



HAL
open science

Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'aluminiures de titane binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique [gamma]-TiAl

Julien Zollinger

► **To cite this version:**

Julien Zollinger. Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'aluminiures de titane binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique [gamma]-TiAl. Biologie végétale. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL032N . tel-01753020

HAL Id: tel-01753020

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753020v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

THESE DE DOCTORAT
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Spécialité Science et Ingénierie des Matériaux

Ecole Doctorale EMMA
Laboratoire de Science et Génie de Matériaux et de Métallurgie

Présentée par
Julien ZOLLINGER
Pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

**INFLUENCE DE L'OXYGÈNE SUR LE COMPORTEMENT
À LA SOLIDIFICATION D'ALUMINIURES DE TITANE
BINAIRES ET ALLIÉS AU NIOBIUM BASÉS SUR LE
COMPOSÉ INTERMÉTALLIQUE γ -TiAl**

Soutenue publiquement le 8 Juillet 2008

Devant la commission d'examen composée de:

Président	A. Hazotte	Professeur, Université Paul Verlaine
Rapporteurs	J. Lacaze	Directeur de Recherche, CNRS
	M. Rappaz	Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Examineurs	H. Combeau	Professeur, ENSMN - Directeur de Thèse
	D. Daloz	M ^e de Conférence, INPL - Co-directeur de Thèse

THESE DE DOCTORAT
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Spécialité Science et Ingénierie des Matériaux

Ecole Doctorale EMMA
Laboratoire de Science et Génie de Matériaux et de Métallurgie

Présentée par
Julien ZOLLINGER
Pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

**INFLUENCE DE L'OXYGÈNE SUR LE COMPORTEMENT
À LA SOLIDIFICATION D'ALUMINIURES DE TITANE
BINAIRES ET ALLIÉS AU NIOBIUM BASÉS SUR LE
COMPOSÉ INTERMÉTALLIQUE γ -TiAl**

Soutenue publiquement le 8 Juillet 2008

Devant la commission d'examen composée de:

Président	A. Hazotte	Professeur, Université Paul Verlaine
Rapporteurs	J. Lacaze	Directeur de Recherche, CNRS
	M. Rappaz	Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Examineurs	H. Combeau	Professeur, ENSMN - Directeur de Thèse
	D. Daloz	M ^e de Conférence, INPL - Co-directeur de Thèse

A Valentine,
A mes parents,
A ma Mémé.

« Il ne sert à rien de dire "Nous avons fait de notre mieux".
Il faut réussir à faire ce qui est nécessaire. ».
Winston Churchill

« Commence par faire le nécessaire, puis fait ce qu'il est possible
de faire et tu réaliseras l'impossible sans t'en apercevoir. ».
Saint François d'Assise

AVANT-PROPOS

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

Je suis infiniment reconnaissant envers messieurs Alain Hazotte, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz, Michel Rappaz, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, et Jacques Lacaze, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté de rapporter mon travail. Je leur renouvelle mes plus sincères remerciements pour la qualité et la rigueur avec laquelle ils ont examinés ce manuscrit, malgré un emploi du temps qui le leur permettait difficilement.

Je ne sais comment exprimer ma reconnaissance à Messieurs Hervé Combeau et Dominique Daloz, Directeur et Co-Directeur de Thèse, sans qui ce travail n'aurait pu voir le jour. C'est grâce à la qualité et à la convivialité de leur encadrement au cours de ces quatre années de DEA et de doctorat que j'ai décidé de faire de la recherche mon métier. La liberté qu'ils m'ont accordée et la confiance qu'ils m'ont témoignée est une chance et un cadeau dont j'espère avoir été digne. Plus particulièrement, je remercie Monsieur Hervé Combeau pour ses précieux enseignements et conseils, pour avoir partagé ses connaissances avec moi et de ce fait, pour sa patience. Encore une fois, je remercie Monsieur Dominique Daloz qui est pour moi un modèle et qui fut plus qu'un encadrant à bien des égards, et dont je saurais me souvenir de l'amitié et du soutien qu'il m'a témoigné dans les moments difficiles.

Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Gérard Lesoult pour m'avoir accueilli au sein du Groupe Thématique « Solidification », ainsi que pour les enseignements dispensés au cours de la préparation du DEA et pour avoir partagé son expérience au cours du doctorat.

Par ces remerciements, je ne saurais oublier les membres du GT2, en particulier Géraldine Georges pour son soutien presque quotidien et Claude Bourgraff, qui m'a permis d'apprendre davantage que je ne l'aurais souhaité.

J'adresse également toute ma gratitude et mon amitié à tous les membres du LSG2M, je pense en particulier à David Bonina et Jean-Pierre Houin pour leur aide et pour la convivialité de nos interactions, au staff administratif composé de Géraldine, Anne-Marie, Laurence, Martine, Josette, Liliane et Robert. Les litres de café et les moments conviviaux que nous avons partagé resteront inoubliables. Je ne saurais oublier les membres du CRITT Metall 2T, Cédric et Michael pour leurs précieux conseils et leur bonne humeur. Je remercie également Pascal Martin et Sylvain Weber, du LPM, pour leur aide et leur gentillesse.

Je remercie l'ensemble des thésards du LSG2M, LPM et LSGS qui ont croisés ma route au cours de ces années, pour les agréables moments passés en leur compagnie, et pour la convivialité qu'ils m'ont apporté au laboratoire et en dehors. Je pense en particulier à ma « promotion », Olivier, Fabien, Raymond, Emile et Valentine.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen « Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification », auquel je suis heureux d'avoir

participé. J'adresse ici ma profonde reconnaissance aux personnes qui ont contribué à rendre cette aventure aussi riche, et notamment à Monsieur Juraj Lapin et Madame Ulrike Hecht.

Je remercie bien sûr toutes celles et ceux dont l'amitié a rendu toutes ces années si faciles à vivre. Je pense en particulier à Pierre, Grégory et Phillipe qui se reconnaîtront puisque je viens d'écrire leur prénom.

Au moment où j'écris ces lignes, j'ai une pensée toute particulière pour ma regrettée grand-mère à qui je dois en partie l'homme que je suis devenu et que j'aurais voulu lui montrer. Je la remercie du plus profond de mon coeur et espère toujours être digne de son amour et des valeurs qu'elle m'a transmises.

Je dédie ce travail en premier lieu à ma famille, à mon frère et à ma soeur, mais avant tout à mes parents. Leur soutien et leur amour m'ont aidé à travers toutes les étapes de ma vie, et j'espère aujourd'hui m'en montrer digne en leur disant tout mon amour et en justifiant leurs sacrifices par l'obtention du titre de docteur.

Mes derniers mots seront à l'attention de Valentine, qui a su rendre la vie si belle depuis qu'elle partage la mienne. Merci de m'avoir supporté et soutenu, merci d'avoir davantage confiance en moi que moi-même. Merci pour tout ce que tu m'as fait découvrir, pour tous ces voyages formidables que nous avons fait ensemble, et pour ceux qu'ils nous restent à faire. Merci de m'avoir choisi et surtout d'être là, tout simplement. Le premier attend l'autre à Jasseron...

Sommaire

Introduction Générale	1
Bibliographie	4
I Revue Bibliographique	5
I.1 Introduction	7
I.2 Présentation des alliages basés sur l'intermétallique TiAl	7
I.2.1 Les alliages binaires	7
I.2.1.1 Présentation des diagrammes de phase Ti-Al	7
I.2.1.2 Caractéristiques cristallographiques des phases rencontrées dans les alliages binaires basés sur l'intermétallique TiAl	9
I.2.1.3 Influence de la composition sur les microstructures à l'état brut d'élaboration	11
I.2.1.4 Microstructures issues d'un traitement thermique	14
I.2.2 Les alliages multiconstitués	16
I.2.2.1 Influence des éléments d'additions sur les équilibres de phases	16
I.2.2.2 Phases secondaires stabilisées par les éléments d'addition : cas de la phase B2	19
I.2.2.3 Cas particulier de l'oxygène	19
I.3 Formation des hétérogénéités et phénomènes associés à la solidification - Cas de alliages basés sur l'intermétallique Gamma-TiAl	22
I.3.1 Présentation des hétérogénéités associées au processus de solidification	22
I.3.2 Phénomènes associés à la transformation péritectique	23
I.4 Objet de l'étude	25
Bibliographie	27
II Techniques Expérimentales	31
II.1 Introduction	33
II.2 Présentation des techniques d'analyse	33
II.2.1 Analyses structurales	33
II.2.1.1 Préparations métallographiques	33
II.2.1.2 Microscopie optique et électronique	33
II.2.1.3 Analyses cristallographiques	34
II.2.2 Analyses chimiques	34
II.2.2.1 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)	34
II.2.2.2 Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS)	35
II.2.2.3 Autres techniques	37
II.2.3 Analyse thermique différentielle	37
II.2.4 L'outil Thermocalc [®]	39
II.3 Présentation des techniques d'élaboration	39
II.3.1 Elaboration en creuset froid	39
II.3.1.1 Elaboration de lingots	40
II.3.1.2 Elaboration des échantillons pour les expériences de trempe en cours de solidification dirigée	41
II.3.2 Elaboration par trempe en cours de solidification dirigée (TSD)	42
II.3.2.1 Principe et protocole expérimental	42

II.3.2.2	Exploitation des expériences	45
Bibliographie	47
III	Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'alliages basés sur le composé γ-TiAl	49
III.1	Introduction	51
III.2	Caractérisation des échantillons bruts d'élaboration	52
III.2.1	Influence de l'oxygène sur les structures brutes d'élaboration	53
III.2.1.1	Evolutions macrostructurales	53
III.2.1.2	Evolutions microstructurales	54
III.2.1.2.1	Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,50	54
III.2.1.2.2	Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,32	55
III.2.1.2.3	Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,22	56
III.2.1.2.4	Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,08	56
III.2.1.2.5	Synthèse partielle des observations microstructurales	57
III.2.2	Caractérisation de la macroségrégation	59
III.2.3	Quantification de la microségrégation	59
III.2.3.1	Influence de la phase primaire de solidification sur la microségrégation	59
III.2.4	Expériences de trempe en cours de solidification dirigée (TSD)	63
III.2.5	Températures caractéristiques de transformation	65
III.3	Discussion	67
III.3.1	Equilibres de phases et genèse des microstructures	67
III.3.1.1	Influence de l'oxygène sur la phase primaire de solidification	67
III.3.1.2	Effet du chemin de solidification sur les macrostructures	70
III.3.1.3	Influence de l'oxygène sur les températures de transformation	71
III.3.2	Effet de l'oxygène sur le comportement à la solidification	72
III.3.2.1	Alliage se solidifiant par la phase β	72
III.3.2.2	Alliage se solidifiant par la phase α	73
III.4	Synthèse générale	74
Bibliographie	76
IV	Influence du niobium et de l'oxygène sur la solidification d'alliages de base TiAl. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb	77
IV.1	Introduction	79
IV.2	Présentation des hétérogénéités héritées de la solidification : caractérisation des états bruts d'élaboration	80
IV.2.1	Structures brutes de coulées	80
IV.2.2	Températures de transformation	82
IV.2.3	Hétérogénéités chimiques issues de la solidification	83
IV.2.4	Synthèse partielle sur les structures brutes de coulées	84
IV.3	Développement des microstructures et des microségrégations en solidification dirigée	85
IV.3.1	Elaboration en creuset Al_2O_3	85
IV.3.1.1	Conditions d'élaboration	85
IV.3.1.2	Caractérisation structurale	85
IV.3.1.3	Analyses chimiques	88
IV.3.1.4	Cas de l'oxygène - réaction avec l'alumine	90
IV.3.2	Elaboration en creuset Y_2O_3	92
IV.3.2.1	Conditions d'élaboration	92
IV.3.2.2	Caractérisation structurale	93
IV.3.2.3	Analyses chimiques	96
IV.3.2.4	Cas de l'oxygène - réaction avec l'yttrine	98
IV.4	Discussion	100
IV.4.1	Phases primaires et températures de transformation	100

IV.4.2	Mises en place des microségrégations	100
IV.4.2.1	Alliage se solidifiant par la phase α	100
IV.4.2.2	Alliage se solidifiant par la phase β	101
IV.4.3	Chemins de solidification	102
IV.4.4	Formation d'oxydes pendant l'élaboration	103
IV.4.5	Effet de la ségrégation sur la formation des microstructures	104
IV.5	Synthèse	105
	Bibliographie	107
Conclusion Générale et Perspectives		109
	Bibliographie	113
Documents Annexes		115
A Les modèles de microségrégation usuels		117
A.1	Modèle du bras de levier	119
A.2	Modèle de Gulliver-Scheil	120
A.3	Modèles de Brody-Flemings et Clyne-Kurz	121
	Bibliographie	124
B Description de la Macro-commande utilisée en Analyse d'Image		125
C La Microsonde de Castaing : Généralités, Principes, et Application au dosage des éléments légers		129
C.1	Introduction	131
C.2	Rappel sur les interactions électrons - matière en microanalyse par sonde électronique	131
C.2.1	Les effets d'interaction	131
C.2.2	Les interactions volumiques	132
C.2.3	Electrons émis et origine des rayons X caractéristiques	133
C.3	Principe de la microanalyse à dispersion de longueur d'onde (WDS)	134
C.3.1	Les spectromètres WDS	134
C.3.2	Les matrices de correction	135
C.3.3	Précision des mesures	135
C.3.4	Mesures des éléments légers	136
C.4	Application à la mesure de l'oxygène dans les alliages de base TiAl	136
C.4.1	Préparation de l'analyse	137
C.4.2	Exemple de résultats	138
C.4.2.1	Macroségrégation dans l'alliage Ti-46Al-8Nb élaboré en coulée centrifuge	139
C.4.2.2	Profils de pénétration dans un alliage Ti-6Al-4V	139
C.5	Autres travaux réalisés en microanalyse	141
	Bibliographie	141
D Méthodes de Caractérisation de la Microségrégation		143
D.1	Introduction	145
D.2	Echantillonnage et mise en place des analyses pour caractériser la microségrégation	145
D.3	Les méthodes et techniques de tri et d'analyse des données	147
	Bibliographie	149

Liste des Figures

I.1	Diagramme d'équilibre binaire Ti-Al proposé en 1986 par Murray [1].	8
I.2	(a) Partie centrale du diagramme binaire Ti-Al révisée par McCullough et coll. [2], et (b) comparaison entre le diagramme Ti-Al déterminé expérimentalement et issu des calculs thermodynamiques [3].	8
I.3	Diagramme de phase proposé par (a) Kainiama et coll. [4] et (b) Ohnuma et coll. [5].	9
I.4	Diagramme de phase binaire Ti-Al proposé par Schuster et Palm [10].	9
I.5	Représentation schématique de la structure D019 de la phase α_2 - Ti_3Al . Les atomes interstitiels représentés correspondent uniquement aux cavités octaédriques de type Ti_6	10
I.6	Représentation schématique de la structure $L1_0$ de la phase γ - TiAl.	11
I.7	Influence de la composition sur le chemin de solidification et l'orientation des lamelles d'après [17].	13
I.8	Microstructure des états bruts d'élaboration des alliages : (a) Ti-40Al, (b) Ti-43Al, (c) Ti-46Al, (d) Ti-48Al [14].	14
I.9	Surfaces de liquidus partielles montrant les domaines des phases de solidification primaires dans les alliages (a) TiAl-Ta et (b) TiAl-Nb [27].	17
I.10	Evolution du coefficient permettant de calculer la limite β/α en fonction de la teneur en niobium [27].	18
I.11	Coupe isotherme des diagrammes ternaires (a) Ti-Al-Cr et (b) Ti-Al-Nb à 1200°C [9].	18
I.12	Morphologie des particules d'alumine retrouvées dans les échantillons élaborés par solidification dirigée [48] : (a) micrographie optique montrant les particules formées à partir du liquide et (b) provenant probablement du creuset. DS : zone solidifiée avant trempe, Q : zone pateuse trempée, C : particules d'alumine.	20
I.13	Coupes isothermes du système Ti-Al-O à : (a) 900°C [50] et (b) 1100°C [51].	21
I.14	Distinction entre les échelles (a) macro-, (b) méso, et (c) microscopique dans un lingot.	22
I.15	Diagramme de phase schématique montrant la différence de solubilité entre les phases liquide et solide pour un alliage de composition C_0 . C_S représente la composition du solide et C_L la composition du liquide à la température T_i	23
I.16	Diagramme Ti-Al schématique montrant les extensions métastables des solidus et liquidus de la phase α , d'après [27].	24
I.17	Représentation de l'évolution (a) de la température de l'interface solide/liquide en fonction de la vitesse de solidification dans l'alliage Ti-48,5Al et (b) de la vitesse de transition entre la solidification par la phase β ou α en fonction de la teneur en aluminium [26].	24
I.18	Représentation schématique de la croissance péritectique [64].	25
II.1	Représentation de la zone d'interaction entre faisceau électronique primaire et la matière de l'échantillon en microscopie électronique à balayage.	35
II.2	Représentation schématique (a) d'un cycle thermique appliqué lors d'un essai d'ATD et (b) du signal enregistré lors d'une transformation exothermique.	38
II.3	Représentation schématique d'une installation d'élaboration en creuset froid.	40
II.4	Macrographie d'un barreau élaboré par creuset froid, en coupe longitudinale et transverse.	42
II.5	Représentation schématique du processus de solidification dirigée mis en œuvre lors des essais de trempe en cours de solidification dirigée.	43

II.6	Représentation (a) de l'appareil de type Bridgman utilisé pour les essais de trempe en cours de solidification dirigée et (b) zoom sur la partie supérieure du dispositif.	44
II.7	Représentation de l'appareil de type Bridgman utilisé pour les essais de trempe en cours de solidification dirigée en creuset yttrine : 1-creuset, 2-thermocouple de régulation, 3- élément chauffant, 4-thermocouple mobile, 5- enceinte, 6-boîte à eau, 7-barreau de liaison, 8-unité d'extraction.	45
III.1	Partie centrale du diagramme de phase Ti-Al, d'après [1]. Les compositions étudiées sont indiquées par des croix.	51
III.2	Macrographie typique d'un lingot élaboré par creuset froid, ici l'alliage Ti-47,3Al-1,5O. Le rectangle blanc représente la zone où les analyses microstructurales et chimiques ont été réalisées.	52
III.3	Macrographies optiques des différents alliages élaborés par creuset froid. Les surfaces sont attaquées chimiquement et observées en lumière polarisées.	53
III.4	Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,50 : (a) Ti-40Al, (b) Ti-39,7Al-0,8O et (c) Ti-39,4Al-1,5O. L'observation en DIC a été utilisée pour les trois alliages.	54
III.5	Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,32 : (a) Ti-43Al, (b) Ti-42,7Al-0,8O et (c) Ti-42,4Al-1,5O. L'observation en DIC a été utilisée uniquement pour l'alliage binaire.	55
III.6	Images BSE de l'alliage Ti-42,4Al-1,5O réalisées sur un échantillon attaqué chimiquement à différents grossissements.	56
III.7	Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,22 : (a) Ti-45Al, (b) Ti-44,7Al-0,8O et (c) Ti-44,4Al-1,5O. La micrographie de l'alliage (c) a été faite en lumière polarisée afin de mieux discerner la géométrie des dendrites.	56
III.8	Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,08 : (a) Ti-48Al, (b) Ti-47,7Al-0,8O et (c) Ti-47,4Al-1,5O. Comme dans la Figure III.7, la micrographie de l'alliage (c) a été faite en lumière polarisée afin de mieux discerner la géométrie des dendrites.	57
III.9	Macro-cartographies chimiques réalisées à la microsonde de Castaing en mode défocalisé sur un demi lingot de l'alliage Ti-47,4Al-1,5O : (a) Ti, (b) Al et (c) O.	59
III.10	Courbes soluté - solvant obtenues pour les alliages Ti-39,4-1,5O et Ti-47,4-1,5O ayant pour phase primaire de solidification β et α respectivement : (a) Al-Ti ; (b) O-Ti.	60
III.11	Evolution de la teneur en aluminium et en oxygène en fonction de la fraction cumulée de solide : (a) Ti-39,4Al-1,5O et (b) Ti-47,4Al-1,5O. Les éléments et les courbes calculées à partir du modèle de Scheil sont indiqués sur les figures.	61
III.12	Cartographie WDS réalisée sur l'alliage Ti-47,4Al-1,5O : (a) image BSE et (b) image X traduisant les hétérogénéités en oxygène.	62
III.13	Evolution des microstructures le long d'un barreau d'alliage Ti-47,4Al-1,5O élaboré par TSD : (a) liquide trempé ($1550 > T > 1410^\circ C$), (b) zone pâteuse ($1410 > T > 1355^\circ C$), (c) Partie solidifiée directionnellement ($1355 > T > 1100^\circ C$), (d) et (e) parties ayant subi uniquement des transformations à l'état solide.	64
III.14	Analyse chimique effectuée dans la zone pâteuse de l'échantillon ayant la composition initiale Ti-47,4Al-1,5O, correspondant à une fraction solide de 82 %.	65
III.15	Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues aux hautes températures (a) au chauffage et (b) au refroidissement pour les alliages Ti-39,4Al-1,5O et Ti-47,4Al-1,5O, à la vitesse de $10^\circ C.min^{-1}$.	66
III.16	Représentation schématique de l'effet de l'oxygène sur les microstructures et la phase primaire de solidification. Le trait pointillé montre les teneurs en aluminium au delà desquelles la transformation péritectique est observée.	68

III.17	Evolution de la température de l'interface solide/liquide en fonction de la vitesse de solidification pour chacune des phases β et α dans l'alliage Ti-48Al, pour un gradient dans le liquide égal à 10 K.mm^{-1} . Les températures et pentes de liquidus et les coefficients de partage ont été déterminés à partir du diagramme Ti-Al de Schuster et Palm [1]. Les coefficients de diffusion dans le liquide et les constantes de Gibbs-Thomson ont été pris égaux à $5.10^{-9}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et $10^{-7}\text{m}.\text{°C}$, respectivement.	68
III.18	Diagramme de phase binaire Ti-O calculé et données expérimentales jusqu'à une fraction molaire d'oxygène de 0,62 (d'après [14]).	69
III.19	Formation de la macrostructure dans les alliages présentant une transformation péritectique : (a) formation de la zone colonnaire à partir de la phase primaire, (b) germination/croissance des grains équiaxes et transformation péritectique dans la zone colonnaire et (c) propagation de la phase α à travers le liquide résiduel. . . .	70
III.20	(a) Surface de liquidus du système Ti-Al-O dans la région TiAl : les isothermes sont indiquées en bleu et la transition entre solidification par la phase β et solidification par la phase α en noir ; et (b) coupes isoplèthes des systèmes Ti-Al-0,8O et Ti-Al-1,5O calculées par le logiciel <i>Thermo - Calc</i> ® à partir de la base de données TiAlDATA [6].	71
III.21	Surface de liquidus pour le système Ti-Al-O déterminée dans cette étude. Les phases primaires de solidification déterminées par l'analyse des microstructures sont indiquées par les points. La courbe en noir indique la transition entre solidification par la phase β et solidification par la phase α (La courbe grise est celle calculée à partir de la base de données TiAlDATA [6]). Les croix indiquent les compositions mesurées par ATD, et les courbes bleues indiquent les isothermes déduites des ATD et du diagramme binaire [1]. Les isothermes présentées sur la Figure III.20(a) sont reportées ici en transparence et apparaissent en bleu ciel.	72
IV.1	(a) coupe isoplèthe Ti-Al-8Nb d'après [3] (le trait bleu indique la composition de l'alliage IMPRESS) superposée au diagramme binaire Ti-Al (en pointillé) et (b) surface de liquidus du système Ti-Al-Nb obtenues avec <i>Thermo - Calc</i> ® et la base de données TiAlDATA [4].	79
IV.2	(a) macrographie optique, (b) surfaces d'analyses WDS en mode défocalisé et cartographies de ségrégation, exprimée ici sous la forme C_s/C_0 , pour les éléments (c) aluminium et (d) niobium pour l'alliage Ti-46Al-8Nb.	80
IV.3	Images en électrons rétrodiffusés prises dans la région équiaxe des alliages (a) Ti-46Al-8Nb, (b) Ti-48Al-4Nb, (c) Ti-45,5Al-8Nb-1O et (d) dans la zone colonnaire de l'alliage Ti-48Al-4Nb.	81
IV.4	Courbes d'analyse thermique obtenues (a) au chauffage et (b) au refroidissement pour les trois alliages Ti-46Al-8Nb, Ti-45,5Al-8Nb-1O et Ti-48Al-4Nb à la vitesse de 10K/min.	82
IV.5	(a) Profil qualitatif réalisé par EDS sur l'échantillon Ti-46Al-8Nb et (b) Image BSE correspondante, le trait indique le parcours analysé.	84
IV.6	Enregistrement thermique réalisé lors d'une expérience de TSD : (a) évolution de la température en fonction du temps, la chute brutale de température correspond à la trempe, et (b) zoom sur l'évolution de la température en fonction de la distance et ajustement polynomial d'une loi en T^2 sur la courbe expérimentale.	86
IV.7	Vue macrographique de l'échantillon 2 et détails microstructuraux : (a) du liquide trempé, (b) du front de solidification, (c) de la zone pateuse, (d) des dendrites solidifiées, (e) de la microstructure lamellaire observable dans la zone solidifiée de la partie basse du barreau et (f) de la microstructure de la zone traitée thermiquement, qui révèle la présence d'« α -case » à la surface de l'échantillon. Les températures indiquées sont celles de l'échantillon au moment de la trempe.	87
IV.8	Courbes expérimentales de fractions cumulées obtenues à la température avant trempe de 1450°C , correspondant à une fraction solidifiée de 88%.	89
IV.9	Profils de fractions cumulées obtenus pour l'élément Al à différentes températures.	89

IV.10	Evolution des valeurs des coefficients de partage avec la température déterminées à partir de : (a) $k_i^{\alpha/l} = \frac{C_s^{f_s-0}}{C_0}$ et (b) $k_i^{\alpha/l,*} = \frac{C_s^{i,*}}{C_l^{i,m}}$	91
IV.11	Morphologie des particules d'alumine présentes dans les échantillons après élaboration. A : aiguille et D : dendrite.	91
IV.12	Variations de températures mesurées en fonction de la position de l'échantillon pour différentes températures maximales appliquées.	93
IV.13	Macrographies optiques des échantillons élaborés par TSD avec les paramètres : (a) $G_L^T = 4000K.m^{-1}$, $v_t = 5,5.10^{-6}m.s^{-1}$, (b) $G_L^T = 4000K.m^{-1}$, $v_t = 118.10^{-6}m.s^{-1}$, (c) $G_L^T = 5000K.m^{-1}$, $v_t = 5,5.10^{-6}m.s^{-1}$, (d) $G_L^T = 8000K.m^{-1}$, $v_t = 5,5.10^{-6}m.s^{-1}$ et (e) $G_L^T = 8000K.m^{-1}$, $v_t = 118.10^{-6}m.s^{-1}$	94
IV.14	Images BSE prises dans la zone pâteuse en coupe longitudinale de l'alliage Ti-46Al-8Nb élaboré avec : (a) $G_L^T = 4000K.m^{-1}$ et $v_t = 5,5.10^{-6}m.s^{-1}$ et (b) $G_L^T = 4000K.m^{-1}$ et $v_t = 118.10^{-6}m.s^{-1}$. La zone orangée montre la zone où l'on trouve de la phase $\beta/B2$, la zone bleutée montre le liquide trempé.	95
IV.15	Macrographie optique présentant (1) le liquide trempé, (2) la zone pâteuse et (3) la partie de l'échantillon solidifiée directionnellement, et images BSE de l'alliage Ti-46Al-8Nb solidifié en creuset Y_2O_3 avec $G_L^T = 4000K.m^{-1}$ et $v_t = 118.10^{-6}m.s^{-1}$: (a) 1549 °C, (b) 1518°C et (c) 1495°C. Les emplacements correspondants sur la macrographie sont indiqués sur la figure.	96
IV.16	Profils réalisés par WDS pour l'élément niobium sur l'échantillon solidifié avec $G_L^T = 4000K.m^{-1}$ et $v_t = 118.10^{-6}m.s^{-1}$: (a) 1549 °C, (b) 1500°C et (c) 1480°C.	97
IV.17	Evolution des amplitudes de microségrégation $C_i^{max} - C_i^{min}$ en fonction de la température pour différentes conditions d'élaboration pour Al et Nb.	98
IV.18	Comparaison des profils de distribution cumulés obtenus à différentes températures pour l'échantillon solidifié avec les paramètres $G_L^T = 4000K.m^{-1}$ et $v_t = 118.10^{-6}m.s^{-1}$ pour (a) Al et (b) Nb.	99
IV.19	Evolution de la teneur moyenne en aluminium au cœur des dendrites en fonction de la température. Les conditions d'élaboration sont précisées sur la figure.	99
IV.20	Images BSE des deux types de particules d'yttrine retrouvées dans les alliages élaborés : (a) dendritiques et (b) globulaires.	100
IV.21	Profils de microségrégation expérimentaux obtenus pour $f_s = 88\%$ (1450°C) sur l'alliage Ti-46Al-8Nb préparé en creuset alumine et comparaison avec le modèle de Scheil [18] : (a) Al, (b) Nb et (c) O.	101
IV.22	Comparaison du profil de concentration expérimental en aluminium en fonction de la fraction solidifiée ($v_t = 118\mu m.s^{-1}$ et $G_L^T = 4000K.m^{-1}$, $f_s = 0,93$) avec les résultats des différents modèles simples de microségrégation considérés.	102
IV.23	Evolution de la compositions du liquide au cours de la solidification pour deux vitesses de solidification. Les résultats des modèles de Scheil et du bras de levier sont également indiqués. La ligne en trait interrompu correspond à la transition entre phases de solidification pour une teneur en oxygène de 0,5 at.%.	103
IV.24	(a) Coupe isoplèthe du diagramme de phase Ti-Al-8Nb d'après [3] (les traits gris pointillés représentent le diagramme de phase binaire d'après [23]), et représentation schématique des échantillons de TSD (b) avant la trempe et (c) après la trempe.	105
A.1	Distinction entre les échelles (a) macro-, (b) méso-, et (c) micro-scopique dans un lingot.	119
A.2	Représentation schématique des profils de concentration pour une fraction solide donnée dans des conditions d'équilibre.	120
A.3	Représentation schématique des profils de concentration pour une fraction solide donnée dans le cas d'une diffusion nulle dans le solide et parfaite dans le liquide.	121
A.4	Représentation schématique des profils de concentration pour une fraction solide donnée dans le cas d'une diffusion parfaite dans le liquide et présence de rétrodiffusion dans le solide.	122
A.5	Relation entre α_i et α'_i	123

B.1	Traitement d'une micrographie de l'alliage Ti-42,4Al-1,5O : (a) image optique acquise au microscope, (b) image transformée en niveaux de gris, et (c) image seuillée.	127
C.1	Comparaison entre spectres obtenus par analyse EDS (bleu) et WDS (rouge) sur un échantillon de nitrure de titane.	131
C.2	Illustration schématique des interactions volumiques entre électrons et matière.	132
C.3	Comparaison des chemins suivis par les électrons (haut) et étendue de la zone correspondante émettant des rayons X (bas) pour des cibles en aluminium, cuivre et or à une tension d'accélération de 20kV, simulé avec une procédure de Monte Carlo [3].	133
C.4	Modèles classiques montrant la production du bremsstrahlung, des rayons X caractéristiques, et des électrons Auger. [4].	133
C.5	Modèles classiques montrant la production du bremsstrahlung, des rayons X caractéristiques, et des électrons Auger. [4].	134
C.6	Evolution du nombre de coups par seconde en fonction de la longueur d'onde, la mesure correspond à la courbe rouge, la courbe bleue représente la fonction exponentielle utilisée pour représenter le bruit de fond en l'absence de pics. Les raies et éléments correspondant aux pics observés sont présentés sur la Figure.	138
C.7	Cartes de macroségrégation obtenues sur un échantillon élaboré en coulée centrifuge par ACCESS e.V. : (a) Al, (b) Nb et (c) O.	139
C.8	Profils d'oxygène réalisés sur l'aube de turbine élaborée dans un moule en zircône (haut) et dans un moule en yttrine (bas).	140
D.1	Image BSE montrant les deux échelles de microségrégation dans l'alliage Ti-46Al-8Nb.	146
D.2	Comparaison entre les profils de ségrégation en aluminium en fonction de la fraction solide obtenus pour une analyse par grille et par ligne sur l'alliage solidifié avec $G_L = 8000K/m$ et $v_p = 118.10^{-6}m/s$.	147

Liste des Tableaux

I.1	Influence des éléments d'addition et des interstitiels sur les caractéristiques et propriétés mécaniques des alliages de base TiAl [6].	16
I.2	Coefficients k_i des éléments d'addition utilisés dans les alliages TiAl (pour des teneurs exprimées en at. %) [29, 30].	17
II.1	Conditions opératoires choisies pour les analyses chimiques réalisées par microsonde de Castaing.	37
II.2	Liste des impuretés (en at. ppm) retrouvées dans les métaux purs utilisés pour l'élaboration de lingots.	41
III.1	Compositions chimiques nominales et mesurées des alliages de base TiAl élaborés (en at.%).	52
III.2	Coefficients de partage de l'aluminium et de l'oxygène, déterminés expérimentalement et calculés pour les deux différentes phases primaires de solidification.	62
III.3	Principales données obtenues à partir des enregistrements thermiques et des mesures effectuées par microsonde Castaing sur l'un des échantillons élaboré par TSD pour la composition Ti-47,4Al-1,5O.	63
III.4	Températures caractéristiques déduites des thermogrammes obtenus pour les alliages Ti-39,4Al-1,5O et Ti-47,4Al-1,5O, et valeurs obtenues à partir du diagramme binaire [1] pour des rapports Ti/Al équivalents aux compositions mesurées sur les échantillons <i>post-mortem</i> qui sont également indiquées.	66
IV.1	Synthèse des résultats d'ATD obtenus pour les alliages Ti-48Al-4Nb, Ti-45,5Al-8Nb-1O et Ti-46Al-8Nb, et résultats des analyses chimiques post-ATD réalisées par microsonde de Castaing.	83
IV.2	Compositions chimiques mesurées par EDS dans les alliages Ti-48Al-4Nb, Ti-46Al-8Nb et Ti-45,5Al-8Nb-1O.	84
IV.3	Conditions opératoires des essais réalisés en creuset Al_2O_3	85
IV.4	Compositions nominales et mesurées dans la zone pâteuse.	88
IV.5	Coefficients de partage déterminés à partir des données expérimentales recueillies dans la zone pâteuse à partir des deux méthodes décrites dans le texte.	90
IV.6	Conditions opératoires des échantillons élaborés en creuset Y_2O_3	92
IV.7	Composition moyennes mesurées dans les différents échantillons après les essais de trempe en cours de solidification dirigée.	93
IV.8	Données issues de l'analyse structurale des échantillons pour les différentes conditions de gradients et de vitesses d'extraction utilisés pour l'élaboration.	94
IV.9	Température à partir de laquelle la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ commence pour les différentes conditions de croissance étudiées au cours de ce travail.	97
C.1	Cristaux d'analyse usuels présents dans les spectromètres WDS.	135
C.2	Oxydes métalliques testés dans cette étude et principales interférences retrouvées avec le pic de l'oxygène sur le cristal PC2.	137
C.3	Oxydes métalliques testés dans cette étude et principales interférences retrouvées avec le pic de l'oxygène sur le cristal PC2.	138

Nomenclature

Sauf indication contraire, les compositions des alliages sont exprimées en pourcentages atomiques dans tout le manuscrit.

Symbole	Unité	Signification
a_φ	m	paramètre de maille a de la phase φ
$C_{Al\acute{e}q}^{\beta/\alpha}$	%	Concentration en Al équivalente définie par Muto et coll. ¹
C_0^i	%	Concentration nominale en élément i
C_s^i	%	Concentration en élément i dans le solide
C_l^i	%	Concentration en élément i dans le liquide
C_i^j	%	Concentration en élément i pour le point de mesure j
\bar{C}_i^j	/	Valeur pondérée de la concentration en élément i pour le point de mesure j
C_i^{min}	%	Valeur minimale mesurée pour l'élément i
C_i^{max}	%	Valeur maximale mesurée pour l'élément i
C_l^{max}	%	Concentration maximale du liquide
C_l^m	%	Concentration moyenne du liquide
D_l^i	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion de l'élément i dans le liquide
D_s^i	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion de l'élément i dans le solide
f_s	/	Fraction solidifiée
G_l^T	$K.m^{-1}$	Gradient thermique dans le liquide mesuré au niveau des pointes de dendrites
\bar{G}_T	$K.m^{-1}$	Gradient thermique moyen dans la zone pateuse
I_S^i	/	Indice de ségrégation défini pour chaque élément i
k_i	/	Coefficient de Muto permettant l'estimation de la transition β/α
$k_i^{\varphi/l}$	/	coefficient de partage entre la phase solide φ et la phase liquide pour l'élément i
L_t	m	Longueur extraite au moment de la trempe en cours de solidification dirigée
L_v	$J.m^{-3}$	Chaleur latente de fusion volumique
m_i^l	$K.\%^{-1}$	Pente de liquidus de l'élément i dans le diagramme d'équilibre
Pe_c^i	/	Nombre de Péclet chimique associé à l'élément i
R_p	m	Rayon des pointes de dendrites
T	$^\circ C$ ou K	Température
\dot{T}	$K.s^{-1}$	Vitesse de refroidissement
\dot{T}_{trempe}	$K.s^{-1}$	Vitesse de refroidissement associée à la trempe
T_L	$^\circ C$	Température de liquidus
T_S	$^\circ C$	Température de solidus
T_p	$^\circ C$	Température des pointes de dendrites
t	s	Temps
t_f	s	Temps local de solidification
v_p	$m.s^{-1}$	Vitesse des pointes de dendrites
v_t	$m.s^{-1}$	Vitesse d'extraction (de solidification) en solidification dirigée
α_i	/	Nombre de Fourier caractérisant l'importance de la diffusion dans le solide
ε_λ	/	Emissivité spectrale
Γ	$K.m^{-1}$	Coefficient de Gibbs-Thomson
κ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique
λ	m	Longueur d'onde
λ_j	m	espacement dendritique primaire ($j = 1$) ou secondaire ($j = 2$)
Ω_i	/	Sursaturation réduite associée à l'élément i
ρ	$\Omega.m$	Résistivité électrique
σ^i	%	Incertitude associée à la mesure de l'élément i

1. S. Muto et coll., Adv. Eng. Mater. 3 (6) (2001) 391–394.

Symbole	Unité	Signification
ΔC_i	%	Amplitude de ségrégation mesurée pour l'élément i
ΔT_0	$^{\circ}C$	Intervalle de solidification prévu par le diagramme d'équilibre
$\Delta T'$	$^{\circ}C$	Intervalle de solidification réel
ΔT_c	$^{\circ}C$	Surfusion liée à la cinétique atomique de progression de l'interface
ΔT_{γ}	$^{\circ}C$	Surfusion liée à la courbure de l'interface
ΔT_d	$^{\circ}C$	Surfusion liée à la ségrégation chimique en avant de la dendrite
$[\]^*$	/	Indice signifiant que la grandeur est considérée à l'interface solide/liquide
$[\]_p$	/	Indice signifiant que la grandeur est considérée au niveau de la pointe de dendrite

Introduction Générale

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les alliages à base de composés intermétalliques connaissent un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique, en vue d'applications structurales dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile. Les intermétalliques contenant de l'aluminium sont particulièrement appréciés par la diminution de densité qu'ils sont susceptibles d'apporter. Parmi eux, les aluminures de titane constituent d'excellents candidats pour des applications hautes températures dans le domaine de l'aéronautique notamment (aube de turbine basse pression, carter de compresseur).

Avec des propriétés spécifiques intéressantes (module élastique, résistance mécanique, à l'oxydation) qu'ils présentent jusqu'à 800°C , les alliages basés sur le composé $\gamma\text{-TiAl}$, dont la densité est de l'ordre de 4, sont particulièrement attractifs. De plus, ils présentent une résistance intrinsèque à l'inflammation et une dilatation thermique comparable à celle des alliages conventionnels [1,2]. Les travaux de recherche effectués ces dix dernières années ont conduit à développer des alliages biphasés $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})/\gamma(\text{TiAl})$, dont les propriétés rivalisent aujourd'hui avec leurs concurrents directs.

Il reste néanmoins plusieurs freins à leur industrialisation à grande échelle, parmi lesquels le manque de reproductibilité au niveau de la microstructure et leur réactivité à l'état liquide vis-à-vis de l'oxygène sont responsables du coût prohibitif des procédés de fabrication susceptibles de réduire ces effets. La faible ductilité de ces alliages à température ambiante rend toute opération d'usinage impossible : seules les voies d'élaboration par mise en forme directe peuvent être utilisées : métallurgie des poudres ou fonderie. C'est à cette dernière voie que nous nous intéresserons dans ce manuscrit ; cette filière conduisant aux niveaux d'hétérogénéités les plus importants, nous essaierons de les caractériser et de comprendre leurs formations.

Ce travail s'inscrit dans le cadre plus global du projet européen IMPRESS, « Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification », supervisé par l'Agence Spatiale Européenne (ESA) et fédérant une quarantaine de laboratoires et partenaires industriels européens, pour un budget de 41 millions d'euros sur 5 ans. Ce projet a pour objectif le développement d'alliages intermétalliques à hautes performances ayant deux applications distinctes : le développement de poudres basées sur l'intermétallique NiAl en vue d'applications catalytiques, et le développement d'aubes de turbine basées sur l'intermétallique TiAl. Le but du projet étant de porter ces deux applications au stade de la production industrielle. Au sein d'IMPRESS, le LSG2M appartient au groupe de travail « Fundamentals of Solidification » dédié à la compréhension des mécanismes fondamentaux qui contrôlent la solidification de l'alliage Ti-46Al-8Nb sélectionné dans le cadre de cette étude. Plus précisément, notre rôle a été de caractériser et de quantifier le développement des microségrégations inhérentes au processus de solidification, et nous avons porté un intérêt très particulier à l'influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'alliages basés sur le composé $\gamma\text{-TiAl}$.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique des connaissances relatives aux caractéristiques microstructurales, aux équilibres thermodynamiques et aux propriétés mécaniques associées des alliages de base TiAl. La deuxième partie de ce chapitre dresse un bilan des connaissances liées à l'étape de solidification dans ces alliages, et aborde les phénomènes de microségrégation.

Le second chapitre détaille les moyens expérimentaux mis en oeuvre pour mener à bien cette étude. Outre les différents outils et techniques d'élaboration et de caractérisation utilisés, une attention particulière a été portée sur la compréhension et les méthodes de traitement des résultats bruts.

L'avidité des aluminures de titane pour l'oxygène conduit à considérer la plupart des alliages à vocation industrielle comme des alliages ternaires Ti-Al-O. Ce troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'alliages binaires basés sur le composé γ -TiAl.

La caractérisation chimique et structurale de l'alliage Ti-46Al-8Nb élaborés en creuset froid et par trempe en cours de solidification dirigée (TSD) constitue le quatrième chapitre. La mise en place des ségrégations en cours de solidification et la formation des microstructures sont présentées. L'influence de l'oxygène sur cet alliage est également abordée.

Le manuscrit s'achève sur les conclusions générales de ce travail, et propose des perspectives aux travaux de recherche présentés.

Bibliographie

- [1] Y.-W. Kim, Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide, JOM 41 (7) (1989) 24–30.
- [2] Y.-W. Kim, D. M. Dimiduk, Progress in the understanding of gamma titanium aluminides, JOM 43 (8) (1991) 40–47.

Revue Bibliographique

Sommaire

I.1	Introduction	7
I.2	Présentation des alliages basés sur l'intermétallique TiAl	7
	I.2.1 Les alliages binaires	7
	I.2.2 Les alliages multiconstitués	16
I.3	Formation des hétérogénéités et phénomènes associés à la solidification - Cas de alliages basés sur l'intermétallique Gamma-TiAl	22
	I.3.1 Présentation des hétérogénéités associées au processus de solidification	22
	I.3.2 Phénomènes associés à la transformation péritectique	23
I.4	Objet de l'étude	25
	Bibliographie	27

I.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de dresser le bilan des connaissances nécessaires à la compréhension des sujets abordés au cours de cette étude. La première partie est consacrée aux aspects microstructuraux et aux transformations de phases relatifs aux alliages binaires et multiconstitués basés sur le composé intermétallique TiAl. Les différentes hétérogénéités rencontrées dans ces alliages seront passées en revue dans la deuxième partie, en accordant une attention particulière aux hétérogénéités issues de la solidification et à leurs conséquences, comme la stabilisation de composés spécifiques par la ségrégation d'éléments d'addition. Ce chapitre s'achèvera par la présentation des objectifs des travaux rapportés dans ce manuscrit.

I.2 Présentation des alliages basés sur l'intermétallique TiAl

Les premiers points abordés dans cette présentation des alliages de base TiAl porteront sur l'établissement du diagramme de phase binaire Ti-Al, les différentes phases présentes et leur cristallographie, les chemins de solidification possibles et les microstructures les plus caractéristiques de ces alliages. La fin de cette partie détaillera l'influence des éléments d'addition, en particulier l'influence de l'oxygène et du niobium sur les équilibres de phase et donc sur les microstructures.

I.2.1 Les alliages binaires

I.2.1.1 Présentation des diagrammes de phase Ti-Al

Depuis 1986 et l'établissement du diagramme d'équilibre Ti-Al « moderne » présenté sur la Figure I.1 [1], ce dernier a été révisé de nombreuses de fois. Des incertitudes subsistent toujours, notamment en raison des éléments interstitiels indésirables présents en solution solide dans ces alliages et de leur influence sur les équilibres de phase. Ce premier diagramme a néanmoins servi de référence jusqu'en 1989.

Les alliages biphasés de base TiAl présentant un intérêt contiennent entre 40 et 48% d'aluminium. Il y a ainsi quatre phases à prendre en considération :

- la phase β , de structure A2 cubique centrée,
- la phase α de structure A3 hexagonale compacte,
- la phase α_2 - Ti_3Al , de structure $D0_{19}$, qui est la forme ordonnée de la phase α ,
- la phase γ -TiAl, de structure $L1_0$.

C'est autour des équilibres entre ces quatre phases que demeurent la majeure partie des incertitudes concernant le diagramme d'équilibre binaire Ti-Al.

McCullough et coll. [2] ont proposé en 1989 une version révisée du diagramme de phase dans la gamme de composition allant de 30 à 60 at.% d'aluminium (Figure I.2(a)). Outre une large extension du domaine de stabilité de la phase α , ce diagramme diffère de celui proposé par Murray par l'apparition de deux paliers péritectiques, $\beta + L \rightarrow \alpha$ et $\alpha + L \rightarrow \gamma$. Bien que l'exactitude des températures de changement de phase soit sujette à caution, la nature des équilibres a été confirmée expérimentalement à de nombreuses reprises. Les travaux de Kattner et coll. (Figure I.2(b)) regroupent un grand nombre de données expérimentales ayant servi au calcul du diagramme [3].

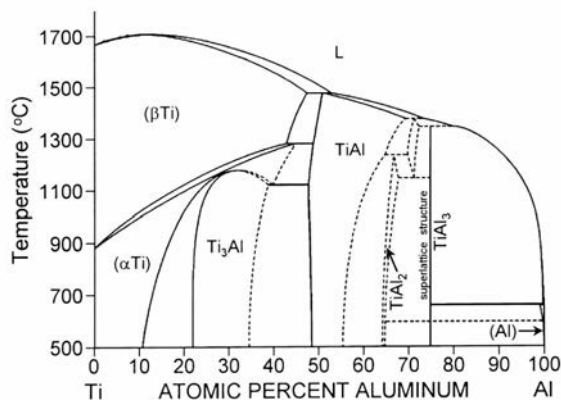


FIGURE I.1 – Diagramme d'équilibre binaire Ti-Al proposé en 1986 par Murray [1].

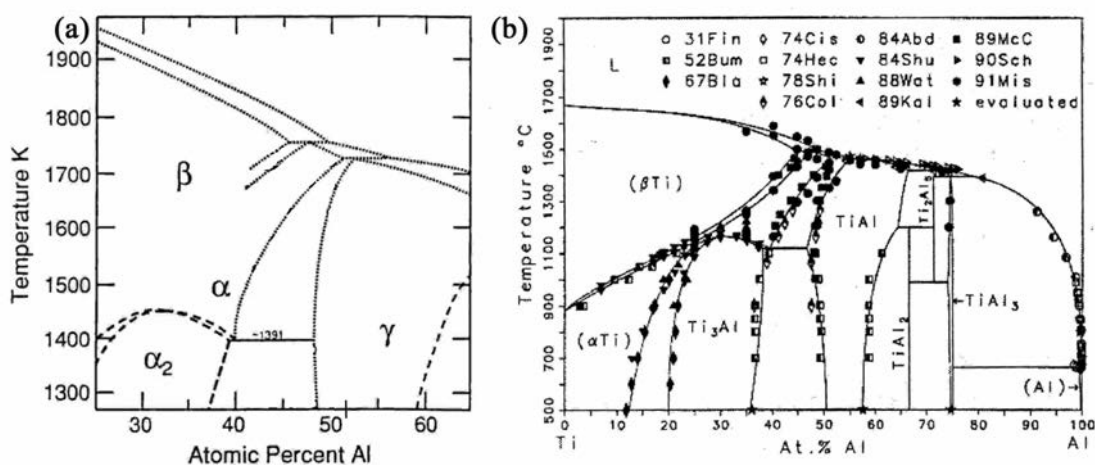


FIGURE I.2 – (a) Partie centrale du diagramme binaire Ti-Al révisée par McCullough et coll. [2], et (b) comparaison entre le diagramme Ti-Al déterminé expérimentalement et issu des calculs thermodynamiques [3].

Les révisions apportées depuis n'ont pas changé significativement la partie du diagramme concernant les alliages de base TiAl, mais ont précisé les lignes de transition entre les domaines d'équilibre, comme la température du palier eutectoïde $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ ou encore la température de transition $\alpha / \alpha + \gamma$ (transus α) [6–8]. Aux alentours de 30 at.% d'aluminium cependant, différents auteurs ont suggéré plusieurs modifications importantes. Kainuma et coll. suggèrent dès 1994 la présence de deux paliers péritectoïdes $\beta + \alpha \rightarrow \alpha_2$ et $\beta + \alpha_2 \rightarrow \alpha$ (Figure I.3(a)) [4], et montrent en 2000 que la phase β peut exister dans les alliages binaires sous sa forme ordonnée B2 comme le montre la Figure I.3(b) [5, 9]. La transition ordre-désordre B2- β est particulièrement sensible aux éléments d'addition, c'est pourquoi elle sera davantage discutée quand il sera question des alliages multiconstitués.

La présence des deux paliers péritectoïdes a été confirmée dans le diagramme de phase le plus récent établi par Schuster et Palm, présenté sur la Figure I.4 [10]. Ce diagramme du système binaire Ti-Al est certainement le plus abouti à ce jour (il regroupe plus de 370 références), et servira dans le reste du manuscrit comme diagramme de phase de référence pour l'étude des alliages binaires.

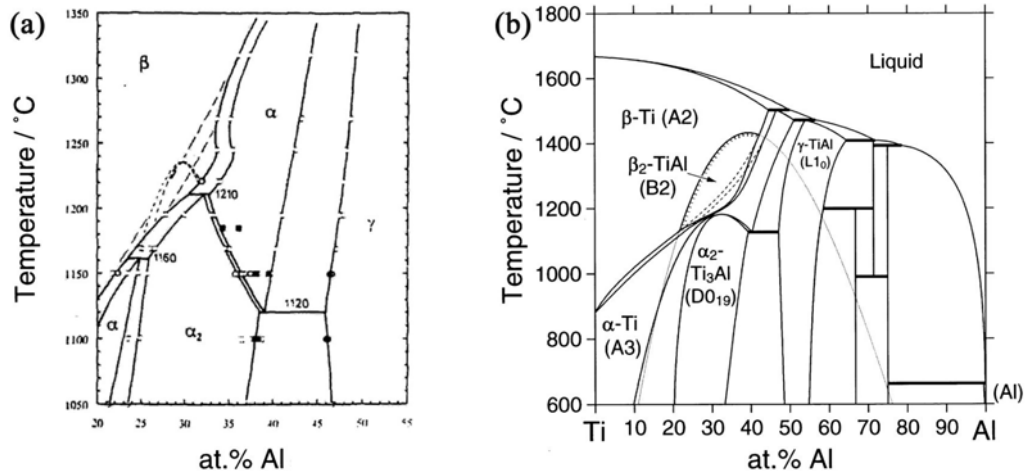


FIGURE I.3 – Diagramme de phase proposé par (a) Kainiama et coll. [4] et (b) Ohnuma et coll. [5].

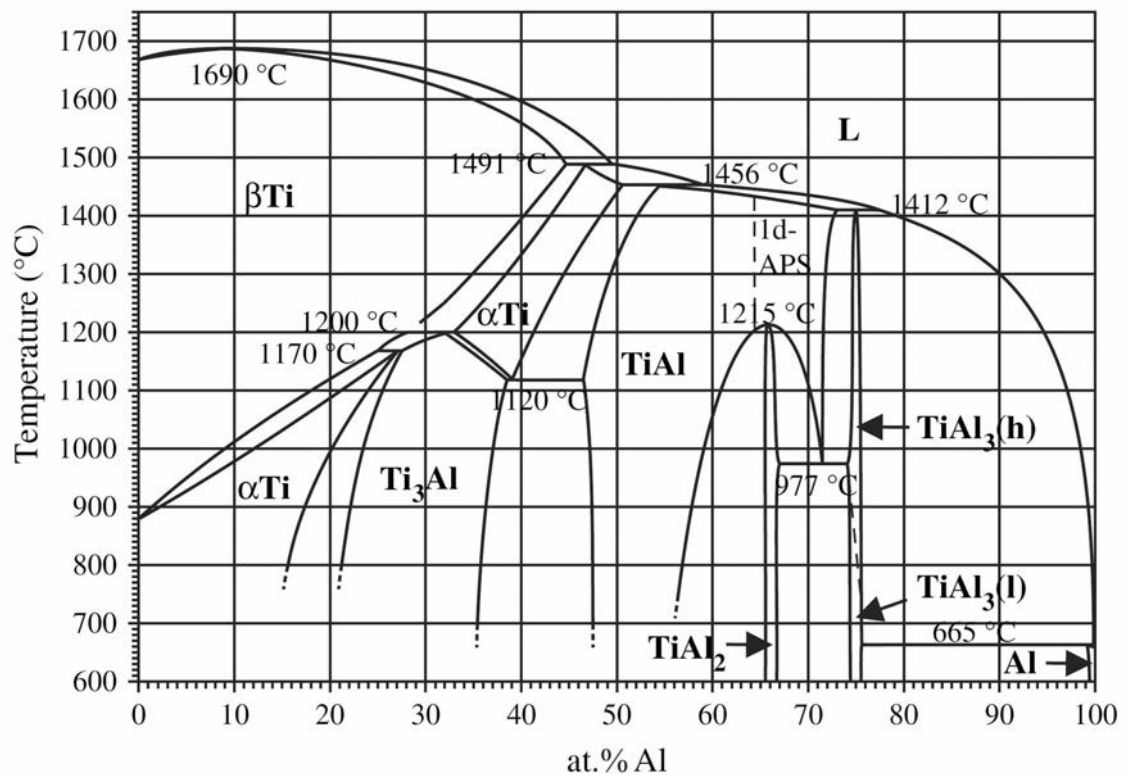


FIGURE I.4 – Diagramme de phase binaire Ti-Al proposé par Schuster et Palm [10].

I.2.1.2 Caractéristiques cristallographiques des phases rencontrées dans les alliages binaires basés sur l'intermétallique TiAl

Dans la gamme de composition comprise entre 40 et 48 at.% d'aluminium, les phases à prendre en considération sont au nombre de quatre : β , α , α_2 et γ . Les phases β et α correspondent aux deux variétés allotropiques du titane. La phase β possède une structure cubique centrée, notée A2 dans la notation Strukturbericht ($Im\bar{3}m$, $a_\beta = 0,320nm$). La

phase α est de type hexagonal compact notée A3 ($P6_3/mmc$, $a_\alpha = 0,290nm$ et $c_\alpha = 0,460nm$). Ces deux phases ne sont présentes qu'à hautes températures dans la partie centrale du diagramme de phase, et ne peuvent pas être maintenues sous forme métastable à température ambiante, même pour des vitesses de refroidissement très rapides. Il est donc difficile d'apporter des données cristallographiques plus précises les concernant dans le domaine de composition nous intéressant. Nous reviendrons sur l'importance de ces deux phases et de leur cristallographie dans la formation des microstructures dans le paragraphe 2.1.3. Ainsi, seules les phases α_2 et γ sont observables à température ambiante et seront détaillées dans ce paragraphe. Leurs caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

– La phase $\alpha_2 - Ti_3Al$ (Figure I.5) :

La phase α_2 , de stœchiométrie Ti_3Al , résulte de la mise en ordre de la phase α . Les paramètres cristallins des deux phases sont liés par les relations $a_{\alpha_2} = 2a_\alpha$ et $c_{\alpha_2} = c_\alpha$ et les paramètres cristallins de la phase α_2 sont $a_{\alpha_2} = 0,574nm$ et $c_{\alpha_2} = 0,462nm$. Nommée $D0_{19}$ d'après la notation Strukturbericht, cette structure a une maille élémentaire contenant deux atomes d'aluminium et six atomes de titane. Elle contient 8 sites octaédriques préférentiels pour les éléments d'insertion tels que H, C, N et O, dont six sites de type Ti_4Al_2 et deux sites de type Ti_6 (représentés sur la Figure I.5), qui se différencient uniquement par leur environnement chimique, le rayon de ces sites interstitiels étant estimés à 58 pm [11].

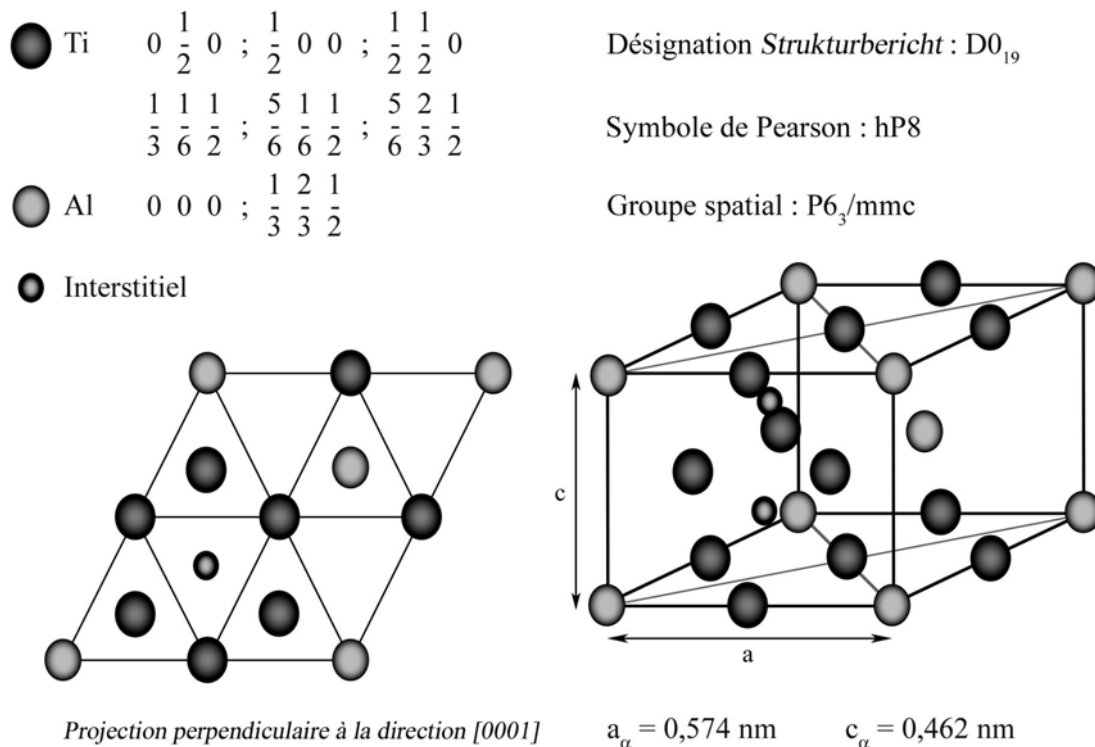
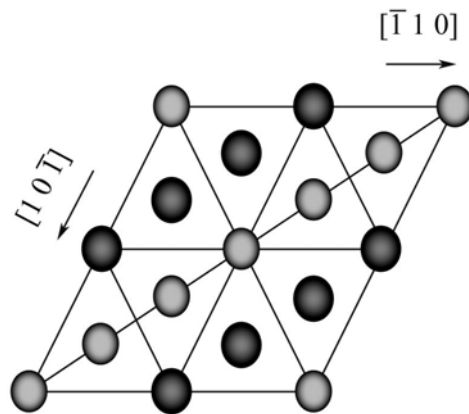
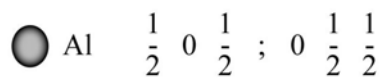


FIGURE I.5 – Représentation schématique de la structure $D0_{19}$ de la phase $\alpha_2 - Ti_3Al$. Les atomes interstitiels représentés correspondent uniquement aux cavités octaédriques de type Ti_6 .

– La phase γ - TiAl (Figure I.6) :

Cette structure quadratique ordonnée est construite sur le réseau cubique à faces centrées, et est notée $L1_0$. Le paramètre de maille a_γ a une valeur comprise entre 0,397 et 0,401 nm et la valeur du paramètre c_γ varie entre 0,404 et 0,408 nm. Le rapport c/a est de l'ordre de 1,02 pour la composition Ti-50Al. Il est sensible à la teneur en aluminium et en éléments d'addition [12]. Le rapport c/a reste néanmoins très proche de 1, le caractère quadratique de cette structure reste donc minime. Par analogie avec la phase α_2 , il y a autant de sites interstitiels que d'atomes dans la maille, et les deux types de sites, à savoir les sites Ti_4Al_2 et Ti_2Al_4 , ne se distinguent que par leur environnement chimique. Leur taille est sensiblement la même que celle des sites octaédriques présents dans la structure $D0_{19}$, soit environ 58 pm.

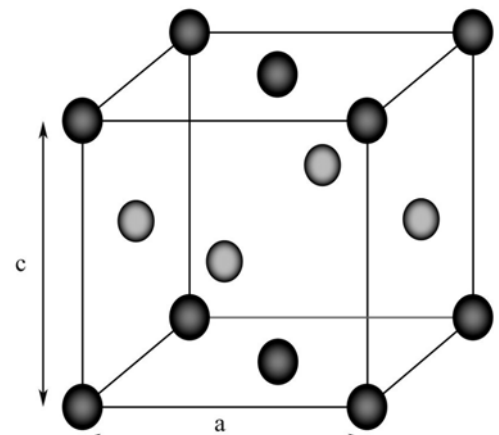


Projection perpendiculaire à la direction $[111]$ d'un réseau CFC sous-jacent de la structure $L1_0$, avec $c//[100]$.

Désignation *Strukturbericht* : $L1_0$

Symbole de Pearson : tP2

Groupe spatial : P4/mmm



$$a_\gamma = 0,574 \text{ nm} ; c_\gamma = 0,406 \text{ nm} ; \frac{c}{a} = 1,02$$

FIGURE I.6 – Représentation schématique de la structure $L1_0$ de la phase γ - TiAl.

I.2.1.3 Influence de la composition sur les microstructures à l'état brut d'élaboration

D'après le diagramme d'équilibre binaire, les alliages ayant une teneur en aluminium comprise entre 40 et 48% sont composés des phases α_2 et γ à température ambiante. Ces deux phases forment une microstructure dite lamellaire, qui résulte du passage du domaine monophasé α dans le domaine $\alpha + \gamma$ ou $\alpha_2 + \gamma$, conduisant à la précipitation de lamelles γ à partir de la matrice hexagonale. Lors de la transformation de mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$, le plan de base de la phase α reste invariant avec pour conséquence de conserver l'orientation initiale des grains α . De plus, un grain monophasé α donnera naissance à un seul grain lamellaire. Ainsi, de larges grains lamellaires sont généralement obtenus par une solidification par la phase α ou par un long maintien dans le domaine monophasé α au cours d'un

traitement thermique, conduisant généralement à une texturation importante du matériau et à une anisotropie de ses propriétés mécaniques. Bien que la solidification des alliages commence *via* la phase β , les conditions d'élaboration et la composition influencent le chemin de solidification et les microstructures. Ces effets seront précisés dans le paragraphe I.3.

Selon les conditions d'élaboration, des différences notables de microstructure existent pour les alliages situés dans le domaine $\alpha_2 + \gamma$ à température ambiante, différences qui peuvent être expliquées par la diversité des chemins de solidification possibles dans cette gamme de composition. Si la solidification a lieu dans des conditions proches de l'équilibre, la phase β est l'unique phase de solidification pour des teneurs en aluminium comprises entre 40 et 44,8 %, et est la phase primaire de solidification pour des teneurs comprises entre 44,8 et 49,5 % [13, 14]. Au delà de 49,5 % Al, la phase α devient la phase primaire de solidification, et au delà de 55 % Al, l'alliage se solidifie *via* la phase γ [15].

De par la nature cristallographique des phases en présence, c'est-à-dire β , α et γ , l'orientation finale des lamelles va dépendre de la phase primaire de solidification. Dans le cas d'une solidification de type dendritique, la phase β cubique centrée va développer des bras de dendrites ayant une symétrie cubique selon les directions $\langle 100 \rangle$, comme l'a décrit Chalmers [16]. Lorsque la phase primaire de solidification est la phase α , les bras de dendrites se développent suivant l'axe $[1000]$ ainsi que dans les directions $[10\bar{1}0]$ du plan de base hexagonal.

La Figure I.7 montre les orientations possibles de la microstructure lamellaire en fonction de la phase primaire de solidification [17]. Lors d'une solidification par la phase α , le plan d'habitat des lamelles est parallèle au plan $(11\bar{2}0)$ de la phase hexagonale. Lorsque la phase β est la phase primaire de solidification, les lamelles sont parallèles ou forment un angle de 45° par rapport à la direction de croissance du bras dendritique primaire. Cela s'explique par la décomposition de la phase β en plusieurs grains monophasés α au cours du refroidissement. Cette transformation se produit selon une relation d'orientation de Burgers [2] :

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

D'après cette relation, le plan de base de la structure hexagonale peut être accolé de manière équiprobable sur chacun des six plans $\{110\}$ de la phase β . L'aspect intéressant de cette transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est qu'elle permet un affinement de la tailles de grains de la phase α qui sont les futurs grains lamellaires [17]. Un autre avantage immédiat est la réduction de l'anisotropie associée à la structure lamellaire.

D'après le diagramme de phase établi par Schuster et Palm [10], les domaines d'équilibre traversés par un alliage au cours du refroidissement sont selon la composition X_{Al} :

- $40,0\% < X_{Al} < 44,8\%$: $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$
- $44,8\% < X_{Al} < 46,7\%$: $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$
- $46,7\% < X_{Al} < 49,5\%$: $L \rightarrow L + \beta \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$
- $49,5\% < X_{Al} < 50,5\%$: $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma$
- $50,5\% < X_{Al} < 55,0\%$: $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma$

Ces différents chemins de solidification conduisent à un large éventail de microstruc-

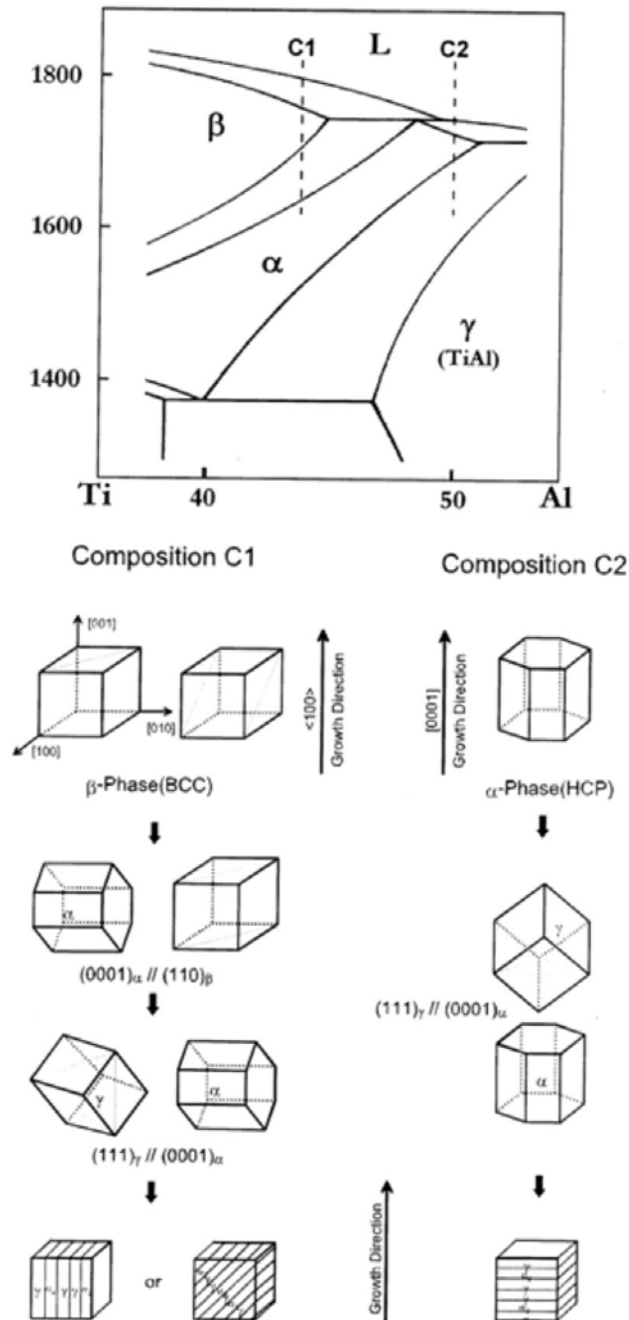


FIGURE I.7 – Influence de la composition sur le chemin de solidification et l'orientation des lamelles d'après [17].

tures. La Figure I.8 présente les microstructures à l'état brut d'élaboration obtenu par Denquin [14] pour différentes compositions d'alliages binaires avec des teneurs en aluminium comprises entre 40 et 48 %.

Deux catégories d'alliages γ sont différenciées d'après leur aspect microstructural. Les alliages Ti-40Al et Ti-43Al présentent une microstructure en vannerie caractéristique des alliages de titane conventionnels ou des alliages basés sur l'intermétallique Ti_3Al . Chaque grain est constitué de colonies de lattes de phase α . L'alliage Ti-40Al est entièrement

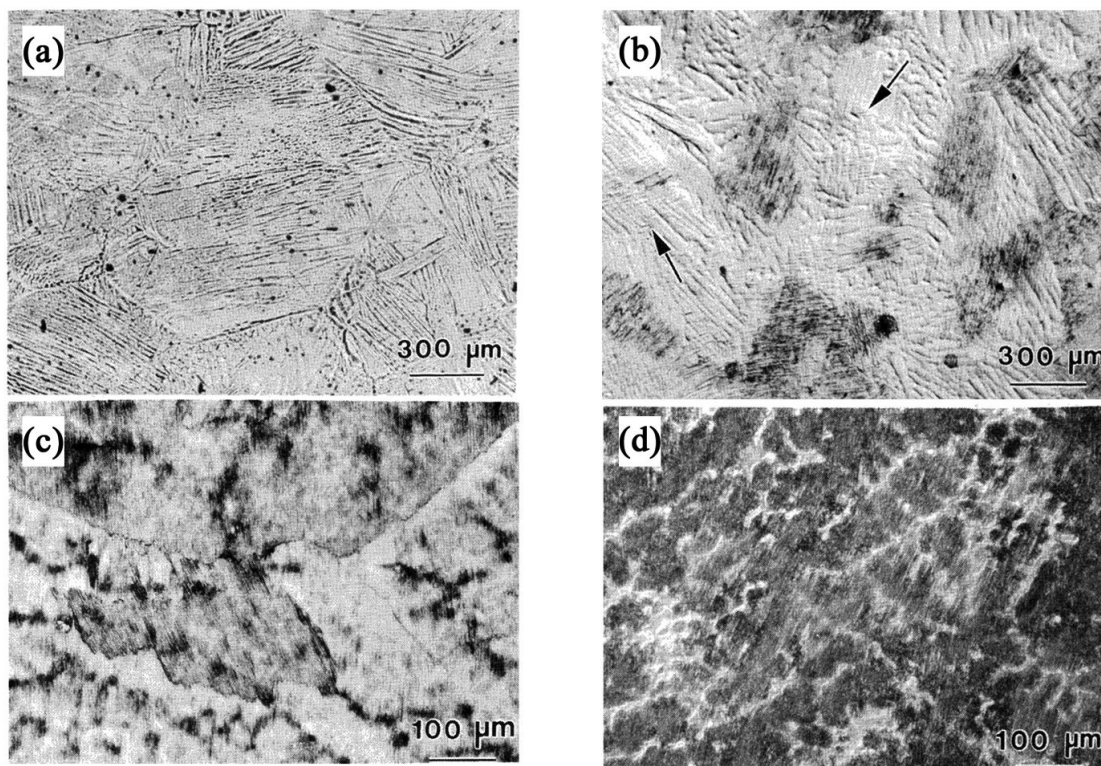


FIGURE I.8 – Microstructure des états bruts d’élaboration des alliages : (a) Ti-40Al, (b) Ti-43Al, (c) Ti-46Al, (d) Ti-48Al [14].

constitué de cette microstructure (Figure I.8(a)), alors que l’alliage Ti-43Al présente localement la microstructure lamellaire $\alpha_2 + \gamma$ (Figure I.8(b)). La deuxième catégorie d’alliage comprend les compositions Ti-(46,47,48)Al. L’essentiel des microstructures est constitué de grains entièrement lamellaires, et aucune trace de l’existence préalable de colonies de lattes n’est observée. L’auteur a également observé que les lamelles d’un même grain ont toutes la même orientation, et décrit des joints de grains présentant un aspect dentelé caractéristique de la microstructure. Enfin, les microstructures montrent l’existence d’une phase γ issue de la ségrégation (Figure I.8(c) et (d)).

I.2.1.4 Microstructures issues d’un traitement thermique

Le précédent paragraphe soulignait l’influence de la teneur en aluminium sur les microstructures à l’état brut d’élaboration. la composition en aluminium a également un impact prépondérant sur les microstructures obtenues après traitement thermique. Il existe typiquement quatre variétés de microstructures conditionnées par le traitement thermique et la teneur en aluminium :

- La microstructure entièrement lamellaire est obtenue après un maintien dans le domaine monophasé α , afin de dissoudre les grains monophasés γ présents avant traitement, suivi d’un refroidissement lent. Ce traitement entraîne un grossissement important et rapide des grains α .
- La microstructure presque lamellaire est obtenue par un maintien dans le domaine $\alpha + \gamma$ à une température très proche du transus α , suivi d’un refroidissement lent.

Avant refroidissement, la microstructure est composée essentiellement de grains α qui donneront naissance aux grains lamellaires, et d'une faible proportion de grains γ .

- La microstructure duplexe est obtenue par un maintien dans le domaine $\alpha + \gamma$ suivi d'un refroidissement assez rapide. Elle est composée de grains monolithiques γ et de grains lamellaires.
- La microstructure presque monphasée γ est obtenue pour des teneurs en aluminium élevée, suite à un traitement à une température proche du palier eutectoïde $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ suivi d'un refroidissement de l'ordre de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, et est composée de grain γ , souvent épinglés par des particules de phase α_2 .

Un autre traitement peut être utilisé pour affiner la taille de grain dans les alliages contenant entre 46 et 50% Al : la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$. Cette transformation est obtenue après maintien dans le domaine monphasé α , suivi d'un refroidissement très intense (vitesse de refroidissement supérieur à $140^\circ\text{C}/\text{s}$). La transformation a alors lieu entre 1150 et 1050°C [18] et commence aux joints de grains α/α [19]. La transformation massive est arrêtée par la réaction de mise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$. L'affinage du grain est effectué par un maintien ultérieur dans le domaine α de l'alliage ayant subi la transformation massive. La phase γ_m est riche en défauts, qui sont autant de sites préférentiels à la germination de la phase α . La phase α peut germer selon 4 variants dans chaque grain γ , selon les relations d'orientations :

$$(111)_\gamma // (0001)_{\alpha_2} \text{ et } \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 1120 \rangle_{\alpha_2} \text{ [20]}$$

Chaque grain γ issu de la transformation massive, qui constitue le premier affinage du grain, peut donner naissance à 4 nouveaux grains α , ce qui constitue le deuxième affinage de taille de grain dans ce traitement thermique [21]. Wang et coll. ont ainsi réussi à affiner une microstructure lamellaire ayant initialement une taille de colonies d'environ 1 mm en une structure lamellaire ayant une taille de grain comprise entre 10 et 30 μm [22]. Deux autres types de microstructures peuvent être obtenues après maintien dans le domaine $\alpha + \gamma$ suivi d'un refroidissement intermédiaire, de l'ordre de $50^\circ\text{C}/\text{s}$: les structures Windmanstätten et en plumeaux dont les propriétés mécaniques sont moins intéressantes.

En terme de ductilité, le meilleur compromis correspond à une microstructure duplexe, et concerne donc les alliages contenant entre 45 et 51 % Al. Cette gamme de composition permet d'obtenir un allongement à rupture de l'ordre de 2% tout en conservant une bonne résistance mécanique [23]. La ductilité maximale peut être obtenue avec un rapport entre la fraction volumique de grains lamellaires sur la fraction volumique de grains monphasés γ , notée L/γ , de l'ordre de 0,3 à 0,4, associé à une faible taille de grains [24]. En revanche, lorsque les propriétés recherchées sont la ténacité et la résistance au fluage, la microstructure lamellaire est préconisée.

Cette première partie a été restreinte à la description des alliages binaires dans la gamme de composition contenant les alliages biphasés α_2/γ . Néanmoins, les mécanismes et transformations décrits dans cette partie sont similaires à ceux des alliages multiconstitués, et leur description permettra de mieux appréhender le développement d'alliages de compositions nominales plus complexes. Les prochains paragraphes préciseront les caractéristiques et les conséquences de l'ajout d'éléments d'addition sur les équilibres de phases et les propriétés des alliages basés sur l'intermétallique $\gamma - TiAl$.

I.2.2 Les alliages multiconstitués

L'ajout d'éléments chimiques est bien sûr motivé par l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques. Le tableau I.1 regroupe les principaux éléments d'addition ainsi que leur effet sur les propriétés des alliages de base TiAl [6]. De nombreux auteurs se sont accordés sur le fait que le diagramme binaire peut être utilisé comme base pour l'étude d'alliages ternaires ou plus complexes quand ceux-ci ne contiennent que quelques pourcents atomiques d'éléments d'addition. Pour des alliages plus chargés, la connaissance des effets des constituants sur les équilibres entre phases est primordiale, puisqu'elle offre une première compréhension de l'influence de la composition sur les propriétés mécaniques.

Elements	Effets connus
Al	Influence la ductilité <i>via</i> la microstructure. Meilleure ductilité pour des teneurs comprises entre 46 et 50% Al. Dans cette gamme de composition, la ténacité diminue quand la teneur en aluminium augmente.
B	Additions supérieures à 0,5% permettent un affinage du grain. Améliore la résistance, l'usinabilité et la coulabilité. La formation de borures peut initier des fissures.
C	Améliore la résistance au fluage et à la fatigue mais réduit la ductilité.
Cr	Additions de 1 à 3% augmentent la ductilité des alliages à structure duplexe. Additions supérieures à 2 % améliorent l'usinabilité et le comportement superplastique. Pour des teneurs supérieures à 8 % la résistance à l'oxydation est fortement accrue.
Mo	Améliore la ductilité et la résistance des alliages à grains fins, ainsi que la résistance à l'oxydation.
Nb	Améliore considérablement la résistance à l'oxydation.
O	Réduit la ductilité.
Si	Additions de 0,5 à 1 % améliore la résistance au fluage, à l'oxydation et augmente la fluidité en coulée.
Ta	Améliore la résistance à l'oxydation et au fluage. Augmente la tendance à la fissuration à chaud.
W	Améliore considérablement la résistance à l'oxydation et au fluage.

TABLEAU I.1 – Influence des éléments d'addition et des interstitiels sur les caractéristiques et propriétés mécaniques des alliages de base TiAl [6].

I.2.2.1 Influence des éléments d'additions sur les équilibres de phases

Comme cela a été souligné dans le paragraphe I.2.1.3, la phase primaire de solidification, qui dépend de la composition de l'alliage, peut être la phase β ou la phase α , cette dernière conduisant à une forte texturation du matériau et à une anisotropie de ses propriétés. C'est la raison majeure ayant conduit au développement d'alliages se solidifiant par la phase β [25]. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet stabilisateur d'éléments comme Nb, Ta, Cr et Mo sur la phase β [17, 26, 27]. Ces travaux mettent en évidence que des additions en Cr, Nb, Ta ou Mo garantissent la phase β comme phase primaire de solidification pour des teneurs en aluminium plus élevées que celle prévue par le diagramme d'équilibre binaire, c'est-à-dire 49%. Johnson et coll. ont développé la notion d'aluminium équivalent, qui permet de définir une limite entre solidification par la phase β et par la phase α , en fonction de la teneur en élément(s) d'addition [26–28]. La Figure I.9 montre cette limite pour les systèmes ternaires Ti-Al-Ta et Ti-Al-Nb, résultats que les auteurs ont obtenus en comparant la symétrie des dendrites (cubiques pour la phase β , hexagonale pour la phase α) pour diverses compositions.

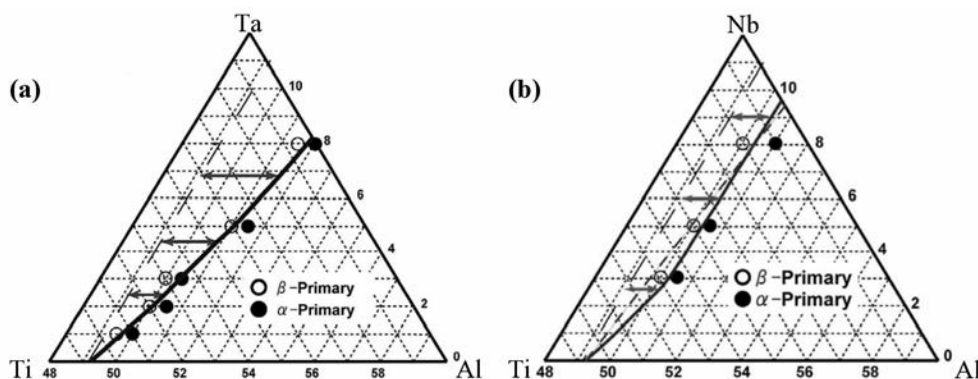


FIGURE I.9 – Surfaces de liquidus partielles montrant les domaines des phases de solidification primaires dans les alliages (a) TiAl-Ta et (b) TiAl-Nb [27].

Muto et coll. [29,30] ont ainsi proposé une série de coefficients permettant de quantifier le décalage de la transition β/α par l'ajout d'éléments d'addition. Les auteurs ont proposé l'équation suivante à partir de la limite du diagramme binaire et des teneurs en éléments i :

$$C_{Al_{\acute{e}q}}^{\beta/\alpha} = 49 + \sum_i k_i \cdot C_0^i$$

Le tableau I.2 rassemble les coefficients k_i correspondant aux principaux éléments d'addition rencontrés dans les alliages TiAl. Les éléments stabilisant la phase β ont un coefficient positif et les éléments qui stabilisent la phase α ont un coefficient négatif.

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

TABLEAU I.2 – Coefficients k_i des éléments d'addition utilisés dans les alliages TiAl (pour des teneurs exprimées en at. %) [29,30].

Johnson et coll. [27] ont également montré récemment que, dans le cas du niobium, ce coefficient n'est plus constant au delà de 3% et que sa valeur initiale de + 0,3 décroît jusqu'à + 0,15 pour 8% de niobium, comme le montre la Figure I.10.

A l'état solide les éléments d'addition influent également sur : (i) la forme du domaine de stabilité de la phase γ et (ii) la limite de solubilité de Al dans cette phase [25,31]. Ainsi, les éléments conduisant à l'augmentation de la teneur minimum en aluminium dans la phase γ et donc qui stabilisent la phase α_2 sont appelés éléments α_2 -gènes. *A contrario*, les éléments γ -gènes stabilisent la phase γ en diminuant la concentration minimale en aluminium dans celle-ci. D'après cette classification, la phase α_2 est stabilisée par les éléments Ta, Zr, et Nb, tandis que les éléments V, Cr, Mn, Fe, Mo, Re et W favorisent la phase γ . Les éléments interstitiels C, N et O tendraient quant à eux à stabiliser la phase α_2 [11,32]; le cas de l'oxygène sera abordé dans le paragraphe I.2.2.3.

Pour illustrer les notions développées dans ce paragraphe, la Figure I.11 présente des coupes isothermes des diagrammes Ti-Al-Cr et Ti-Al-Nb à 1200°C qui permettent de se représenter le caractère stabilisant de ces deux éléments par rapport aux phases β , α , α_2

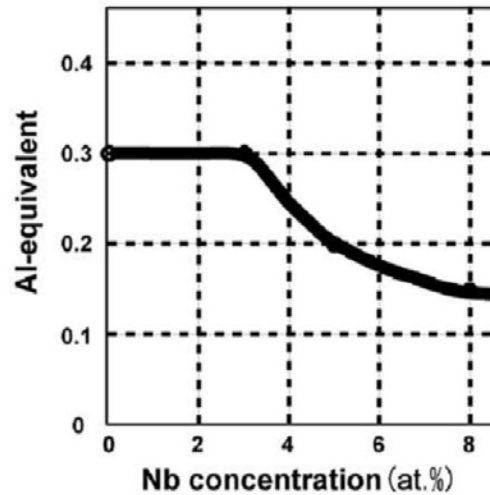


FIGURE I.10 – Evolution du coefficient permettant de calculer la limite β/α en fonction de la teneur en niobium [27].

et γ [9]. D'après cette figure, le chrome stabilise la phase β au détriment de la phase α qui disparaît pour des teneurs en chrome supérieures à 5%. Le niobium stabilise également la phase β , une nouvelle fois au détriment de la phase α . On observe également l'effet stabilisateur du niobium sur la phase α_2 , qui possède un domaine d'existence à 1200°C alors que dans le diagramme binaire, pour des teneurs en aluminium équivalente, elle n'existe pas au delà de cette température.

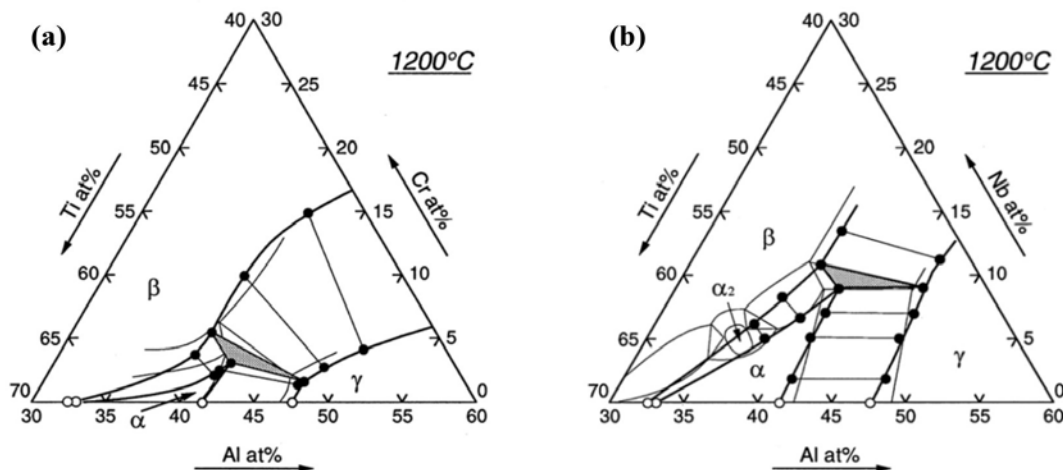


FIGURE I.11 – Coupe isotherme des diagrammes ternaires (a) Ti-Al-Cr et (b) Ti-Al-Nb à 1200°C [9].

I.2.2.2 Phases secondaires stabilisées par les éléments d'addition : cas de la phase B2

Les éléments les plus utilisés pour améliorer les propriétés des alliages de base TiAl, comme Nb, W, Ta, Cr, Mo..., peuvent également conduire à la stabilisation de la phase β issue de la solidification et/ou à son apparition lors de traitement thermique. La phase β apparaît ainsi à l'état solide sous sa forme ordonnée B2, ce qui conduit à l'obtention d'alliages triphasés $\alpha_2/\gamma/B2$.

Après la solidification d'un alliage contenant un ou plusieurs éléments stabilisant la phase β , c'est-à-dire ayant une plus grande solubilité dans celle-ci que dans la phase α , la transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ a pour conséquence d'enrichir la phase β résiduelle en éléments qui la stabilisent, ce qui lui permet d'exister sous sa forme ordonnée B2 à basse température [9, 33–35]. Cette phase peut également apparaître à l'état solide, mais beaucoup d'incertitudes persistent sur ses mécanismes de formation. Néanmoins, plusieurs auteurs l'ont observée au niveau des interfaces α_2/γ et ont déterminé des relations d'orientation entre ces trois phases [33, 36] :

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

L'influence de la phase B2 sur les propriétés des alliages de base TiAl reste incertaine car les travaux recensés dans la littérature présentent des conclusions contradictoire. Ainsi, certains auteurs présentent la phase B2 comme néfaste en terme de ductilité car les précipités présents dans la microstructure constitueraient des sites d'amorçage de rupture [29, 37]. Au contraire, dans les alliages intermétalliques de base $\alpha_2 - (Ti, X)_3Al$ (où X = Nb, Mo, V...), la phase B2 est connue pour avoir un effet ductilisant [38]. Plusieurs auteurs ayant travaillé sur les alliages Ti-48Al-2Cr-2Nb-1Mo et Ti-46,5Al-2Cr-3Nb-0,2W rapportent une amélioration significative de la résistance au fluage, la phase B2 localisée aux interfaces des lamelles α_2/γ réduit la mobilité des dislocations et permet donc l'augmentation de la résistance au fluage [34, 39]. A l'opposé, des travaux réalisés sur l'alliage Ti-46,5Al-2Cr-2Nb-0,8Mo-0,2W-0,2Si ont montré que la phase B2 tend à réduire la résistance au fluage de l'alliage [40].

Ainsi, les mécanismes d'apparition et les propriétés associés à la présence de phase B2 dans les alliages intermétalliques basés sur le composé $\gamma - TiAl$ restent incertains, en particulier en relation avec l'établissement de la ségrégation. Les études recensées dans la littérature se contredisent parfois, mais la plupart des auteurs ont travaillé sur des alliages de compositions différentes, notamment pour les teneurs en Nb, Mo, W et Si.

I.2.2.3 Cas particulier de l'oxygène

Les éléments interstitiels tels que le carbone, l'azote et surtout l'oxygène sont toujours présents dans les alliages de base TiAl. Devant la sensibilité à la teneur en oxygène des transformations de phases et des propriétés de l'alliage Ti-48Al, Lefebvre et Perdrix [41, 42] soulignent que les alliages de base TiAl doivent être considérés au minimum comme des alliages ternaires Ti-Al-O, y compris les nuances à vocation industrielle dont la teneur en oxygène varie généralement entre 500 et 1500 ppm. massiques. La quantité d'oxygène dans ces alliages dépend non seulement de celle présente dans les matières premières, mais surtout des précautions prises lors de l'élaboration et des traitements thermiques ultérieurs.

Certains auteurs se sont intéressés aux interactions TiAl liquide - creuset, inhérentes à

la filière d'élaboration par fonderie. Barbosa et coll. et Teodoro et coll. [43–46] ont étudié le niveau de contamination pour un alliage Ti-48Al en fonction de la nature du creuset, parmi lesquels CaO , SiO_2 , ZrO_2 et ZrO_2 sur laquelle un dépôt de Y_2O_3 a été réalisé (zircone yttrée). Leurs expériences ont bien sûr révélé une contamination systématique quel que soit le matériau utilisé, et ont établi que les creusets en zircone yttrée permettent de minimiser l'apport d'oxygène.

L'alumine a longtemps été utilisée comme creuset dans les expériences de solidification dirigée, avec pour conséquence des niveaux de contamination élevés (de l'ordre de 4 at.%) et la présence de particules d'alumine dans les alliages, comme cela a pu être observé par Mathias Charpentier [47] dans le cas de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Lapin et coll. [48,49] ont étudié l'influence de la présence d'alumine dans l'alliage Ti-46Al-2W-0.5Si sur les propriétés mécaniques avec l'idée de développer des composites TiAl renforcés par des particules d'oxyde. Cependant, dans les expériences menées par ces auteurs, ces particules peuvent avoir plusieurs origines et leur apparition n'est pas réellement contrôlée. Elles présentent deux types de morphologie, comme l'illustre la figure I.12. Les particules fines et allongées pourraient provenir de détachement du creuset, alors que les particules en forme de « chou fleur » précipiteraient à partir du liquide après dissolution partielle du creuset.

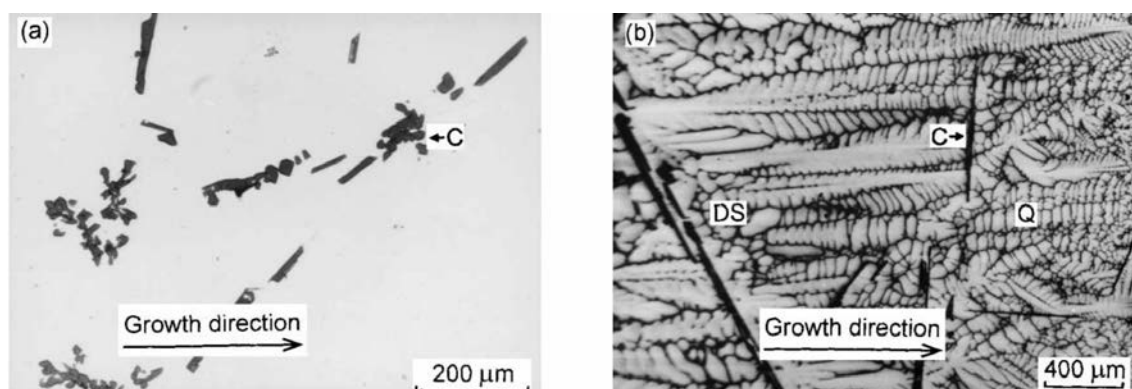


FIGURE I.12 – Morphologie des particules d'alumine retrouvées dans les échantillons élaborés par solidification dirigée [48] : (a) micrographie optique montrant les particules formées à partir du liquide et (b) provenant probablement du creuset. DS : zone solidifiée avant trempe, Q : zone pateuse trempée, C : particules d'alumine.

A partir des informations sur le système Ti-Al-O trouvées dans la littérature, il apparaît que pour des compositions proches du composé TiAl, l'alumine est stable et en équilibre avec les phases α et γ pour des teneurs relativement faibles en oxygène (de l'ordre de quelques at.%). L'oxydation des alliages de base TiAl a été étudiée avec un intérêt particulier pour les équilibres des phases aux alentours de 1000°C. Cependant, et ce probablement à cause des méthodes de préparation et d'analyse, de grandes différences existent d'un auteur à l'autre en ce qui concerne les limites de solubilité de l'oxygène dans les différentes phases. S'il semble être admis que la phase désordonnée α peut contenir jusqu'à 33 at.% d'oxygène [50–53], les données concernant les phases α_2 et γ sont plus variables. Concernant la phase α_2 , les auteurs annoncent des teneurs maximales comprises entre 15 at.% O [51, 54] et 22 at.% O [53] à 1000°C. La phase γ présente une solubilité maximale en oxygène beaucoup plus faible. De l'ordre de 3 at.% selon Lee et coll. [50, 55], elle est en réalité de l'ordre de 250 ppm at. comme l'ont montré Menand et coll. [11] et Denquin et coll. [56]. Cela implique la précipitation de particules d'alumine en présence du composé

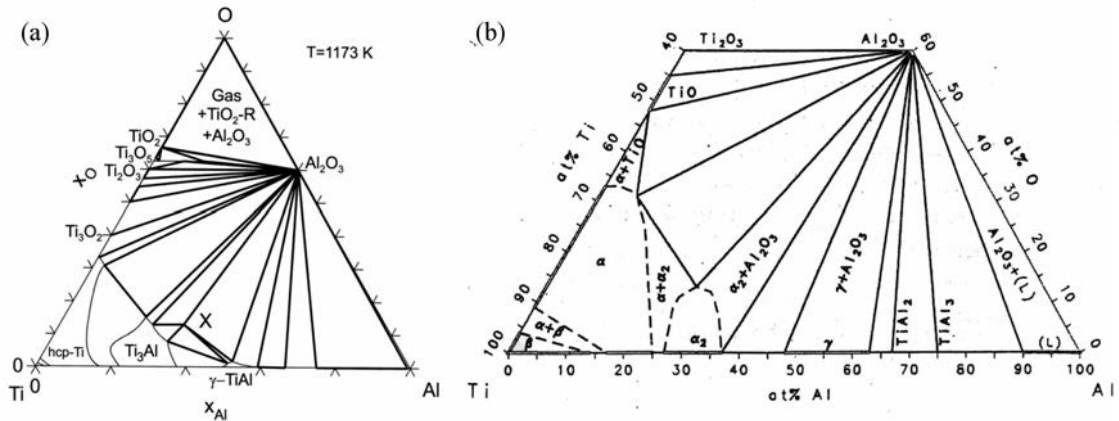


FIGURE I.13 – Coupes isothermes du système Ti-Al-O à : (a) 900°C [50] et (b) 1100°C [51].

TiAl et d'oxygène. Pour illustrer cela, des coupes isothermes du système Ti-Al-O à 900°C et 1100°C sont présentées sur la Figure I.13. Enfin, il est important de garder à l'esprit que ces limites de solubilité en oxygène diminuent en même temps que la température. A titre d'exemple, Perdrix a montré que la limite de solubilité en oxygène dans la phase α_2 à température ambiante est de l'ordre de 3 at.% dans un alliage Ti-48Al [42].

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, Perdrix a également montré que l'oxygène améliore la microdureté, la limite d'élasticité à température ambiante et la vitesse de fluage stationnaire [42]. L'auteur attribue ces améliorations au fait que l'interstitiel augmente la fraction volumique de phase α_2 , tout en la durcissant en étant en solution solide d'insertion. Lefebvre et coll. ont étudié l'influence de différents teneurs en oxygène sur les transformations de phase ayant lieu dans l'alliage Ti-48Al [41, 57]. Ces travaux ont mis en évidence deux phénomènes de premier ordre induits par la présence d'oxygène : l'affinement de la structure lamellaire et la suppression de la transformation massive, la seconde étant la conséquence directe de la première. En effet, les auteurs ont mis en évidence le lien entre la stabilisation de la phase α_2 et la structure lamellaire ultrafine observée après la mise en ordre de la phase α , au détriment de la transformation massive qui n'a plus lieu pour des teneurs en oxygène supérieures à 1,2 at.%.

En résumé les alliages de base TiAl peuvent présenter selon le traitement thermique une grande variété de microstructures conduisant à des propriétés mécaniques différentes. La réponse au traitement thermique conduisant à une microstructure spécifique est bien sûr également fonction de la composition de l'alliage avec par exemple la stabilisation de la phase B2 ou la suppression de la transformation massive.

Ce paragraphe a présenté les équilibres thermodynamiques, les phases cristallographiques et les transformations de phase du système TiAl ainsi qu'un bref aperçu des propriétés mécaniques qui en découlent. On a par ailleurs souligné la sensibilité des équilibres et transformations à la composition. La partie suivante s'intéresse à l'établissement des microségrégations ainsi qu'aux phénomènes associés à la transformation péritectique dans les alliages de base TiAl.

I.3 Formation des hétérogénéités et phénomènes associés à la solidification - Cas de alliages basés sur l'intermétallique Gamma-TiAl

I.3.1 Présentation des hétérogénéités associées au processus de solidification

Les phénomènes physiques microscopiques associés à l'élaboration de pièces centimétriques ou métriques obligent à appréhender la solidification avec une approche multi-échelles. La Figure I.14 illustre ce propos en présentant les différentes échelles envisageables lors de la solidification d'un lingot. Les mêmes échelles sont concernées du point de vue des hétérogénéités chimiques ou ségrégations. Ainsi, il existe à l'échelle du produit les macroségrégations, et, à l'échelle des bras primaires ou secondaires des dendrites les microségrégations. Micro- et macroségrégations sont liées, puisque la microségrégation est à l'origine de la macroségrégation, et que la macroségrégation peut avoir à son tour un effet sur la microségrégation. Si la mise en place des macroségrégations dépend fortement de la microségrégation, elle résulte également du mouvement du liquide, du mouvement des grains équiaxes... Elle est par conséquent très dépendante du procédé.

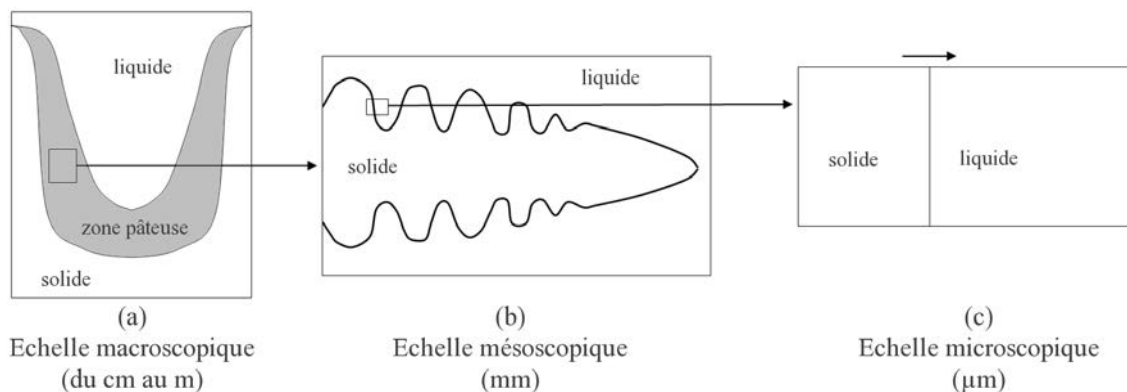


FIGURE I.14 – Distinction entre les échelles (a) macro-, (b) méso, et (c) microscopique dans un lingot.

La microségrégation correspond à une variation de composition à l'échelle du micron. Elle trouve son origine dans la différence de solubilité entre la phase liquide et la phase solide du ou des éléments d'addition, comme illustré sur la Figure I.15.

Ainsi, il est important de définir une grandeur essentielle à la quantification de la microségrégation : le coefficient de partage entre la phase solide φ et la phase liquide, noté k , défini pour un élément i par :

$$k_i^{\varphi/l} = \frac{C_\varphi^i}{C_l^i}$$

où C_φ^i et C_l^i sont les compositions en élément i dans la phase solide φ et liquide l , respectivement. Cette grandeur dépend essentiellement de la composition de l'alliage et est utilisée dans tous les modèles de microségrégation comme ceux de Gulliver-Scheil [58], Clyne-Kurz [59] ou Brody-Flemmings [60], qui sont détaillés dans l'Annexe A.

Le diagramme d'équilibre binaire Ti-Al prévoit deux réactions péritectiques successives $\beta + L \rightarrow \alpha$ et $\alpha + L \rightarrow \gamma$. Pour différencier les structures d'élaboration, McCullough et

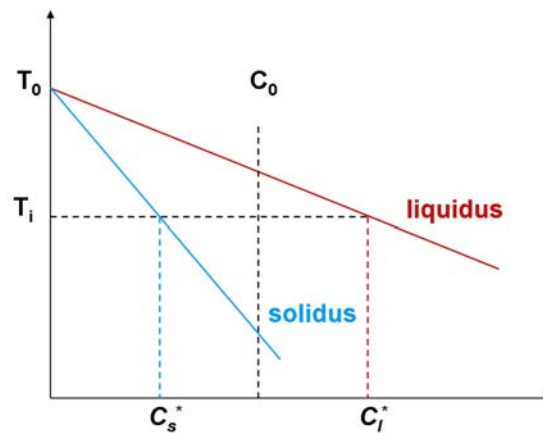


FIGURE I.15 – Diagramme de phase schématisé montrant la différence de solubilité entre les phases liquide et solide pour un alliage de composition C_0 . C_S représente la composition du solide et C_L la composition du liquide à la température T_i .

coll. [2] proposent des chemins de solidification qui prennent en compte la ségrégation de l'aluminium en cours de solidification dans une gamme de compositions comprise entre 46,7 et 55% d'aluminium :

- $46,7\% < C_{Al} < 49,5\%$:
 $L \rightarrow L + [\beta] \rightarrow L + [\beta + \alpha] \rightarrow [\beta + \alpha] + \gamma_S \rightarrow [\alpha] + \gamma_S \rightarrow [(\alpha + \gamma)_L] + \gamma_S \rightarrow [(\alpha_2 + \gamma)_L] + \gamma_S$,
- $49,5\% < C_{Al} < 55,0\%$:
 $L \rightarrow L + [\alpha] \rightarrow [\alpha] + \gamma_S \rightarrow [\alpha + \gamma_C] + \gamma_S \rightarrow [(\alpha_2 + \gamma)_L + \gamma_C] + \gamma_S$.

Les auteurs différencient trois types de phases γ , en fonction du mécanisme de formation :

- La phase γ_S associée à la ségrégation en aluminium dans les espaces interdendritiques.
- La phase γ_C formée par germination et croissance lors de l'entrée dans le domaine $(\alpha + \gamma)$. La phase γ_C n'apparaît que dans les alliages ayant une teneur en aluminium supérieure à 49,5 %, et est issue de la consommation des extrémités des dendrites α par la phase γ ségrégée. Les phases γ_C et γ_S ont donc localement la même orientation cristallographique.
- La phase γ , qui précipite sous forme lamellaire.

I.3.2 Phénomènes associés à la transformation péritectique

Les alliages qui présentent un péritectique sont rencontrés fréquemment parmi les aciers, bronzes, laitons, et bien sûr les alliages Ti-Al. Dans les alliages binaires, le péritectique est un équilibre invariant de 3 phases de la forme $L + s_1 \rightarrow s_2$, caractérisé par deux équilibres liquide-solide s'interpénétrant et ayant des pentes de liquidus de même signe. La particularité des alliages binaires basés sur l'intermétallique γ -TiAl est la présence de deux transformations péritectiques en cascade : $L + \beta \rightarrow \alpha$ et $L + \alpha \rightarrow \gamma$.

La Figure I.16 représente les extensions métastables des solidus et liquidus de la phase α et montre que, lorsque la surfusion est suffisante, la phase α peut germer à partir du liquide pour des teneurs en aluminium où la phase β est en principe thermodynamiquement la plus stable. La même règle s'applique bien entendu pour le péritectique $L + \alpha \rightarrow \gamma$. Il peut y

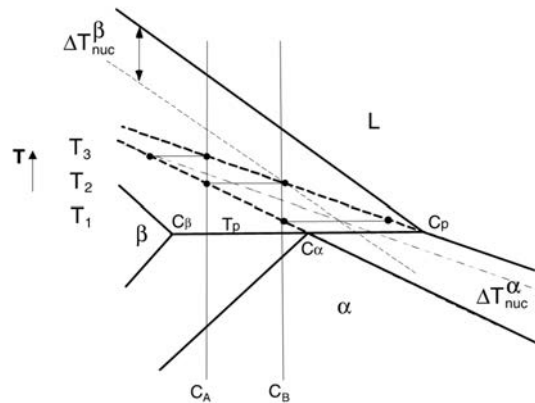


FIGURE I.16 – Diagramme Ti-Al schématique montrant les extensions métastables des solidus et liquidus de la phase α , d'après [27].

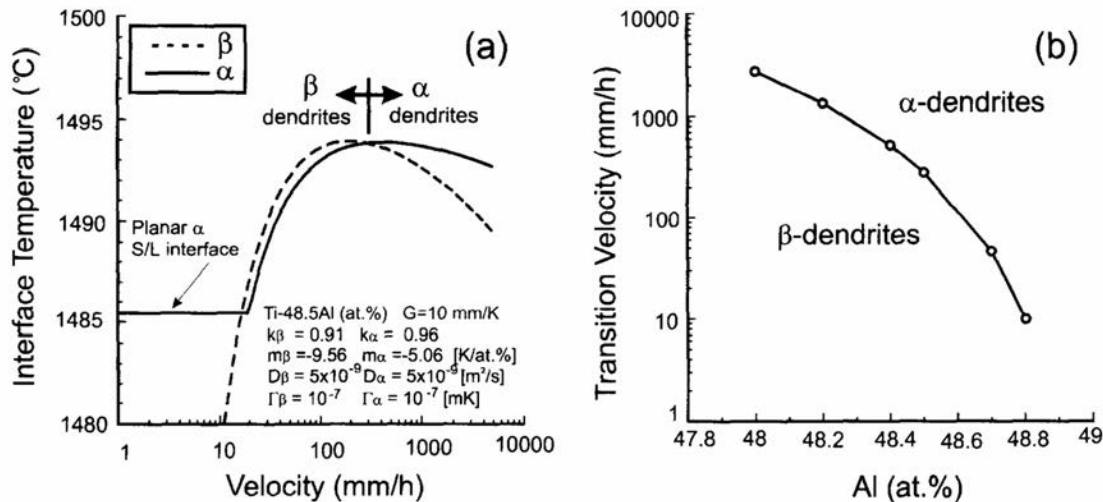


FIGURE I.17 – Représentation de l'évolution (a) de la température de l'interface solide/liquide en fonction de la vitesse de solidification dans l'alliage Ti-48,5Al et (b) de la vitesse de transition entre la solidification par la phase β ou α en fonction de la teneur en aluminium [26].

avoir ainsi compétition d'apparition entre les deux phases, associée soit aux conditions de germination, soit aux conditions de croissance.

Johnson et coll. [26] ont calculé la fonction réponse de l'interface pour les phases β ou α : température de l'interface solide/liquide en fonction de la vitesse de solidification (Figure I.17(a)). En appliquant le critère de température d'interface maximale, ils ont dressé la carte de sélection de phase primaire en fonction de la teneur en aluminium (Figure I.17(b)), pour un gradient de 100 K/cm. Il ressort que des vitesses de solidification élevées favorisent une solidification primaire par la phase α aux dépens de la phase β . Les mêmes types de calculs ont été repris par Su et coll. [61] pour plusieurs gradients de température, ce qui leur a permis de tracer une carte de sélection de microstructure sous la forme d'un diagramme G/V fonction de la composition. Il ressort de leur étude que les résultats sont très sensibles aux paramètres de calculs utilisés (pente de liquidus, coefficient de partage...)

de telle manière qu'il est plus prudent d'utiliser ces résultats à titre indicatif plutôt que de manière absolue.

Ainsi dans l'établissement des hétérogénéités, les conditions de croissance influent sur la nature des phases, elles mêmes jouant sur l'établissement des microségrégations. D'un point de vue structural, la compétition entre les deux phases solides d'un péritectique permet d'obtenir des microstructures « exotiques ». Meissen et coll. ont par exemple observé la solidification simultanée des phases α et γ , comme dans des alliages de composition eutectique [62]. Kerr et Kurz ont montré que ce phénomène a lieu quand les conditions de croissance sont telles que le rapport (gradient thermique)/(vitesse de solidification) est suffisamment élevé pour stabiliser une croissance en front plan biphasé [63].

La microségrégation a également une influence sur le développement des microstructures d'alliages péritectiques. L'apparition de phases dues à la ségrégation, c'est-à-dire à l'enrichissement du liquide en aluminium dans le cas des alliages binaires, a déjà été évoquée dans le paragraphe précédent. Deux autres phénomènes sont à prendre en compte pour comprendre l'état de ségrégation final après solidification : la réaction péritectique et la transformation péritectique. La réaction péritectique est le premier stade de la croissance péritectique. Si l'on rapporte les observations de Fredriksson et coll. [64] aux alliages basés sur TiAl, cette réaction résulte en l'apparition de la phase α à l'interface β /liquide, après dissolution partielle d'une partie de la phase β . Cette dissolution est due au changement de fraction de liquide lors du passage du domaine $L + \beta$ au domaine $L + \alpha$. La transformation péritectique consiste en l'épaississement de la phase α entre la phase β primaire et le liquide, et donc combine deux transformations : la régression de la phase primaire β et la solidification directe de la phase α . Le tout s'opère par un mécanisme de diffusion à travers la phase α . La Figure I.18 illustre ces deux stades de la croissance péritectique.

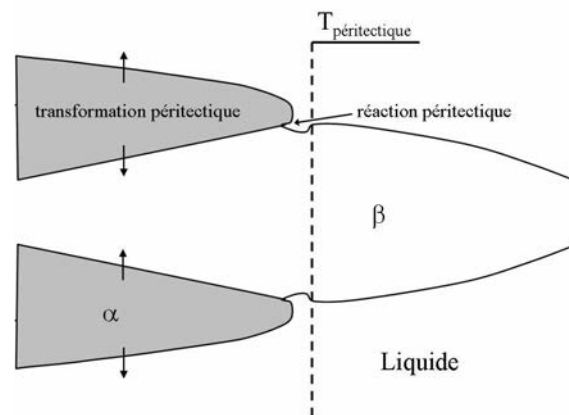


FIGURE I.18 – Représentation schématique de la croissance péritectique [64].

I.4 Objet de l'étude

Au cours de cette revue bibliographique, nous avons mis en évidence à travers la description des phases et de leur transformation l'importance du contrôle de la microstructure pour l'obtention de pièces aux propriétés mécaniques optimales.

Dans la réalité, la robustesse des pièces sera maximale si pour des conditions de traitement thermique obligatoirement variées (cœur / surface...) la microstructure résultante est homogène. Une des clefs de cette homogénéité réside bien sûr dans l'homogénéité chimique et structurale « initiale », issue de la solidification. Deux points reliés à ce thème nous ont semblé mériter notre attention :

- Dans le cas du projet IMPRESS, le procédé métallurgique choisi passe par un affinement de grain suite à une transformation massive. Cette transformation est fortement influencée par la présence d'oxygène, cet élément pouvant même conduire à la suppression de cette transformation.
Alors que considéré comme élément d'addition résiduel et inévitable, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de références traitant de son influence sur la solidification. Nous avons donc orienté la première partie de notre étude sur ce thème pour déterminer, d'une part, la nature des phases primaires de solidification en présence ou non d'oxygène mais également, l'intensité de sa ségrégation.
- L'alliage IMPRESS est un alliage enrichi en niobium (8 at.%), élément bétagène. Nous avons vu qu'au-delà de permettre une solidification primaire en phase β , l'addition d'élément bétagène peut conduire à la stabilisation de la phase B2 dont l'influence sur les propriétés mécaniques est mal définie. Dans la continuité des travaux de cette première partie, nous avons choisi d'étudier la mise en place des ségrégations, en particulier concernant le niobium dans l'alliage IMPRESS et sur son importance sur la formation de phase B2 ou β résiduelle. Bien sûr, nous continuerons de nous intéresser à l'influence de l'oxygène sur cet alliage ternaire.

Bibliographie

- [1] J. Murray, Binary Alloy Phase diagrams, T.B. Massalski Edition, Vol. 2, ASM International, 1986.
- [2] C. McCullough, J. Valencia, C. Levi, R. Mehrabian, Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys, *Acta Metall.* 37 (5) (1989) 1321–1336.
- [3] U. Kattner, J. Lin, Y. Chang, Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system, *Metall. Mater. Trans.* 23 A (8) (1992) 2081–2090.
- [4] R. Kainuma, M. Palm, G. Inden, Solid-phase equilibria in the Ti-rich part of the Ti-Al system, *Intermetallics* 2 (4) (1994) 321–332.
- [5] I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, K. Ishida, Phase equilibria in the Ti-Al binary system, *Acta Mater.* 48 (12) (2000) 3113–3123.
- [6] S. Huang, Structural Intermetallics, R. Darolia et coll. Edition, TMS, Warrendale, 1993.
- [7] F. Zhang, S. Chen, Y. Chang, U. Kattner, A thermodynamic description of the Ti-Al system, *Intermetallics* 5 (6) (1997) 471–482.
- [8] D. Veeraraghavan, U. Pilchowski, B. Natarajan, V. K. Vasudevan, Phase equilibria and transformations in Ti-(25-52) at.% Al alloys studied by electrical resistivity measurements, *Acta Mater.* 46 (2) (1998) 405–421.
- [9] R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma, K. Ishida, Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (L10) phases in Ti-Al base ternary alloys, *Intermetallics* 8 (8) (2000) 855–867.
- [10] J. Schuster, M. Palm, Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram, *J. P. E. D.* 27 (3) (2006) 255–277.
- [11] A. Menand, A. Huguet, A. Nérac-Partaix, Interstitial solubility in γ and α_2 phases of TiAl-based alloys, *Acta Mater.* 44 (12) (1996) 4729–4737.
- [12] E. Menon, A. Fox, R. Mahapatra, Accurate determination of the lattice parameters of γ -TiAl alloys, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (14) (1996) 1231–1233.
- [13] I. Jung, M. Kim, J. Lee, M. Oh, D. Wee, High temperature phase equilibria near Ti-50 at.% Al composition in Ti-Al system studied by directional solidification, *Intermetallics* 7 (11) (1999) 1247–1253.
- [14] A. Denquin, Etude des transformation de phase et approche du comportement mécanique des alliages biphasés à base de TiAl : Une contribution au développement de nouveaux alliages intermétalliques, Ph.D. thesis, Université des Sciences et Technologie de Lille (1994).
- [15] J. Y. Jung, J. K. Park, C. H. Chun, Influence of Al content on cast microstructures of Ti-Al intermetallic compounds, *Intermetallics* 7 (9) (1999) 1033–1041.
- [16] B. Chalmers, Principles of Solidification, John Wiley, 1964.
- [17] M. Kim, M. Oh, J. Lee, H. Inui, M. Yamaguchi, D. Wee, Composition and growth rate effects in directionally solidified TiAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 239-240 (1-2) (2006) 570–576.
- [18] D. Veeraraghavan, P. Wang, V. K. Vasudevan, Kinetics and thermodynamics of the $\alpha \rightarrow \gamma_m$ massive transformation in a Ti-47.5 at.% Al alloy, *Acta Mater.* 47 (11) (1999) 3313–3330.

- [19] X. D. Zhang, S. Godfrey, M. Weaver, M. Strangwood, P. Threadgill, M. J. Kaufman, M. H. Loretto, The massive transformation in Ti-Al alloys : Mechanistic observations, *Acta Mater.* 44 (9) (1996) 3723–3734.
- [20] M. J. Blackburn, *The Science, Technology and Applications of Titanium 3* (1970) 633.
- [21] J. Yang, J. N. Wang, Q. Xia, Y. Wang, Effect of cooling rate on the grain refinement of TiAl-based alloys by rapid heat treatment, *Mater. Lett.* 46 (4) (2000) 193–197.
- [22] J. N. Wang, J. Yang, Q. Xia, Y. Wang, On the grain size refinement of TiAl alloys by cyclic heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A* 329-331 (2002) 118–123.
- [23] S.-C. Huang, J. Chessnutt, *Intermetallics Compounds : Principles and Practice*, j.h. westbrook et r.l. fleisher Edition, Vol. 2, WILEY, New York, 1995.
- [24] Y.-W. Kim, Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide, *JOM* 41 (7) (1989) 24–30.
- [25] S. Naka, M. Thomas, C. Sanchez, G. Khan, *Structural Intermetallics*, M.V. Nathal et coll. Edition, TMS, Warrendale, 1997.
- [26] D. Johnson, K. Chihara, H. Inui, M. Yamaguchi, Microstructural control of TiAl-Mo-B alloys by directional solidification, *Acta Mater.* 46 (18) (1998) 6529–6540.
- [27] D. R. Johnson, H. Inui, S. Muto, Y. Omiya, T. Yamanaka, Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys, *Acta Mater.* 54 (4) (2006) 1077–1085.
- [28] D. R. Johnson, H. Inui, M. Yamaguchi, Directional solidification and microstructural control of the TiAl/Ti₃Al lamellar microstructure in TiAl-Si alloys, *Acta Mater.* 44 (6) (1996) 2523–2535.
- [29] S. Muto, T. Yamanaka, L. Ho Nyun, D. R. Johnson, H. Inui, M. Yamaguchi, Directional solidification of TiAl-based alloys and properties of directionally solidified ingots, *Adv. Eng. Mater.* 3 (6) (2001) 391–394.
- [30] S. Muto, T. Yamanaka, D. R. Johnson, H. Inui, M. Yamaguchi, Effects of refractory metals on microstructure and mechanical properties of directionally-solidified TiAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 329-331 (2002) 424–429.
- [31] Y.-W. Kim, D. M. Dimiduk, Progress in the understanding of gamma titanium aluminides, *JOM* 43 (8) (1991) 40–47.
- [32] F. Perdrix, M. . Trichet, J. . Bonnetien, M. Cornet, J. Bigot, Relationships between interstitial content, microstructure and mechanical properties in fully lamellar Ti-48Al alloys, with special reference to carbon, *Intermetallics* 9 (9) (2001) 807–815.
- [33] R. Yu, L. L. He, Z. Y. Cheng, J. Zhu, H. Q. Ye, B2 precipitates and distribution of W in a Ti-47Al-2W-0.5Si alloy, *Intermetallics* 10 (7) (2002) 661–665.
- [34] X. Du, J. Zhu, X. Zhang, Z. Cheng, Y. Kim, Creep induced $\alpha \rightarrow \gamma_m$ phase transformation in a fully-lamellar TiAl alloy, *Scripta Mater.* 43 (7) (2000) 597–602.
- [35] G. E. Fuchs, Effect of W additions to Ti-48Al-2Nb-2Cr alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 192 (19) (1995) 707–715.
- [36] G. Shao, P. Tsakiroopoulos, Solidification structures of Ti-Al-Cr alloys, *Intermetallics* 7 (5) (1999) 579–587.
- [37] S. C. Huang, E. L. Hall, D. S. Shih, Microstructure and ductility of TiAl alloys modified by Cr additions, *ISIJ International* 31 (10) (1991) 1100–1105.
- [38] S. Naka, Advanced titanium-based alloys, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (3) (1996) 333–339.

- [39] E. A. Ott, T. M. Pollock, Microstructural development and creep deformation in equiaxed γ , $\gamma + \alpha_2$, and $\gamma + \alpha_2 + B2$ titanium aluminides, *Metall. Mater. Trans.* 29 A (3) (1998) 965–978.
- [40] J. G. Wang, T. G. Nieh, Creep of a beta phase-containing TiAl alloy, *Intermetallics* 8 (7) (2000) 737–748.
- [41] W. Lefebvre, Etude des transformation de phase de L’alliage $Ti_{52}Al_{48}$: role de l’oxygène, Ph.D. thesis, Université de Rouen (2001).
- [42] F. Perdrix, Effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques des aluminures de titane à structure lamellaire : influence de l’oxygène, de l’azote et du carbone, Ph.D. thesis, Université de Paris-Sud (2000).
- [43] J. Barbosa, O. M. N. D. Teodoro, A. M. C. Moutinho, S. Ribeiro, C. Monteiro, Characterization of TiAl alloys by secondary ion mass spectrometry, *Mater. Sci. Forum* 455-456 (2004) 653–656.
- [44] O. M. N. D. Teodoro, J. Barbosa, M. D. Naia, A. M. C. Moutinho, Effect of low level contamination on TiAl alloys studied by SIMS, *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 854–858.
- [45] J. Barbosa, C. S. Ribeiro, O. M. N. D. Teodoro, C. Monteiro, Evaluation of Y_2O_3 as front layer of ceramic crucibles for vacuum induction melting of TiAl based alloys, communication personnelle (2005).
- [46] J. Barbosa, H. Puga, C. S. Ribeiro, O. M. N. D. Teodoro, A. C. Monteiro, Characterisation of metal/mould interface on investment casting of γ -TiAl, *Int. J. Cast. Met. Res.* 19 (6) (2006) 331–338.
- [47] M. Charpentier, Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l’alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Contribution au développement des alliages intermétalliques de base TiAl, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [48] J. Lapin, L. Ondrus, M. Nazmy, Directional solidification of intermetallic Ti-46Al-2W-0.5Si alloy in alumina moulds, *Intermetallics* 10 (10) (2002) 1019–1031.
- [49] J. Lapin, L. Ondrus, O. Bajana, Effect of Al_2O_3 particles on mechanical properties of directionally solidified intermetallic Ti-46Al-2W-0.5Si alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 360 (1-2) (2003) 85–95.
- [50] H. J. Seifert, A. Kussmaul, F. Aldinger, Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system, *J. Alloy Compd.* 317-318 (2001) 19–25.
- [51] M. X. Zhang, K. C. Hsieh, J. DeKock, Y. A. Chang, Phase diagram of Ti-Al-O at 1100°C, *Scripta Metall. Mater.* 27 (10) (1992) 1361–1366.
- [52] P. Waldner, G. Eriksson, Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen, *Calphad* 23 (2) (1999) 189–218.
- [53] G. P. Kelkar, A. H. Carim, Phase equilibria in the Ti-Al-O system at 945°C and analysis of Ti/ Al_2O_3 reactions, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (3) (1995) 572–576.
- [54] Y. Chen, D. J. Young, B. Gleeson, New Ti-rich ternary phase in the Ti-Al-O system, *Mater. Lett.* 22 (3-4) (1995) 125–129.
- [55] B. J. Lee, N. Saunders, Thermodynamic evaluation of the Ti-Al-O ternary system, *Z. Metallkd. Int. J. Mater. Res. Adv. Tech.* 88 (2) (1997) 152–161.
- [56] A. Denquin, S. Naka, A. Huguet, A. Menand, Atom-probe investigation of the partitioning of interstitial elements in two-phases $\gamma + \alpha_2$ TiAl-based alloys, *Scripta Metall. Mater.* 28 (9) (1993) 1131–1136.

-
- [57] W. Lefebvre, A. Loiseau, A. Menand, Influence of oxygen on phase transformations in a Ti-48 At. Pct Al alloy, *Metall. Mater. Trans.* 34 A (10) (2003) 2067–2075.
- [58] W. Kurz, D. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1998.
- [59] T. W. Clyne, W. Kurz, Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion, *Metall. Trans.* 12 A (6) (1981) 965–971.
- [60] H. Brody, M. Flemings, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 236 (1966) 615–623.
- [61] Y. Su, C. Liu, X. li, J. Guo, B. Li, J. Jia, H. Fu, Microstructure selection during the directionally peritectic solidification of Ti-Al binary system, *Intermetallics* 13 (2005) 267–274.
- [62] P. Busse, F. Meissen, Coupled growth of the properitectic α - and the peritectic γ -phases in binary titanium aluminides, *Scripta Mater.* 36 (6) (1997) 653–658.
- [63] H. W. Kerr, W. Kurz, Solidification of peritectic alloys, *Int. Mater. Rev.* 41 (4) (1996) 129–164.
- [64] H. Fredriksson, G. Nylén, Mechanism of peritectic reactions and transformations, *Met. Sci. Juin* (16) (1982) 283–294.

Techniques Expérimentales

Sommaire

II.1	Introduction	33
II.2	Présentation des techniques d'analyse	33
II.2.1	Analyses structurales	33
II.2.2	Analyses chimiques	34
II.2.3	Analyse thermique différentielle	37
II.2.4	L'outil Thermocalc [®]	39
II.3	Présentation des techniques d'élaboration	39
II.3.1	Elaboration en creuset froid	39
II.3.2	Elaboration par trempe en cours de solidification dirigée (TSD)	42
	Bibliographie	47

II.1 Introduction

Ce second chapitre décrit les différentes techniques de caractérisation et d'élaboration mises en oeuvre afin de mener à bien cette étude. Les problèmes liés à l'élaboration d'alliages réactifs, les difficultés rencontrées pour quantifier de faibles teneurs en éléments légers et les solutions apportées y sont exposés, ainsi que la procédure utilisée pour effectuer des calculs thermodynamiques à partir du logiciel *Thermo – Calc*[©].

II.2 Présentation des techniques d'analyse

II.2.1 Analyses structurales

II.2.1.1 Préparations métallographiques

La préparation des échantillons pour les analyses structurales et chimiques se décline en plusieurs étapes. Quel que soit le type d'analyse, les surfaces ont été préparées par polissage mécanique sur papier abrasif au carbure de silicium jusqu'à la granulométrie 1200 (16 μm). Pour les analyses par diffraction des rayons X (DRX), aucune préparation supplémentaire n'est nécessaire puisqu'il suffit d'obtenir une surface plane et débarrassée de toute couche d'oxyde susceptible de fausser les résultats. Pour toutes les autres analyses, le polissage mécanique sur papier SiC est poussé jusqu'à la granulométrie 4000 (4 μm).

Pour les observations au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB), le polissage de finition est réalisé sur feutre à l'aide de la suspension *OP-S* de STRUERS (silice colloïdale, 0,25 μm). Dans le cas des analyses chimiques, le polissage sur feutre est effectué avec une préparation contenant une suspension d'alumine en solution au pH neutre (0,02 μm). En effet, la suspension de silice colloïdale *OP-S* est dispersée dans une solution légèrement basique, qui attaque légèrement la surface des échantillons et crée une fine couche d'oxyde, faussant l'analyse chimique ultérieure, en particulier pour l'oxygène.

Les observations au microscope optique sont réalisées sur des surfaces attaquées chimiquement, afin de révéler les structures. Plusieurs réactifs d'attaque ont été utilisés, en fonction de la nature macro- ou micro-scopique de l'observation, mais également des phases cristallographiques en présence. Ainsi, pour construire les macrographies et pour observer à faible grossissement les alliages peu chargés en aluminium ($C_{Al} \leq 45\text{at.}\%$ pour les alliages binaires), le réactif utilisé est constitué de 160 mL d'eau distillée et de 30 g de cristaux de NaOH. Ce mélange est ensuite monté en température jusqu'à 80°C puis après avoir stoppé le chauffage, 30 mL de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (plus couramment appelé eau oxygénée) sont ajoutés. L'alliage attaqué est alors plongé dans la solution pendant 40 à 60 secondes, puis rincé à l'eau. Pour les alliages plus riches en aluminium, c'est-à-dire possédant majoritairement une structure lamellaire, une forme modifiée du réactif de Kroll a été utilisée [1]. En proportions volumiques, ce réactif contient 67% d'eau distillée, 23% de peroxyde d'hydrogène, 7% d'acide fluorhydrique (pureté 40%) et 3% d'acide nitrique (pureté 60%). Le temps d'attaque est pour ce réactif de 10 à 20 secondes.

II.2.1.2 Microscopie optique et électronique

Les observations à faible grossissement en MO ont été réalisées sur un microscope ZEISS Axioplan 2 Imaging équipé d'une caméra numérique Axioacom MRc5, et piloté grâce au logiciel Axiovison. Les échantillons ont pu être examinés sous lumière normale, en champ

sombre, sous lumière polarisée, ou en contraste différentiel interférentiel (DIC). Les macrographies ont été construites à partir de micrographies réalisées sur toute la surface de l'échantillon assemblées à l'aide des logiciels *Adobe Photoshop*[©] et *Axiovision*.

L'examen des échantillons en MEB a été réalisé sur un microscope PHILIPS FEG XL30S muni d'un canon à effet de champ. Les observations ont été effectuées sur des surfaces non attaquées, en imagerie d'électrons rétrodiffusés (BSE) qui permet d'obtenir un contraste de numéro atomique. Les paramètres utilisés sont des tensions de 15 à 25 kV, avec une taille de spot comprise entre 4 et 7 (de 16 à 40 nm), et une distance de travail de l'ordre de 5 mm.

Les micrographies issues de plusieurs échantillons ont servi à quantifier les taux de phase par analyse d'image, *via* le logiciel *APHELION*[©]. A partir des images obtenues en MO ou en MEB et d'une « macrocommande » que nous avons développée (cf. Annexe B), il a été possible d'obtenir des valeurs semi-quantitatives pour les taux de phase en présence. En effet, le seuillage étant effectué par l'opérateur, le taux de phase dépend d'un facteur « humain », et ne donne qu'une valeur ayant une précision de 1 ou 2%. Néanmoins, il s'agit d'une méthode rapide, fiable, peu coûteuse et souvent efficace pour quantifier les phases en présence.

II.2.1.3 Analyses cristallographiques

Certains échantillons ont été caractérisés par DRX sur un diffractomètre SIEMENS KRISTALLOFLEX 760 muni d'un goniomètre D500 et d'un monochromateur sélectionnant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda_{CoK_{\alpha 1}} = 0,1788965$ nm). Le but de ces analyses a été de confirmer la nature des phases en présence et de détecter des composés minoritaires. La quantification des taux de phase n'a pas été réalisée à cause des effets de texturation évoqués dans le chapitre précédent qui ont pour conséquence d'altérer l'intensité des pics de diffraction. Les analyses ont été effectuées avec une tension de 37 KV et un courant de 20mA.

II.2.2 Analyses chimiques

L'analyse chimique qualitative et quantitative en microscopie électronique à balayage repose sur les caractéristiques des photons X émis par l'échantillon après bombardement par le faisceau électronique primaire. La Figure II.1 montre la zone d'interaction entre les électrons primaires et la matière de l'échantillon, appelée « poire d'interaction » dont le volume est de l'ordre du μm^3 . Le faisceau incident excite la matière et il en résulte diverses émissions, comme les électrons secondaires et rétrodiffusés qui sont utilisés en imagerie électronique, ou encore les rayons X dits caractéristiques. Chacun de ces photons caractéristiques a une énergie et une longueur d'onde qui correspond à un seul élément de la classification, ce qui justifie leur utilisation pour déterminer la composition chimique d'un échantillon. Deux techniques utilisent cette émission photonique en MEB : la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS).

II.2.2.1 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

Des analyses chimiques par EDS ont été réalisées à l'aide du dispositif PHOENIX développé par la société EDAX, installé sur le MEB FEG PHILIPS mentionné dans le paragraphe I.2.1.2. Lors des analyses, les données recueillies sont tout d'abord traitées pour corriger les effets de matrice à l'aide de calculs basés sur la méthode ZAF (Z : numéro

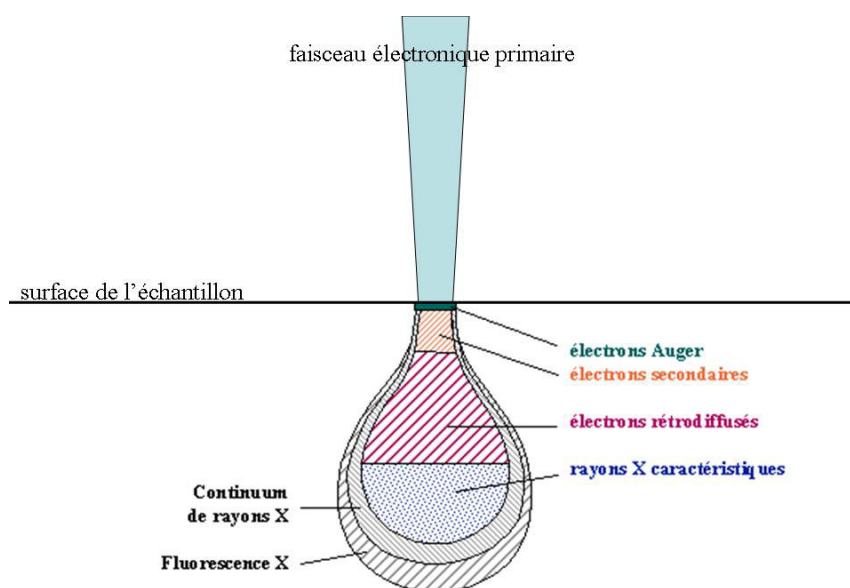


FIGURE II.1 – Représentation de la zone d'interaction entre faisceau électronique primaire et la matière de l'échantillon en microscopie électronique à balayage.

atomique, A : absorption et F : fluorescence). Ces données sont ensuite comparées aux étalonnages effectués et fournis par le constructeur. Ce type d'analyse est relativement efficace pour doser les éléments lourds ($Z > 11$ en EDS), comme Ti, Al et Nb dans le cadre de cette étude. Pour les éléments plus légers (C, N, O) se pose un problème de déconvolution des pics. Dans notre cas, le pic correspondant aux photons X émis de la couche L_{α} du titane est distant de 118 eV du pic correspondant aux photons X émis de la couche K_{α} de l'oxygène. Or la résolution du détecteur EDS est d'environ 130 eV, ce qui rend impossible le dosage quantitatif de l'oxygène dans les alliages de titane. Cette technique a été utilisée pour effectuer des analyses ponctuelles et des cartographies chimiques, avec une tension d'accélération de l'ordre de 20 kV et une taille de spot comprise entre 32 à 128 nm, à une distance de travail de 5 mm.

II.2.2.2 Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS)

La microsonde électronique de Castaing, qui utilise la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, a été la principale technique d'analyse de composition chimique utilisée dans cette étude. Depuis longtemps, la microsonde est l'outil de prédilection dans l'étude de la microségrégation. Les avancées techniques, surtout en terme de logiciel, permettent aujourd'hui d'automatiser les analyses multipoints, et ainsi d'obtenir un nombre important de mesures sur des surfaces relativement étendues (du mm^2 au cm^2). Comparée à l'EDS, cette technique a une résolution d'une dizaine d'eV, et les trois spectromètres équipés de plusieurs cristaux analyseurs permettent de s'affranchir des problèmes de recouvrement de pics. Il a donc été possible d'analyser Ti, Al, Nb, et O de manière quantitative. Les analyses chimiques quantitatives ont été réalisées à l'aide d'une microsonde CAMECA SX50 équipée de trois spectromètres dont un incliné, et de la suite logicielle XMasPlus développée par SAMX.

De plus, les mesures effectuées par WDS sont comparées aux intensités X recueillies

dans les mêmes conditions opératoires sur un étalon standard (élément pur ou composé dont la composition est parfaitement connue). Les effets de matrice sont corrigés à l'aide d'un logiciel basé sur la méthode PAP [2], qui intègre la méthode ZAF conventionnelle mais prend également en compte l'effet de la fonction de distribution de l'émission X en profondeur, important pour la quantification des éléments légers.

L'analyse des éléments légers reste délicate pour de nombreuses raisons physiques [3,4] :

- les longueurs d'onde sont très importantes (C Ka : 4,4 nm), ce qui oblige à utiliser des cristaux multicouches. Ces cristaux, appelés PC1 (W-C) et PC2 (Ni-C), sont de faux cristaux obtenus par dépôts successifs de couches, ce qui permet d'obtenir des paramètres cristallographiques plus importants,
- les potentiels d'excitation des raies sont faibles (C : 0,28 kV), d'où les tensions d'excitations inhabituelles (C : 10kV),
- les raies sont très étalées sur l'axe des longueurs d'onde d'où des difficultés de calage sur le pic,
- le pic se décale sur l'axe des longueurs d'onde en fonction de la nature de la liaison chimique,
- les coefficients d'absorption sont très élevés (10 fois ceux des autres éléments),
- les raies sont entourées de très nombreuses raies d'ordres multiples, ce qui peut être un problème pour la mesure du bruit de fond.

Ainsi, le dosage de l'oxygène présent à des teneurs de l'ordre du pourcent, voire inférieures, a nécessité un travail conséquent d'optimisation des conditions opératoires, et surtout du choix de l'étalon témoin le plus approprié au dosage de cet élément dans les aluminures de titane. Grâce à ce travail préliminaire, il a été possible de doser l'oxygène jusqu'à des teneurs de l'ordre de 4000 ppm. at., valeur inédite pour la microsonde de Castaing pour des analyses multipoints à l'échelle de plusieurs dizaines de mm^2 . L'étude que nous y avons consacré est exposée dans le document Annexe C.

Un autre point original développé dans cette étude est l'utilisation de différentes tailles de sonde pour effectuer les mesures. Alors que la taille « standard » de la sonde électronique est de $1 \mu\text{m}^2$, nous avons également utilisé des tailles de 5, 10 et $20 \mu\text{m}^2$ afin de moyenniser la microstructure quand, par exemple, une transformation à l'état solide « indésirable » change partiellement la ségrégation de solidification. Nous avons également effectué des analyses en mode balayage avec une taille de sonde standard, afin d'analyser des zones de 40×60 jusqu'à $200 \times 300 \mu\text{m}^2$ en une seule fois. Cette méthode nécessite d'augmenter légèrement les temps de comptage, mais permet en effectuant plusieurs centaines de « point » de réaliser une analyse macrographique des échantillons.

Les conditions opératoires que nous avons utilisées de manière standard, ainsi que les matériaux utilisés comme étalons sont listés dans le Tableau II.1. Le temps de comptage utilisé pour l'oxygène est variable : moins il y a d'oxygène dans l'alliage, plus le temps est long afin d'abaisser la limite de détection et l'erreur sur la mesure. De plus, un spectromètre incliné a été utilisé pour le dosage de O car il est moins sensible aux variations de hauteur à la surface de l'échantillon, et de ce fait réduit encore l'incertitude de la mesure. En effet, quelques microns de décalage, qui peuvent simplement être dus à la dilation thermique (une variation de température de 1°C dans la chambre d'analyse peut conduire à un « shift » de plusieurs microns), ont peu d'influence sur les éléments majeurs de l'alliage, mais peuvent conduire à une erreur conséquente sur des éléments mineurs, et légers qui plus est.

La préparation des échantillons est également primordiale. Nous avons pour cela suivi

	Raie	E (keV)	Cristal	U (kV)	I (nA)	$t_{comptage}$ (s)	Standard
Ti	K_{α}	4,508	PET	15	10	20	Ti Pur (99,99%)
Al	K_{α}	1,559	TAP	15	10	10	Al Pur (99,999%)
Nb	L_{α}	2,372	PET	15	10	25	Nb Pur (99,98%)
O	K_{α}	0,531	PC2	10	280	30-60	TiO ₂ (99,999%)

TABLEAU II.1 – Conditions opératoires choisies pour les analyses chimiques réalisées par microsonde de Castaing.

les recommandations de Geller et coll. [5] et effectué, comme cela a été précisé dans le paragraphe I.1.2.1., le polissage de finition à l'aide d'une suspension au pH neutre d'alumine afin de limiter l'oxydation de surface. Immédiatement après polissage, les échantillons ont été recouverts d'un dépôt de carbone afin de les rendre conducteurs et de les protéger de l'oxydation. Un appareil EDWARDS AUTO-306 a été utilisé pour réaliser les dépôts sous vide secondaire.

II.2.2.3 Autres techniques

Deux autres techniques ont été utilisées pour les quantifications chimiques : la spectrométrie de masse en ions secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry), et la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Ces deux techniques permettent de mesurer des teneurs en oxygène très faibles, mais présentent deux inconvénients : (i) les surfaces et les volumes d'un point d'analyse sont de plusieurs dizaines de μm^2 pour la SIMS et de plusieurs mm^2 pour la CPG, et (ii) ce sont des analyses destructives, donc la zone de l'échantillon analysé ne pourra plus subir d'autres analyses.

Les analyses par SIMS ont été réalisées au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de Nancy avec une sonde ionique SIMSLAB de VG Instruments, équipée d'un canon primaire d'ions argon-oxygène (80-20), et césium, et d'un dispositif SNMS (Secondary Neutral Mass Spectroscopy) permettant la quantification des analyses. Néanmoins, l'utilisation d'ions primaires $Ar_{80} - O_{20}$ a rendu impossible la quantification de l'oxygène, nous permettant uniquement d'observer une évolution en fonction des teneurs en Ti, Al et Nb. L'utilisation d'ions Cs s'est également révélée infructueuse. Les profils de composition réalisés par cette technique ont été uniquement qualitatifs en ce qui concerne l'oxygène, mais nous ont quand même permis d'obtenir quelques résultats intéressants, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Les mesures par CPG ont été réalisées uniquement pour doser l'oxygène avec un appareil LECO TC-436 N/O. L'analyse consiste à chauffer des copeaux de matière en présence de graphite, l'appareil mesure la quantité d'oxyde de carbone, et en déduit la teneur en oxygène présente dans l'échantillon avec une précision de 300 à 500 ppm. pds.

II.2.3 Analyse thermique différentielle

Des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées sur un appareil SETARAM ATD SETSYS 1700 afin de déterminer les températures caractéristiques de transformation pouvant être observées dans les différents alliages étudiés. L'enthalpie de transformation est quantifiée par l'écart de température mesuré entre l'échantillon et un matériau de référence ne subissant aucune transformation de phase dans l'intervalle de température concerné. L'alumine pure (pureté : 99,99%) a été utilisée comme matériau de référence,

mais également comme creuset lors des essais. Les masses d'alliages utilisées varient de 100 à 200 mg, et la masse d'alumine utilisée en référence est la même que celle de l'alliage à analyser.

Les essais ont été réalisés sous balayage d'hélium, après plusieurs cycles alternant mise sous vide primaire et re-préssurisation partielle d'hélium. En raison de la haute réactivité des alliages de base TiAl, des précautions sont à prendre et nous avons développé un mode opératoire permettant de limiter au maximum l'oxydation du matériau. Un cycle thermique typique est représenté sur la Figure II.2(a). Lors de la montée en température, l'échantillon est maintenu à 200°C durant une dizaine de minutes (c'est le palier de dégazage), pendant lesquelles l'enceinte contenant l'échantillon et la référence est à nouveau soumise à un pompage primaire, avant mise en place du balayage sous flux d'hélium. Ces multiples opérations permettent de se débarrasser des différents composés organiques pouvant être présents, comme des résidus d'alcool, de graisse, etc. mais également de désorber partiellement les gaz en contact avec l'échantillon et le creuset.

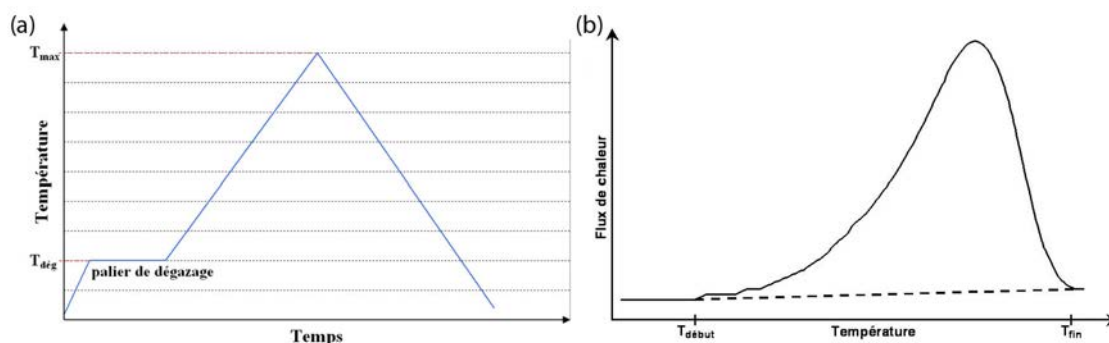


FIGURE II.2 – Représentation schématique (a) d'un cycle thermique appliqué lors d'un essai d'ATD et (b) du signal enregistré lors d'une transformation exothermique.

En ce qui concerne les étapes de fusion et de solidification, Boettinger et coll. [6] soulignent que de nombreuses précautions doivent être prises pour obtenir des informations ayant un sens à partir des essais. Leurs travaux ont notamment mis en évidence plusieurs paramètres ayant une influence sur les courbes obtenues par analyse thermique différentielle. Outre les vitesses de chauffage/refroidissement, les auteurs ont pointé l'influence des flux thermiques (propres à chaque appareil), des cinétiques de diffusion lors de la fusion et de la solidification, et de la surfusion lors de la solidification sur les courbes obtenues par ATD. De plus, ces travaux ont montré la validité limitée des résultats pour la détermination de la température de liquidus d'alliages ayant un faible intervalle de solidification ($< 50^{\circ}\text{C}$).

Le dépouillement de ces thermogrammes a été effectué en s'inspirant des méthodes décrites dans la littérature [7, 8]. Nous avons ainsi décidé de considérer que l'intervalle de température bornant les pics exothermiques ou endothermiques correspond à l'intervalle de transformation. Comme illustré sur la Figure II.2(b), les températures de début et de fin de transformation correspondent aux points de décrochement et de raccordement entre la courbe enregistrée pendant l'essai et la ligne de base, qui serait obtenue en l'absence de transformation.

II.2.4 L'outil Thermocalc[©]

Afin de prévoir les équilibres entre phases dans les alliages basés sur le composé $\gamma - TiAl$, le logiciel de calculs thermodynamiques *Thermocalc*[©] a été utilisé avec la base de données établie par Saunders, *TiAlDATA* [9]. Le logiciel est basé sur la représentation et la modélisation de la fonction d'énergie libre de chacune des phases identifiées pour un système chimique donné, par une fonction polynomiale. Les paramètres de cette fonction, définis et compilés dans la base de donnée adéquate, peuvent être optimisés par une procédure spécifique (le module PARROT) à partir de données expérimentales. Pour une composition chimique donnée et des conditions de température et de pression données, le code de calcul recherche la combinaison de phases permettant de minimiser l'énergie libre totale du système. Ce type de calcul donne alors accès à de nombreuses informations, telles que les fractions molaires, les compositions chimiques, les grandeurs d'état des différentes phases, etc.

L'extension de ces calculs à des intervalles conséquents de température et de composition chimique ouvre d'autres ressources, comme la possibilité de représenter des coupes isothermes, ou l'évolution de fractions de phases avec la température. Enfin le logiciel dispose de certains modules spécifiques, comme le module SCHEIL, qui prend en compte les hypothèses du modèle de microségrégation correspondant (cf. Annexe A), et permet de prédire l'évolution du titre en soluté au cours de la solidification.

La démarche adoptée au cours de nos travaux a consisté à comparer les résultats ou tendances indiqués par le logiciel à quelques uns de nos résultats expérimentaux, et d'en discuter la validité et la pertinence. Tout en conservant un certain esprit critique, *Thermocalc*[©] a été utilisé comme un outil d'analyse, afin de vérifier la cohérence des tendances obtenues à partir des calculs avec celles dégagées des résultats expérimentaux.

II.3 Présentation des techniques d'élaboration

Le chapitre précédent soulignait l'affinité des alliages basés sur l'intermétallique $TiAl$ pour les éléments interstitiels et leur réactivité élevée avec un grand nombre d'éléments. De ce fait, l'élaboration est l'une des étapes importantes pour préserver la stœchiométrie souhaitée pour l'alliage. Ce premier paragraphe présente les différents moyens dont nous avons disposé pour préparer les alliages étudiés.

II.3.1 Elaboration en creuset froid

Du point de vue de la contamination, l'élaboration par creuset froid constitue la meilleure alternative. En effet, le métal liquide est en lévitation et il n'y a aucun contact avec un creuset ou une paroi lors de la fusion. D'autres problèmes sont néanmoins liés à l'utilisation de cette technique pour élaborer des alliages basés sur $\gamma - TiAl$, notamment l'évaporation d'aluminium si la température est trop élevée. Comme l'illustre la Figure II.3, l'appareil est constitué d'un creuset en cuivre et d'un inducteur hélicoïdal, tous deux refroidis par eau. Ce creuset est contenu dans un tube en quartz, dont une extrémité est reliée à un groupe de pompage primaire, l'autre permettant une arrivée d'hélium. L'inducteur hélicoïdal en cuivre est alimenté par un générateur haute fréquence, et est installé autour du tube à hauteur du creuset. Afin de contrôler la température des alliages liquides lors de l'élaboration, un pyromètre monochromatique a été placé verticalement au dessus de la position de l'alliage en fusion.

La pression de l'enceinte et le flux de gaz injecté sont contrôlés à l'aide d'un manomètre et d'un débitmètre.

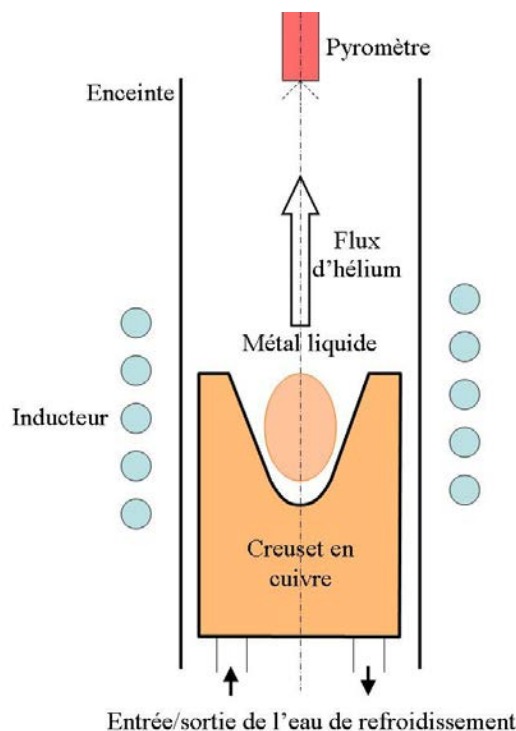


FIGURE II.3 – Représentation schématique d'une installation d'élaboration en creuset froid.

II.3.1.1 Elaboration de lingots

Les éléments (Ti, Al, Nb) de puretés commerciales ont été pesés avec une microbalance (précision de 10^{-4} g) afin d'obtenir la composition nominale souhaitée. Le Tableau II.2 regroupe les principales impuretés retrouvées dans les métaux purs utilisés. Plusieurs voies d'introduction de l'oxygène dans les alliages ont été envisagées ou testées. L'oxygène a été introduit sous forme de poudre d'anatase TiO_2 . Des essais ont également été effectués avec de la poudre d'alumine Al_2O_3 , cependant le temps de dissolution des particules bien plus important s'accompagne d'une évaporation plus marquée d'Al. De ce fait, l'anatase a été préférée à l'alumine. Les métaux purs et la poudre d'anatase, dont les particules ont une taille de l'ordre de la dizaine de microns, ont été placés dans du papier d'aluminium commercial, pur à 99,4%, afin d'assurer le mélange de la poudre avec les métaux. Cette préparation est ensuite placée dans le creuset en cuivre.

Pour chaque essai, la surchauffe appliquée aux alliages liquides a été maintenue à 100°C au dessus de la température de liquidus, déduite du diagramme de phase Ti-Al binaire. Pour les alliages ternaires Ti-Al-O, la surchauffe appliquée a également été déterminée à partir du diagramme binaire pour le rapport Ti/Al correspondant, au regard des faibles teneurs en oxygène introduite (cf. Chapitre III). Enfin pour les alliages ternaires Ti-Al-Nb et quaternaires Ti-Al-Nb-O, la température de liquidus a été estimée par ATD, et la surchauffe établie à une centaine de degrés au dessus de cette température. La température de l'alliage en fusion a été contrôlée, comme cela a été mentionné, par un pyromètre optique

Ti										
éléments	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Va	O
teneur	500	200	500	200	300	500	500	200	500	300

Al					
éléments	Cu	Fe	Mn	Si	O
teneur	200	1000	200	800	100

Nb									
éléments	Cd	Co	Cu	Hf	Mn	Mo	Ni	Si	O
teneur	100	250	250	500	250	500	250	250	n.c.

TABLEAU II.2 – Liste des impuretés (en at. ppm) retrouvées dans les métaux purs utilisés pour l’élaboration de lingots.

monochromatique ou photodiode, calibré à l’aide d’un four corps noir. L’émissivité des alliages basés sur le composé $TiAl$ à l’état liquide a été évalué à partir de la loi de Hagen-Rubens [10, 11], qui donne une relation entre la résistivité et l’émissivité :

$$\epsilon_{\lambda} = 0,365 \left(\frac{\rho}{\lambda} \right)^{1/2}$$

où ρ est la résistivité électrique et λ la longueur d’onde de travail. La valeur de la résistivité a été tirée des travaux de Cagran et coll. [12] et la valeur de l’émissivité déterminée par cette méthode et utilisée lors des essais est de 0,36.

Après un maintien de 20 minutes à l’état liquide, le courant est coupé et l’alliage tombe dans le creuset en cuivre au contact duquel il se solidifie. Ce procédé conduit à des vitesses de refroidissement relativement élevées, estimées aux environs de $50 \text{ }^{\circ}C/s$. La quantité d’oxygène présente dans les alliages bruts d’élaboration Ti-Al et Ti-Al-Nb a été mesurée par CPG comme étant égale à 1000 at. ppm, ce qui se situe en limite inférieure de l’intervalle habituellement spécifié pour des alliages industriels, *i.e.* entre 800 et 2000 at. ppm.

II.3.1.2 Elaboration des échantillons pour les expériences de trempe en cours de solidification dirigée

La même technique d’élaboration en creuset froid a été utilisée pour élaborer les barreaux pour les expériences de trempe en cours de solidification dirigée (TSD), mais a nécessité une modification de l’appareillage décrit dans le paragraphe précédent. L’emplacement initialement destiné au pyromètre a été remplacé par un système d’aspiration, mobile dans l’enceinte, et relié au groupe de pompage primaire permettant l’aspiration de l’alliage liquide dans un tube en silice. Cette technique a permis l’élaboration de barreaux atteignant 100 mm de longueur pour un diamètre de 5 mm, soit les dimensions requises pour les expériences de TSD.

La Figure II.4 présente la macrostructure des barreaux ainsi obtenus, en lumière polarisée et en coupe longitudinale et radiale. Sur chacune des coupes on distingue une zone colonnaire en périphérie, c’est-à-dire là où l’alliage a été en contact avec le tube en silice, et une zone équiaxe au cœur du barreau. Quelques porosités peuvent être observées le long de l’axe central du barreau. Des analyses chimiques par microsonde de Castaing ont été réalisées afin de vérifier l’homogénéité des échantillons, et n’ont pas révélé d’écarts de

composition significatifs à l'échelle des barreaux, *i.e.* 0,3 at.% pour le titane, 0,5 at.% pour l'aluminium et 0,2 at.% pour le niobium, pour des mesures radiales effectuées en bas, centre et haut des échantillons.

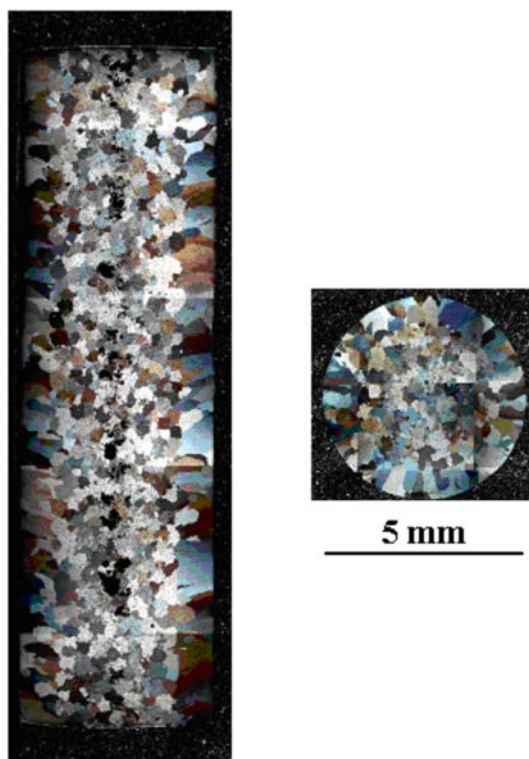


FIGURE II.4 – Macrographie d'un barreau élaboré par creuset froid, en coupe longitudinale et transverse.

II.3.2 Elaboration par trempe en cours de solidification dirigée (TSD)

L'élaboration par trempe en cours de solidification dirigée permet d'obtenir un « cliché » des évolutions chimiques et microstructurales en cours de solidification. Parmi les objectifs de ce travail, la formation des microstructures et la caractérisation du comportement des éléments d'alliages en cours de solidification sont les plus importants, du fait de leur influence sur les évolutions ultérieures du matériaux au cours des traitement thermiques. D'autre part, ces essais permettent de préciser l'influence des paramètres opératoires, comme le gradient thermique et la vitesse de solidification, sur la mise en place des structures et des ségrégations lors de la solidification.

II.3.2.1 Principe et protocole expérimental

L'une des caractéristiques des essais de trempe en cours de solidification dirigée réside dans la possibilité de fixer le gradient thermique et la vitesse de solidification de manière indépendante, et ainsi d'étudier leur influence. Comme le montre la Figure II.5, après avoir amené l'échantillon à l'état liquide, celui-ci est déplacé dans un gradient thermique vertical, à vitesse constante. Cette méthode d'élaboration permet ainsi une croissance unidirectionnelle du matériau.

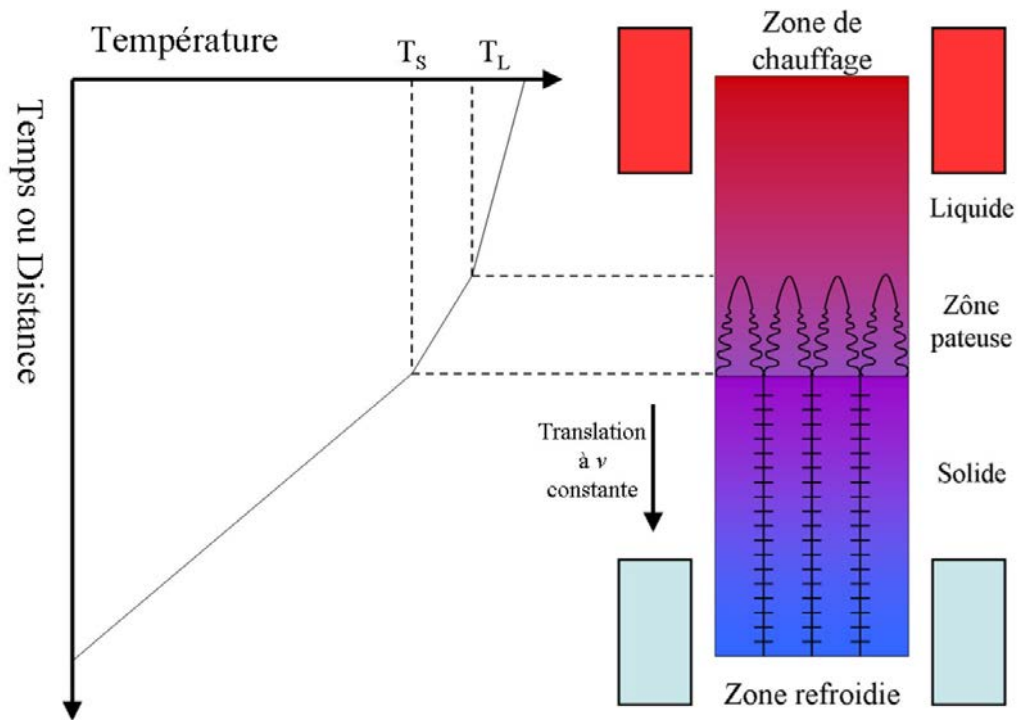


FIGURE II.5 – Représentation schématique du processus de solidification dirigée mis en œuvre lors des essais de trempe en cours de solidification dirigée.

L'appareil utilisé pour les expériences de TSD est du type Bridgman, c'est-à-dire à gradient thermique vertical, et est présenté sur la Figure II.6. Le dispositif est composé d'un élément chauffant, d'un porte échantillon instrumenté, d'un système de translation, d'un système de refroidissement et d'un vérin pneumatique permettant de tremper en amenant très rapidement l'échantillon au niveau du système de refroidissement.

L'élément chauffant est composé d'un inducteur alimenté par un générateur haute fréquence d'une puissance maximale de 25 kW et disposé autour d'un suscepteur en graphite assurant le chauffage de l'échantillon par rayonnement. Le suscepteur joue également de rôle d'isolant électromagnétique vis-à-vis du champ généré par l'inducteur, et évite ainsi le brassage du liquide. La régulation de la température du four est assurée grâce à un thermocouple de type S ($Pt - Rh_{10\%}/Pt$) placé dans le suscepteur. Le gradient thermique imposé au niveau du front de solidification dépend de la surchauffe imposée à l'alliage liquide au niveau du point chaud, mais également de la position par rapport au dispositif de refroidissement et du nombre de spires de l'inducteur utilisé. Afin de connaître l'histoire thermique des échantillons au cours des essais, un thermocouple inséré dans une gaine d'alumine est placé au contact de l'échantillon au niveau du point chaud du four de solidification dirigée, et tous deux sont tradatés pendant l'expérience, ce qui permet de connaître précisément l'évolution de la température en fonction de la position de l'échantillon. Les gradients thermiques mesurés au cours des essais varient entre 5000 et 10000 K.m^{-1} , en fonction des paramètres opératoires et du matériau.

Les échantillons utilisés lors des essais de TSD sont rainurés par électroérosion afin d'y placer un thermocouple de type B ($Pt - Rh_{30\%}/Pt - Rh_{6\%}$) inséré dans une gaine fermée

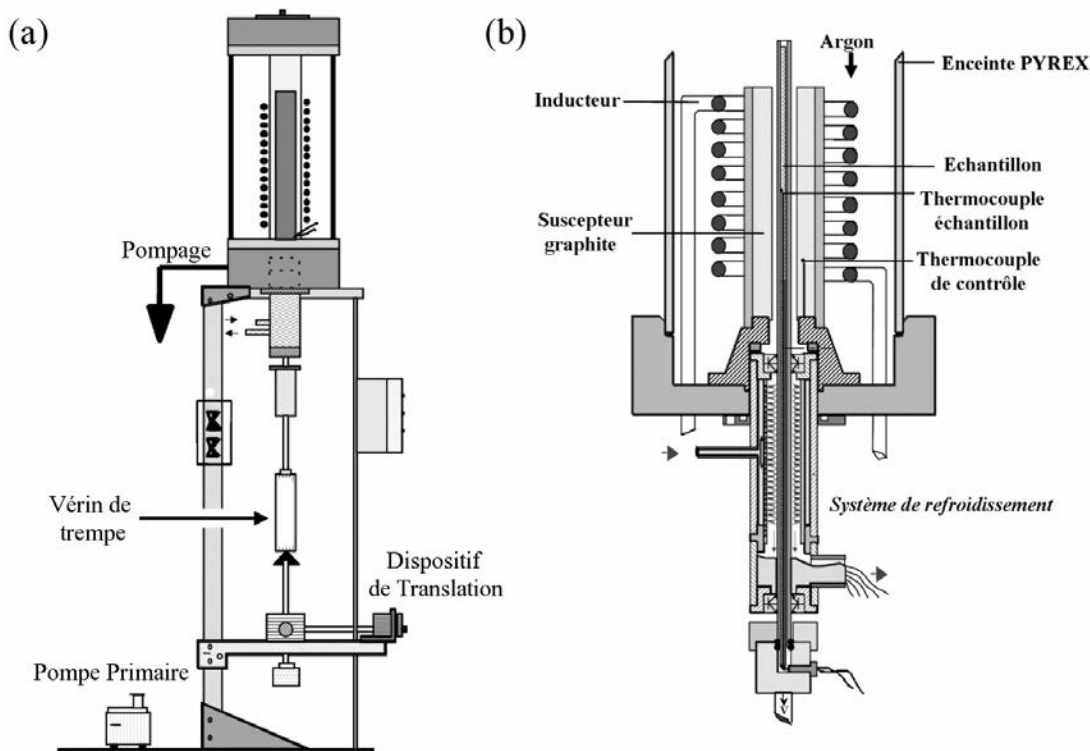


FIGURE II.6 – Représentation (a) de l'appareil de type Bridgman utilisé pour les essais de trempe en cours de solidification dirigée et (b) zoom sur la partie supérieure du dispositif.

en alumine. Ce thermocouple permet ainsi de suivre l'histoire thermique de l'échantillon au cours de l'expérience. L'échantillon et le thermocouple sont positionnés dans un tube en alumine pure à 99,99%, qui fait office de creuset pour la partie de l'échantillon qui est à l'état liquide. Le tube en alumine est raccordé à un vérin pneumatique relié à un dispositif de translation. Ce dernier entraîne l'échantillon du point chaud vers le système de refroidissement, à une vitesse comprise entre 1 et $400 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le vérin est actionné au moment de la trempe et permet d'amener quasi instantanément la zone de l'échantillon en cours de solidification au niveau de la zone refroidie, et ainsi de figer structures et ségrégations chimiques. Le système de refroidissement consiste en une boîte à eau alimentée tout au long de l'expérience (cf. Figure II.6), et assure des vitesses refroidissement de l'ordre de $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ au cours de la trempe. Durant toute la durée de l'essai, l'enceinte est placée sous balayage d'argon après avoir établi un vide primaire.

Certains essais de TSD ont été effectués à l'*Institute of Materials and Machine Mechanics* de l'Académie des Sciences de Slovaquie à Bratislava par l'équipe du Dr. Juraj Lapin¹ dans le cadre du projet IMPRESS. Hormis le système de chauffage, qui est dans ce cas résistif, leur appareil est relativement similaire à celui du LSG2M (Figure II.7). Il est composé d'une enceinte que l'on peut placer sous vide ou sous atmosphère d'argon, dans laquelle sont placés les éléments chauffants résistifs, et l'échantillon dans son creuset. Ce

1. Dr. Juraj Lapin, Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Racianska 75, 831 02 Bratislava 3, Slovak Republic; E-mail : ummslapi@savba.sk

dernier est relié à l'unité d'extraction qui permet de contrôler la vitesse de solidification. Entre la chambre et l'unité d'extraction se trouve une boîte à eau qui permet de contrôler le gradient thermique dans l'échantillon mais également de tremper celui-ci. L'appareil a également un emplacement qui permet d'introduire un thermocouple et ainsi suivre l'évolution de la température dans l'échantillon. Au niveau des essais, l'yttrine Y_2O_3 a été utilisé comme creuset du fait de sa plus faible réactivité avec les alliages de base TiAl.

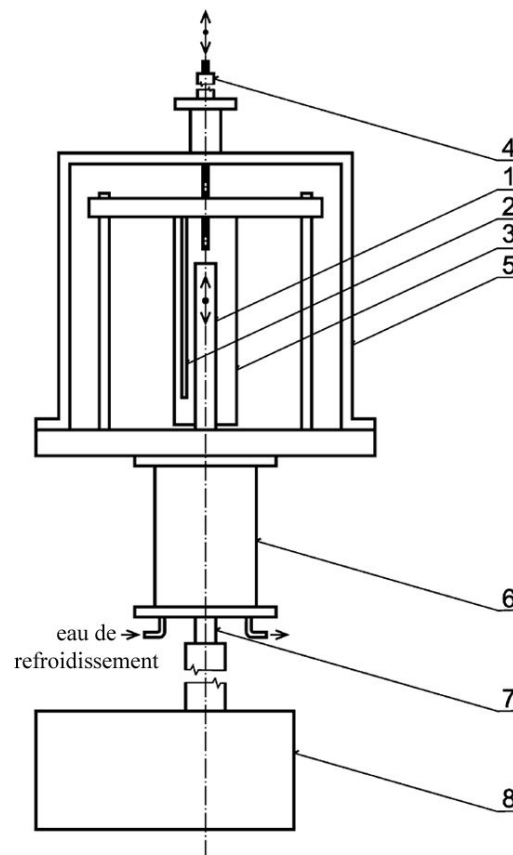


FIGURE II.7 – Représentation de l'appareil de type Bridgman utilisé pour les essais de trempe en cours de solidification dirigée en creuset yttrine : 1-creuset, 2-thermocouple de régulation, 3-élément chauffant, 4-thermocouple mobile, 5-enceinte, 6-boîte à eau, 7-barreau de liaison, 8-unité d'extraction.

II.3.2.2 Exploitation des expériences

La température de l'échantillon mesurée par le thermocouple de type B est enregistrée sur disque dur tout au long de l'expérience. A partir d'une macrographie en coupe longitudinale de l'échantillon trempé, et de la position du thermocouple, il est possible de déterminer la température du front de solidification. La connaissance de la courbe $T = f(z)$, où z est l'axe parallèle à la direction d'extraction, permet aussi de connaître le gradient thermique en de nombreux points de l'échantillon. Ainsi, à partir des enregistrements thermiques et des paramètres opératoires, il est possible de déterminer de nombreuses grandeurs importantes :

- la vitesse de solidification, qui correspond à la vitesse d'extraction imposée lors de l'essai, v_t ,

- $T(z)$ permet de remonter à la température en fonction du temps $T(t)$,
- le gradient thermique dans le liquide mesuré au niveau des pointes de dendrites, G_L^T ,
- le gradient thermique moyen dans la zone pateuse, \bar{G}_T ,
- la vitesse de refroidissement lors de l'extraction, $\dot{T} = \bar{G}_T \times v_t$,

Les expériences de trempe en cours de solidification dirigée apparaissent comme un moyen appréciable pour caractériser finement les phénomènes inhérents au processus de solidification. Elles ont été majoritairement effectuées sur l'alliage Ti-46Al-8Nb, et seront détaillées et exploitées dans le chapitre IV.

Bibliographie

- [1] K. Muraleedharan, L. Rishel, M. Degraef, A. Cramb, T. Pollock, G. Gray III, *Structural Intermetallics*, M.V. Nathal et coll. Edition, TMS, Warrendale, 1997.
- [2] J. Pouchou, F. Pichoir, Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X - partie II : application à l'analyse d'échantillons hétérogènes en profondeur, *La recherche aérospatiale* 5 (1984) 349–367.
- [3] S. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, M.V. Nathal et coll. Edition, Cambridge University Press, Warrendale, 1997.
- [4] M. Moncel, Méthodes physiques d'analyse en métallurgie, in : *Traité Matériaux Métalliques*, Vol. M 260, Techniques de l'Ingénieur, 1992, pp. 1–21.
- [5] J. D. Geller, P. D. Engle, Sample preparation for electron probe microanalysis - Pushing the limits, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107 (6) (2002) 627–638.
- [6] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, On differential thermal analyzer curves for the melting and freezing of alloys, *Metall. Mater. Trans.* 33 (6) (2002) 1779–1794.
- [7] R. Shull, *Thermal Analysis in Metallurgy*, Robert D. Shull and A. Joshi Edition, TMS, 1992.
- [8] J. Perepezko, *Thermal Analysis in Metallurgy*, Robert D. Shull and A. Joshi Edition, TMS, 1992.
- [9] N. Saunders, TiAlDATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Tech. rep., Thermotech Ltd. (1997).
- [10] R. Siegel, J. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfert*, McGraw Hill, 1981.
- [11] H. Watanabe, M. Susa, K. Nagata, Discontinuity in normal spectral emissivity of solid and liquid copper at the melting point, *Metall. Mater. Trans.* 28 (12) (1997) 2507–2513.
- [12] C. Cagran, B. Wilthan, G. Pottlacher, B. Roebuck, M. Wickins, R. A. Harding, Thermophysical properties of a Ti-44%Al-8%Nb-1%B alloy in the solid and molten states, *Intermetallics* 11 (11-12 Spec. Iss.) (2003) 1327–1334.

Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'alliages basés sur le composé γ -TiAl

Sommaire

III.1	Introduction	51
III.2	Caractérisation des échantillons bruts d'élaboration	52
III.2.1	Influence de l'oxygène sur les structures brutes d'élaboration	53
III.2.2	Caractérisation de la macroségrégation	59
III.2.3	Quantification de la microségrégation	59
III.2.4	Expériences de trempe en cours de solidification dirigée (TSD)	63
III.2.5	Températures caractéristiques de transformation	65
III.3	Discussion	67
III.3.1	Equilibres de phases et genèse des microstructures	67
III.3.2	Effet de l'oxygène sur le comportement à la solidification	72
III.4	Synthèse générale	74
	Bibliographie	76

III.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier le comportement de l'élément oxygène lors de la solidification d'alliages binaires Ti-Al basés sur le composé intermétallique TiAl. Pour les deux méthodes d'élaboration utilisées (creuset froid et trempe en cours de solidification dirigée), les alliages étudiés seront caractérisés en termes de structures et d'hétérogénéités chimiques. Nous présenterons également les résultats obtenus en analyse thermique différentielle. Le chapitre se termine par une discussion autour des résultats importants et leur synthèse.

La Figure III.1 montre une partie du diagramme de phase Ti-Al le plus récent [1], où sont indiquées les compositions des alliages binaires sélectionnés. Ces 4 alliages binaires avec un rapport Ti/Al compris entre 1,08 et 1,5 ont été alliés avec des teneurs en oxygène de 0,8 et 1,5 at.% en gardant le rapport Ti/Al constant, afin de reproduire les conditions de contamination. 12 compositions différentes ont été élaborées par creuset froid, selon la démarche décrite dans le chapitre précédent. Afin de vérifier que la stœchiométrie recherchée concordait avec la composition des alliages élaborés, des analyses par microsonde de Castaing ont été effectuées. Plusieurs dizaines de mesures faites aléatoirement sur la surface de chaque lingot ont permis de le vérifier. Le Tableau III.1 présente les teneurs nominales et mesurées en Ti, Al et O des différents alliages élaborés dans le cadre de cette étude. Dans la suite du paragraphe, nous nommerons les alliages par leur composition nominale.

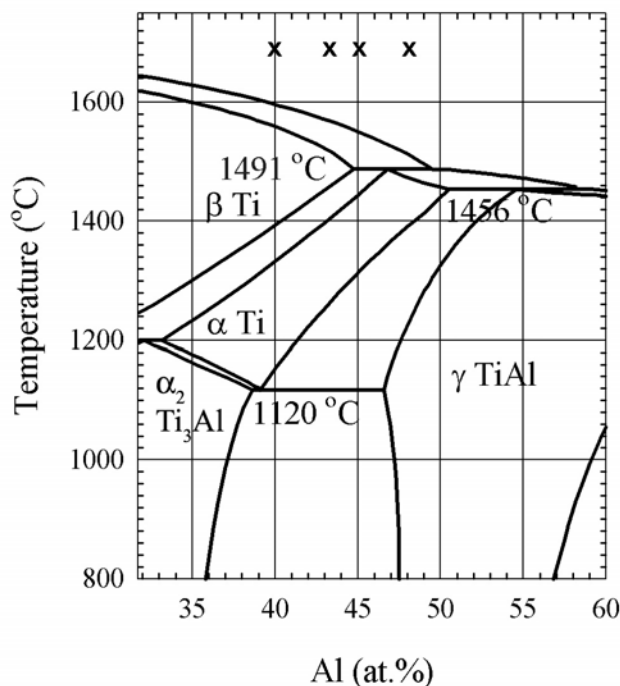


FIGURE III.1 – Partie centrale du diagramme de phase Ti-Al, d'après [1]. Les compositions étudiées sont indiquées par des croix.

Rapports Ti/Al nominaux	Compositions nominales			Compositions mesurées		
	Ti	Al	O	Ti	Al	O
1,50	60,0	40,0	0,0	60,5	39,4	0,1
	59,5	39,7	0,8	60,0	39,4	0,6
	59,1	39,4	1,5	59,8	39,0	1,2
1,32	57,0	43,0	0,0	57,0	42,9	0,1
	56,5	42,7	0,8	56,9	42,3	0,8
	56,1	42,4	1,5	56,4	42,1	1,6
1,22	55,0	45,0	0,0	55,3	44,6	0,1
	54,6	44,6	0,8	55,1	44,1	0,8
	54,2	44,3	1,5	54,4	44,2	1,4
1,08	52,0	48,0	0,0	52,4	47,5	0,1
	51,5	47,7	0,8	51,8	47,3	0,9
	51,2	47,3	1,5	51,3	47,2	1,5

TABLEAU III.1 – Compositions chimiques nominales et mesurées des alliages de base TiAl élaborés (en at.%).

III.2 Caractérisation des échantillons bruts d'élaboration

Les échantillons étudiés sont de petits lingots d'environ 2 cm de diamètre et pesant environ 20 g. La Figure III.2 montre une macrographie de l'alliage Ti-47,3Al-1,5O à titre d'exemple. L'ensemble des macrographies seront présentées dans le paragraphe III.2.1.2. Nous discernons une zone colonnaire, dans la zone en contact avec le creuset en cuivre où le refroidissement est le plus intense, et une zone équiaxe au cœur du lingot. Les analyses microstructurales et les caractérisations chimiques ont été réalisées dans la zone équiaxe des lingots, dans la zone indiquée sur cette même figure.

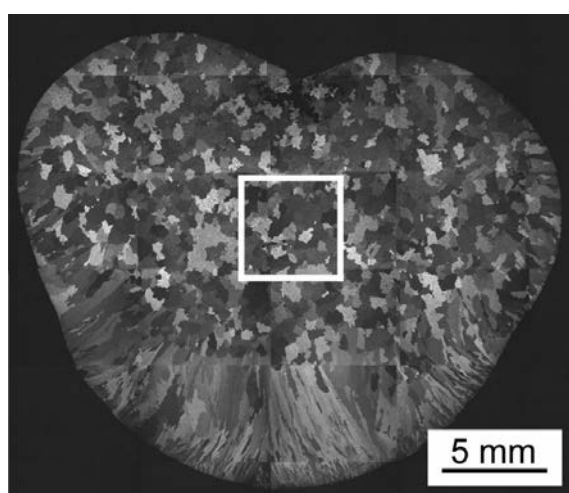


FIGURE III.2 – Macrographie typique d'un lingot élaboré par creuset froid, ici l'alliage Ti-47,3Al-1,5O. Le rectangle blanc représente la zone où les analyses microstructurales et chimiques ont été réalisées.

III.2.1 Influence de l'oxygène sur les structures brutes d'élaboration

III.2.1.1 Evolutions macrostructurales

La Figure III.3 présente les macrostructures en coupe longitudinale des alliages élaborés, à l'exception des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,5 correspondant aux alliages dérivés du binaire Ti-40Al. Ces derniers présentent en effet une macrostructure similaire à l'alliage Ti-43Al présenté sur la Figure III.3(a). Tous les échantillons sont composés d'une zone colonnaire, dont l'épaisseur d'environ 5 mm varie peu d'une composition à l'autre, et d'une zone équiaxe plus ou moins bien discernable en fonction des alliages. Une retassure est également présente sur chaque alliage. On note la présence d'une structure en « bandes » sur les macrostructures présentés sur les Figures III.3(b), (c), (d), (e) et (g), qui partent de la zone colonnaire et vont jusqu'à la retassure. Cette structure est particulièrement visible sur les les Figures III.3(c), (e) et (g), mais est absente des alliages dont les macrostructures correspondent aux Figures III.3(a), (f), (h) et (i).

Nous ne commenterons pas dans cet étude la taille de grains, la forme de la retassure, etc.. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, lors de l'élaboration la température du liquide a été fixée par rapport au diagramme binaire. Ainsi, s'il est possible d'affirmer que les alliages binaires ont été élaborés avec une surchauffe identique, ce n'est plus le cas pour les alliages ternaires Ti-Al-O, puisque nous ne connaissons pas leur température de liquidus. Or le paramètre de surchauffe nous apparaît comme étant du premier ordre pour comparer et discuter la taille de grains dans le cadre de cette élaboration.

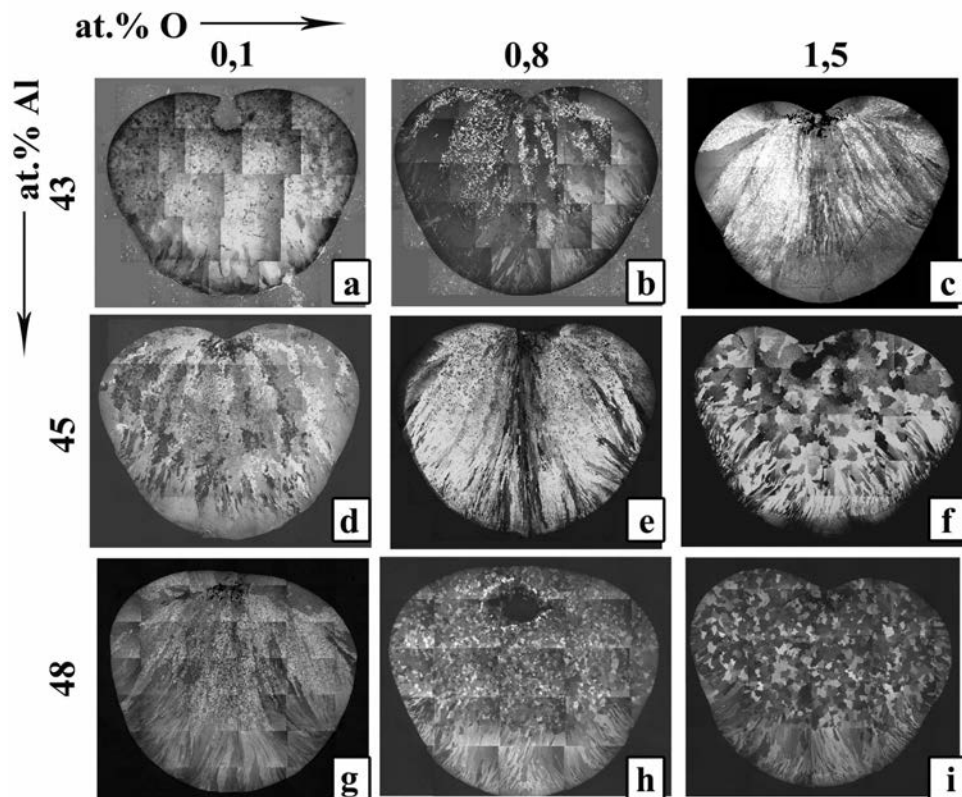


FIGURE III.3 – Macrographies optiques des différents alliages élaborés par creuset froid. Les surfaces sont attaquées chimiquement et observées en lumière polarisées.

III.2.1.2 Evolutions microstructurales

Au cours de ce paragraphe, nous présenterons les microstructures des différents alliages élaborés en fonction des différents rapports Ti/Al, afin d'établir l'influence de la contamination en oxygène sur un alliage binaire donné. Rappelons que pour les alliages contaminés en oxygène, le diagramme est mal connu (voire totalement inconnu) aux hautes températures. Nous comparerons donc l'évolution microstructurale à partir de l'état de référence sans oxygène.

III.2.1.2.1 Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,50

L'alliage binaire correspondant au rapport Ti/Al de 1,5 est l'alliage Ti-40Al. A l'équilibre, cet alliage se solidifie uniquement par la phase β . Le très faible contraste en microscopie optique a nécessité le recours au contraste différentiel interférentiel (DIC). La microstructure obtenue est présentée sur la Figure III.4(a). Elle est composée de phase α en vannerie issue de la transformation à l'état solide $\beta \rightarrow \alpha$, conformément au diagramme de phase présenté précédemment. La phase α croît à partir des joints de grains β et se propage vers l'intérieur des grains, ce qui conduit à ce type de microstructure fréquemment rencontré dans les alliages de base α_2 -Ti₃Al. L'augmentation de la teneur en oxygène dans les alliages Ti-39,7Al-0,8O (Figure III.4(b)) et Ti-39,4Al-1,5O (Figure III.4(c)) ne change pas la phase primaire de solidification qui reste la phase β . Cependant l'alliage contenant 1,5 at.% d'oxygène présente une faible fraction de microstructure lamellaire α_2/γ dans les régions interdendritiques (Figure III.4(c)). La fraction volumique de microstructure lamellaire a été estimée par analyse d'image à 2 %.

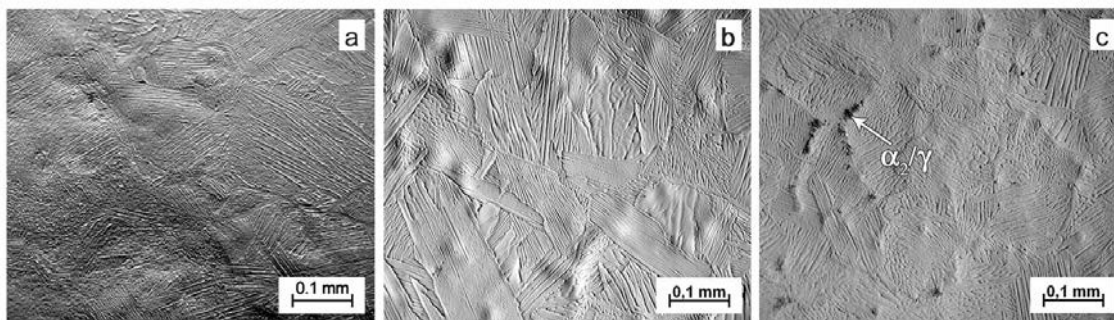


FIGURE III.4 – Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,50 : (a) Ti-40Al, (b) Ti-39,7Al-0,8O et (c) Ti-39,4Al-1,5O. L'observation en DIC a été utilisée pour les trois alliages.

Les analyses réalisées par DRX sur l'alliage Ti-40Al ont révélé que la phase α formée n'est pas stable et se transforme entièrement en phase ordonnée α_2 au cours du refroidissement jusqu'à température ambiante. De plus, la faible fraction de phase γ observée dans la microstructure présentée sur la Figure III.4(c) n'a pas pu être observée par DRX. Il est important de noter que, dans notre cas, l'utilisation de la DRX a été limitée à la détermination de la nature des phases en présence. En effet, la phase primaire de solidification se transforme au cours du refroidissement pour devenir la phase α_2 à température ambiante. Nous retrouvons cette phase α_2 dans la microstructure lamellaire, ce qui ne nous permet pas de quantifier directement la fraction de phase primaire solidifiée. Dans les paragraphes suivants, le même problème est survenu avec la présence de phase γ à la fois dans les régions interdendritiques et dans la microstructure lamellaire. L'analyse d'image nous a

donc semblé l'outil le plus rapide et le plus approprié pour estimer les fractions de phase de solidification primaire¹.

III.2.1.2.2 Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,32

L'alliage Ti-43Al présente une microstructure similaire à l'alliage Ti-40Al c'est-à-dire une microstructure en vannerie composée de phase α_2 issue des transformations à l'état solide $\beta \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \alpha_2$ après solidification par la phase β (Figure III.5(a)). Les Figures III.5(b) et III.5(c) montrent les microstructures des alliages Ti-42,7Al-0,8O et Ti-42,4Al-1,5O. Comme pour l'alliage binaire, la microstructure est composée de phase α_2 à température ambiante, mais dès l'ajout de 0,8% d'oxygène, la microstructure lamellaire apparaît dans les espaces interdendritiques, et sa fraction volumique augmente avec l'ajout de 1,5% d'oxygène. L'analyse d'image a révélé la présence de 22% volumique de microstructure lamellaire dans l'alliage contenant 0,8% O, cette valeur atteignant 61% quand la quantité d'oxygène est de 1.5%. Sur la Figure III.5(c), on observe la microstructure de grains équiaxes primaires composés de phase α_2 , eux mêmes entourés d'une structure lamellaire α_2/γ (en gris sur la figure). Cette observation permet de confirmer que la structure lamellaire se forme à partir du liquide ségrégué.

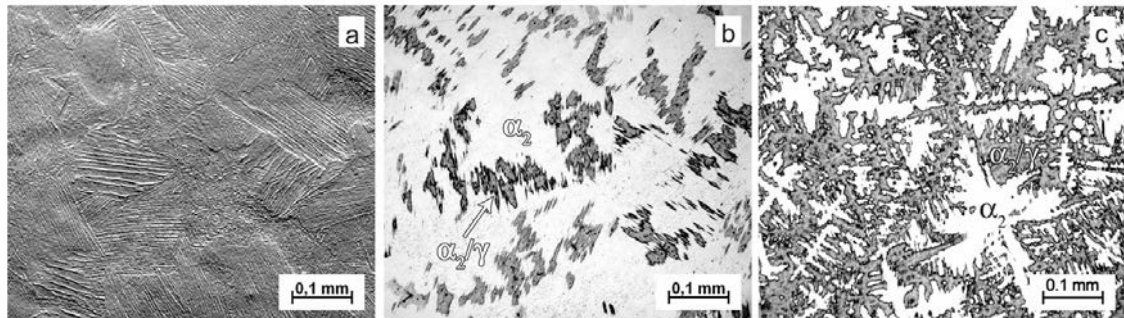


FIGURE III.5 – Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,32 : (a) Ti-43Al, (b) Ti-42,7Al-0,8O et (c) Ti-42,4Al-1,5O. L'observation en DIC a été utilisée uniquement pour l'alliage binaire.

La Figure III.6 regroupe des micrographies BSE réalisées à différents grossissements sur l'alliage Ti-42,4Al-1,5O. Il est aisé de reconnaître sur la Figure III.6(a) la dendrite présente sur la Figure III.5(c). Les Figures III.6(b) et III.6(c) mettent en évidence la microstructure lamellaire présente dans les régions interdendritiques. La Figure III.6(b) montre que l'interface entre la phase de solidification primaire et la phase qui a précipité dans les régions interdendritiques est partiellement gommée par l'apparition de la microstructure lamellaire. La Figure III.6(c) permet également d'observer que la proportion de lamelles de phase α_2 (ces dernière apparaissent en gris clair en BSE) est plus importante que celles de phase γ (qui apparaissent en noir).

1. L'obtention de la fraction de phase primaire aurait pu être effectuée par DRX après détermination de la quantité de phase α_2 présente dans la microstructure lamellaire. La méthode originale développée par M. Charpentier [2] permet en effet de quantifier par analyse d'image la fraction de phase α_2 présente dans la microstructure en prenant en compte l'inclinaison des lamelles par rapport au plan d'observation.

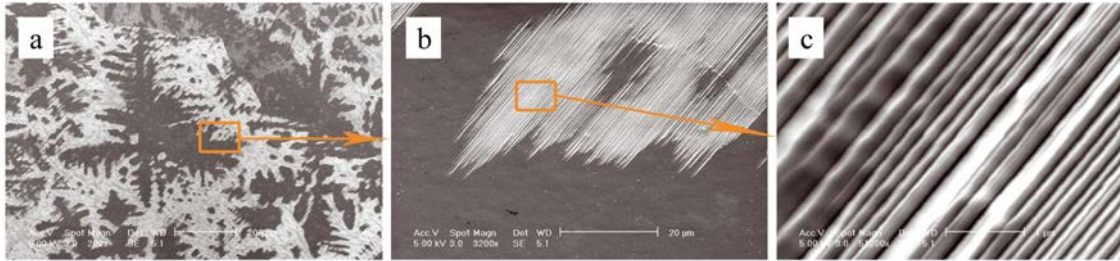


FIGURE III.6 – Images BSE de l’alliage Ti-42,4Al-1,5O réalisées sur un échantillon attaqué chimiquement à différents grossissements.

III.2.1.2.3 Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,22

L’alliage hypopéritectique Ti-45Al présente une microstructure plus complexe. L’alliage commence à se solidifier par la phase β . La microségrégation mise en place lors de la solidification primaire enrichit le liquide résiduel en aluminium, jusqu’à, puis au delà de, la composition péritectique, avec pour conséquence de permettre la transformation péritectique avec la germination de α autour des dendrites β , suivie de la croissance de phase α dans le liquide ainsi que par régression de la phase β . Le liquide s’enrichit encore davantage en Al, et se transforme en phase γ en fin de solidification. La microstructure finale est composée de phase α_2 en vannerie au cœur des dendrites, entourée de régions lamellaires α_2/γ et de γ monolithique (Figure III.7(a)). La microstructure obtenue pour l’alliage contenant 0,8% O est similaire à celle de l’alliage binaire comme le montre la Figure III.7(b), la principale différence étant la proportion des microstructures : dans ce cas, la proportion de régions lamellaires augmente au détriment de la phase α_2 . Dans le cas de l’alliage Ti-44,4Al-1,5O, les dendrites présentent une symétrie à six branches qui correspond à une phase de solidification ayant une structure hexagonale, c’est-à-dire la phase α dans le cas présent. Les dendrites possèdent une microstructure entièrement lamellaire, et les espaces interdendritiques sont composés de phase γ monolithique.

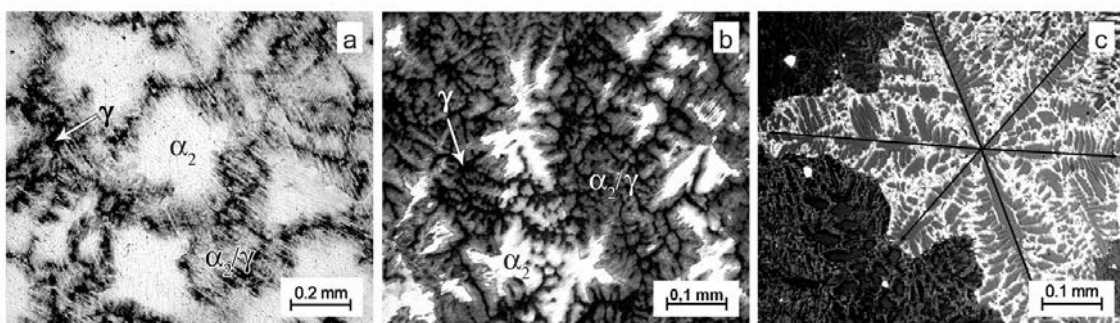


FIGURE III.7 – Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,22 : (a) Ti-45Al, (b) Ti-44,7Al-0,8O et (c) Ti-44,4Al-1,5O. La micrographie de l’alliage (c) a été faite en lumière polarisée afin de mieux discerner la géométrie des dendrites.

III.2.1.2.4 Alliages avec un rapport Ti/Al = 1,08

L’alliage hyperpéritectique Ti-48Al commence à se solidifier *via* la phase β . Lors de la transformation péritectique, α recouvre β jusqu’au cœur des dendrites. Encore une fois,

la phase γ se forme à partir du liquide ségrégué dans les régions interdendritiques (Figure III.8(a)). Sur cette figure on note également un contraste différent dans les régions interdendritiques. Il peut avoir deux origines : soit il s'agit de la phase TiAl_2 qui se forme à partir des zones riches en aluminium dans γ au cours du refroidissement, soit il s'agit d'un artefact lié à l'attaque chimique de l'échantillon qui fait ressortir les hétérogénéités de composition dans γ . L'ajout de 0,8 et 1,5 % d'oxygène ne change pas la microstructure à température ambiante. Des différences apparaissent néanmoins en comparaison de l'alliage binaire, en effet ces additions conduisent à un changement de phase primaire de solidification, comme l'atteste la symétrie hexagonale des dendrites composant les microstructures présentées sur les Figures III.8(b) et III.8(c).

La microstructure correspondant à la composition Ti-47,7Al-0,8O présente des dendrites dont les six branches ne sont pas bien définies. En effet, comme l'illustre la figure III.8(b), les dendrites de phase α présentent fréquemment une symétrie à cinq branches. Des observations similaires ont été faites sur l'alliage Ti-46Al-2W-0,5Si (at.%) élaboré par solidification dirigée en creuset alumine [3], et donc contaminé en oxygène.

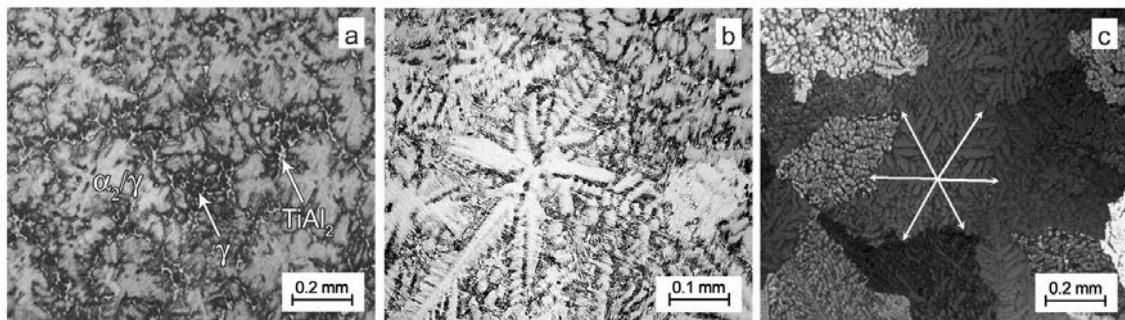


FIGURE III.8 – Micrographies optiques des alliages au rapport Ti/Al égal à 1,08 : (a) Ti-48Al , (b) Ti-47,7Al-0,8O et (c) Ti-47,4Al-1,5O . Comme dans la Figure III.7, la micrographie de l'alliage (c) a été faite en lumière polarisée afin de mieux discerner la géométrie des dendrites.

III.2.1.2.5 Synthèse partielle des observations microstructurales

Ce paragraphe n'a pas pour but d'entamer la discussion, mais seulement d'éclairer le lecteur sur les résultats importants de cette partie consacrée aux évolutions des microstructures, afin d'entamer le paragraphe suivant avec une meilleure compréhension des phénomènes et de la démarche qui y est suivie.

Il ressort des observations que les différentes phases de solidification conduisent à des microstructures précises qui dépendent également du déroulement (ou non) de la transformation péritectique. Schématiquement, dans nos conditions d'élaboration :

- un alliage se solidifiant entièrement par la phase β conduit à température ambiante à une microstructure en vannerie composée de phase α_2 (Figures III.4(a), III.4(b), III.4(c) ou III.5(a)),
- une solidification *via* la phase α résulte en une microstructure entièrement lamellaire α_2/γ , avec la présence éventuelle de phase γ monolithique issue de la ségrégation (Figures III.7(c), III.8(b) ou III.8(c)),

- les alliages dont la composition nominale passe par le palier péritectique peuvent avoir deux comportements différents :
 - (i) les alliages hypopéritectiques subissent la transformation $\beta + L \rightarrow \beta + \alpha$. La ségrégation peut conduire à ce qu'une partie de la solidification ait lieu par la phase α , voire jusqu'à la phase γ . La fraction solidifiée en β conduit à une microstructure en vannierie, celle solidifiée en α conduit à une microstructure lamellaire, et enfin la phase γ ne se transforme pas au cours du refroidissement (Figures III.5(b), III.5(c), III.7(a) ou III.7(b))
 - (ii) la transformation péritectique dans les alliages hyperpéritectiques gomme entièrement la phase primaire de solidification. Ces alliages suivent la transformation $\beta + L \rightarrow \alpha + L$, et terminent donc leur solidification par la phase α , voire γ , conduisant à une microstructure lamellaire, et la présence de phase γ de ségrégation (Figure III.8(a)).

Nous avons décidé de faire le lien entre ces observations microstructurales et l'établissement de la microségrégation (cf. paragraphe III.2.3) dans ces alliages contenant de l'oxygène. Nous avons sélectionné deux alliages : le premier, Ti-39,4Al-1,5O, se solidifie entièrement par la phase β , le deuxième, Ti-47,4Al-1,5O, se solidifie entièrement par la phase α .

III.2.2 Caractérisation de la macroségrégation

Une cartographie chimique a été réalisée sur l'échantillon Ti-47,4Al-1,5O avec la microsonde de Castaing en mode défocalisé (analyse de zones de $300 \times 200 \mu m^2$ par pas d'analyse, ce qui correspond à la taille de grain de la zone équiaxe), sur un demi lingot préparé en creuset froid (voir Figure III.3(i)). Le résultat obtenu est présenté sur la Figure III.9 pour les trois éléments composant l'alliage. Les parties inférieures correspondent à la fin de la zone colonnaire, la partie haute à la zone équiaxe. Sur cette Figure sont représentés C_s^i/C_0^i (rapport de la composition mesurée sur la composition moyenne, $i = \text{Ti, Al, O}$), en fonction des coordonnées spatiales où ont été mesurées ces compositions. Les zones dont la couleur tend vers le rouge sont plus riches que la composition nominale, alors que les zones qui tendent vers le bleu sont plus pauvres. On observe une macroségrégation relativement faible pour les éléments Ti et Al (Figures III.9(a) et (b), respectivement), où le rapport C_s^i/C_0^i varie de $\pm 2\%$. Les zones les plus riches en Ti (resp. les plus pauvres en Al) se trouvent dans la partie centrale de la zone équiaxe du lingot. Les zones les plus pauvres en Ti (resp. les plus riches en Al) se trouvent dans la partie extérieures de la zone équiaxe, ce qui peut être dû aux mouvements de fluide résiduels provenant de l'induction électromagnétique. Concernant l'oxygène, l'amplitude de ségrégation est plus importante, de l'ordre de $\pm 30\%$, mais si l'on s'intéresse à la zone équiaxe, celle-ci est relativement homogène et appauvrie en oxygène par rapport à la composition nominale.

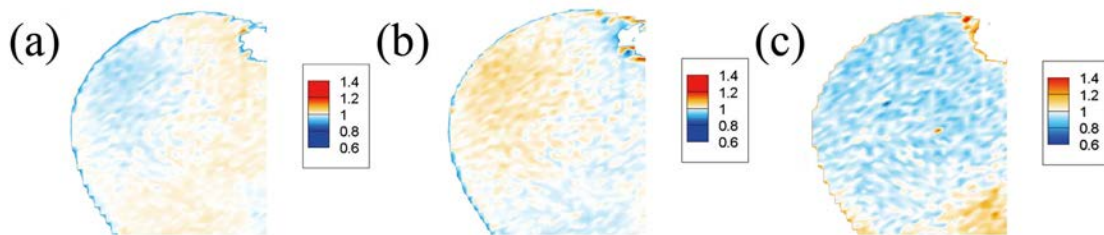


FIGURE III.9 – Macro-cartographies chimiques réalisées à la microsonde de Castaing en mode défocalisé sur un demi lingot de l'alliage Ti-47,4Al-1,5O : (a) Ti, (b) Al et (c) O.

Ces différences de comportement en macroségrégation entre les éléments Al, Ti d'une part et O d'autre part peuvent être expliquées notamment par les valeurs sans doute différentes d'un ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans le liquide. Ces différences trouvent peut être également leur sources dans le comportement en microségrégation.

III.2.3 Quantification de la microségrégation

III.2.3.1 Influence de la phase primaire de solidification sur la microségrégation

L'effet sur la microségrégation du changement de phase primaire de solidification induit par l'oxygène a été étudié dans les deux alliages Ti-39,4Al-1,5O et Ti-47,3Al-1,5O, ayant respectivement la phase β et la phase α comme phase primaire de solidification. Les mesures chimiques ont été réalisées par microsonde de Castaing dans la zone centrale des lingots préparés par creuset froid (Figure III.2). Sur chaque échantillon, 600 points d'analyse ont été effectués.

Nous avons reporté sur la Figure III.10 l'ensemble des mesures en fonction de la teneur en titane dans le cas de l'aluminium (Figure III.10(a)) et dans le cas de l'oxygène (Figure III.10(b)) pour les deux phases primaires de solidification. L'examen de ces courbes nous apporte plusieurs informations :

- l'amplitude de ségrégation (voire Tableau III.2 ci-après) pour Al et O pour chacune des phases primaires : on observe que l'alliage se solidifiant par la phase α ségrège davantage que l'alliage se solidifiant par la phase β , ce qui peut être attribué à une rétrodiffusion forte dans cette phase. On observe également des discontinuités dans les points mesurés pour l'alliage se solidifiant par la phase α aux faibles teneurs en titane qui peut provenir de la présence de phase γ dans les régions interdendritiques (zones de fin de solidification).
- l'évolution de la composition en aluminium et en oxygène selon la teneur croissante en titane. Pour les deux phases primaires, le sens des évolutions est identique, mais opposé entre l'aluminium et l'oxygène.

Compte tenu des faibles teneurs en oxygène, nous pouvons nous appuyer sur le diagramme binaire Ti-Al pour interpréter ces résultats. Sur celui-ci, pour nos deux compositions d'alliages, le coefficient de partage de l'aluminium est inférieur à 1 : le liquide s'enrichit en aluminium pendant tout le déroulement de la solidification. Ce point se traduit par la pente négative de la droite $Al=f(Ti)$ sur la Figure III.10(a). Le comportement opposé de l'oxygène traduit une ségrégation négative de cet élément. Les premiers solides formés riches en titane sont également riches en oxygène, appauvrissant continuellement la teneur en oxygène dans le liquide au cours de la solidification. Cela rend compte d'un coefficient de partage supérieur à 1 pour l'oxygène, quelle que soit la phase primaire de solidification.

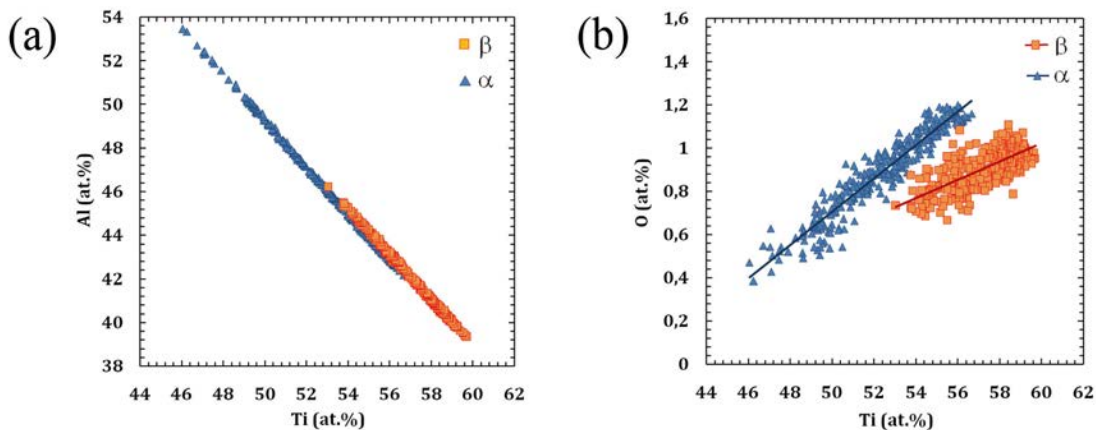


FIGURE III.10 – Courbes soluté - solvant obtenues pour les alliages Ti-39,4-1,5O et Ti-47,4-1,5O ayant pour phase primaire de solidification β et α respectivement : (a) Al-Ti; (b) O-Ti.

Ces informations permettent de trier les points, pour obtenir des courbes de fraction cumulée. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de tri par intervalles pondérés (WIRS) développée par Ganesan et coll. [4] (les détails de cette méthode sont décrits dans l'Annexe D). Les résultats obtenus avec le WIRS sont présentés sur la Figure III.11.

La Figure III.11 montre également les courbes de distribution calculées à partir de l'équation de Scheil [5], sous sa forme :

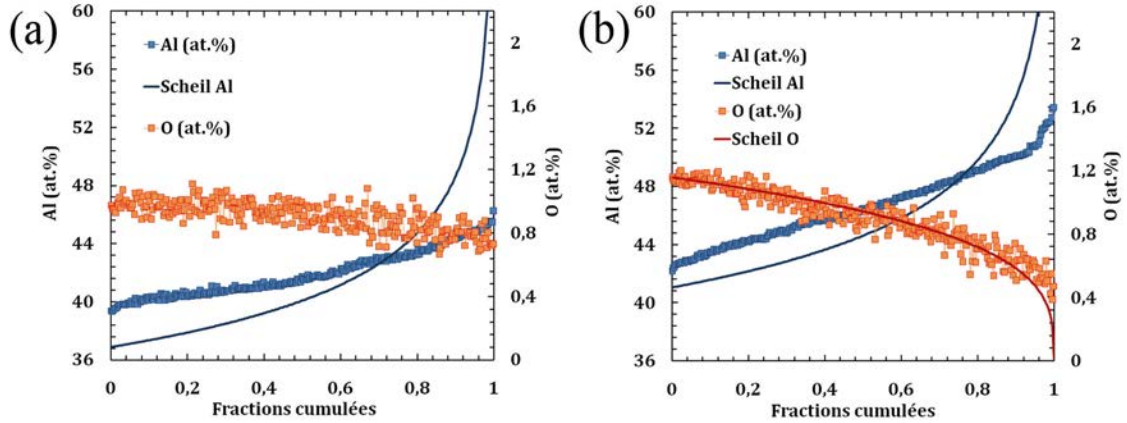


FIGURE III.11 – Evolution de la teneur en aluminium et en oxygène en fonction de la fraction cumulée de solide : (a) Ti-39,4Al-1,5O et (b) Ti-47,4Al-1,5O. Les éléments et les courbes calculées à partir du modèle de Scheil sont indiqués sur les figures.

$$C_s^i = \frac{k_i^{\varphi/l} C_0^i}{(1 - f_s)^{1 - k_i^{\varphi/l}}}$$

où C_s^i est la composition du solide en élément i , $k_i^{\varphi/l}$ est le coefficient de partage entre solide φ et liquide de l'élément i , C_0^i est la composition moyenne en élément i et f_s est la fraction solidifiée. Les valeurs de $k_{Al}^{\varphi/l}$ ont été calculées à l'aide du logiciel *Thermo-Calc*[®] et la base de données TiAl DATA [6] en utilisant la composition moyenne mesurée comme donnée d'entrée. Quelle que soit la phase primaire de solidification, le logiciel prédit un coefficient de partage de 0,88 pour l'aluminium. En ce qui concerne l'oxygène, la base de données prédit un coefficient de partage inférieur à l'unité, ce qui est contraire à nos mesures, c'est pourquoi nous avons entrepris de le déterminer expérimentalement. Ainsi, le coefficient de partage de l'oxygène a été déterminé à partir de la relation :

$$k_O^{\alpha/l} = \frac{C_s^O}{C_l^O} \quad (\text{III.1})$$

où C_s^O et C_l^O correspondent à la concentration en oxygène dans le solide et le liquide, respectivement. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de diffusion dans la phase solide, en supposant de plus qu'aux premiers instants de la solidification $C_l^O \approx C_0^O$, le coefficient de partage peut être estimé comme étant le rapport entre la composition du premier solide et la composition moyenne de l'alliage. L'incertitude liée à la mesure de l'oxygène étant importante, nous avons utilisé la moyenne des 5 premiers pourcents de fraction solide pour estimer la composition du « premier » solide.

Nous avons également déterminé par cette méthode les coefficients de partage de l'aluminium pour les deux alliages, la différence entre ces valeurs et celles déterminées par les calculs thermodynamiques (supposées valides pour des compositions proches de l'alliage binaire) pouvant donner une première approximation de la rétrodiffusion. Ces données, ainsi que l'amplitude de ségrégation, (exprimée ici comme étant $\Delta C_i = C_i^{max} - C_i^{min}$, $i = Al, O$) sont regroupées dans le Tableau III.2.

Phase primaire de solidification	Aluminium			Oxygène		
	$k_{Al}^{\varphi/l}$		ΔC_{Al}	$k_O^{\varphi/l}$		ΔC_O
	Cette étude	Réf. [6]		Cette étude	Réf. [6]	
β	0,94	0,88	6,88	1,08	0,60	0,24
α	0,90	0,88	11,28	1,29	0,51	0,81

TABLEAU III.2 – Coefficients de partage de l'aluminium et de l'oxygène, déterminés expérimentalement et calculés pour les deux différentes phases primaires de solidification.

Ce tableau nous montre que le coefficient de partage de l'aluminium pour l'alliage Ti-47,4Al-1,5O déterminé expérimentalement est plus proche de celui calculé que dans le cas de l'alliage se solidifiant par la phase β . En ce qui concerne l'oxygène, les coefficients de partages sont tous deux supérieurs à 1 ($k_O^{\beta/l} = 1,08$ et $k_O^{\alpha/l} = 1,29$), quand les calculs thermodynamiques prédisent un coefficient de partage inférieur à un. La valeur du coefficient de partage supérieure à 1 de l'alliage Ti-47,4Al-1,5O a été confirmée par une cartographie WDS présentée sur la Figure III.12. La Figure III.12(a) représente une image BSE de la zone analysée et la Figure III.12(b) l'image X obtenue pour l'oxygène. Nous observons que les dendrites sont plus riches en oxygène que les espaces interdendritiques, confirmant les résultats de microségrégation.

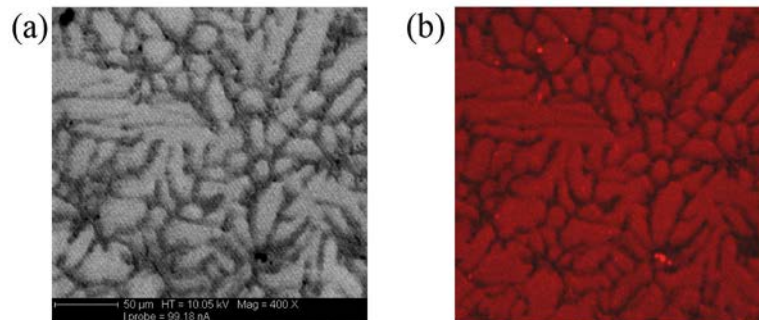


FIGURE III.12 – Cartographie WDS réalisée sur l'alliage Ti-47,4Al-1,5O : (a) image BSE et (b) image X traduisant les hétérogénéités en oxygène.

III.2.4 Expériences de trempe en cours de solidification dirigée (TSD)

Des TSD ont été réalisées sur l'alliage Ti-47,4Al-1,5O. Ces essais ont été effectués dans des tubes en alumine, et il en résulte une forte contamination en oxygène (les mesures faites par microsonde révèlent des teneurs de l'ordre de 6% at.). Ces expériences ont été conduites sous un gradient dans le liquide $G_L^T = 11000K.m^{-1}$ et à une vitesse d'extraction $v_t = 20.10^{-6}m.s^{-1}$, avec un thermocouple inséré dans l'échantillon, permettant de connaître la température en chaque point au moment de la trempe. La température maximale imposée au liquide est de $1550^\circ C$. Les vitesses de refroidissement lors de la trempe sont estimées à $50K.s^{-1}$. Les échantillons après trempe étaient systématiquement cassés en plusieurs morceaux, notamment au niveau de la zone pâteuse et du liquide trempé, rendant difficiles les caractérisations chimiques fines dans cette zone d'intérêt.

La Figure III.13 reproduit en vis-à-vis la macrostructure du barreau issu de la trempe et les détails des microstructures les plus remarquables. Le liquide trempé (Figure III.13(a)) montre une microstructure composée de grains dendritiques. Cette zone s'étend du haut de l'échantillon jusqu'au front de solidification, situé d'après les enregistrements thermiques aux alentours de $1410^\circ C$. La zone pâteuse est composée de dendrites dont les bras secondaires forment un angle de 35° avec les bras primaires, signe que la phase de solidification est hexagonale et correspond à la phase α (Figure III.13(b)). La zone pâteuse prend fin aux alentours de $1355^\circ C$. L'intervalle de solidification apparent, c'est-à-dire l'intervalle de température entre la pointe des dendrites et le dernier liquide, est de $55^\circ C$. La Figure III.13(c) montre la partie solidifiée directionnellement avant la trempe. On y discerne encore les bras primaires, et la microstructure est entièrement lamellaire. Les Figures III.13(d) et (e) montrent les zones ayant uniquement subi un traitement thermique. On observe également à l'œil nu des aiguilles d'alumine probablement détachées du creuset (cf. Figure III.13(f)).

Température du front avant extraction		1424°C		
Température des pointes		1410°C		
$\Delta T'$		55°C		
Composition	Ti	Al	O	Rapport Ti/Al
Liquide (haut)	49,71	45,06	5,23	1,103
Liquide (front)	49,86	44,93	5,19	1,109
Liquide (Moyenne)	49,79	44,99	5,21	1,106
Solide (Moyenne)	49,00	44,36	6,63	1,104
Barreau avant TSD	51,19	47,31	1,49	1,082

TABLEAU III.3 – Principales données obtenues à partir des enregistrements thermiques et des mesures effectuées par microsonde Castaing sur l'un des échantillons élaboré par TSD pour la composition Ti-47,4Al-1,5O.

Nous avons effectué des analyses chimiques de deux natures sur cet échantillon. Tout d'abord, nous avons effectué des analyses en sonde défocalisée à faible grandissement, ce qui nous a permis d'obtenir une composition moyenne dans le liquide trempé et dans le solide au niveau de la zone pâteuse, que nous avons regroupées dans le Tableau III.3, en complément des données issues des observations macrostructurales couplées aux enregistrements thermiques. Il ressort de ces analyses un enrichissement significatif en oxygène, mais également en titane au regard du rapport Ti/Al qui a augmenté par rapport à la composition initiale du barreau. D'autre part nous avons effectué des analyses en mode

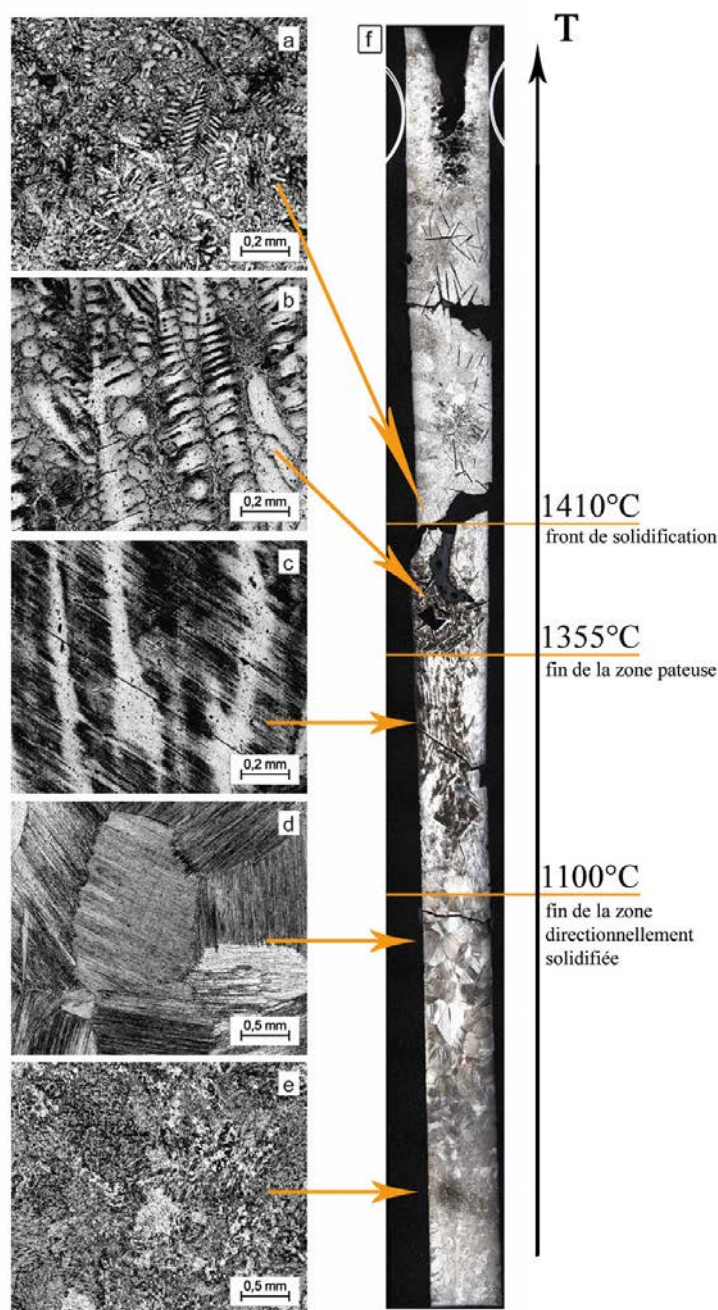


FIGURE III.13 – Evolution des microstructures le long d'un barreau d'alliage Ti-47,4Al-1,50O élaboré par TSD : (a) liquide trempé ($1550 > T > 1410^{\circ}\text{C}$), (b) zone pâteuse ($1410 > T > 1355^{\circ}\text{C}$), (c) Partie solidifiée directionnellement ($1355 > T > 1100^{\circ}\text{C}$), (d) et (e) parties ayant subi uniquement des transformations à l'état solide.

point à une fraction solide donnée, données que nous avons triées comme décrit précédemment. Ces résultats, présentés sur la Figure III.14 ne peuvent être considérés que comme « qualitatifs » en raison du faible nombre de points d'analyse réalisés dans une zone pâteuse très détériorée. Néanmoins, en ce qui concerne l'oxygène, les résultats obtenus vont dans le même sens que ceux obtenus dans les échantillons élaborés en creuset froid. On observe en effet sur cette figure que le modèle de Scheil, tracé en pointillé, décrit relativement fidèlement le développement de la microségrégation en oxygène. Dans ce cas, le coefficient

de partage estimé vaut $k_{O/l}^{\alpha/l} = 1,27$, ce qui malgré les différences de composition est très proche de la valeur présentée précédemment.

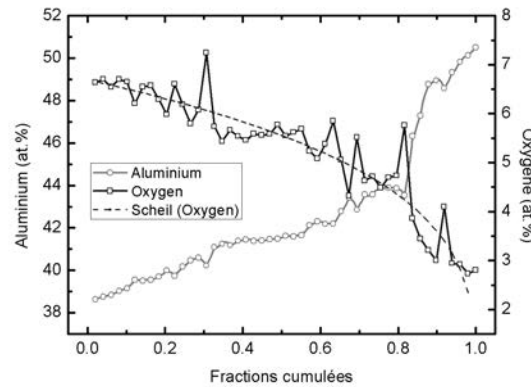


FIGURE III.14 – Analyse chimique effectuée dans la zone pâteuse de l'échantillon ayant la composition initiale Ti-47,4Al-1,5O, correspondant à une fraction solide de 82 %.

III.2.5 Températures caractéristiques de transformation

Des analyses thermiques différentielles (cf. Chapitre II.) ont été effectuées pour les alliages Ti-39,4Al-1,5O et Ti-47,4Al-1,5O. La matière a été prélevée sur les lingots préparés en creuset froid, dans les zones les plus proches de la composition nominale d'après la carte de macroségrégation présentée précédemment. Les vitesses de chauffage et de refroidissement appliquées lors de ces essais sont de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, et chaque essai a été doublé avec des échantillons différents afin de conforter les résultats. De plus, des analyses chimiques par microsonde de Castaing ont été réalisées après les essais afin de connaître la composition exacte, en particulier en oxygène, les creusets en alumine utilisés conduisant à une contamination notable comme cela a été souligné dans le paragraphe précédent.

En ce sens, nous avons fait une hypothèse dans l'interprétation des résultats obtenus ; nous considérons en effet que l'essentiel de la contamination a lieu à l'état liquide, *i.e.* entre le moment où l'alliage atteint l'état liquide au chauffage jusqu'au début de la solidification lors du refroidissement. Cette hypothèse est basée sur le fait qu'une contamination notable à l'état solide nécessite plusieurs heures [7] en comparaison de la contamination élevée observée entre creusets et alliages liquides lors de temps relativement court (quelques minutes) [8,9].

La Figure III.15 présente les résultats obtenus au chauffage III.15(a) et au refroidissement III.15(b) pour les deux alliages considérés avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous commenterons les températures obtenues lors des essais dans le paragraphe suivant. Pour l'alliage Ti-39,4Al-1,5O, nous observons sur la Figure III.15(a) que le thermogramme obtenu ne rejoint pas la ligne de base tracée, comme c'est le cas pour l'alliage Ti-47,4Al-1,5O. Nous pouvons attribuer ce phénomène à un changement de phase induit par la contamination en fin de fusion. Cette hypothèse peut trouver une confirmation dans les grandes similarités observées dans la forme des thermogrammes au chauffage pour l'alliage Ti-39,4Al-1,5O et ceux obtenus au refroidissement pour les deux alliages considérés.

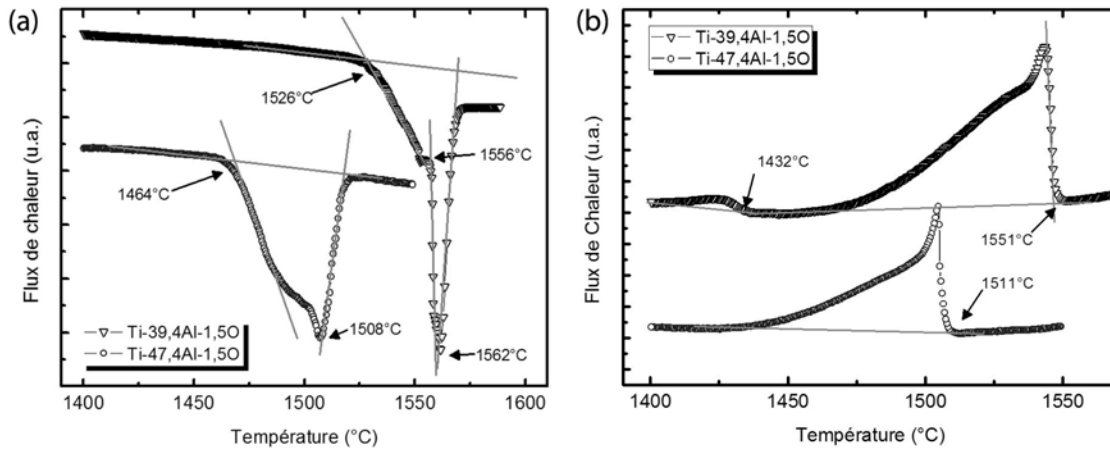


FIGURE III.15 – Courbes d’analyse thermique différentielle obtenues aux hautes températures (a) au chauffage et (b) au refroidissement pour les alliages Ti-39,4Al-1,5O et Ti-47,4Al-1,5O, à la vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le tableau III.4 regroupe les principales températures déterminées lors de ces essais, et les compare aux valeurs du diagramme binaire pour un rapport Ti/Al équivalent, les mesures de composition réalisées sur les échantillons après les essais sont également indiquées. On note pour les deux alliages un enrichissement en aluminium et en oxygène, que nous pouvons attribuer à la réaction entre le creuset et l’alliage liquide. L’enrichissement plus faible observé dans le cas de l’alliage Ti-47,4Al-1,5O peut s’expliquer par la température maximale atteinte lors des essais qui est plus faible dans ce cas. D’après les résultats déduits des thermogrammes, l’alliage Ti-39,4Al-1,5O a une température de liquidus de 1562°C et une température de solidus de 1526°C , soit un intervalle de solidification de 36°C , si l’on retient l’hypothèse précédemment indiquée que la contamination ne conduit pas à un changement drastique des températures de transformation avant l’étape de fusion accomplie. Au refroidissement, la température de liquidus obtenue est $T_L = 1551^{\circ}\text{C}$. Les températures de liquidus et solidus de l’alliage binaire Ti-40Al sont $T_L = 1595^{\circ}\text{C}$ et $T_S = 1560^{\circ}\text{C}$, d’après le diagramme établi par [1]. Les températures déterminées ici pour l’alliage contaminé sont donc inférieures à celles données par le diagramme d’équilibre, l’intervalle de solidification restant quasiment identique.

Phase primaire de solidification		β	α	Al (at.%)	O (at.%)
T_{Liquidus}	(chauffage)	1562°C	1508°C	/	/
T_{Liquidus}	(refroidissement)	1551°C	1511°C	40,8	2,01
T_{Liquidus}	(ref. [1])	1595°C	1492°C^1	/	/
T_{Solidus}	(chauffage)	1526°C	1464°C	/	/
T_{Solidus}	(refroidissement)	/	/	48,1	1,85
T_{Solidus}	(ref. [1])	1560°C	1470°C	/	/

TABLEAU III.4 – Températures caractéristiques déduites des thermogrammes obtenus pour les alliages Ti-39,4Al-1,5O et Ti-47,4Al-1,5O, et valeurs obtenues à partir du diagramme binaire [1] pour des rapports Ti/Al équivalents aux compositions mesurées sur les échantillons *post-mortem* qui sont également indiquées.

Les températures de liquidus et solidus de l'alliage Ti-47,4Al-1,5O ont été déterminées comme étant $T_L = 1508^\circ C$ et $T_S = 1464^\circ C$ au cours du chauffage. Au refroidissement, la valeur obtenue pour le liquidus est $T_L = 1511^\circ C$. Comparé à l'alliage binaire Ti-48Al, T_L est supérieure à la valeur déduite du diagramme d'équilibre, et *a contrario* T_S est inférieure. L'intervalle de solidification mesuré est de l'ordre de $50^\circ C$, alors qu'il est de seulement $22^\circ C$ dans l'alliage Ti-48Al.

III.3 Discussion

III.3.1 Equilibres de phases et genèse des microstructures

III.3.1.1 Influence de l'oxygène sur la phase primaire de solidification

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, la phase primaire de solidification affecte directement la taille de grains dans les alliages de base TiAl [10]. Les résultats présentés dans le paragraphe III.2.1.2 montrent que l'augmentation de la teneur en oxygène peut conduire à un changement de phase primaire de solidification de β à α . Nous avons regroupé de manière schématique les différentes microstructures sur un diagramme de composition ternaire Ti-Al-O. On observe ainsi sur la Figure III.16 l'effet de l'oxygène sur la phase primaire de solidification, mais également sur le rétrécissement du palier péritectique vers les plus faibles teneurs en aluminium. La présence de 20% de microstructure lamellaire α_2/γ

dans l'alliage Ti-42,7Al-0,8O permet de supposer que la transformation péritectique a lieu pour cette composition, alors qu'elle commence pour une teneur de 44,5% d'aluminium dans le système binaire. De la même manière, la transition entre phase primaire de β à α correspond à une valeur de 49% Al dans le diagramme binaire, et les microstructures révèlent que les alliages contaminés se solidifient par la phase α pour les compositions Ti-44,7Al-1,5O, Ti-47,7Al-0,8O et Ti-47,4Al-1,5O. Tous les autres alliages étudiés ont la phase β comme phase primaire de solidification.

Le changement de phase primaire de solidification peut avoir deux origines : (i) cinétique et (ii) thermodynamique. Si l'on considère l'aspect cinétique la phase α peut être la phase primaire à des vitesses de solidification élevées. Johnson et coll. ont estimé que la vitesse de solidification pour solidifier un alliage Ti-48Al via la phase α devait être supérieure à 3000 mm.h^{-1} , soit des vitesses de solidification de l'ordre de 1 mm.s^{-1} [11]. Cette valeur correspond à nos estimations de vitesse de solidification dans le procédé d'élaboration par creuset froid. Or tous les alliages binaires élaborés, même l'alliage Ti-48Al, ont la phase β comme phase primaire de solidification. Nous avons donc recalculé l'évolution de la température de l'interface en fonction de la vitesse de solidification pour l'alliage Ti-48Al, ici avec un gradient dans le liquide de 10 K.mm^{-1} . Nos résultats ont été déterminés à partir des relations de Sharp et Flemmings [12] et Kurz et Fisher [13], et les données sont issues du diagramme de phase de Schuster et Palm [1] (Figure III.17). Ces résultats montrent que la vitesse de transition β/α est d'un ordre de grandeur supérieure à celle déterminée par Johnson et coll., et a lieu pour des vitesses de l'ordre du cm.s^{-1} , cette valeur changeant peu en fonction du gradient. Nous pouvons considérer que l'effet cinétique ne constitue pas la contribution majeure au changement de phase primaire de solidification observé, c'est pourquoi nous allons considérer que ce changement est lié à des considérations thermodynamiques.

1. Cette valeur a été obtenue par extrapolation de la nappe de liquidus de la phase α , l'alliage Ti-48Al commençant sa solidification par la phase β .

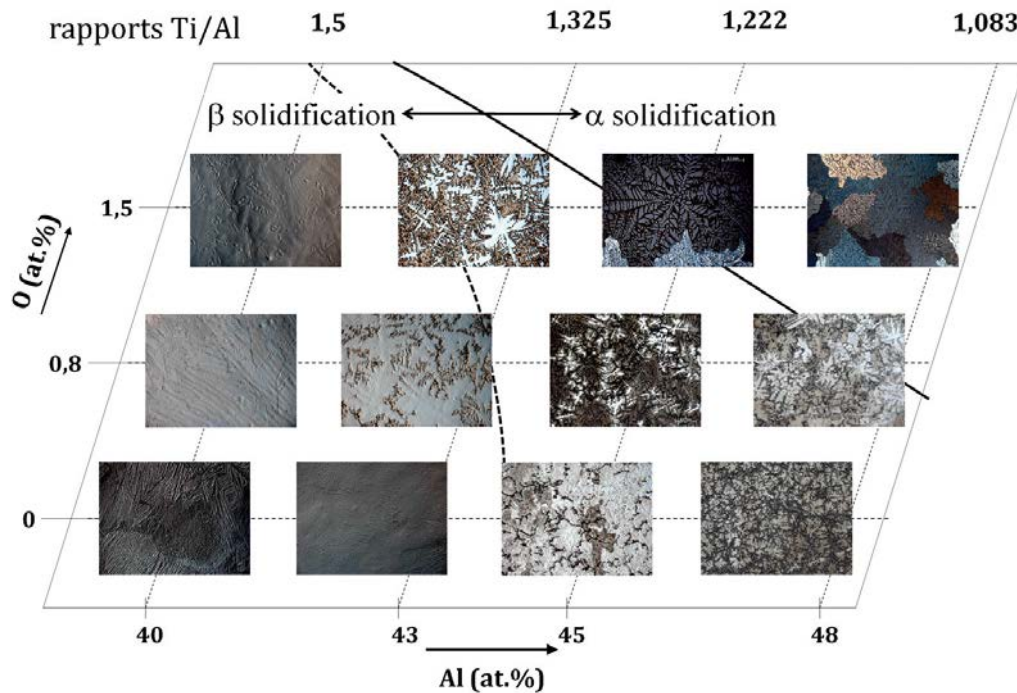


FIGURE III.16 – Représentation schématique de l'effet de l'oxygène sur les microstructures et la phase primaire de solidification. Le trait pointillé montre les teneurs en aluminium au delà desquelles la transformation péritectique est observée.

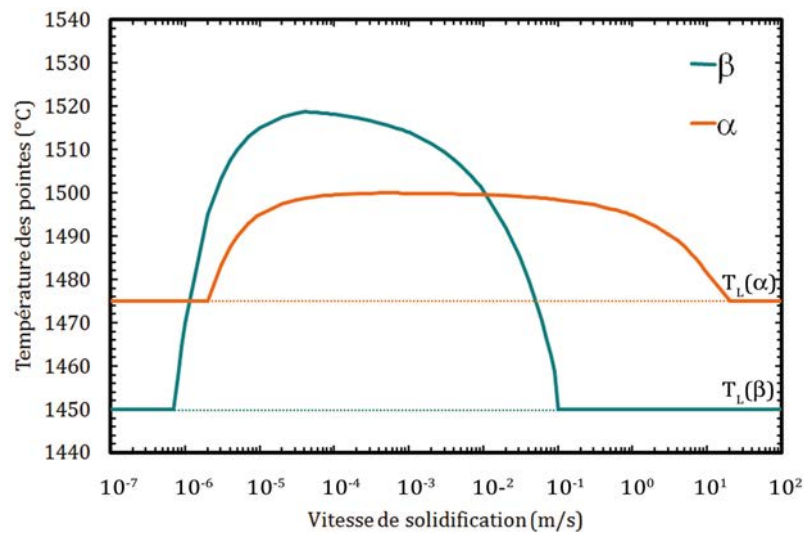


FIGURE III.17 – Evolution de la température de l'interface solide/liquide en fonction de la vitesse de solidification pour chacune des phases β et α dans l'alliage Ti-48Al, pour un gradient dans le liquide égal à 10 K.mm^{-1} . Les températures et pentes de liquidus et les coefficients de partage ont été déterminés à partir du diagramme Ti-Al de Schuster et Palm [1]. Les coefficients de diffusion dans le liquide et les constantes de Gibbs-Thomson ont été pris égaux à $5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $10^{-7} \text{ m.}^\circ\text{C}$, respectivement.

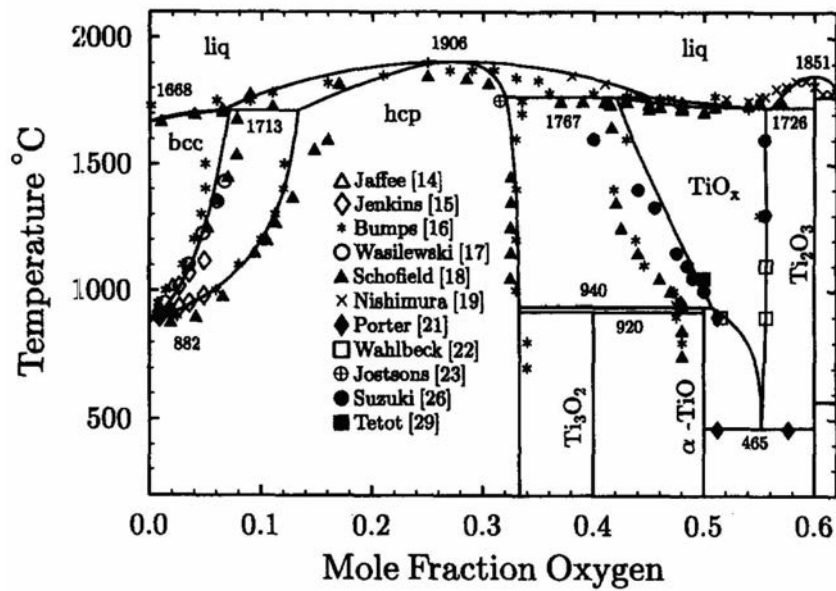


FIGURE III.18 – Diagramme de phase binaire Ti-O calculé et données expérimentales jusqu'à une fraction molaire d'oxygène de 0,62 (d'après [14]).

Le diagramme ternaire Ti-Al-O n'est pas établi aux températures proches de la transition liquide-solide, et très peu de données sont disponibles au delà de 1300°C . Cependant, des hypothèses peuvent être faites sur la base du diagramme binaire Ti-O, puisque les mêmes phases cristallographiques sont impliquées. On observe sur ce diagramme une importante stabilisation de la phase α par l'oxygène, avec une limite de solubilité de l'oxygène dans cette phase supérieure à 33% et une fusion congruente à $1906^{\text{circ}}\text{C}$ pour la composition Ti-29O (Figure III.18).

Il est légitime de supposer que l'oxygène stabilise également la phase α de manière importante dans le système Ti-Al-O, conduisant au changement de phase primaire de solidification observé.

Si l'on utilise l'approche de Muto et coll. ([15, 16]), l'effet de l'oxygène sur la sélection de la phase primaire de solidification peut être quantifié à l'aide d'un coefficient qui prédit la position de la transition β/α en fonction de la teneur en éléments d'addition d'un alliage multiconstitué. Au regard des microstructures et des fractions de phases observées dans les échantillons bruts de coulée, ce coefficient k_O n'est pas linéaire et nous obtenons :

$$C_{\text{éq}}^{\beta/\alpha} = 49 - k_O \cdot C_O \quad \text{où } k_O = 0,0226 - 2,0595 \cdot C_O$$

où C_O constitue la teneur nominale en oxygène de l'alliage.

III.3.1.2 Effet du chemin de solidification sur les macrostructures

Nous avons vu dans le paragraphe III.2.1.1 que certaines macrostructures présentent une structure de grains en « bandes » (cf. Figure III.3). Si nous faisons le lien avec les microstructures, ces macrostructures particulières correspondent aux compositions qui présentent une transformation péritectique. Les autres alliages possédant une seule phase de solidification ne possèdent pas cette macrostructure en « bandes ». La conséquence immédiate de ce phénomène est son impact sur la taille de grain à l'état brut de coulée. En effet, même si la taille de grains dendritiques équiaxes est faible (de l'ordre de $250 \mu\text{m}$), la structure finale est composée de larges grains orientés dont la taille peut atteindre plusieurs millimètres.

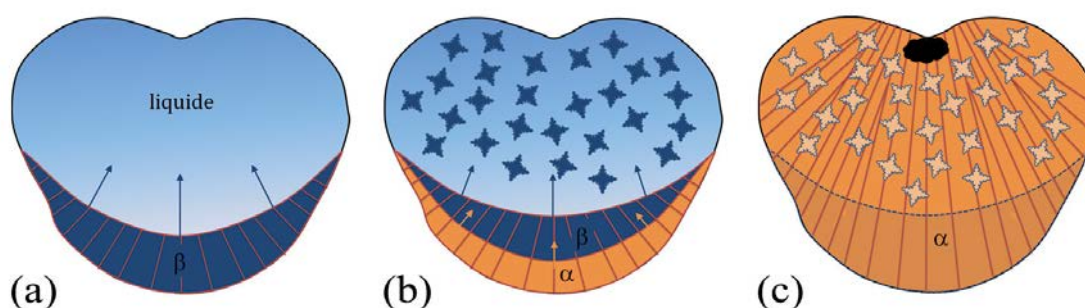


FIGURE III.19 – Formation de la macrostructure dans les alliages présentant une transformation péritectique : (a) formation de la zone colonnaire à partir de la phase primaire, (b) germination/croissance des grains équiaxes et transformation péritectique dans la zone colonnaire et (c) propagation de la phase α à travers le liquide résiduel.

Si l'on considère que la formation de cette structure en bandes et que le gradient thermique sont parallèles à la direction de croissance des grains de la zone colonnaire des lingots, il est possible d'expliquer sa formation. Le scénario que nous proposons, se déroule en trois étapes et est présenté sur la Figure III.19 :

- (i) lorsque le chauffage est arrêté, l'alliage liquide entre en contact avec le creuset en cuivre, la zone colonnaire est formée par la solidification de la phase primaire de solidification (β) (Figure III.19(a)),
- (ii) des grains équiaxes de phase β commencent à se former dans le liquide. Les parties en contact avec le creuset commencent la transformation péritectique (Figure III.19(b)),
- (iii) la présence de liquide dans la zone où les grains équiaxes ont commencé à se former permet à la phase α de se propager au delà de la zone colonnaire : le liquide ségrégué dans le gradient de température semble être favorable à la croissance de la phase α . Nous obtenons alors la structure illustrée sur la Figure III.19(c).

Des observations similaires ont déjà été faites sur des aciers austénitiques [17]. Le choix du réactif d'attaque chimique apparaît important pour révéler de telles structures. Nous avons dans ce cas utilisé un réactif permettant de révéler le contraste entre les phases β et α dans les alliages de titane conventionnels. Cette méthode, basée sur une préparation métallographique simple représente un outil rapide et efficace pour déterminer la présence ou non d'une transformation péritectique $L + \beta \rightarrow \alpha$ dans les alliages Ti-Al.

III.3.1.3 Influence de l'oxygène sur les températures de transformation

Comme nous l'avons mentionné dans les paragraphes précédents, le diagramme Ti-Al-O aux températures de la solidification est inconnu. L'analyse microstructurale a révélé une forte stabilisation de la phase α . Les mesures réalisées par ATD ont révélé que l'oxygène abaisse la température de liquidus de la phase β , alors qu'il augmente celle de la phase α , ce qui va dans le sens des observations structurales.

La Figure III.20 montre le résultat de calculs thermodynamiques effectués à l'aide de la base de données *TiAlDATA* [6]. Nous avons représenté ici la nappe de liquidus du système Ti-Al-O pour les teneurs en aluminium et en oxygène proches de celles étudiées ainsi que les coupes isoplèthes correspondantes aux compositions Ti-Al-0,8O et Ti-Al-1,5O, afin de vérifier la pertinence d'utiliser de tels calculs dans le cas d'alliages contenant de l'oxygène. La première observation est que les calculs semblent sous-estimer le caractère stabilisant de l'oxygène pour la phase α . En effet, alors que l'alliage Ti-44.4Al-1,5O se solidifie par la phase α , les calculs prédisent que β est la phase de solidification jusqu'à une teneur en aluminium de 47% pour une concentration en oxygène de 1,5%.

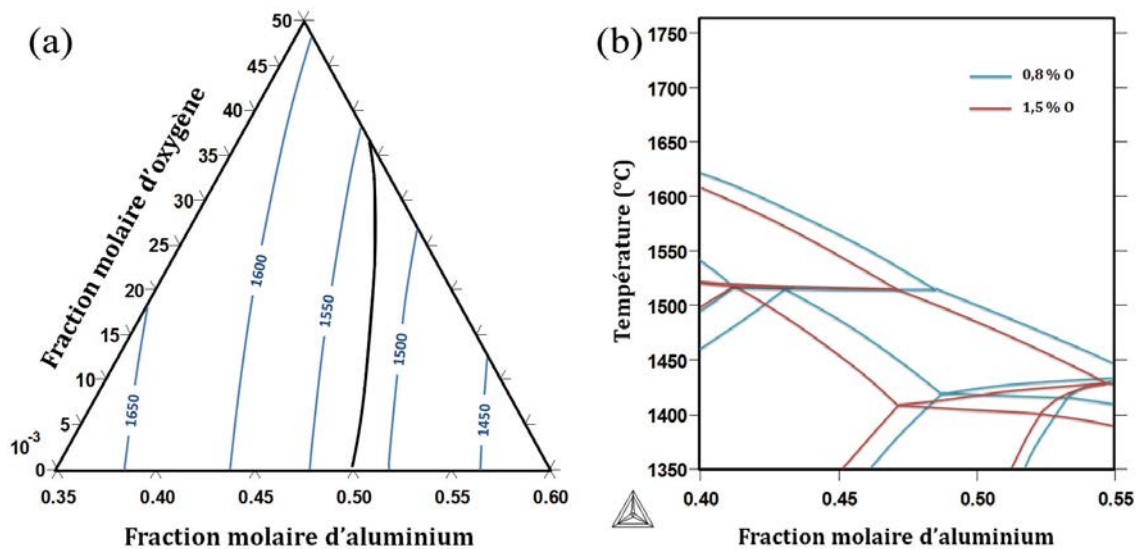


FIGURE III.20 – (a) Surface de liquidus du système Ti-Al-O dans la région TiAl : les isothermes sont indiquées en bleu et la transition entre solidification par la phase β et solidification par la phase α en noir ; et (b) coupes isoplèthes des systèmes Ti-Al-0,8O et Ti-Al-1,5O calculées par le logiciel *Thermo - Calc*® à partir de la base de données *TiAlDATA* [6].

La base de données prédit la diminution de la température de liquidus de la phase β , mais elle prévoit également une diminution de la température de liquidus de la phase α , ce qui est contraire aux résultats des mesures d'ATD à rapport Ti/Al constant.

En combinant les résultats de l'analyse métallographique et ceux de l'analyse thermique différentielle, nous proposons sur la Figure III.21 une surface de liquidus déduite des observations expérimentales, et la comparons à celle présentée sur la Figure III.20(a). Nous y avons reporté les isothermes à 1551 et 1511°C déterminées à partir du diagramme binaire et des résultats d'ATD.

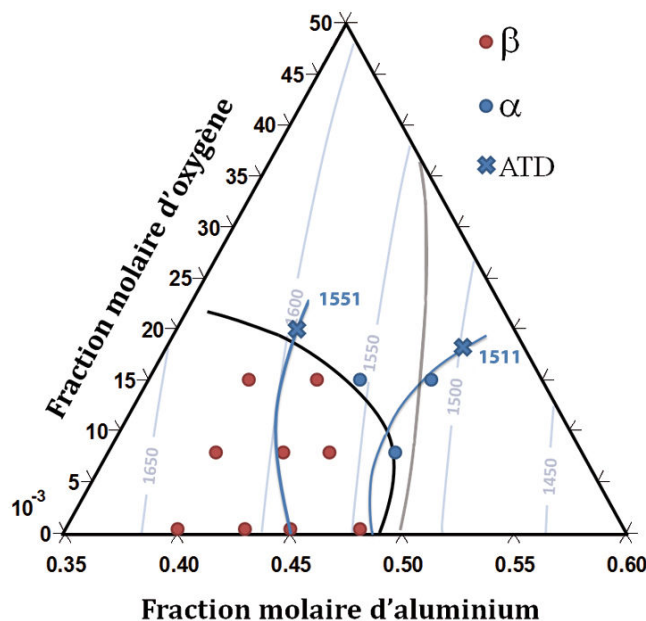


FIGURE III.21 – Surface de liquidus pour le système Ti-Al-O déterminée dans cette étude. Les phases primaires de solidification déterminées par l’analyse des microstructures sont indiquées par les points. La courbe en noir indique la transition entre solidification par la phase β et solidification par la phase α (La courbe grise est celle calculée à partir de la base de données TiAlDATA [6]). Les croix indiquent les compositions mesurées par ATD, et les courbes bleues indiquent les isothermes déduites des ATD et du diagramme binaire [1]. Les isothermes présentées sur la Figure III.20(a) sont reportées ici en transparence et apparaissent en bleu ciel.

Outre la sous-estimation du caractère alphagène de l’oxygène déjà évoquée, il apparaît que les isothermes des alliages se solidifiant par la phase α sont quasiment orthogonales à celles prédites par le calcul. En faisant l’hypothèse que la composition du liquide évolue en suivant ces isothermes, il apparaît que :

- pour des alliages dont la phase primaire de solidification est β , la teneur en oxygène dans le liquide n’évolue quasiment pas. Elle augmente légèrement pour les teneurs inférieures à 0,8%, et diminue légèrement pour les teneurs supérieures à 0,8%,
- les alliages se solidifiant par la phase α voient la teneur en oxygène dans le liquide diminuer de manière importante au cours de la solidification.

III.3.2 Effet de l’oxygène sur le comportement à la solidification

III.3.2.1 Alliage se solidifiant par la phase β

En comparant les résultats de microségrégation aux deux modèles de microségrégation « extrêmes » (Bras de levier et Scheil) pour l’alliage Ti-39,4-1,5O, il apparaît que le profil d’aluminium est beaucoup plus proche du modèle des bras de levier. Cela montre une rétrodiffusion importante, cohérente avec la structure ouverte cubique centrée de la phase β . L’oxygène présente lui aussi un profil de microségrégation qui varie très peu, malgré une légère décroissance. Nous pouvons supposer que la transformation à l’état solide $\beta \rightarrow \alpha$ influence le profil de distribution mesuré. Sachant que :

- la phase α possède une plus grande solubilité en oxygène que la phase β (Figure III.18),

- sur la base du diagramme binaire et au refroidissement, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ commence au niveau des régions les plus riches en aluminium,

il apparaît que cette transformation peut réduire l'amplitude de ségrégation observée, mais pas l'inverser, et on peut ainsi confirmer un coefficient de partage $k_O^{\beta/l} > 1$ pour l'alliage Ti-39,4Al-1,5O.

III.3.2.2 Alliage se solidifiant par la phase α

Dans ce cas, le profil de l'oxygène présente une très bonne concordance avec le modèle de Scheil, ce qui est plutôt surprenant pour un élément interstitiel. Il est assez probable que l'oxygène diffuse rapidement dans le liquide, ce qui est l'une des hypothèses de ce modèle. L'autre hypothèse de ce modèle de microségrégation est l'absence de diffusion à l'état solide au cours de la solidification. Comme l'ont rapporté Blanter et coll. [18], la diffusion d'éléments interstitiels dans les métaux ayant une structure hexagonale compacte peut être réduite par une contrainte induite par leur présence à l'échelle de la maille dans la structure cristallographique. Ainsi, la rétrodiffusion de l'oxygène dans l'alliage se solidifiant par la phase α peut être réduite par ce phénomène, conduisant au bon accord entre les valeurs expérimentales et le modèle de Scheil.

L'aluminium présente une moins bonne concordance avec le calcul, les valeurs expérimentales étant légèrement supérieures à celles prévues par le modèle de Scheil. Au delà de 80% de fractions cumulées, mesures et calcul ne coïncident plus du tout. L'oxygène diffusant apparemment peu dans la maille HC de la phase α , il est légitime de penser qu'un atome plus gros, en l'occurrence l'aluminium, diffuse peu également. A priori, cela écarte l'hypothèse de la rétrodiffusion. D'autres hypothèses traduisant d'autres phénomènes peuvent être faites pour prendre en compte l'influence de phénomènes diffusif, cinétique et/ou morphologique associés à la croissance équiaxe.

L'hypothèse d'une diffusion parfaite dans le liquide, qui peut être vraie pour l'oxygène, ne l'est pas forcément pour l'aluminium. Il est dans ce cas nécessaire de considérer le champ de concentration en avant de la dendrite, qui nous est donné pour l'élément i par :

$$\Omega_i = \frac{C_{l,p}^i - C_0^i}{C_{l,p}^i - C_{s,p}^i} = \frac{C_{l,p}^i - C_0^i}{C_{l,p}^i (1 - k_i^{\varphi/l})} = Iv(Pe_c^i) \quad (\text{III.2})$$

où le nombre de Péclet est donné par :

$$Pe_c^i = \frac{R_p v_p}{2D_l^i} \quad (\text{III.3})$$

Ω_i est la sursaturation associée à l'élément i , R_p est le rayon de la pointe de dendrite et v_p sa vitesse, D_l^i est le coefficient de diffusion dans le liquide, $k_i^{\varphi/l}$ est le coefficient de partage entre la phase solide et liquide, C_0^i est la composition nominale de l'alliage et $C_{l,p}^i$ et $C_{s,p}^i$ sont les concentrations des pointes dans le liquide et le solide, respectivement. $Iv(Pe_c^i)$ est la fonction d'Ivanstov.

Dans le cas de l'alliage Ti-47,4Al-1,5O, le rayon de la pointe de dendrite est estimé à $5 \mu m$ à partir de l'approximation $R_p = 2\pi \sqrt{\frac{D_l^i \Gamma}{\Delta T_0 k_i^{\varphi/l} v_p}}$ [13] où Γ est la constante de Gibbs-Thomson, et la vitesse de solidification est de l'ordre du $mm.s^{-1}$. En prenant $D_l^{Al} =$

$5.10^{-9}m^2.s^{-1}$, le Péclet chimique vaut 0,5 ce qui donne $Iv(Pe_c^{Al}) \approx 0,45$. L'existence de cette sursaturation en avant des pointes diminue la surfusion chimique nécessaire à la croissance. Il vient :

$$C_{l,p}^{Al} = \frac{C_0^{Al}}{1 - (1 - k_{Al}^{\alpha/l})Iv(Pe_{Al})} = 1,04.C_0^{Al} \quad (\text{III.4})$$

Cette dernière équation implique que la composition en aluminium du solide à l'interface est $k_{Al}^{\alpha/l}.C_{l,p}^{Al} > k_{Al}^{\alpha/l}.C_0^{Al}$, ce qui peut expliquer en partie le profil de microségrégation expérimental observé. La fin de la courbe de fractions cumulées ne montre aucune corrélation entre Scheil et les mesures. Cela peut encore une fois être attribué à plusieurs phénomènes et hypothèses du modèle de Scheil, puisque nous pouvons l'attribuer à la transformation péritectique $L + \alpha \rightarrow \gamma$, à un coefficient de partage non constant, aux mouvements du liquide, etc.

Néanmoins, le coefficient de partage $k_{Al}^{\alpha/l} = 0,9$ déterminé ici correspond bien avec les données disponibles dans la littérature [6]. Par contre, à notre connaissance, aucune donnée n'a été publiée à ce jour pour comparer le coefficient de partage de l'oxygène, déterminé ici comme étant $k_O^{\alpha/l} = 1,29$.

III.4 Synthèse générale

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes attachés à la caractérisation et à la quantification des évolutions chimiques et structurales dans des alliages basés sur le composé γ -TiAl dont nous avons contrôlé la contamination en oxygène. Cette étude a clairement montré que la présence d'oxygène change de manière non négligeable les équilibres thermodynamiques des alliages étudiés, notamment la phase primaire de solidification et les températures de transformation, avec des conséquences sur le déroulement de la solidification et la genèse des microstructures.

L'étude microstructurale des alliages élaborés nous a permis de quantifier le caractère α -gène de l'oxygène, et de mesurer son effet sur la formation des microstructures. Les résultats obtenus nous ont également permis de déterminer les teneurs en aluminium et en oxygène pour lesquelles α devient la phase primaire de solidification au détriment de la phase β . Nous avons également mis en évidence le recouvrement de la phase β par la phase α lors de la transformation péritectique.

Le développement des microségrégations pour les deux phases de solidification a été caractérisé. Malgré des vitesses élevées de solidification, nous avons mis en évidence l'existence d'une rétrodiffusion de l'aluminium quand β est la phase primaire de solidification. L'analyse des éléments légers à la microsonde de Castaing nous a également permis de déterminer le comportement de l'oxygène lors de la solidification. Ainsi, au cours de la solidification par la phase β , le coefficient de partage a été déterminé comme proche de l'unité, et légèrement supérieur à 1. Lors de la solidification par la phase α , le coefficient de partage de l'oxygène a pu être quantifié de manière plus précise, sa valeur étant $k_O^{\alpha/l} = 1,29$. Ces valeurs sont très différentes de celles que proposent les bases de données thermodynamiques actuelles, qui prévoient des coefficients de partage inférieurs à l'unité (de l'ordre de 0,5) quelle que soit la phase de solidification. Ces résultats montrent bien la nécessité de recon-

sidérer l'effet de l'oxygène dans les bases de données thermodynamiques, et apportent les premiers éléments pour le faire.

Nos résultats nous ont permis de commencer à construire une partie du diagramme de phase à haute température. Nous avons en effet montré l'effet de l'oxygène sur les températures de transformation, ce qui nous a permis de tracer la surface de liquidus pour la gamme de composition Ti-(40-50)Al-(0,1-1,5)O.

Outre les développements expérimentaux mis au point lors de la construction de cette étude, nous avons proposé un mécanisme de formation conduisant aux macrostructures des alliages Ti-Al présentant une transformation péritectique.

Bibliographie

- [1] J. Schuster, M. Palm, Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram, *J. P. E. D.* 27 (3) (2006) 255–277.
- [2] M. Charpentier, Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l’alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Contribution au développement des alliages intermétalliques de base TiAl, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [3] J. Lapin, L. Ondrus, M. Nazmy, Directional solidification of intermetallic Ti-46Al-2W-0.5Si alloy in alumina moulds, *Intermetallics* 10 (10) (2002) 1019–1031.
- [4] M. Ganesan, D. Dye, P. Lee, A technique for characterizing microsegregation in multicomponent alloys and its application to single-crystal superalloy castings, *Metall. Mater. Trans.* 36 A (8) (2005) 2191–2203.
- [5] E. Scheil, Bemerkungen zur schichtkristallbildung, *Z. Metallkd.* (1942) 34–70.
- [6] N. Saunders, TiAlDATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Tech. rep., Thermotech Ltd. (1997).
- [7] D. Lee, S. Woo, High temperature oxydation of Ti-47Al-1.7W-3.7Zr alloys, *Intermetallics* 13 (2) (2005) 169–177.
- [8] O. M. N. D. Teodoro, J. Barbosa, M. D. Naia, A. M. C. Moutinho, Effect of low level contamination on TiAl alloys studied by SIMS, *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 854–858.
- [9] J. Barbosa, H. Puga, C. S. Ribeiro, O. M. N. D. Teodoro, A. C. Monteiro, Characterisation of metal/mould interface on investment casting of γ -TiAl, *Int. J. Cast. Met. Res.* 19 (6) (2006) 331–338.
- [10] M. Kim, M. Oh, J. Lee, H. Inui, M. Yamaguchi, D. Wee, Composition and growth rate effects in directionally solidified TiAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 239-240 (1-2) (2006) 570–576.
- [11] D. Johnson, K. Chihara, H. Inui, M. Yamaguchi, Microstructural control of TiAl-Mo-B alloys by directional solidification, *Acta Mater.* 46 (18) (1998) 6529–6540.
- [12] R. Sharp, M. Flemmings, Solute Redistribution in Cellular Solidification, *Metall. Trans.* 5 (4) (1974) 823–830.
- [13] W. Kurz, D. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1998.
- [14] P. Waldner, G. Eriksson, Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen, *Calphad* 23 (2) (1999) 189–218.
- [15] S. Muto, T. Yamanaka, L. Ho Nyun, D. R. Johnson, H. Inui, M. Yamaguchi, Directional solidification of TiAl-based alloys and properties of directionally solidified ingots, *Adv. Eng. Mater.* 3 (6) (2001) 391–394.
- [16] S. Muto, T. Yamanaka, D. R. Johnson, H. Inui, M. Yamaguchi, Effects of refractory metals on microstructure and mechanical properties of directionally-solidified TiAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 329-331 (2002) 424–429.
- [17] G. R. J. Lesoult, communication personnelle.
- [18] M. S. Blanter, E. B. Granovskiy, L. B. Magalas, Interaction of dissolved atoms and relaxation due to interstitial atoms in hcp metals, *Mater. Sci. Eng. A* 370 (1-2) (2004) 88–92.

Influence du niobium et de l'oxygène sur la solidification d'alliages de base TiAl. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb

Sommaire

IV.1	Introduction	79
IV.2	Présentation des hétérogénéités héritées de la solidification : caractérisation des états bruts d'élaboration	80
IV.2.1	Structures brutes de coulées	80
IV.2.2	Températures de transformation	82
IV.2.3	Hétérogénéités chimiques issues de la solidification	83
IV.2.4	Synthèse partielle sur les structures brutes de coulées	84
IV.3	Développement des microstructures et des microségrégations en solidification dirigée	85
IV.3.1	Elaboration en creuset Al_2O_3	85
IV.3.2	Elaboration en creuset Y_2O_3	92
IV.4	Discussion	100
IV.4.1	Phases primaires et températures de transformation	100
IV.4.2	Mises en place des microségrégations	100
IV.4.3	Chemins de solidification	102
IV.4.4	Formation d'oxydes pendant l'élaboration	103
IV.4.5	Effet de la ségrégation sur la formation des microstructures	104
IV.5	Synthèse	105
	Bibliographie	107

IV.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre I, le meilleur compromis de propriétés dans les alliages de base γ -TiAl est obtenu avec une microstructure lamellaire α_2/γ associée à une taille de grain ultrafine. Les éléments d'addition réfractaires (Nb, Ta, W, etc.) sont reconnus pour améliorer la résistance et la stabilité de la structure lamellaire à haute température. Le niobium augmente également de manière considérable la résistance à l'oxydation pour des teneurs supérieures à 5% [1]. En outre, cet élément stabilise la phase β , et favorise donc l'affinage du grain dès l'étape de solidification [2].

Une autre conséquence de l'ajout d'éléments β -gènes est la stabilisation de la phase β à basse température sous sa forme ordonnée, notée B2 ou β_0 . Comme cela a été évoqué dans le chapitre I, les mécanismes et les conditions de formation de cette phase sont peu connus. Nous allons au cours de ce chapitre tenter de clarifier ces points, en nous intéressant à l'influence de l'étape de solidification sur son apparition. L'alliage choisi dans le cadre de cette étude a pour composition Ti-46Al-8Nb. La Figure IV.1(a) présente une coupe isoplèthe Ti-Al-8Nb, qui permet d'apprécier l'effet du niobium sur les équilibres de phase rencontrés dans le système binaire Ti-Al [3]. D'après [3], le niobium a pour principal effet de translater vers les hautes températures les domaines de stabilité des phases β et γ , et de stabiliser la phase β au détriment de la phase α . Au niveau des phases primaires de solidification, l'examen de la surface de liquidus calculée d'après [4] (Figure IV.1(b)) montre à nouveau l'effet stabilisant sur la phase β (et dans une moindre mesure la phase γ) au détriment de la phase α .

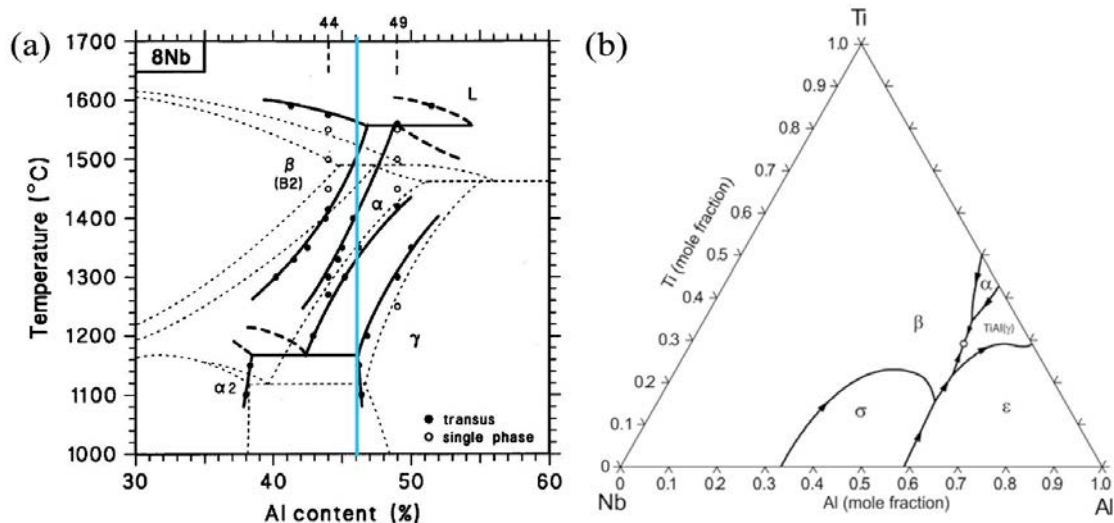


FIGURE IV.1 – (a) coupe isoplèthe Ti-Al-8Nb d'après [3] (le trait bleu indique la composition de l'alliage IMPRESS) superposée au diagramme binaire Ti-Al (en pointillé) et (b) surface de liquidus du système Ti-Al-Nb obtenues avec *Thermo-Calc*[®] et la base de donnée TiAlDATA [4].

Au cours de la première partie de ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur des alliages bruts de coulée, en termes de microstructures, de températures caractéristiques de transformation et d'hétérogénéités chimiques. Outre l'alliage Ti-46Al-8Nb, nous avons également élaboré deux autres compositions : Ti-48Al-4Nb et Ti-45,5Al-8Nb-10, afin de pouvoir comparer les effets du niobium et de l'oxygène par rapport à un alliage binaire ayant un rapport Ti/Al équivalent. Dans une seconde partie nous nous intéresserons aux mêmes alliages élaborés par trempe en cours de solidification dirigée, à l'aide de

creusets en alumine desquels résultent une forte contamination, et de creusets en yttrine, qui permettent un meilleur contrôle de la contamination en oxygène. Nous discuterons ces résultats à la fin de ce chapitre.

IV.2 Présentation des hétérogénéités héritées de la solidification : caractérisation des états bruts d'élaboration

IV.2.1 Structures brutes de coulées

Les lingots élaborés sont similaires à ceux présentés dans le chapitre précédent. Ils sont composés d'une zone colonnaire et d'une zone équiaxe (Figure IV.2(a)). Les micrographies et les analyses chimiques qui seront présentées dans cette partie ont été réalisées à partir de la zone équiaxe. Les Figures IV.2(c) et (d) montrent les résultats d'une cartographie chimique réalisée en mode défocalisé à l'aide de la microsonde de Castaing sur l'alliage Ti-46Al-8Nb. De la même manière qu'au chapitre précédent, nous avons utilisé pour chaque « point » d'analyse une fenêtre de $200 \times 300 \mu m^2$, et nous avons balayé une partie de l'échantillon, principalement au niveau de la zone équiaxe. La Figure IV.2(b) montre les emplacements des fenêtres d'analyse en vis-à-vis de la macrostructure. Les résultats obtenus mettent en évidence de faibles hétérogénéités de composition à l'échelle du lingot, mais également une répartition de la macroségrégation différente de celle observée dans le chapitre précédent. Ainsi, on observe que la partie haute du lingot est légèrement plus riche en aluminium, et que le niobium semble ségréger à un niveau plus local, que nous étudierons plus en détails plus loin dans ce chapitre.

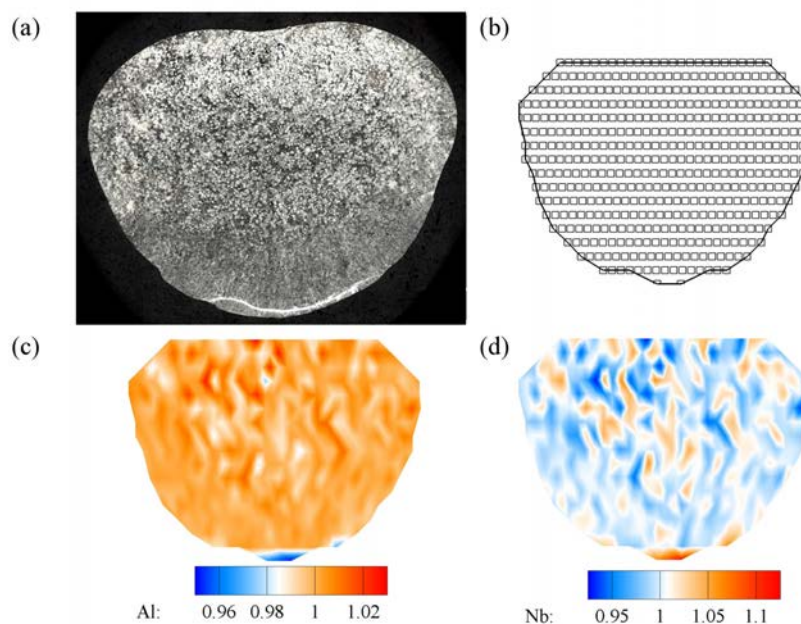


FIGURE IV.2 – (a) macrographie optique, (b) surfaces d'analyses WDS en mode défocalisé et cartographies de ségrégation, exprimée ici sous la forme C_s/C_0 , pour les éléments (c) aluminium et (d) niobium pour l'alliage Ti-46Al-8Nb.

Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que les différents alliages, quelque soit leur composition, sont triphasés et composés à température ambiante des phases $\beta(B2)$, α_2 et γ . Leur répartition à l'échelle microscopique se traduit par les microstructures présentées sur la Figure IV.3.

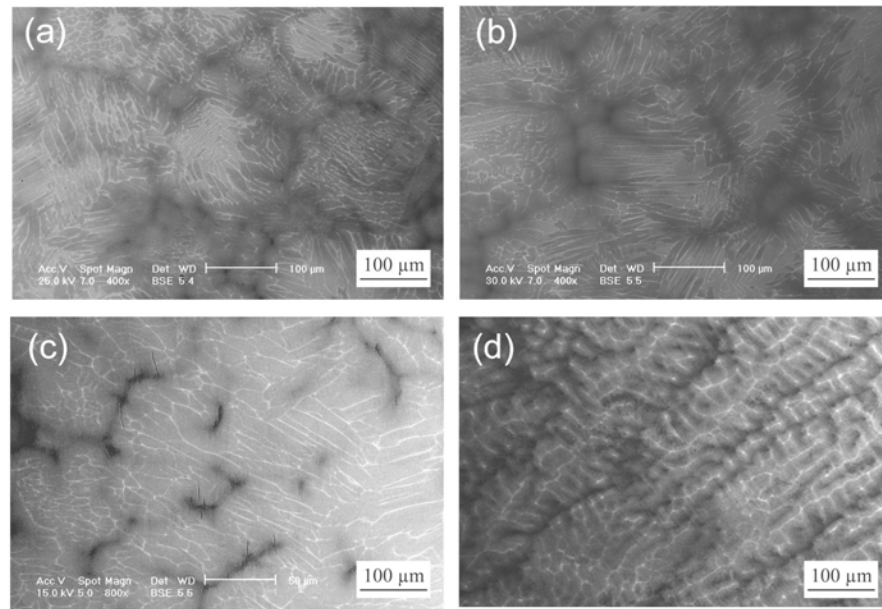


FIGURE IV.3 – Images en électrons rétrodiffusés prises dans la région équiaxe des alliages (a) Ti-46Al-8Nb, (b) Ti-48Al-4Nb, (c) Ti-45,5Al-8Nb-10 et (d) dans la zone colonnaire de l'alliage Ti-48Al-4Nb.

Quelle que soit la composition de l'alliage, les microstructures obtenues présentent une forte similitude. En effet, la microstructure des alliages Ti-46Al-8Nb, Ti-48Al-4Nb et Ti-45,5Al-8Nb-10 (Figures IV.3(a), (b) et (c) respectivement) est composée de dendrites issues de la solidification par la phase β , et de phase γ interdendritique. On distingue, à l'intérieur des dendrites un réseau de phase qui apparaît en blanc sur les images BSE (et donc plus riche en niobium) qui correspond à la phase B2 issue de la mise en ordre au cours du refroidissement de la phase β . Le reste de la microstructure dendritique est composée de microstructure lamellaire α_2/γ , issue des transformations à l'état solide $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$. La Figure IV.3(d) montre le détail de la microstructure de la zone colonnaire de l'alliage Ti-48Al-4Nb, où l'on peut voir que la phase B2 observée est située au cœur des dendrites, et non pas en périphérie comme c'est le cas dans la zone équiaxe.

Ces observations sont relativement proches de celles effectuées par Xu et coll. et Chen et coll. [5,6]. Notons également que nous n'avons pas observé de signe évident de la transformation péritectique telle qu'elle a été observée au cours du chapitre précédent et prédite par les calculs thermodynamiques.

IV.2.2 Températures de transformation

Nous avons effectué des expériences d'ATD sur les différents alliages présentés dans les paragraphes précédents, chaque essai a été doublé avec renouvellement de la matière. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure IV.4. Leur interprétation sera faite avec les mêmes hypothèses que celles faites dans le chapitre précédent. Cette figure permet d'apprécier l'effet du niobium sur les températures de solidification des alliages ; on observe une augmentation de T_L et T_S avec l'augmentation de la teneur en niobium. Concernant l'effet de l'oxygène on observe au chauffage que l'addition de 1 at.% d'oxygène entraîne une augmentation de la température de solidus de 5 K et de la température de liquidus de 8 K, toutes deux difficilement interprétable compte tenu de la précision des mesures et des différences de ségrégation. On observe cependant deux pics au chauffage, d'autant plus marqué que la teneur en oxygène est importante, et sans doute associés à la transformation péritectique. Au refroidissement, en gardant à l'esprit que l'alliage s'est contaminé (cf. compositions mesurées post-mortem dans le Tableau IV.1) on observe une surfusion pour les alliages à 4 et 8 Nb. Pour l'alliage « contaminé » on observe une augmentation des températures de liquidus et solidus. L'intervalle de solidification dans les trois alliages est de l'ordre de 40 K.

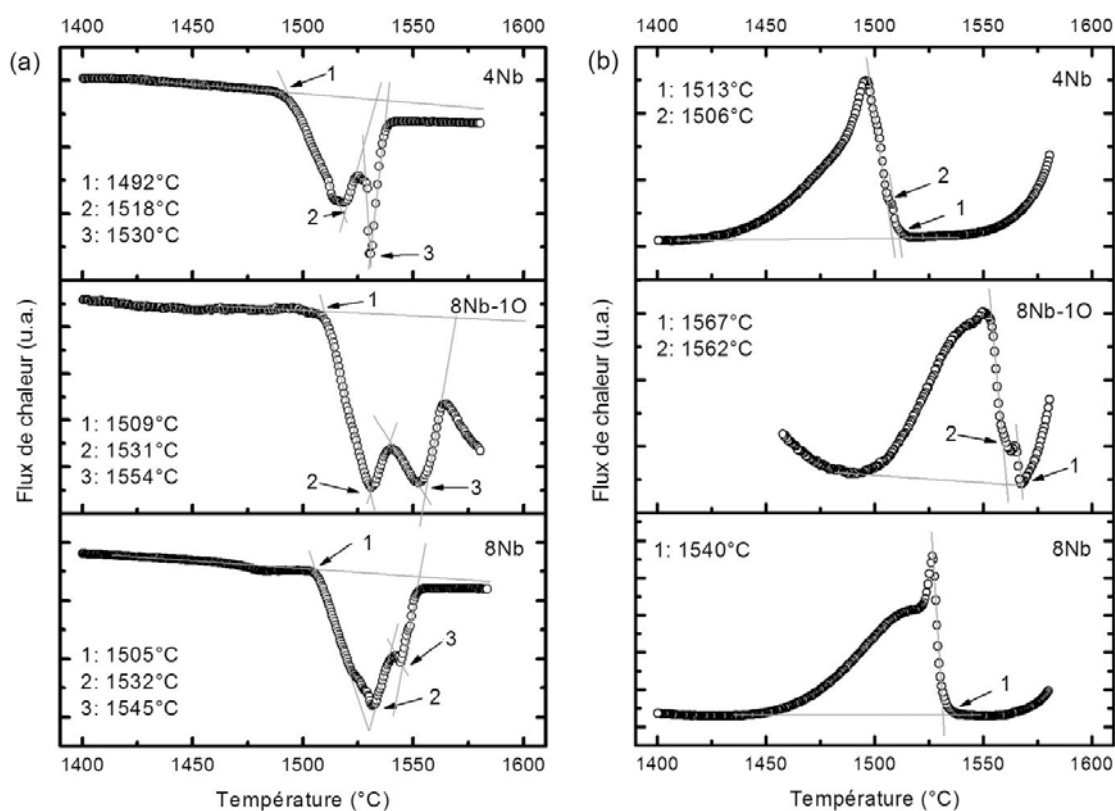


FIGURE IV.4 – Courbes d'analyse thermique obtenues (a) au chauffage et (b) au refroidissement pour les trois alliages Ti-46Al-8Nb, Ti-45,5Al-8Nb-1O et Ti-48Al-4Nb à la vitesse de 10K/min.

Le Tableau IV.1 regroupe les températures moyennes obtenues pour les différents alliages, et présente également les compositions mesurées par microsonde de Castaing après les essais d'analyse thermique différentielle. L'effet du niobium sur l'augmentation de la résistance à l'oxydation est clair, néanmoins les teneurs en oxygène mesurées après les essais restent élevées. Les analyses thermiques différentielles réalisées en creuset Y_2O_3 dans

le cadre du projet IMPRESS ont déterminé la température de liquidus de l'alliage Ti-46Al-8Nb à 1571°C [7], la valeur déterminée ici pour la même composition nominale est 1545°C , ce qui est en relativement bon accord si l'on considère l'incertitude sur la mesure par thermocouple qui est d'environ 10°C dans cette gamme de température, et que les analyses chimiques ont révélé une teneur en niobium légèrement inférieure.

Alliage	Ti-48Al-4Nb	Ti-46Al-8Nb	Ti-45,5Al-8Nb-1O
$T_{Liquidus}$ (ch.)	1530°C	1545°C	1554°C
$T_{Liquidus}$ (ref.)	1513°C	1540°C	1567°C
$T_{Solidus}$ (ch.)	1492°C	1505°C	1509°C
Composition	Ti-46,89Al-4,12Nb-	Ti-45,98Al-7,67Nb-	Ti-44,56Al-8,24Nb-
post-ATD (at.%)	1,52O	0,48O	1,26O

TABLEAU IV.1 – Synthèse des résultats d'ATD obtenus pour les alliages Ti-48Al-4Nb, Ti-45,5Al-8Nb-1O et Ti-46Al-8Nb, et résultats des analyses chimiques post-ATD réalisées par microsonde de Castaing.

IV.2.3 Hétérogénéités chimiques issues de la solidification

Nous avons effectué des mesures chimiques par EDS sur les trois alliages pour les éléments Ti, Al et Nb à l'échelle de la microségrégation c'est-à-dire au niveau d'un grain équiaxe dendritique. Nous avons effectué des analyses dans les zones intra- et inter-dendritiques. La démarche utilisée a consisté à réaliser une dizaine de mesures au cœur des dendrites (zones pauvres en Al et riches en Nb) et dans les zones interdendritiques (zones riches en Al et pauvres en Nb), sur plusieurs grains équiaxes. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau IV.2, où I_S^i représente l'indice de ségrégation défini pour chaque élément i par (d'après [8]) :

$$I_S^i = 100. \frac{C_i^{max} - C_i^{min}}{\bar{C}_i}$$

L'alliage présentant le plus de dispersion est l'alliage ne contenant que 4% de Nb, alors que l'alliage Ti-46Al-8Nb est celui dont les valeurs de I_S^i sont les plus faibles. L'élément niobium est celui qui présente les disparités les plus importantes, avec un indice $I_S^{Nb} > 50\%$ pour les alliages Ti-48Al-4Nb et Ti-45,5Al-8Nb-1O. Notons que les espaces interdendritiques sont composés de phase γ , il est donc possible d'apprécier l'évolution de sa composition en fonction des éléments d'addition.

Nous avons également effectué des mesures qualitatives dans les zones intradendritiques afin de rendre compte de l'influence de la présence de phase β /B2 et de l'influence de sa « non-disparition » sur les hétérogénéités susceptibles de se former. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.5. Nous observons un appauvrissement en aluminium et un enrichissement en niobium lorsque le faisceau rencontre la phase β /B2, approximativement tous les $10 \mu\text{m}$. De plus, aucune variation globale de composition n'a été observée à l'échelle de l'analyse. On peut donc supposer que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ implique de faibles distances de diffusion.

Composition	Zone analysée	Ti	Al	Nb
Ti-48Al-4Nb	Intradendritique	49,53 ± 0,32	46,13 ± 0,29	4,34 ± 0,83
	Interdendritique	43,45 ± 0,32	54,39 ± 0,24	2,16 ± 0,60
	Moyenne	48,97 ± 0,33	47,00 ± 0,29	4,04 ± 0,88
	I_S^z	12,41% ± 0,15%	17,57% ± 0,14%	53,96% ± 0,32%
Ti-46Al-8Nb	Intradendritique	46,35 ± 0,35	44,99 ± 0,30	8,65 ± 0,61
	Interdendritique	44,94 ± 0,33	49,43 ± 0,27	5,64 ± 0,73
	Moyenne	46,12 ± 0,33	45,62 ± 0,29	8,26 ± 0,60
	I_S^z	3% ± 0,10%	9,73% ± 0,13%	31,71% ± 0,25%
Ti-45,5Al-8Nb-1O	Intradendritique	47,17 ± 0,33	43,58 ± 0,29	9,25 ± 0,56
	Interdendritique	45,63 ± 0,33	49,40 ± 0,27	4,97 ± 0,77
	Moyenne	47,05 ± 0,34	44,68 ± 0,31	8,27 ± 0,62
	I_S^z	3,27% ± 0,12%	13,02% ± 0,14%	51,75% ± 0,34%

TABLEAU IV.2 – Compositions chimiques mesurées par EDS dans les alliages Ti-48Al-4Nb, Ti-46Al-8Nb et Ti-45,5Al-8Nb-1O.

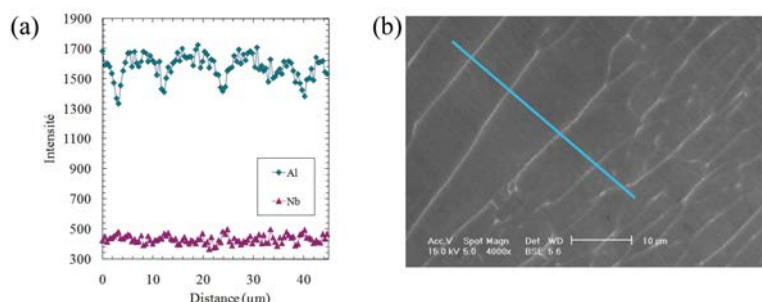


FIGURE IV.5 – (a) Profil qualitatif réalisé par EDS sur l'échantillon Ti-46Al-8Nb et (b) Image BSE correspondante, le trait indique le parcours analysé.

IV.2.4 Synthèse partielle sur les structures brutes de coulées

La première partie de ce chapitre a mis en évidence plusieurs points dont certains différencient ces alliages ternaires des alliages étudiés dans le chapitre précédent. Tout d'abord, les alliages, bien que composés majoritairement des phases α_2 et γ à température ambiante, contiennent une faible fraction de phase β résiduelle, et sont donc triphasés. Les analyses thermiques différentielles ont confirmé que les additions de niobium conduisent à un accroissement important de la température de liquidus par rapport aux alliages binaires, et que l'oxygène, pour des rapports Ti/Al équivalents, tend à abaisser légèrement cette température. De plus nous avons mis en évidence que les additions de niobium induisent une ségrégation intradendritique en plus de la ségrégation interdendritique, issue de l'enrichissement en niobium et de l'appauvrissement en aluminium retrouvé dans la phase β résiduelle. En ce qui concerne l'amplitude des hétérogénéités chimiques, nous avons mis en évidence un indice de ségrégation plus important dans le cas de l'alliage plus pauvre en niobium. Parmi les alliages contenant 8 at.% de niobium, celui que nous avons contaminé en oxygène présente également de plus fortes dispersions. Nous allons essayer de comprendre ce qui conduit à ces dispersions à l'aide des expériences de trempe en cours de solidification dirigée.

IV.3 Développement des microstructures et des microségrégations en solidification dirigée

Le paragraphe précédent a mis en évidence les hétérogénéités microstructurales et chimiques des alliages de base TiAl-Nb élaborés par creuset froid. Afin de mieux comprendre la formation de ces microstructures et la mise en place des microségrégations, nous avons effectué des expériences de trempe en cours de solidification dirigée sur l'alliage Ti-46Al-8Nb. Deux types de creusets ont été utilisés pour réaliser ces expériences : (i) creusets d'alumine, qui conduisent à une contamination importante en oxygène, et (ii) creusets d'yttrine qui limitent cette contamination¹.

IV.3.1 Elaboration en creuset Al_2O_3

IV.3.1.1 Conditions d'élaboration

Nous avons élaboré deux échantillons par TSD en creuset alumine. Les paramètres opératoires utilisés sont précisés dans le Tableau IV.3. Les thermogrammes enregistrés pendant les essais ont permis d'accéder à l'histoire thermique des échantillons. La Figure IV.6 montre les résultats obtenus, et montre qu'une loi parabolique décrit bien l'évolution de la température dans la zone pâteuse. La vitesse de refroidissement qui en résulte peut être exprimée comme le produit $G_L^T.v_t$, elle est ici comprise entre 0,1 et 0,12 $K.s^{-1}$. Au vu des différences négligeables entre les conditions d'élaboration des deux échantillons, nous les considérerons comme similaires.

Paramètre	Echantillon 1	Echantillon 2
G_L^T ($K.mm^{-1}$)	6	5
v_t ($mm.s^{-1}$)	0,02	0,02
L_t (mm)	48	79
T_{max} ($^{\circ}C$)	1578	1566
\dot{T}_{trempe} ($K.s^{-1}$)	50	50

TABLEAU IV.3 – Conditions opératoires des essais réalisés en creuset Al_2O_3 .

IV.3.1.2 Caractérisation structurale

La Figure IV.7 présente la macrostructure et les différentes microstructures obtenues sur le deuxième échantillon. Au cours de la trempe, l'échantillon s'est rompu en 2 endroits : au niveau du front de solidification et au milieu de la partie solidifiée unidirectionnellement. La partie supérieure de la partie haute est composée de liquide trempé, ainsi que de la partie du front déstabilisé lors de la trempe. Les microstructures résultantes sont présentées sur les Figures IV.7(a) et (b).

La partie inférieure de la partie haute du barreau est composée de la zone pâteuse (Figure IV.7(c)), et de solide en cours d'homogénéisation (Figure IV.7(d)). Les enregistrements thermiques réalisés pendant les expériences nous ont permis de placer le front de solidification (température des pointes des bras primaires) à la température de $1475^{\circ}C$, et

1. Ces derniers essais ont été réalisés par l'équipe du Dr. Lapin, IMMSAS, Slovaquie.

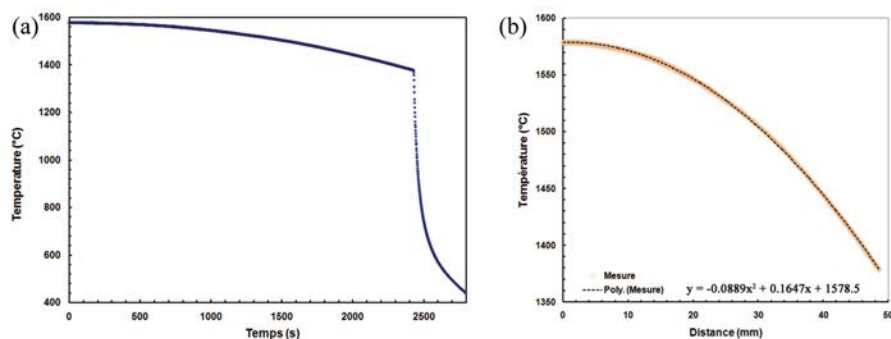


FIGURE IV.6 – Enregistrement thermique réalisé lors d’une expérience de TSD : (a) évolution de la température en fonction du temps, la chute brutale de température correspond à la trempe, et (b) zoom sur l’évolution de la température en fonction de la distance et ajustement polynomial d’une loi en T^2 sur la courbe expérimentale.

de localiser la fin de solidification à 1420°C . Ainsi dans ces conditions d’élaboration, l’intervalle de solidification est $\Delta T' = 55^{\circ}\text{C}$. Les dendrites présentent un angle de 35° entre les bras primaires et secondaires, ce qui correspond à la phase α et qui avait déjà été observé par M. Charpentier dans le cas de l’alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb [8]. Notons également l’angle d’environ 15° formé entre les bras primaires des dendrites et la direction de croissance imposée par l’expérience, qui a été observé sur les deux échantillons.

La partie basse du barreau est composée de deux parties : la partie supérieure, fondue et solidifiée unidirectionnellement, et la partie inférieure ayant uniquement subi un traitement thermique. La séparation entre ces deux domaines est indiquée sur la Figure IV.7. Contrairement à la description faite dans le paragraphe précédent, nous n’observons plus de dendrites dans la partie solidifiée mais uniquement des gros grains lamellaires. Ces lamelles forment dans cette partie un angle de 45° avec la direction de croissance, ce qui pourrait laisser penser que la solidification a eu lieu par la phase β dans cette zone, si l’on se réfère encore une fois à Kim [9]. La présence de plusieurs grains dans cette zone peut également étayer cette hypothèse, puisque la partie solidifiée par la phase α ne présente pas différents grains. Il est donc possible que ces grains se soient formés lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Le fait que l’échantillon se soit rompu entre ces deux parties est peut être dû au changement de phase de solidification.

Enfin la partie inférieure de la partie basse du barreau est composée de grains lamellaires aux tailles variables (Figure IV.7(e)), dont la grosseur dépend probablement du temps de maintien dans le domaine monophasé α . La Figure IV.7(f) montre la microstructure « α -case » à la surface de contact creuset/échantillon, caractéristique de l’interaction à l’état solide entre les oxydes et les alliages de titane.

L’angle de 15° observé entre les dendrites de phase α dans la partie haute du barreau et la direction de croissance peut également être expliqué par ce changement de phase primaire de solidification. La phase β , cubique centrée, croît préférentiellement suivant les directions du type $\langle 100 \rangle$ [10]. Rappelons les relations d’orientations de Burgers entre les deux phases [11] :

$$\begin{aligned} & (0001)_{\alpha} // \{110\}_{\beta} \\ & \text{et} \\ & \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\beta} \end{aligned}$$

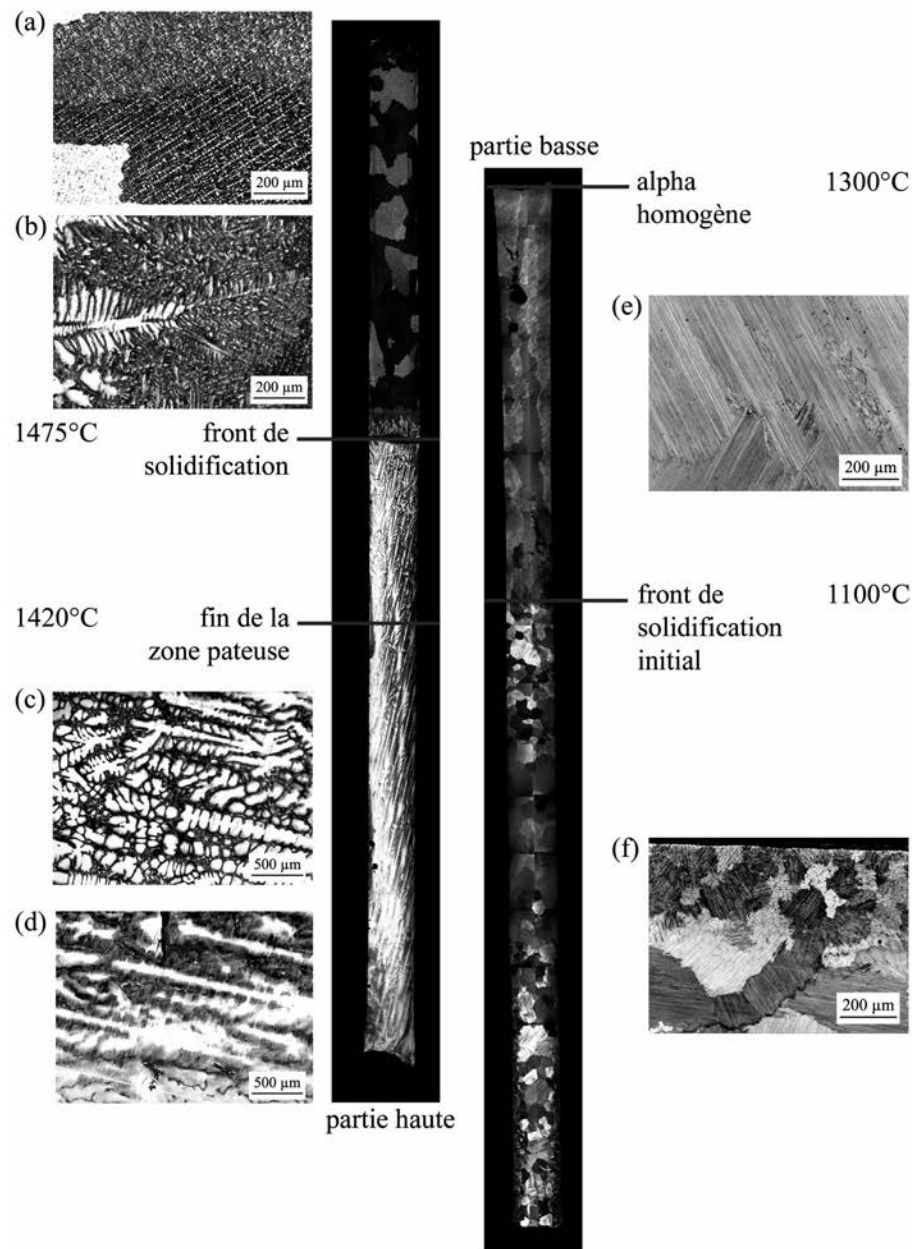


FIGURE IV.7 – Vue macrographique de l'échantillon 2 et détails microstructuraux : (a) du liquide trempé, (b) du front de solidification, (c) de la zone pateuse, (d) des dendrites solidifiées, (e) de la microstructure lamellaire observable dans la zone solidifiée de la partie basse du barreau et (f) de la microstructure de la zone traitée thermiquement, qui révèle la présence d'« α -case » à la surface de l'échantillon. Les températures indiquées sont celles de l'échantillon au moment de la trempe.

Si l'on considère que la direction de croissance de la phase cubique est $[001]$, et que alpha croît en relation d'orientation de type Burger, alors un angle de 15° peut correspondre à une direction $[42\bar{6}3]$ de la phase hexagonale, qui forme un angle de $14,8^\circ$ avec la direction $[001]$ de la phase cubique. La direction $[42\bar{6}3]$ est l'une des directions denses de la phase α et est habituellement l'une des directions de croissance des bras dendritiques secondaires [8].

IV.3.1.3 Analyses chimiques

Afin de pouvoir déterminer la formation et l'évolution des hétérogénéités chimiques dans l'alliage Ti-46Al-8Nb, nous avons dosé les éléments Ti, Al, Nb et O dans la zone pâteuse à différentes températures au moment de la trempe.

Le Tableau IV.4 présente les compositions moyennes mesurées dans la zone pâteuse. La première observation est l'enrichissement significatif en oxygène, de l'ordre de 4%, qui provient sans doute de l'interaction entre l'alliage liquide et le creuset et qui sera discutée dans le paragraphe suivant. En dehors de cette hausse importante de la teneur en O, aucune variation significative de composition à l'échelle de la zone pâteuse n'a été mesurée. Nous observons néanmoins la présence de porosités de taille importante sur les échantillons.

	Ti	Al	Nb	O
Composition nominale (at.%)	46	46	8	0,1
Composition mesurée (at.%)	45,25	42,99	7,82	3,91

TABLEAU IV.4 – Compositions nominales et mesurées dans la zone pâteuse.

Les mesures réalisées par microsonde de Castaing ont été effectuées sur les zones correspondant aux températures de 1463, 1455, 1450, 1445 et 1435°C avant la trempe, (fractions solidifiées de 72, 81, 88, 93 et 100%, respectivement). Les données ont été triées en suivant la méthode décrite dans l'Annexe D (WIRS [12]), et les profils de distributions cumulées sont présentés sur la Figure IV.8 pour les éléments Ti, Al, Nb et O à $T = 1450^\circ\text{C}$ ($f_s = 88\%$).

Conformément aux observations réalisées dans le chapitre précédent ainsi que par Charpentier et coll. précédemment [13], l'élément Al tend à enrichir le liquide tandis que les éléments Ti, Nb, et O ségrègent préférentiellement dans la phase solide. Les auteurs suscités avaient déterminé les coefficients de partage suivants dans le cas de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb : $k_{Al}^{\alpha/l} = 0,86$, $k_{Nb}^{\alpha/l} = 1,42$ et $k_O^{\alpha/l} > 1$. La Figure IV.9 montre la superposition des profils de fractions cumulées obtenus dans le cas de l'aluminium à différentes températures. On observe une très faible rétrodiffusion de cet élément aux faibles fractions cumulées, c'est-à-dire aux compositions correspondant aux cœurs des dendrites.

Nous avons donc évalué les coefficients de partage des différents éléments en utilisant deux méthodes : la première considère la faible rétrodiffusion à l'état solide dans la phase α et permet d'écrire que le premier solide formé a la composition $C_s^{f_s \rightarrow 0} = k_i^{\alpha/l} C_0^i$. Nous avons également déterminé des coefficients de partage à partir des valeurs des compositions chimiques aux interfaces, en faisant le rapport entre la composition du solide de l'interface pour une fraction solide considérée sur la composition moyenne du liquide interdendritique², soit :

$$k_i^{\alpha/l,*} = \frac{C_s^{i,*}}{C_l^{i,m}}$$

2. La quantité de liquide au moment de la trempe est évaluée par analyse d'image et la fraction correspondante sur les courbes de fractions cumulées nous permet de calculer cette valeur. Nous faisons ici l'hypothèse d'une diffusion rapide des éléments d'alliage dans le liquide)

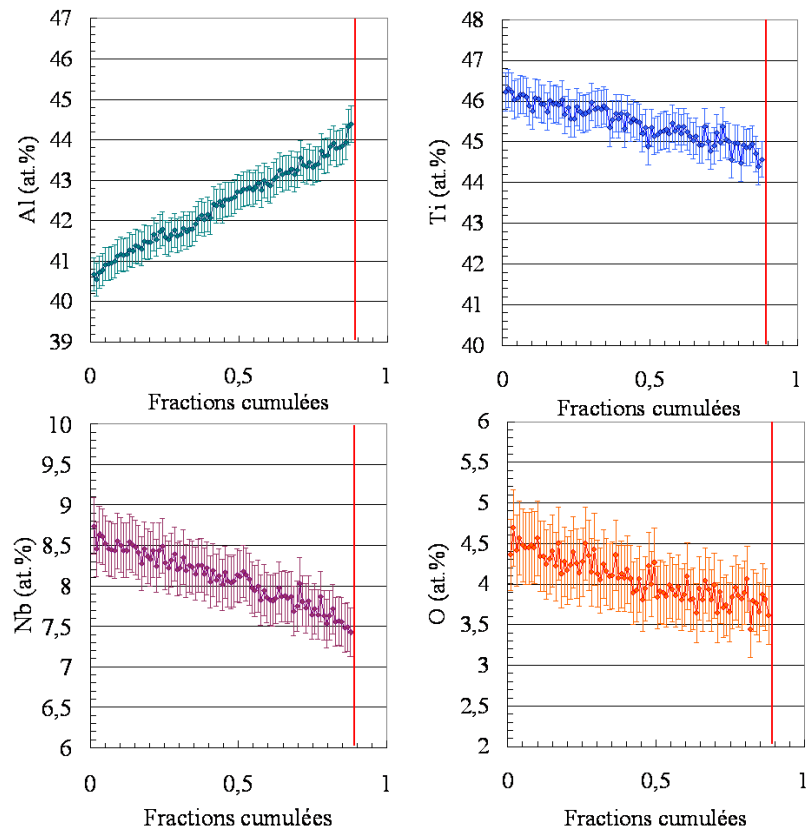


FIGURE IV.8 – Courbes expérimentales de fractions cumulées obtenues à la température avant trempe de 1450°C , correspondant à une fraction solidifiée de 88%.

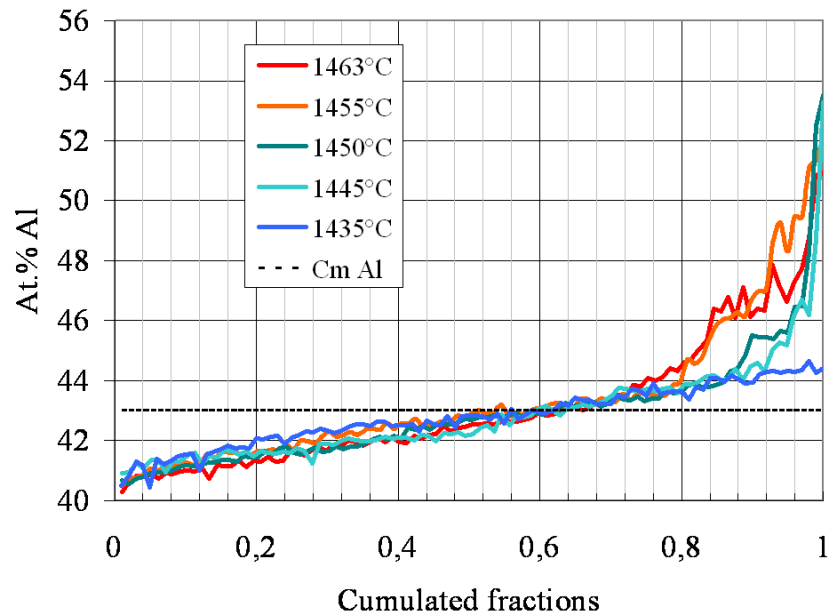


FIGURE IV.9 – Profils de fractions cumulées obtenus pour l'élément Al à différentes températures.

Il faut bien entendu garder à l'esprit l'incertitude associée à la connaissance de la position de l'interface, comme nous l'avons souligné plus tôt. Les valeurs des coefficients de partage ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau IV.5, ainsi que l'écart type sur ces valeurs pour les différentes températures. Dans le cas de l'aluminium, la valeur de 0,948 est la même pour les deux méthodes, et l'écart type (qui peut traduire ici les variations des coefficients de partage avec la température) est dans les deux cas très faible. C'est-à-dire que : (i) $k_{Al}^{\alpha/l,*}$ varie peu avec la température, et (ii) $k_{Al}^{\alpha/l,*}$ est également peu sensible aux variations de composition. En ce qui concerne les éléments Nb et O, des valeurs relativement similaires sont ici aussi obtenues avec les deux méthodes. Néanmoins, les écarts types calculés dans le cas des coefficients déterminés à partir des valeurs à l'interface sont plus élevés, surtout dans le cas de l'oxygène.

		Al	Nb	O
$k_i^{\alpha/l} = \frac{C_s^{f_s \rightarrow 0}}{C_0}$	valeur	0,948	1,081	1,124
	écart type	0,005	0,013	0,012
$k_i^{\alpha/l,*} = \frac{C_s^{i,*}}{C_l^{i,m}}$	valeur	0,948	1,063	1,134
	écart type	0,005	0,029	0,054

TABLEAU IV.5 – Coefficients de partage déterminés à partir des données expérimentales recueillies dans la zone pâteuse à partir des deux méthodes décrites dans le texte.

La Figure IV.10 reporte l'évolution des coefficients de partage évaluée à partir des deux méthodes en fonction de la température. La Figure IV.10(a) confirme la faible rétrodiffusion ; la faible évolution du coefficient de partage déterminé à partir de $C_s^{f_s \rightarrow 0}$ le montre, puisque la composition nominale de l'alliage restant la même, cette valeur évolue peu au cours de la solidification. La Figure IV.10(b) montre en revanche que $k_{Nb}^{\alpha/l,*}$ et $k_O^{\alpha/l,*}$ évoluent, et dépendent donc des changements de composition et de température de l'interface. Ainsi, on observe pour le niobium et l'oxygène une augmentation du coefficient de partage lorsque la fraction solidifiée augmente.

IV.3.1.4 Cas de l'oxygène - réaction avec l'alumine

La teneur en oxygène dans les alliages élaborés en creuset alumine évolue de 0,1% dans le matériau avant essai à environ 4% après l'essai. Nous avons également observé de nombreuses inclusions, que nous avons identifiées par microsonde de Castaing comme étant des particules d'alumine. Ces particules peuvent avoir différentes tailles et surtout différentes morphologies (Figure IV.11). Ainsi, nous avons trouvé des particules sous forme d'aiguilles, dont certaines peuvent atteindre plusieurs centaines de μm , et d'autres plus petites dont la forme fait d'avantage penser à des dendrites, et qui auraient donc précipité à partir du liquide. Des observations similaires ont également été faites par d'autres auteurs [8,14]. Ces derniers attribuent leur présence à la réaction entre le creuset et l'alliage liquide au niveau des joints de grains du creuset qui conduit au détachement de ces particules en aiguille. La teneur de 4% en oxygène mesurée dans l'alliage montre que ces particules doivent se dissoudre partiellement une fois en suspension dans le liquide.

Les particules à morphologie dendritique ont été observées majoritairement au niveau des espaces interdendritiques, qui correspondent aux zones de fin de solidification. Néan-

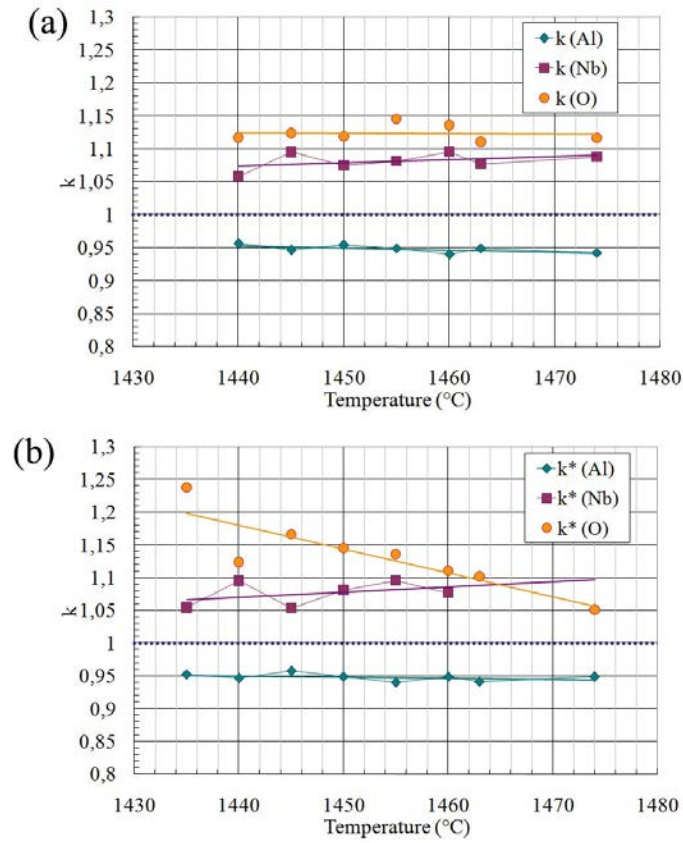


FIGURE IV.10 – Evolution des valeurs des coefficients de partage avec la température déterminées à partir de : (a) $k_i^{\alpha/l} = \frac{C_s^{f_s=0}}{C_0}$ et (b) $k_i^{\alpha/l,*} = \frac{C_s^{i,*}}{C_l^{i,m}}$.

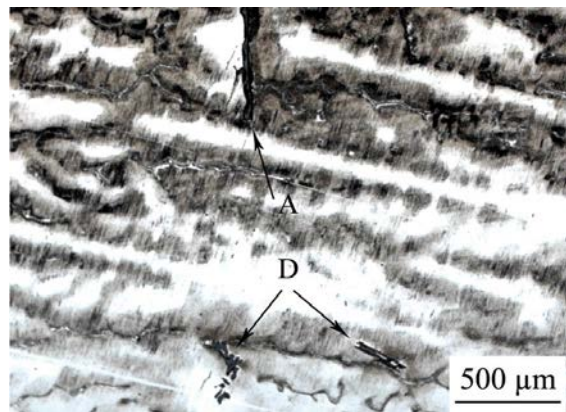


FIGURE IV.11 – Morphologie des particules d'alumine présentes dans les échantillons après élaboration. A : aiguille et D : dendrite.

moins, le fait que l'oxygène se retrouve préférentiellement dans le solide (les espaces interdendritiques sont donc appauvris en oxygène) va à l'encontre d'une origine liée à la ségrégation. Ces particules doivent donc germer à partir du liquide déjà riche en aluminium et qui s'enrichit en oxygène. Le gradient thermique existant dans le liquide peut en effet expliquer une solubilité plus grande en oxygène à plus haute température, qui va ensuite précipiter à plus basse température dans le liquide. Les densités équivalentes de

l'alumine et de l'alliage liquide (environ 4000 g.cm^{-3}) ne conduisent pas à d'importants mouvements convectifs dans le liquide, et on pourrait certainement expliquer la présence de ces particules dendritiques au niveau des espaces interdendritiques par des phénomènes de « *particle-pushing* » et « *particle trapping* ».

IV.3.2 Elaboration en creuset Y_2O_3

IV.3.2.1 Conditions d'élaboration

Plusieurs échantillons ont été élaborés à l'*Institute of Materials and Machine Mechanics (UMMS)* de Bratislava, en Slovaquie. L'alliage de base Ti-46Al-8Nb a été élaboré par Gfe (*Gesellschaft für Elektrometallurgie GmbH*) en Allemagne. Les échantillons ont ensuite été préparés par électroérosion et les expériences de trempe en cours de solidification dirigée ont été réalisées à l'UMMS dans des creusets en Y_2O_3 . Le Tableau IV.6 regroupe les conditions d'élaboration des échantillons.

Echantillon	1	2	3	4	5	6
$G_L^T \text{ (K.m}^{-1}\text{)}$	3500	3500	5000	5000	8000	8000
$v_i \text{ (}\mu\text{m.s}^{-1}\text{)}$	5,5	118	5,5	118	5,5	118
$T_{max} \text{ (}^\circ\text{C)}$	1650	1650	1680	1680	1720	1720
$\dot{T}_{trempe} \text{ (K.s}^{-1}\text{)}$	50	50	50	50	50	50

TABLEAU IV.6 – Conditions opératoires des échantillons élaborés en creuset Y_2O_3 .

Les gradients précisés ici ont été mesurés lors d'essais spécifiques. Les mesures réalisées sont présentées sur la Figure IV.12. Ces mesures nous ont permis d'associer les microstructures observées dans les échantillons et les analyses chimiques à une température de traitement. Nous avons ainsi cherché à évaluer l'erreur commise sur le report des profils de température dans la zone pâteuse. L'incertitude concerne la température du front de solidification. La température du front, en l'occurrence des pointes de dendrites T_p , peut différer de la température de liquidus T_L . La surfusion ($T_L - T_p$) peut avoir trois origines :

- la surfusion liée à la cinétique atomique de progression de l'interface ΔT_c , qui est le plus souvent considérée comme négligeable,
- la surfusion liée à la courbure de l'interface, ΔT_γ , qui si l'on utilise la relation de Gibbs-Thomson, peut être estimée à quelques centièmes de degrés dans notre cas,
- la surfusion liée à la ségrégation chimique en avant de la dendrite, ΔT_d , qui est fonction de l'écart de composition entre la composition nominale de l'alliage et la composition locale du liquide à la pointe des dendrites. Cette contribution peut être exprimée par la relation :

$$\Delta T_d = \sum_{i=Al,Nb} m_i^L (C_0^i - C_{L,p}^i)$$

Si l'on considère l'alliage Ti-46Al-8Nb, la valeur de ΔT_d est de l'ordre de $6,5 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la vitesse de solidification la plus élevée ($118 \mu\text{m.s}^{-1}$).

La somme de ces trois contributions reste inférieure à $7 \text{ }^\circ\text{C}$, nous pouvons considérer dans ce paragraphe que la température des pointes est égale à la température de liquidus de l'alliage. En effet, l'incertitude liée à la mesure de température étant de $10 \text{ }^\circ\text{C}$, elle est donc du même ordre de grandeur que l'erreur faite en négligeant la surfusion des pointes.

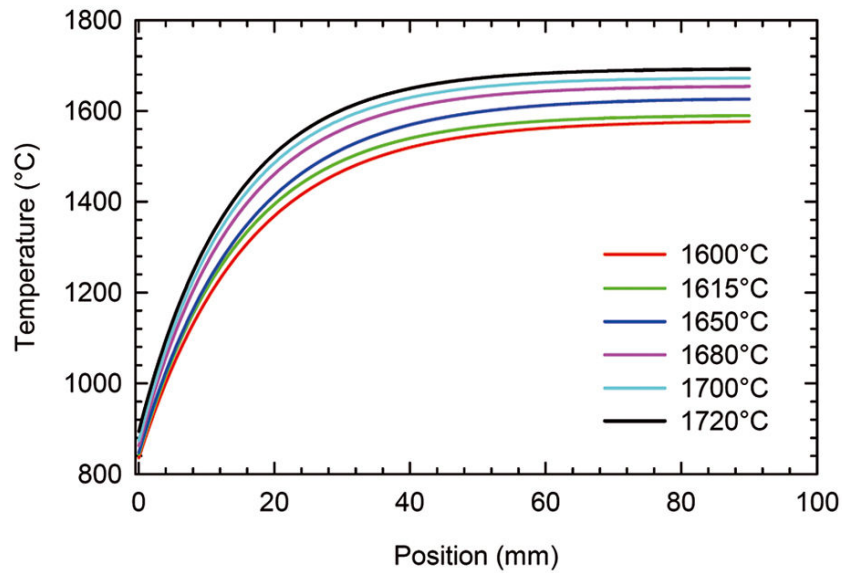


FIGURE IV.12 – Variations de températures mesurées en fonction de la position de l'échantillon pour différentes températures maximales appliquées.

Enfin, nous avons effectué des mesures par microsonde de Castaing en mode défocalisé (fenêtres d'analyse de $200 \times 300 \mu m^2$) afin d'obtenir la composition moyenne des échantillons. De plus, des analyses effectuées par spectrométrie en phase gazeuse nous ont permis de connaître la teneur en oxygène dans chacun des échantillons. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.7, on observe que la teneur en aluminium est en général légèrement inférieure à 46, et la teneur en niobium légèrement supérieure à 8, mais dans l'ensemble, les valeurs mesurées sont très proches les unes des autres.

Echantillon	Al (at.%)	Niobium (at.%)	Oxygène (wt.ppm)
1	46,26	8,44	1620
2	45,58	8,57	740
3	45,74	8,56	1850
4	45,75	8,76	870
5	45,90	8,56	2200
6	45,55	8,61	1050

TABLEAU IV.7 – Composition moyennes mesurées dans les différents échantillons après les essais de trempe en cours de solidification dirigée.

IV.3.2.2 Caractérisation structurale

La Figure IV.13 présente des macrographies optiques d'échantillons élaborés en creuset Y_2O_3 pour différentes conditions de croissance. Les différents échantillons se décomposent en plusieurs zones, dont la longueur dépend des conditions opératoires utilisées lors de l'élaboration. On observe de gauche à droite sur les macrostructures les différentes zones : liquide trempé, zone pâteuse et solide, dont l'étendue dépend des conditions opératoires utilisées.

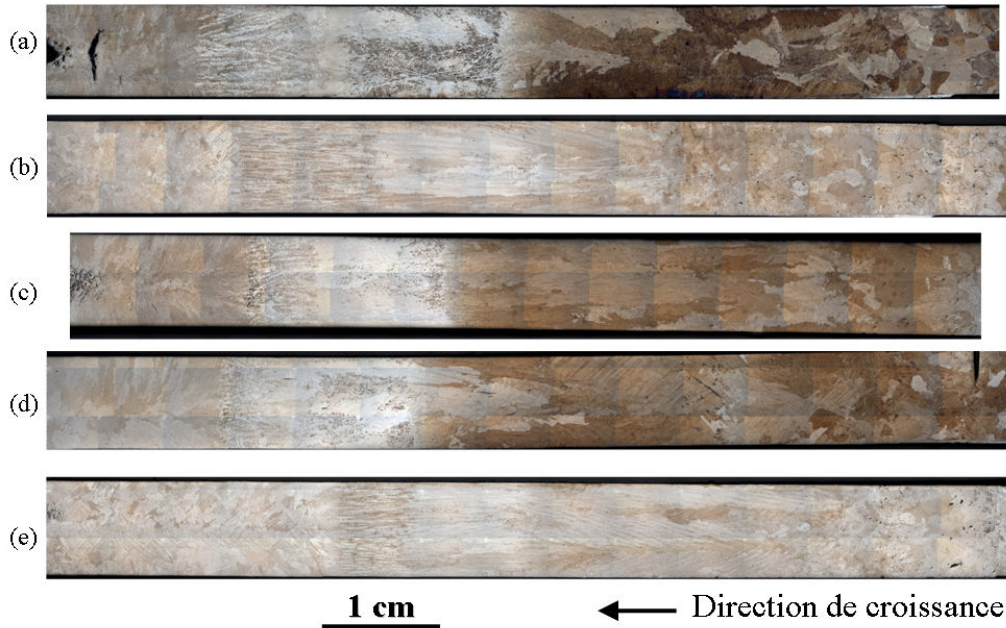


FIGURE IV.13 – Macrographies optiques des échantillons élaborés par TSD avec les paramètres : (a) $G_L^T = 4000 K.m^{-1}$, $v_t = 5,5.10^{-6} m.s^{-1}$, (b) $G_L^T = 4000 K.m^{-1}$, $v_t = 118.10^{-6} m.s^{-1}$, (c) $G_L^T = 5000 K.m^{-1}$, $v_t = 5,5.10^{-6} m.s^{-1}$, (d) $G_L^T = 8000 K.m^{-1}$, $v_t = 5,5.10^{-6} m.s^{-1}$ et (e) $G_L^T = 8000 K.m^{-1}$, $v_t = 118.10^{-6} m.s^{-1}$.

Pour chaque échantillon, nous avons déterminé l'espacement dendritique primaire et la longueur de la zone pâteuse. Nous avons également reporté dans le tableau l'intervalle de solidification réel $\Delta T'$, déterminé à partir des mesures de températures et de longueurs de zone pâteuse. Ce dernier paramètre permet d'estimer le temps local de solidification, exprimé ici par $t_f = \Delta T' / G_L^T v_t$. Ces informations sont regroupées dans le Tableau IV.8. De plus, la symétrie des bras dendritiques nous permet d'affirmer que la phase de solidification est la phase β . La morphologie des échantillons solidifiés aux faibles vitesses de tirage ($5,5 \mu m.s^{-1}$) tend à être cellulaire, même si nous pouvons encore la considérer comme dendritique.

G_L^T ($K.m^{-1}$)	v_t ($m.s^{-1}$)	λ_1 (μm)	Longueur de la zone pateuse (m)	$\Delta T'$ ($^{\circ}C$)	t_f (s)
4000	$5,5.10^{-6}$	776	$9,2.10^{-3}$	48	2181
	118.10^{-6}	343	$11,8.10^{-3}$	66	139
5000	$5,5.10^{-6}$	691	$8,5.10^{-3}$	51	2472
	118.10^{-6}	312	$6,8.10^{-3}$	68	86
8000	$5,5.10^{-6}$	540	$5,3.10^{-3}$	58	1318
	118.10^{-6}	246	6.10^{-3}	65	69

TABLEAU IV.8 – Données issues de l'analyse structurale des échantillons pour les différentes conditions de gradients et de vitesses d'extraction utilisés pour l'élaboration.

La Figure IV.14 montre l'influence de la vitesse de solidification sur les microstructures. Sur l'échantillon solidifié à faible vitesse ($v_t = 5,5 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$, Figure IV.14(a)), on observe au cœur des dendrites une microstructure en vannerie, composée de phase $\beta/B2$ (qui apparaît en gris clair sur l'image BSE) et de phase α (en gris foncé), issue de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. La périphérie des dendrites présente un liseré où la phase $\beta/B2$ est absente. La microstructure interdendritique est recouverte par la microstructure lamellaire α_2/γ (non visible au grossissement présenté). Le liquide interdendritique (en noir sur l'image) est composé de phase γ , comme cela a été montré par analyse EBSD [15]. Sur les échantillons solidifiés à $v_t = 118 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$ (Figure IV.14(b)) le liseré de phase α a disparu et on observe de la phase $\beta/B2$ jusqu'aux pointes.

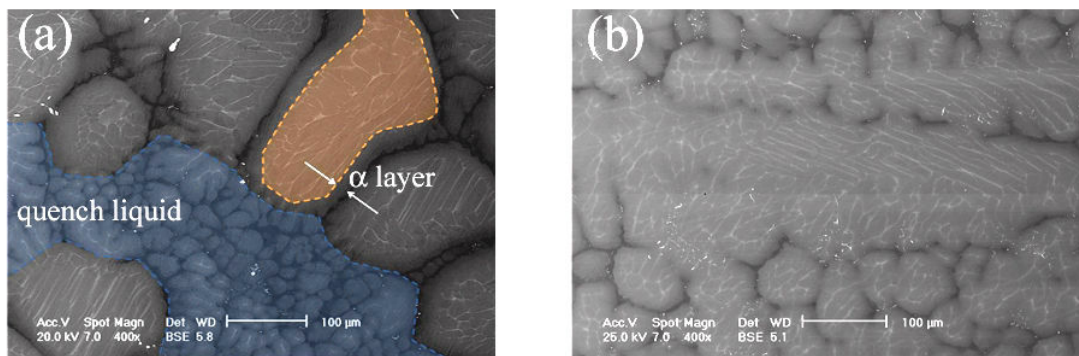


FIGURE IV.14 – Images BSE prises dans la zone pâteuse en coupe longitudinale de l'alliage Ti-46Al-8Nb élaboré avec : (a) $G_L^T = 4000 K.m^{-1}$ et $v_t = 5,5 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$ et (b) $G_L^T = 4000 K.m^{-1}$ et $v_t = 118 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$. La zone orangée montre la zone où l'on trouve de la phase $\beta/B2$, la zone bleutée montre le liquide trempé.

Du point de vue de l'évolution des microstructures avec la température, les différents échantillons présentent de grandes similitudes. La Figure IV.15 montre en vis-à-vis d'une macrographie optique le développement des microstructures en fonction de la température au moment de la trempe, ici avec l'échantillon solidifié avec $G_L^T = 4000 m.s^{-1}$ et $v_t = 118 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$. La Figure IV.15(a) présente la microstructure de la zone pâteuse décrite précédemment. A la fin de la solidification (Figure IV.15(b)), la microstructure issue de la trempe est très fine et homogène, et composée de phase $\beta/B2$ et de phase α . A $1495^\circ C$, on observe à nouveau une microstructure en vannerie, cette fois beaucoup plus grossière (Figure IV.15(c)). La taille de la microstructure peut laisser supposer que celle-ci s'est formée à l'équilibre et n'est donc pas due à la trempe, mais à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à l'équilibre. Ainsi, à $1495^\circ C$, l'alliage Ti-46Al-8Nb se situe dans le domaine $\beta + \alpha$.

L'analyse de l'ensemble des échantillons nous a permis d'évaluer la température à partir de laquelle la phase β commence à se décomposer en phase α (transformation à l'équilibre). Cette mesure a été estimée à partir des mesures de gradient ainsi que de l'examen des microstructures (transition entre la microstructure IV.15(b) et (c)). La température de début de transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ est comprise entre 1515 et $1488^\circ C$. Les températures déduites des différents échantillons sont présentées dans le tableau IV.9.

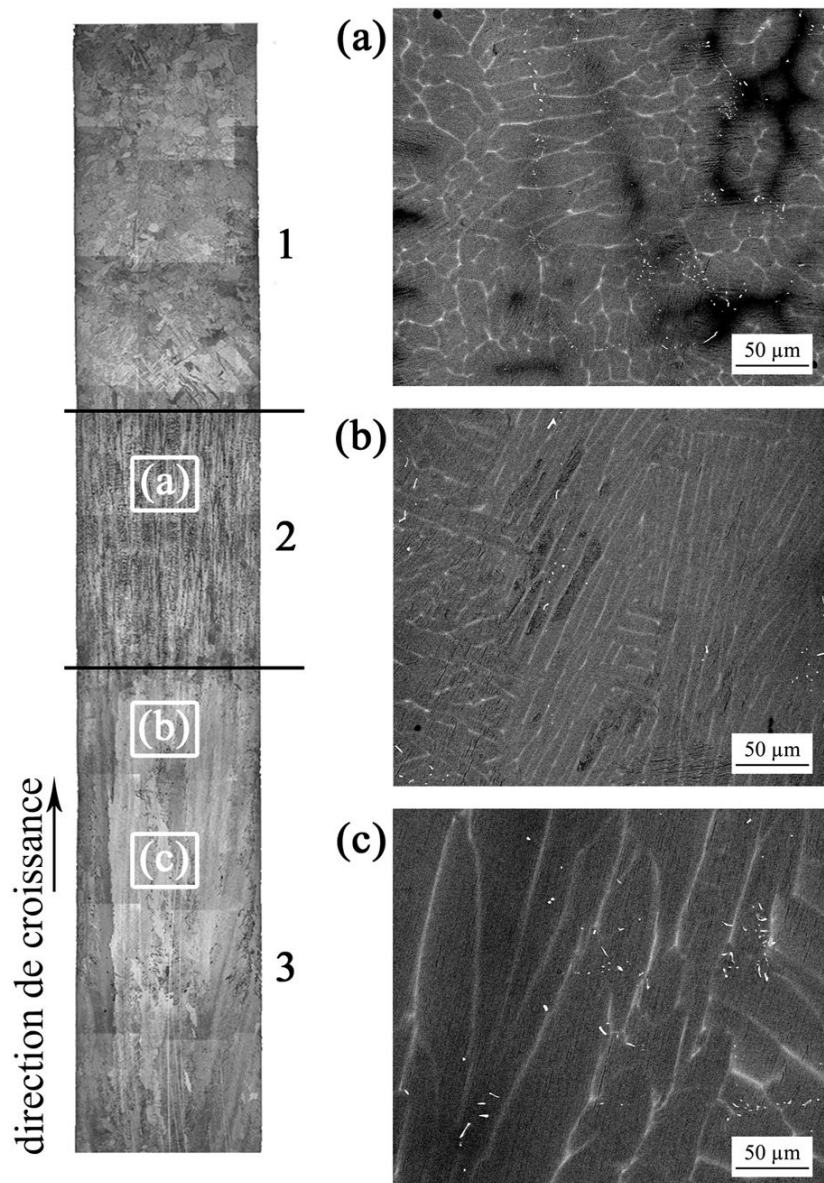


FIGURE IV.15 – Macrographie optique présentant (1) le liquide trempé, (2) la zone pâteuse et (3) la partie de l'échantillon solidifiée directionnellement, et images BSE de l'alliage Ti-46Al-8Nb solidifié en creuset Y_2O_3 avec $G_L^T = 4000 K.m^{-1}$ et $v_t = 118.10^{-6} m.s^{-1}$: (a) $1549^\circ C$, (b) $1518^\circ C$ et (c) $1495^\circ C$. Les emplacements correspondants sur la macrographie sont indiqués sur la figure.

IV.3.2.3 Analyses chimiques

A l'instar des échantillons élaborés en creuset alumine, des analyses chimiques réalisées par microsonde de Castaing ont été effectuées afin de préciser le développement des hétérogénéités chimiques lors de la solidification. Comme précédemment, des mesures ont été faites à différentes températures et pour différentes conditions d'élaboration. Les méthodes d'échantillonnage et de tri utilisées pour réaliser les analyses sont décrites dans l'annexe D.

G_L^T ($K.m^{-1}$)	v_t ($m.s^{-1}$)	$T_{\beta \rightarrow \alpha}^{début}$ ($^{\circ}C$)
4000	$5,5.10^{-6}$	1515
	118.10^{-6}	1491
5000	$5,5.10^{-6}$	1488
	118.10^{-6}	1503
8000	$5,5.10^{-6}$	1496
	118.10^{-6}	1496

TABLEAU IV.9 – Température à partir de laquelle la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ commence pour les différentes conditions de croissance étudiées au cours de ce travail.

La Figure IV.16 montre le résultat des analyses effectuées sur l'échantillon solidifié dans un gradient de $4000K.m^{-1}$ à la vitesse de $118.10^{-6}m.s^{-1}$, pour l'élément niobium à différentes températures, qui correspondent aux images BSE présentées dans le paragraphe précédent (Figure IV.15). A $1549^{\circ}C$, dans la zone pâteuse, deux types de ségrégation sont observés : (i) les faibles teneurs en niobium correspondent aux espaces interdendritiques, c'est-à-dire au liquide trempé, cette ségrégation est issue de la solidification, et (ii) les variations de compositions intradendritiques correspondent aux phases $\beta/B2$ (hautes teneurs en Nb) et α (teneurs plus faibles), cette ségrégation provient donc de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ qui a eu lieu au moment de la trempe. Une fois la solidification terminée, vers $1500^{\circ}C$, les ségrégations inter- et intra- dendritiques sont beaucoup moins marquées, et l'amplitude de ségrégation a également diminué. A $1480^{\circ}C$, la ségrégation issue de la solidification a quasiment disparu, et il est possible de distinguer les compositions des phases α et $\beta/B2$, respectivement plus pauvre et plus riche en Nb, sur ce profil.

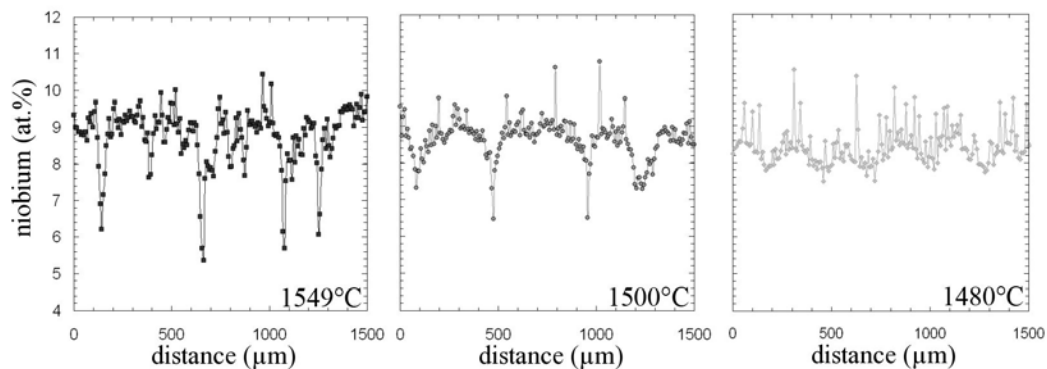


FIGURE IV.16 – Profils réalisés par WDS pour l'élément niobium sur l'échantillon solidifié avec $G_L^T = 4000K.m^{-1}$ et $v_t = 118.10^{-6}m.s^{-1}$: (a) $1549^{\circ}C$, (b) $1500^{\circ}C$ et (c) $1480^{\circ}C$.

La Figure IV.17 montre l'évolution des amplitudes de ségrégation ($C_i^{max} - C_i^{min}$) en fonction de la température pour différentes conditions d'élaboration pour les éléments Al et Nb. Les résultats montrent une diminution importante de cette amplitude dès que la solidification est achevée. Dans la gamme de gradients thermiques utilisés dans cette étude ($4000-8000 K.m^{-1}$), nous ne notons pas d'effet significatif du gradient sur les amplitudes de ségrégation. *A contrario*, une amplitude de ségrégation plus importante est observée aux faibles vitesses.

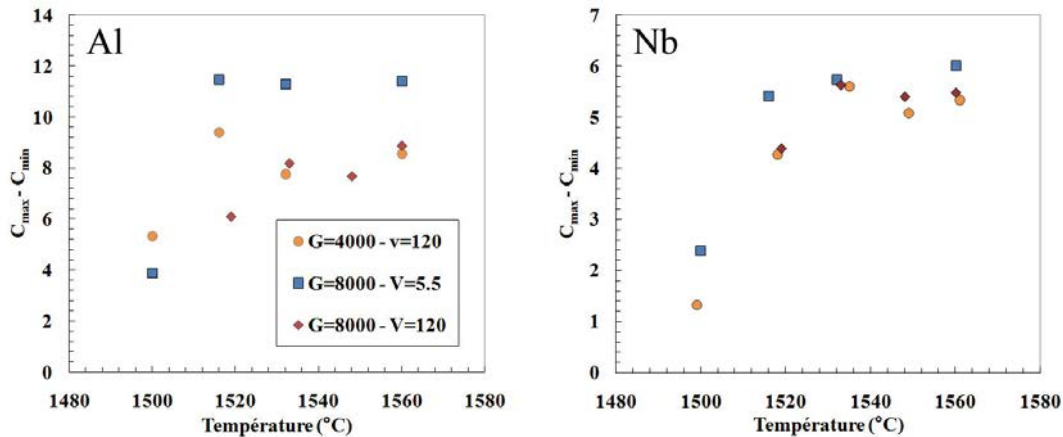


FIGURE IV.17 – Evolution des amplitudes de microségrégation $C_i^{max} - C_i^{min}$ en fonction de la température pour différentes conditions d'élaboration pour Al et Nb.

Comme cela a pu être observé sur la Figure IV.16, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ change la distribution des éléments telle qu'elle s'est établie pendant la solidification. Il est donc important de se demander s'il est légitime d'effectuer un tri des données, et de représenter de tels profils sous la forme de fractions cumulées comme nous l'avons fait précédemment, notamment afin de déterminer les coefficients de partage. Nous avons montré sur les alliages bruts de coulée que cette transformation entraîne une redistribution locale (à l'échelle de la dizaine de microns) ; de plus l'espacement entre les zones de β résiduel est similaire dans tous les échantillons, car dû à la trempe, la redistribution de soluté est donc indépendante des conditions de solidification. Dans ces conditions, nous pouvons considérer qu'un tri des données, bien que qualitatif, peut néanmoins donner des informations sur l'évolution des ségrégations au cours de la solidification.

La Figure IV.18 montre le résultat du tri pour l'aluminium et le niobium dans l'échantillon élaboré à la vitesse de $118 \mu m.s^{-1}$ dans un gradient de $4000 K.m^{-1}$ à différentes températures au moment de la trempe. Les variations de composition sont ici exprimées par le rapport C_s/C_0 . L'homogénéisation du solide au cours de la solidification est ici évidente, les teneurs réduites en aluminium et niobium (Figure IV.18(a) et (b)) tendent toutes deux vers 1 ($C_s = C_0$) lorsque la température diminue, preuve de l'existence d'une rétrodiffusion.

Cette observation est confirmée si l'on trace l'évolution de la moyenne des 5 premiers % solidifiés en fonction de la température (Figure IV.19). On observe que, quelles que soient les conditions d'élaboration, la composition en aluminium (resp. en niobium) au coeur des dendrites augmente (resp. diminue). On observe également une pente plus importante pour les échantillons solidifiés aux faibles vitesses auxquelles correspond un temps local de solidification plus long.

IV.3.2.4 Cas de l'oxygène - réaction avec l'yttrine

Malgré une contamination bien plus faible en oxygène lors de ces élaborations en creuset yttrine, des particules d'oxydes d'yttrium ont été retrouvées dans les échantillons sous deux morphologies différentes. Le premier type de particules a été retrouvé dans l'échantillon dont la température du liquide a été la plus élevée ($1720 \text{ }^\circ C$), correspondant au gradient

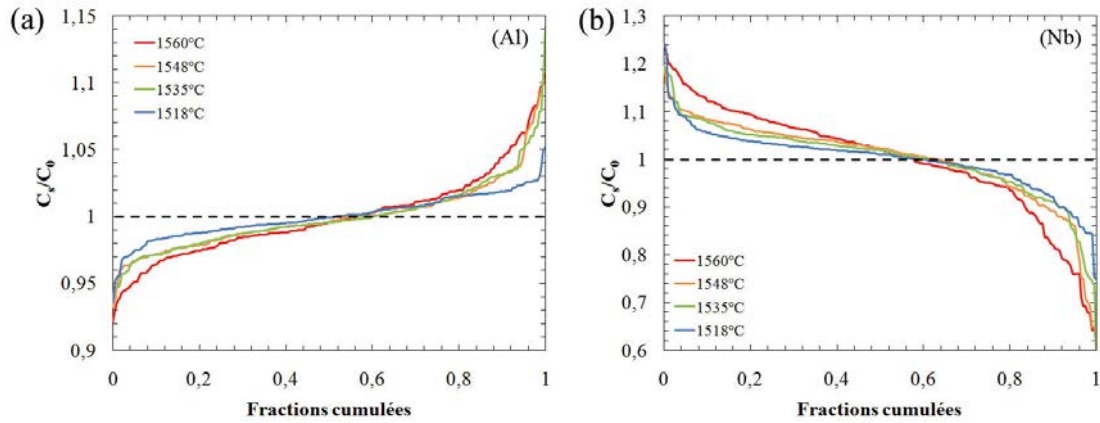


FIGURE IV.18 – Comparaison des profils de distribution cumulés obtenus à différentes températures pour l'échantillon solidifié avec les paramètres $G_L^T = 4000 K.m^{-1}$ et $v_t = 118.10^{-6} m.s^{-1}$ pour (a) Al et (b) Nb.

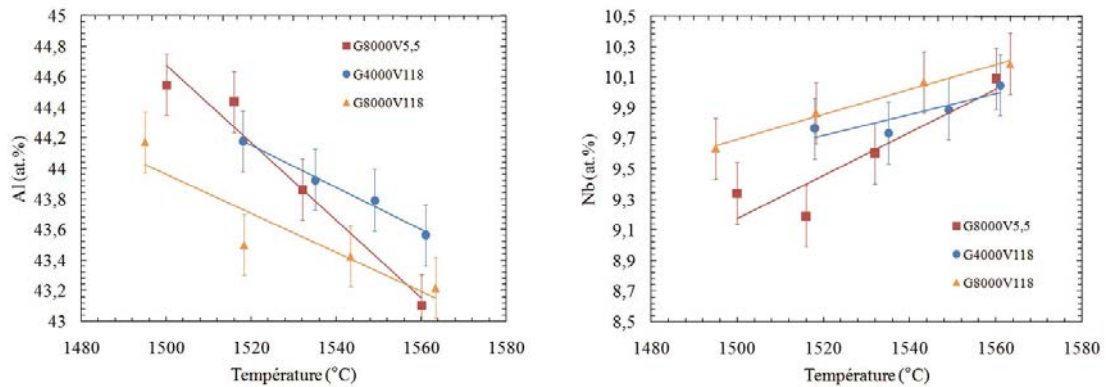


FIGURE IV.19 – Evolution de la teneur moyenne en aluminium au cœur des dendrites en fonction de la température. Les conditions d'élaboration sont précisées sur la figure.

de $8000 K.m^{-1}$ et ayant une vitesse de solidification de $5,5 \mu m.s^{-1}$. Ces particules se présentent sous la forme de dendrites facettées (Figure IV.20(a)). On peut supposer qu'au niveau du point chaud, l'alliage liquide dissout le creuset. Le liquide alors enrichi en oxygène et surtout en yttrium devient plus dense, se déplace suivant \vec{g} et donc vers les zones plus froides. L'yttrine redevient alors la phase la plus stable et germe/croît et sédimente dans le liquide jusqu'à entrer en contact avec le front de solidification.

D'autres particules d'yttrine de très petite taille ($< 1 - 4 \mu m$) ont été retrouvées dans les espaces interdendritiques (Figure IV.20(b)). Ces particules peuvent avoir deux origines : elles peuvent comme précédemment germer à partir du liquide interdendritique ($k_{Y/\beta}^{s/l} = 0, 2$, *i.e.* [16] l'yttrium est rejeté dans le liquide au cours de la solidification) ou bien à partir de la phase γ . En effet, on peut penser que lorsque la teneur en oxygène le permet l'yttrine va pouvoir germer dans les espaces interdendritiques. De même, la phase γ ne pouvant pas contenir plus de quelques centaines de ppm d'oxygène, on peut supposer que si la teneur en O est supérieure à sa limite de solubilité dans γ , l'yttrine aura tendance à se former.

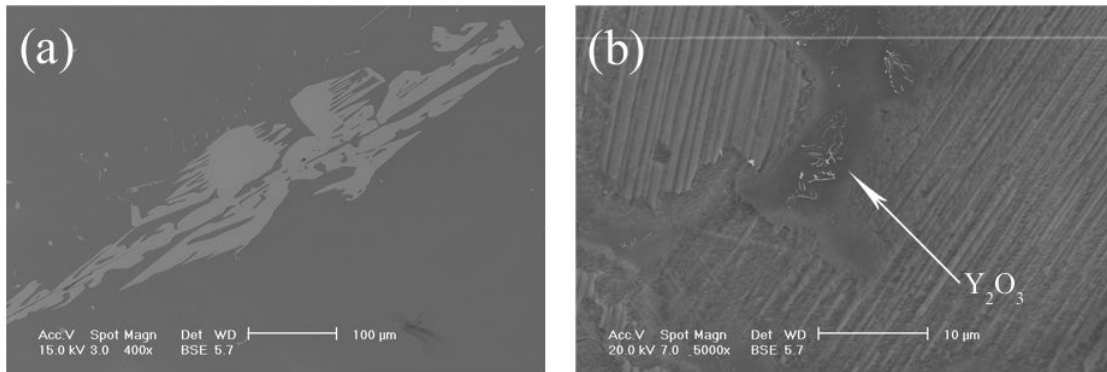


FIGURE IV.20 – Images BSE des deux types de particules d'yttrine retrouvées dans les alliages élaborés : (a) dendritiques et (b) globulaires.

IV.4 Discussion

IV.4.1 Phases primaires et températures de transformation

Concernant l'oxygène, les résultats obtenus au cours de ce chapitre confirment ceux qui ont été développés dans le chapitre précédent. C'est à dire qu'un enrichissement significatif en oxygène conduit à un changement de phase primaire de solidification de β en α , et a également un effet stabilisant sur la phase α à l'état solide. Le lien entre teneur en oxygène et températures caractéristiques de transformation est plus difficile à faire. L'effet du niobium est clair : il conduit à une augmentation significative de la température de solidus et liquidus des alliages étudiés. Pour l'oxygène une augmentation de ces températures avec la teneur en O dans l'alliage Ti-45,5Al-8Nb-1O est observée mais trop faible pour être significative. Au niveau atomique, le niobium se substitue aux atomes de titane dans la maille CC [17], et comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, l'oxygène se loge principalement dans les sites interstitiels entourés du maximum d'atomes de titane. Une partie de ces atomes étant substitués par le niobium, et la composition du premier solide formé étant, bien que riche en titane, également riche en niobium, l'oxygène peut être préférentiellement rejeté dans le liquide. Cette analyse au niveau de la structure cristallographique expliquerait également en partie pourquoi le niobium augmente considérablement la résistance à l'oxydation des alliages basés sur le composé TiAl.

IV.4.2 Mises en place des microségrégations

IV.4.2.1 Alliage se solidifiant par la phase α

Les alliages enrichis en oxygène ayant la phase α pour phase primaire de solidification ont permis d'observer une très faible rétrodiffusion, et ce malgré une faible vitesse de refroidissement ($G.V \approx 0,1 K.s^{-1}$). La diffusion quasi nulle dans le solide au cours de la solidification nous permet de considérer le modèle de Scheil, en utilisant les coefficients de partage déterminés dans le paragraphe IV.3.1.3, à partir de la relation $k_{i/\alpha}^{s/l} = \frac{C_s^{fs \rightarrow 0}}{C_0}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.21, pour une fraction solidifiée égale à 88%.

On observe une bonne concordance entre le modèle et les profils expérimentaux. Nous avons proposé dans le chapitre précédent que l'absence de rétrodiffusion dans le cas de

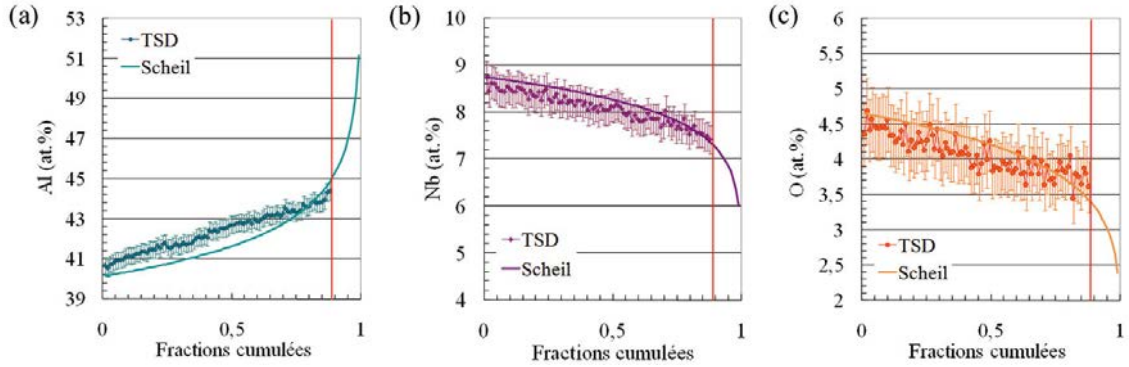


FIGURE IV.21 – Profils de microségrégation expérimentaux obtenus pour $f_s = 88\%$ ($1450^\circ C$) sur l’alliage Ti-46Al-8Nb préparé en creuset alumine et comparaison avec le modèle de Scheil [18] : (a) Al, (b) Nb et (c) O.

l’oxygène dans un alliage brut de coulée contenant 1,5 at.% O ayant également α pour phase primaire de solidification pouvait s’expliquer par les contraintes qu’induit l’interstitiel au niveau de la maille HC, et ainsi freiner la diffusion à l’état solide [19]. Dans les expériences de TSD, l’alliage étudié contient 4 at.% d’oxygène, il est donc légitime de supposer que les contraintes sont plus importantes, au point d’affecter également le mouvement des atomes d’aluminium et de niobium. De plus, la température à laquelle se déroule la solidification est de près de $50^\circ C$ inférieure à celle de l’alliage Ti-47,3Al-1,5O, diminuant l’activation thermique. Enfin, la présence du niobium en élément de substitution aux atomes de titane peut également, par sa plus grande taille, influencer sur la diffusion dans le solide. Néanmoins, le comportement des trois éléments est relativement bien décrit par le modèle de Scheil, ce qui permet d’apprécier la validité de ses hypothèses pour des alliages se solidifiant par la phase α : une diffusion limitée dans le solide et une diffusion rapide dans le liquide.

IV.4.2.2 Alliage se solidifiant par la phase β

Les alliages élaborés en creuset Y_2O_3 se sont solidifiés entièrement par la phase β et les analyses chimiques ont révélé une rétrodiffusion notable. C’est pourquoi nous avons voulu comparer nos résultats avec un modèle de redistribution de soluté prenant en compte la rétrodiffusion, par exemple le modèle de Clyne-Kurz [20] (cf. annexe C). Ce modèle décrit la composition du solide ou du liquide à l’interface solide / liquide, nous l’avons utilisé ici sous sa forme :

$$C_s^{i,*} = k_i^{\beta/l} \cdot C_0^i [1 - f_s (1 - 2\alpha_i k_i^{\beta/l})]^{\frac{k_i^{\beta/l} - 1}{1 - 2\alpha_i k_i^{\beta/l}}}$$

où $\alpha_i' = \alpha_i [1 - e^{-\frac{1}{\alpha_i}}] - \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2\alpha_i}}$ et $\alpha_i = \frac{D_s^i t_f}{\lambda_2^2}$.

De plus, pour effectuer les calculs :

- les coefficients de partage ont été pris comme constants et calculés à partir de la base de données TiAlDATA [4], nous avons utilisé $k_{Al/\beta(Ti)}^{s/l} = 0,93$ et $k_{Nb/\beta(Ti)}^{s/l} = 1,27$,
- les espacements dendritiques secondaires ont également été considérés comme constants, *i.e.* nous avons négligé la coalescence,

De plus, il est important de garder à l’esprit les incertitudes liées à la mesure (compositions, valeurs de f_s , $\lambda_{1,2}$, etc.) qui ont certainement une influence sur le résultat du

calcul. Les seules inconnues nécessaires à l'application de ce modèle sont les coefficients de diffusion des éléments d'additions. Mishin et coll. ont montré que le coefficient de diffusion de l'aluminium dans la phase β d'alliages Ti-Al binaires ne varie plus au delà de 20 at.% d'Al, et que sa valeur se situe aux alentours de $5.10^{-11}m^2/s$ à $1530^\circ C$ [21]. Concernant le coefficient du niobium dans β , les seules données que nous avons trouvées proviennent d'une étude sur la diffusion dans cet élément dans des alliages Ti-Nb, où la gamme de température s'arrête à $1400^\circ C$ [22]. L'extrapolation à $1530^\circ C$ nous donne la valeur de $2,85.10^{-11}m^2/s$, ce qui est légèrement inférieur au coefficient de diffusion déterminé pour l'aluminium.

La Figure IV.22 représente le profil mesuré pour l'aluminium à $1535^\circ C$ correspondant à une fraction solidifiée de 0,93 sur l'échantillon solidifié avec $v_t = 118\mu m.s^{-1}$ et $G_L^T = 4000K.m^{-1}$, ainsi que les profils calculés à partir des modèles des bras de levier, de Scheil et de Clyne-Kurz. Rappelons que les valeurs calculées par le modèle de Clyne-Kurz ne sont valables qu'à l'interface pour une fraction solide donnée. On observe qu'en utilisant la valeur de coefficient de diffusion ci-dessus, le modèle prévoit une évolution de soluté à l'interface proche de celle prédite par les bras de levier, et assez éloignée de la valeur de C_S^* mesurée expérimentalement.

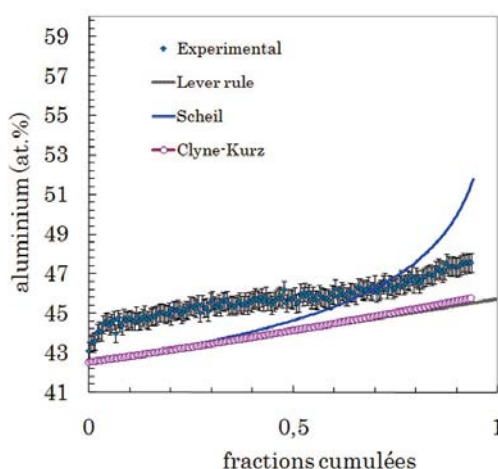


FIGURE IV.22 – Comparaison du profil de concentration expérimental en aluminium en fonction de la fraction solidifiée ($v_t = 118\mu m.s^{-1}$ et $G_L^T = 4000K.m^{-1}$, $f_s = 0,93$) avec les résultats des différents modèles simples de microségrégation considérés.

Cette observation peut mettre en avant deux lacunes expérimentales sur ce système : la première concerne les coefficients de partage, la seconde les coefficients de diffusion dans ce système ternaire, et à des températures proches de celles de la solidification.

IV.4.3 Chemins de solidification

La Figure IV.23 présente sur une coupe (composition en aluminium)-(composition en niobium) l'évolution de la composition du liquide au cours de la solidification pour les alliages élaborés dans un gradient de $8000 K.m^{-1}$, aux vitesses de 5,5 et $118 \mu m.s^{-1}$. La composition du liquide à une fraction solide donnée a été déterminée comme étant la moyenne de la composition des points mesurés supérieurs à f_s dans les données triées. Nous avons reporté les domaines de stabilité des différentes phases du système, à partir

de [4, 23, 24]. Malgré les légères différences au niveau de la composition globale de ces deux échantillons, l'évolution de la composition du liquide est pratiquement parallèle pour les deux vitesses. Nous avons également tracé sur la Figure IV.23 les évolutions de C_L prédites par les modèles de Scheil et du bras de levier. Ces deux évolutions sont elles aussi très proches au niveau de la direction. A condition que les coefficients de partage restent constants, les variations de soluté dans le liquide dépendent peu de la vitesse.

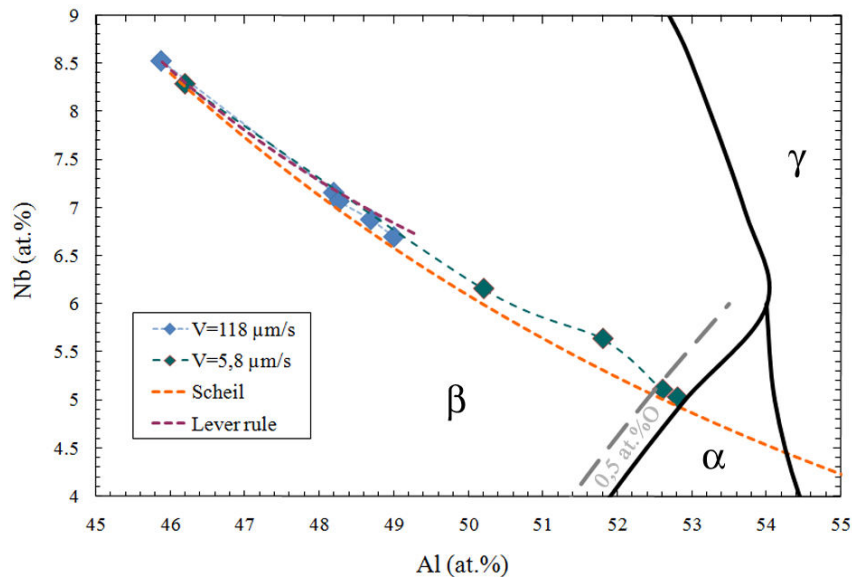


FIGURE IV.23 – Evolution de la compositions du liquide au cours de la solidification pour deux vitesses de solidification. Les résultats des modèles de Scheil et du bras de levier sont également indiqués. La ligne en trait interrompu correspond à la transition entre phases de solidification pour une teneur en oxygène de 0,5 at.%.

En revanche, il est curieux que l'alliage solidifié le plus lentement soit celui qui ségrège le plus. Cette observation peut avoir une origine liée à sa composition : l'alliage solidifié à faible vitesse contient 2200 ppm pds. d'oxygène contre 1039 pour celui solidifié plus rapidement, ce qui correspond à des teneurs de 0,58 et 0,27 at.% O, respectivement. A la lumière des résultats présentés lors du chapitre précédent, ces teneurs ont forcément une influence sur les équilibres thermodynamiques, notamment au niveau de la phase de solidification. Nous avons indiqué sur la Figure IV.23 les transitions entre phases de solidification β/α pour un alliage pauvre en oxygène et en pointillé pour un alliage contenant 0,5 at.% O. On observe qu'une partie (peut-être encore sous-estimée) de la solidification a lieu *via* la phase α , conformément aux observations microstructurales faites dans le paragraphe IV.3.2.2. Nous avons également souligné dans ce chapitre l'absence de rétrodiffusion lors de la solidification par cette phase, ce qui peut également expliquer la différence de composition du liquide des deux alliages.

IV.4.4 Formation d'oxydes pendant l'élaboration

Nous avons mis en évidence au cours de ce chapitre que la formation d'oxydes en cours d'élaboration dépend de la nature du creuset et des conditions d'élaboration. Les oxydes formés sont en général de même nature que celle du creuset utilisé. Il y a néanmoins trois principales origines à la présence d'oxyde dans les échantillons élaborés par TSD :

- le détachement de particules du creuset, observé dans les échantillons élaborés en creuset Al_2O_3 ,
- la croissance à partir du liquide, observée quelle que soit la nature du creuset,
- la germination et/ou précipitation dans les espaces interdendritiques dans les échantillons élaborés en creuset Y_2O_3 .

Les deux premières causes sont inhérentes au matériau utilisé et au procédé. Dans ces deux cas, les conditions d'apparition dépendent donc majoritairement des propriétés du creuset (pureté, densité, etc.) et des paramètres opératoires, dont le plus important semble être la température (plus elle est élevée, plus on retrouve de particules).

La troisième origine à la présence d'oxyde dépend indirectement du procédé, puisque son existence est associée à la présence d'yttrium dans le liquide. Néanmoins, le fait qu'on retrouve ces particules dans les espaces interdendritiques est lié à la solidification. En effet, la littérature fait état d'un coefficient de partage dans la phase β du titane $k_{Y/\beta(Ti)}^{s/l} = 0,2$ [16], ce qui signifie que le liquide s'enrichit en Y au cours de la solidification. Une simple estimation à partir du modèle de Scheil nous permet de déterminer que pour $f_s = 98\%$, si l'alliage contient 0,5 at.%Y, le liquide résiduel contiendra plus de 2 at.%Y, ce qui place l'élément non plus comme impureté, mais comme élément d'alliage. L'apparition d'yttrine nécessite également la présence d'oxygène, qui à la vue des résultats présentés au cours de ce chapitre, semble être l'élément limitant dans la formation d'oxyde en cours de solidification. Selon le domaine d'équilibre dans lequel se situe l'alliage que nous pouvons considérer comme quinaire (Ti-Al-Nb-Y-O), on peut supposer que Y_2O_3 est stable à la composition du liquide interdendritique. Si ce n'est pas le cas, on peut supposer qu'elle apparaît à l'état solide, lors de la formation de γ dans les espaces interdendritiques. En effet, la solubilité réduite en O dans cette phase (de l'ordre de 300 at.ppm dans un alliage ternaire TiAl contenant du niobium d'après [25]) peut conduire à l'apparition d'yttrine en équilibre avec γ .

IV.4.5 Effet de la ségrégation sur la formation des microstructures

Le dernier point que nous allons aborder dans cette discussion concerne l'effet de micro-ségrégation sur la formation des microstructures. Nous avons vu au cours de ce chapitre que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ conduit à une ségrégation intradendritique non négligeable, et modifient la ségrégation héritée de la solidification. Nous avons aussi souligné les similarités entre les microstructures obtenues dans la zone pâteuse trempée en TSD et celles des lingots bruts de coulée.

La Figure IV.24 présente une coupe isoplèthe Ti-Al-8Nb (Figure IV.24(a)), ainsi qu'une représentation schématique de la microstructure des échantillons avant (Figure IV.24(b)) et après trempe (Figure IV.24(c)). En gardant à l'esprit les degrés d'hétérogénéités chimiques en fonction de la température présentés précédemment, nous pouvons écrire que, après trempe :

1. dans le domaine biphasé $\beta + \alpha$, les hétérogénéités observées sont liées uniquement à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ d'équilibre reconnaissable à sa microstructure en vanneries caractéristique,
2. le domaine monophasé β est celui qui présente les plus faibles dispersions chimiques intradendritiques et la microstructure la plus fine,

3. dans la zone pâteuse, les dispersions intra- et inter-dendritiques sont importantes, et nous observons dans les dendrites une microstructure en vannerie plus fine que celle issue de la transformation à l'équilibre, on peut donc supposer qu'elle s'est formée pendant la trempe.

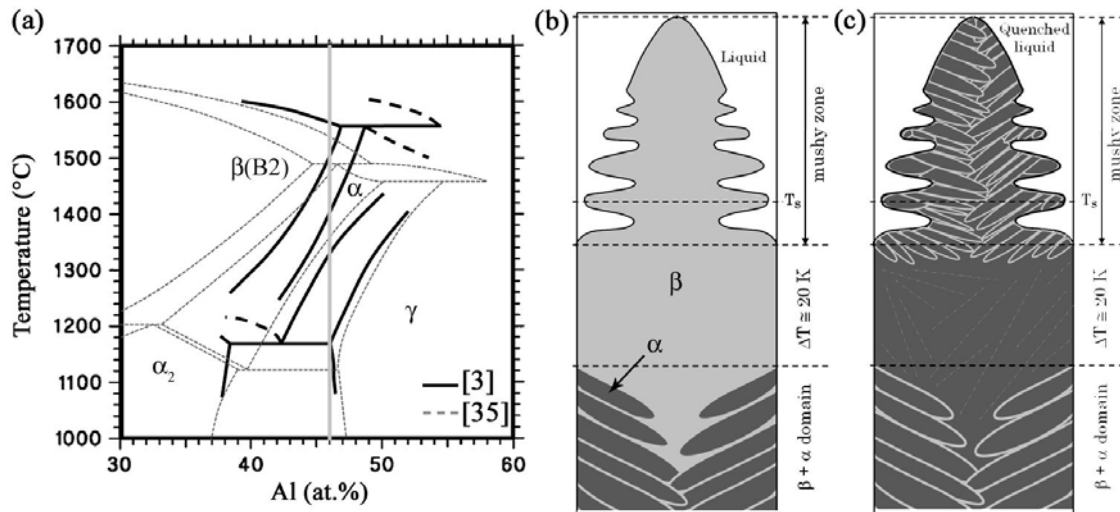


FIGURE IV.24 – (a) Coupe isoplèthe du diagramme de phase Ti-Al-8Nb d'après [3] (les traits gris pointillés représentent le diagramme de phase binaire d'après [23]), et représentation schématique des échantillons de TSD (b) avant la trempe et (c) après la trempe.

Dans le cas des domaines présentés au cours des points 2 et 3 ci-dessus, la trempe a lieu depuis le domaine β , et pourtant les microstructures sont différentes. La différence provient uniquement du degré d'hétérogénéité chimique au moment de la trempe. Au regard des diagrammes d'équilibre présentés sur la Figure IV.24(a), on s'aperçoit que la ségrégation développée en cours de solidification, qui enrichit progressivement le solide en cours de croissance en Al et l'appauvrit en Nb, permet à la phase α d'exister à plus haute température que lorsque l'alliage est homogène. La microségrégation favorise donc l'apparition de la phase α , qui dans la zone pâteuse se propage au cours du refroidissement vers le coeur des dendrites, et ainsi conduit à la présence de phase β résiduelle. Cette dernière remarque permet d'expliquer la microstructure obtenue sur les alliages bruts de coulée élaborés en creuset froid, où la vitesse de refroidissement élevée conduit à une ségrégation élevée et donc à l'apparition de phase α dès la fin de la solidification, et consécutivement à la stabilisation de la phase β résiduelle.

IV.5 Synthèse

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes attachés à la caractérisation et à la quantification des hétérogénéités microstructurales et chimiques héritées de la solidification de l'alliage Ti-46Al-8Nb élaboré par creuset froid et en solidification contrôlée. Les principales conclusions de ce chapitre sont les suivantes.

Les analyses chimiques quantitatives associées à la caractérisation microstructurale des alliages élaborés ont permis de souligner l'importance et l'amplitude de la microségrégation en fonction des paramètres d'élaboration, mais également de la teneur en oxygène contenue

dans ces alliages. Ainsi, il a été confirmé que la phase primaire de solidification dans l'alliage Ti-46Al-8Nb est la phase β , et que la solidification se termine dans le domaine monophasé β . Malgré la réactivité de l'alliage liquide, nous avons montré que β reste la phase primaire de solidification jusqu'à des teneurs en oxygène de l'ordre de 1,5 at.%. La caractérisation de la microségrégation a mis en évidence deux comportements différents, les alliages contaminés solidifiés par la phase α n'a pas montré de rétrodiffusion dans la phase solide, alors que lorsque la phase de solidification est β une rétrodiffusion notable a été observée et quantifiée. Quelle que soit la phase de solidification, l'aluminium enrichit le liquide tandis que le niobium a une solubilité plus importante dans le solide. L'aluminium a un coefficient de partage relativement proche pour les deux phases de solidification : nous avons $0,91 < k_{Al}^{s/l} < 0,95$. Le niobium en revanche, a un coefficient de partage plus important dans la phase β , nous avons : $k_{Nb/\beta}^{s/l} = 1,27$ et $k_{Nb/\alpha}^{s/l} = 1,08$.

En ce qui concerne l'oxygène, les conclusions de ce chapitre sont relativement similaires à celles du chapitre précédent. En effet, dans l'alliage Ti-46Al-8Nb, une contamination élevée conduit à un changement de phase primaire de solidification, comme nous l'avons mentionné ci-dessus. Pour l'alliage se solidifiant par la phase α , nous avons établi que $k_{O/\alpha}^{s/l} = 1,13$. Pour la phase β , ce coefficient semble être proche de 1 mais nous n'avons pas pu déterminer précisément s'il était > 1 ou < 1 .

Les expériences de TSD ont permis d'expliquer la formation des microstructures dans les lingots bruts de coulées, et deux types de ségrégation ont été caractérisées : les ségrégations inter- et intra-dendritiques. La ségrégation interdendritique développée durant la solidification conduit à l'apparition de phase γ dans les espaces interdendritiques, et à l'exception de quelques échantillons de TSD contaminés en O, nous n'avons pas observé de traces de phase α au cours de la solidification. En revanche, nous avons montré que cette ségrégation héritée de la solidification favorise l'apparition de la phase α à plus haute température, et est directement responsable de la ségrégation intradendritique observée dans la zone pâteuse des échantillons de TSD et dans les lingots élaborés en creuset froid.

Bibliographie

- [1] M. Yoshihara, K. Miura, Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl, *Intermetallics* 3 (5) (1995) 357–363.
- [2] Y. Jin, J. N. Wang, J. Yang, Y. Wang, Microstructure refinement of cast TiAl alloys by β solidification, *Scripta Mater.* 51 (2) (2004) 113–117.
- [3] G. Chen, W. Zhang, Z. Liu, S. Li, Y. Kim, in : Y. Kim, D. Dimiduk, M. Loretto (Eds.), *Gamma titanium aluminides*, TMS, 1999, p. 371.
- [4] N. Saunders, TiAlDATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Tech. rep., Thermotech Ltd. (1997).
- [5] X. J. Xu, J. P. Lin, Z. K. Teng, Y. L. Wang, G. L. Chen, On the microsegregation of Ti-45Al-(8-9)Nb-(W, B, Y) alloy, *Mater. Lett.* 61 (2).
- [6] G. L. Chen, X. J. Xu, Z. K. Teng, Y. L. Wang, J. P. Lin, Microsegregation in high Nb containing TiAl alloy ingots beyond laboratory scale, *Intermetallics* 15 (5-6) (2007) 625–631.
- [7] R. Wunderlich, Report on Thermophysical Property Data of Ti-Al-Nb Alloy, Tech. rep., DLR, NPL (2007).
- [8] M. Charpentier, Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l’alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Contribution au développement des alliages intermétalliques de base TiAl, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [9] M. Kim, M. Oh, J. Lee, H. Inui, M. Yamaguchi, D. Wee, Composition and growth rate effects in directionally solidified TiAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 239-240 (1-2) (2006) 570–576.
- [10] W. Kurz, D. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1998.
- [11] C. McCullough, J. Valencia, C. Levi, R. Mehrabian, Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys, *Acta Metall.* 37 (5) (1989) 1321–1336.
- [12] M. Ganesan, D. Dye, P. Lee, A technique for characterizing microsegregation in multicomponent alloys and its application to single-crystal superalloy castings, *Metall. Mater. Trans.* 36 A (8) (2005) 2191–2203.
- [13] M. Charpentier, D. Daloz, A. Hazotte, E. Gautier, G. Lesoult, M. Grange, Study of microstructure and solute partitioning in a cast Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy by quenching during directional solidification technique, *Metall. Mater. Trans.* 34 A (10) (2003) 2139–2148.
- [14] J. Lapin, L. Ondrus, M. Nazmy, Directional solidification of intermetallic Ti-46Al-2W-0.5Si alloy in alumina moulds, *Intermetallics* 10 (10) (2002) 1019–1031.
- [15] U. Hecht, communication personnelle.
- [16] J. Murray, *Binary Alloy Phase diagrams*, T.B. Massalski Edition, Vol. 2, ASM International, 1986.
- [17] Y. Hao, D. Xu, Y. Cui, R. Yang, D. Li, The site occupancies of alloying elements in TiAl and Ti₃Al alloys, *Acta Mater.* 47 (4) (1999) 1129–1139.
- [18] E. Scheil, Bemerkungen zur schichtkristallbildung, *Z. Metallkd.* (1942) 34–70.
- [19] M. S. Blanter, E. B. Granovskiy, L. B. Magalas, Interaction of dissolved atoms and relaxation due to interstitial atoms in hcp metals, *Mater. Sci. Eng. A* 370 (1-2) (2004) 88–92.

-
- [20] T. W. Clyne, W. Kurz, Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion, *Metall. Trans.* 12 A (6) (1981) 965–971.
- [21] Y. Mishin, C. Herzig, Diffusion in the Ti-Al system, *Acta Mater.* 48 (Overview No. 136) (2000) 589–623.
- [22] A. Pontau, L. D., Diffusion of titanium and niobium in bcc TiNb alloys, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4027–4037.
- [23] J. Schuster, M. Palm, Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram, *J. P. E. D.* 27 (3) (2006) 255–277.
- [24] D. R. Johnson, H. Inui, S. Muto, Y. Omiya, T. Yamanaka, Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys, *Acta Mater.* 54 (4) (2006) 1077–1085.
- [25] A. Nérac-Partaix, A. Menand, Atom probe analysis of oxygen in ternary TiAl alloys, *Scripta Mater.* 35 (2) (1996) 199–203.

Conclusion Générale et Perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit s'est déroulé dans le cadre du projet européen IMPRESS, « Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification », soutenu par l'Union Européenne par l'intermédiaire du sixième Programme-Cadre de Recherche et de Développement Technologique. L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit a été de quantifier les effets de l'élément oxygène sur le comportement à la solidification d'alliages Ti-Al et Ti-Al-Nb basés sur le composé intermétallique γ -TiAl, avec un intérêt particulier pour la mise en place de la microségrégation dans ces alliages.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à caractériser des alliages Ti-Al-O élaborés par fusion en creuset froid et par trempe en cours de solidification dirigée (TSD). Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence que la contamination en oxygène conduit à une augmentation de la fraction volumique de phase α formée dans les alliages présentant une solidification péritectique, voire à un changement de la phase primaire de solidification de β en α pour les plus hautes teneurs en aluminium et en oxygène. De plus, nous avons observé une transformation péritectique dans les alliages contenant de l'oxygène à des teneurs en aluminium plus faibles par rapport aux alliages binaires. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les connaissances relatives au systèmes Ti-O [1], ils sont en revanche peu concordants avec les prédictions des calculs thermodynamiques réalisés à partir de la base de données dédiée [2]. Cela est d'autant plus vrai au regard de la microségrégation. Nous avons mis en évidence que, quelle que soit la phase de solidification, le coefficient de partage de l'élément oxygène est supérieur à 1. La rétrodiffusion importante observée dans les alliages ayant la phase β comme phase de solidification ne permet pas de donner de valeurs quantitatives avec les outils utilisés dans cette étude. *A contrario*, la rétrodiffusion très limitée observée dans les alliages se solidifiant par la phase α nous a permis d'utiliser le modèle de Scheil afin de déterminer les coefficients de partage des éléments et notamment de l'oxygène. Nous avons ainsi obtenu une valeur de 1,29 pour l'oxygène dans l'alliage Ti-47,4Al-1,5O brut de coulée, une valeur très similaire de 1,27 a été déterminée dans l'alliage élaboré en TSD. Pour ces alliages se solidifiant par la phase α , le coefficient de partage de l'aluminium obtenu avec la même méthode est de l'ordre de 0,9, valeur qui concorde bien avec celles qu'il est possible de trouver dans la littérature.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à caractériser un alliage à vocation industrielle, l'alliage Ti-46Al-8Nb. L'analyse des microstructures associée à une caractérisation chimique fine réalisée sur des alliages pour différentes conditions d'élaboration et différents niveaux de contamination ont permis une meilleure compréhension de la mise en place des microségrégations en fonction de ces paramètres. Nous avons mis en évidence que l'alliage brut de solidification présente deux échelles de microségrégation. La première, à l'échelle des bras dendritiques est de l'ordre de la centaine de μm ; elle est héritée de la solidification. Le deuxième type de microségrégation rencontré est issu de la transformation à l'état solide $\beta \rightarrow \alpha$ à des températures proches de celles de la solidification; son échelle dépend de la vitesse de refroidissement et on peut l'exprimer par $l = \sqrt{D_S t}$, elle est inférieure à 10 μm pour les alliages élaborés dans le cadre de cette étude. Les analyses chimiques réalisées sur les échantillons de TSD ont permis de montrer que les ségrégations développées durant la solidification ont une grande influence sur la formation des ségrégations à l'état solide, le solide ségrégré favorisant l'apparition de la phase α à plus haute température. En ce qui concerne les effets de l'oxygène, une partie des résultats obtenus au cours de ce chapitre confortent ceux obtenus sur les alliages binaires. En effet, nous avons observé qu'un enrichissement significatif en oxygène conduit à un changement de phase primaire de solidification de β en α , et ce malgré l'addition du niobium, élément betagène.

Les alliages se solidifiant par la phase α se distinguent à nouveau par la faible rétrodiffusion observée. Dans ce cas, les coefficients de partage ont été déterminés comme étant de l'ordre de 0,94 pour Al, de 1,07 pour Nb et de 1,13 pour O. Nous avons également déterminé leur évolution à l'interface solide/liquide et leur évolution avec la température. Les alliages plus faiblement contaminés voient leur solidification se dérouler par la phase β . Les expériences de TSD nous ont permis d'établir que les alliages les plus contaminés ségrégaient davantage malgré des vitesses de solidification plus faibles. Les analyses chimiques couplées aux résultats obtenus en analyse thermique permettent de proposer d'attribuer cet effet au changement de pente de liquidus. Cela a mis en évidence le rôle de la contamination en oxygène sur la stabilisation de la phase α qui peut dans le cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb être d'origine thermodynamique, mais également cinétique.

Il est important de souligner que les résultats présentés dans ce manuscrit ont nécessité un travail expérimental important, à la fois au niveau de la mesure que de la mise en valeur de ces mesures. Ce travail a été détaillé en annexe dans le manuscrit, car considéré comme un outil, mais comporte des avancées certaines. En effet, le fait d'avoir dosé quantitativement des teneurs en oxygène inférieures à 2 at.% pour des centaines de points d'analyse n'a jamais été fait auparavant. De plus, les deux échelles de microségrégation observées ont nécessité d'adapter les méthodes d'échantillonnage de la microségrégation à l'alliage étudié, et une méthode optimisant le nombre de points d'analyse (temps d'analyse) et la représentativité de la mesure a été proposée.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses, nous allons proposer celles qui nous semblent les plus intéressantes.

Ce travail a montré de bonnes concordances avec des modèles simples de microségrégation dans le cas de solidification par la phase α , mais également leurs limites dans le cas de solidification par la phase β . La suite de cette étude pourrait donc être consacrée au développement de modèles plus adéquats à la croissance équiaxe, prenant en compte les aspects thermodynamiques, mais également cinétiques et morphologiques. Ainsi, il serait possible d'adapter le modèle mis au point par Rappaz et Boettinger [3] sur la solidification dendritique d'alliages multiconstitués dont les éléments d'additions possèdent des coefficients de diffusion dans le liquide différents. L'intégration de tels modèles dans un code de calcul de macroségrégation permettrait peut-être d'expliquer les différences observées en terme de macroségrégation entre l'élément interstitiel et les autres (Ti, Al, Nb).

Une autre suite possible à ce travail qui s'inscrirait dans la continuité de celui-ci serait d'étudier l'influence des transformations péritectiques $L + \beta \rightarrow \alpha$ et $L + \alpha \rightarrow \gamma$ sur la microségrégation en croissance équiaxe, le recouvrement de la phase propéritectique par la phase péritectique étant difficile à quantifier expérimentalement. Tous ces développements basés sur la simulation numérique doivent bien entendu être complétés par un travail expérimental.

De plus, il serait intéressant de déterminer le comportement de l'oxygène dans les alliages se solidifiant par la phase β ayant des faibles teneurs en oxygène. Le recours à d'autres instruments de mesure serait nécessaire, nous pensons notamment à un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à ions (FIB) et d'un détecteur ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), permettant l'analyse quantitative de très faibles teneurs en oxygène de l'ordre de quelques centaines de ppm en poids.

Une observation importante faite dans ce travail est l'absence de réaction/transformation péritectique dans les alliages ternaires, bien que prévue par la thermodynamique. Une poursuite expérimentale pour tenter d'expliquer cette observation serait intéressante, afin de juger de l'influence de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, dite « homogène » ou « orientée », qui s'effectue par cisaillement / dilatation sur la transformation péritectique.

Enfin, pour des alliages dont la taille de grain a une importance primordiale, il serait intéressant d'étudier les effets de l'inoculation, mais aussi de rechercher de nouveaux inoculants. En effet, la faible ductilité de ces matériaux rend nécessaire la recherche d'inoculants qui ne seraient pas néfastes aux propriétés, en étant à l'origine de départ de fissure notamment. Enfin pour reprendre l'un des thèmes importants de ce manuscrit, l'influence de l'inoculation sur la microségrégation (fraction volumique d'inoculant, taille des particules inoculantes, etc.) serait une autre piste de recherche intéressante.

Bibliographie

- [1] P. Waldner, G. Eriksson, Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen, *Calphad* 23 (2) (1999) 189–218.
- [2] N. Saunders, TiAlDATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component TiAl-based alloys, Tech. rep., Thermotech Ltd. (1997).
- [3] M. Rappaz, W. Boettinger, On dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients., *Acta Mater.* 47 (11) (1999) 3205–3219.

ANNEXES

Les modèles de microségrégation usuels

La modélisation de la microségrégation passe par l'écriture des équations de conservation de soluté sur un système en cours de solidification. En fonction de la morphologie de l'interface liquide/solide (croissance dendritique, cellulaire, front plan), des conditions de solidification (croissance colonnaire ou équiaxe, vitesse de solidification), les équations et les systèmes mis en œuvre afin de prédire l'évolution des variations de concentration ne seront pas les mêmes. Les paragraphes suivants vont décrire les modèles de microségrégation les plus couramment utilisés.

Ces modèles ont été développés en considérant des systèmes multiconstitués fortement dilués. Leur application à des alliages multiconstitués contenant de fortes teneurs en soluté n'est donc pas immédiate, et nécessite de poser quelques hypothèses supplémentaires. Le système pris en compte est typiquement un élément de volume au niveau de l'interface solide/liquide d'un bras primaire ou secondaire de dendrite, comme représenté sur la Figure A.1.

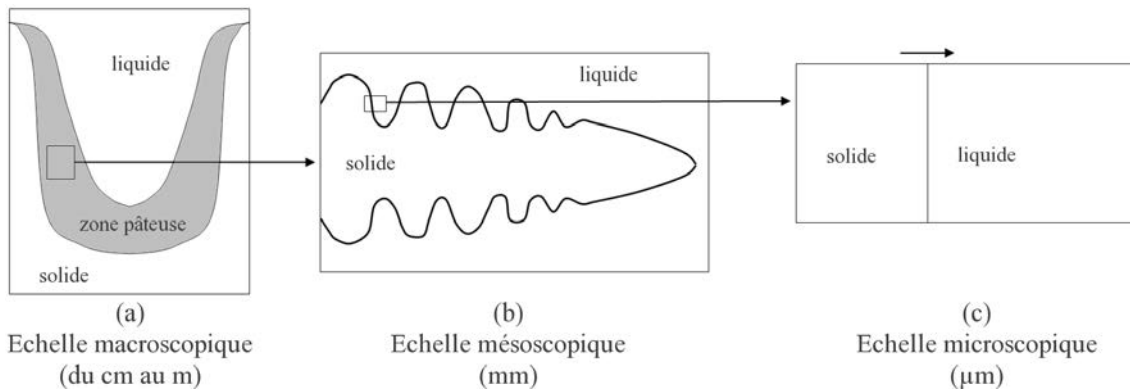


FIGURE A.1 – Distinction entre les échelles (a) macro-, (b) méso-, et (c) microscopique dans un lingot.

Si l'on considère l'élément de volume représenté sur la Figure A.1(c), le bilan de masse est le suivant :

$$f_s C_s + f_l C_l = 1 \quad (\text{A.1})$$

$$d(f_s C_s) + d(f_l C_l) = 0 \quad (\text{A.2})$$

Ces deux équations font l'hypothèse que tout le soluté n'appartenant pas au solide est présent dans le liquide, et ne tiennent donc pas compte des autres phénomènes comme la vaporisation ou encore la réaction du liquide avec le creuset. Les modèles qui vont être présentés maintenant se différencient majoritairement par la prise en compte ou non des phénomènes de diffusion de soluté dans les phases solide et/ou liquide.

A.1 Modèle du bras de levier

Ce modèle correspond à une solidification dans les conditions d'équilibre (pas de gradients de concentration dans le liquide et le solide). Cela peut se traduire par la relation :

$$D_l \gg D_s \gg L \quad (\text{A.3})$$

où L représente la longueur du système considéré. Cette équation se traduit par le fait que la couche limite de diffusion $\delta_C = 2D/v$ est infiniment plus grande que L . Si la

vitesse de solidification v est supposée constante et égale à L/t_f (t_f est le temps local de solidification), la longueur du système doit être inférieure à la distance caractéristique de diffusion :

$$L \ll \sqrt{D_s t_f} \quad (\text{A.4})$$

Dans ces conditions, l'équation de conservation de soluté i au niveau de l'interface s'écrit (Cf. Représentation des profils de concentration sur la Figure A.2) :

$$f_s C_s^i + f_l C_l^i = C_0^i \quad (\text{A.5})$$

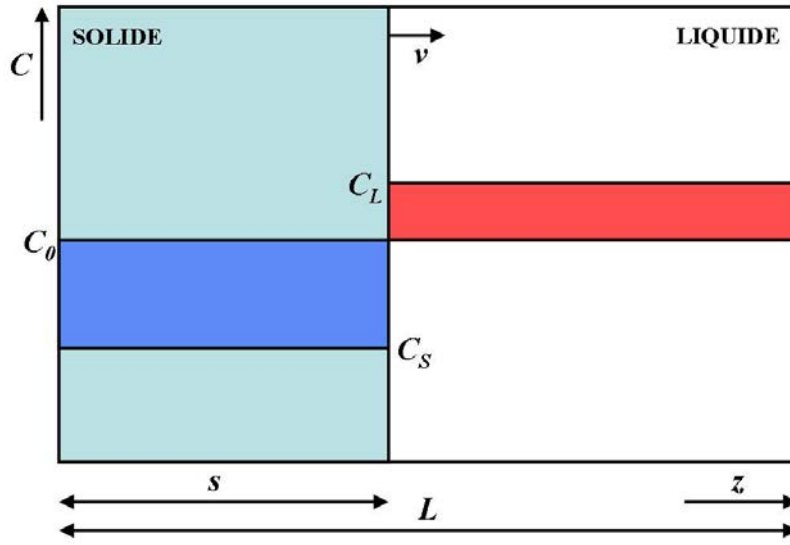


FIGURE A.2 – Représentation schématique des profils de concentration pour une fraction solide donnée dans des conditions d'équilibre.

soit, avec $C_s^i = k_i^{s/l} \cdot C_l^i$, et $f_s = 1 - f_l$:

$$f_s C_s^i + (1 - f_s) \frac{C_s^i}{k_i^{s/l}} = C_0^i \quad (\text{A.6})$$

si $k_i^{s/l}$ est constant, nous obtenons, dans le cas du bras de levier :

$$C_s^i = \frac{k_i^{s/l} \cdot C_0^i}{1 - f_s(1 - k_i^{s/l})} \quad (\text{A.7})$$

A.2 Modèle de Gulliver-Scheil

Contrairement au modèle des bras de levier, le modèle de Gulliver-Sscheil suppose l'absence totale de diffusion à l'état solide [1]. Le profil de concentration qui s'établit alors est représenté sur la Figure A.3, pour un coefficient de partage $k_i^{s/l}$ choisi inférieur à l'unité. Dans ces conditions, l'équation de conservation s'écrit :

$$(C_l^i - C_s^{i*}) \cdot df_s = (1 - f_s) \cdot dC_l^i \quad (\text{A.8})$$

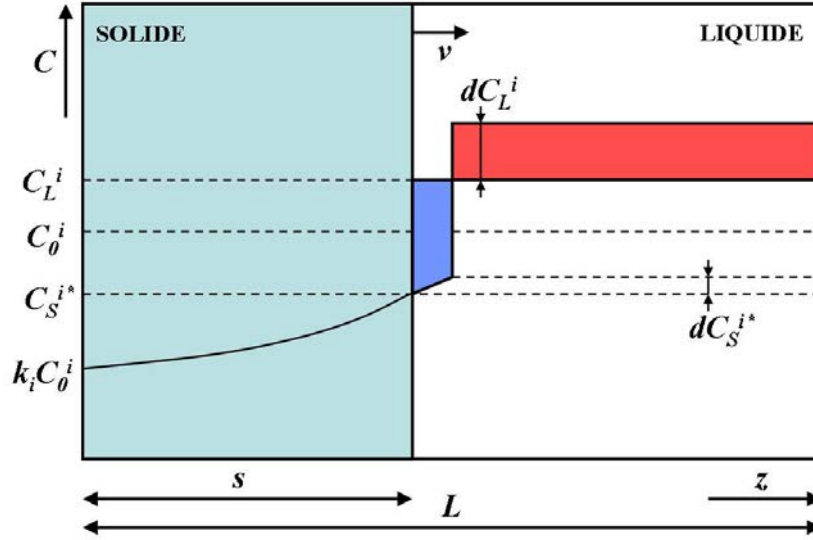


FIGURE A.3 – Représentation schématique des profils de concentration pour une fraction solide donnée dans le cas d'une diffusion nulle dans le solide et parfaite dans le liquide.

soit, pour $k_i^{s/l}$ constant,

$$(1 - k_i^{s/l}) \frac{df_s}{1 - f_s} = \frac{dC_s^{i*}}{C_s^{i*}} \quad (\text{A.9})$$

Par intégration, nous obtenons le modèle de Gulliver-Scheil :

$$C_s^{i*} = \frac{k_i^{s/l} \cdot C_0^i}{(1 - f_s)^{1 - k_i^{s/l}}} \quad (\text{A.10})$$

A.3 Modèles de Brody-Flemings et Clyne-Kurz

Les deux modèles présentés précédemment constituent les lois extrêmes entre lesquelles se situent le plus souvent les lois d'évolution réelles, du fait notamment de la diffusion à l'état solide également appelée rétrodiffusion en solidification. Sa prise en compte permet de mieux appréhender la mise en place de la microségrégation dans la plupart des cas.

Brody et Flemings ont ainsi proposé un bilan de matière modifié, en considérant le profil de soluté représenté sur la Figure A.4 [2]. Le bilan de conservation est constitué de la somme des aires $A_1 + A_2 + A_3 = 0$:

$$(C_l^i - C_s^{i*}) \cdot ds = (L - s) \cdot dC_l^i + \frac{\delta_s^i}{2} \cdot dC_s^{i*} \quad (\text{A.11})$$

avec $f_s = s/L$, $df_s = ds/L$, $\delta_s^i = 2D_s^i/v$, $C_s^{i*} = k_i^{s/l} \cdot C_l^i$ et $dC_s^{i*} = k_i^{s/l} \cdot dC_l^i$, il vient :

$$(C_l^i(1 - k_i^{s/l})df_s)L = L(1 - f_s) \cdot dC_l^i + dC_l^i k_i^{s/l} D_s^i \frac{dt}{ds} \quad (\text{A.12})$$

en divisant par L, et en utilisant une fonction parabolique pour la vitesse de croissance :

$$\frac{s}{L} = f_s = \sqrt{\frac{t}{t_f}} \quad (\text{A.13})$$

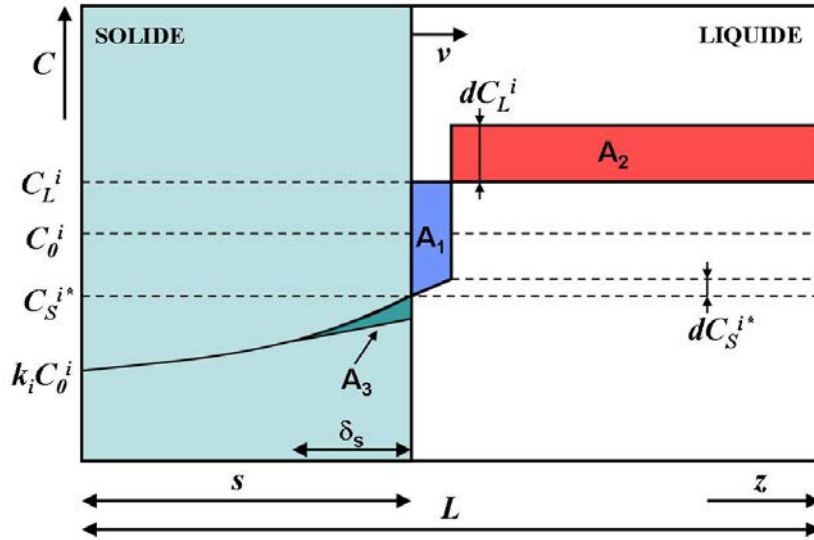


FIGURE A.4 – Représentation schématique des profils de concentration pour une fraction solide donnée dans le cas d'une diffusion parfaite dans le liquide et présence de rétrodiffusion dans le solide.

dt/ds devient $2t_f f_s/L$, et nous obtenons :

$$\frac{dC_L^i}{(1 - k_i^{s/l})C_L^i} = \frac{df_s}{(1 - f_s) + 2\alpha_i k_i^{s/l} f_s} \quad (\text{A.14})$$

où α_i est un coefficient sans dimension dont dépend l'amplitude de la rétrodiffusion :

$$\alpha_i = \frac{D_s^i t_f}{L^2} \quad (\text{A.15})$$

Enfin, l'équation A.14 devient, après intégration :

$$C_S^{i*} = k_i^{s/l} \cdot C_0^i [1 - f_s (1 - 2\alpha_i k_i^{s/l})]^{\frac{k_i^{s/l} - 1}{1 - 2\alpha_i k_i^{s/l}}} \quad (\text{A.16})$$

Les hypothèses simplificatrices limitent la validité du modèle aux valeurs de coefficients de partage inférieures à 1. Il est néanmoins intéressant de noter que ce modèle permet de retrouver les deux cas extrêmes :

- le modèle de bras de levier pour $\alpha_i = 0,5$,
- le modèle de Gulliver-Scheil pour $\alpha_i = 0$ (*i.e.* $D_s^i = 0$)

D'après l'équation A.15, le cas $\alpha_i = 0,5$ ne correspond pas aux caractéristiques physiques d'une solidification à l'équilibre. En effet, pour les valeurs de α_i élevées, le soluté n'est pas conservé dans le système, puisque la couche limite de diffusion dans le solide δ_s (proportionnelle à α_i) devient plus grande que l'épaisseur solidifiée, s . Clyne et Kurz ont alors proposé un paramètre de rétrodiffusion modifié, α_i' [3], tel que :

$$\alpha_i' = \alpha_i [1 - e^{-\frac{1}{\alpha_i}}] - \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2\alpha_i}} \quad (\text{A.17})$$

En remplaçant α_i par α_i' dans l'équation A.16, il devient possible de calculer la distribution de soluté quand la diffusion dans le solide est rapide. C'est-à-dire qu'il n'est plus

nécessaire de choisir entre les bras de levier et l'équation de Scheil dans une situation donnée. Cela a son importance, particulièrement pour les alliages contenant des éléments interstitiels et substitutionnels. La Figure A.5 présente la relation entre α_i et α'_i , qui permet de constater que cette fois le cas $\alpha'_i = 0,5$ correspondant aux bras de levier garde un sens physique quand une valeur de α_i supérieure à 100 n'en a plus.

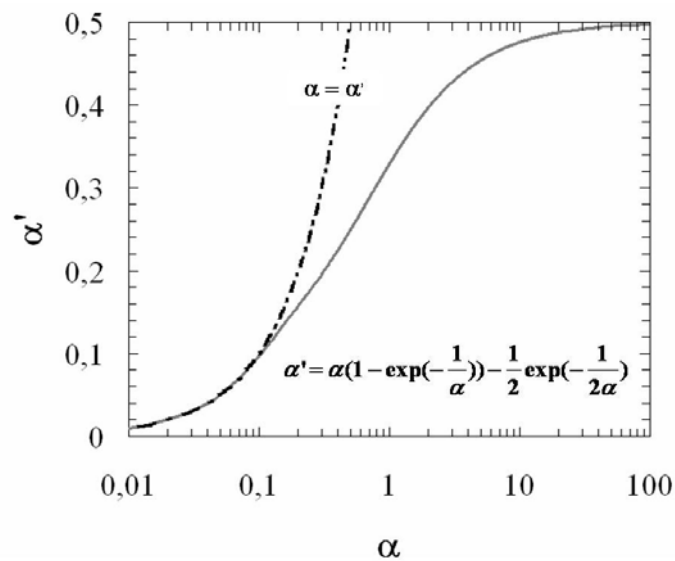


FIGURE A.5 – Relation entre α_i et α'_i .

L'application la plus importante de l'équation A.15 est en relation avec la modélisation du comportement de la zone pateuse. En remplaçant L par la distance caractéristique de diffusion, $\lambda/2$ ($=\lambda_1/2$ pour une morphologie cellulaire et $\lambda_2/2$ pour une morphologie dendritique), nous obtenons :

$$\alpha_i = \frac{4D_s^i t_f}{\lambda^2} \quad (\text{A.18})$$

Bibliographie

- [1] W. Kurz, D. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, 1998.
- [2] H. Brody, M. Flemings, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 236 (1966) 615–623.
- [3] T. W. Clyne, W. Kurz, Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion, Metall. Trans. 12 A (6) (1981) 965–971.

Description de la Macro-commande utilisée en Analyse d'Image

Cette annexe décrit la macro-commande utilisée en analyse d'image dans le cadre de ce travail. Il s'agit de l'une des macro-commandes développée au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie par David BONINA¹.

Au cours de cette annexe, nous expliciterons uniquement la démarche suivie à l'aide d'un exemple. Comme cela a été précisé au cours du chapitre II, le logiciel **Aphelion**[©] a été utilisé pour traiter les micrographies optiques et électroniques, comme celle présentée sur la Figure B.1(a). Cette micrographie optique est celle de l'alliage Ti-42,4Al-1,5O. Le langage de programmation de la macrocommande est *Visual Basic pour Application (VBA)*.

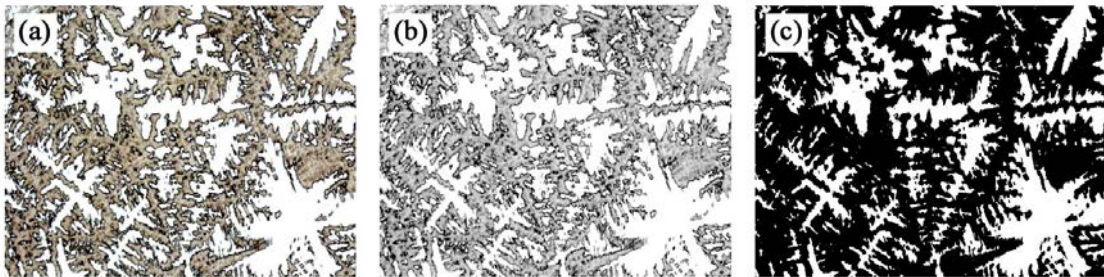


FIGURE B.1 – Traitement d'une micrographie de l'alliage Ti-42,4Al-1,5O : (a) image optique acquise au microscope, (b) image transformée en niveaux de gris, et (c) image seuillée.

Afin de déterminer le taux de chacune des deux phases, la macro-commande agit en trois étapes :

- elle transforme l'image couleur (RGB ou CMJN) en une image en niveaux de gris, composée au maximum de 256 nuances (Figure B.1(b)),
- l'image est ensuite seuillée. Cela revient à définir un domaine de niveau de gris, l'image est alors binarisée, les pixels appartenant au domaine acquière la valeur 1 (on dit que les pixels sont « allumés »), les autres se voient attribuer la valeur 0 (noir). Les seuils des domaines peuvent être implémentée dans la macro, ce qui est possible lorsque l'on a des microstructures similaires et/ou homogène d'un échantillon à l'autre. Ils peuvent également être implémentés par l'utilisateur pour chaque image dont on veut connaître la fraction de phase. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure B.1(c),
- Enfin, le rapport (nombre de pixels « allumés »)/(nombre total de pixels) est calculé : dans l'exemple présenté dans ce paragraphe, il correspond à la fraction de phase dendritique dans l'alliage Ti-42,4Al-1,5O.

L'un des inconvénients de cette méthode est que la quantification est réalisée uniquement sur une vue 2D de l'échantillon considéré. Dans cette étude, les calculs de taux de phase ont été réalisés sur une dizaine de micrographies pour chaque échantillon, et les fractions obtenues, considérées comme volumiques, ont montré un bon accord avec les quantifications chimiques réalisées au cours de ce travail. Ainsi, cette méthode est rapide, relativement fiable, peu couteuse et souvent efficace pour quantifier les phases en présence.

1. David.Bonina@mines.inpl-nancy.fr

**La Microsonde de Castaing :
Généralités, Principes, et
Application au dosage des éléments légers**

C.1 Introduction

L'analyse élémentaire est le prolongement logique à l'imagerie à laquelle elle apporte un complément quantitatif très important en métallurgie. La Microanalyse par sonde électronique est probablement la méthode la plus utilisée, de par ses applications de l'analyse ponctuelle étendues : quantification de ségrégation, étude de couple de diffusion... La méthode comporte deux techniques : la spectrométrie X à sélection d'énergie (EDS), et la spectrométrie X en dispersion de longueurs d'onde (WDS), utilisée par la microsonde électronique, dont les bases ont été fondées en 1951 par la thèse de R. Castaing. La microsonde est un équipement plus lourd qu'un MEB, mais elle permet l'analyse quantitative, y compris des éléments légers, par comparaison avec des témoins purs ou composés. La comparaison des deux méthodes EDS - WDS (Figure C.1) montre une plus grande précision pour l'analyse WDS ainsi que la quantification des éléments légers. Un autre point fort de la méthode WDS réside en son excellente reproductibilité au niveau de l'analyse.

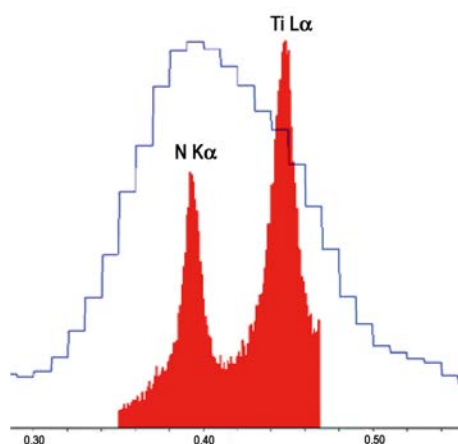


FIGURE C.1 – Comparaison entre spectres obtenus par analyse EDS (bleu) et WDS (rouge) sur un échantillon de nitrure de titane.

C.2 Rappel sur les interactions électrons - matière en microanalyse par sonde électronique

C.2.1 Les effets d'interaction

Le bombardement électronique d'un échantillon produit un grand nombre d'effets à partir du matériau cible. Les électrons incidents interagissent avec les atomes de l'échantillon et sont sensiblement déviés par eux (plutôt que de pénétrer l'échantillon de manière linéaire). La majeure partie de l'énergie d'un faisceau d'électrons va uniquement chauffer l'échantillon (excitation de phonon du treillis atomique), cependant, avant que les électrons ne finissent leur course, ils subissent deux types d'interaction : élastique et non élastique. Dans une interaction élastique, la trajectoire de l'électron change, mais son énergie cinétique et sa vitesse demeurent essentiellement constante (due à de grandes différences entre la masse de l'électron et du noyau). Ce processus est connu comme rétrodiffusion d'électron. Dans une interaction non élastique, la trajectoire de l'électron incident est légèrement perturbée, mais une partie de son énergie est transmise par des interactions avec les électrons orbitaux des atomes de l'échantillon. Les interactions non élastiques produisent des effets divers comprenant :

- excitation des phonons (chauffage),
- cathodoluminescence,
- rayonnement continu (« bremsstrahlung » ou rayonnement de « freinage »),
- rayonnement X caractéristique,
- production de plasmons (électrons secondaires),
- production d'électrons Auger (éjection des électrons des orbitales superficielles).

Deux causes majeures contrôlent quels effets peuvent être détectés à partir de l'interaction. D'abord, certains effets ne sont pas produits à partir de toutes les zones du volume d'interaction (Figure C.2). Les électrons du faisceau perdent de l'énergie en traversant l'échantillon, et si trop d'énergie est exigée pour produire un effet, il ne sera pas possible de le produire à partir des parties plus profondes du volume d'excitation. En second lieu, le degré avec lequel un effet peut être observé, une fois produit, est fortement conditionné par la façon dont les phénomènes d'absorption et de dispersion dans l'échantillon vont l'atténuer.

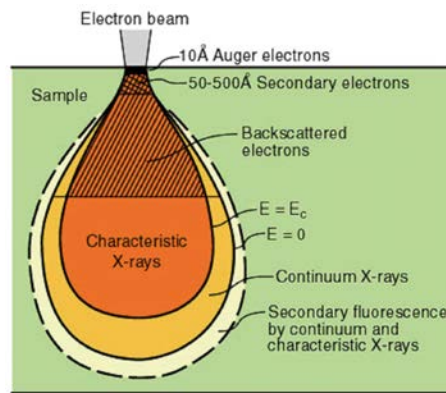


FIGURE C.2 – Illustration schématique des interactions volumiques entre électrons et matière.

C.2.2 Les interactions volumiques

Deux facteurs limitent la taille et la forme des interactions volumiques : *(i)* la perte d'énergie lors d'interactions inélastiques et *(ii)* la rétrodiffusion des électrons lors d'interactions élastiques. La profondeur de pénétration d'un faisceau d'électrons et le volume de l'échantillon à interagir avec lui sont fonction de son angle d'incidence, de l'intensité du courant, de la tension d'accélération, et du numéro atomique (Z) moyen de l'échantillon. Parmi ceux-ci, la tension d'accélération et la densité jouent le plus grand rôle pour déterminer la profondeur de l'interaction électronique. Avec un faisceau incident perpendiculaire à l'échantillon, la profondeur pénétrée par un électron varie généralement de 1 à 5 μm . Des relations empiriques existent pour calculer la profondeur et la largeur du volume excité [1]. Des relations théoriques qui considère le volume d'interaction comme sphérique existent également [2], mais le volume d'interaction est généralement modélisé à l'aide de simulation de Monte Carlo. Ces modèles calculent la probabilité que peut avoir un électron incident d'interagir avec la matière de l'échantillon, et la dispersion et l'angle de déflexion sont déterminées de manière probabiliste. Le volume dans lequel des rayons X vont être générés dépend fortement de la densité du matériau et de la tension d'accélération appliquée. Un exemple de résultat obtenu est donné sur la Figure C.3.

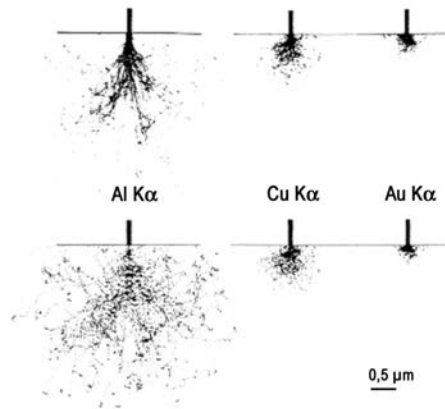


FIGURE C.3 – Comparaison des chemins suivis par les électrons (haut) et étendue de la zone correspondante émettant des rayons X (bas) pour des cibles en aluminium, cuivre et or à une tension d'accélération de 20kV, simulé avec une procédure de Monte Carlo [3].

C.2.3 Electrons émis et origine des rayons X caractéristiques

Comme décrit dans le paragraphe précédent, les électrons émis sont de trois types : secondaires, rétrodiffusés et Auger (Figure C.4). Les électrons incidents peuvent être déviés élastiquement et inélastiquement par le noyau chargé positivement. Le bremsstrahlung est dû à la perte d'énergie des électrons qui sont déviés inélastiquement. Les électrons déviés élastiquement constituent les électrons rétrodiffusés. Quand un électron incident ionise un atome de l'échantillon, en éjectant un électron des couches intérieures (la couche K sur la Figure C.4), l'atome est dit dans un état excité. Pour revenir à un état stable, un électron des couches supérieures va venir prendre la place de l'électron éjecté, et ce changement d'état électronique va être accompagné de l'émission d'un rayon X (ce rayon X émis peut à son provoquer l'émission d'un électron des couches électroniques externes : ce sont les électrons Auger). Ce rayon est dit caractéristique, parce que chaque élément de la classification périodique émettra des rayons X qui lui seront propres aussi bien en énergie qu'en longueur d'onde.

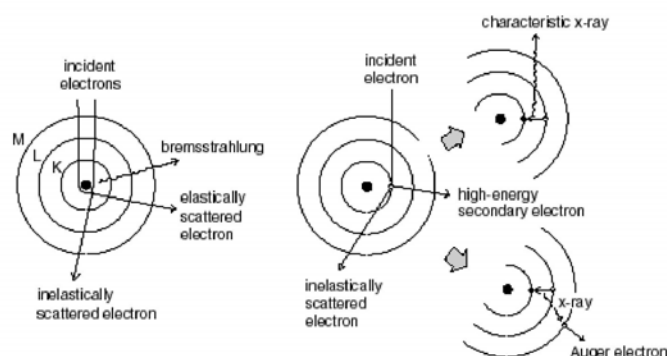


FIGURE C.4 – Modèles classiques montrant la production du bremsstrahlung, des rayons X caractéristiques, et des électrons Auger. [4].

C.3 Principe de la microanalyse à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Une microsonde de Castaing est constituée, comme tout microscope électronique, d'un canon à électron et d'une colonne électronique, mais dispose également de plusieurs spectromètres qui permettent d'analyser les rayons X caractéristiques émis par le bombardement électronique de l'échantillon (Figure C.5). Ce paragraphe développe les différentes étapes qui permettent d'obtenir des mesures chimiques quantitatives.

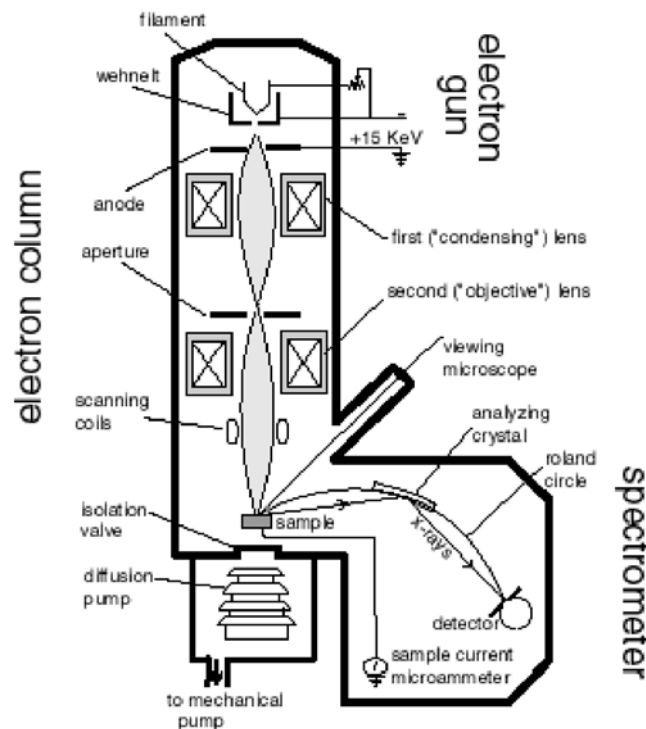


FIGURE C.5 – Modèles classiques montrant la production du bremsstrahlung, des rayons X caractéristiques, et des électrons Auger. [4].

C.3.1 Les spectromètres WDS

La microsonde CAMECA SX 50 sur laquelle nous avons effectué les analyses rapportées dans ce manuscrit est équipée de 3 spectromètres, dont un incliné¹ par lesquels s'effectue la mesure « physique ».

Un spectromètre est constitué de cristaux analyseurs, le Tableau C.1 présente les plus usuels et les éléments qu'ils sont capables de détecter. A l'instar d'un diffractomètre qui est équipé d'un goniomètre, les spectromètres sont équipés de linear-focusing drives. L'échantillon, le cristal et le détecteur doivent appartenir au même cercle, appelé cercle de Rowland, et y rester pour pouvoir focaliser au mieux les rayons X de la longueur d'onde d'intérêt.

1. Un spectromètre incliné est moins sensible aux rugosités et autres causes de non planéité d'un échantillon, il permet en général des mesures plus précises. L'inconvénient est qu'il occupe deux emplacements et réduit le nombre de spectromètres possibles de 4 à 3.

Cristal	2d	Elements		
		K	L	M
PC1	60,60 Å	C - Ne	Ca - Zn	La - Nd
PC2	95,00 Å	B - O	Ca - Mn	/
TAP	25,75 Å	F - P	Mn - Nb	La - Hg
PET	8,742 Å	Si - Mn	Sr - Tb	Ta - U
LIF	4,028 Å	Sc - Rb	Te - Np	/

TABLEAU C.1 – Cristaux d'analyse usuels présents dans les spectromètres WDS.

C.3.2 Les matrices de correction

Une analyse quantitative va nécessiter un certain nombre de correction à apporter à ces données brutes. L'intensité initialement mesurée (qui correspond à un nombre de coups par seconde) doit être corrigée en termes de temps mort, de bruit de fond, et de dérive instrumentale, avant d'appliquer une matrice de correction qui prend en compte les effets inter-éléments. Cette intensité est ensuite comparée à celle mesurée sur des échantillons témoins dont la composition est connue très précisément, et présentée comme un rapport d'intensités.

La matrices de correction utilisée dans ce travail est appelée PAP [5]. Elle calcule l'intensité de la radiation émise par l'échantillon en utilisant une version modifiée de la pynomiale $\Phi(\rho, z)$ utilisée dans le schéma de correction standard ZAF (Z : numéro atomique, A : Absorption, F : Fluorescence).

C.3.3 Précision des mesures

Beaucoup de facteurs peuvent affecter la précision de la mesure en microsonde de Castaing :

1. valeurs incorrectes des standards,
2. mise au point (cette dernière peut changer s'il y a changement de température par exemple),
3. manque de planéité de la surface de l'échantillon,
4. variabilité de l'épaisseur de carbone si l'échantillon recouvert d'un dépôt carbone,
5. erreurs dans les matrice de correction,
6. mauvaise appréciation du bruit de fond,
7. variabilité du courant d'accélération,
8. instabilité des pièces électroniques.

Nous avons pris en compte tous ces paramètres afin d'obtenir les mesures les plus précises possibles. Dans le cadre de cette étude, un lot complets d'étalons a été acheté, levant tout doute possible sur leur composition. Le changement de mise au point est limité par la climatisation de la pièce, dont la température varie très peu. De plus, avant chaque analyse, un délai plus ou moins long est respecté afin que l'échantillon soit à la température de la chambre d'analyse. Les échantillons sont préparés avec minutie et d'après les recommandations de Geller et coll. [6]. A l'échelle des échantillons, la variabilité du dépôt carbone est

négligeable. La matrice de correction utilisée est la plus aboutie à ce jour pour les éléments légers. Le point touchant au bruit de fond sera abordé plus en avant dans cette annexe. Enfin, la tension d'accélération est mesurée dans le cadre de ce travail pour chaque point de mesure. Les instabilités électroniques du matériel sont les seuls paramètres sur lesquels nous n'avons pas la possibilité d'agir, mais leur influence sur la mesure est infime.

En ce qui concerne la mesure en elle-même, le paramètre qui va déterminer la limite de détection et l'erreur de l'analyse est le temps de comptage. En général, les temps de comptage de l'étalon et de l'échantillon doivent satisfaire la relation suivante afin d'optimiser le temps de comptage sans diminuer la précision de l'analyse :

$$\frac{t_{pic}}{t_{bdf}} = \sqrt{\frac{R_{pic}}{R_{bdf}}}$$

où t_{pic} et t_{bdf} sont les temps de comptage sur le pic et sur le bruit de fond, respectivement et R_{pic} et R_{bdf} représente la vitesse de comptage (nombre de coups par seconde) sur le pic et sur le bruit de fond. Pour les éléments présents en faible concentration, il est nécessaire de mesurer le bruit de fond des deux cotés du pic et d'augmenter le temps de comptage du bruit de fond.

C.3.4 Mesures des éléments légers

L'analyse des éléments légers est délicate pour de nombreuses raisons physiques [7] :

- les longueurs d'onde sont très importantes (C Ka : 4,4 nm), ce qui oblige à utiliser des cristaux multicouches. Ces cristaux, appelé PC1 (W-C) et PC2 (Ni-C), sont de faux cristaux obtenus par dépôts successifs de couches, ce qui permet d'obtenir des paramètres cristallographiques plus importants,
- les potentiels d'excitation des raies sont faibles (C : 0,28 kV), d'où les tensions d'excitations inhabituelles (C : 10kV),
- les raies sont très étalées sur l'axe des longueurs d'onde d'où des difficultés de calage sur le pic,
- le pic se décale sur l'axe des longueurs d'onde en fonction de la nature de la liaison chimique,
- les coefficients d'absorption sont très élevés (10 fois ceux des autres éléments),
- les raies sont entourées de très nombreuses raies d'ordres multiples, ce qui peut être un problème pour la mesure du bruit de fond.

Bien que délicate lorsque les teneurs en éléments légers sont faibles, l'analyse quantitative reste possible à condition de respecter plusieurs points. Il est tout d'abord souhaitable de diminuer la tension d'accélération du faisceau, afin de limiter la possibilité d'exciter des raies de premier ordre d'éléments « lourds ». Ensuite, si l'élément est présent en faible quantité, il est nécessaire d'augmenter le courant de sonde, afin d'obtenir de meilleures statistiques de comptage. Enfin, le choix du témoin est d'une importance du premier ordre, nous développerons davantage ce point dans le prochain paragraphe.

C.4 Application à la mesure de l'oxygène dans les alliages de base TiAl

Les premières mesures quantitative de l'oxygène remontent à la fin des années 60 grâce au développement de nouveaux cristaux à grand paramètre de maille (cristal KAP

à l'époque) [8]. Ces analyses ont permis de déterminer la teneur en oxygène dans des oxydes métalliques, soit des teneurs relativement importantes. La création de nouveaux cristaux synthétiques ont permis d'augmenter la précision de l'analyse jusqu'à quelques atomes pourcents. Au cours de ce paragraphe, nous présenterons les mis en œuvre pour mesurer des teneurs en oxygène de l'ordre de 1200 at.ppm, bien que la majorité des alliages présentés dans ce manuscrit présentent des teneurs comprises entre 0,4 et 1,5 at.‰.

C.4.1 Préparation de l'analyse

La mesure de faibles teneurs en oxygène a nécessité un travail préparatoire en amont de l'analyse afin d'optimiser le maximum de paramètres. Les paramètres de sonde, tout d'abord : nous utilisons une tension d'accélération de 10 kV et une tension de 100 nA, comme [9] le préconise. Ensuite, nous avons effectué des analyses sur de nombreux oxydes pouvant nous servir d'étalon pour la calibration de l'oxygène, afin de choisir celui qui serait le plus adéquat. Le Tableau C.2 montre les principaux oxydes testés et présente les raies susceptibles de poser un problème d'interférence lors de l'analyse.

Oxyde	Interférence	Niveau	Ordre
MnO_2	Mn	L_I	1
Al_2O_3	Al	K_α, K_β	3
Fe_2O_3	aucune	/	/
Cr_2O_3	Cr	L_I	1
CuO	Cu	L_β	1
SiO_2	aucune	/	/
ThO_2	aucune	/	/
TiO	aucune	/	/
TiO_2	aucune	/	/
$Ca_3Fe_2(SiO_2)_3$	Ca	$K_\alpha, K_{\alpha 2}, K_\beta, K_{\beta 3}, K_{\beta 5}$	7,8

TABLEAU C.2 – Oxydes métalliques testés dans cette étude et principales interférences retrouvées avec le pic de l'oxygène sur le cristal PC2.

Parmi ces standards, nous avons bien entendu choisi de favoriser ceux qui ne présentent aucune interférence, mais trois autres paramètres restent à prendre en compte pour déterminer lequel sera celui qui nous fournira les meilleurs résultats :

- la position du pic,
- le « numéro atomique moyen » de l'oxyde, qui doit être proche de celui de l'alliage,
- la quantité d'oxygène présente dans l'oxyde (simplement : $C_O(TiO) < C_O(TiO_2)$).

L'étalon qui répond le mieux à ces est le dioxyde de titane TiO_2 , que nous avons choisi pour chacune des analyses décrites dans ce manuscrit. Pour les autres éléments, Ti, Al et Nb notamment, nous avons utilisé des métaux de hautes puretés, typiquement 99,99% minimum. Les conditions opératoires sont précisées dans le Tableau C.3.

Enfin, le dernier point délicat a consisté à déterminer les valeurs à utiliser pour mesurer le bruit de fond. La Figure C.6 montre le résultat d'une analyse réalisée sur l'alliage Ti-46Al-8Nb à tension et intensité constante, mais en faisant varier la longueur d'onde sélectionnée

Element	Voltage (kV)	Intensity (nA)	Acquisition time (s) (Peak - Background)
O	10	100	100 - 50
Ti	15	10	30 - 15
Al	15	10	20 - 10
Other (Nb, Y, V, etc.)	15	10	30 - 15

TABLEAU C.3 – Oxydes métalliques testés dans cette étude et principales interférences retrouvées avec le pic de l'oxygène sur le cristal PC2.

par la cristal, ce qui permet de se rendre compte des interférences à prendre en compte lors du choix des paramètres de mesure de bruit de fond. Ainsi, nous avons utilisé pour la plupart des analyses une fonction exponentielle pour représenter le bruit de fond (courbe bleue sur la figure), et pris soin de mesurer le bruit de fond à gauche et à droite du pic dans des zones sans pics parasites.

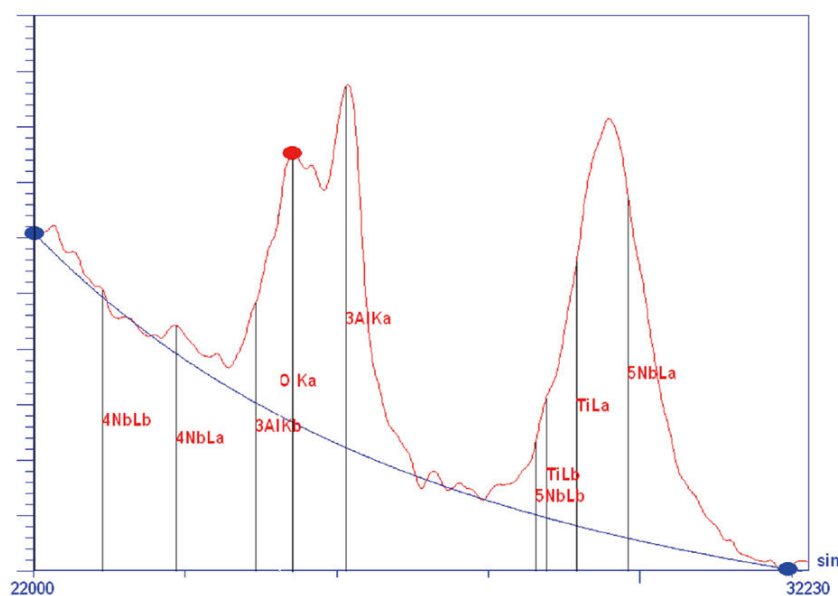


FIGURE C.6 – Evolution du nombre de coups par seconde en fonction de la longueur d'onde, la mesure correspond à la courbe rouge, la courbe bleue représente la fonction exponentielle utilisée pour représenter le bruit de fond en l'absence de pics. Les raies et éléments correspondant aux pics observés sont présentés sur la Figure.

C.4.2 Exemple de résultats

Au sein du projet IMPRESS, et grâce aux compétences acquises en microanalyse au cours de ce travail de thèse, plusieurs partenaires ont fait appel à notre laboratoire pour effectuer des dosages de faibles quantités d'oxygène. Nous allons présenter deux exemples d'analyses réalisées pour des partenaires du projet.

C.4.2.1 Macroségrégation dans l'alliage Ti-46Al-8Nb élaboré en coulée centrifuge

Le premier exemple concerne des barreaux réalisés en coulée centrifuge par ACCESS e.V., où nous devons préciser l'amplitude de la macroségrégation dans l'alliage Ti-46Al-8Nb, en particulier pour l'élément oxygène. La principale difficulté de ce travail a résidé dans les faibles teneurs en O contenues dans l'alliage, de l'ordre de 1000 at.ppm (valeur déterminée par chromatographie en phase gazeuse).

En plus des paramètres et précautions opératoires décrits précédemment, nous avons pour ces analyses augmenté le temps de comptage jusqu'à atteindre une limite de détection de 340 wt.ppm avec une erreur absolue de ± 115 wt.ppm (en théorie). Nous avons également utilisé un faisceau défocalisé de $50 \times 40 \mu\text{m}^2$ afin de prendre en compte la microstructure. Du fait du temps de comptage élevé pour l'oxygène et du nombre d'élément à doser (4 avec 3 Spectromètres), le temps nécessaire à l'analyse d'un « point » est conséquent, et nous avons ainsi limité le nombre de points de mesure par échantillon à 700. Les résultats de l'un des échantillons sont présentés sur la Figure C.7.

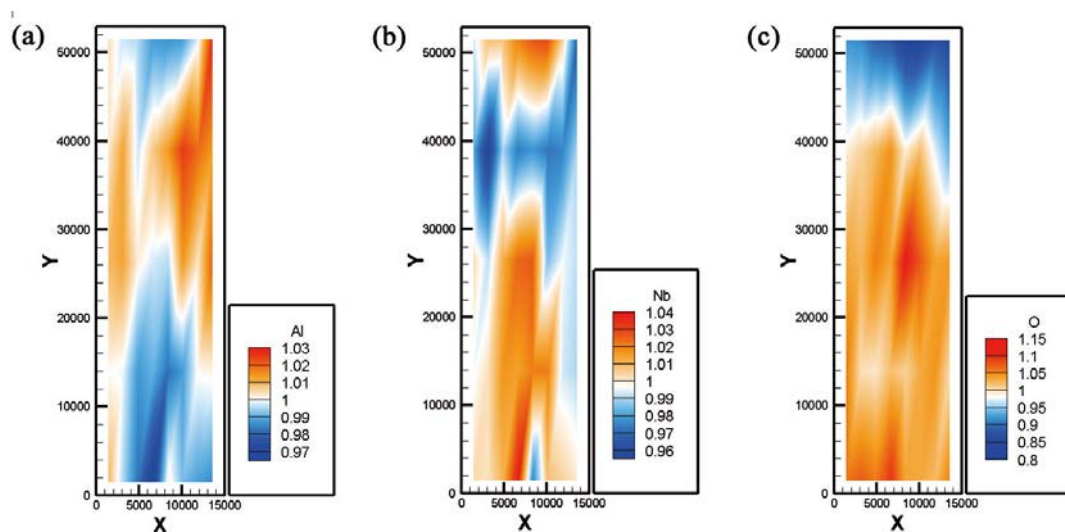


FIGURE C.7 – Cartes de macroségrégation obtenues sur un échantillon élaboré en coulée centrifuge par ACCESS e.V. : (a) Al, (b) Nb et (c) O.

La composition moyenne en oxygène mesurée est de 1300 wt.ppm, ce qui est légèrement supérieur à la teneur de 1000 wt.ppm annoncée. Nous attribuons cette différence à la présence d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon, qui a été mise en évidence par SIMS, bien que son épaisseur reste indéterminée.

C.4.2.2 Profils de pénétration dans un alliage Ti-6Al-4V

Le second exemple concerne une étude consacrée à la détermination du matériau qui servira de moule lors de coulée d'aube de turbine chez le partenaire SETTAS/Doncaster. Des essais ont été effectués sur deux moules, l'un en zircone, l'autre en yttrine, avec un alliage Ti-6Al-4V. Il nous a été demandé de faire des profils d'oxygène afin de déterminer lequel des deux moules est le plus à même d'être utilisé pour la coulée d'aluminures de titane.

Le problème rencontré lors de ces analyses est l'interférence notable entre la raie K_{α} de l'oxygène et la raie du vanadium. Le logiciel utilisé pour les analyses permet heureusement de prendre en compte les interférences, mais par souci de précision nous avons été jusqu'à étalonner l'interférence, en faisant une mesure d'oxygène dans la matrice de l'alliage (où il n'est censé contenir que quelques centaines de wt.ppm d'oxygène). Bien que cela ne garantisse pas la quantitativité de l'analyse, les résultats obtenus nous sont apparus satisfaisant, et nous avons également mesuré les concentrations en Ti, Al, V, et Zr ou Y. Sur chaque échantillon d'aube de turbine, nous avons effectués une dizaine de lignes allant de la surface vers le cœur de la pièce. Un exemple de résultat obtenu pour chaque lot est présenté sur la Figure C.8.

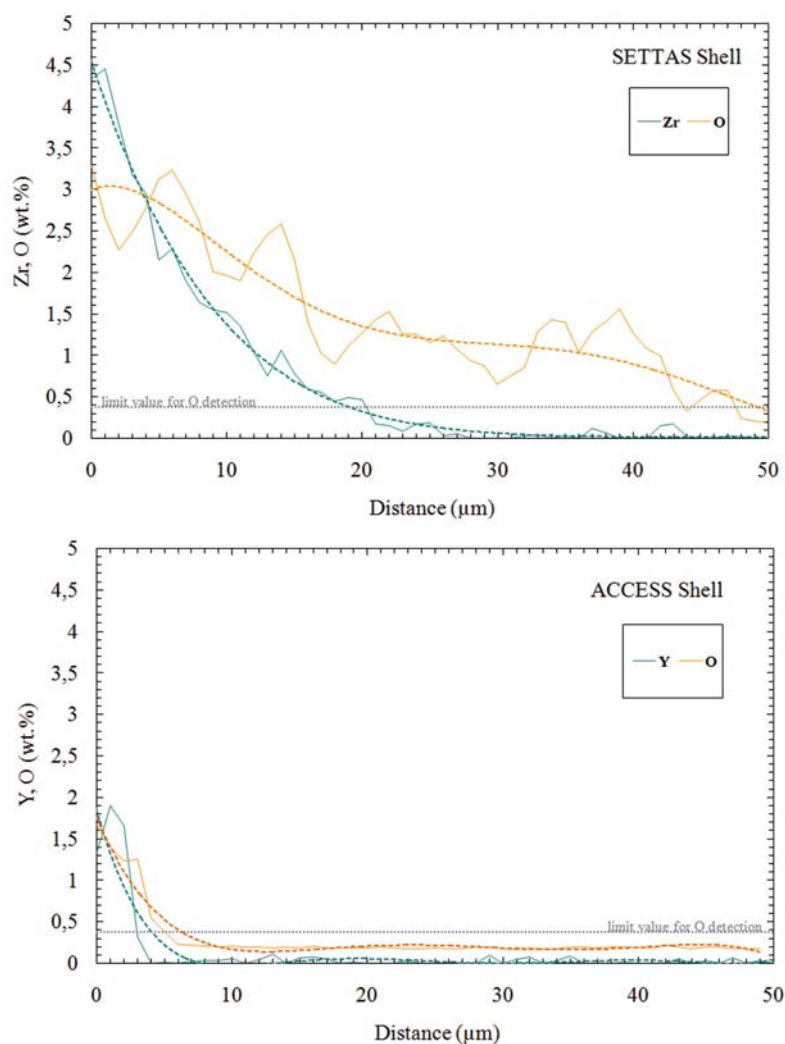


FIGURE C.8 – Profils d'oxygène réalisés sur l'aube de turbine élaborée dans un moule en zircon (haut) et dans un moule en yttrine (bas).

Ces résultats ont été présentés devant la commission d'évaluation du projet IMPRESS pour l'union européenne le 29 Novembre 2007.

C.5 Autres travaux réalisés en microanalyse

Au cours de ce travail de thèse, nous avons également été sollicités par les laboratoires du Centre d'Ingénierie des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy. Ainsi, outre les travaux réalisés au sein du LSG2M, notamment la mesure de bore dans des composites Al-quasicristaux (*Thèse de S. Kenzari*), nous avons entre autre réalisé des mesures pour le Laboratoire de Physique des Matériaux (analyse de dépôt Pb-Sn-Sb), et une étude en coopération avec le Laboratoire en Science et Génie des Surfaces s'est soldée par une publication.

Bibliographie

- [1] P. Potts, *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Blackie, 1987.
- [2] K. Kanaya, S. Okayama, Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 5 (1972) 43.
- [3] K. Heinrich, *Electron Beam X-ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold Co., 1981.
- [4] J. Wittke, Glg 510 - electron probe micro analysis course overview, <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/Course%20overview.html> (2006).
- [5] J. Pouchou, F. Pichoir, « pap » $\phi(\rho z)$ procedure for improved quantitative microanalysis, in : J. Armstrong (Ed.), *Microbeam Analysis 1985*, 1985, pp. 104–106.
- [6] J. D. Geller, P. D. Engle, Sample preparation for electron probe microanalysis - pushing the limits, *J. Res. Natl. Inst. Stand.* 107 (6) (2002) 627–638.
- [7] M. Moncel, *Méthodes Physiques d'analyses en Métallurgie*, Vol. traité Matériaux métalliques, Technique de l'Ingénieur, 1991.
- [8] T. Shiraiwa, K. Fujino, Quantitative analysis of oxygen in electron probe microanalysis, in : *Vth International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis*, 1968, pp. 365–368.
- [9] J. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, 1997.

Méthodes de Caractérisation de la Microségrégation

D.1 Introduction

Dans le domaine de la solidification, et plus particulièrement celui de la microségrégation, la comparaison des profils de ségrégation mesurés à ceux prédits par le calcul sont un moyen commun de vérifier la validité d'un modèle. Cependant, plusieurs auteurs ont montré que la procédure expérimentale, notamment l'échantillonnage et le tri des données, avait une influence sur le résultat de la mesure qui peut ne pas complètement refléter la réalité.

La méthode de caractérisation expérimentale de la microségrégation mise en place dans cette étude s'appuie sur une revue bibliographique mais présente également quelques points de développements originaux liés à la microstructure des matériaux étudiés.

D.2 Echantillonnage et mise en place des analyses pour caractériser la microségrégation

La caractérisation de la microségrégation est le plus souvent réalisée à l'aide de la microanalyse par sonde électronique (EDS ou WDS), en effectuant des points d'analyse à intervalles réguliers le long de lignes ou de grilles. L'un des premiers auteurs à avoir mis en avant l'importance de l'échantillonnage sur le résultat d'analyses de microségrégation est Gungor [1], qui a notamment étudié l'influence du nombre de points de mesure sur le résultat obtenu, et proposé une méthode basée sur l'analyse statistique de ses résultats. Hazotte et coll. ont étudié l'effet de la géométrie et de l'homogénéité de la microstructure, et de la taille et de l'emplacement de la grille d'analyse sur les profils de ségrégation obtenus, et ont proposé une procédure afin de limiter le biais associé à la mesure [2]. Ces études, bien que n'apportant pas de réponses définitives ni de méthode universelle pour faire des mesures qui se rapproche au mieux de la réalité, ont posé les bases de la problématique.

Dans le cadre de ce travail, deux méthodes ont été appliquées. Tout d'abord, pour les alliages binaires, la microségrégation a été principalement étudiée sur des lingots bruts de coulée préparés en creuset froid. Dans ce cas, nous avons utilisé une méthode analogue à celle utilisée par Gungor [1]. Nous avons effectué les analyses par microsonde Castaing en mode point le long de grilles à intervalles réguliers. L'intervalle choisi a une valeur comprise entre λ_1 et λ_2 , les espacements interdendritiques primaires et secondaires, ce qui correspond à 150 μm dans ce cas. Le nombre de points d'analyse a été fixé à 600.

Dans les alliages ternaires, nous avons essentiellement caractérisé des échantillons préparés par trempe en cours de solidification dirigée. Nous avons mis en évidence dans le chapitre IV l'existence d'une ségrégation intra-dendritique formée à l'état solide, dont la présence change partiellement la redistribution de soluté héritée de la solidification. Les deux types de ségrégation observées sont présentes à deux échelles différentes, comme on peut le voir sur la Figure D.1 : l'échelle des bras primaires de dendrites, de l'ordre de la centaine de microns et l'échelle de la transformation à l'état solide, de l'ordre de la dizaine de microns.

Nous avons au cours de ce travail essayé de mettre en place une méthode permettant de prendre en compte ces deux échelles, tout en minimisant le nombre de points d'analyses afin de pouvoir faire davantage de mesures. La méthodologie choisie, ainsi que la démarche qui a permis d'y aboutir, est la suivante. Sur les échantillons préparés par TSD, nous avons choisi

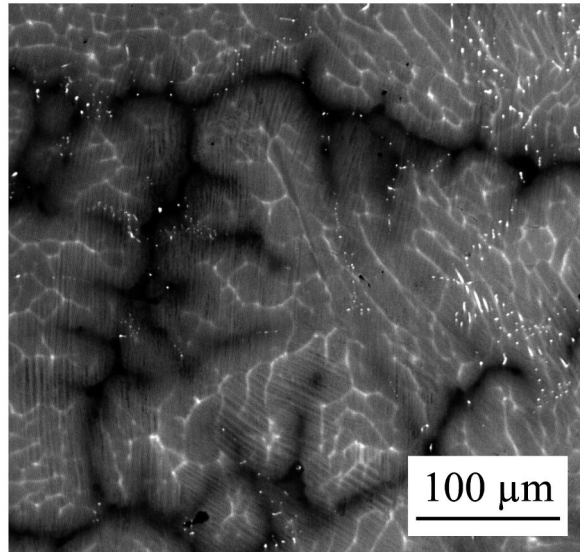


FIGURE D.1 – Image BSE montrant les deux échelles de microségrégation dans l’alliage Ti-46Al-8Nb.

de faire les mesures le long de lignes à différentes températures correspondant à différentes fractions solidifiées, sur des coupes longitudinales. Le pas d’analyse choisi correspond à la taille caractéristique de la transformation à l’état solide, soit $10\ \mu m$. Pour déterminer le nombre de points nécessaires afin d’être statistiquement représentatif, nous avons utilisé la procédure suivante.

Nous avons d’abord préparé un échantillon en coupe radiale correspondant à une fraction solide donnée, et effectué une mesure de « référence », qui a consisté à mesurer un grand nombre de points le long d’une grille de dimensions $3.\lambda_1$ sur l’échantillon solidifié avec $G_L = 8000K/m$ et $v_p = 118.10^{-6}m/s$ (soit $\lambda_1 = 246\ \mu m$) avec un pas de $10\ \mu m$, ce qui correspond à plus de 4000 points d’analyse. Nous avons ensuite effectué des mesures le long de lignes sur un échantillon solidifié dans les mêmes conditions, pour une fraction solidifiée identique, et avec un pas de mesure identique, en faisant varier le nombre de points le long de ces lignes. Après avoir trié les données ainsi obtenues, nous avons comparé les mesures faites en coupe radiale à celles faites sur coupe longitudinale. Nous sommes arrivés à un bon accord (différence entre les deux courbes inférieure à l’incertitude liée à la mesure) entre la mesure de « référence » et les mesures en lignes pour un nombre de points égal à 300, comme cela est illustré sur la Figure D.2 pour l’élément aluminium.

Nous avons ensuite relié le nombre de points nécessaires pour obtenir une mesure statistiquement fiable à λ_1 . 300 mesures faites avec un pas p de 10 microns correspondent à une longueur de ligne de 3 mm, soit $12.\lambda_1$. Nous avons ainsi déterminé le nombre de points d’analyses N à effectuer pour chaque échantillon comme étant :

$$N = \frac{12.\lambda_1}{p}$$

Le nombre de points de mesures étant au maximum égal à 930 pour l’alliage ayant le plus grand espacement interdendritique primaire ($776\ \mu m$), solidifié avec $G_L = 4000K/m$ et $v_p = 5,5.10^{-6}m/s$.

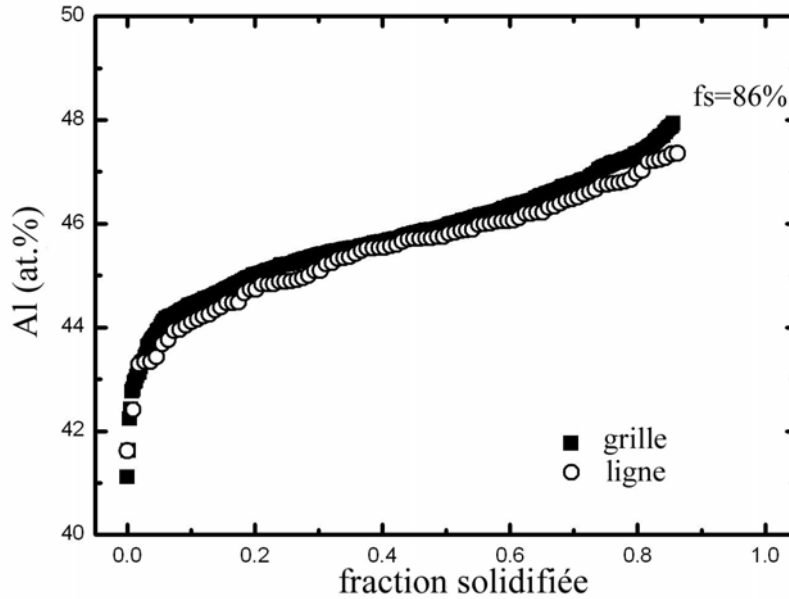


FIGURE D.2 – Comparaison entre les profils de ségrégation en aluminium en fonction de la fraction solide obtenus pour une analyse par grille et par ligne sur l’alliage solidifié avec $G_L = 8000K/m$ et $v_p = 118.10^{-6}m/s$.

D.3 Les méthodes et techniques de tri et d’analyse des données

La méthode utilisée pour trier les données mesurées est aussi importante que la mesure si l’on veut essayer d’obtenir des résultats réalistes. Au cours de notre étude, nous avons repris la méthode et les nouvelles solutions de tri développées par Ganesan et coll. [3], qui sont les plus abouties à ce jour. Le traitement des données a été réalisé en trois étapes :

- la détermination du sens de variation des coefficients de partage ($>$ ou $<$ à 1). Plusieurs méthodes peuvent permettre d’y parvenir : (1) en comparant la composition des coeurs de dendrites à celle des espaces interdendritiques, (2) en réalisant une cartographie X, (3) en référence à un coefficient de partage reporté dans la littérature.
- le tri des données. Chaque série de données est habituellement triée pour pouvoir être représentée sous la forme d’une courbe composition-fraction cumulée. Plusieurs approches sont utilisées :
 - l’approche séparée de Flemings-Gungor [1, 4] qui consiste à trier en ordre croissant ou décroissant suivant que le coefficient de partage est inférieur ou supérieur à 1, respectivement, tous les éléments indépendamment.
 - le tri élémentaire, pour lequel un élément choisi comme étant le plus représentatif. Le tri de tous les autres éléments est fait sur la base de l’élément particulier choisi comme référence. Cette méthode a été utilisée pour les alliages de base Ti-Al par Charpentier et coll. [5].
 - le tri différentiel. La différence de concentration entre deux éléments pré-sélectionnés est le critère utilisé pour le tri [6].
 - le tri par rang. Pour chaque élément, on détermine les concentrations minimum et maximum de la série de donnée, et on attribue un rang à chaque mesure. Par

exemple, un élément ségrégeant dans les régions interdendritiques va se voir attribuer le rang 1 pour la composition minimum mesurée. Pour chaque point d'analyse, la moyenne des rangs est effectuée et cette moyenne devient le critère utilisé pour trier les données (tri croissant du critère de tri).

- le tri par rang à intervalles pondérés (WIRS). Cette méthode est en fait une extension de celle décrite ci-dessus. Non seulement cette méthode prend en compte l'influence de tous les éléments lors du tri comme celle du tri par rang, mais elle prend également en considération l'incertitude liée à la mesure, ce qui paraît nécessaire quand l'erreur relative est de l'ordre de 10% comme c'est le cas pour l'élément oxygène. Chaque composition mesurée C_i^j (i = élément d'alliage, j = point de mesure) est pondérée par les informations contenues dans les séries de données pour chaque élément j . Ainsi, pour la concentration mesurée C_i^j pour chaque élément en chacun des points d'analyse, nous calculons une valeur pondérée \bar{C}_i^j , égale à :

$$\bar{C}_i^j = \frac{C_i^j - C_i^{MIN}}{\sigma^i}$$

pour un élément dont le coefficient de partage est inférieur à 1 (dans notre cas l'aluminium), et à :

$$\bar{C}_i^j = \frac{C_i^{MAX} - C_i^j}{\sigma^i}$$

pour un élément dont le coefficient de partage est supérieur à 1 (dans notre cas le titane et l'oxygène). C_{MAX}^j et C_{MIN}^j correspondent aux valeurs maximales et minimales mesurées pour l'élément i , et σ^i est l'incertitude associée à la mesure. Pour chaque élément, \bar{C}_i^j varie de 0 à $(C_i^{MAX} - C_i^{MIN})/\sigma^i$. Pour chaque point d'analyse, il faut ensuite faire la moyenne de la valeur de la concentration pondérée de chaque élément : cette moyenne va être le paramètre de tri. Chaque point d'analyse a ainsi une valeur correspondante de ce paramètre que l'on va trier en ordre croissant pour obtenir la distribution cumulée.

- Attribution d'une fraction solide. Une fois les données triées, chaque point se voit attribuer une fraction solide définie par le rapport entre son rang dans les données triées sur le nombre total de points.

Afin de déterminer laquelle des méthodes de tri la plus fiable, Ganesan et coll. ont également proposés un paramètre qui permet de rendre compte de l'efficacité de la méthode, il est défini comme le rapport entre l'écart type des 20 % de fraction solide autour de $f_s = 0,5$ sur l'incertitude de la mesure. La méthode de tri la plus efficace est celle dans ce paramètre est le plus proche de 1.

Dans cette étude, plusieurs méthode de tri ont été testées pour les deux phases de solidification rencontrées et pour les alliages binaires et ternaires : tri élémentaire, tri différentiel (les paires Al-Ti, Al-O, et Al-Nb ont été testées), tri par rang et WIRS. Il ressort de ces tests que :

- pour les alliages binaires, quelle que soit la phase de solidification, la méthode WIRS donne les meilleurs résultats,
- pour les alliages ternaires, deux cas sont à différencier. Pour les alliages ayant la phase β comme phase de solidification, les meilleurs résultats ont été obtenus avec

le tri différentiel, basé sur la paire Al-Nb. Pour les alliages ayant la phase α comme phase de solidification, c'est à nouveau le WIRS qui donne les meilleurs résultats.

Bibliographie

- [1] M. N. Gungor, Statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys, *Metall. Mater. Trans.* 20 A (11) (1989) 2529–2533.
- [2] A. Hazotte, J. Lecomte, J. Lacaze, Setting-up rules to characterize microsegregation, *Mater. Sci. Eng. A* 413-414 (12) (2005) 223–228.
- [3] M. Ganesan, D. Dye, P. Lee, A technique for characterizing microsegregation in multicomponent alloys and its application to single-crystal superalloy castings, *Metall. Mater. Trans.* 36 A (8) (2005) 2191–2203.
- [4] M. Flemings, D. Poirier, R. Barone, H. Brody, Microsegregation in iron-base alloys, *Journal of the Iron Steel Institute (London)* 208 (pt 4) (1970) 371–381.
- [5] M. Charpentier, D. Daloz, A. Hazotte, E. Gautier, G. Lesoult, M. Grange, Study of microstructure and solute partitioning in a cast Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy by quenching during directional solidification technique, *Metall. Mater. Trans.* 34 A (10) (2003) 2139–2148.
- [6] M. S. A. Karunaratne, D. C. Cox, P. Carter, R. C. Reed, Modelling of microsegregation in CMSX-4 superalloy and its homogenisation during heat treatment, in : *Superalloys 2000*, 2000, pp. 263–272.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jacques LACAZE, Directeur de Recherche, ENSC, Toulouse

Monsieur Michel RAPPAZ, Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ZOLLINGER Julien

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'alumiures de titane
binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique γ -TiAl"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 27 juin 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX



Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet européen IMPRESS, "Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification". Elle porte sur la compréhension des mécanismes fondamentaux qui contrôlent la solidification de l'alliage Ti-46Al-8Nb envisagés pour le développement d'aubes de turbines.

La première partie de cette étude caractérise l'influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'alliages de base TiAl coulés et contenant de 40 à 48 at.% d'aluminium. L'addition d'oxygène augmente la fraction volumique de phase α formée pendant la solidification péritectique et conduit au changement de la phase primaire de solidification de la phase β à la phase α dans les alliages ternaires Ti-44,3Al-1,5O, Ti-47,7Al-0,8O et Ti-47,3Al-1,5O (at.%). Les coefficients de partage pour l'aluminium et l'oxygène $k_{Al}^{\alpha/l} = 0,9$ et $k_O^{\alpha/l} = 1,29$, ont été déterminés pour l'alliage ayant α comme phase primaire de solidification.

Dans un deuxième temps, l'étude du comportement à la solidification de l'alliage Ti-46Al-8Nb, est décrite en portant une attention particulière sur les effets de la contamination et des conditions de croissance sur la formation des microstructures et des microségrégations. Deux comportements différents ont été mis en évidence : dans la phase primaire de solidification α rencontrée pour des hauts niveaux de contamination en oxygène, une très faible rétrodiffusion est observée. Pour de faibles quantités d'oxygène, la phase primaire de solidification est la phase β . Dans ce cas la présence d'oxygène induit une augmentation de l'amplitude de ségrégation malgré une forte rétrodiffusion dans la structure cubique centrée.

Mots-clés : solidification, composés intermétalliques, alliages TiAl, microségrégation, microstructures.

Abstract

This study was performed in the framework of the IMPRESS, "Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification", and is dedicated to the understanding of the fundamental mechanisms that control solidification in a Ti-46Al-8Nb alloy selected for TiAl-based alloy turbine blade development.

The first part of this work is devoted to study the influence of oxygen on the solidification behaviour of cast TiAl-based alloys containing from 40 to 48 at.% of Al. Increasing the oxygen content affects significantly the macrostructure of the as-cast ingots, increases volume fraction of the phase formed during the peritectic solidification and leads to a change of the β primary solidification phase to the α phase in the ternary Ti-44.2Al-1.4O, Ti-47.3Al-0.9O and Ti-47.2Al-1.5O (at.%) alloys. When α is the primary solidification phase, the partition coefficients has been determined as $k_{Al}^{\alpha/l} = 0,9$ and $k_O^{\alpha/l} = 1,29$.

In a second part, the solidification behaviour of Ti-46Al-8Nb alloy is investigated, with a particular attention to the contamination and growth conditions effects on microstructures and microsegregation formations. For high contamination levels, the solidification phase is α where oxygen reduces solute mobility, leading to limited backdiffusion. In low oxygen containing alloys, β is the primary solidification phase, and oxygen leads to an extent of the segregation amplitude despite high level of back-diffusion in the bcc structure.

Keywords : solidification, intermetallic compounds, TiAl-based alloys, microsegregation, microstructures.