm). De fait, nous n'avons que quelques grains par échantillon, et la réponse mécanique de la structure lamellaire est très variable selon la direction de sollicitation (cf Figure VII.3).

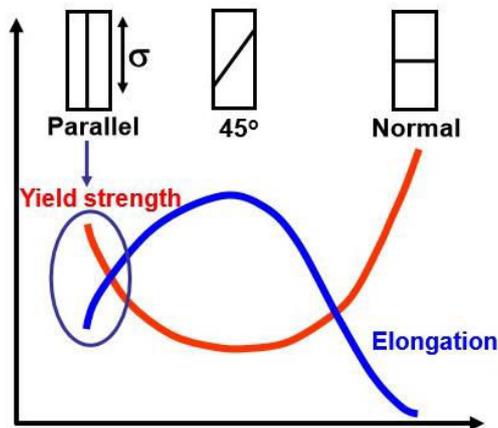


Figure VII.3 : Sensibilité de la réponse mécanique de la structure lamellaire vis-à-vis de l'orientation des lamelles par rapport à l'axe de la sollicitation mécanique [Inui92].

Afin de mieux comprendre les tendances, et tenter de les interpréter, de ces résultats de ces essais de compression et fluage-compression, nous avons choisis de représenter les limites d'élasticité et les vitesses de fluage secondaire mesurées en fonction de :

- la fraction de phase  $\alpha_2$  (cf Tableau VII.1).
- la fraction de phase  $\zeta$  (cf Tableau VII.1).

- la concentration en silicium en solution solide dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , estimée à partir de la composition nominale de l'alliage et de la quantité de silicium consommée par la phase  $\zeta$  de fraction mesurée (en prenant sa composition à 14,5%at(Si) Figure VI.10).

## II. Essais de compression à température ambiante

Les compressions réalisées à température ambiante sont illustrées par la Figure VII.4 qui présente et compare quelques-unes des courbes de compression mesurées. On ne note pas d'influence de la teneur en silicium de l'alliage pour les états HRF, HRF+R et HTA, car les courbes obtenues pour la nuance avec silicium et celle sans silicium sont sensiblement les mêmes, tant au niveau de la limite d'élasticité que de l'écroutissage. Pour le traitement HTA, on remarque une limite d'élasticité plus basse et un écroutissage plus faible pour la nuance contenant du silicium.

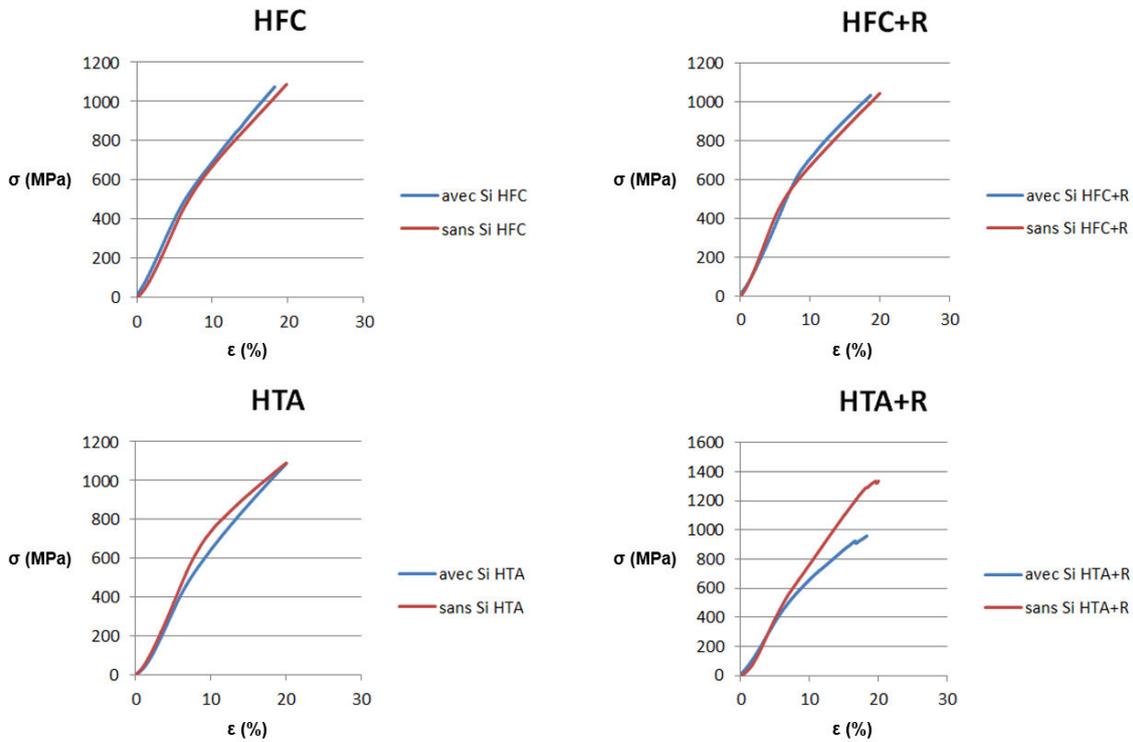


Figure VII.4 : Courbes de compressions à température ambiante pour les différents traitements thermiques, comparaisons entre les nuances avec et sans silicium.

On obtient les figures présentées Figure VII.5 où sont présentés tous les résultats des essais de compression à température ambiante réalisés, les courbes de tractions utilisées pour ces résultats sont présentées annexe B.

Sur la Figure VII.5A, on constate que la fraction de phase  $\alpha_2$  n'a aucune influence sur les limites d'élasticité, aussi bien pour la nuance contenant du silicium que pour celle sans. On ne constate également aucune différence entre les limites d'élasticité des états HRF et HTA.

Sur la Figure VII.5B, on remarque que la fraction de phase  $\zeta$  n'a aucune influence sur la limite d'élasticité pour les états HRF. En revanche pour les états HTA, il semblerait que la présence de la phase  $\zeta$  ait une influence négative sur la limite d'élasticité.

Sur la Figure VII.5C, on constate que la concentration de silicium dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  n'ait aucune influence significative sur les limites d'élasticité à température ambiante.

Hormis le faible effet de la phase  $\zeta$  sur les limites d'élasticité pour les traitements HTA+R, on ne note pas de différence entre les échantillons pour les essais de compression à température ambiante. On peut donc conclure que le silicium, que ce soit sous forme de solution solide ou de précipités  $\zeta$ , n'a pas d'influence significative sur les limites d'élasticité à température ambiante pour les alliages étudiés.

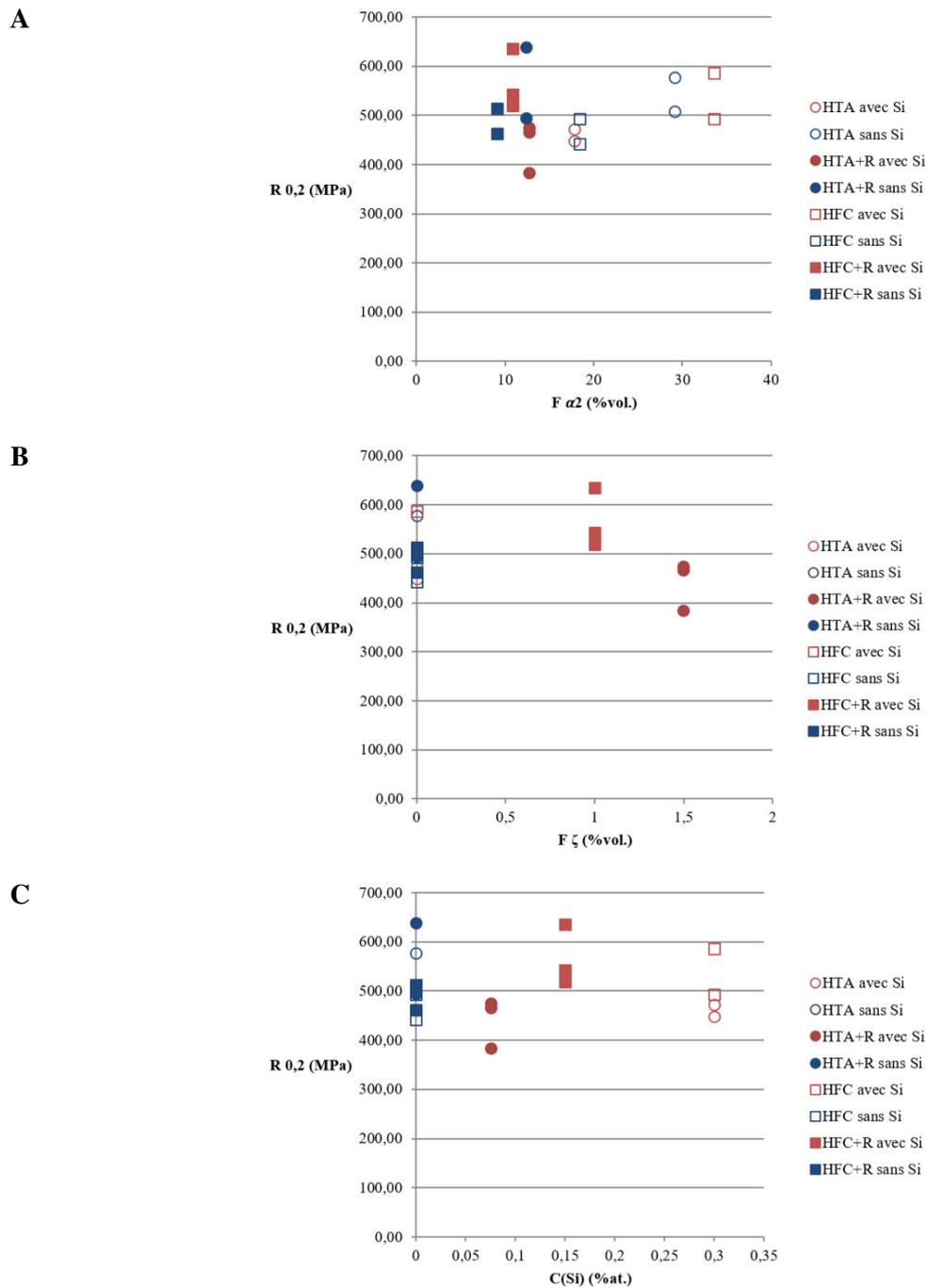


Figure VII.5 : Relation entre limite d'élasticité et fraction de phase  $\alpha_2$  (A), fraction de phase  $\zeta$  (B) et concentration en silicium dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  (C).

### III. Essais de compressions à 800°C

De la même manière que pour les compressions à température ambiante, nous avons réalisé des essais de compression à 800°C sous vide. Nous avons utilisé des éprouvettes issues des mêmes échantillons, et la démarche sera la même.

La Figure VII.6 présente et compare quelques-uns des essais de compression réalisés. Il ne semble pas se dégager de tendances de ces courbes de compression.

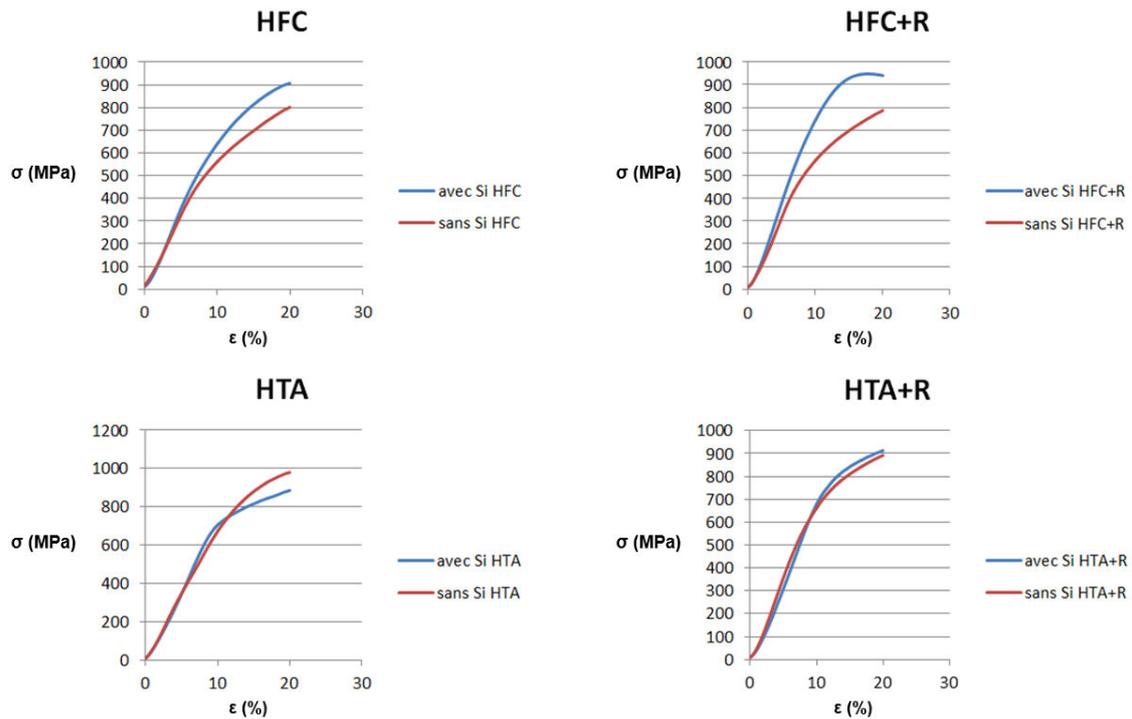


Figure VII.6 : Courbes de compressions à 800°C pour les différents traitements thermiques, comparaisons entre les nuances avec et sans silicium.

La Figure VII.7 présente les résultats des limites d'élasticité sur l'ensemble des essais réalisés en fonction des fractions de phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , de la fraction de phase  $\zeta$ , et de la concentration en silicium dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . Aucune tendance particulière ne semble se dégager de ces figures pour ce qui est de la tenue à chaud, ici à 800°C. Evidemment, cette tendance est tributaire de la densité de précipités que nous avons obtenu. Une population de précipités plus petits et plus nombreux aurait peut-être un effet plus important, qu'il serait intéressant d'étudier. Cette tendance mériterait en tout cas confirmation par d'autres séries d'expériences.

Cependant, il y a une mesure « suspecte ». Il s'agirait d'un point bas lié à une texture très défavorable, mais qui entache les tendances : sur la Figure VII.7B, le point en bas à droite à 200 MPa « cache » une tendance à la hausse de la résistance mécanique à chaud en fonction de la fraction de précipités. De même, sur la Figure VII.7C, c'est le même point qui « cache » une tendance à un optimum de faible concentration de Si en solution solide, c'est-à-dire de la présence de siliciures (par raisonnement inverse).

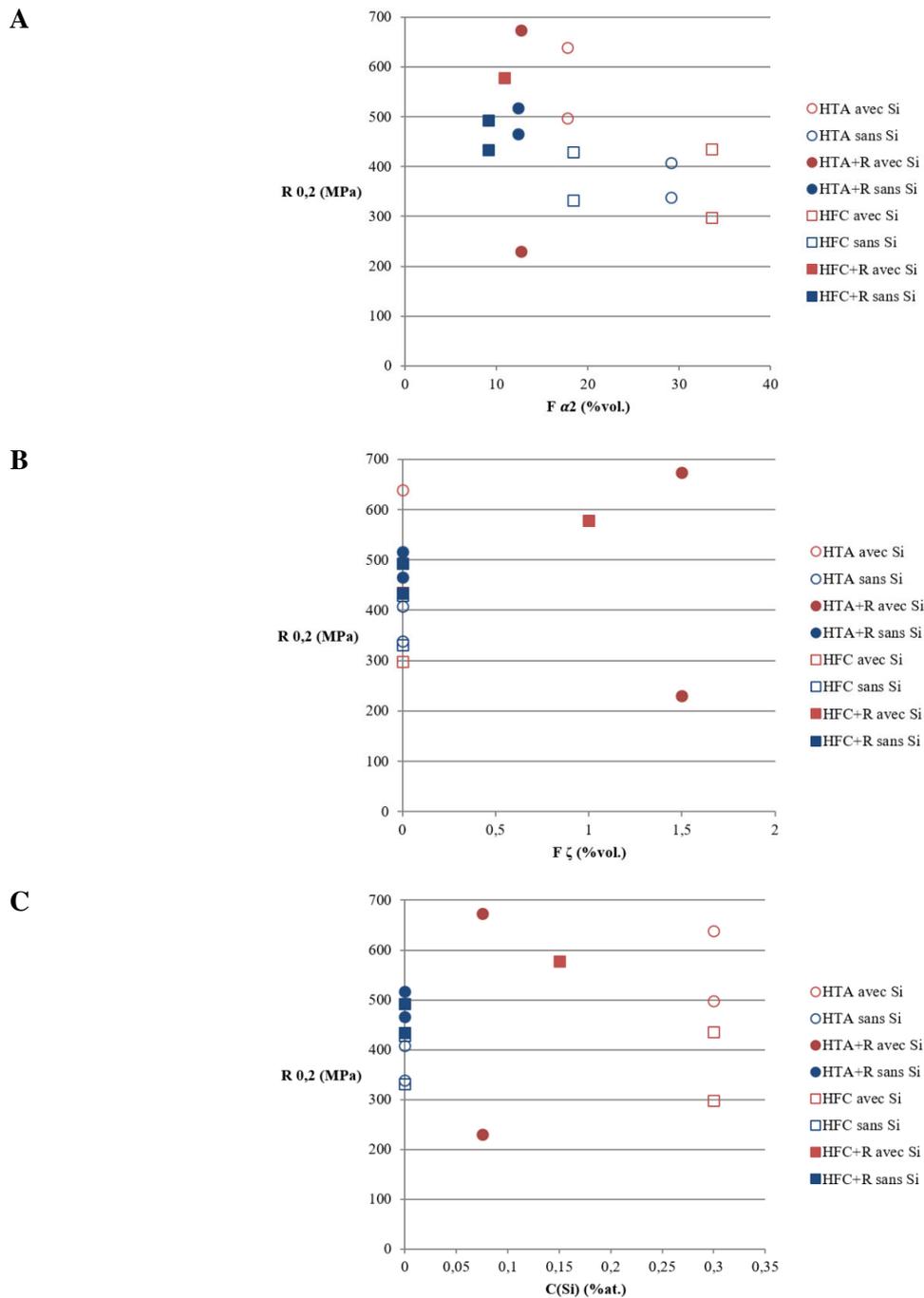


Figure VII.7 : Relation entre limite d'élasticité et fraction de phase  $\alpha_2$  (A), fraction de phase  $\zeta$  (B) et concentration en silicium dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  (C).

#### IV. Fluage à 800°C

La Figure VII.8 montre les essais de fluage-compression réalisés à 800°C/200MPa pour une série d'échantillons HRF. Les courbes se divisent en deux catégories : d'une part les courbes bleues, qui représentent des échantillons avec Si et sans maintien isotherme ; d'autre part, les autres courbes, qui correspondent à des échantillons sans Si, ou avec Si mais après des maintiens de 50h à 1000°C. Ces

dernières courbes ont peu ou pas de silicium en solution solide dans la structure lamellaire, et présentent des propriétés de fluage bien moindres.

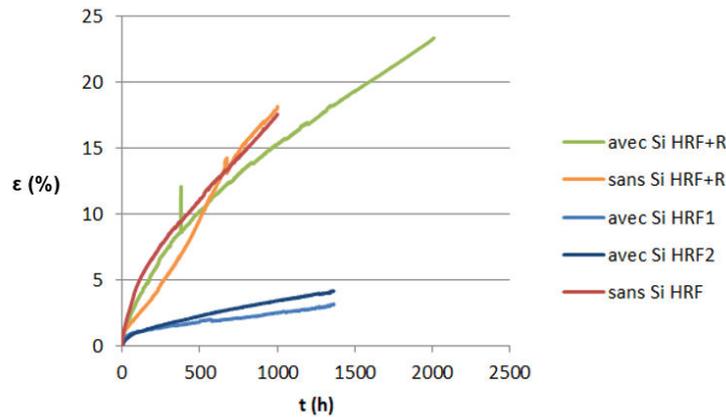


Figure VII.8 : Courbes de fluage à 800°C 200MPa des états HRF.

La Figure VII.9 montre les essais de fluage-compression réalisés à 800°C/200MPa pour la série d'échantillons HTA en comparaison avec trois des courbes précédentes. Les courbes de la série HTA se situent entre les deux tendances décrites précédemment, avec néanmoins des vitesses de fluage secondaire relativement faibles, se rapprochant plutôt des courbes de la série HRF sans maintien isotherme, avec silicium.

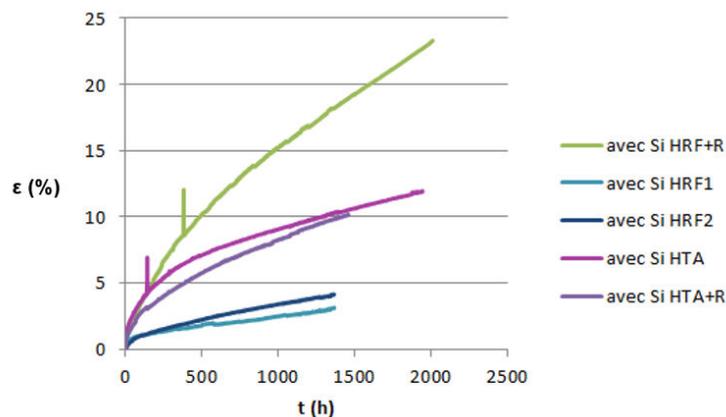
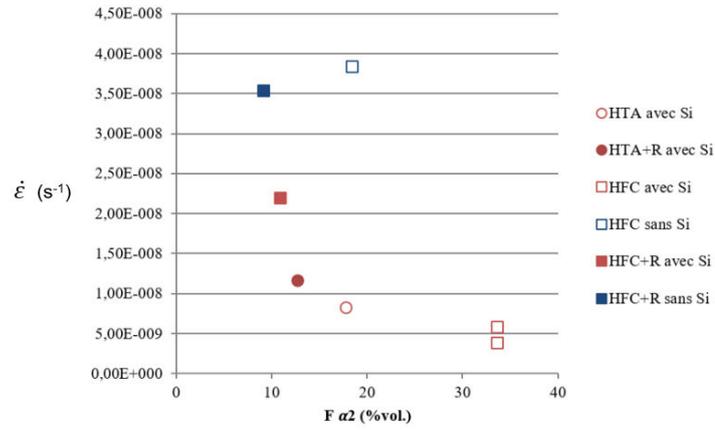


Figure VII.9 : Courbes de Fluage des états HTA, comparaisons aux états HRF.

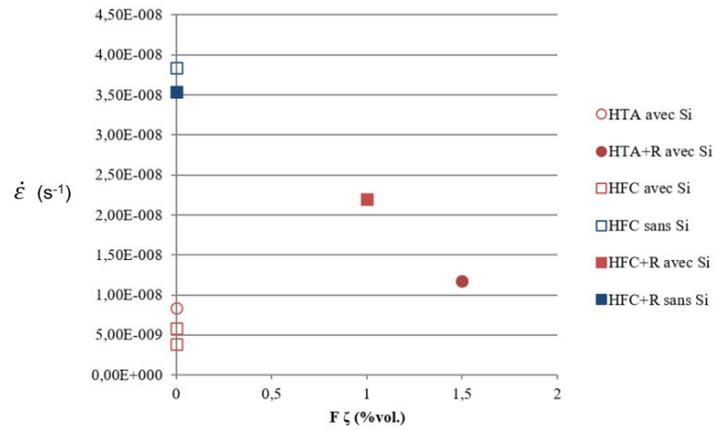
La Figure VII.10 récapitule les vitesses de fluage secondaire en fonction des paramètres microstructuraux. Alors que, malgré certaines tendances, ni la fraction de phase  $\alpha_2$ , ni la fraction de précipités  $\zeta$  ne semblent piloter les propriétés de fluage, on distingue très nettement une influence de la concentration du silicium en solution solide sur la vitesse de fluage secondaire. Comme dans les alliages de titane conventionnels (cf Chapitre I), un grand bénéfice est tiré de cette présence de Si en solution solide, bénéfice qui est perdu lorsqu'il précipite sous forme de siliciures. Un plus grand nombre d'essais de fluage serait évidemment souhaitable afin de confirmer et de mieux quantifier cette influence. Il

faudrait également étudier l'évolution de la précipitation durant le fluage et ses conséquences, ce que nous n'avons pas étudié.

**A**



**B**



**C**

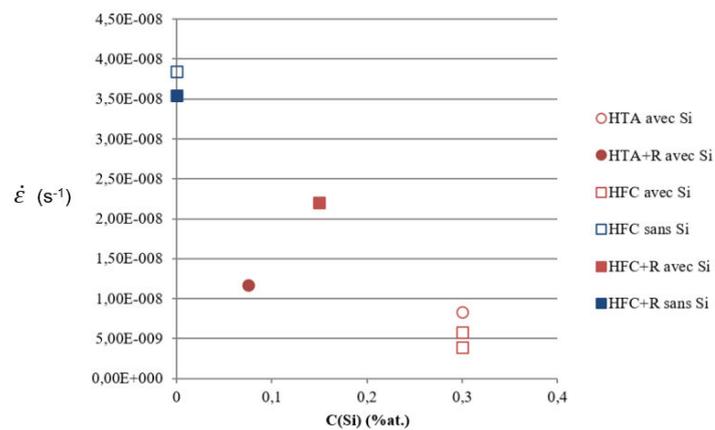


Figure VII.10 : Influence des paramètres microstructuraux aux vitesses de fluage secondaire : fraction de phase  $\alpha_2$  (A), fraction de phase  $\zeta$  (B) et concentration en silicium dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  (C).

## **V. Résumé des propriétés mécaniques**

Nous avons réalisés des séries d'essais mécaniques sur la même nuance, avec et sans addition de silicium, en prêtant particulièrement attention aux relations entre paramètres microstructuraux et propriétés mécaniques. Il en ressort qu'une addition de Si peut être très favorable, surtout en fluage, à condition que le silicium reste en solution solide. Il semble que, de manière antagoniste, si le silicium précipite, on perde les bonnes propriétés en fluage, même si un durcissement structural à haute température viendrait potentiellement compenser cette perte.

---

# Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'augmenter la connaissance relative à la précipitation des siliciures dans les aluminures de titane, afin d'être à même de proposer une route métallurgique mettant en œuvre de façon optimisée cette transformation structurale pour, le cas échéant, améliorer les propriétés mécaniques de ces alliages. Pour ce faire, nous avons contribué à développer la connaissance des équilibres de phases dans le système ternaire Ti-Al-Si. Nous avons ensuite caractérisé les modifications structurales de quatre compositions d'alliages, au cours de leur solidification puis au cours de traitements thermiques de mise en solution et précipitation. Un modèle analytique prédictif de la précipitation a été élaboré et des essais mécaniques ont été réalisés. Les principaux résultats de notre étude sont rappelés ci-après.

Quatre compositions d'alliages ont été étudiées contenant soit du Zr, soit du Mo, soit deux valeurs différentes de Nb. Contrôler leur précipitation nécessite de connaître aux températures envisagées les limites de solubilité en silicium des différentes phases présentes et d'identifier leur nature. L'analyse des compositions d'un triplet de diffusion du système ternaire Al-Si-Ti nous a permis de déterminer plusieurs conodes d'équilibre et de montrer qu'à 1000°C les limites de solubilités en silicium des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  respectivement de 0,25 et 0,08 étaient inférieures aux limites prévues par la base de donnée TTTiAl et qu'elles différaient l'une de l'autre. Nous avons montré que les compositions des siliciures en présence de Zr, Mo ou Nb, le siliciure était bien de la famille  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et nous avons montré que les compositions des siliciures mesurées étaient en large désaccord avec les prédictions thermodynamiques de la base TTTiAl, en particulier sur leur teneur en Al.

La caractérisation de la solidification nous a permis de mettre en évidence que la macroségrégation dans ces systèmes était de faible amplitude. Nous avons alors montré que la microségrégation au cours de la solidification des alliages Ti-47Al-2Zr-0,3Si (at.%) et Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si (at.%) conduisait à la précipitation d'un agrégat eutectique  $\gamma / \zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et que la microségrégation des alliages Ti-46Al-1Mo-0,3Si (at.%), Ti-44Al-8Nb-0,3Si (at.%) était beaucoup moins marquée, *a priori* en relation avec la phase primaire de solidification  $\beta$ . Nous avons observé un comportement particulier du silicium et du zirconium, ces éléments étant associés au premier solide déposé avant de voir leur teneur diminuer au cours de la solidification, pour ensuite augmenter de nouveau. En présence de Zr, nous avons montré que le coefficient de partage effectif du Zr pouvait être un marqueur de la phase primaire de solidification.

L'étude des conditions de précipitations nous a permis de mettre en évidence que la ségrégation héritée de la solidification pouvait être effacée par un traitement thermique d'une heure à 1400°C. Nous avons alors montré que la précipitation des siliciures pouvait être reliée à la mise à l'équilibre de la

fraction de phase  $\alpha_2$  par dissolution des lamelles  $\alpha_2$ . Concernant la précipitation : un temps d'incubation est nécessaire à l'apparition des siliciures en fonction de la température de précipitation et de la finesse de la microstructure initiale. Leur morphologie dépend de leur localisation : aiguilles le long des interfaces  $\alpha_2/\gamma$  avec trois orientations caractéristiques et globules aux interfaces  $\gamma/\gamma$ . En termes de densité et de fraction de phase formée, la présence de 2% de Zr ou 1% de Mo se traduit par une augmentation conséquente de la fraction surfacique de siliciures 1,8% et 1,4 %surf. respectivement contre 0,1 %surf. seulement pour l'alliage à 2,5Nb.

Les observations et quantification ont servi à élaborer un modèle « simple » de précipitation faisant intervenir la mobilité de l'interface  $\alpha_2/\gamma$  au cours de la dissolution de  $\alpha_2$ , mobilité associée à l'écart à la composition d'équilibre de chacune des phases. Le modèle est représentatif et montre un bon accord avec les résultats mesurés en termes de cinétique comme de fraction. Des modélisations à plus basse température (800°C) ont alors été entreprises montrant qu'à cette température les siliciures ne sont pas stables et que la microstructure risquait d'évoluer.

Les essais mécaniques ont permis de distinguer l'effet du silicium en solution solide de l'effet des siliciures. Il en ressort qu'une addition de Si peut être très favorable, surtout en fluage, à condition que le silicium reste en solution solide. Il semble que, de manière antagoniste, si le silicium précipite, on perde les bonnes propriétés en fluage, même si un durcissement structural à haute température viendrait potentiellement compenser cette perte.

Il serait particulièrement intéressant de réaliser des triplets Al-Si-Ti à d'autres températures, et d'écrire une nouvelle modélisation thermodynamique de type Calphad de ce système, voire de l'étendre aux systèmes quaternaires. Concernant la solidification, la voie consistant à déduire des cartographies spectrales le chemin de solidification doit être développée, à l'appui de modélisations des transformations solide-solide ayant lieu pendant le refroidissement.

La modélisation de la précipitation de la phase  $\zeta$  pourrait être complétée, en étendant l'impact sur la phase  $\gamma$  de la précipitation de siliciures, et en se donnant un vrai modèle de germination - croissance - coalescence, tenant éventuellement compte des phénomènes élastiques.

Enfin, il conviendrait de faire de plus grandes séries d'essais mécaniques afin de mieux comprendre l'influence quantitative de l'addition de silicium sur les propriétés mécaniques haute température dans les alliages TiAl, dans une optique de développement d'alliages pouvant fonctionner à des températures d'utilisation plus élevées.

---

# Bibliographie

- [Bryant90] J.D. Bryant, L. Christodoulou, J.R. Maisano, *Scr. Metall. Mater* (1990), 24-33.
- [Bulanova04] M. Bulanova, L. Tretyachenko, M. Golovkova, K. Meleshevich, *Phase equilibria in the alpha Ti-Al-Si region of the Ti-Si-Al system*, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **25** (2004), 209-229.
- [Charpentier08] M. Charpentier, A. Hazotte, D. Daloz, *Lamellar transformation in near- $\gamma$  TiAl alloys. Quantitative analysis of kinetics and microstructure*, *Materials Science and Engineering* **A491** (2008), 321-330.
- [Cottrell49] A.H. Cottrell, *Dislocation theory of Yielding and Strain Ageing of Iron*, *Proceedings of the Physical Society* **62-1** (1949), 49-62.
- [Daloz11] D. Daloz, U. Hecht, J. Zollinger, H. Combeau, A. Hazotte, M. Založnik, *Microsegregation, macrosegregation and related phase transformations in TiAl alloys*, *Intermetallics* **19-6** (2011), 749-756.
- [deFariasAzevedo99] C.R. deFariasAzevedo and H.M.Flower, *Microstructure and phase relationships in Ti-Al-Si system*, *Materials Science and Technology* **15** (1999), 869-877.
- [deFariasAzevedo02] C. R. de Farias Azevedo, H. M. Flower, *Experimental and Calculated Ti-rich corner of the Al-Si-Ti Ternary Phase Diagram*, *Calphad* **26-3** (2002), 353-373.
- [Denquin94] A. Denquin, *Etude des transformations de phase et approche du comportement mécanique des alliages biphasés à base de TiAl : une contribution au développement de nouveaux alliages intermétalliques*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (1994).
- [Denquin96] A. Denquin, S. Naka, *Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys-I. lamellar structure formation*, *Acta Mater.* **44** (1996), 343-352.
- [Dimiduk99] D.M. Dimiduk, *Gamma titanium aluminide alloys, an assessment within the competition of aerospace structural materials*, *Materials Science and Engineering* **A263** (1999), 281-288.
- [Du01] X. W. Du, J. N. Wang, J. Zhu, *The influence of Si alloying on the creep microstructure and property of a TiAl alloy prepared by powder metallurgy*, *Intermetallics* **9** (2001), 754-753.

- [Ducher03] R. Ducher, *Contribution à l'étude du diagramme de phase ternaire Fe-Ti-Al et des équilibres Fe-TiAl*, Thèse de l'INPT, Toulouse (2003)
- [EP95] S. Naka, M. Thomas, A. Bachelier-Locq, T. Khan, Brevet d'invention n°95 03511, déposé le 24/03/1995.
- [Fox92] S.P. Fox, D.F. Neal, *The influence of silicon and silicide on the properties of near-alpha titanium alloys*, Titanium'92 (1992).
- [Gouma03] P. I. Gouma, M. Karadge, *In situ observation of carbide and silicide precipitation in C+Si alloyed  $\gamma$ -TiAl*, Materials Letters **57** (2003), 3581-3587.
- [Hillert74] M. Hillert, *Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys*, Metallurgical Transaction A (1974), 5-18.
- [Huang91] S.C. Huang, E.L. Hall, *Plastic deformation and fracture of binary TiAl-base alloys*, MET. Trans. A (1991), 427-439.
- [Hsu95] F. Y. Hsu, G. X. Wang, H. J. Klaar, *Orientation relationships between silicides and other phases in a Ti-45at.%Al-2,7at.%Si alloy*, Scripta Metallurgica et Materialia **33-4** (1995), 597-601.
- [Inui92] H. Inui, M. H. Oh, A. Nakamura, M. Yamaguchi, *Room-temperature tensile deformation of polysynthetically twinned (PST) crystal of TiAl*, Acta Metallurgica et Materialia **40-11** (1992), 3095-3104.
- [Jarvis05] D. J. Jarvis, D. Voss, *IMPRESS Integrated Project-An overview paper*, Materials Science and Engineering **A413** (2005), 583-591.
- [Kim91] Y. W. Kim, D. Dimiduk, *Progress in the Understanding of Gamma Titanium Aluminides*, JOM (1991), 40-48.
- [Kim14] Y. W. Kim, S. L. Kim, *Effect of microstructure and C and Si additions on elevated creep and fatigue of gamma TiAl alloys*, Intermetallics **53** (2014), 92-101.
- [Liu08] S. Liu, F. Weitzer, J.C. Schuster, N. Krendelsberger, Y. Du, *On the reaction scheme and liquidus surface in the ternary system Al-Si-Ti*, International Journal of Materials Research **99** (2008), 705-711.
- [Lukas07] H. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics – The Calphad Method*, Cambridge University Press, August 2007.

- 
- [Mishin00] Y. Mishin, C. Herzig, *Diffusion in the Ti-Al system*, Acta mater. **48** (2000), 589-623.
- [Naka97] S. Naka, M. Thomas, C. Sanchez, T. Khan, *Development of third generation castable gamma titanium aluminides : role of solidification path*, 2<sup>nd</sup> ISSI, Seven Springs, PA (USA), September 1997, 313-322.
- [Noda95] T. Noda, M. Okabe, S. Isobe, M. Sayashi, *Silicide precipitation strengthened TiAl*, Material Science and Engineering **A192/193** (1995), 774-779.
- [Salpadoru95] N.H. Salpadoru, H.M Flower, *Phase Equilibria and Transformations in a Ti-Zr-Si System*, Metall. and Mater. Trans, **26A** (1995) 243-257.
- [Schuster06] J.C. Schuster, M. Palm, *Reassessment of the binary aluminium-titanium phase diagram*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **27** (2006), 255-277.
- [Settefrati11] A. Settefrati et al., *Precipitation in near beta Titanium Alloy on Ageing: Influence of Heating rate and chemical composition of the beta-metastable phase*, Solid State Phenomena **172-174** (2011), 760-765.
- [Sun02] F. S. Sun, F. H. Sam Froes, *Precipitation of  $Ti_5Si_3$  phase in TiAl alloys*, Material Science and Engineering **A328** (2002), 131-121.
- [Sun03] F. S. Sun, F. H. Sam Froes, *Solidification of  $Ti_5Si_3$  whiskers in TiAl alloys*, Material Science and Engineering **A345** (2003), 262-269.
- [TC] <http://www.thermocalc.com>
- [TT] <http://www.thermotech.co.uk/databases.html>
- [Winstone75] M.R. Winstone, R.D. Rawlings, D.R.F. West, *The creep behaviour of some silicon-containing titanium alloys*, Journal of the Less Common Metals, **39** (1975) 205-217.
- [Yu00] R. Yu, L. L. He, J. T. Guo, H. Q. Ye, V. Lupinc, *Orientation relationship and interfacial structure between  $\zeta$ - $Ti_5Si_3$  precipitates and  $\gamma$ -TiAl Intermetallics*, Acta Mater. **48** (2000), 3701-3710.
- [Zghal05] S. Zghal, M. Thomas, S. Naka, A. Finel, A. Couret, *Phase transformation in TiAl based alloys*, Acta Materialia **53** (2005), 2653-2664.
- [Zhao07] J.C. Zhao, *Methods for Phase Diagram Determination, Chap. 7*, Elsevier Science, Juillet 2007.

[Zollinger11a] J. Zollinger, D. Daloz, *On the sampling methodology to characterize microsegregation*, *Material Characterization* **62** (2011), 1058-1065.

[Zollinger11b] D. Daloz, U. Hecht, J. Zollinger, H. Combeau, A. Hazotte, M. Založnik, *Microsegregation, macrosegregation and related phase transformations in TiAl alloys*, *Intermetallics* **19-6** (2011), 749-756.

# Annexe A : Solidification

## Ti-47Al-2Zr-0,3Si

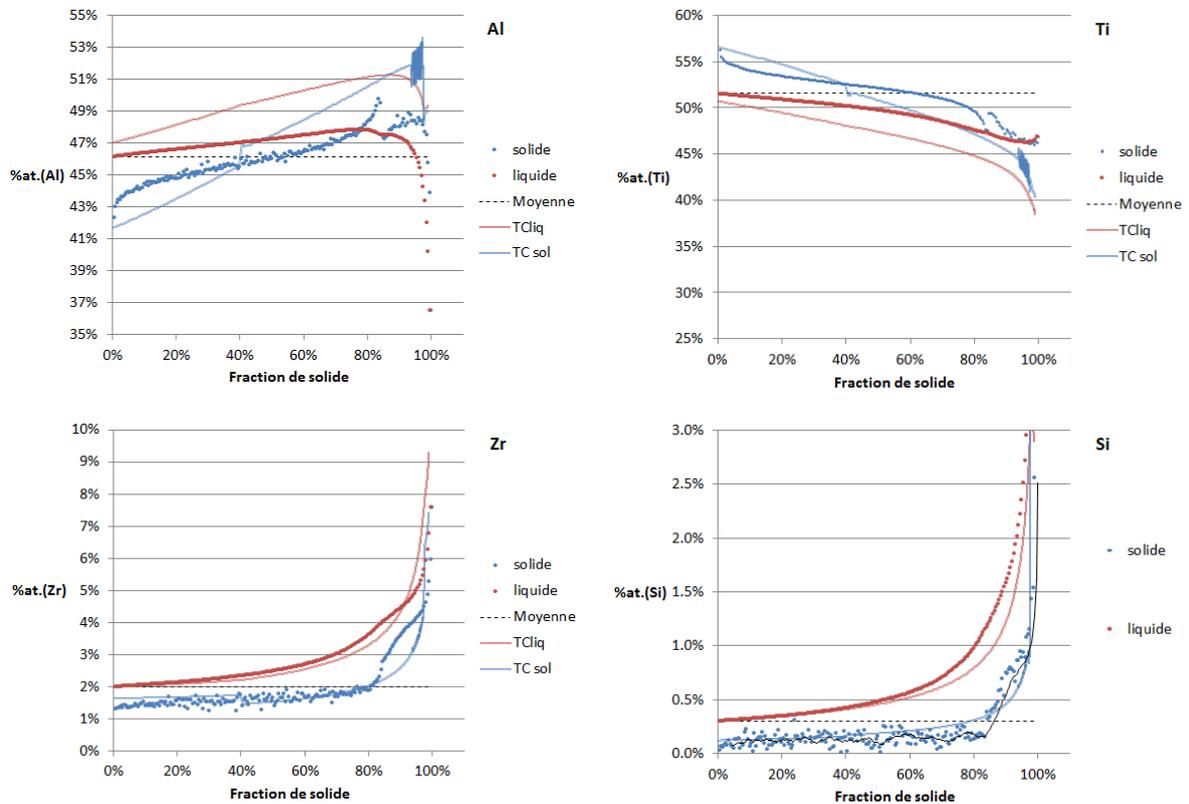


Figure A.1 : Évolution des concentrations au cours de la solidification de Ti-47Al-2Zr-0,3Si, compositions ajustées

## Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si

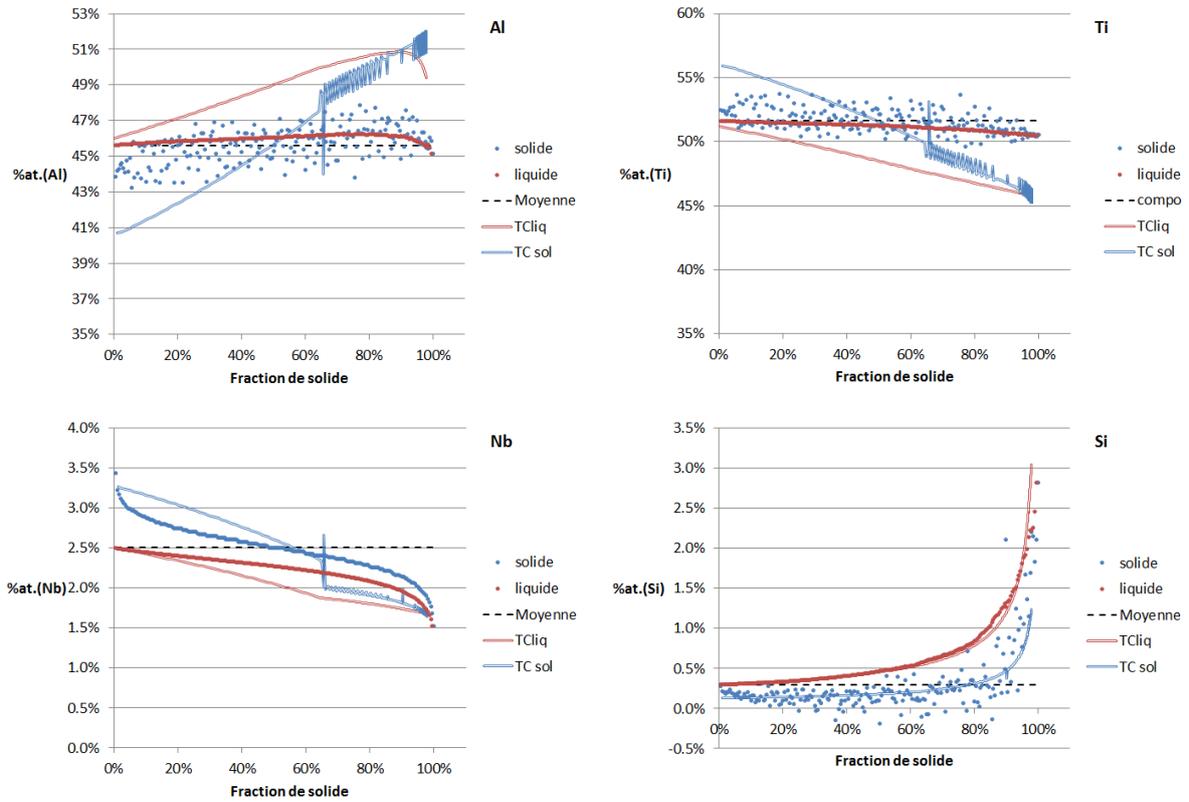


Figure A.2 : Évolution des concentrations au cours de la solidification de Ti-46Al-2,5Nb-0,3Si, compositions ajustées

## Ti-46Al-1Mo-0,3Si

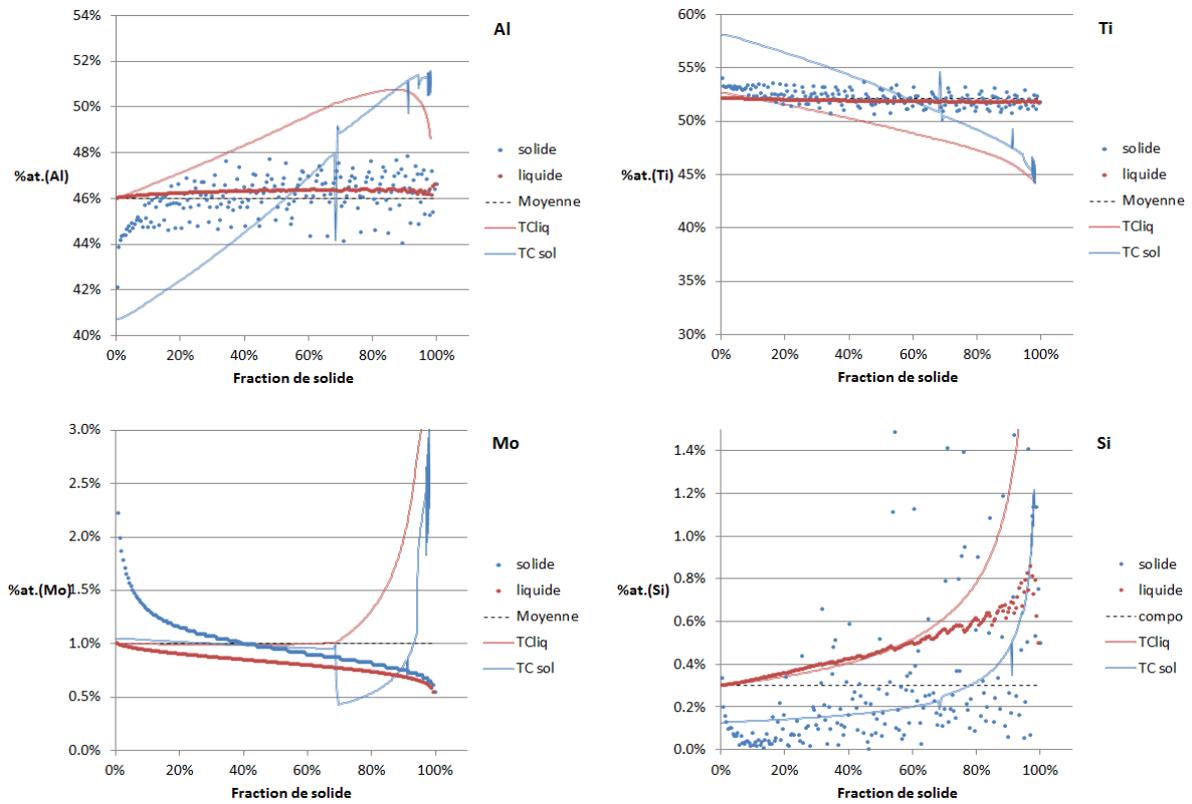


Figure A.3 : Évolution des concentrations au cours de la solidification de Ti-46Al-1Mo-0,3Si, compositions ajustées

## Ti-44Al-8Nb-0,3Si

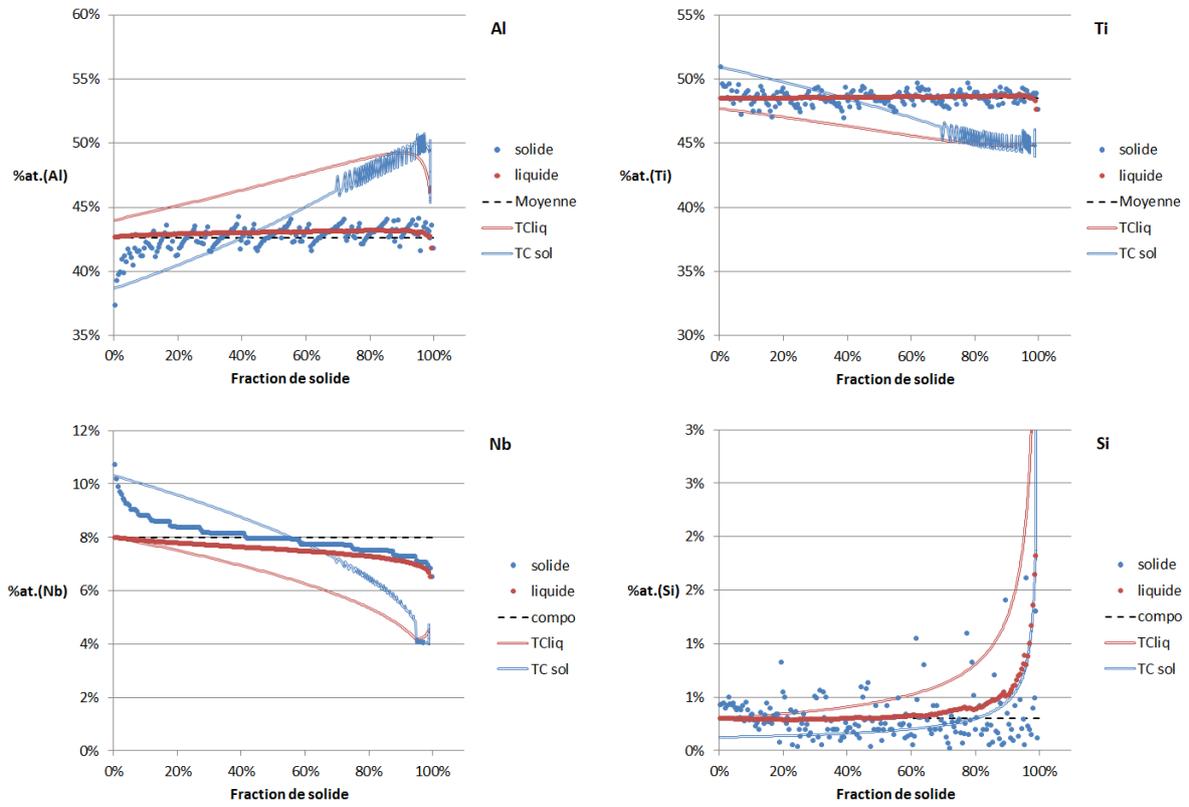


Figure A.4 : Évolution des concentrations au cours de la solidification de Ti-44Al-8Nb-0,3Si, compositions ajustées

## Annexe B : Propriétés mécaniques

### Compressions à température ambiante

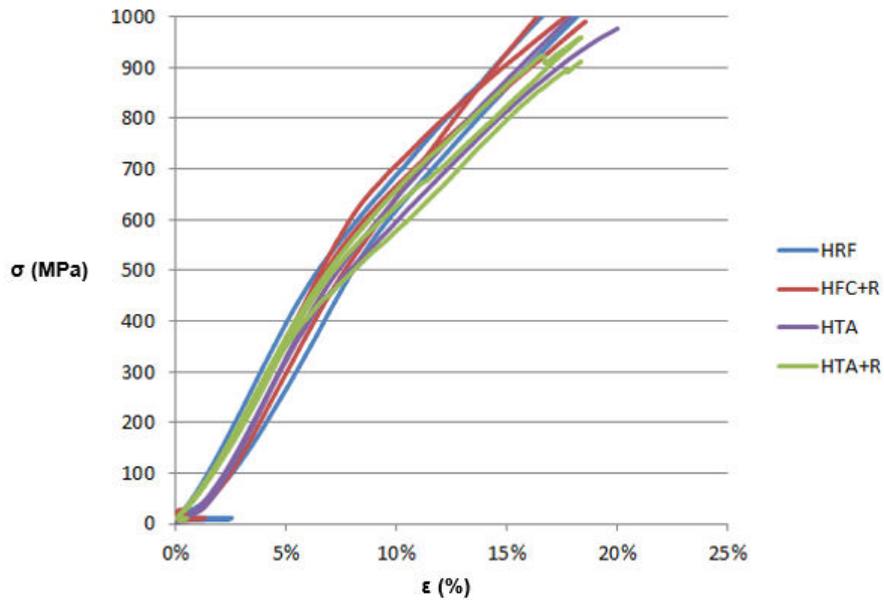


Figure B.1 : Courbes de compression à température ambiante pour la nuance  $Ti-47Al-2Zr-0,3Si$

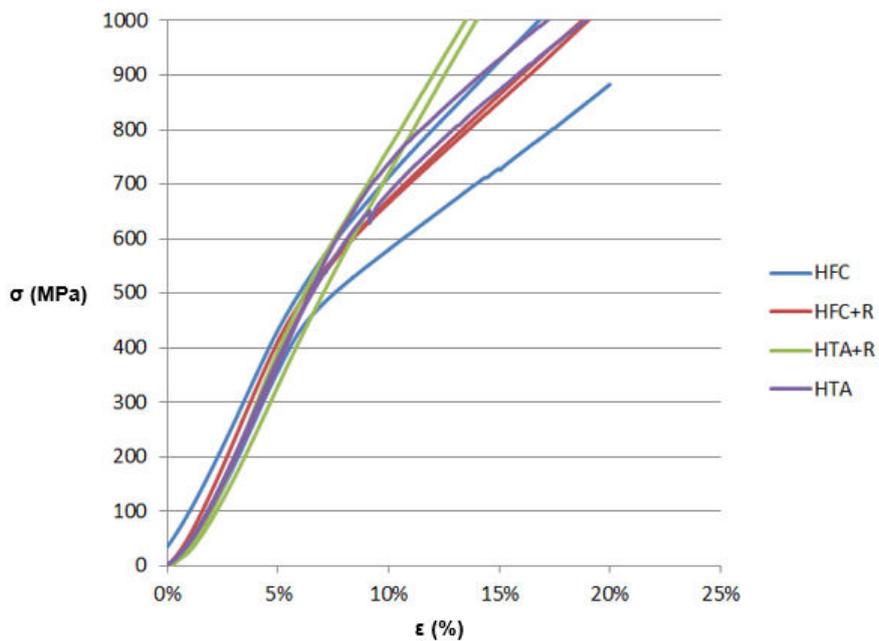


Figure B.2 : Courbes de compression à température ambiante pour la nuance  $Ti-47Al-2Zr$

## Compressions à 800°C

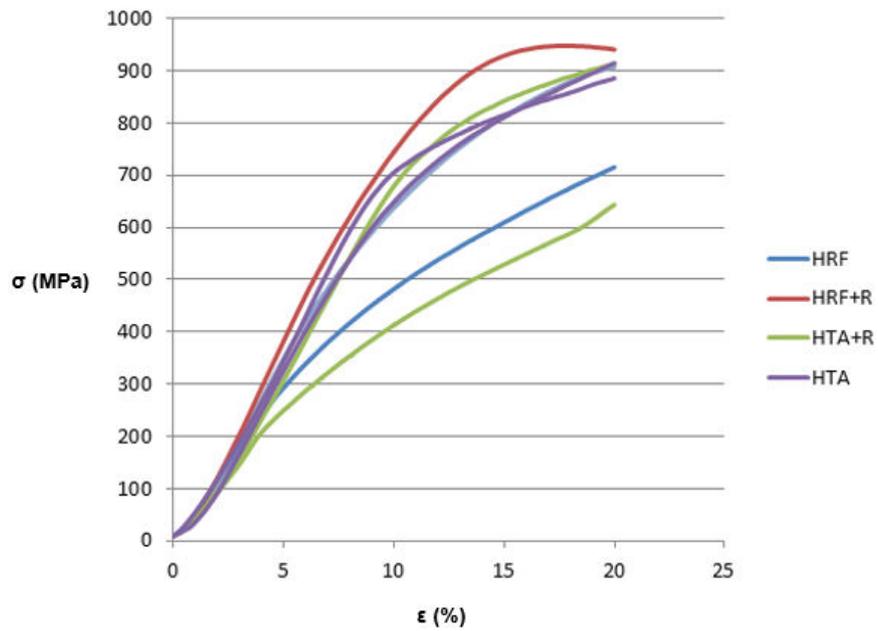


Figure B.3 : Courbes de compression à 800°C pour la nuance Ti-47Al-2Zr-0,3Si

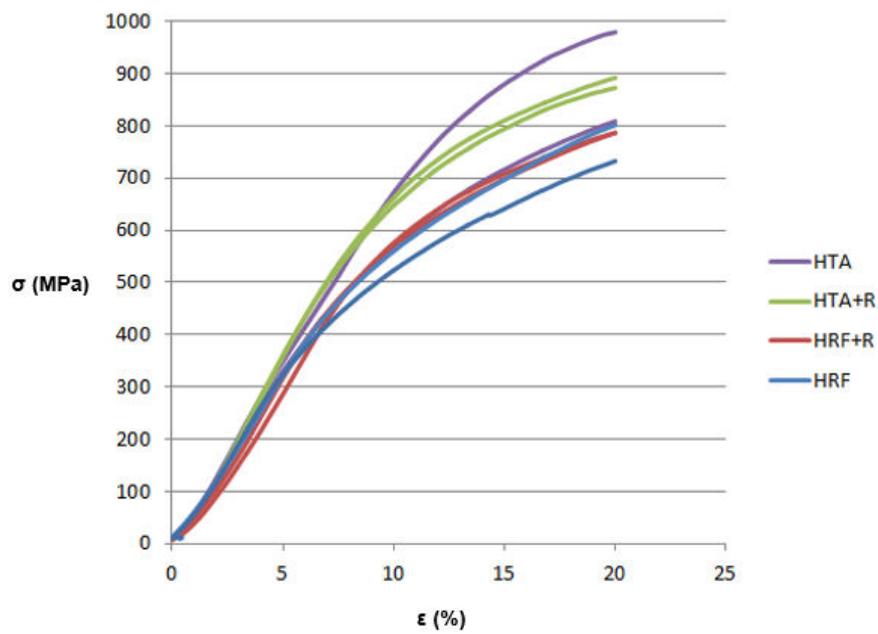


Figure B.4 : Courbes de compression à 800°C pour la nuance Ti-47Al-2Zr

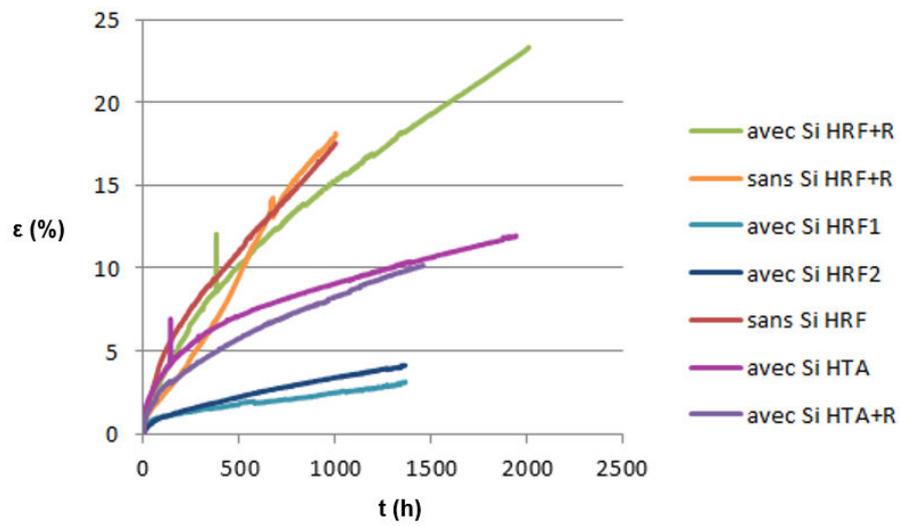
**Fluage à 800°C 200MPa**

Figure B.5 : Courbes de fluage à 800°C 200MPa sous air





## Résumé

L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence du silicium sur la microstructure d'alliages base TiAl. En effet, de faibles additions de silicium peuvent améliorer la tenue à chaud de ces intermétalliques. Nous montrons que le silicium a tendance à ségréger fortement durant la solidification, à l'échelle microscopique, provoquant l'apparition de siliciures primaires dans les zones interdendritiques. Après étude de cette ségrégation, nous avons procédé à des traitements thermiques d'homogénéisation afin d'étudier quantitativement les transformations solide-solide ayant lieu dans ces alliages. Ainsi, nous avons pu observer la précipitation de siliciures aux interfaces  $\gamma/\alpha_2$  dans des structures lamellaires homogènes. Mais, la structure lamellaire tend à se modifier en même temps que les siliciures germent et croissent. Les liens entre ces deux transformations simultanées sont mis en évidence expérimentalement, avant d'être modélisés à partir d'hypothèses simples. La réalisation d'essais mécaniques sur des microstructures contrôlées permet, en guise de conclusion, de donner des tendances quant à l'influence du silicium sur le comportement à chaud des alliages TiAl.

**Mots clés :** TiAl, siliciure, microstructure de précipitation, microstructure de solidification, propriétés mécaniques, diagramme de phase

## Abstract

The goal of this study is the understanding of the influence of silicon on the microstructure of TiAl-based alloys. Small additions of silicon are actually known to improve the heat resistance of these intermetallics. It is shown here that silicon segregates strongly at the microscopic scale during solidification, leading to the apparition of primary silicides in the interdendritic regions. After a study of this segregation, homogenization heat treatments were performed in order to focus on a quantitative study of the solid-solid transformations occurring in these alloys. Thus, silicide precipitation was observed at the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces in homogeneous lamellar structures. However, the lamellar structure undergoes its own evolution as the silicides nucleate and grow. The links between these simultaneous transformations are shown by our experimental results, then modelled through simple considerations. As a conclusion, mechanical tests on controlled microstructures give some trends on the influence of silicon on the high temperature mechanical properties of TiAl alloys.

**Key words:** TiAl, silicide, precipitation microstructure, solidification microstructure, mechanical properties, phase diagram