



**HAL**  
open science

# Évolution des microstructures et mécanismes de densification d'un alliage TiAl lors du frittage par Spark Plasma Sintering

Julien Guyon

► **To cite this version:**

Julien Guyon. Évolution des microstructures et mécanismes de densification d'un alliage TiAl lors du frittage par Spark Plasma Sintering. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0244 . tel-01754510

**HAL Id: tel-01754510**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754510>**

Submitted on 30 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Métallurgie

Présentée par :

**JULIEN GUYON**

---

## **Evolution des microstructures et mécanismes de densification d'un alliage TiAl lors du frittage par Spark Plasma Sintering**

---

Thèse soutenue publiquement le 25 novembre 2015 à Metz devant le jury composé de :

M. Jérôme CREPIN	Directeur de recherche, Mines Paristech	Rapporteur
M. Damien FABREGUE	Professeur des universités, INSA Lyon	Rapporteur
M. Dominique DALOZ	Professeur des universités, Université de Lorraine	Examineur
M. Shigehisa NAKA	Directeur de recherche, ONERA	Examineur
M. Jean-Philippe MONCHOUX	Chargé de recherche, CNRS	Invité
M. Emmanuel BOUZY	Professeur des universités, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Alain HAZOTTE	Professeur des universités, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse

*LEM3 – UMR 7239 - Equipe 3TAM  
Ile du Saulcy - F-57045- Metz Cedex 01*



# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux de l'Université de Lorraine. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Messieurs Laszlo TOTH et Mikhail LEBEDKIN, directeurs, pour m'avoir accueilli au sein du LEM3.

Je remercie également, Messieurs Jérôme CREPIN et Damien FABREGUE pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et Messieurs Dominique DALOZ et Shigehisa NAKA en leur qualité d'examineur.

Je prends le temps de remercier monsieur Jean-Philippe MONCHOUX du CEMES pour m'avoir aidé tout au long de cette thèse avec les essais SPS. Ce travail n'aurait pu voir le jour sans lui. J'en profite également pour remercier messieurs Alain COURET et Marc THOMAS pour les échanges instructifs que j'ai pu avoir avec eux.

Je ne sais pas comment remercier Emmanuel BOUZY mon directeur de thèse, qui m'a guidé et épaulé tout au long de ce travail. J'ai eu de nombreuses occasions d'abandonner mais sa ferveur et son enthousiasme m'ont donné la volonté de continuer. Je remercie vivement Alain HAZOTTE, mon codirecteur, qui a toujours su trouver les mots pour me faire voir le côté positif des résultats négatifs. Sans eux, cette thèse ne serait pas la même.

Je remercie tout le personnel du LEM3 qui, à un moment où un autre, a mis son grain de sel dans cette étude, en particulier : Francis, Thierry, Nathalie(s), Jean Jacques, Lionel. Je dois un immense merci à Olivier PERROUD pour son aide pour les analyses de diffractions des rayons X, à Jérôme SLOWENSKY qui m'a appris tout ce que je sais en microscopie électronique, à Yudong ZHANG pour la microscopie à transmission, à Auriane MANDRELLI pour les préparations d'échantillons ainsi qu'à Laurent PELTIER pour les traitements thermiques. Je remercie tout particulièrement Philippe ACQUIER avec qui j'ai énormément discuté autour du SPS et qui m'a permis d'utiliser son dispositif de densification DCRS.

Par ces remerciements, je ne saurais oublier mes compagnons de galère, dont la plupart ont déjà quitté le navire. Un grand merci pour ces moments de doute, d'amertume et de bonheur partagés avec vous. Je pense en particulier à Elodie, Cécile, Amandine, Arnaud. Cette aventure n'aurait pas eu la même saveur sans vous.

Je dédie ce travail à mes parents, et en particulier à ma mère, qui aurait été si fière de me voir accomplir mon périple. La vie en a décidé autrement, mais sachez que je n'ai pas renoncé et que je l'ai enfin terminée cette thèse. J'ai également une pensée pour tout le reste de ma famille, mon frère, ma sœur et ma belle famille. Vous avez enfin une réponse à votre sempiternelle question : «C'est pour quand ta thèse ?».

Je terminerai ces lignes en remerciant celle qui m'a soutenue et supporté durant ces longues années. Toi qui a su me reconforter et m'épauler durant mes périodes de doutes, je ne saurais jamais assez te remercier. Merci de m'apporter amour et bonheur au quotidien.

# Sommaire

<b>Remerciements</b> .....	<b>i</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>ii</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Bibliographie</b> .....	<b>5</b>
<b>I-1 Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>I-2 Les alliages intermétalliques TiAl</b> .....	<b>5</b>
I-2.1 Diagramme d'équilibre.....	5
I-2.2 Structures cristallographiques.....	7
I-2.3 Composition chimique.....	8
I-2.4 Microstructures .....	10
I-2.4.1 Presque gamma.....	10
I-2.4.2 Lamellaire .....	10
I-2.4.3 Duplex.....	11
I-2.4.4 Presque lamellaire.....	11
I-2.4.5 Autres microstructures.....	12
I-2.5 Relations microstructures-propriétés mécaniques.....	12
I-2.6 Procédés de fabrication.....	14
I-2.6.1 Fonderie.....	14
I-2.6.2 Solidification dirigée.....	15
I-2.6.3 Corroyage .....	15
I-2.6.4 Métallurgie des poudres .....	15
I-2.7 Applications.....	16
<b>I-3 Spark Plasma Sintering</b> .....	<b>16</b>
I-3.1 Historique .....	17
I-3.2 Application aux alliages à base de TiAl.....	17
<b>I-4 Mécanismes de densification</b> .....	<b>21</b>
I-4.1 Mécanismes généraux de densification .....	21
I-4.1.1 Consolidation à froid .....	21
I-4.1.2 Consolidation à chaud .....	22
I-4.2 Mécanismes spécifiques au SPS .....	25
I-4.2.1 Influence des paramètres du procédé .....	25
I-4.2.2 Hétérogénéités de température .....	30
I-4.2.3 Etat initial de la poudre .....	30

I-5	Objectifs de l'étude .....	31
I-6	Références bibliographiques .....	32

## **Chapitre II : Matériaux, conditions d'élaboration et techniques expérimentales .....39**

II-1	Introduction .....	39
II-2	Poudres.....	39
II-2.1	Atomisation par gaz.....	40
II-2.2	Recuit.....	40
II-2.3	Broyage à haute énergie (Mechanical grinding en anglais) .....	41
II-2.3.1	Broyage planétaire .....	41
II-2.3.2	Broyage cryogénique.....	42
II-3	Densification .....	43
II-3.1	Densification SPS .....	43
II-3.2	Densification DCRS .....	45
II-3.3	Cycles réalisés.....	47
II-3.3.1	SPS .....	47
II-3.3.2	DCRS .....	48
II-4	Caractérisation .....	49
II-4.1	Analyse thermique différentielle.....	49
II-4.2	Diffraction des rayons X .....	49
II-4.3	Microscopie optique.....	50
II-4.4	Microscopie électronique.....	50
II-4.4.1	MEB .....	51
II-4.4.2	MET.....	51
II-4.5	Cartographie d'orientations.....	52
II-4.5.1	MEB .....	52
II-4.5.2	MET.....	53
II-5	Références bibliographiques .....	54

## **Chapitre III : Transformations de phases et recristallisation lors du chauffage des poudres atomisées.....55**

III-1	Objectifs.....	55
III-2	Etat initial de la poudre atomisée.....	55
III-3	Etat recuit .....	60
III-4	Transformation $\alpha \rightarrow \gamma_{\text{nanolamellaire}}$ .....	63
III-4.1	Etat microstructural à 675°C .....	63
III-4.2	Etat microstructural à 875°C .....	65
III-5	Transformation $\gamma_{\text{nanolamellaire}} \rightarrow \gamma_{\text{recristallisé}}$ .....	70

<b>III-6</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>76</b>
III-6.1	Etat initial .....	76
III-6.2	$\alpha \rightarrow \gamma_{NL}$ .....	77
III-6.3	$\gamma_{NL} \rightarrow \gamma_R$ .....	79
III-6.3.1	Energie due aux interfaces .....	80
III-6.3.2	Energie due aux contraintes élastiques .....	80
III-6.3.3	Germination hétérogène.....	82
III-6.3.4	Germination homogène dans les domaines nanolamellaires.....	84
III-6.3.5	Croissance.....	84
III-6.4	Précipitation de $\alpha_2$ .....	85
<b>III-7</b>	<b>Résumé .....</b>	<b>86</b>
<b>III-8</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>87</b>

## **Chapitre IV : Evolution microstructurale et mécanismes de formation des cous au cours du frittage par SPS .....91**

<b>IV-1</b>	<b>Objectifs.....</b>	<b>91</b>
<b>IV-2</b>	<b>Evolution globale au cours du frittage .....</b>	<b>91</b>
IV-2.1	Courbes de densification et choix des échantillons .....	91
IV-2.2	Evolution morphologique des cous à l'échelle de la particule.....	95
IV-2.3	Impact des transformations de phases sur la cinétique de densification.....	96
<b>IV-3</b>	<b>Evolution microstructurale à cœur de particule .....</b>	<b>97</b>
IV-3.1	Synthèse .....	100
<b>IV-4</b>	<b>Hétérogénéités.....</b>	<b>101</b>
IV-4.1	Hétérogénéités dues à la structure initiale des poudres .....	101
IV-4.2	Hétérogénéités dues aux gradients thermiques .....	103
IV-4.2.1	675°C .....	103
IV-4.2.2	725°C .....	104
IV-4.2.3	775°C .....	106
IV-4.2.4	825°C .....	109
IV-4.2.5	Synthèse .....	110
IV-4.3	Hétérogénéités dues à la déformation.....	111
IV-4.3.1	Synthèse .....	115
<b>IV-5</b>	<b>Microstructure finale .....</b>	<b>116</b>
IV-5.1	Taille de grain .....	116
IV-5.2	Germination $\alpha_2$ .....	116
IV-5.2.1	Germination intergranulaire .....	117
IV-5.2.2	Germination intragranulaire .....	118
IV-5.2.3	Germination dans les zones riches en oxygène .....	119
IV-5.3	Etat de déformation .....	120

IV-5.4	Synthèse .....	123
<b>IV-6</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>124</b>
IV-6.1	Gradient de déformation .....	124
IV-6.1.1	Estimation de l'amplitude de la déformation.....	124
IV-6.1.2	Evolution de la déformation au cours de la densification.....	129
IV-6.2	Gradient thermique.....	130
IV-6.3	Impact des hétérogénéités sur la microstructure finale .....	134
IV-6.3.1	Gradient de déformation et de température au niveau des cous .....	134
IV-6.3.2	Taille des particules .....	134
IV-6.3.3	Hétérogénéité de taille de grain.....	135
IV-6.3.4	Contamination en oxygène .....	136
<b>IV-7</b>	<b>Résumé .....</b>	<b>136</b>
<b>IV-8</b>	<b>Références .....</b>	<b>137</b>

## **Chapitre V : Effet du broyage de la poudre initiale sur la densification ..... 139**

<b>V-1</b>	<b>Objectifs.....</b>	<b>139</b>
<b>V-2</b>	<b>Etat initial des poudres broyées .....</b>	<b>139</b>
<b>V-3</b>	<b>Transformation de phase .....</b>	<b>144</b>
<b>V-4</b>	<b>Densification SPS.....</b>	<b>146</b>
<b>V-5</b>	<b>Evolution de microstructure.....</b>	<b>148</b>
V-5.1	AP/MMAP.....	148
V-5.2	CM4 .....	151
<b>V-6</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>152</b>
<b>V-7</b>	<b>Résumé .....</b>	<b>155</b>
<b>V-8</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>155</b>

## **Chapitre VI : Application d'une contrainte dynamique pendant le frittage ..157**

<b>VI-1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>157</b>
<b>VI-2</b>	<b>Comparaison SPS/DCRS .....</b>	<b>158</b>
VI-2.1	Cinétiques de densification .....	158
VI-2.2	Densité de compaction à 1000°C consigne .....	159
VI-2.3	Microstructures finales .....	161
VI-2.4	Discussion.....	162
VI-2.4.1	Différences entre les dispositifs .....	162
VI-2.4.2	Microstructures générées .....	163
<b>VI-3</b>	<b>Effet de l'impact .....</b>	<b>166</b>
VI-3.1	Cinétiques de densification .....	166
VI-3.2	Densité de compaction à 1045°C .....	167
VI-3.3	Microstructures finales .....	170

VI-4	Conclusions .....	173
VI-5	Références .....	173
<b>Conclusions et perspectives .....</b>		<b>175</b>
<b>Liste des figures .....</b>		<b>178</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>		<b>186</b>
<b>Annexe I : Etat microstructural des grains <math>\gamma</math> massifs après atomisation .....</b>		<b>189</b>
<b>Annexe II : Evolution morphologique et microstructurale des poudres en fonction du broyage subi.....</b>		<b>193</b>
<b>Annexe III : Evolution of metastable <math>\alpha</math> phase during heating of Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy .....</b>		<b>197</b>
<b>Annexe IV : Recrystallization of coherent nanolamellar structures in Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy .....</b>		<b>211</b>
<b>Annexe V : Effect of powder state on spark plasma sintering of TiAl alloys .</b>		<b>225</b>

---

# Introduction générale

---

Les alliages à base d'aluminiures de titane, sont des alliages dont la phase majoritaire est l'intermétallique  $\gamma$ -TiAl. Ils sont étudiés et développés depuis une quinzaine d'années en vue d'application dans le domaine des transports (aéronautique et, dans une moindre mesure, automobile). Dans la suite de ce mémoire ils seront désignés par le raccourci "alliages TiAl". Ces alliages disposent d'une faible densité, d'une haute résistance spécifique ainsi que d'une excellente tenue au feu et à la corrosion. Cependant, il est difficile de trouver un bon compromis entre ductilité à froid et résistance au fluage à chaud, ce qui explique la lenteur de l'industrialisation de ces alliages. Depuis 2007, General Electric a lancé le développement de son moteur GEnx possédant des aubes de turbines en TiAl dans les deux derniers étages de compression : les étages 6 et 7. D'autres constructeurs s'engagent dans la même voie, puisque cela permet de diviser par deux le poids des pièces tournantes par rapport aux superalliages base Nickel utilisés précédemment. Ces modifications permettent une réduction de la consommation en carburant et de l'émission des gaz à effet de serre. Ces aubes de turbines en TiAl sont fabriquées par fonderie, suivie d'éventuels traitements thermiques d'homogénéisation puis d'un usinage. Cette dernière étape est particulièrement coûteuse, ce qui explique la recherche intensive autour de nouveaux procédés de fabrication permettant de limiter le nombre d'opérations d'usinage.

Parmi ces nouveaux procédés, la métallurgie des poudres est une option très attractive, puisqu'elle permet d'obtenir des pièces très proches des côtes finales, limitant ainsi l'usinage ultérieur. De plus, les pièces produites présentent une bonne homogénéité chimique et une excellente reproductibilité des propriétés mécaniques, ce qui est critique dans le cas de TiAl. Pour trouver le bon compromis entre les propriétés recherchées, il faut, dans le cas de TiAl, préserver des microstructures fines. C'est pourquoi le procédé de densification SPS (Spark Plasma Sintering), qui permet des cycles de densification de quelques minutes à quelques dizaines de minutes, apparaît extrêmement intéressant. Ce procédé est utilisé depuis de nombreuses années pour la densification de céramiques. Son utilisation sur les matériaux métalliques est par contre plus récente. Beaucoup d'études comparatives entre le SPS et des techniques de densification plus conventionnelles comme le HIP (Hot Isostatic Pressing) existent. Mais les mécanismes de densification des matériaux métalliques propres à la technique SPS, qui permettent une densification 5 à 10 fois plus rapide, ne sont pas encore clairement établis.

## Introduction générale

Dans cette étude, nous abordons la problématique de la densification de poudres par SPS d'un point de vue plus général que celui de la simple densification d'un alliage TiAl. Les mécanismes qui seront mis en évidence dans le cas des alliages TiAl pourraient s'appliquer à d'autres alliages métalliques. L'alliage utilisé durant cette étude est la nuance connue sous le nom de General Electric (GE), de composition atomique Ti<sub>48</sub>-Al<sub>2</sub>-Cr-2Nb. Le lot de poudre provient de l'ANR IRIS qui s'est terminée en 2013. Ce programme de recherche s'est concentré sur la fabrication d'aubes de turbines en TiAl par le procédé SPS, et la viabilité de cette fabrication a été démontrée. Notre travail s'inscrit dans la continuité en apportant des éléments de compréhension des mécanismes de densification SPS, ainsi qu'en explorant diverses solutions pour améliorer les microstructures générées.

Les objectifs de la thèse ont évolué en fonction de l'avancée de celle-ci, mais elle a été motivée par trois principaux axes. Le premier objectif a été d'étudier l'évolution microstructurale des poudres lors d'un chauffage. Les poudres TiAl obtenues par atomisation sont fortement hors d'équilibre et l'impact des transformations de retour vers l'équilibre au chauffage sur les mécanismes de densification n'a jamais été étudié. C'est pourquoi une caractérisation fine des diverses étapes du chauffage nous semblait nécessaire. Le second objectif a été de se focaliser sur la compréhension des mécanismes de densification responsables de la formation des contacts entre les particules, dans le cas de TiAl. La maîtrise des propriétés mécaniques finales est dépendante de la microstructure, et pour cela, une parfaite connaissance du procédé de fabrication est nécessaire. Il existe très peu d'études s'intéressant aux premiers stades de la densification. Grâce à notre étude préalable de la poudre, il sera possible d'identifier les hétérogénéités thermiques et mécaniques, à l'échelle de la particule, propres au procédé de densification SPS. Le dernier objectif a été d'étudier des voies permettant une amélioration potentielle des microstructures générées par SPS. Deux solutions ont été envisagées, la première utilisant une poudre ayant subi un broyage mécanique préalable. La seconde a été d'utiliser un système de densification original permettant l'ajout d'une contrainte dynamique en impactant la poudre pendant la densification.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres.

Le premier présente une synthèse bibliographique des connaissances relatives aux microstructures et propriétés mécaniques des alliages TiAl ainsi que des procédés de mise en forme. Une synthèse des études de densification de TiAl par SPS sera proposée, puis les différents mécanismes de densification propres ou non au SPS seront présentés.

Le second chapitre regroupera les descriptions de tous les échantillons fabriqués, ainsi qu'une présentation de toutes les techniques et méthodes d'analyses qui ont été utilisées durant ce travail. Tous les protocoles de préparation des échantillons seront détaillés dans cette partie.

Dans le troisième chapitre, nous analyserons les différentes étapes de retour à l'équilibre au chauffage des poudres atomisées. Les mécanismes responsables de chacune des transformations de phases successives seront détaillés. En particulier, la force motrice à l'origine de la recristallisation d'une structure nanolamellaire sera estimée et les mécanismes de germination et croissance seront précisés.

Le quatrième chapitre présentera l'évolution des microstructures en cours de SPS, en fonction de l'avancée de la densification. Une analyse microstructurale comparative des cœurs de particules et des cous sera menée. Grâce aux résultats précédents, les hétérogénéités thermiques et mécaniques propre au procédé de densification SPS seront caractérisées et les amplitudes des gradients seront évaluées.

## Introduction générale

Dans le cinquième chapitre, on étudiera l'influence de l'état initial de la poudre sur la cinétique et les mécanismes de densification. Pour cela on comparera deux poudres identiques excepté que l'une est broyée alors que l'autre ne l'est pas. Les conséquences sur les transformations de phases, cinétiques de densification par SPS et sur les microstructures générées seront présentées et discutées.

Dans le dernier chapitre, on étudiera la densification des poudres à l'aide d'un dispositif SPS original dans lequel il est possible d'appliquer une contrainte dynamique. Cette dernière sera appliquée à différents instants de la densification. Les mécanismes responsables des modifications structurales et des cinétiques de densifications seront discutés.



---

# Chapitre I : Bibliographie

---

## I-1 Introduction

Ce premier chapitre regroupe les différentes connaissances nécessaires à la compréhension de cette étude et présente « l'état de l'art » avant et pendant celle-ci. Dans un premier temps, les alliages Titane-Aluminium seront présentés. La deuxième partie sera consacrée à l'étude du procédé de densification « Spark Plasma Sintering », dénommé dans la suite de ce document SPS, et de son application aux alliages TiAl. Ensuite, les différents mécanismes de densification proposés pour le SPS seront présentés. Enfin, sur la base de cette revue bibliographique, les objectifs du travail de thèse seront développés.

## I-2 Les alliages intermétalliques TiAl

### I-2.1 Diagramme d'équilibre

Le premier diagramme d'équilibre de l'alliage binaire Ti-Al a été proposé par Murray en 1986 [MURRAY 1986] et a été utilisé comme référence jusqu'en 1989. La partie centrale de celui-ci a ensuite été précisée par McCullough et coll. en 1989 [MCCULLOUGH 1989] à partir d'alliages compris entre 30%at. et 60%at. d'aluminium. Elle est représentée sur la Figure I-1. Ces auteurs ont proposé l'existence de deux points péritectiques :

$L + \beta \rightarrow \alpha$  vers 1480°C

$L + \alpha \rightarrow \gamma$  vers 1450°C

Une version plus récente a été proposée par Ohnuma [OHNUMA 2000], ainsi que Schuster [SCHUSTER 2006] où la transition de phase ordre-désordre  $\beta \rightarrow B2$  est présentée. Néanmoins, nous préférons garder la version de 1989 pour des soucis de lisibilité, la transition ordre-désordre de la phase beta n'étant pas évoquée dans ce document.

La composition de l'alliage Ti-48%at. Al est reportée en rouge sur la Figure I-1 à titre d'exemple pour les transformations de phases. Quatre phases sont à prendre en considération lors de la solidification d'un tel alliage. Deux variétés allotropiques du titane et deux phases intermétalliques ordonnées :

- La solution solide désordonnée  $\beta$  de structure A2 cubique centrée.
- La solution solide désordonnée  $\alpha$  de structure A3 hexagonale compacte.
- La phase  $Ti_3Al$  ordonnée  $\alpha_2$  de structure  $DO_{19}$ .
- La phase  $TiAl$  ordonnée  $\gamma$  de structure  $L1_0$ .

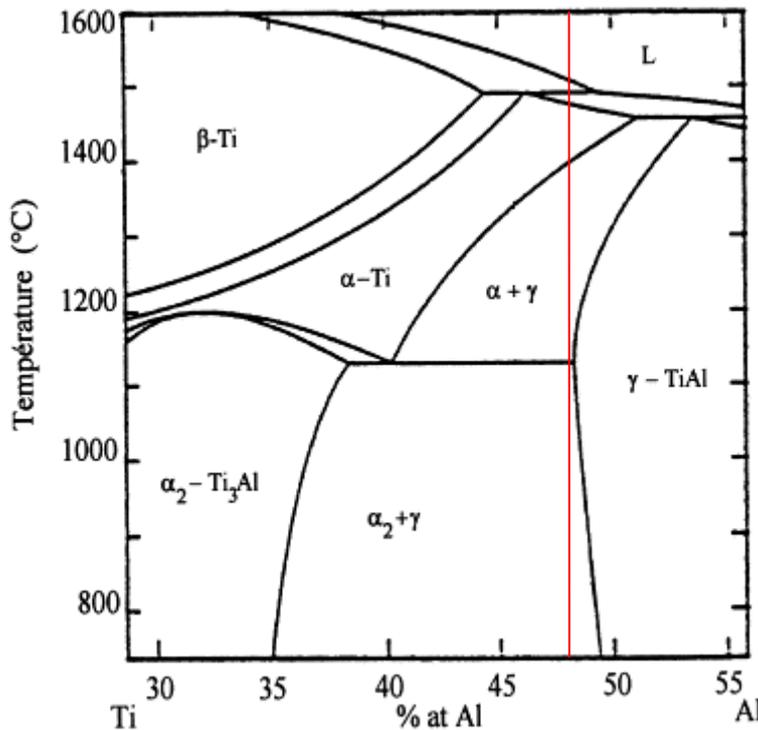


Figure I-1 : Partie centrale du diagramme d'équilibre des alliages binaires Ti-Al, révisée par McCullough et coll. [MCCULLOUGH 1989]. La composition Ti-48%at. Al est représentée en rouge.

D'après Denquin [DENQUIN 1994], ce diagramme constitue la version de référence pour l'étude des alliages binaires TiAl, même si des incertitudes demeurent à propos de la position exacte des limites de domaines. Il est également utilisé pour des alliages ayant de faibles teneurs en éléments d'addition, notamment pour la nuance Ti-48Al-2Cr-2Nb (dénommée General Electric (GE) [HUANG 1989]). Dans le cas particulier de cet alliage, les solubilités du chrome ainsi que du niobium sont inférieures à 2% dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$ . Par conséquent une 3<sup>ème</sup> phase, voire une 4<sup>ème</sup> devraient être présentes dans le diagramme. Toutefois, la cinétique de formation de ces phases étant lente, le diagramme d'équilibre est approximé par un alliage Ti-48%at. Al dans le cas de traitements rapides. Dans le cas d'additions plus importantes, les frontières peuvent évoluer fortement. C'est le cas des alliages TNB à forte teneur de niobium par exemple. Il est alors possible de solidifier complètement par la phase  $\beta$  avec une teneur de 45%at. d'aluminium [JIN 2004]. Il a aussi été démontré que pour d'importantes concentrations d'aluminium, la phase cubique centrée  $\beta$  peut exister sous la forme d'une phase ordonnée  $\beta_2$  (ou B2) [KAINUMA 2000; OHNUMA 2000]. La transition ordre désordre  $\beta \rightarrow \beta_2$  est également sensible à la teneur en éléments d'addition comme le tungstène ou le rhénium par exemple [JABBAR 2010a].

## I-2.2 Structures cristallographiques

Les alliages biphasés Ti-Al industriels sont principalement constitués de deux phases intermétalliques ordonnées :  $\gamma$  et  $\alpha_2$ . La Figure I-2 décrit les mailles élémentaires de ces structures.

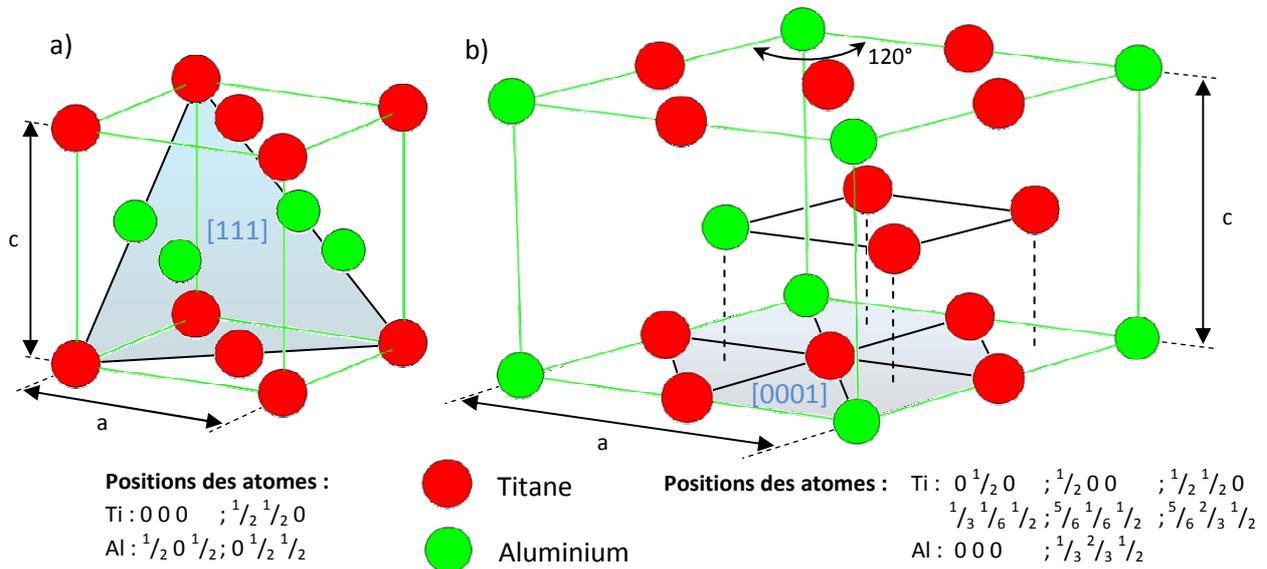


Figure I-2 : Représentation schématique des structures cristallines a)  $L1_0$  de la phase  $\gamma$  et b)  $DO_{19}$  de la phase  $\alpha_2$ .

### a) Phase $\gamma$ -TiAl :

La phase  $\gamma$ -TiAl possède une structure ordonnée construite sur le réseau cubique à faces centrées  $L1_0$ . Elle présente une légère distorsion quadratique et a pour groupe spatial  $P4/mmm$ . La séquence d'empilement selon l'axe  $\vec{c}$  est une alternance de plans contenant uniquement du titane et de plans contenant uniquement de l'aluminium. La valeur de son paramètre  $a$  est comprise entre 3,97 Å et 4,01 Å et celle de son paramètre  $c$  varie entre 4,04 Å et 4,08 Å selon la composition chimique. La quadraticité de cette phase est de l'ordre de 1,01, ce qui est très faible et qui lui vaut quelquefois l'appellation « pseudo FCC ». Cette quadraticité peut atteindre 1,03 pour des teneurs en aluminium supérieures à 50%at. D'une manière générale, la quadraticité augmente avec l'augmentation de la teneur en aluminium ou avec l'ajout d'éléments d'addition se substituant aux atomes d'aluminium [HASHIMOTO 1986; BOYER 1994; MENON 1996; SMIRNOVA 2004]. Cette phase est stable pour une composition chimique variant de 48%at. à 69%at. d'aluminium et garde son caractère ordonné de la température ambiante jusqu'à la température de fusion à 1450°C.

### b) Phase $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al :

La phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al résulte de la mise en ordre des atomes sur le réseau hexagonal compact de type A3. La structure correspondante est dénommée DO<sub>19</sub>. Elle a pour groupe spatial P6<sub>3</sub>/mmc. La maille élémentaire (Figure I-2 b)) est constituée de 2 atomes d'aluminium et de 6 atomes de titane. Elle possède donc une composition chimique de base correspondant à la stœchiométrie Ti<sub>3</sub>Al. Les plans denses de cette phase sont les plans (0001). Selon la direction [10 $\bar{1}$ 0], la séquence d'empilement des plans prismatiques (10 $\bar{1}$ 0) est la suivante : une alternance de plans comprenant uniquement des atomes de titane et de plans correspondant à la stœchiométrie TiAl. Les paramètres réticulaires de cette structure valent 5,79 Å pour  $a_{\alpha_2}$  et 4,67 Å pour  $c_{\alpha_2}$ , ces valeurs évoluant selon la composition chimique. Cette phase est stable pour une composition chimique variant de 22% at. à 39% at. d'aluminium depuis la température ambiante jusqu'à l'intervalle de température de l'eutectoïde situé entre 1100°C et 1125°C. Elle perd ensuite son caractère ordonné pour se transformer en phase  $\alpha$ . Les relations entre les paramètres de maille de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\alpha_2$  sont les suivantes :  $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha}$  et  $c_{\alpha_2} = c_{\alpha}$ .

### I-2.3 Composition chimique

Les alliages intermétalliques dits « de base TiAl » ou, par raccourci, « alliages TiAl » sont définis comme étant uniquement ou très majoritairement constitués de phase  $\gamma$  à basse température. Pour un alliage binaire, cela consiste en une teneur en aluminium comprise entre 45%at. et 55%at. d'aluminium. Dans les 25 dernières années, une large gamme de compositions chimiques a été explorée. Les premières études se focalisaient sur des alliages binaires Ti-Al, communément appelés alliages de première génération. La seconde génération s'est, quant à elle, intéressée à des alliages avec des éléments d'addition en faible quantité (inférieure à 4%at.) et des microstructures biphasées à basse température constituées de quelques pourcents de phase  $\alpha_2$  en équilibre avec la phase majoritaire  $\gamma$ . Le plus connu de ces alliages intermétalliques de base TiAl est sans aucun doute la nuance GE [HUANG 1989], qui correspond à une composition Ti<sub>48</sub>Al<sub>48</sub>Cr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub> (concentrations atomiques). Cette nuance est à présent progressivement introduite dans les derniers étages des turbines basse pression des turboréacteurs [BEWLAY 2010]. Afin de surpasser les performances de cette génération, une troisième génération a été développée et fait l'objet d'une recherche intensive, avec par exemple les alliages fortement alliés en niobium (TNB avec 5 à 10%at. de niobium) ou les alliages TNM contenant 1 à 3%at. de molybdène [CLEMENS 2007].

Comme expliqué précédemment, la seconde génération d'alliages de base TiAl a connu l'addition d'un grand nombre d'éléments chimiques afin d'améliorer les microstructures et, de fait, les propriétés physiques et mécaniques. Leurs influences sur les propriétés mécaniques ont été compilées par Huang et coll. [HUANG 1993] et sont reportées dans le Tableau I-1. Huang et Mitao [MITAO 1991; HUANG 1995] ont rapporté que le meilleur compromis entre résistance au fluage et ductilité à température ambiante est obtenu pour une concentration de 47 à 48%at. d'aluminium.

Plusieurs études se sont attachées à évaluer l'influence de la teneur en éléments d'addition sur les transitions entre domaines d'équilibre des différentes phases. Parmi elles, Kim et Dimiduk [KIM 1989; KIM 1991] et Naka et coll. [NAKA 1997] distinguent deux types d'éléments d'addition : les éléments qui favorisent la stabilisation de la phase  $\alpha_2$  en augmentant la teneur minimale en Al de la phase  $\gamma$  et les éléments  $\gamma$ -gènes. Cet effet est lui aussi récapitulé dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Récapitulatif des principaux éléments d'addition ainsi que leurs effets sur les propriétés des alliages à base TiAl.

Élément d'addition	Effet connu	Phase stabilisée
B	- Additions de 0,5%at. réduit la taille de grain - Améliore la résistance, l'usinabilité ainsi que la coulabilité	-
C	- Améliore la résistance au fluage et à la fatigue - Réduit la ductilité	-
Cr	- Additions de 1-3%at. augmentent la ductilité des alliages à microstructure duplex - Additions > 2%at. améliorent l'usinabilité et le comportement superplastique - Additions > 8%at. augmentent fortement la résistance à l'oxydation	$\gamma$
Fe	- Améliore la fluidité en coulée - Augmente la tendance à la fissuration à chaud	$\gamma$
Mn	- Additions de 1-3%at. augmentent la ductilité des alliages à microstructure duplex	$\gamma$
Mo	- Améliore la ductilité et la résistance des alliages à grains fins - Améliore la résistance à l'oxydation	$\gamma$
Ni	- Améliore la fluidité en coulée	-
Nb	- Améliore la résistance à l'oxydation	$\alpha_2$
O	- Réduit la ductilité	$\alpha_2$
P	- Réduit la vitesse d'oxydation	-
Re	- Améliore la résistance au fluage	$\gamma$
Si	- Additions de 0,5-1%at. améliorent la résistance à l'oxydation et en fluage - Augmente la fluidité en coulée - Réduit la tendance à la fissuration à chaud	-
Ta	- Améliore la résistance à l'oxydation et en fluage - Augmente la tendance à la fissuration à chaud	$\alpha_2$
V	- Additions de 1-3%at. augmentent la ductilité des alliages à microstructure duplex - Réduit la résistance à l'oxydation	$\gamma$
W	- Améliore la résistance à l'oxydation et en fluage	$\gamma$
Zr	- Améliore la déformation à chaud	$\alpha_2$

## I-2.4 Microstructures

Pour des alliages compris entre 45%at. et 49%at. d'aluminium, il a été montré par Kim [KIM 1989] que quatre types de microstructures peuvent être générés lors d'un traitement thermique consistant en un chauffage et un maintien à une température donnée suivi d'un refroidissement lent. Trois de ces quatre microstructures sont présentées dans la Figure I-3, elles sont détaillées ci-après. Dans les travaux de Berteaux et coll. [BERTEAUX 2005; BERTEAUX 2008], les propriétés mécaniques associées à ces différentes microstructures ont été caractérisées pour un alliage de composition GE.

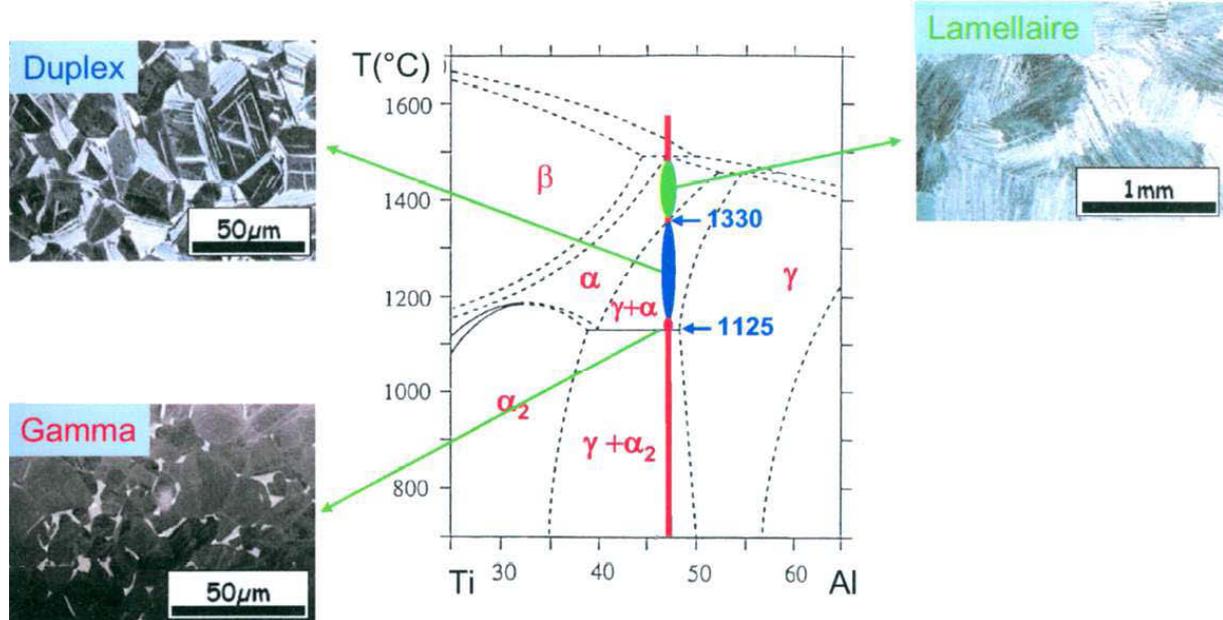


Figure I-3 : Microstructures obtenues par refroidissement lent à partir du domaine de haute température (supérieure à 1125°C). Reproduction d'O. Berteaux et d'A. Couret [BERTEAUX 2005; COURET 2009].

### I-2.4.1 Presque gamma

Lors d'un traitement juste au dessus de l'eutectoïde, à 1125°C, la microstructure obtenue est de type « presque gamma » (Figure I-3, Gamma). Cette microstructure est caractérisée par un mélange de grains  $\gamma$  d'une taille d'environ 10 à 20 $\mu\text{m}$  et de petits grains  $\alpha_2$  de l'ordre du micron. Ces grains se situent, en général, sur les lignes de jonction triple  $\gamma$ . Lorsque la teneur en aluminium augmente, la proportion de grains  $\alpha_2$  se réduit et peut être nulle si la teneur dépasse les 50%at.

### I-2.4.2 Lamellaire

Lorsque l'on chauffe jusqu'à atteindre le domaine monophasé  $\alpha$ , on observe, au refroidissement, une microstructure lamellaire (Figure I-3 Lamellaire). A haute température, le grossissement de la microstructure peut être très rapide. En pratique, la taille des grains peut aller d'une centaine de microns à quelques millimètres. Cette microstructure a beaucoup été étudiée [FUJIWARA 1990; DENQUIN 1996a; ZGHAL 1997; ZGHAL 2005; DEY 2009], notamment en raison de son excellente tenue au fluage. Ces études ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de sa formation. La structure lamellaire est caractérisée par un empilement de lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$  de tailles irrégulières. Les interfaces mettent en vis-à-vis les plans denses et les directions denses de chaque phase. Il existe entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$  une relation d'orientation stricte qui régit les orientations générées pendant la transformation de phase [BLACKBURN 1970] :

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

Si l'on étudie cette relation d'orientation, on s'aperçoit qu'un plan  $(0001)_\alpha$  (qui est le plan basal du réseau hexagonal) sera parallèle à un plan  $(111)$  de la phase  $\gamma$ . Une des directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de la phase  $\alpha$  (qui sont toutes équivalentes cristallographiquement) sera parallèle à l'une des directions  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  de la phase  $\gamma$  qui ne sont pas toutes équivalentes. Il en résulte six choix possibles (3 directions et 2 sens pour chaque direction) que l'on dénommera variants (Figure I-4). La cohabitation de ces différents variants et la sélection de ceux-ci lors de la transformation lamellaire ont fait l'objet d'études qui ne seront pas détaillées ici [DENQUIN 1994; DENQUIN 1996a; ZGHAL 1997; DEY 2006b].

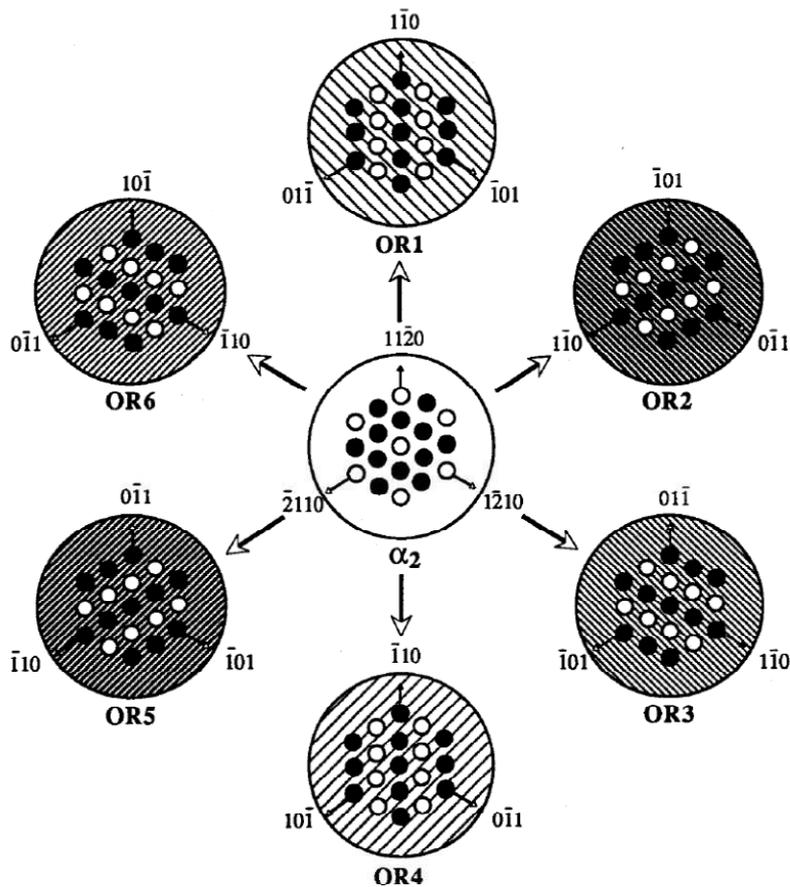


Figure I-4 : Représentation des différents variants issus de la relation d'orientation de Blackburn. Reproduction de Zghal et col. [ZGHAL 1997].

#### I-2.4.3 Duplex

Lors d'un maintien isotherme entre les deux températures indiquées précédemment, il se forme une microstructure dite « duplex » (Figure I-3 Duplex). Celle-ci se caractérise par un mélange de grains  $\gamma$  et de grains lamellaires de petite taille (20 à 40 $\mu\text{m}$ ). La proportion de grains  $\gamma$  par rapport aux grains lamellaires est directement liée à la température de maintien isotherme et est conditionnée par la composition chimique de l'alliage.

#### I-2.4.4 Presque lamellaire

La microstructure « presque lamellaire » est de type duplex où il ne reste que très peu de grains  $\gamma$ . La taille des grains lamellaires est plus grande que dans la structure duplex et atteint quelques centaines de microns.

### I-2.4.5 Autres microstructures

Les quatre microstructures détaillées plus haut correspondent à des conditions de traitement proche de l'équilibre (maintiens isothermes longs et refroidissements lents). On peut également préciser qu'à l'issue d'un traitement thermique dans la phase  $\alpha$ , il est possible de générer d'autres microstructures selon la vitesse de refroidissement, en activant d'autres mécanismes de transformation de phases [DEY 2009]. Lors de refroidissements relativement lents, tels que des refroidissements à l'air ou dans du sable, des microstructures dites de Widmanstätten [WANG 1992; ZHANG 1997; DEY 2005b] ou en plumeaux [RAMANUJAN 1996; DEY 2008] peuvent être générées. Lors de refroidissements plus rapides, comme des trempes à l'eau agitée ou à l'eau glacée, la microstructure est constituée d'un mélange de gros grains  $\alpha_2$  avec de petits grains  $\gamma$  aux joints de grains. Ces grains  $\gamma$  sont issus de la phase  $\alpha$  haute température par une transformation massive; ils sont en relation de Blackburn avec l'un des grains  $\alpha_2$  voisins [DENQUIN 1996b; ZHANG 1996; DEY 2005a; CLEMENS 2006; DEY 2007]. Ces germes de  $\gamma$  croissent ensuite par maclages successifs. Enfin, lors de refroidissements extrêmes, par exemple mis en jeu dans les procédés d'atomisation de poudres, il est possible de stabiliser à température ambiante la phase  $\alpha$  non ordonnée de haute température [CHOI 1990; SUN 1998; HABEL 1999; CHA 2008]. Cette phase étant métastable, des transformations seront activées dès que la structure sera soumise à un chauffage ultérieur.

### I-2.5 **Relations microstructures-propriétés mécaniques**

Les alliages intermétalliques de base TiAl possèdent une faible densité (en comparaison avec les superalliages de base nickel) et de très bonnes propriétés mécaniques telles qu'un module élastique élevé et une bonne résistance à l'oxydation. Mais ils souffrent principalement de deux défauts : une résistance au fluage limitée et une faible ductilité à froid. Une grande majorité des études présentées dans la littérature ont été motivées par la volonté, d'une part de caractériser le comportement mécanique de ces alliages, et d'autre part, de rechercher des traitements thermomécaniques permettant d'améliorer les performances de ces alliages. La microstructure et la composition chimique jouent un rôle prépondérant dans cette recherche, et avoir un parfait contrôle du procédé de fabrication est nécessaire en vue d'obtenir ces performances. Kim [KIM 1989] a schématisé les évolutions des principales propriétés mécaniques en fonction de la microstructure (Figure I-5). Dans cette figure, NG signifie « presque gamma », NL « presque lamellaire » et FL « lamellaire ». Bien évidemment, les propriétés évoluent en fonction de la composition de l'alliage et des traitements thermomécaniques subis, mais ce schéma permet de visualiser les avantages et inconvénients des différents types de microstructures. L'impact des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques est présenté dans le Tableau I-1 (page 9). Un autre moyen d'améliorer la ductilité, sans que ce soit au détriment de la résistance au fluage, est d'affiner la taille de grains, avec l'ajout de bore notamment.

La microstructure duplex est présentée comme celle permettant d'atteindre un bon compromis entre les principales propriétés mécaniques, notamment parce qu'elle permet d'atteindre une bonne ductilité à froid tout en gardant une bonne résistance mécanique (Figure I-5). Le plus gros inconvénient de cette microstructure est sa tenue au fluage assez limitée en comparaison avec la microstructure lamellaire. En effet, la Figure I-6 a) présente des résultats obtenus par Oikawa comparant la vitesse de fluage selon la contrainte et la microstructure [OIKAWA 1995]. La microstructure lamellaire est nettement plus efficace que les deux autres. La différence entre les microstructures gamma et duplex est à nuancer car d'autres études, comme celle présentée en Figure I-6 b), ont montré que la microstructure duplex pouvait permettre d'obtenir de meilleures performances en fluage qu'une microstructure gamma [COURET 2008].

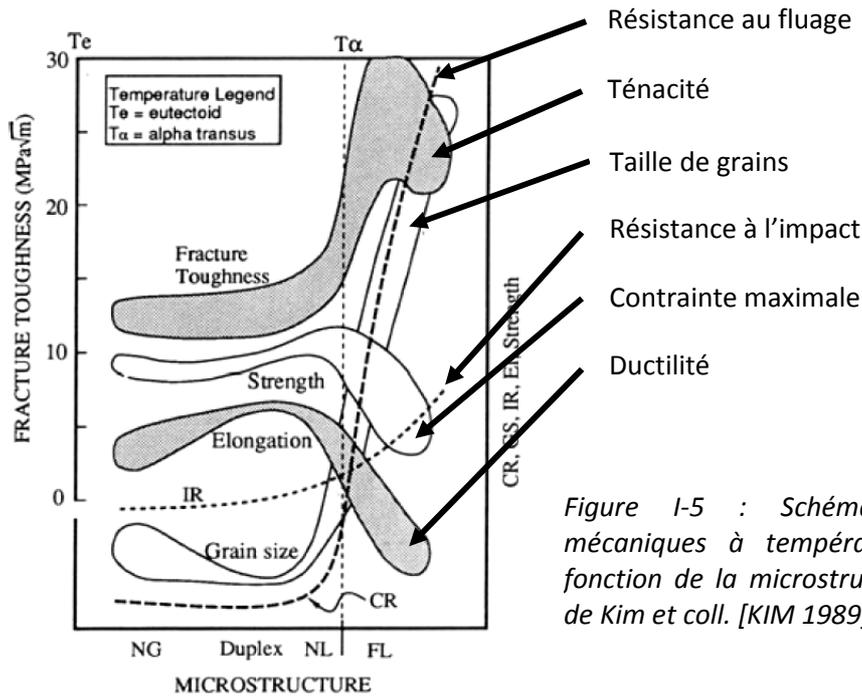


Figure I-5 : Schéma des propriétés mécaniques à température ambiante en fonction de la microstructure. Reproduction de Kim et coll. [KIM 1989]

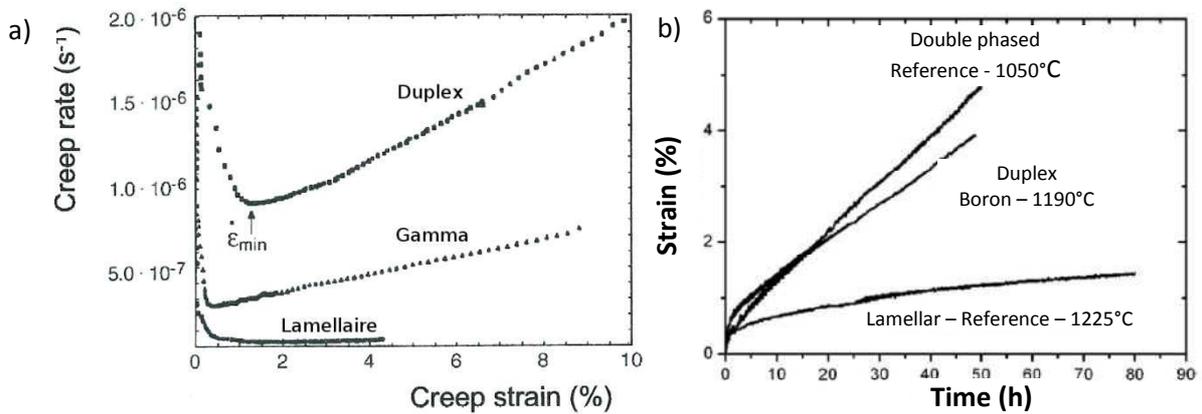


Figure I-6 : a) Fluage à 815°C sous 150MPa d'un alliage Ti-47Al-2Cr-2Nb [OIKAWA 1995]. b) Fluage à 700°C sous 300MPa d'un alliage Ti<sub>49</sub>Al<sub>47</sub>Cr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub> (Reference) et d'un alliage Ti<sub>51</sub>Al<sub>44</sub>Cr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>1</sub> (Boron) [COURET 2008].

Plusieurs groupes de recherche ont caractérisé l'anisotropie des propriétés mécaniques de la microstructure lamellaire [INUI 1992; YAMAGUCHI 2000]. Ils ont pour cela élaboré des monocristaux de taille centimétrique appelés PST (« Polysynthetically Twinned »). Ils ont ensuite mesuré la limite d'élasticité par compression en fonction de l'orientation des plans d'interfaces de la structure lamellaire. La Figure I-7 présente les évolutions de la limite d'élasticité et de la ductilité en fonction de l'orientation des interfaces lamellaires. La limite d'élasticité est la plus importante lorsque les plans d'interfaces sont perpendiculaires à la charge appliquée car le déplacement des dislocations est gêné par ces obstacles. En revanche, dans des cas moins favorables à 45°, la limite d'élasticité est divisée par 5. On peut également noter qu'une ductilité exceptionnelle de 20% en compression et d'environ 13% en traction a été obtenue sur ces monocristaux avec une interface lamellaire inclinée de 30° par rapport à la charge mécanique (à 0° la charge est parallèle aux interfaces lamellaires).

Lors de l'élaboration par fonderie, on obtient une forte texture due à une structure de solidification colonnaire. Malheureusement, il est techniquement très difficile de faire correspondre cette texture avec l'orientation idéale spécifiée dans les travaux d'Inui et coll. De plus, les structures formées sont polycristallines, et les incompatibilités de déformation aux joints entre les grains vont favoriser un mode de rupture intergranulaire. C'est pour ces raisons que la microstructure lamellaire souffre d'une faible ductilité.

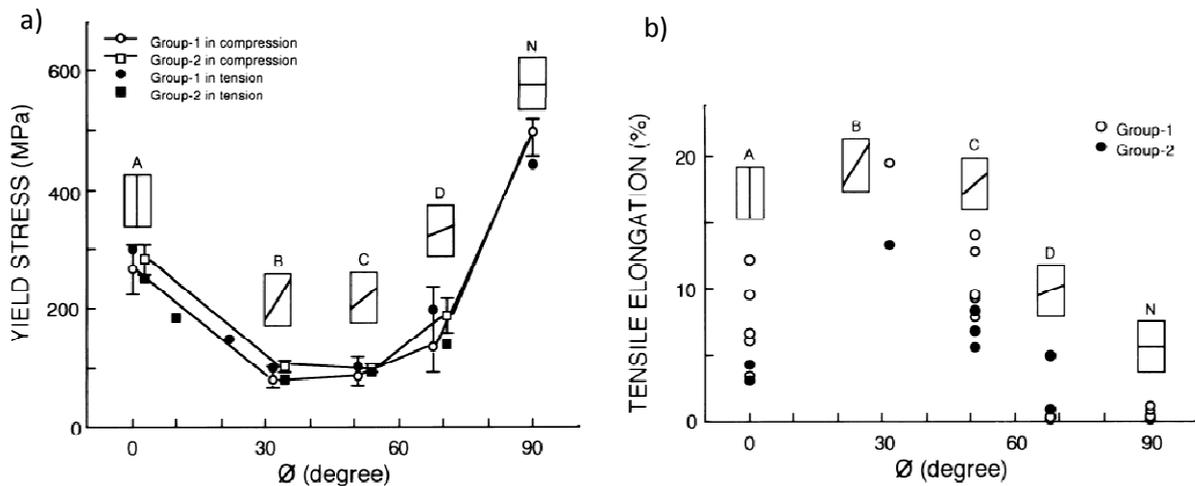


Figure I-7 : a) Limite d'élasticité en compression (blanc) et en traction (noir) selon l'orientation lamellaire. b) Ductilité selon l'orientation lamellaire. Reproduction d'Inui et coll. [INUI 1992].

## I-2.6 Procédés de fabrication

On peut considérer 4 principales méthodes de fabrication pour les alliages TiAl :

- La fonderie
- La solidification dirigée
- Les procédés de corroyage (laminage, extrusion, forgeage)
- La métallurgie des poudres

Ces quatre méthodes sont décrites succinctement ci-après en présentant leurs principaux avantages et inconvénients.

### I-2.6.1 Fonderie

Le procédé de fonderie est un des procédés les moins coûteux pour la fabrication en grandes séries de pièces. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour fondre l'alliage, la principale étant l'induction Skull Melting [HARDING 2004]. Le principal avantage de la fonderie est la capacité à fabriquer des pièces de forme complexe proches des cotes. Pour un alliage GE, la microstructure résultante de la fonderie est plutôt lamellaire à gros grains. Bien que le diagramme d'équilibre prévoit un début de solidification en phase  $\beta$ , il est avéré qu'en condition de refroidissement industrielle la solidification se fait directement en phase  $\alpha$ . La microstructure résultante est assez texturée cristallographiquement mais surtout morphologiquement. En effet, la solidification génère des grains colonnaires dont l'axe c est majoritairement parallèle à la direction de déplacement du front de solidification qui s'opère des bords du moule vers le cœur [DEY 2009]. La transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  ultérieure produit alors des interfaces lamellaires perpendiculaires à la direction de solidification. Un autre inconvénient classique de ce procédé sont les hétérogénéités chimiques (micro ségrégations et macro ségrégations) liées à la solidification [DALOZ 2011].

De plus, des défauts tels que des microporosités ou des retassures sont assez courants et nécessitent des traitements tel qu'un compactage isostatique à chaud pour les refermer et homogénéiser chimiquement les lingots [SINGH 1995]. Afin de réduire la forte texture de solidification, des traitements thermiques avec divers refroidissements peuvent être opérés pour obtenir une structure de grains plus fine et plus isotrope [DEY 2006a; SANKARAN 2009]. Ces traitements thermiques nécessitent néanmoins des vitesses de refroidissement rapides qui sont incompatibles avec la fragilité à froid de ces alliages.

### I-2.6.2 Solidification dirigée

La solidification dirigée a été expérimentée par Muto et coll. [MUTO 2001] avec un alliage Ti-46Al-0,5Si-0,5W, afin de créer une pièce avec une microstructure lamellaire orientée. La ductilité et la résistance au fluage sont exceptionnelles. Malheureusement, cette méthode est extrêmement coûteuse et compliquée à mettre en place. Un des problèmes est notamment le temps de maintien à haute température pendant la fabrication, qui est critique pour l'oxydation.

### I-2.6.3 Corroyage

Les procédés d'extrusion, de laminage ou de forgeage permettent d'affiner la microstructure, donc d'améliorer les propriétés mécaniques. Mais, d'une part les étapes de corroyage doivent se faire à chaud pour ces alliages fragiles à température ambiante, d'autre part des opérations supplémentaires d'usinage sont nécessaires pour obtenir les pièces finales. Cela entraîne un coût important de fabrication. Ces techniques sont également dépendantes de l'homogénéité chimique des lingots initiaux [GERLING 2008]. En effet, pour une petite taille de lingot, les hétérogénéités chimiques sont assez faibles ; la disparité des propriétés mécaniques sur la pièce finale sera assez faible. La revue de Wu, en 2006, explique que lors de l'élaboration d'aubes de compresseur de quelques centimètres par Thyssen, GfE, Leistriz et GKSS pour Rolls-Royce, des problèmes d'hétérogénéités de microstructures ont été constatées [WU 2006]. L'auteur suggère que ce genre de problèmes est d'autant plus difficile à surmonter pour la fabrication de larges pièces.

### I-2.6.4 Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres consiste généralement en une première opération de compactage pour obtenir ce qui est communément appelé « green body ». Cette étape permet d'obtenir un compact avec une densité et une résistance mécanique suffisamment importante pour les opérations de manutentions ultérieures. Ce compact est ensuite densifié par différentes techniques : selon des compressions isostatiques ou uniaxiales, en chauffant ou non, etc. Parmi les techniques les plus connues, on peut citer la compaction isostatique à chaud (CIC), à froid (CIP) ou la pression à froid (CP). Pour plus de détails, on peut se reporter au livre de German [GERMAN 1994]. Le Spark Plasma Sintering (SPS) se place dans cette catégorie. Les principaux avantages de ces techniques sont la reproductibilité, ainsi que les faibles hétérogénéités chimiques et la possibilité de fabriquer des pièces proches des dimensions voulues. Le principal inconvénient est la complexité de la fabrication du moule pour des pièces de géométrie complexe. La qualité de fabrication des poudres est un élément essentiel de la métallurgie des poudres. En effet, la présence d'inclusions exogènes dans les poudres induira des amorces de rupture dans le matériau compacté. De plus, à cause de la forte réactivité des alliages TiAl à l'état fondu (notamment à l'oxygène), d'importantes précautions doivent être prises durant la fabrication des poudres. Tout ceci fait que la métallurgie des poudres est une technique assez onéreuse.

### I-2.7 Applications

Comme nous l'avons vu précédemment, les alliages de titane sont étudiés depuis près de 30 ans, pourtant leur développement industriel est assez lent. Il y a principalement deux facteurs qui peuvent expliquer cela : la difficulté technique d'élaboration et le coût [LASALMONIE 2006]. Pourtant, l'alliage reste séduisant pour l'aéronautique. En effet, avec sa bonne résistance au fluage, son excellente résistance à l'oxydation et au feu, ainsi que sa faible densité, il est un candidat de choix pour le remplacement de certaines aubes de turbines en superalliages de nickel [LORIA 2000]. Récemment, General Electric a commercialisé son turboréacteur GenX où des aubes de turbines en alliage de base TiAl, fabriquées par fonderie puis usinage, ont été installées dans les étages de compression basse pression 6 et 7. Ces alliages sont aussi présents dans le secteur automobile, notamment dans les turbocompresseurs. Une des premières utilisations revient à Mitsubishi, qui a équipé dès 1998 un millier de modèles Lancer. Fort de ce succès, 20000 véhicules en ont été équipés en 2003 [WU 2006]. Il convient de citer également l'utilisation de TiAl pour d'autres applications comme les aubes de turbines pour hélicoptère par Turbomeca ou comme carter de compresseur d'engin militaire [LASALMONIE 2006].

### I-3 Spark Plasma Sintering

Avant d'aller plus loin, il convient de préciser clairement le terme de « Spark Plasma Sintering ». En effet, il existe une grande variété de noms de procédé, tous reliés de près ou de loin. La Figure I-8 représente la diversité des dénominations des techniques d'après la littérature (données de Orrù en 2008 [ORRÙ 2009]). Fondamentalement, ce sont tous des procédés de compaction uniaxiaux, dans lesquels le chauffage est assuré par un courant électrique. La grande différence entre eux réside dans la manière dont le courant est appliqué. On remarque que le terme « Spark Plasma Sintering » est prédominant dans la littérature, bien que son utilisation soit discutable. En effet, la communauté est divisée sur le rôle du courant lors de la densification. Certains suggèrent qu'il est à l'origine de la création d'un plasma qui nettoie la surface des poudres en éliminant les couches d'oxydes, accélérant ainsi la densification [OMORI 2000; SHEN 2002; TUAN 2004], mais l'équipe de Hulbert a publié des résultats montrant l'absence de plasma dans le procédé [HULBERT 2008; HULBERT 2009]. D'autres pensent que les décharges de courant peuvent créer des étincelles entre les particules [YANAGISAWA 2003] pouvant aussi avoir pour conséquence de détruire les couches d'oxyde. Cette théorie n'a pas été étayée jusqu'à présent par des évidences expérimentales [WANG 1999; NYGREN 2003; XIE 2003]. Il faudrait donc préférer la dénomination de « Field Assisted Sintering Technique » (FAST) qui est plus appropriée et plus générale. Néanmoins, nous avons choisi, dans cette étude, de garder la dénomination SPS car elle est la plus utilisée dans la littérature. Nous utiliserons également le terme de « frittage flash » qui correspond à la traduction française du procédé.

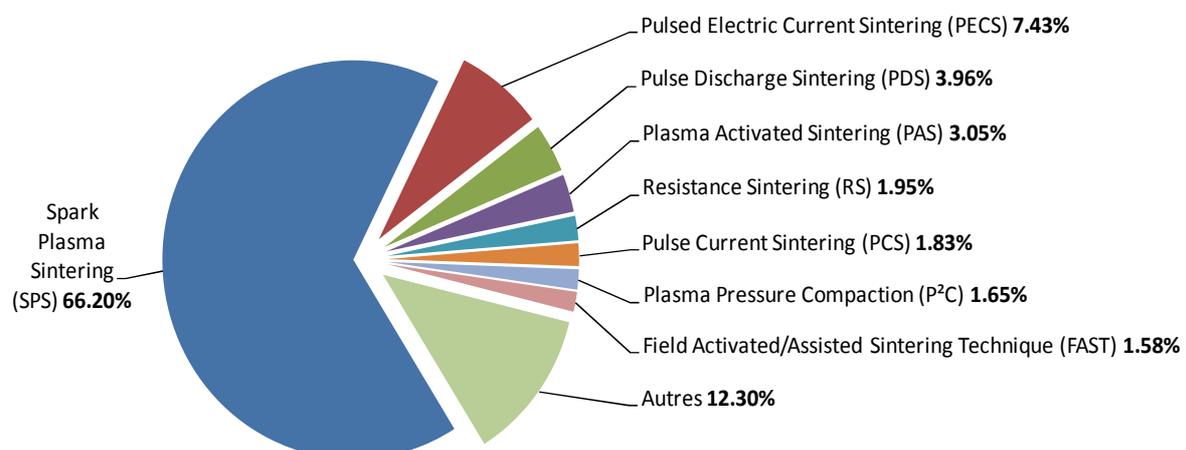


Figure I-8 : Répartition des noms de procédés dans les publications internationales (données de 2008 tirées de [ORRÙ 2009]).

### **I-3.1 Historique**

L'origine du frittage flash est assez ancienne, le premier essai pouvant être recensé en 1922 [DUVAL 1922], mais la première application simultanée d'une charge uniaxiale et d'un courant électrique pour la densification de poudres métalliques est due à Hoyt en 1927 [HOYT 1932]. C'est à partir des années 60 que les premières machines industrielles commencent à se développer. On peut notamment citer la première génération de machines industrielles appelées « Spark Sintering » [DEGROAT 1966]. C'est à cette époque que le terme d'étincelle (« spark ») apparaît dans la littérature, notamment dans les travaux d'Inouie [INOUIE 1966].

Durant les années 1980 et au début des années 1990, d'autres types de machines voient le jour. Ces petits dispositifs expérimentaux, connus sous le nom de « Plasma Activated Sintering (PAS) » permettent l'application de charges modérées de quelques tonnes pour un courant maximum d'environ un millier d'ampères. Ce n'est que durant les années 1990 que les machines industrielles portant le nom de « Spark Plasma Sintering (SPS) » seront développées. Ces installations permettront d'appliquer des charges de 10 à 100 tonnes avec des décharges de courant allant jusqu'à 20000 ampères. Ce dispositif est pressenti pour la fabrication de matériaux composites et à gradients [OMORI 1994].

De nos jours, les machines n'évoluent plus beaucoup en termes de pression ou de courant, mais elles permettent une plus grande latitude dans les réglages des impulsions de courant. Ces dispositifs sont progressivement dénommés par les termes « Pulsed Electric Current Sintering (PECS) » ou bien « Field Assisted Sintering Technique (FAST) ». Cette dernière appellation est d'ailleurs préférée car l'acronyme souligne l'atout majeur de la technique : l'accélération des cinétiques de densification. Les raisons de cette accélération ne sont d'ailleurs toujours pas parfaitement comprises, ce qui explique le grand nombre d'études à son sujet. Pour plus de détails à propos de la technique de frittage flash et de son champ d'application, une excellente et très complète revue a été réalisée par Orrù et coll. [ORRÙ 2009].

### **I-3.2 Application aux alliages à base de TiAl**

Comme nous l'avons présentée précédemment, la métallurgie des poudres peut être une approche très intéressante pour la fabrication d'alliages TiAl. Les microstructures fines possédant généralement de meilleures propriétés mécaniques (en particulier dans le cas des alliages TiAl), l'utilisation de cycles de densification rapides est recherchée. Le SPS permettant des cycles de compaction courts, cette technique semble une bonne alternative pour la fabrication de pièces en alliages de base TiAl. De plus, avec l'introduction progressive d'aubes de turbine en TiAl dans les turboréacteurs pour remplacer les superalliages base nickel, c'est tout naturellement qu'un certain nombre d'équipes de recherche se sont attelées à élaborer des alliages TiAl par des procédés SPS. Nous allons ici présenter une partie de ces études et les principaux résultats. Les compositions des alliages étudiées seront toujours exprimées en pourcentage atomiques.

Une des premières tentatives de densification de poudres TiAl par SPS est à l'initiative de l'équipe de Kimura [KIMURA 1997]. Dans cette étude, les auteurs ont cherché à optimiser les paramètres de courant afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques en partant de poudres amorphes  $Ti_{50}Al_{50}$ . Malheureusement, cet article met simplement en évidence la faisabilité de la densification par SPS de poudres TiAl et n'apporte pas d'éléments de réponse sur l'influence du courant.

Mei et coll. [MEI 2001] montrent en 2001 que le procédé SPS est une alternative viable pour la densification de poudres TiAl, notamment grâce à sa rapidité d'exécution. En adaptant la température finale de densification sans maintien isotherme dans le SPS, ils parviennent à maîtriser la microstructure produite dans les échantillons. Deux microstructures sont générées : gamma à 1200°C et lamellaire à 1300°C, mais elles ne sont pas caractérisées mécaniquement.

C'est à partir de 2007 que beaucoup d'études vont se focaliser sur la microstructure et la caractérisation des propriétés mécaniques, dans le but de déterminer des conditions viables pour l'élaboration de pièces. Molénat et coll. [MOLÉNAT 2007] parviennent à obtenir une microstructure duplex homogène avec des grains lamellaires de 5 à 10µm et des grains γ de 2 à 5µm à partir d'une poudre de Ti-44Al-2Cr-2Nb-1B. Ils montrent également que la densification à deux températures différentes (1190°C et 1225°C) génère la même microstructure, ce qui donne lieu au même comportement mécanique en traction. Ce point est encourageant pour la synthèse de pièces telles que les aubes de turbine qui, du fait de leurs formes complexes et de leurs grandes dimensions, donnent lieu à des gradients thermiques lors de l'élaboration. Ainsi il serait possible, malgré la présence de gradients thermiques, d'obtenir une microstructure homogène dans toute la pièce fabriquée. La même équipe présente l'année suivante des résultats intéressants sur la reproductibilité des propriétés mécaniques, et donc de la microstructure [COURET 2008]. Cependant les auteurs mettent en évidence la présence d'un gradient de température, inhérent au procédé, pour les pastilles de grand diamètre (Figure I-9). Dans les dernières études entreprises par le même groupe, la faisabilité de fabrication «near net shape» d'aubes de turbines a été démontrée [VOISIN 2013]. Le gradient de température précédemment cité est toujours présent, bien qu'il soit modéré et en accord avec celui prévu par des simulations numériques. La Figure I-10 présente les différentes propriétés mécaniques selon la microstructure et le traitement thermique subi dans le SPS. Il est à noter qu'à microstructures identiques, les caractéristiques mécaniques en traction présentent une faible dispersion (la rupture prématurée du 7<sup>ème</sup> essai est due à un défaut dans l'éprouvette). On a donc une meilleure reproductibilité des propriétés mécaniques qu'avec le procédé de fonderie, sur une plage de température d'environ 50°C. Des tests de fluage sont également présentés dans cette étude montrant, sans surprise, que la microstructure lamellaire est meilleure que la microstructure duplex et la microstructure gamma. Cependant, les bonnes propriétés mécaniques de la microstructure duplex ne sont pas encore suffisantes, notamment la tenue au fluage, pour envisager une production de pièces pour des applications industrielles.

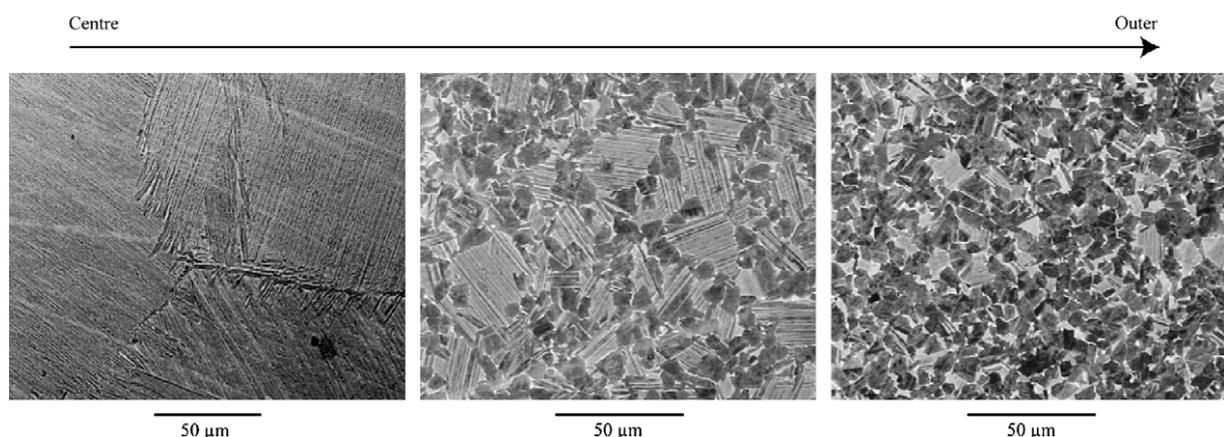


Figure I-9 : Evolution de la microstructure selon le gradient thermique radial (à gauche le centre de la pièce, à droite l'extérieur), poudre  $Ti_{49}Al_{47}Cr_2Nb_2$  à 1190°C. Travaux de Couret et coll. [COURET 2008]

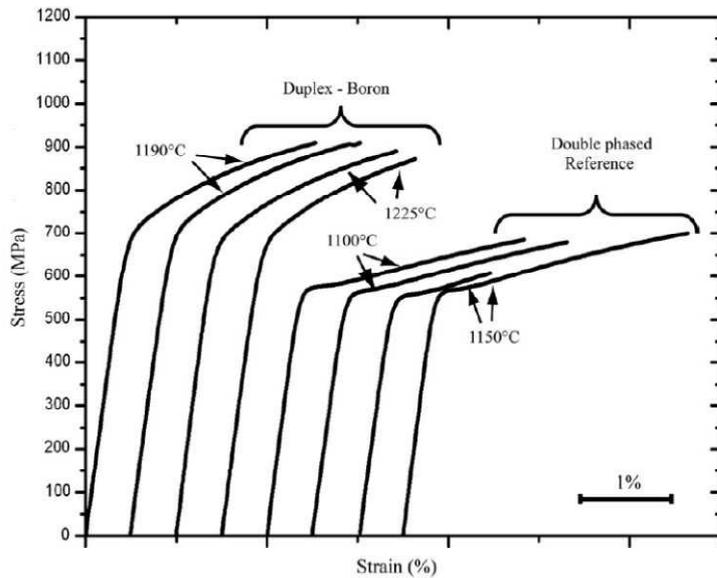


Figure 1-10 : Comparaison des courbes de traction à température ambiante pour différentes poudres (à gauche  $Ti_{51}Al_{44}Cr_2Nb_2B_1$  et à droite  $Ti_{49}Al_{47}Cr_2Nb_2$ ) préparées à plusieurs températures par SPS. [COURET 2008]

Un alliage de composition  $Ti-45Al-8,5Nb-0,2B-0,2W-0,1Y$  a été densifié par SPS puis caractérisé par Lu et coll. [LU 2009]. Ces auteurs parviennent à synthétiser les quatre microstructures présentées en section 1-2.4 en effectuant des densifications à des températures comprises entre  $1000^{\circ}C$  et  $1250^{\circ}C$  (sans maintien isotherme). La microstructure duplex se révèle une fois de plus le meilleur compromis en traction à température ambiante avec une elongation à rupture de 1,16% et une limite élastique de 852MPa. L'équipe relève également des différences de modes de fracture entre les microstructures. En général, la rupture d'un duplex se fait de manière majoritairement transgranulaire dans les grains  $\gamma$  et interlamellaire dans les grains lamellaires. Cependant, pour la microstructure lamellaire, la rupture se fait de manière intra et interlamellaire. L'année suivante, le groupe de Couret fabrique par SPS un alliage G4 de composition  $Ti_{51}Al_{47}Re_1W_1Si_{0,2}$  et un alliage à forte teneur en niobium TNB  $Ti-46Al-9Nb$  [JABBAR 2010b; JABBAR 2011b]. L'alliage TNB présente une meilleure tenue au fluage que l'alliage GE ou que l'alliage G4 pour une même microstructure duplex (microstructure la plus intéressante pour obtenir le meilleur compromis entre les différentes propriétés mécaniques). Cependant il souffre d'une mauvaise reproductibilité des propriétés mécaniques en comparaison des alliages précédents. La raison avancée par les auteurs est l'existence d'une variation locale de composition chimique au sein des échantillons. Par ailleurs, l'elongation maximale à température ambiante est inférieure au pourcent. Dans le même temps, les auteurs ont étudié les propriétés mécaniques et les mécanismes de déformations de l'alliage G4. Les propriétés mécaniques sont assez similaires à celles obtenues avec un alliage GE. Mais ils mettent en évidence des hétérogénéités de répartition des précipités B2 qu'ils attribuent à l'hétérogénéité initiale des poudres. Cette répartition hétérogène est d'ailleurs à l'origine de la moins bonne résistance au fluage du G4 par rapport à l'alliage TNB. En effet, le tungstène et le rhénium ségrègent dans les précipités B2 au lieu d'être en solution solide dans la matrice, et ainsi d'empêcher le mouvement des dislocations. Dernièrement, Huang et coll. [HUANG 2012] présentent un alliage  $Ti-46.15Al-1.87Cr-2.1Nb-(B, Si, Y)$  avec d'excellentes propriétés mécaniques en compression pour des structures duplex et gamma, mais aucune caractérisation en fluage n'est proposée. De nouvelles études s'intéressent à la fabrication d'alliages de 3<sup>ème</sup> génération (alliés en niobium TNB ou en niobium-molybdène TNM) par SPS qui permettent une solidification par la phase  $\beta$  [VOISIN 2014; NIU 2015]. Dans ces études, l'efficacité de l'utilisation d'un tel chemin de solidification pour limiter la taille de grains de la structure lamellaire est démontrée.

D'autres groupes de recherches ont essayé une voie différente pour l'amélioration des microstructures générées suite à la densification par SPS, en changeant l'état initial de la poudre. Pour cela, les poudres utilisées ont suivi un cycle de broyage à haute énergie (mechanical milling en anglais). Cette technique permet d'introduire de nombreux défauts à l'intérieur des poudres [BENJAMIN 1970; BENJAMIN 1974] dans le but de rendre les poudres plus « réactives » dans la mesure où ces défauts sont autant de court-circuits de diffusion et donc de réduire encore les temps et/ou les températures de frittage, ce qui a pour principale conséquence un affinement de la microstructure.

Dès 1996, Kimura propose l'élaboration de matériaux nanostructurés Ti-50Al par un broyage mécanique de poudres TiAl suivi d'une densification par SPS [KIMURA 1996]. Le résultat est un matériau à grains submicroniques avec des propriétés en compression intéressantes. Une fois encore, les propriétés mécaniques sont très dépendantes de la température de traitement thermique, la meilleure valeur étant obtenue pour un traitement à 1188°C. Calderon et coll. ont fabriqué des échantillons à partir de poudres broyées 1000 heures [CALDERON 2002]. Il en résulte, après densification, une microstructure très fine avec une taille de grain de l'ordre de 100nm. Cette taille de grain permet d'obtenir de très bonnes propriétés mécaniques en ductilité et en résistance mécanique, mais provoque une chute de la résistance au fluage, en raison notamment d'un mécanisme de glissement aux joints de grains (grain boundary sliding en anglais) qui est augmenté dans les matériaux à faible taille de grain.

Une étude en 2007 montre qu'il est possible de densifier des matériaux nanostructurés obtenus à partir de poudres broyées en des temps très courts grâce au SPS [XIA 2007]. Il y est également précisé que la densification s'opère plus rapidement qu'avec l'utilisation de poudres atomisées. Un autre article de Chen va dans ce sens [CHEN 2009]. Il y est présenté un alliage Ti-47Al préparé par un broyage mécanique suivi d'une densification SPS. La compaction avec une porosité résiduelle presque nulle est atteinte à 900°C, soit près de 100°C de moins que les densifications sans broyage. De plus, la taille de grains moyenne est inférieure à 500nm, ce qui permet de préserver d'excellentes résistances à la compression, à la rupture en compression et à la flexion. La ductilité ainsi obtenue est d'environ 4%. Mais aucune précision n'est donnée à propos de la résistance au fluage. La même équipe s'est attachée à caractériser un alliage Ti-47Al fabriqué par double broyage mécanique à partir de poudres élémentaires [XIAO 2009]. Cette technique permet d'atteindre une taille de particules de poudres de l'ordre de 20 à 40µm. Après le traitement SPS, les échantillons sont complètement densifiés à 1000°C et donnent lieu à une microstructure équiaxe gamma avec une taille de grain comprise entre 100 et 250nm. Avec un traitement à une température supérieure (1100°C), les auteurs obtiennent une microstructure duplex avec une taille de grain comprise entre 0,5 et 1,5µm. A l'inverse des précédents essais, les propriétés mécaniques de la microstructure duplex se révèlent moins bonnes que pour la microstructure gamma, à l'exception de la ductilité qui est augmentée de 4,6% à 6%. Une fois encore, aucun essai de fluage n'a été réalisé. Récemment, Shanmugasundaram et coll. ont montré une nette accélération de la cinétique de densification lors du frittage de poudre préalablement broyées [SHANMUGASUNDARAM 2015]. A partir d'une poudre atomisée de taille comprise entre 25 et 150µm, broyée 8h par broyage cryogénique, les auteurs parviennent à une taille de particules comprise entre 2 et 50µm. La densification complète de cette poudre est réalisée à 1050°C alors qu'elle se fait à 1200°C pour la poudre atomisée conventionnelle. Cette température finale de densification plus basse permet une taille de grain moyenne plus fine, respectivement 0,6µm pour la microstructure provenant de la poudre broyée et 0,9µm pour l'atomisée.

Pour conclure cette partie, nous citerons les travaux de Jabbar [JABBAR 2010a; JABBAR 2011a] qui présentent les mécanismes de densification d'un alliage G4 de composition  $Ti_{51}Al_{47}Re_1W_1Si_{0,2}$ . A cause de la teneur en éléments lourds (rhénium et tungstène) et du refroidissement rapide de la poudre lors de l'atomisation, la phase gamma interdendritique est sursaturée avec ces éléments. Au dessus de 875°C, une désaturation de la phase gamma se produit en formant des zones de précipitation contenant de la phase B2 en même temps qu'une fragmentation des grains de la phase gamma. A 900°C, la densification se fait par déformation plastique localisée principalement dans les zones interdendritiques. Les zones de précipitation sont assez épargnées par la déformation en raison de leur absence de dislocations initiales. De la recristallisation dynamique est mise en évidence à la fin de la densification. Celle-ci est préférentiellement localisée dans les petites particules qui sont les plus déformées durant la densification. Une analyse de la forme des jonctions entre particules (appelées par la suite « cous ») montre que la diffusion joue un rôle mineur. Ces travaux sont, à notre connaissance, parmi les seuls à traiter en détails des mécanismes de densification pour les alliages de base TiAl.

### **I-4 Mécanismes de densification**

Cette dernière partie s'intéresse aux mécanismes de densification qui ont été mis en évidence par la communauté scientifique. Comme la littérature traitant des mécanismes de densification pour TiAl est assez restreinte, nous étofferons notre discussion avec d'autres types de matériaux métalliques. Nous ferons tout d'abord un point sur les différents mécanismes de consolidation connus pour une compaction à froid ou bien à chaud. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux mécanismes qui sont spécifiques à la technique SPS.

#### **I-4.1 Mécanismes généraux de densification**

##### **I-4.1.1 Consolidation à froid**

Afin de structurer la discussion qui suivra dans les chapitres suivants, il convient, dans un premier temps, de clairement identifier les étapes de densification et les mécanismes associés intervenant lors d'une simple compaction uniaxiale à froid de matériaux métalliques. Plusieurs scénarii sont considérés dans la littérature, nous traiterons ici de celui qui est le plus communément adopté [DENNY 2002; RAZAVI HESABI 2007]. La première étape s'opère lors de la mise en charge de la poudre, lorsque la pression est encore modérée. Cela conduit à une réorganisation des particules qui leur permet d'accommoder la charge appliquée. Cette réorganisation se fait simplement par glissement/roulement des particules les unes sur les autres mais sans déformation plastique. Cette première étape n'a pas été très bien caractérisée, ce qui explique que la fin de celle-ci est souvent laissée à l'appréciation de l'expérimentateur. Elle dépend en outre fortement de la morphologie initiale des particules de poudre. Dans une deuxième étape, une fragmentation des particules par rupture fragile peut s'opérer. Il est généralement admis que des particules cassées peuvent remplir des interstices grâce à leur taille réduite, aboutissant macroscopiquement à une densification accrue. La contrainte pour rompre une particule est fonction de sa taille, il va donc être de plus en plus difficile de casser les particules au fur et à mesure de la densification. Au bout du compte, une transition du mode de rupture fragile (pour les particules les plus grosses) - ductile (pour les particules de petite taille) s'opérera pour tous les matériaux.

L'augmentation de la pression conduira à une transition du mode de compaction vers une déformation purement plastique [ATKINS 1986], qui est la troisième étape du processus. C'est le mécanisme qui a été le plus étudié et modélisé. Les mécanismes de déformation sont propres à chaque matériau et dépendent de la composition chimique et de la structure cristallographique. Nous ne détaillerons donc pas ici le mécanisme de déformation plastique. Il est toutefois intéressant de noter que des fines particules contenant une microstructure submicronique passeront certainement directement par une densification plastique car la transition ductile fragile s'opérera plus tôt (c'est à dire à plus basse pression) [ATKINS 1986].

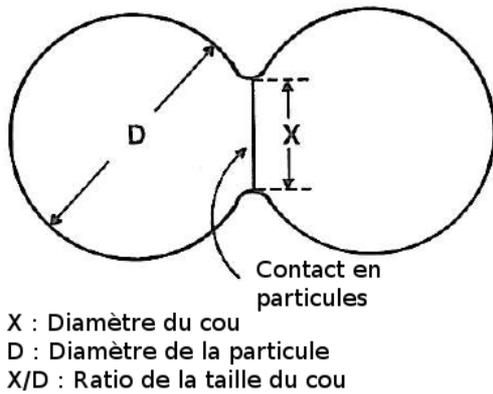
#### I-4.1.2 Consolidation à chaud

La consolidation à chaud, ou frittage, est défini comme « *un traitement thermique visant à lier des particules en une structure cohérente et solide via des transports de masses qui se produisent souvent à une échelle atomique* » [GERMAN 1996]. Cette consolidation peut se faire avec ou sans l'aide d'une pression. La voie d'élaboration par compactage à chaud a fait l'objet de nombreuses études afin de comprendre les mécanismes de densification et donc d'optimiser les paramètres du procédé pour obtenir une compaction rapide. En effet, avant ces études, de nombreux essais étaient nécessaires pour trouver les bons paramètres, ce qui engendrait un coût non négligeable. On peut par exemple citer les travaux de Helle et de Wadley qui se sont intéressés à développer des diagrammes permettant la prévision des conditions opératoires [HELLE 1985; WADLEY 1991], en s'inspirant des diagrammes de fluage d'Ashby [FROST 1982]. Le frittage sans assistance de pression est classiquement divisé en 4 étapes qui sont synthétisées dans le Tableau I-2. Les mécanismes macroscopiques prédominants sont indiqués, ainsi que leurs conséquences sur la diminution des surfaces libres, la densification et sur la croissance des grains et des pores.

Tableau I-2 : Etapes du frittage [GERMAN 1996]

Etape	Mécanisme macroscopique	Diminution des surfaces libres	Densification	Croissance des grains
Adhésion	Formation des contacts	Minime exceptée à haute pression	Aucune	Aucune
Initiale	Croissance des cous	Importante, jusqu'à 50%	Faible au début	Minime
Intermédiaire	Sphéroïdisation et élongation des pores	Quasiment disparition des pores ouverts	Importante	Augmentation de la taille des grains et des pores
Finale	Fermeture des pores, densification finale	Négligeable	Lente et minime	Accélération importante de la croissance des grains

La première étape d'adhésion est similaire à celle se déroulant lors de la consolidation à froid. Pour des particules sphériques de taille unique cette étape va conduire à une porosité résiduelle d'environ 40%. Celle-ci peut atteindre 36% au maximum avec des techniques consistant à faire vibrer le conteneur [GERMAN 1989]. Des porosités résiduelles plus faibles peuvent être atteintes grâce à l'assistance d'une pression et par modification de la forme des particules. Les contacts entre les particules se font sur de très faibles surfaces allant de contacts ponctuels à des interfaces fortement déformées. Durant la montée en température, ces contacts vont progressivement grandir, ce qui va créer à ce que l'on appellera des cous.



Un cou est schématisé sur la Figure I-11. Le cou est défini par son diamètre, mais on préfère rapporter celui-ci au diamètre des particules concernées (pour une distribution unimodale). C'est le ratio de la taille de cou. Celui-ci varie de 0 au début de la consolidation à 1 lorsque c'est terminé. Un autre paramètre peut être utilisé pour surveiller la consolidation, c'est la distance entre les deux centres des particules en contact. Néanmoins, son appréciation est compliquée en fin de densification.

Figure I-11 : Définition du cou et de son ratio

La croissance des cous va conduire à une réduction importante des surfaces libres du système, mais elle ne contribuera que très peu à la densification. De même, le grossissement de la microstructure sera relativement limité durant cette phase. Il y aura par contre création de nouveaux joints de grains, car les particules entrant progressivement en contact, des grains à l'extrême surface des particules seront accolés. Plus le frittage avance, plus les pores s'arrondissent et plus il devient difficile de distinguer les particules initiales. Cette étape intermédiaire est caractérisée par une structure tubulaire des pores, ouverte sur la surface du comprimé. Les gaz peuvent diffuser librement à travers le comprimé, c'est pourquoi les matériaux pour lesquels on souhaite préserver une structure poreuse sont arrêtés à ce stade de frittage. La dernière étape consiste en la fermeture des pores. Ceux-ci deviennent sphériques, et tout gaz piégé dans le pore rendra la fermeture complète de celui-ci quasiment impossible. La structure de porosité ouverte de l'étape intermédiaire se révélant efficace pour épinglez les joints de grains, il en résulte que c'est principalement lors de l'étape finale que la croissance des grains a lieu. Bien entendu, ces concepts généraux peuvent fortement varier, notamment dans le cas d'application d'une pression uniaxiale, ce qui est le cas du SPS, mais ils permettent d'avoir une vision pratique de l'évolution morphologique du comprimé.

Comme nous l'avons expliqué plus haut, le frittage est assuré par des phénomènes de transport de masses. Nous allons détailler ici quelques-uns des mécanismes s'appliquant sur les métaux.

#### a) La diffusion en surface

Les surfaces des matériaux cristallins ne sont habituellement pas lisses, mais consistent en une panoplie de défauts tels que des marches, des lacunes, etc. La diffusion en surface implique le déplacement des atomes entre ces différents défauts de surface. La vitesse de diffusion de ces atomes est contrôlée, d'une part par la température, d'autre part par l'orientation cristallographique. La diffusion en surface est prépondérante au début du chauffage du matériau, c'est le premier mécanisme à s'activer. Il devient de moins en moins important au fur et à mesure que les défauts de surface sont consommés et que la température augmente, l'écart entre diffusion en surface et en volume diminuant avec l'augmentation de la température. La migration des lacunes s'effectuant des zones à fortes courbures vers des zones à faibles courbures (Figure I-12 chemin S), ce mécanisme joue un rôle dans la formation des cous, puisque la migration atomique s'effectue dans le sens opposé. Il est également envisagé qu'il puisse être activé lors de la fermeture des pores dans l'étape finale. Afin de minimiser son influence, une chauffe rapide est préconisée. Ce mécanisme a été mis en évidence par Kuczynski et coll. et a été l'objet de beaucoup d'analyses théoriques [KUCZYNSKI 1949].

b) La diffusion en volume

Bien que la diffusion en volume soit active dans la plupart des matériaux à haute température, ce n'est souvent pas le mécanisme principal de transport de masses, spécialement pour des particules de faible taille. La diffusion en surface dispose d'une énergie d'activation plus basse et celle de la diffusion selon les joints de grains est souvent intermédiaire. La diffusion en volume implique le déplacement de lacunes à travers la structure cristalline. Trois facteurs sont à prendre en compte pour déterminer la vitesse de diffusion : la température, la composition et la tension superficielle des surfaces. Il y a trois principaux chemins de déplacement des lacunes : de la surface du cou vers une autre surface en passant à travers le volume (Figure I-12 chemin V1), de la surface du cou vers la surface de contact entre les particules (Figure I-12 chemin V2) ou bien du volume vers la surface du cou (Figure I-12 chemin V3a) ou la surface de contact entre les particules (Figure I-12 chemin V3b). Ce dernier chemin de déplacement des lacunes implique une action simultanée des dislocations et des lacunes [SCHATT 1983].

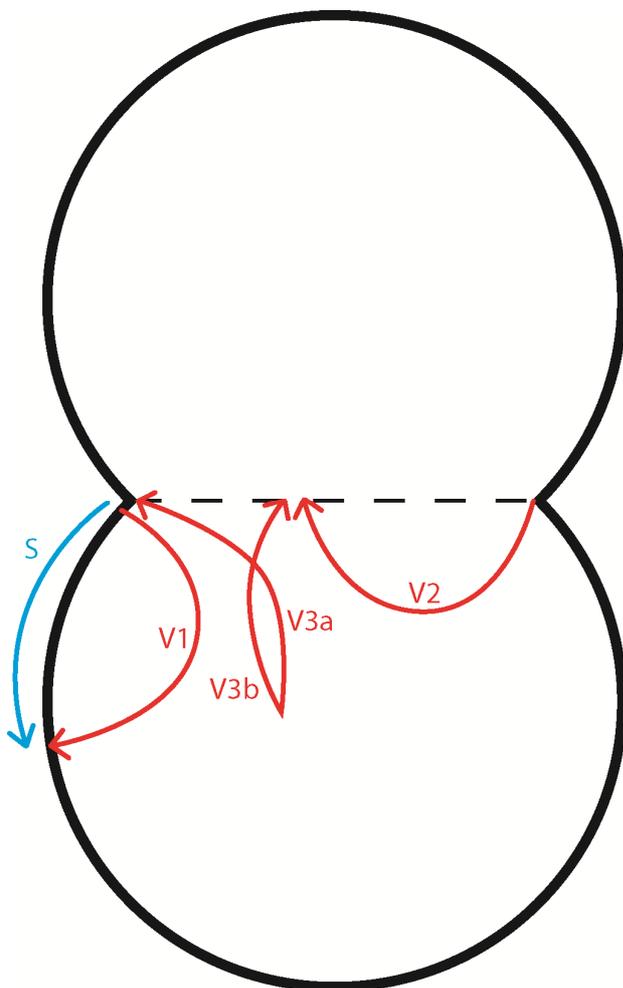


Figure I-12 : Chemins de déplacement des lacunes lors de la diffusion en surface (S) et de la diffusion en volume (V1, V2, V3a et V3b).

c) La diffusion selon les joints de grains

La diffusion selon les joints de grains est relativement importante dans la plupart des métaux et des alliages. Bien que les joints de grains soient étroits, la contribution de ce mécanisme n'est pas à négliger. Les principaux facteurs régissant cette diffusion sont le nombre de grains par unité de volume et la mobilité des joints. Plus les grains seront petits et plus la diffusion selon les joints de grain sera prépondérante. L'accumulation de lacunes aux joints de grains (dus à la diffusion) nécessite un déplacement de l'interface de ceux-ci afin que le processus de diffusion continue. C'est pourquoi, si la mobilité des joints de grains est fortement réduite, la contribution de cette diffusion sera minime.

d) L'écoulement plastique

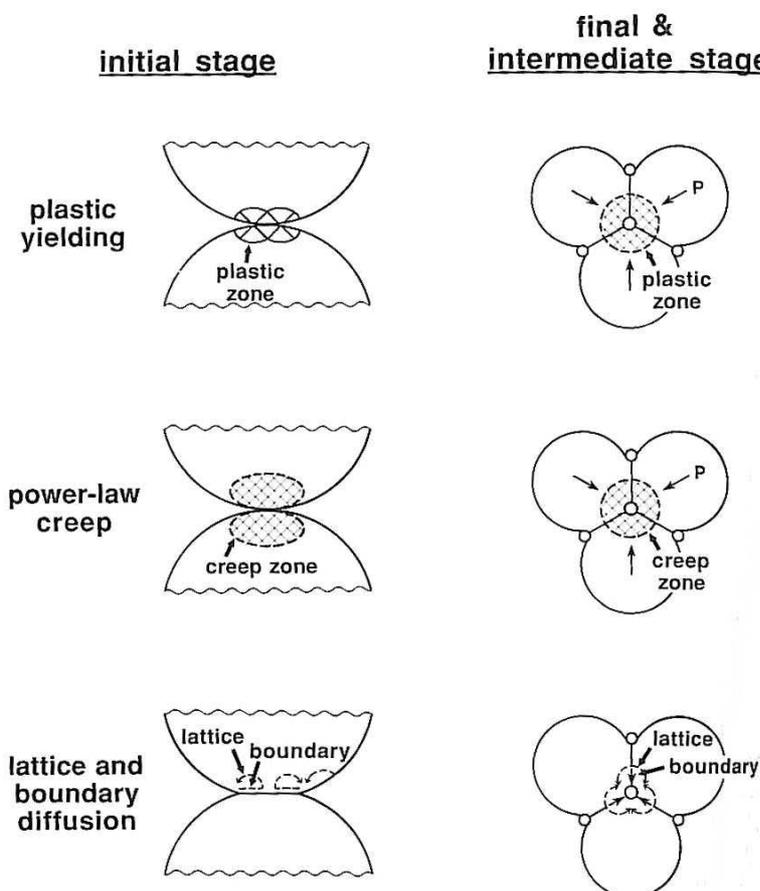
Comme expliqué précédemment, les dislocations peuvent interagir avec les lacunes pour améliorer le transport de masses. La montée des dislocations génère l'absorption des lacunes tandis que leur glissement est dû à une contrainte supérieure à la contrainte d'écoulement [WILKINSON 1975]. Ce type de mécanisme est aussi appelé fluage en loi de puissance. L'écoulement plastique n'est qu'un mécanisme transitoire lorsque le frittage s'effectue sans l'aide d'une pression. Une chauffe rapide (supérieure à 10°C/min) est également favorable à l'activation de celui-ci.

Les positions initiales et finales des lacunes définissent s'il y a modification morphologique ou densification. Ainsi, une diffusion du volume vers une surface entrainera une densification, alors qu'une diffusion de surface à surface entrainera une modification morphologique des surfaces (des pores ou des cous par exemple). La cinétique de densification est reliée au chemin emprunté par la diffusion. Les mécanismes présentés plus haut ne tiennent pas compte de l'application d'une pression durant le frittage. La principale modification va consister à aider les transports de masses par l'adjonction de dislocations. Ainsi, à haute température, le transport de masses va être régi par du fluage. La Figure I-13 résume les différents mécanismes opérant lors d'un compactage assisté par pression. Pendant l'étape initiale, la déformation plastique sera prépondérante au niveau des cous. Bien que la pression appliquée soit inférieure à la limite d'élasticité du matériau, la concentration de contraintes au niveau du cou est suffisante pour déformer la zone de contact entre les particules. Cette contribution est relativement limitée, car une fois la surface des contacts et le nombre de ceux-ci augmentés, la pression n'est plus suffisante pour continuer. Lorsque la température atteint une valeur suffisante, les diffusions (volume ou joints de grain) s'activent. L'application d'une charge crée des gradients de contraintes qui sont une force motrice supplémentaire pour accélérer les phénomènes diffusifs.

#### I-4.2 Mécanismes spécifiques au SPS

##### I-4.2.1 Influence des paramètres du procédé

Le procédé SPS comporte de nombreux paramètres sur lesquels il est possible d'influer afin de modifier le cycle de densification. On peut par exemple citer les paramètres de pression, courant, vitesse de chauffe, température de palier isotherme, durée de palier isotherme, etc. La montée en température va autoriser une plus grande mobilité des dislocations, permettant une déformation plastique plus importante. Mais ces paramètres sont intimement liés au matériau, et par conséquent,



il n'est pas pertinent de les inclure dans notre étude des mécanismes de densification propres au SPS. De plus, le temps de palier isotherme est en général utilisé pour fabriquer des matériaux avec très peu de porosités résiduelles tout en gardant une température limitée, ce qui évite la croissance de la microstructure et donc une taille de grains trop importante. Nous présenterons ici seulement l'influence de la pression ainsi que celle du courant, ces paramètres étant les plus étudiés dans la littérature.

Figure I-13 : Schéma des phases initiales et finales de frittage assisté par pression pour des poudres sphériques. Les phénomènes de transport de masses aux cous et autour des pores sont présentés [GERMAN 1996].

Avant de détailler ces paramètres, il convient de découpler les étapes de densification du SPS. Selon Zhang et coll. [ZHANG 2008], qui ont travaillé sur du cuivre, le compactage peut être séparé en 3 parties. En premier lieu, les particules sont « activées » à cause de l'élévation de température locale causée par les étincelles entre particules. Au fur et à mesure de la compaction, les étincelles deviennent de plus en plus intenses, ce qui peut provoquer une forte élévation de température à la surface de certaines particules et ainsi affaiblir les liaisons atomiques et améliorer la diffusion. En deuxième lieu, des cous de diffusion vont émerger de la surface des particules et grandir grâce à l'effet combiné de l'évaporation et de la condensation successive du matériau. En troisième lieu, ces cous vont finir par se connecter, ce qui réduira les étincelles et conduira à un chauffage plus homogène par effet joule. Cette description est loin de faire l'unanimité dans la communauté, et un modèle de densification plus conventionnel, tel que celui présenté par Diouf [DIOUF 2012b] est plus communément admis par les différents groupes de recherche sur le SPS. La Figure I-14 présente les étapes de densification proposées dans ce second modèle.

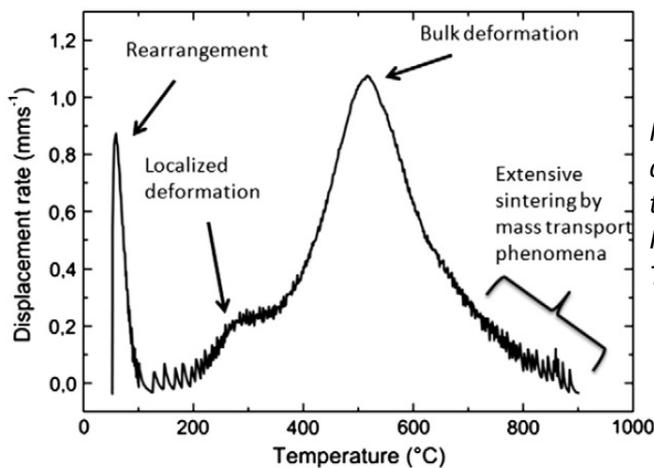


Figure I-14 : Evolution de la vitesse de déplacement du piston en fonction de la température, pour des poudres de cuivre. Présentation des quatre étapes de densification. Travaux de Diouf et coll. [DIOUF 2012b].

La densification commence par une étape de réorganisation des poudres, à l'instar de la compaction à froid. Ensuite, une déformation plastique localisée au contact des particules va prendre place. A partir d'une certaine température, cette déformation va s'étendre à toute la particule. La fin de la densification sera assurée par des mécanismes de diffusion et/ou fluage qui seront beaucoup plus actifs à haute température, comme pour le compactage à chaud.

#### a) Pression

Le cycle de pression utilisé lors de la densification SPS est important. En effet, une étude menée par Liu en 2012 [LIU 2012] a montré que pour une poudre d'aluminium 5083 compactée à 400°C, le mode de chargement induisait de grandes différences en termes de propriétés mécaniques.

Les cycles SPS effectués sont représentés à gauche de la Figure I-15. Le premier est un chargement statique de 100MPa durant tout le cycle, tandis que le second correspond à l'application d'une force de 9MPa au début du cycle puis à l'augmentation de cette charge à 100MPa lorsque la température de palier est atteinte. Ces différences de chargement entraînent de nettes différences de comportement en compression, le premier cycle favorisant la résistance à la rupture tandis que le second est préférable pour la ductilité. Les auteurs justifient ce comportement par deux arguments. En premier lieu, l'application d'une charge progressive permettrait d'éviter la rétention de gaz à l'intérieur de la pastille et de limiter la présence de porosités résiduelles. En deuxième lieu, les hétérogénéités de température entre les cœurs de particules et les cous seraient plus importantes. Cela permettrait une croissance des cous plus rapide alors que la température moyenne des particules est plus faible (pour plus de détails, voir la section I-4.2.2).

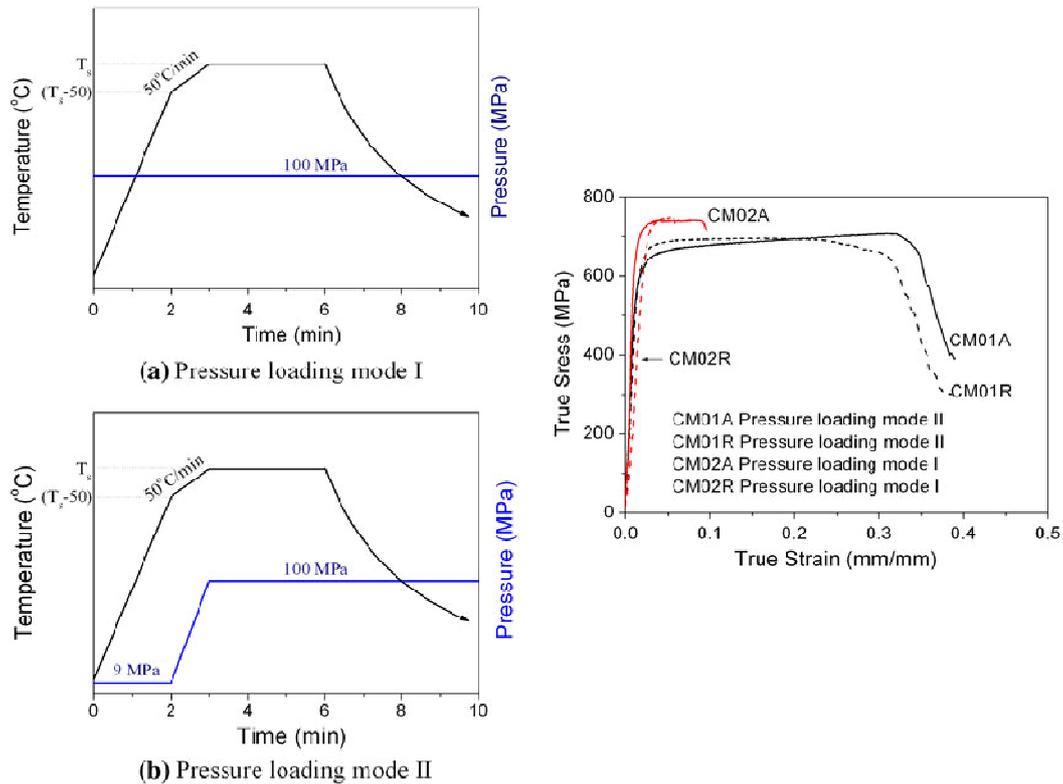


Figure I-15 : A gauche : types de chargement effectués lors de la densification à 400°C. A droite : propriétés mécaniques en compression selon le type de chargement et selon la direction de la pastille : A pour axial et R pour radial. Données de Liu [LIU 2012].

Lors de la compression de poudres de cuivre par Diouf [DIOUF 2012b], un essai similaire a été réalisé. Une pression de 25MPa est appliquée initialement, et une pression finale de 60MPa est appliquée à partir de différentes températures au cours d'un même cycle SPS. Des essais mécaniques montrent que la température d'application a une influence et que la température la plus haute conduit à la meilleure résistance mécanique. Par contre, la vitesse de densification est augmentée lorsque la charge est appliquée pendant la phase de déformation locale, soit vers 300°C environ (voir Figure I-14).

Liu et coll. [LIU 2012] montrent également que l'application d'une plus grande force permet d'obtenir de meilleures limite élastique et résistance à la rupture lors d'essais de compression. Des calculs leur permettent de statuer sur les mécanismes de densification. Pendant la période de mise en charge, la densification est majoritairement assurée par de la déformation plastique, tandis que lorsque la pression finale est atteinte, le fluage en loi de puissance est prédominant. A la fin de la mise en forme, une diffusion prenant place préférentiellement aux joints de grains est activée. Pour Chaim [CHAIM 2007], la densification du SPS ne peut être reliée à des mécanismes de diffusion intergranulaire ou en volume à cause de la lenteur de ceux-ci pour les premières étapes de la compaction. Il met en évidence deux principaux mécanismes : la déformation plastique par montée des dislocations et la rotation/glissement aux joints de grains (« grain boundary sliding »). La sélection de l'un ou l'autre est gouvernée par les changements dans les propriétés mécaniques et électriques en fonction de la température. Pour un matériau à faible limite d'élasticité, la déformation par montée des dislocations sera favorisée. Une étude sur du cuivre présente des résultats similaires [LI 2012]. En mesurant le paramètre de sensibilité à la vitesse de déformation, les auteurs montrent que la déformation est principalement assurée par de la déformation plastique par montée des dislocations aidée d'un peu de glissement aux joints de grain.

Une autre étude met également en évidence ces deux mécanismes, mais parvient à la conclusion inverse [GENDRE 2010]. La déformation par glissement aux joints de grains est préférée pour des faibles pressions macroscopiques tandis que la déformation par montée des dislocations est activée à plus forte pression. Tous les auteurs s'accordent à dire que la diffusion est conséquente à la fin de la densification.

### b) Courant

Le courant est un paramètre important de la densification durant le procédé SPS. De nombreuses études se sont attachées à essayer diverses formes de courant pulsé appliquées dans le but d'améliorer la densification. Nous ne nous attacherons pas à détailler ces études, nous allons seulement nous intéresser à l'influence de l'intensité du courant sur les mécanismes de densification. Deux effets peuvent être distingués. Le premier est la distribution du courant dans un matériau conducteur. En effet le courant choisira un chemin dans l'agglomérat de particules qui conduira à des hétérogénéités de génération de chaleur par effet joule. Cette conséquence sera discutée dans la section I-4.2.2. Le deuxième effet est l'influence du courant sur les mécanismes de diffusion, appelée électromigration. Quand on applique une différence de potentiel à une interface, il y a une circulation des électrons. Dans les métaux, lorsque ces flux sont importants, il peut également y avoir un déplacement des atomes. Ce mécanisme apparaît dans des applications avec de très fortes densités de courant, comme en microélectronique par exemple. Beaucoup d'auteurs sont réservés sur cet effet, mais quelques évidences expérimentales ont montré la véracité de cette influence.

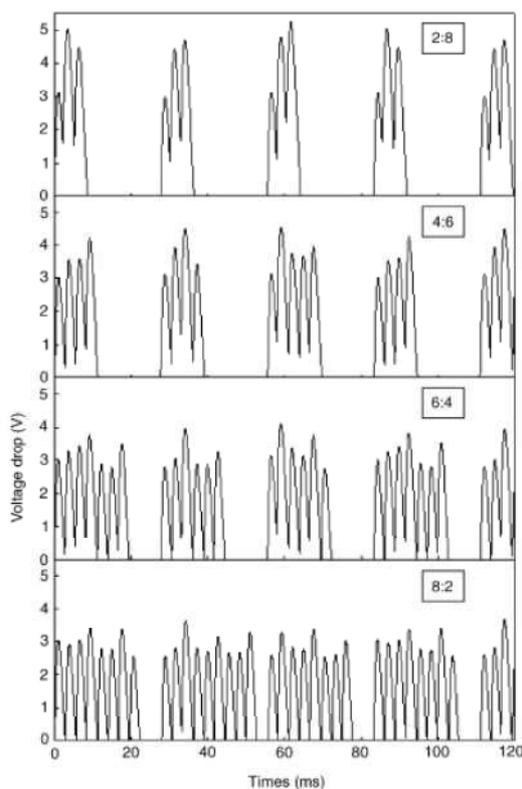


Figure I-16 : Evolution de l'amplitude des impulsions (en volt) en fonction du schéma d'impulsion [CHEN 2005].

Une étude menée par Chen et coll. [CHEN 2005], s'est intéressée à évaluer l'influence de la forme des impulsions du courant sur la réactivité entre du silicium et du molybdène pour former du  $\text{MoSi}_2$ . Ces résultats montrent que selon le type de schéma utilisé pour les impulsions (à température et puissance constantes), l'amplitude des impulsions est différente ; plus le temps mort est long, plus l'amplitude en volt est importante (voir Figure I-16). La croissance d'une couche de  $\text{MoSi}_2$  n'a pas montré de dépendance à la direction du courant, ni à la forme du schéma des impulsions. Par contre, la présence de courant influe sur la vitesse de croissance de cette couche. La croissance plus rapide lorsque la diffusion est assistée par courant est confirmée par Anselmi-Tamburini et coll. [ANSELMITAMBURINI 2005]. Une étude similaire sur la diffusion du carbone dans du niobium dresse la même conclusion : la présence d'un courant électrique améliore la diffusion en augmentant la mobilité des défauts mais sa direction n'a pas d'influence [KONDO 2008]. D'ailleurs des modèles prenant en compte l'électromigration dans les mécanismes de densification du SPS sont en assez bon accord avec ces résultats [OLEVSKY 2006]. Récemment, Trzaska et coll. ont dressé des conclusions contraires. Dans un système Ag-Zn, ils ont fait varier la densité de courant du dispositif SPS de 0 à  $1400 \text{ A/cm}^2$  et n'ont relevé aucune différence dans les couches intermétalliques créées [TRZASKA 2015].

Frei et coll. [FREI 2007] ont mis en contact une plaque de cuivre avec des billes de cuivre et ont regardé l'effet du courant sur la formation des cous. Les résultats, présentés en Figure I-17, montrent que la section d'un cou est 5 fois plus importante avec un courant de 1040A que lorsqu'il n'y a pas de courant. Les essais ont été réalisés à température et pression constantes. Les auteurs justifient ce comportement par l'augmentation du phénomène d'électromigration lorsque le courant est augmenté. La densité de courant est d'ailleurs plus importante au niveau des cous, ce qui décuple d'autant plus ce phénomène. Il est également fait état de l'apparition de porosités au sein des cous qui sont attribuées au regroupement de microporosités sous l'effet de l'électromigration. Ces porosités sont situées à la périphérie des cous, là où la densité de courant est la plus importante. De plus, le temps étant un facteur influant sur la proportion de ces porosités, plus on laisse de temps à la diffusion, plus les porosités sont importantes. Toutes ces observations sont en accord avec la littérature statuant sur les effets de l'électromigration. On peut citer d'autres études dans lesquelles l'électromigration est citée comme mécanisme responsable de la croissance des cous [DIOUF 2012b; LI 2012; LIU 2012]. Pour finir cette partie, on peut également citer les travaux de Minier [MINIER 2010] qui a mesuré, suivant un cycle de compaction défini, des différences de porosité pour des poudres de nickel lors de l'isolation électrique de certaines parties du système. Lorsque les pistons sont isolés électriquement (matrice en graphite et piston en graphite avec une couche d'alumine entre les pistons et le nickel) la densité de la pastille est de 88%. Lorsque l'on est dans des conditions standard (piston en graphite et matrice en graphite), la densité est de 90%. Enfin, avec une matrice en alumine (et des pistons en graphite), une densité de 94% peut être atteinte. Le chemin du courant est donc important et joue un rôle lors de la densification.

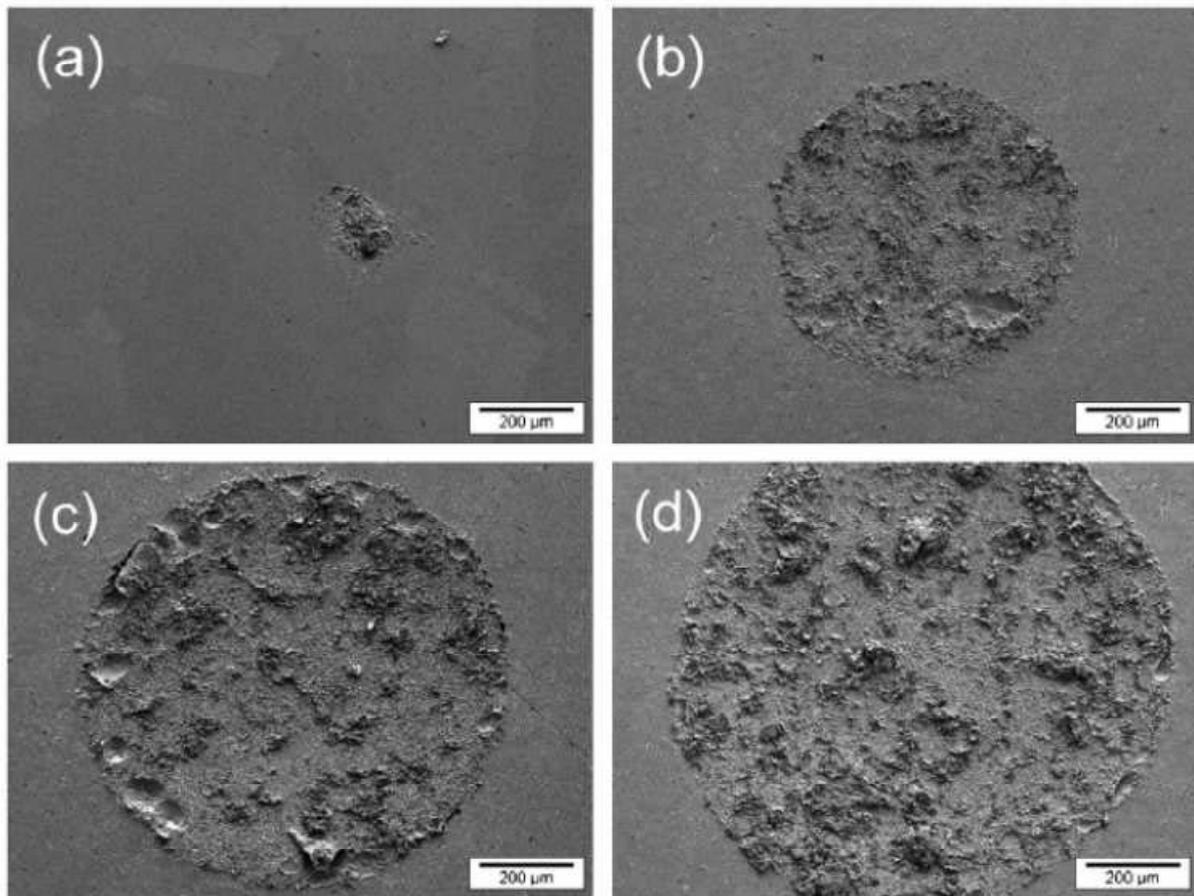


Figure I-17 : Effet du courant sur la formation des cous entre des plaques de cuivre et des billes de cuivre fabriqués à 900°C pendant 60 minutes par SPS. a) sans courant, b) 700A, c) 850A et d) 1040A [FREI 2007].

### I-4.2.2 Hétérogénéités de température

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la distribution du courant est hétérogène lorsque la poudre est conductrice. Cela va conduire à une élévation de température par effet joule dans les zones où la densité de courant est plus importante : les cous. Beaucoup d'études négligent cet effet, prétextant que cette hétérogénéité locale de température n'est présente que pendant les premières minutes de la densification et que la suite de la densification se fait à température homogène. Néanmoins, plusieurs articles montrent que ces hétérogénéités de température peuvent donner lieu à des évolutions de microstructures au niveau des cous. Parmi elles, Song et coll. [SONG 2006] font état d'une microstructure beaucoup plus fine au niveau des jonctions entre particules lors de la densification de particules de cuivre. Ils attribuent cette hétérogénéité à une surchauffe locale au niveau du cou qui peut conduire à une fusion de l'alliage et à sa re-solidification quasi immédiate. Une démonstration plus évidente encore est faite avec des verres métalliques [NOWAK 2011]. Des précipités nanostructurés (dévitrification) sont formés au niveau des cous, précipités dont la température de formation est supérieure à la température de consigne du SPS. Une fois que la section des cous est suffisamment importante pour limiter la densité de courant, cette précipitation s'arrête car la température est homogène dans tout l'agglomérat. Ces zones de contact entre particules, où sont localisées hautes densités de courant, de pression et haute température, sont susceptibles de présenter une croissance de grains plus rapide et des structures orientées [XIONG 2012].

### I-4.2.3 Etat initial de la poudre

Un autre paramètre qui a son importance est l'état initial de la poudre avant la densification. Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, beaucoup d'études ont consisté à broyer la poudre avant densification dans le but d'atteindre des microstructures plus fines, et donc d'améliorer les propriétés mécaniques. Peu d'entre elles se sont penchées sur les mécanismes mis en jeu pendant la densification. En 2007, Razavi Hesabi [RAZAVI HESABI 2007] a comparé la densification (hors SPS) de poudres d'aluminium contenant 5% de particules d'alumine (35nm) préparée par homogénéisation et par broyage. Les principales conclusions montrent que les particules broyées présentent une morphologie différente qui augmente la part de densification due au réarrangement des particules. Par contre, la déformation plastique est retardée à cause de l'écrouissage subi lors du broyage. Pour ce qui est du SPS, la densification est facilitée pour des poudres broyées [LIU 2012]. Selon les auteurs, deux raisons peuvent être invoquées : les nanoparticules ont une énergie de surface plus importante, ce qui rend plus rapide la diffusion et diminue la température de frittage. De plus, les étapes finales de densification faisant appel à de la diffusion aux joints de grains ou en volume, une microstructure à plus petits grains favorisera la diffusion et accélérera la densification. La vitesse de densification est selon les auteurs inversement proportionnelle à la taille de grains. Diouf et coll. [DIOUF 2012a; DIOUF 2012b] ont étudié l'influence de la granulométrie de poudres de cuivre atomisées sur les différents mécanismes décrits en Figure I-14. Il en résulte que les phases de réorganisation et de déformation locale sont augmentées par l'augmentation de la taille des particules. Une grande taille de particules génère une plus forte différence de température au niveau du cou, ce qui explique que la déformation plastique soit plus importante aux jonctions entre particules. A l'inverse, la diffusion, responsable de la croissance des cous, est améliorée si l'on diminue la taille des particules. La phase de déformation globale des particules ne semble pas sensible à leur taille.

## **I-5 Objectifs de l'étude**

Comme nous avons pu le voir au cours de cette revue, les alliages intermétalliques de base TiAl sont des candidats intéressants pour l'industrie aéronautique, mais le principal facteur limitant est leur mise en forme qui peut provoquer des problèmes de ségrégations ou de microstructures qui doivent être maîtrisés pour obtenir des performances optimales. Le procédé de mise en forme Spark Plasma Sintering peut répondre à cette problématique, en permettant notamment d'avoir des pièces assez homogènes, proches des cotes finales, avec une microstructure plus fine et des propriétés reproductibles en des temps de fabrication très courts.

Le SPS a fait l'objet de nombreuses études depuis plus d'une cinquantaine d'années. De nombreux matériaux ont été fabriqués avec cette technique mais l'on constate que relativement peu d'études apportent une contribution à la compréhension des mécanismes de densification pour les matériaux métalliques. Si l'on s'intéresse au cas particulier des alliages de base TiAl, la littérature est vraiment très pauvre. Il paraît pourtant évident qu'une bonne maîtrise des propriétés mécaniques et de la microstructure formée durant la fabrication SPS passe par une excellente compréhension des mécanismes et phénomènes présents durant la densification. De plus, l'influence de la poudre de départ est un élément important qu'il convient de prendre en compte pour optimiser les microstructures finales obtenues.

Cette étude vise donc à améliorer la compréhension des mécanismes de densification et tout particulièrement les mécanismes responsables de la formations des cous pour un alliage TiAl de type « GE » (alliage General Electric). Elle tentera également de comprendre l'origine des hétérogénéités microstructurales présentes après densification. Afin de répondre à ces problématiques, une étude approfondie des transformations microstructurales subies par la poudre lors d'un traitement thermique similaire à celui subi dans le SPS, mais sans pression, sera menée dans le chapitre III, afin de découpler les évolutions dues au chauffage de celles subies spécifiquement à cause du SPS. Le chapitre IV s'intéressera ensuite aux mécanismes de formation des cous pendant la densification par SPS, grâce à l'analyse d'échantillons interrompus pendant la compaction. La formation des hétérogénéités des microstructures finales sera également discutée au cours de ce chapitre. En s'appuyant sur les résultats obtenus, un parallèle entre la densification d'une poudre atomisée et celle d'une poudre préalablement broyée sera exposé dans le chapitre V, afin de bien évaluer l'importance de l'état initial de la poudre. Enfin, dans le chapitre VI, nous nous intéresserons aux conséquences de l'introduction dynamique d'une contrainte au cours de la compaction, grâce à un dispositif expérimental original qualifié de SPS dynamique.

## I-6 Références bibliographiques

- [ANSELMI-TAMBURINI 2005] **U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay and Z. A. Munir** (2005). Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. Current effect on reactivity, Materials Science and Engineering: A **407**(1–2): 24-30.
- [ATKINS 1986] **A. G. Atkins and Y. W. Mai** (1986). Deformation transitions, Journal of Materials Science **21**(4): 1093-1110.
- [BENJAMIN 1970] **J. S. Benjamin** (1970). Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, Metallurgical Transactions **1**(10): 2944.
- [BENJAMIN 1974] **J. S. Benjamin and T. E. Volin** (1974). The Mechanism of Mechanical Alloying, Metallurgical Transactions **5**(8): 1929.
- [BERTEAUX 2005] **O. Berteaux** (2005). Etude des mecanismes d'écrouissage et d'endommagement cycliques des alliages TiAl élaborés par metallurgie des poudres, Université de Poitier.
- [BERTEAUX 2008] **O. Berteaux, F. Popoff and M. Thomas** (2008). An experimental assessment of the effects of heat treatment on the microstructure of Ti-47Al-2Cr-2Nb powder compacts, Metallurgical and Materials Transactions A **39**: 2281-2296.
- [BEWLAY 2010] **B. P. Bewlay, E. Huron, T. J. Kelly, M. W. Peretti and M. J. Weimer** (2010). TiAl Application Status At GE Aviation. Materials Science & Technology
- [BLACKBURN 1970] **Blackburn** (1970). The science technology and application of titanium P. Press
- [BOYER 1994] **R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings** (1994). Materials Properties Handbook : Titanium Alloys. A. International, 1009-1034.
- [CALDERON 2002] **H. A. Calderon, V. Garibay-Febles, M. Umemoto and M. Yamaguchi** (2002). Mechanical properties of nanocrystalline Ti–Al–X alloys, Materials Science and Engineering: A **329–331**(0): 196-205.
- [CHA 2008] **L. Cha, C. Scheu, H. Clemens, H. F. Chladil, G. Dehm, R. Gerling and A. Bartels** (2008). Nanometer-scaled lamellar microstructures in Ti-45Al-7.5Nb-(0; 0.5)C alloys and their influence on hardness, Intermetallics **16**(7): 868-875.
- [CHAIM 2007] **R. Chaim** (2007). Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, Materials Science and Engineering: A **443**(1–2): 25-32.
- [CHEN 2005] **W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza and Z. A. Munir** (2005). Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity, Materials Science and Engineering: A **394**(1–2): 132-138.
- [CHEN 2009] **Y. Y. Chen, H. B. Yu, D. L. Zhang and L. H. Chai** (2009). Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained TiAl intermetallic alloy, Materials Science and Engineering: A **525**: 166-173.
- [CHOI 1990] **B. W. Choi, Y. G. Deng, C. McCullough, B. Paden and R. Mehrabian** (1990). Densification of rapidly solidified titanium aluminide powders—I. Comparison of experiments to HIPing models, Acta Metallurgica et Materialia **38**(11): 2225-2243.
- [CLEMENS 2007] **H. Clemens** (2007). Intermetallisches Titanaluminid. Werkstoffkongress 2007
- [CLEMENS 2006] **H. Clemens, A. Bartels, S. Bystrzanowski, H. Chladil, H. Leitner, G. Dehm, R. Gerling and F. P. Schimansky** (2006). Grain refinement in  $\gamma$ -TiAl-based alloys by solid state phase transformations, Intermetallics **14**(12): 1380-1385.

- [COURET 2009] **A. Couret** (2009). Developpement et applications récentes des intermétalliques. Cacemi
- [COURET 2008] **A. Couret, G. Molénat, J. Galy and M. Thomas** (2008). Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering, Intermetallics **16**: 1134-1141.
- [DALOZ 2011] **D. Daloz, U. Hecht, J. Zollinger, H. Combeau, A. Hazotte and M. Založnik** (2011). Microsegregation, macrosegregation and related phase transformations in TiAl alloys, Intermetallics **19**(6): 749-756.
- [DEGROAT 1966] **G. Degroat** (1966). Brevet Am. Mach. 110 135
- [DENNY 2002] **P. J. Denny** (2002). Compaction equations: a comparison of the Heckel and Kawakita equations, Powder Technology **127**(2): 162-172.
- [DENQUIN 1994] **A. Denquin** (1994). Etude des transformations de phase et approche du comportement mécanique des alliages biphasés à base de TiAl : une contribution au développement de nouveaux alliages intermétalliques, Université des sciences et technologies de Lille.
- [DENQUIN 1996a] **A. Denquin and S. Naka** (1996a). Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys—I. Lamellar structure formation, Acta Materialia **44**(1): 343-352.
- [DENQUIN 1996b] **A. Denquin and S. Naka** (1996b). Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys—II. Discontinuous coarsening and massive-type transformation, Acta Materialia **44**(1): 353-365.
- [DEY 2006a] **S. R. Dey** (2006a). Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based intermetallic alloys, Université Paul Verlaine Metz.
- [DEY 2005a] **S. R. Dey, E. Bouzy and A. Hazotte** (2005a). EBSD characterisation of massive  $\gamma$  nucleation and growth in a TiAl-based alloy, Intermetallics **14**: 444-449.
- [DEY 2007] **S. R. Dey, E. Bouzy and A. Hazotte** (2007). Intragranular nucleation sites of massive  $\gamma$  grains in a TiAl-based alloy, Scripta Materialia **57**: 365-368.
- [DEY 2008] **S. R. Dey, E. Bouzy and A. Hazotte** (2008). Features of feathery gamma structure in a near- $\gamma$  TiAl alloy, Acta Materialia **56**: 2051-2062.
- [DEY 2006b] **S. R. Dey, A. Hazotte and E. Bouzy** (2006b). Multiscale  $\gamma$  variant selection in a quaternary near- $\gamma$  Ti-Al alloy, Philosophical Magazine A **86**(20): 3089-3112.
- [DEY 2009] **S. R. Dey, A. Hazotte and E. Bouzy** (2009). Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based alloys\_A synthesis, Intermetallics **17**: 1052-1064.
- [DEY 2005b] **S. R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy and S. Naka** (2005b). Development of Widmanstätten laths in a near- $\gamma$  TiAl alloy, Acta Materialia **53**: 3783-3794.
- [DIOUF 2012a] **S. Diouf, C. Menapace and A. Molinari** (2012a). Study of effect of particle size on densification of copper during spark plasma sintering, Powder Metallurgy **55**(3): 228-234.
- [DIOUF 2012b] **S. Diouf and A. Molinari** (2012b). Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure, Powder Technology **221**(0): 220-227.
- [DUVAL 1922] **A. L. Duval** (1922). Brevet U.S. 1.430.724
- [FREI 2007] **J. M. Frei, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir** (2007). Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method, Journal of Applied Physics **101**(11): 114914-114918.
- [FROST 1982] **H. J. Frost and M. F. Ashby** (1982). Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics. P. Press,
- [FUJIWARA 1990] **T. Fujiwara, A. Nakamura, M. Hosomi, S. R. Nishitani, Y. Shirai and M. Yamaguchi** (1990). Deformation of polysynthetically twinned crystals of TiAl

- with a nearly stoichiometric composition, Philosophical Magazine A **61**(4): 591-606.
- [GENDRE 2010] **M. Gendre, A. Maître and G. Trolliard** (2010). A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders, Acta Materialia **58**(7): 2598-2609.
- [GERLING 2008] **R. Gerling, F. P. Schimansky, A. Stark, A. Bartels, H. Kestler, L. Cha, C. Scheu and H. Clemens** (2008). Microstructure and mechanical properties of Ti 45Al 5Nb (0-0.5C) sheets, Intermetallics **16**(5): 689-697.
- [GERMAN 1989] **R. M. German** (1989). Particle Packing Characteristics. M. P. Industry,
- [GERMAN 1994] **R. M. German** (1994). Powder Metallurgy Science. M. P. Industry,
- [GERMAN 1996] **R. M. German** (1996). Sintering theory and practice. W. sons,
- [HABEL 1999] **U. Habel, C. F. Yolton and J. H. Moll** (1999). Gas Atomized Gamma-Titanium Aluminide Based Alloys - Processing, Microstructure and Mechanical Properties. Gamma Titanium Aluminides Y.-W. Kim et al
- [HARDING 2004] **R. A. Harding** (2004). Recent developments in the induction skull melting and investment casting of titanium aluminides, Kovové Materialy **42**(4): 225-241.
- [HASHIMOTO 1986] **K. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto** (1986). Reexamination of the Ti-Al-V Ternary Phase Diagram, Transactions of the Japan Institute of Metals **27**(10): 741-749.
- [HELLE 1985] **A. S. Helle, K. E. Easterling and M. F. Ashby** (1985). Hot-isostatic pressing diagrams: New developments, Acta Metallurgica **33**(12): 2163-2174.
- [HOYT 1932] **S. L. Hoyt** (1932). Brevet U.S. 1.843.768
- [HUANG 1989] **S. C. Huang** (1989). Brevet U.S. 4.879.092
- [HUANG 1993] **S. C. Huang** (1993). Alloying considerations in gamma-based alloys. Structural Intermetallics R. Darolia et al
- [HUANG 1995] **S. C. Huang and J. C. Chesnutt** (1995). Gamma TiAl and its Alloys. Intermetallic Compounds. **2**.
- [HUANG 2012] **Y. Huang, Y. Wang, H. Fan and J. Shen** (2012). A TiAl based alloy with excellent mechanical performance prepared by gas atomization and spark plasma sintering, Intermetallics **31**(0): 202-207.
- [HULBERT 2009] **D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia and A. K. Mukherjee** (2009). A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, Scripta Materialia **60**(10): 835-838.
- [HULBERT 2008] **D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia and A. K. Mukherjee** (2008). The absence of plasma in "spark plasma sintering", Journal of Applied Physics **104**(3): 033305-033307.
- [INOUIE 1966] **K. Inouie** (1966). Brevet U.S. 3.241.956
- [INUI 1992] **H. Inui, M. H. Oh, A. Nakamura and M. Yamaguchi** (1992). Room-temperature tensile deformation of polysynthetically twinned (PST) crystals of TiAl, Acta Metallurgica et Materialia **40**(11): 3095-3104.
- [JABBAR 2010a] **H. Jabbar** (2010a). Développement d'alliages TiAl pour l'aéronautique par Spark Plasma Sintering, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [JABBAR 2011a] **H. Jabbar, A. Couret, L. Durand and J.-P. Monchoux** (2011a). Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds **509**(41): 9826-9835.
- [JABBAR 2010b] **H. Jabbar, J.-P. Monchoux, F. Houdellier, Dollé, Mickael, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, M. Thomas and A. Couret** (2010b). Microstructure and mechanical properties of high niobium containing TiAl alloys elaborated by spark plasma sintering, Intermetallics **18**(12): 2312-2321.

- [JABBAR 2011b] **H. Jabbar, J. P. Monchoux, M. Thomas and A. Couret** (2011b).Microstructures and deformation mechanisms of a G4 TiAl alloy produced by spark plasma sintering, Acta Materialia **59**(20): 7574-7585.
- [JIN 2004] **Y. Jin, J. N. Wang, J. Yang and Y. Wang** (2004).Microstructure refinement of cast TiAl alloys by  $\beta$  solidification, Scripta Materialia **51**(2): 113-117.
- [KAINUMA 2000] **R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma and K. Ishida** (2000).Phase equilibria among  $\alpha$  (hcp),  $\beta$  (bcc) and  $\gamma$  (L10) phases in Ti–Al base ternary alloys, Intermetallics **8**(8): 855-867.
- [KIM 1989] **Y.-W. Kim** (1989).Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **41**(7): 24-30.
- [KIM 1991] **Y.-W. Kim and D. Dimiduk** (1991).Progress in the understanding of gamma titanium aluminides, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **43**(8): 40-47.
- [KIMURA 1996] **H. Kimura** (1996).Syntheses, Consolidation and Characteristics of Nano-Intermetallics, Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy **42**(1): 245-254.
- [KIMURA 1997] **H. Kimura** (1997).Powder processing and mechanical characteristics of fully dense nano-intermetallics, Nanostructured Materials **9**(1–8): 93-96.
- [KONDO 2008] **T. Kondo, M. Yasuhara, T. Kuramoto, Y. Kodera, M. Ohyanagi and Z. Munir** (2008).Effect of pulsed DC current on atomic diffusion of Nb–C diffusion couple, Journal of Materials Science **43**(19): 6400-6405.
- [KUCZYNSKI 1949] **G. C. Kuczynski** (1949).Self-diffusion in sintering of metallic particles, Trans. AIME **185**: 169-178.
- [LASALMONIE 2006] **A. Lasalmonie** (2006).Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?, Intermetallics **14**(10–11): 1123-1129.
- [LI 2012] **W. Li, E. Olevsky, J. McKittrick, A. Maximenko and R. German** (2012).Densification mechanisms of spark plasma sintering: multi-step pressure dilatometry, Journal of Materials Science **47**(20): 7036-7046.
- [LIU 2012] **D. Liu, Y. Xiong, T. Topping, Y. Zhou, C. Haines, J. Paras, D. Martin, D. Kapoor, J. Schoenung and E. Lavernia** (2012).Spark Plasma Sintering of Cryomilled Nanocrystalline Al Alloy - Part II: Influence of Processing Conditions on Densification and Properties, Metallurgical and Materials Transactions A **43**: 340-350.
- [LORIA 2000] **E. A. Loria** (2000).Gamma titanium aluminides as prospective structural materials, Intermetallics **8**(9–11): 1339-1345.
- [LU 2009] **X. Lu, X. B. He, B. Zhang, L. Zhang, X. H. Qu and Z. X. Guo** (2009).Microstructure and mechanical properties of a spark plasma sintered Ti–45Al–8.5Nb–0.2W–0.2B–0.1Y alloy, Intermetallics **17**(10): 840-846.
- [MCCULLOUGH 1989] **C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian** (1989).Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys, Acta Metallurgica **37**(5): 1321-1336.
- [MEI 2001] **B. Mei and Y. Miyamoto** (2001).Preparation of Ti-Al intermetallic compounds by spark plasma sintering, Metallurgical and Materials Transactions A **32**(3): 843-847.
- [MENON 1996] **E. S. K. Menon, A. G. Fox and R. Mahapatra** (1996).Accurate determination of the lattice parameters of  $\gamma$ -TiAl alloys, Journal of Materials Science Letters **15**(14): 1231-1233.
- [MINIER 2010] **L. Minier, S. Le Gallet, Y. Grin and F. Bernard** (2010).Influence of the current flow on the SPS sintering of a Ni powder, Journal of Alloys and Compounds **508**(2): 412-418.

- [MITAO 1991] **S. Mitao, S. Tsuyama and K. Minakawa** (1991). Effects of microstructure on the mechanical properties and fracture of  $\gamma$ -base titanium aluminides, Materials Science and Engineering: A **143**(1–2): 51-62.
- [MOLÉNAT 2007] **G. Molénat, M. Thomas, J. Galy and A. Couret** (2007). Application of spark plasma sintering to titanium aluminide alloys, Advanced Engineering Materials **9**: 667-669.
- [MURRAY 1986] **J. L. Murray** (1986). Binary alloy phase diagrams. T. B. Massalski, ASM, 173-176.
- [MUTO 2001] **S. Muto, T. Yamanaka, H. N. Lee, D. R. Johnson, H. Inui and M. Yamaguchi** (2001). Directional Solidification of TiAl-based Alloys and Properties of Directionally Solidified Ingots, Advanced Engineering Materials **3**(6): 391-394.
- [NAKA 1997] **S. Naka, M. Thomas, C. Sanchez and T. Khan** (1997). Development of Third Generation Castable Gamma Titanium Aluminides: Role of Solidification Paths. Structural Intermetallics M. V. Nathal et al
- [NIU 2015] **H. Z. Niu, Y. Y. Chen, Y. S. Zhang, J. W. Lu, W. Zhang and P. X. Zhang** (2015). Producing fully-lamellar microstructure for wrought beta-gamma TiAl alloys without single  $\alpha$ -phase field, Intermetallics **59**: 87-94.
- [NOWAK 2011] **S. Nowak, L. Perrière, L. Dembinski, S. Tusseau-Nenez and Y. Champion** (2011). Approach of the spark plasma sintering mechanism in Zr<sub>57</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>8</sub>Ti<sub>5</sub> metallic glass, Journal of Alloys and Compounds **509**(3): 1011-1019.
- [NYGREN 2003] **M. Nygren and Z. Shen** (2003). On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering, Solid State Sciences **5**(1): 125-131.
- [OHNUMA 2000] **I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma and K. Ishida** (2000). Phase equilibria in the Ti–Al binary system, Acta Materialia **48**(12): 3113-3123.
- [OIKAWA 1995] **H. Oikawa** (1995). Gamma Titanium Aluminides. Y.-W. Kim et al,
- [OLEVSKY 2006] **E. Olevsky and L. Froyen** (2006). Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, Scripta Materialia **55**(12): 1175 - 1178.
- [OMORI 2000] **M. Omori** (2000). Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), Materials Science and Engineering: A **287**(2): 183-188.
- [OMORI 1994] **M. Omori, H. Sakai, A. Okubo and T. Hirai** (1994). Functionally gradient materials from Al and polyimide. 3rd International Symposium on Structural and Functionally gradient Materials B. Ilshner et al
- [ORRÙ 2009] **R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti and G. Cao** (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Materials Science and Engineering: R: Reports **63**(4-6): 127-287.
- [RAMANUJAN 1996] **R. V. Ramanujan and P. J. Maziasz** (1996). The mechanism of formation of a fine duplex microstructure in Ti-48Al-2Mn-2Nb alloys, Metallurgical and Materials Transactions A **27**(6): 1661-1673.
- [RAZAVI HESABI 2007] **Z. Razavi Hesabi, H. R. Hafizpour and A. Simchi** (2007). An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling, Materials Science and Engineering: A **454–455**(0): 89-98.
- [SANKARAN 2009] **A. Sankaran, E. Bouzy, J. J. Funderberger and A. Hazotte** (2009). Texture and microstructure evolution during tempering of  $\gamma$ -massive phase in a TiAl-based alloy, Intermetallics **17**: 1007-1016.
- [SCHATT 1983] **W. Schatt, W. Hermel, E. Friedrich and P. Lanyi** (1983). On the status of sintering theory of one-component systems, Science of sintering **15**: 5-26.

- [SCHUSTER 2006] **J. C. Schuster and M. Palm** (2006). Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **27**(3): 255-277.
- [SHANMUGASUNDARAM 2015] **T. Shanmugasundaram, J. Guyon, J. P. Monchoux, A. Hazotte and E. Bouzy** (2015). On grain refinement of a  $\gamma$ -TiAl alloy using cryo-milling followed by spark plasma sintering, Intermetallics **66**: 141-148.
- [SHEN 2002] **Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren** (2002). Spark Plasma Sintering of Alumina, Journal of the American Ceramic Society **85**(8): 1921-1927.
- [SINGH 1995] **J. P. Singh, E. Tuval, I. Weiss and R. Srinivasan** (1995). Gamma Titanium Aluminides. Y.-W. Kim et al,
- [SMIRNOVA 2004] **E. A. Smirnova, É. I. Isaev and Y. K. Vekilov** (2004). Effect of vanadium doping on the structure of TiAl: Ab initio calculations, Physics of the Solid State **46**(8): 1383-1385.
- [SONG 2006] **X. Song, X. Liu and J. Zhang** (2006). Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering, Journal of the American Ceramic Society **89**: 494 - 500.
- [SUN 1998] **Y. Sun** (1998). Nanometer-scale, fully lamellar microstructure in an aged TiAl-based alloy, Metallurgical and Materials Transactions A **29**: 2679-2685.
- [TRZASKA 2015] **Z. Trzaska and J.-P. Monchoux** (2015). Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver-zinc system, Journal of Alloys and Compounds **635**: 142-149.
- [TUAN 2004] **W. H. Tuan and J. K. Guo** (2004). Multiphased Ceramic Materials: Processing and Potential. S.-V. Berlin et al,
- [VOISIN 2013] **T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak, S. Le Gallet, M. Thomas, Y. Le Berre, J.-F. Castagné and A. Couret** (2013). Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping, Journal of Materials Processing Technology **213**(2): 269-278.
- [VOISIN 2014] **T. Voisin, J.-P. Monchoux, M. Hantcherli, S. Mayer, H. Clemens and A. Couret** (2014). Microstructures and mechanical properties of a multi-phase  $\beta$ -solidifying TiAl alloy densified by spark plasma sintering, Acta Materialia **73**(0): 107-115.
- [WADLEY 1991] **H. N. G. Wadley, R. J. Schaefer, A. H. Kahn, M. F. Ashby, R. B. Clough, Y. Geffen and J. J. Wlassich** (1991). Sensing and modeling of the hot isostatic pressing of copper pressing, Acta Metallurgica et Materialia **39**(5): 979-986.
- [WANG 1992] **P. Wang, G. B. Viswanathan and V. Vasudevan** (1992). Observation of a massive transformation from  $\alpha$  to  $\gamma$  in quenched Ti-48 At. pct Al alloys, Metallurgical Transactions A **23**(2): 690-697.
- [WANG 1999] **S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai and Y. S. Kang** (1999). Microstructure inhomogeneity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process, Journal of Materials Science Letters **18**(14): 1119-1121.
- [WILKINSON 1975] **D. S. Wilkinson and M. F. Ashby** (1975). Pressure sintering by power law creep, Acta Metallurgica **23**(11): 1277-1285.
- [WU 2006] **X. Wu** (2006). Review of alloy and process development of TiAl alloys, Intermetallics **14**(10-11): 1114 - 1122.
- [XIA 2007] **L. Xia, H. Ding, Y. Shi and Y. Ren** (2007). Fabrication of dense ultrafine TiAl alloys by spark plasma synthesis from mechanically activated powders, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. **22**(3): 408-411.
- [XIAO 2009] **S. L. Xiao, J. Tian, L. J. Xu, Y. Y. Chen, H. B. Yu and J. C. Han** (2009). Microstructures and mechanical properties of TiAl alloy prepared by spark plasma sintering, Transactions of Nonferrous Metals Society of China **19**: 1423-1427.

- [XIE 2003] **G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi, M. Song, K. Furuya and T. Noda** (2003). Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder, Materials Science and Engineering: A **359**(1–2): 384-390.
- [XIONG 2012] **Y. Xiong, D. Liu, Y. Li, B. Zheng, C. Haines, J. Paras, D. Martin, D. Kapoor, E. Lavernia and J. Schoenung** (2012). Spark Plasma Sintering of Cryomilled Nanocrystalline Al Alloy - Part I: Microstructure Evolution, Metallurgical and Materials Transactions A **43**: 327-339.
- [YAMAGUCHI 2000] **M. Yamaguchi, D. R. Johnson, H. N. Lee and H. Inui** (2000). Directional solidification of TiAl-base alloys, Intermetallics **8**(5–6): 511-517.
- [YANAGISAWA 2003] **O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi and M. Komatsu** (2003). Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge, Materials Science and Engineering: A **350**(1–2): 184-189.
- [ZGHAL 1997] **S. Zghal, S. Naka and A. Couret** (1997). A quantitative TEM analysis of the lamellar microstructure in TiAl based alloys, Acta Materialia **45**(7): 3005-3015.
- [ZGHAL 2005] **S. Zghal, M. Thomas and A. Couret** (2005). Structural transformations activated during the formation of the lamellar microstructure of TiAl alloys, Intermetallics **13**: 1008-1013.
- [ZHANG 1997] **W. J. Zhang, L. Francesconi, E. Evangelista and G. L. Chen** (1997). Characterization of widmanstätten laths and interlocking boundaries in fully-lamellar TiAl-base alloy, Scripta Materialia **37**(5): 627-633.
- [ZHANG 1996] **X. D. Zhang, S. Godfrey, M. Weaver, M. Strangwood, P. Threadgill, M. J. Kaufman and M. H. Loretto** (1996). The massive transformation in TiAl alloys: Mechanistic observations, Acta Materialia **44**(9): 3723-3734.
- [ZHANG 2008] **Z. H. Zhang, F. C. Wang, L. Wang, S. K. Li, M. W. Shen and S. Osamu** (2008). Microstructural characteristics of large-scale ultrafine-grained copper, Materials Characterization **59**(3): 329-333.

---

# Chapitre II : Matériaux, conditions d'élaboration et techniques expérimentales

---

## II-1 Introduction

Ce chapitre regroupe tous les paramètres expérimentaux des différents essais effectués au cours de la thèse. Nous y retrouverons donc la description des poudres initiales, ainsi que les différents traitements thermomécaniques subis, les conditions d'élaboration sur les machines de frittage et un résumé de toutes les techniques de caractérisation utilisées avec les méthodes de préparation associées.

## II-2 Poudres

Nous avons décidé de n'utiliser qu'un seul alliage de base TiAl durant toute la thèse : la nuance Ti-48Al-2Cr-2Nb (pourcentages atomiques), développée par General Electric [HUANG 1989]. Nous avons fait ce choix car c'est la nuance la plus documentée, ce qui a grandement facilité notre compréhension des mécanismes de densification. Cette poudre, étudiée dans le cadre de l'ANR IRIS, a été obtenue par atomisation. Nous lui avons ensuite fait subir plusieurs traitements thermiques et mécaniques, afin de changer sa microstructure. Nous décrivons ici uniquement les aspects de préparation des poudres. Des caractérisations microstructurales plus détaillées de celles-ci seront présentées dans le chapitre suivant.

Afin d'éviter toute confusion, il semble utile de différencier les termes particule et grain. Pour décrire ce qui est communément appelé « grain de poudre » nous utiliserons, dans la suite de ce document, le terme **particule**, alors que le mot **grain** désigne un cristal lorsqu'il est utilisé au sens microstructural. Ainsi une particule de poudre peut être composée de plusieurs grains.

### II-2.1 Atomisation par gaz

La poudre initiale (qui sera par la suite appelée AP, acronyme pour Atomized Powder) a été fabriquée par la société Crucible selon le procédé d'atomisation utilisant la technique dite « Induction Skull Melting ». C'est un procédé où la fusion est assurée par un chauffage par induction dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau. Le fond du creuset dispose d'un système pour guider le métal fondu jusqu'à la buse soufflant du gaz argon. Le gaz pulvérise des gouttelettes de métal en fusion qui se solidifient très rapidement et qui deviennent des particules de poudre. Une description de cette technique a été réalisée par Moll et McTiernan [MOLL 2000].

Cette poudre provient du lot Blend B482 ; la granulométrie, qui a été mesurée à l'ONERA, est comprise entre 44 et 150 $\mu$ m. La composition atomique des principaux éléments chimiques a été mesurée par ICP à l'ONERA (Tableau II-1), tandis que la concentration massique des principales impuretés a été mesurée par ICP au Service Central d'Analyse du CNRS (Tableau II-2).

Tableau II-1: Quantification chimique atomique de la poudre de départ

	Ti	Al	Cr	Nb
%at.	48,8	47,3	1,9	2,0

Tableau II-2: Quantification chimique massique des principales impuretés

	O	C	N
ppm (massique)	290	165	<10

Les phases en présence ne sont pas celles prévues par l'équilibre thermodynamique, comme on pouvait l'attendre d'un procédé de solidification rapide comme l'atomisation. La phase désordonnée  $\alpha$  est majoritaire tandis que l'on retrouve très peu de phase  $\gamma$ . Ces observations seront détaillées dans le chapitre III.

### II-2.2 Recuit

Il a été précédemment expliqué que la poudre AP n'est pas à l'équilibre. Durant le chauffage dans le procédé SPS, il y a une transformation de phase de retour à l'équilibre thermodynamique conduisant à une majorité de phase  $\gamma$  avec un peu de phase  $\alpha_2$ . Dans certains essais de compactage, nous avons voulu nous affranchir de cette transformation de phase en partant d'une poudre recuite. Nous avons effectué des traitements thermiques sur une partie du lot de poudres AP. Les recuits suivants ont été effectués soit sous ampoule de quartz, avec des copeaux de titane (pour jouer le rôle de piège à oxygène) et une atmosphère d'argon de haute pureté (ALPHAGAZ 2 d'Air Liquide), soit dans un four sous la même atmosphère (équipement développé par Laurent Peltier au LEM3).

Le choix de l'une ou l'autre technique dépendait principalement de la quantité de poudre voulue. Les ampoules contenaient environ 7 à 8 grammes, tandis que l'on pouvait recuire plus d'une centaine de grammes dans le four. Les paramètres des différents recuits effectués sont présentés dans le Tableau II-3. Deux températures de recuit ont été nécessaires car la transformation de phase de retour à l'équilibre s'opère en deux temps. Cela sera détaillé dans le chapitre III.

Tableau II-3: Paramètres de recuit des différentes poudres (HTP acronyme pour Heat Treated Powder)

Nom de la poudre	Température (°C)	Temps (min)
HTP1	730	30
HTP2	950	30

### II-2.3 Broyage à haute énergie (Mechanical grinding en anglais)

Il convient tout d'abord de distinguer deux types de broyeurs : les attriteurs et les broyeurs à haute énergie. Le but du premier est d'homogénéiser la taille des particules d'un grand volume de poudre. Il ne sera fait mention ici que du second, qui permet, quant à lui, d'affiner la taille de grain de la poudre initiale. Il permet également d'introduire un grand nombre de défauts à l'intérieur de la microstructure, telles que des dislocations [BENJAMIN 1970; BENJAMIN 1974]. En effectuant un broyage pendant un temps suffisant, il est possible d'obtenir des grains de taille nanométrique, voire de rendre la structure amorphe [BHATTACHARYA 2004].

La taille moyenne des particules est réduite ainsi que la taille des grains. Leur forme est changée radicalement par un procédé de fracturation et de soudure des particules entre elles. Mais il faut prendre d'importantes mesures de protection durant le broyage, car une contamination de la poudre pendant le cycle de broyage se produit très vite, principalement par l'oxygène. Les moyens de protection ont évolué au cours de la thèse, c'est pourquoi les précautions prises pour limiter l'oxygène contenu dans les jarres de broyage ne sont pas les mêmes pour tous les essais. La poudre atomisée a subi différents cycles de broyage sur deux machines différentes que nous allons détailler.

#### II-2.3.1 Broyage planétaire

La machine utilisée est un broyeur Fritsch vario-planetary P4 présenté en Figure II-1. Celui-ci consiste en un plateau planétaire animé d'une vitesse de rotation  $\omega_{\text{plan}}$ , et de deux jarres ayant leur propre vitesse de rotation  $\omega_{\text{jarre}}$ . Cet appareil permet de faire varier librement le ratio  $\omega = \frac{\omega_{\text{plan}}}{\omega_{\text{jarre}}}$ , avec des rapports négatifs ou positifs. A l'intérieur d'une des jarres on place des billes et de la poudre à broyer, dans notre cas la poudre AP. Un paramètre important du broyage est le rapport  $m = \frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$ , où  $m_{\text{billes}}$  est la masse totale des billes et  $m_{\text{poudre}}$  est la masse totale de la poudre. Afin d'équilibrer le poids des jarres, on remplit la seconde avec du verre et des billes si besoin.

Nous avons à notre disposition deux types de jarres et de billes : en acier et en carbure de tungstène. Lors de nos essais, seules les jarres et billes en acier ont été retenues, car celles en carbure de tungstène provoquaient un broyage trop énergétique, conduisant à d'importants problèmes de collage. Le broyage étant une opération exothermique, il est important de réaliser des pauses entre les cycles de broyage afin de laisser refroidir la poudre et les jarres. Tous les paramètres utilisés sont récapitulés dans le Tableau II-4.

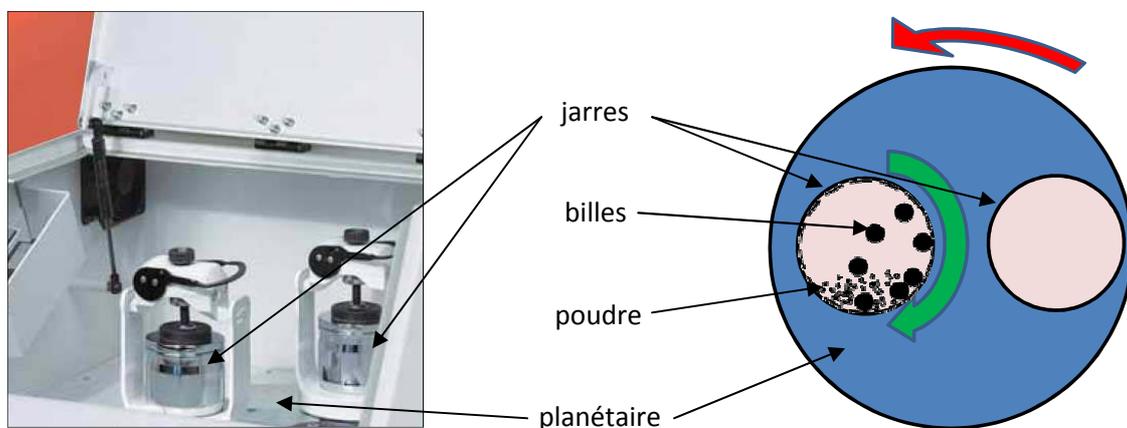


Figure II-1: Photo et schéma de principe du broyage planétaire.

Afin de protéger au maximum la poudre de la contamination durant le broyage (qui, dans notre cas, est principalement de l'oxydation et de la nitruration), nous avons procédé à un balayage d'argon pendant 15 minutes dans la jarre scellée avant le début du cycle de broyage. Un pompage préalable pour obtenir le vide dans celle-ci s'est révélé impossible car la poudre était aspirée dans la pompe. La poudre obtenue après broyage est appelée MMAP, acronyme pour Mechanical Milled Atomized Powder. Le choix des conditions opératoires a été guidé par les informations trouvées dans la littérature.

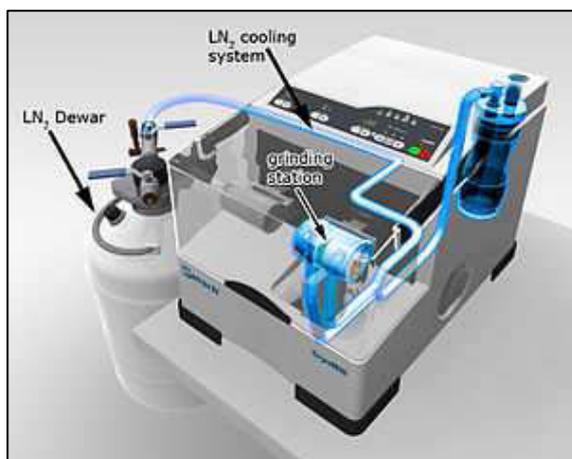
Tableau II-4: Paramètres du broyage planétaire (MMAP)

Nom de la poudre	$m_{\text{poudre}}$ (g)	$m_{\text{billes}}$ (g)	$m$	$\omega_{\text{plan}}$ (tpm)	$\omega_{\text{jarre}}$ (tpm)	$\omega$	Nombre de billes	Durée cycle de broyage (min)	Durée pause (min)	Nombre de cycles
MMAP	20,1	201,5	10	200	-436	-2,18	25	30	30	4

### II-2.3.2 Broyage cryogénique

Cette technique a été mise au point pendant la thèse. Elle a été utilisée car l'on espérait ainsi minimiser les problèmes de collage dus à la chaleur produite lors des chocs durant le broyage. De plus, elle devait permettre de réduire la taille des particules et d'obtenir des nano grains grâce au maintien à très basse température, qui rend la poudre plus fragile [YU 2009].

Le broyage cryogénique a été effectué avec un broyeur CryoMill de la société Retsch. Le principe est le suivant (voir Figure II-2) : la poudre et les billes sont placées dans le bol (grinding station) qui est maintenu à la température de  $-196^{\circ}\text{C}$  par de l'azote liquide pendant toute la durée de l'opération. Afin d'assurer l'apport d'azote liquide dans la machine, la bouteille d'azote est mise sous pression à environ 0,5 bar (pression relative) par de l'air comprimé. Le broyage est assuré par un mouvement alternatif secouant le bol de gauche à droite à une fréquence donnée. Les paramètres les plus importants du procédé sont comme précédemment le rapport  $m$  auquel s'ajoute la fréquence de broyage. Il est aussi possible de broyer sans utiliser le refroidissement. Les paramètres expérimentaux des différents cycles réalisés sont rassemblés dans le Tableau II-5. Différents paramètres ont été testés dans le but d'obtenir des poudres les plus homogènes possible (cœur de particule affecté mécaniquement). L'utilisation ou non du refroidissement a également été testé pour évaluer l'influence de celui-ci et développer des cycles plus économiques en azote liquide.



L'introduction de la poudre et des billes dans le bol a été réalisée sous une atmosphère d'argon très pur (ALPHAGAZ 2 d'Air Liquide) dans une boîte à gants. 3 cycles de pompage ont été effectués dans le sas de la boîte à gant avant l'ouverture de celle-ci, les 2 premiers s'arrêtant à une pression d'environ 60 Pa et le dernier à 20 Pa.

Figure II-2: Représentation schématique du broyeur cryogénique.

Tableau II-5: Paramètres du broyage cryogénique (CM acronyme pour Cryogenic Milling et CMWN pour Cryogenic Milling Without Nitrogen)

Nom de la poudre	$m_{\text{poudre}}$ (g)	$m_{\text{billes}}$ (g)	m	Nombre de billes	Fréquence de broyage (Hz)	Durée de pré refroidissement (min)	Durée de broyage (min)	Durée pause (min)	Nombre de cycles
CM1	3.5	17.6	5	5	15	10	20	5	2
CM2	3.0	35.2	12	10	20	10	20	3	6
CM3	3.0	17.6	6	5	20	10	20	3	6
CMWN	3.0	17.6	6	5	20	0	60	0	2
CM4	5.3	52.8	10	15	20	10	30	0	20

Les essais CM1, 2 et 3 sont des broyages cryogéniques conventionnels, avec refroidissement durant toutes les phases de broyage et de pause.

L'essai CMWN n'a pas été refroidi, il s'agit donc d'un broyage à température ambiante de 2h.

L'essai CM4 est réalisé suivant cette séquence :

- 10 minutes de refroidissement
- 30 minutes de broyage sans refroidissement

On répète ensuite cette séquence 20 fois, ce qui permet de minimiser la consommation en azote liquide.

## II-3 Densification

### II-3.1 Densification SPS

Nous avons effectué les densifications sur une machine de type Sumitomo 2080 (Figure II-3) installée dans la « Plateforme Nationale de Frittage Flash » au CIRIMAT de Toulouse. Ces essais ont été effectués par Jean-Philippe Monchoux du CEMES de Toulouse. Cet équipement permet d'appliquer simultanément une pression et un courant électrique sur un couple matrice/échantillon. L'utilisateur choisi le cycle thermique et le cycle mécanique à appliquer et la machine va réguler le courant électrique envoyé pour satisfaire la commande. Au cours de la densification, les paramètres de température, pression, intensité de courant, tension électrique et amplitude de déplacement des pistons sont enregistrés. Une matrice en graphite est utilisée, ce qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C et des pressions de 200MPa. Afin de ne pas endommager les pistons de la machine, ceux-ci sont refroidis par un circuit d'eau. La pression isostatique dans la chambre de frittage est de l'ordre d'une dizaine de pascals. L'intensité maximale du courant est de 8000A sous une tension de 5V (en courant pulsé), ce qui permet d'atteindre des vitesses de chauffe maximales de 1000°C/min. Une description plus approfondie est faite par Houria Jabbar dans sa thèse [JABBAR 2010].

Tous les échantillons ont été fabriqués avec une matrice de diamètre intérieur 8mm et 1g de poudre, ce qui correspond à une hauteur finale de pastille d'environ 5,5mm. Afin de faciliter le démoulage, l'intérieur de la matrice ainsi que les surfaces de contact des pistons sont recouverts d'un papier en graphite (PAPYEX).

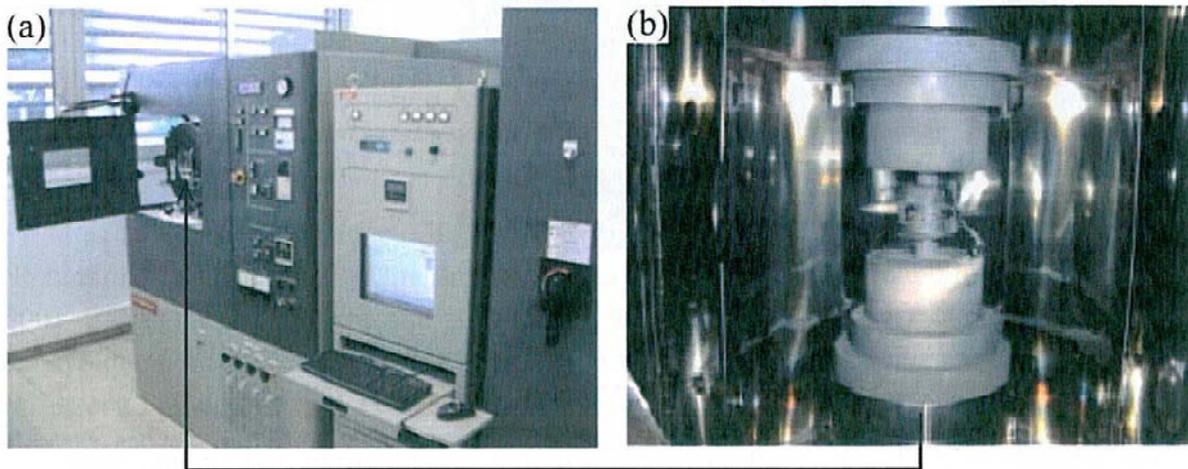


Figure II-3 : a) Machine SPS Sumitomo 2080 à Toulouse, b) image de la chambre de compaction. Extrait de la thèse de H. Jabbar [JABBAR 2010].

Le suivi de la température se fait via un pyromètre qui mesure la température sur la partie extérieure de la matrice. Mais cette information ne correspond pas à la température au cœur de l'échantillon. Une étude couplant éléments finis et résultats expérimentaux a déterminé que la différence entre la surface de la matrice et le cœur de l'échantillon était d'environ 25°C dans le cas de matrices de diamètre 8mm pour des alliages de base TiAl [MOLÉNAT 2010]. Dans la suite de ce document, toutes les indications de température prendront en compte ce décalage, la température indiquée sera donc la température estimée à cœur d'échantillon.

Les échantillons ont été, dans la majorité des cas, préparés avec un cycle SPS standard. La Figure II-4 présente l'exemple d'un cycle de préparation d'une pastille de Ø8mm de poudre AP par montée en température jusqu'à 1150°C sous 50MPa. Nous avons représenté sur cette figure les enregistrements de température, de pression et de déplacement du piston de compaction.

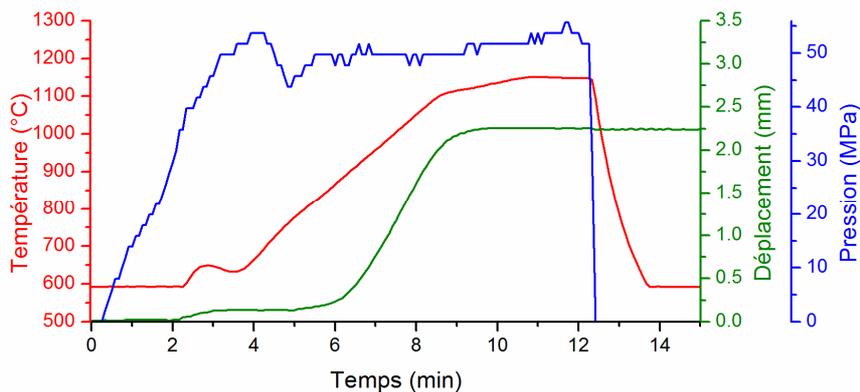


Figure II-4: Cycle SPS standard : évolution de la température (rouge), de la pression (bleu) et du déplacement du piston (vert). Elaboration d'une pastille Ø8mm sous 50MPa à 1150°C, poudre AP.

La température, présentée en rouge, est mesurée par un pyromètre qui n'est fonctionnel qu'au dessus de 600°C. Celle-ci est contrôlée par une régulation de type PID. On peut décomposer le cycle thermique en 5 étapes :

- Le démarrage : la température est fixée à un palier de 600°C pendant les 3 premières minutes, ce qui donne lieu à un dépassement de la consigne (petite bosse entre 2 et 4min) car le pyromètre est « aveugle » pendant cette période. Lorsque le pyromètre commence à réagir, la régulation s'enclenche. A la fin de cette phase, la température de consigne concorde avec la température indiquée par le pyromètre.
- Le chauffage : la vitesse de montée en température est fixée à 100°C/min.
- L'approche du palier : afin d'éviter un dépassement de la consigne, la vitesse de chauffage est réduite à 25°C/min lorsque que l'on est à 50°C de la température du palier isotherme.
- Le palier isotherme : on réalise un maintien à 1150°C pendant 2 minutes.
- Le refroidissement : l'intensité et la tension sont coupés et l'échantillon refroidit naturellement à environ 400°C/min.

La pression, affichée en bleu, est appliquée selon trois phases : la mise en pression qui dure 2 minutes, le maintien à 50MPa qui s'effectue jusqu'à la fin du palier isotherme et la décharge qui est synchronisée avec le début du refroidissement.

La courbe verte correspond à la mesure du déplacement relatif entre les pistons. Avant la compaction, la poudre est préchargée avec une force de 1kN, ce qui correspond dans notre cas à 20MPa. C'est pourquoi le déplacement du piston n'évolue pas tant que la pression n'a pas atteint cette valeur (environ 2min). Après cette phase, une légère compaction prend place, qui correspond à une réorganisation des particules (entre 2 et 3min). La véritable densification commence entre 5 et 6 minutes (environ 800°C) pour finir entre 9 et 10 minutes (environ 1125°C). On remarque que la densification n'évolue plus pendant le palier isotherme. Des essais interrompus ont également été effectués. Dans ce cas, la machine est simplement arrêtée à la température désirée, c'est-à-dire que la pression, l'intensité et la tension sont coupées simultanément. Il faut simplement prendre en compte l'inertie du système pour s'arrêter à une température donnée. Par exemple, pour interrompre un échantillon à 1000°C, il a fallu interrompre l'essai lorsque la consigne était à 1018°C, car il y a un décalage entre la consigne et la température mesurée au pyromètre ; celle-ci est toujours inférieure à la consigne.

### **II-3.2 Densification DCRS**

Le dispositif DCRS (Dynamic Compaction Resistance Sintering) a été entièrement conçu et développé à l'ISL (Institut franco-allemand de recherche de Saint Louis), en collaboration avec le LEM3, dans le cadre de la thèse de Philippe Acquier [ACQUIER 2015]. Il consiste en une chambre de compaction intercalée dans un dispositif de barres d'Hopkinson. Son fonctionnement est schématisé en Figure II-5. La partie statique du DCRS est relativement comparable au SPS, puisque la matrice est confinée entre la barre d'entrée et la barre de sortie, dans une enceinte sous vide primaire (~8000Pa) et une pression (jusqu'à 50MPa) est appliquée par le vérin d'appui. L'enceinte atmosphérique a été développée et fabriquée à l'ISL et n'a pas été conçue dans le but d'assurer une parfaite étanchéité, mais plutôt pour protéger l'utilisateur du rayonnement thermique et minimiser les gradients thermiques. C'est pourquoi on ne peut descendre en dessous de 80mbar de pression dans celle-ci. Afin de minimiser la contamination, 2 cycles de remplissage à l'argon et de pompage sont réalisés avant chaque essai. A la différence du SPS conventionnel, le courant appliqué entre les deux barres est continu. L'originalité du système réside dans la possibilité d'impacter plusieurs fois la barre d'entrée avec un projectile, afin d'appliquer une déformation de manière dynamique. Le générateur de courant continu peut fournir jusqu'à 2000A sous 5V.

Les barres utilisées sont en cuivre. Ce sont elles qui limitent la contrainte dynamique ( $\sigma_D$ ) maximum applicable. Elle est calculée selon la formule suivante  $\sigma_D = 0.5 \cdot \rho \cdot C \cdot V$  avec  $\rho$  la densité du matériau des barres ( $\text{kg/m}^3$ ),  $C$  la vitesse de déplacement du son dans les barres ( $\text{m/s}$ ) et  $V$  la vitesse du projectile impactant la barre d'entrée (en  $\text{m/s}$ ). Avec des barres en cuivre ( $\rho = 8960 \text{ kg/m}^3$  et  $C = 3188 \text{ m/s}$ ) et une vitesse d'impact de  $12 \text{ m/s}$ , on obtient une contrainte dynamique de  $170 \text{ MPa}$ . Le déplacement de la barre d'entrée est mesuré grâce à un capteur de déplacement laser précis au micron. Tous les échantillons ont été fabriqués dans une matrice en graphite de diamètre  $12 \text{ mm}$  en mettant  $2.1 \text{ g}$  de poudre. Comme précédemment, du POPYEX est utilisé pour protéger l'outillage.

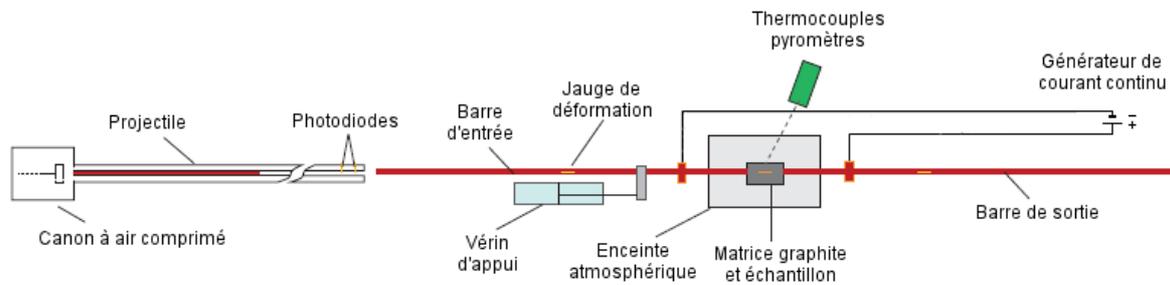


Figure II-5 : Schéma du dispositif DCRS (reproduction de P. Acquier).

La température est régulée par PID à partir des informations d'un thermocouple logé dans la matrice. Malheureusement, il n'y a pas eu d'étude réalisée sur la différence de température à cœur de l'échantillon et celle mesurée par le thermocouple. Nous essayerons, dans la suite de ce document, d'estimer ce décalage. Les essais ont donc été réalisés en utilisant les températures de consigne utilisées dans les essais SPS de Toulouse (à savoir température désirée moins un décalage de  $25^\circ\text{C}$ ). C'est cette température que nous utiliserons pour décrire les échantillons par la suite. Il est également possible d'utiliser 2 pyromètres pour contrôler la température, mais l'un d'eux n'est opérationnel qu'en dessous de  $1000^\circ\text{C}$  et le second à partir de  $800^\circ\text{C}$ . Comme nos essais se déroulent dans la gamme des  $1100^\circ\text{C}$ , l'utilisation du thermocouple fut retenue.

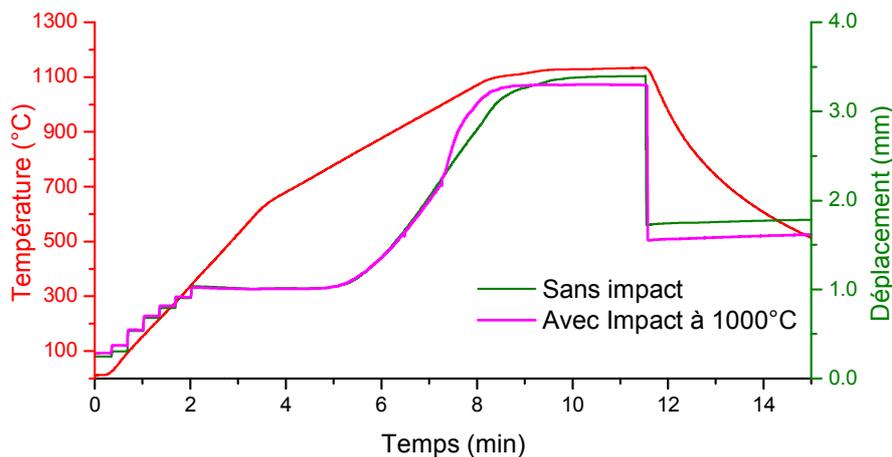


Figure II-6 : Cycle DCRS standard : évolution de la température (rouge) et du déplacement de la barre sans impact (vert) et avec impact à  $1000^\circ\text{C}$  (violet). Elaboration d'une pastille  $\varnothing 12 \text{ mm}$  sous  $50 \text{ MPa}$  à  $1140^\circ\text{C}$ , poudre AP.

La poudre est prechargée à  $20 \text{ MPa}$  et la pression est, par la suite, appliquée par paliers de  $5 \text{ MPa}$  car le DCRS ne permet pas de faire des rampes de montée en pression. Le reste du cycle est identique au SPS, sauf qu'il n'est pas nécessaire d'attendre la régulation à  $600^\circ\text{C}$  (démarrage immédiat grâce au thermocouple).

### II-3.3 Cycles réalisés

#### II-3.3.1 SPS

La Figure II-7 présente un cycle SPS standard utilisé pour compacter la poudre AP, ainsi que les différentes températures auxquelles il a été interrompu pour suivre l'évolution de la microstructure. Des cycles ont également été réalisés sur des poudres HTP, CM et MMAP. Tous les essais utilisés dans la thèse sont rassemblés dans le Tableau II-6 (d'autres essais ont été réalisés mais ne seront pas exploités par la suite).

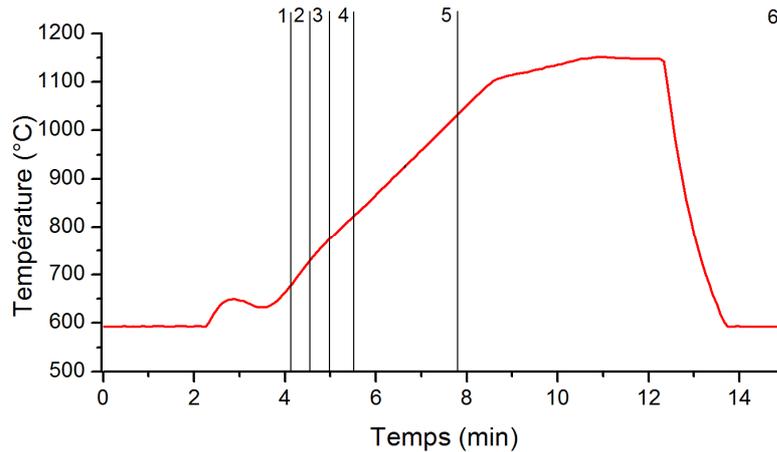


Figure II-7 : Echantillons AP fabriqués par SPS : les essais 1, 2, 3, 4 et 5 sont des essais interrompus. 1 : 675°C, 2 : 725°C, 3 : 775°C, 4 : 825°C, et 5 : 1025°C.

Tableau II-6 : Récapitulatif des échantillons fabriqués par SPS. Chaque symbole x correspond à une pastille.

Poudre \ Cycle	1 (675°C)	2 (725°C)	3 (775°C)	4 (825°C)	5 (1025°C)	6 (1150°C)
AP	x	x	x	X	x	x
HTP1						x
HTP2						x
CM4						x
MMAP				x (860°C)	x	x

II-3.3.2 DCRS

La Figure II-8 récapitule les conditions d'impact du DCRS et le Tableau II-7 présente les échantillons fabriqués par la méthode DCRS. Les échantillons qui ne sont pas interrompus suivent le cycle thermique jusqu'à la fin.

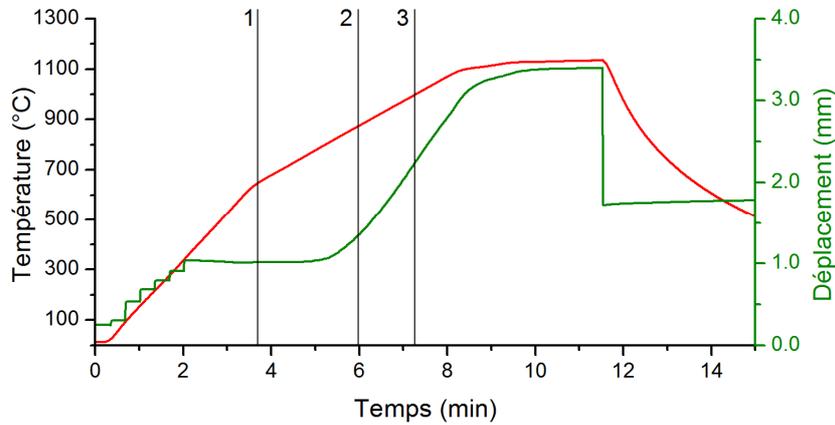


Tableau II-7: Echantillons AP densifiés par DCRS.

Impact	1 (650°C)	2 (875°C)	3 (1000°C)	Sans impact
Interruption 1000°C	X	X	X	X
Complet	X	X	X	X

## II-4 Caractérisation

### II-4.1 Analyse thermique différentielle

Des analyses thermiques différentielles ont été réalisées dans une machine Netzsch DSC 404. Ces essais ont permis d'étudier les transformations subies par les poudres lors d'un cycle thermique comparable à celui subi dans le SPS. Environ 70mg de poudre ont été utilisés à chaque essai et celle-ci était protégée de l'oxydation par un flux d'argon d'environ 90ml par minute. L'échantillon de référence était une poudre AP qui avait subi préalablement un recuit à 1450°C dans cette machine. Tous les essais suivent le même cycle : un chauffage jusqu'à 950°C, un palier de 15 minutes à 950°C suivi d'un refroidissement jusqu'à 20°C avec la même vitesse qu'au chauffage. Les échantillons de la poudre AP ont été chauffés à 2°C/min, 20°C/min ou 50°C/min. La poudre MMAP a été chauffé à une vitesse de chauffe de 50°C/min (maximum de la machine) pour s'approcher au mieux de la vitesse de chauffe SPS.

### II-4.2 Diffraction des rayons X

Des mesures de texture, de quantification de phases ainsi que des évolutions des distorsions élastiques au cours du broyage ont été faites par diffraction des rayons X. La mesure des distorsions élastiques consiste à évaluer la forme des pics de diffraction, ce qui nous permet d'avoir une indication qualitative de l'état de déformation des poudres pendant le broyage. Il est possible de calculer et découpler les distorsions élastiques de l'effet de taille de grain, mais ce ne sera pas fait dans ce travail. Tous les essais ont été réalisés avec le diffractomètre MFDP qui est un appareil conçu et assemblé au LEM3. Il dispose d'une anode tournante en cuivre qui permet d'augmenter le flux d'électrons envoyés sur l'anode et donc de produire un flux de photons X plus important. Le goniomètre est équipé d'un détecteur INEL CPS 120, qui permet l'acquisition d'une grande partie du spectre (120°) avec le même angle d'incidence.

L'utilisation du rayonnement  $K\alpha$  du cuivre sur un matériau à base de titane conduit à de la fluorescence, ce qui diminue le rapport signal sur bruit, et dégrade les résultats. Afin de palier à ce problème, on a disposé des feuilles d'aluminium devant le détecteur. L'aluminium absorbant davantage le rayonnement de fluorescence du titane que le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre, cela permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Une étude interne a montré que le meilleur rapport est obtenu pour 3 feuilles d'aluminium d'épaisseur 15 $\mu$ m dans le cas du titane.

Les échantillons massifs destinés à la DRX ont été préparés par polissage mécanique jusqu'au grade 4000 (~9 $\mu$ m) et étaient maintenus sur le support par de la pâte à modeler. Les particules de poudre ont, quant à elles, été saupoudrées sur une lame de verre préalablement recouverte d'éthanol. En séchant, le surplus de poudre est retiré en renversant la lame de verre, et il suffit de s'assurer qu'un tapis suffisamment épais de poudres recouvre une partie du support. Les différents paramètres de mesures sont récapitulés dans Tableau II-8.

Les diffractogrammes utilisés pour des quantifications de phases ou des évolutions de taille de grains au cours du broyage ont été mesurés pendant 8h afin d'avoir une bonne statistique. Cependant, afin d'éviter un éventuel effet de texture (peu probable dans le cadre de poudres, mais un effet dû à une particule manquante dans le tapis de poudre est possible) le signal X a été intégré sur un tour azimutal à une vitesse de 0.1°/s et le signal a été sommé sur 7 déclinaisons différentes, de 0° à 7° par pas de 1°. La déclinaison étant faible, la variation de volume diffractant est négligeable.

Tableau II-8 : Paramètres d'acquisitions des différents essais de diffraction des rayons X

	Longueur d'onde (Å)	Tension (kV)	Intensité (mA)	Collimateur (mm)	Temps de comptage (s)	Angle d'incidence $\theta$ (°)	Angle de déclinaison $\psi$ (°)	Angle d'azimut $\varphi$ (°)
Mesures de quantification	Cu 1,542	50	240	Carré 0,6x0,6	Intégration $\varphi$ à 0,1°/s	20	0 à 7 par 1°	0 à 360 par 360°
Mesures d'évolution des distorsions élastiques	Cu 1,542	50	240	Carré 0,6x0,6	Intégration $\varphi$ à 0,1°/s	20	0 à 7 par 1°	0 à 360 par 360°
Mesures de textures	Cu 1,542	50	240	Carré 0,6x0,6	Intégration $\varphi$ à 0,1°/s	20	0 à 60 par 2,5°	0 à 360 par 5°

### II-4.3 Microscopie optique

Les micrographies optiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Olympus BX-61 afin de mesurer la taille de certaines particules ou bien la porosité de certains échantillons. Ces échantillons sont enrobés dans une résine à froid Clarofast puis préparés par polissage mécanique avec des papiers jusqu'au grade 4000 (~9µm).

Les coupes diamétrales des pastilles densifiées ont été acquises automatiquement par le logiciel d'acquisition en 5x4 images de 2080x1544 pixels avec 10% de recouvrement entre chaque image, la mise au point étant corrigée entre chaque image. L'image globale a ensuite été reconstruite (environ 8000x5000 pixels) et a été analysée avec des macro-commandes développées sous le logiciel Aphelion (ADCIS S.A.). Les porosités apparaissant en noir ont été seuillées afin de tracer des cartographies de porosité. Ces résultats sont présentées avec le logiciel Matlab.

### II-4.4 Microscopie électronique

Les différents échantillons (poudres, pastille partiellement compactée ou complètement dense) ont été observés grâce à quatre microscopes électroniques. Les structures les plus grossières sont étudiées sur un microscope électronique à balayage Jeol 6490 équipé d'un filament de tungstène. Les structures plus fines ont, quant à elles, été observées sur des microscopes équipés de canons à émission de champ, permettant d'obtenir une taille de sonde plus fine et donc une meilleure résolution spatiale : Jeol 6500f et Zeiss Supra 40 avec colonne Gemini. La quasi-totalité des images sont réalisées avec le rayonnement d'électrons rétrodiffusés (BSE), ce qui permet d'obtenir sur l'image, à la fois un contraste chimique, mais également un contraste d'orientation cristallographique. Quelques images basse tension seront présentées. Sur ces images, réalisées avec un détecteur d'électrons secondaires InLens sur le Zeiss Supra 40, il sera possible de distinguer des détails de composition chimique différente avec une résolution de quelques nanomètres. Cela est possible car le rapport SE type 2 / SE type 1 est beaucoup plus important à basse tension. Les électrons secondaires de type 2 étant générés par les électrons rétrodiffusés, ils sont porteurs de l'information chimique. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer à la bibliographie [FREY 2007; CAZAUX 2008].

Lorsque la résolution n'est plus suffisante, nous avons changé d'échelle grâce à la microscopie électronique à transmission, réalisée sur un Philips CM200 équipé d'une cathode LaB6. Toutes les images ont été réalisées à 200kV. Pour faire diffracter des structures très fines, des tailles de sonde électronique de quelques nm (modenanoprobe) ont été utilisées. Nous allons présenter ci-dessous les préparations des échantillons pour les différents microscopes.

### II-4.4.1 MEB

Les échantillons à base de poudres sont enrobés à chaud avec de la résine Polyfast de Struers (résine conductrice avec particules de carbone). Afin d'éviter un déchaussement des particules lors de la sortie de l'enrobeuse, les particules de poudres sont mélangées avec de la résine Polyfast tamisée à 50 $\mu$ m. Les pastilles SPS sont coupées en deux le long d'un diamètre, et c'est la section rectangulaire qui est observée. Afin de faciliter le polissage, l'échantillon est enrobé à chaud avec de la résine Clarofast, qui sera ensuite cassée à l'issue du polissage.

Les échantillons sont ensuite préparés par polissage mécanique avec des papiers jusqu'au grade 4000 (~9 $\mu$ m), puis avec des solutions diamantées 3 $\mu$ m et 1 $\mu$ m. Les échantillons massifs (pastilles SPS complètement denses), sont soumis à un polissage électrolytique avec une solution contenant 60% de méthanol (CH<sub>3</sub>OH), 35% de 2-étoxyéthanol (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) et 5% d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>). Afin de réduire l'agressivité de l'attaque, l'électrolyte est placée au congélateur 24 heures avant le polissage (température -20°C). Cette attaque est réalisée avec une machine de type Struers LectroPol-5 sous 17V avec un flux de 20 pendant 70s. Les échantillons poreux sont polis avec de l'OP-S (silice en suspension) mélangé avec de l'eau oxygénée (proportion 50%-50%) pendant une dizaine de minutes. Ils sont ensuite stockés sous vide pendant au minimum 1 journée pour dégazer.

L'originalité de cette étude a été d'observer l'évolution de la formation des cous pendant le frittage. Pour ce faire, aucun liant n'a été utilisé pendant le frittage afin que les cous observés soit représentatifs de l'évolution des poudres pendant le frittage. La préparation des cous est très méticuleuse car les échantillons densifiés à basse température sont récupérés principalement sous forme de poudre et sont extrêmement fragiles. Il a été procédé de la manière suivante : sous binoculaire, 5 à 6 cous avec deux particules de tailles semblables sont prélevés. Afin de faciliter la manipulation, la pince est couverte d'une solution adhésive. Les cous ainsi sélectionnés sont positionnés sur une pastille de carbone adhésive. Un enrobage à chaud est réalisé avec de la résine Polyfast, en prenant soin de recouvrir les cous avec de la résine tamisée et en diminuant de moitié la pression du cycle d'enrobage, afin de ne pas casser les cous. L'enrobage de 25mm de diamètre ainsi obtenu est ensuite découpé en une frite contenant tous les cous, de manière à avoir un échantillon le plus petit possible. Le polissage mécanique démarre au papier 4000 et un contrôle au microscope optique est réalisé toutes les 20s pour visualiser la section des cous. Lorsque la section des cous est en train de diminuer, cela signifie que l'on se situe environ à la moitié de la section, le polissage grossier est stoppé. Un polissage de finition est réalisé 10min à l'OPS avec de l'eau oxygénée.

### II-4.4.2 MET

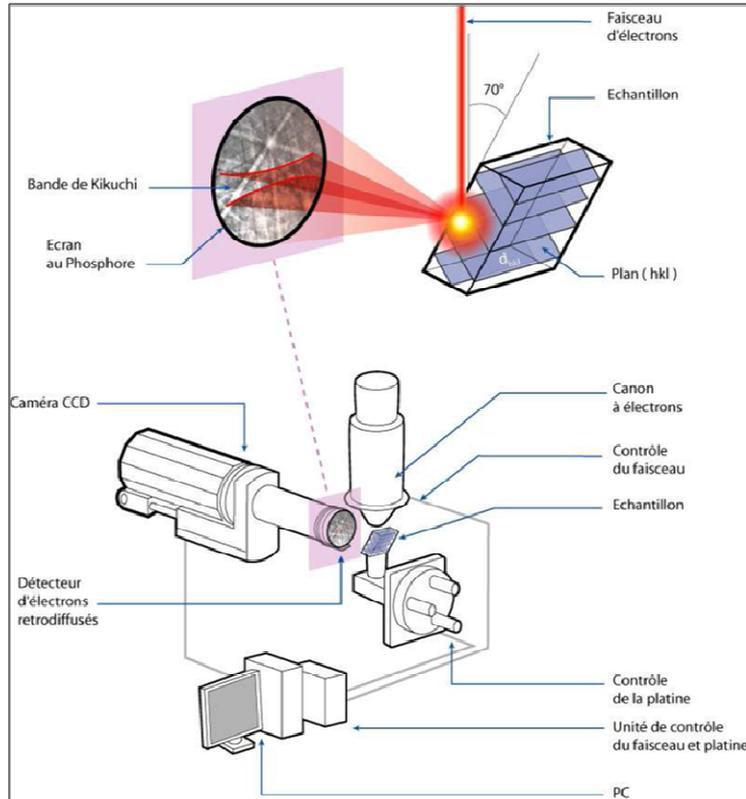
Les lames minces pour le MET sont préparées de la façon suivante : les échantillons sont amincis jusqu'à une épaisseur maximum de 100 $\mu$ m par polissage mécanique, ils sont ensuite découpés en disque de 3mm de diamètre par une poinçonneuse. Un trou est réalisé par polissage électrolytique avec une machine de type Struers TenuPol-5 en utilisant la même solution que pour la préparation MEB (II-4.4.1). L'amincissement électrochimique est effectué sous une tension de 17V avec un double flux ; cette dernière est coupée lorsqu'il y a une chute de l'intensité (action manuelle). Dans ce cas également, la solution est refroidie avant utilisation (-20°C).

L'autre originalité de cette étude a été de préparer des lames minces dans les poudres ou les cous. Pour ce faire, elles ont été préparées par amincissement ionique. Une des lames minces a été réalisée par Marco Cantoni à l'EPFL sur un FIB Zeiss NVision 40, les autres ont été réalisées au LEM3 sur un FIB Zeiss Auriga 40 équipé d'une colonne électronique Gemini et d'une colonne ionique Orsay Physics Cobra. La découpe est réalisée avec des ions Gallium à 30kV et une étape de finition à 2kV est réalisée sur chaque face de la lame pour enlever les couches amorphisées.

## II-4.5 Cartographie d'orientations

### II-4.5.1 MEB

#### a) Electron BackScattered Diffraction (EBSD)



La technique EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) permet de déterminer l'orientation cristalline des grains dans un échantillon par indexation des diagrammes de Kikuchi. Le principe de la mesure consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur le grain dont on souhaite connaître l'orientation. Les électrons rétrodiffusés, en incidence de Bragg avec les plans réflecteurs environnants vont diffracter selon deux cônes de diffraction, pour chaque plan réflecteur. L'intersection de ces cônes avec un écran de détection forme des hyperboles assimilables à des droites. L'ensemble constitue le diagramme de Kikuchi. Une indexation rationnelle des différentes droites permet de déterminer l'orientation cristallographique du grain connaissant sa structure cristalline.

Figure II-9 : Schéma de principe de la technique EBSD

L'acquisition des données EBSD est réalisée grâce à des caméras Oxford (MEB W et FEG JEOL) ou bien une camera Bruker (SUPRA 40). Le post traitement est assuré par le logiciel d'Oxford Channel 5.

#### b) Transmission Kikuchi Diffraction (TKD)

Une autre technique de cartographie d'orientations cristallographiques dans le MEB a été utilisée, il s'agit de la TKD. Le principe est similaire à l'EBSD et utilise le même matériel (camera, logiciel). La différence réside dans l'utilisation d'un échantillon mince. Au lieu de former le diagramme de diffraction par réflexion des électrons rétrodiffusés, celui-ci est généré par les électrons rétrodiffusés passant à travers l'échantillon. L'indexation rationnelle des bandes avec un algorithme optimisé permet l'indexation de l'orientation cristallographique. Cette technique permet d'atteindre de bien meilleures résolutions spatiales ( $\sim 5$  nm), car le volume d'interaction est extrêmement faible, ainsi qu'une meilleure résolution angulaire absolue ( $\sim 0.5^\circ$ ) [TRIMBY 2012]. Il est à signaler qu'une nouvelle configuration dite on-axis, dans laquelle le détecteur est positionné horizontalement au lieu d'être positionné verticalement comme dans la configuration conventionnelle, a été proposée au LEM3. Cette configuration permet d'accéder à une résolution spatiale au moins égale ( $< 4$  nm) avec une très grande vitesse d'acquisition [FUNDENBERGER 2015].

II-4.5.2 MET

Des cartographies d'orientations sont également réalisables sur le MET installé au laboratoire. Le principe est présenté sur la Figure II-10. En faisceau convergent, on obtient un cliché de Kikuchi (en haut à gauche de la figure). Le traitement de cette image (soustraction du bruit de fond) permet de détecter les lignes composant ce cliché (milieu et bas à gauche de la figure). L'indexation rationnelle de ces bandes permet de connaître l'orientation cristallographique. Une macro pilotée par le logiciel Digital Micrograph de Gatan permet de subdiviser une zone d'analyse selon une grille (avec un pas de déplacement) et capturer automatiquement les clichés de Kikuchi associés à chaque point de la carte. Ces clichés sont ensuite indexés automatiquement à l'aide du logiciel Euclid's Phantasies (EP) qui a été développé au laboratoire [FUNDENBERGER 2003]. La résolution angulaire est de l'ordre de  $0,2^\circ$  et la résolution spatiale de l'ordre de 5nm. Il faut noter que cette solution permet de discriminer des phases de cristallographie identique selon leur paramètre de maille, ce qui est impossible par EBSD conventionnel. Dans le cas de TiAl, il est possible de distinguer les 6 variants quadratiques de la phase  $\gamma$  ce qui est également impossible par EBSD.

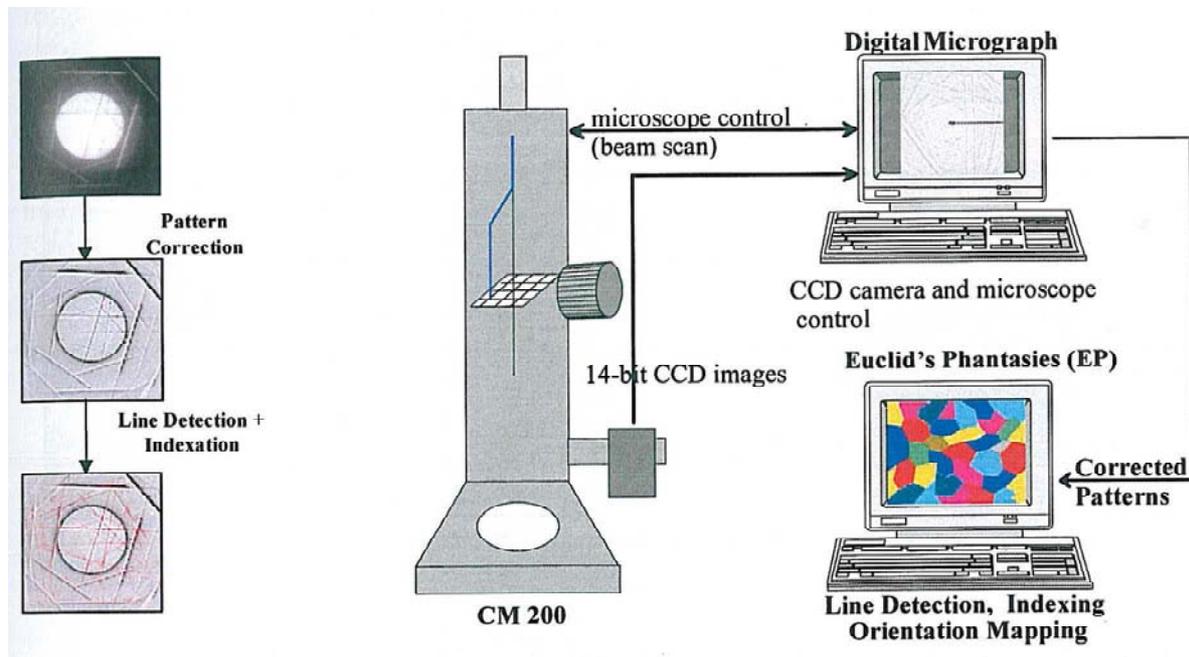


Figure II-10 : Schème de principe de l'acquisition de cartographies d'orientations sur le MET

## II-5 Références bibliographiques

- [ACQUIER 2015] **P. Acquier, S. Lemonnier, N. Allain-Bonnasso, A. Rusinek, T. Grosdidier and E. Barraud** (2015).Development of the Dynamic Compaction Resistance Sintering (DCRS): A new process for powder consolidation combining electric current and dynamic loading, Journal of Materials Processing Technology **216**: 447-454.
- [BENJAMIN 1970] **J. S. Benjamin** (1970).Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, Metallurgical Transactions **1**(10): 2944.
- [BENJAMIN 1974] **J. S. Benjamin and T. E. Volin** (1974).The Mechanism of Mechanical Alloying, Metallurgical Transactions **5**(8): 1929.
- [BHATTACHARYA 2004] **P. Bhattacharya, P. Bellon, R. S. Averback and S. J. Hales** (2004).Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination, Journal of Alloys and Compounds **368**(1-2): 187 - 196.
- [CAZAUX 2008] **J. Cazaux** (2008).On some contrast reversals in SEM: Application to metal/insulator systems, Ultramicroscopy **108**(12): 1645-1652.
- [FREY 2007] **M. D. Frey** (2007). Low kV Scanning Electron Microscopy. Scanning Microscopy for Nanotechnology. W. Zhou et al: 101-119.
- [FUNDENBERGER 2015] **J. J. Fundenberger, E. Bouzy, D. Goran, J. Guyon, H. Yuan and A. Morawiec** (2015).Orientation mapping by transmission-SEM with on-axis detector, Ultramicroscopy To be published.
- [FUNDENBERGER 2003] **J. J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy and J. S. Lecomte** (2003).Polycrystal orientation maps from TEM, Ultramicroscopy **96**(2): 127-137.
- [HUANG 1989] **S. C. Huang** (1989).Brevet U.S. 4.879.092
- [JABBAR 2010] **H. Jabbar** (2010). Développement d'alliages TiAl pour l'aeronautique par Spark Plasma Sintering, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [MOLÉNAT 2010] **G. Molénat, L. Durand, J. Galy and A. Couret** (2010).Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach, Journal of Metallurgy **2010**.
- [MOLL 2000] **J. H. Moll and B. J. McTiernan** (2000).PM TiAl alloys: the sky's the limit, Metal Powder Report **55**(1): 18-22.
- [TRIMBY 2012] **P. W. Trimby** (2012).Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope, Ultramicroscopy **120**: 16-24.
- [YU 2009] **H. B. Yu, D. L. Zhang, Y. Y. Chen, P. Cao and B. Gabbitas** (2009).Synthesis of an ultrafine grained TiAl based alloy by subzero temperature milling and HIP, its microstructure and mechanical properties, Journal of Alloys and Compounds **474**(1-2): 105-112.

---

# Chapitre III : Transformations de phases et recristallisation lors du chauffage des poudres atomisées

---

## III-1 Objectifs

Ce chapitre a pour premier objectif de présenter l'état initial des poudres atomisées qui ont été utilisées dans l'intégralité de cette étude. Ensuite, les poudres étant dans un état métastable, il s'agira de caractériser les transformations de retour à l'équilibre qui prennent place durant un cycle thermique semblable à celui suivi lors de la consolidation par SPS. Aucune contrainte mécanique ne sera appliquée pendant les recuits. On montrera que ces transformations s'opèrent en deux temps : tout d'abord, une transformation de phase qui engendre une microstructure nanolamellaire, ensuite une recristallisation, qui transforme celle-ci en une microstructure équiaxe. Une discussion approfondie s'ensuivra pour mettre en évidence les mécanismes, tant de la transformation de phase que de la recristallisation. La discussion suivra le même plan que la présentation des résultats, c'est pourquoi ceux-ci ne seront discutés que très succinctement.

## III-2 Etat initial de la poudre atomisée

La poudre atomisée de départ a tout d'abord été caractérisée par analyse chimique par ICP (Tableau III-1). Par rapport à la composition théorique GE, à savoir  $Ti_{48}Al_{48}Cr_2Nb_2$  (%at.), on peut noter une teneur en titane légèrement supérieure, tandis que la teneur en aluminium est un petit peu plus faible.

Tableau III-1: Composition chimique de la poudre atomisée de départ.

	Ti	Al	Cr	Nb	O	C	N
%at.	48,8	47,3	1,9	2,0	-	-	-
Ppm massique	-	-	-	-	290	165	<10

Tableau III-2 : Proportion des phases présentes dans la poudre atomisée de départ.

Phase	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Quantité	~96%	qq%	~3%

La poudre a ensuite été analysée par diffraction des rayons X, afin de connaître les phases en présence, ainsi que leurs proportions. Le résultat est présenté dans la Figure III-1. Pour lever l'ambiguïté entre la phase  $\alpha$  désordonnée et la phase  $\alpha_2$  ordonnée, un alliage appelé Super- $\alpha_2$  [BLACKBURN 1984; KERRY 1995] a été mesuré dans les mêmes conditions expérimentales. Cet alliage, contenant majoritairement de la phase  $\alpha_2$ , permet de mettre en évidence le pic de surstructure formé par les plans (101) qui est propre à la phase  $\alpha_2$ . Ce pic étant absent du diffractogramme de la poudre atomisée, cela permet de conclure que la phase majoritaire présente dans la poudre atomisée de départ est la phase désordonnée  $\alpha$ .

En complément, on remarque qu'il y a un peu de phase  $\gamma$  (~3%) et l'on discerne également le pic le plus intense de la phase  $\beta$ . Une analyse quantitative de ce diffractogramme est présentée dans le Tableau III-2. Bien entendu, la résolution de la technique ne nous permet pas d'obtenir une précision importante sur les résultats ; ceux-ci sont donnés à deux ou trois pourcents près. Néanmoins, la présence du pic majoritaire de la phase  $\beta$  nous permet d'affirmer qu'il y a bien présence de la phase  $\beta$  ou de son état ordonné B2 dans la poudre atomisée à l'état initial.

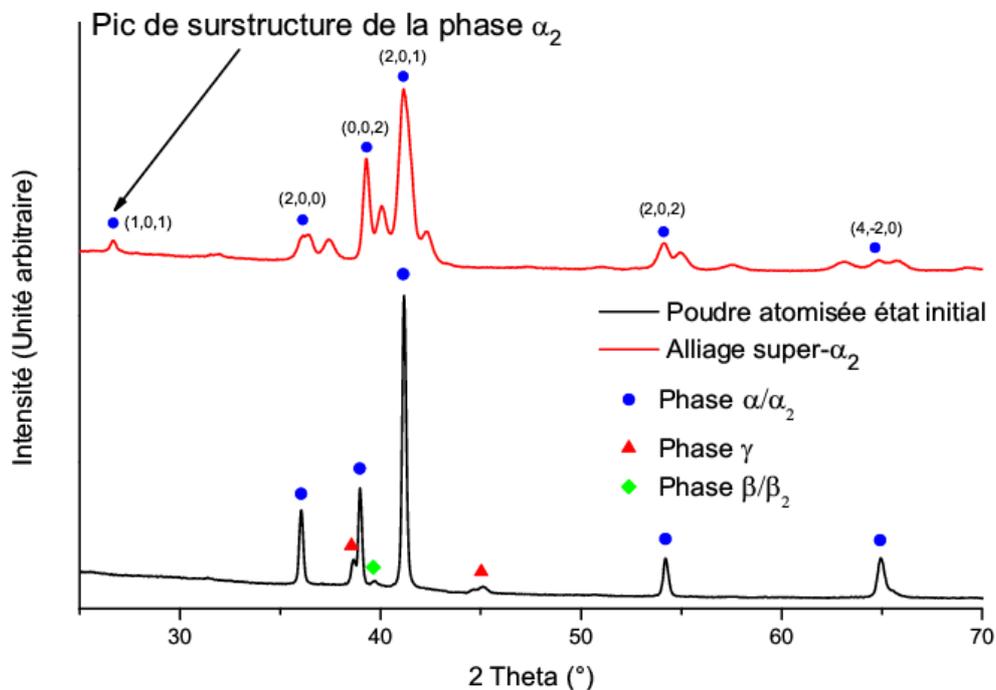


Figure III-1 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ (en noir) et comparatif avec l'alliage Super- $\alpha_2$  (en rouge).

La granulométrie des poudres a été mesurée à l'ONERA. Celle-ci est comprise entre 44 et 150 $\mu\text{m}$ . La Figure III-2 nous présente la morphologie extérieure des poudres. En Figure III-2 a) et Figure III-2 b) on observe respectivement une particule de taille maximale et une particule de taille minimale. La plus petite particule possède une surface assez lisse, alors que les grosses particules ont une surface beaucoup plus rugueuse, laissant apparaître la structure dendritique de solidification. Quelques défauts peuvent être présents lors de la solidification. Il peut, par exemple, y avoir une collision entre deux particules lors de l'atomisation. Cela conduit aux résultats présentés en Figure III-2 c) d) et e). La première image montre une collision avec une particule de taille semblable, qui a emporté une partie de la particule. L'image d est son pendant, cette particule étant partiellement recouverte avec les restes d'une autre particule. Enfin, lorsque la différence de taille entre les deux particules est importante lors de la collision, la petite particule peut s'attacher à la grosse à la manière d'un satellite (Figure III-2 e)).

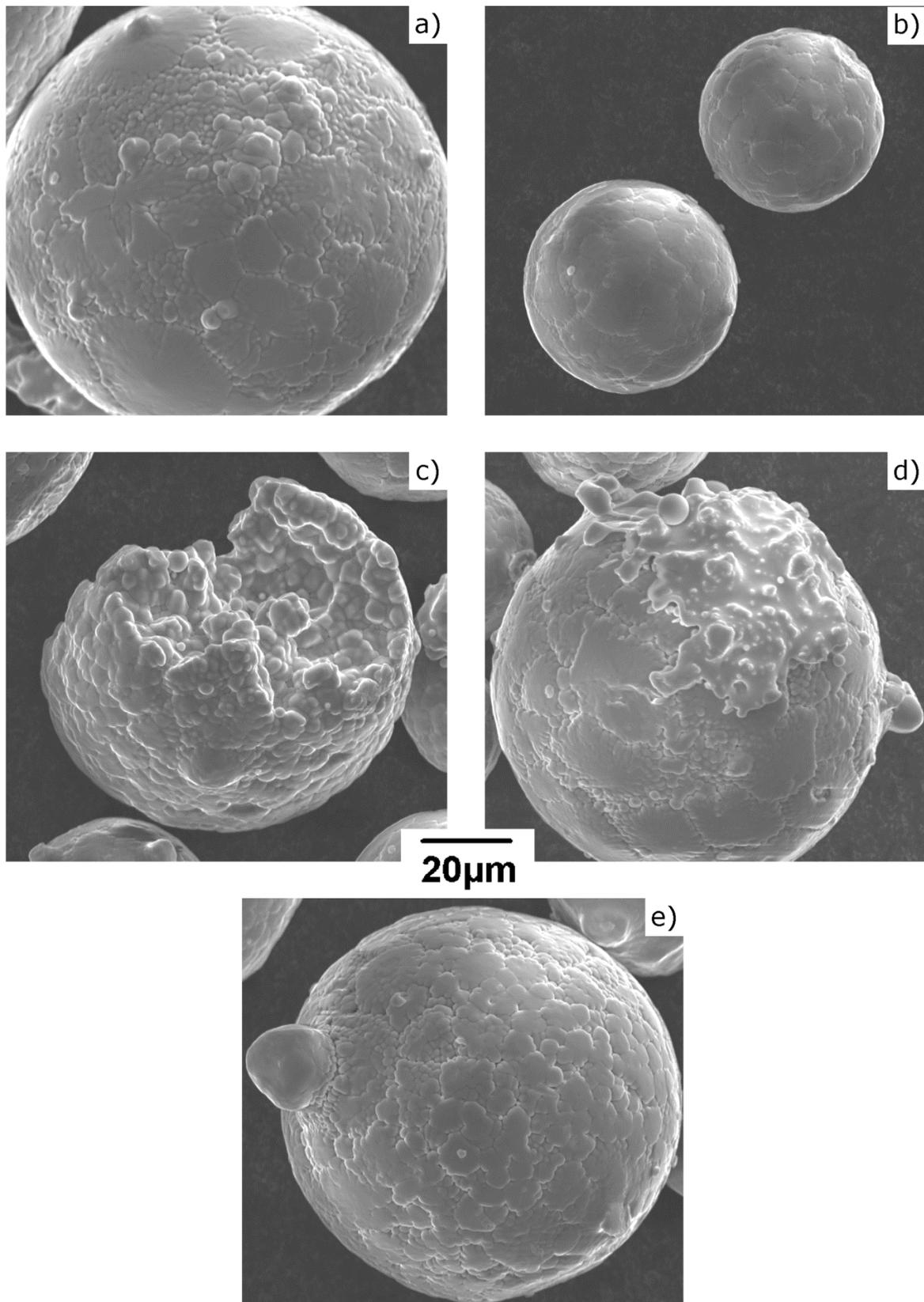


Figure III-2 : Vues au microscope électronique à balayage (MEB) des particules de la poudre atomisée à l'état de départ : a) et b) particules de taille maximale et minimale respectivement, c) et d) particules entrées en collision avec d'autres particules durant la solidification, donnant lieu à une modification morphologique des particules, e) particule satellite collée à une plus grosse particule. Echelle identique pour toutes les images.

Sur une vue en coupe des particules de plus petite taille et de plus grande taille, il est possible de voir les différences microstructurales présentes lors de l'atomisation (Figure III-3). A gauche, une petite particule est représentée. On peut noter la finesse des espaces interdendritiques, ainsi que leur proportion assez faible. A droite de l'image, on visualise une particule de grande taille. Au contraire, on remarque que la largeur des espaces interdendritiques est plus importante, de même que leur nombre est plus grand. Les images ayant été acquises dans des conditions strictement identiques, la différence de contraste entre elles est donc significative. Il y a deux informations à distinguer : d'une part, le contraste dû à l'information chimique. C'est le cas des espaces interdendritiques qui apparaissent en gris très foncé/noir et qui sont plus marqués sur la grosse particule. Cela indique des ségrégations chimiques plus importantes. D'autre part, l'information cristallographique. A proximité des espaces interdendritiques de la grosse particule, il y a la présence de zone de couleur gris foncé qui sont dues à la présence de phase  $\gamma$  massif (notée par la suite  $\gamma_M$ ). On remarque que cette phase remplit énormément d'espaces interdendritiques dans le cas de la grosse particule alors que la petite en est quasiment exempte.

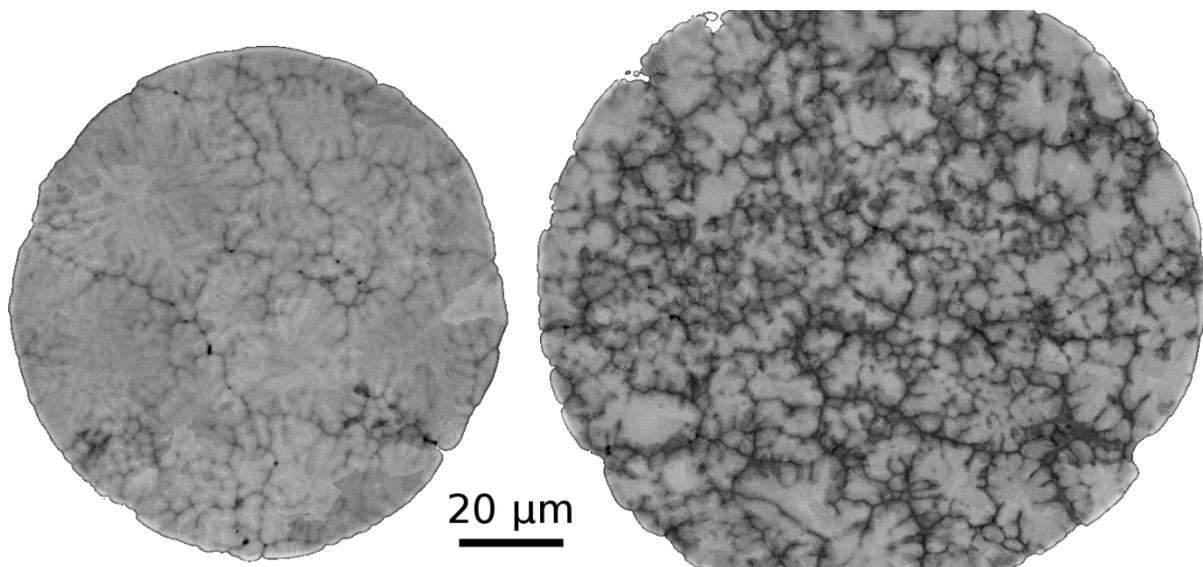


Figure III-3 : Vue en coupe d'une petite particule à gauche et d'une grosse particule à droite.

Les résultats présentés dans ce travail montrent des états représentatifs de la poudre à différentes températures pendant la transformation de phase. Toutefois, la taille de la particule observée en coupe ne pouvant être estimée qu'en fonction de la taille des espaces interdendritiques, il existe une incertitude sur le fait d'observer des particules comparables. De plus, il n'est pas certain que les coupes soient effectuées selon le diamètre de la particule. Ces différentes incertitudes nous obligent à ne pas quantifier l'évolution de la taille de grains de manière traditionnelle, mais plutôt à comparer qualitativement l'évolution de leur taille rapporté au diamètre de la section d'observation.

Une vue en coupe d'une particule de taille moyenne est présentée en Figure III-4. A gauche, la représentation en imagerie MEB en électrons rétrodiffusés nous permet de voir les ségrégations chimiques et les phases présentes au sein de la particule. Les parties les plus claires correspondent aux dendrites de solidification, qui sont plus riches en titane. A l'inverse, le liquide de fin de solidification est enrichi en aluminium. C'est ce qui conduit à ces espaces interdendritiques plus sombres en contraste d'électrons rétrodiffusés. Les ségrégations chimiques sont toutefois suffisamment faibles pour être difficilement quantifiables avec la technique d'analyse chimique EDS. Il est également possible de distinguer de très fines lignes claires à l'intérieur des dendrites, qui sont des zones très riches en titane. Ces lignes semblent former le squelette des dendrites.

La partie droite de la Figure III-4 présente une vue EBSD de la même particule. Deux phases peuvent être indexées : en bleu la phase  $\alpha$  et en rouge la phase  $\gamma$ . La technique EBSD ne permet pas de discriminer les phases  $\alpha$  et  $\alpha_2$ , c'est pourquoi les analyses par DRX ont été nécessaires. De plus, la proportion de phase  $\gamma$  dépend de la taille de la particule. En effet, plus celle-ci est grosse, plus la proportion de phase  $\gamma$  est importante. La quantification de phase  $\gamma$  moyenne par DRX est donc statistiquement beaucoup plus représentative que la quantification de phase par EBSD. Les particules de poudres analysées par MEB ont été choisies pour être les plus représentatives possibles. On peut noter que les grains  $\alpha$  sont de taille très importante, certains couvrant quasiment un quart de la surface de la particule. En ce qui concerne la phase  $\gamma$ , elle a germé préférentiellement dans les espaces interdendritiques, car la teneur en aluminium  $\gamma$  est plus élevée. Les traits blancs sur la figure représentent des joints de macles dans la phase  $\gamma$ , correspondant à une désorientation de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$ . En regardant la morphologie des grains  $\gamma$  (forme facettée et nombreux joints de macle), et au vu de la trempe subie lors du refroidissement, on peut conclure que ces grains  $\gamma$  sont issus d'une transformation massive [DEY 2005a, 2007]. D'ailleurs il est facile de retrouver le premier germe car celui-ci est en relation de Blackburn [BLACKBURN 1970] avec le grain  $\alpha$  parent :

$$(0001)_\alpha // (111)_\gamma \text{ et } \langle \bar{1}1\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle \bar{1}10 \rangle_\gamma$$

La zone encadrée en noir sur la Figure III-4 est agrandie en Figure III-5. On peut y voir, dessiné en vert, les joints de grains où la relation de Blackburn est vérifiée. Comme on peut le constater, les grains  $\gamma$  présents à proximité d'un joint de grain  $\alpha$ , vérifient la relation d'orientation, ce qui n'est pas le cas des grains  $\gamma$  localisés à l'intérieur des grains  $\alpha$ . Il ne faut pas oublier que ce n'est qu'une vue 2D et il est fort probable que ces grains isolés proviennent d'un massif plus important où l'un des grains est à la frontière d'un domaine  $\alpha$ . Il est également possible que le germe  $\gamma_M$  soit trop petit pour être identifiable par EBSD. Plusieurs analyses EBSD à fort grandissement ont été menées dans le but d'indexer la phase cubique centrée  $\beta/B2$ . Les recherches ont préférentiellement été lancées dans le cœur des dendrites, mais cette recherche n'a donné aucun résultat concluant. Une analyse à plus forte échelle des grains  $\gamma_M$  est menée en Annexe I.

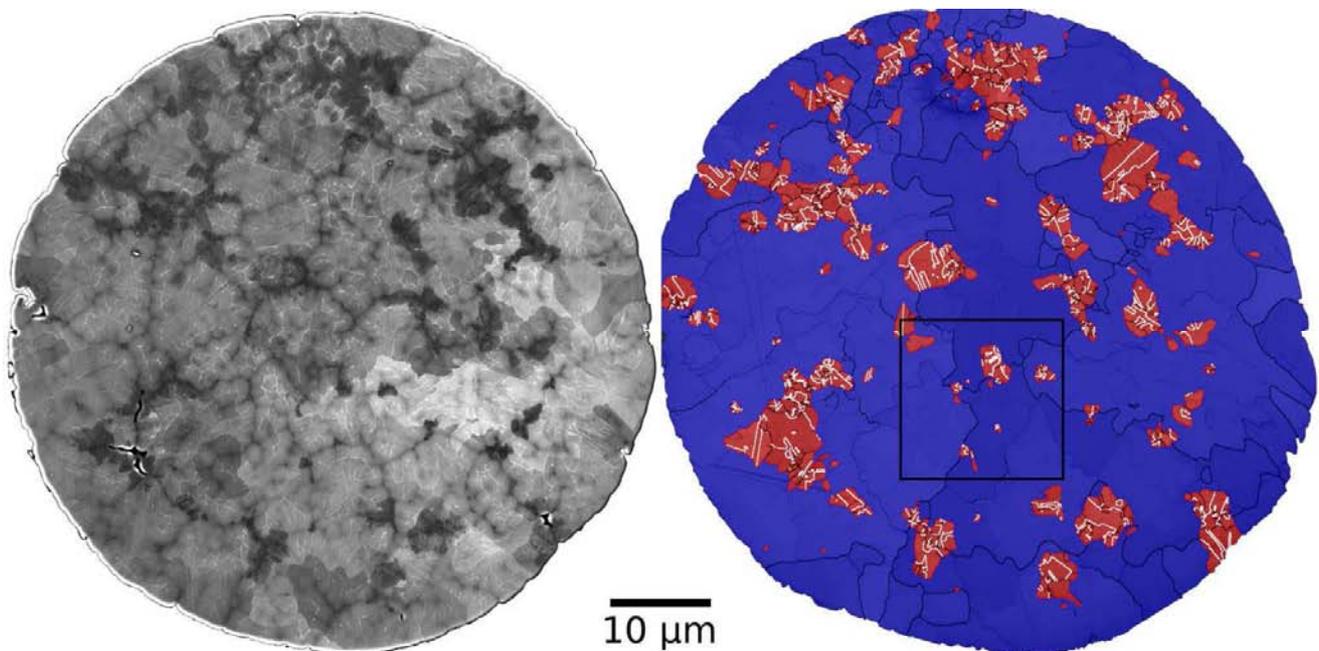


Figure III-4 : Image en coupe d'une particule de poudre de taille moyenne. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase  $\alpha$  est représentée en bleu et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grains supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc.

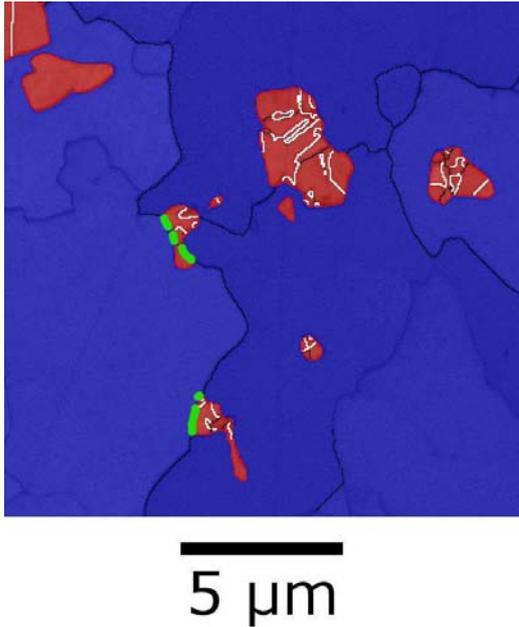


Figure III-5 : Vue en détail de la Figure III-4. Les grains  $\gamma$  en relation d'orientation de Blackburn avec les grains  $\alpha$  sont représentés avec un joint de grain vert.

### III-3 Etat recuit

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, la poudre atomisée de départ est hautement métastable, avec de larges grains  $\alpha$  et des grains  $\gamma_M$  remplis de défauts. Cette partie sera consacrée à la caractérisation de l'état microstructural de la poudre après un traitement thermique de recuit. A l'équilibre thermodynamique, le diagramme de phase de l'alliage GE prévoit une proportion majoritaire de phase  $\gamma$  avec un petit peu de phase  $\alpha_2$ , environ 4% [CHARPENTIER 2003; SCHUSTER 2006].

Afin de déterminer à quelle température la transformation de phases de retour à l'équilibre se produit, une analyse thermique différentielle (DTA) a été réalisée (Figure III-6). La vitesse de chauffe a été fixée à 50°C/min (maximum autorisé par l'équipement) pour se rapprocher au mieux des vitesses de chauffe des essais SPS (pour rappel 100°C/min). Lorsque la température de consigne est atteinte, le chauffage est immédiatement coupé, ceci afin de refroidir la poudre le plus rapidement possible. Les microstructures ainsi observées sont très proches (et donc représentatives) de l'état microstructural à haute température. L'essai a été mené jusqu'à une température de 950°C afin d'éviter d'activer la transformation  $\gamma + \alpha_2 \rightarrow \alpha + \gamma$ .

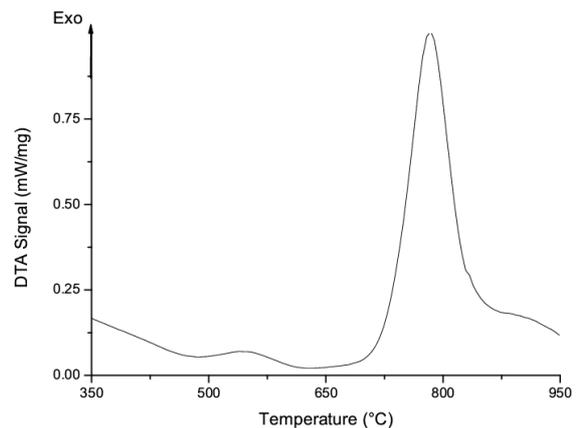


Figure III-6 : Cinétique de transformation de retour à l'équilibre de la poudre atomisée.

La courbe est constituée d'une légère fluctuation entre 500 et 575°C suivie d'une très forte réaction exothermique entre 675°C et 875°. La courbe devient vraiment stable à partir de 950°C. Le pic exothermique semble indiquer la fin de la transformation de phase vers 875°C. En réalité, celle-ci se termine à 950°C comme nous le verrons dans la suite de ce document.

Pour vérifier le bon retour à l'équilibre de la poudre (à 950°C), celle-ci a été analysée en diffraction des rayons X afin de quantifier les phases en présence (Figure III-7). On peut comparer les pics présents dans la poudre après recuit avec ceux de la poudre initiale. Le pic majoritaire de la phase  $\alpha$  (42°) a presque entièrement disparu alors que de nombreux pics de la phase  $\gamma$  sont maintenant visibles. En particulier, les doublets de pics (par exemple à 45°) provenant de la quadraticité de la phase  $\gamma$  ordonnée sont très bien discernables. Le petit pic attribué à la phase  $\beta$  n'est désormais plus visible. Une quantification des phases à partir de ce diffractogramme a été réalisée (Tableau III-3). Après recuit à la température de 950°C, la proportion de phases en présence semble indiquer que la poudre est bien revenue à l'équilibre.

Tableau III-3 : Proportion des phases présentes dans la poudre recuite à 950°C.

Phase	$\alpha_2$	$\beta$	$\gamma$
Quantité	~4%	0%	~96%

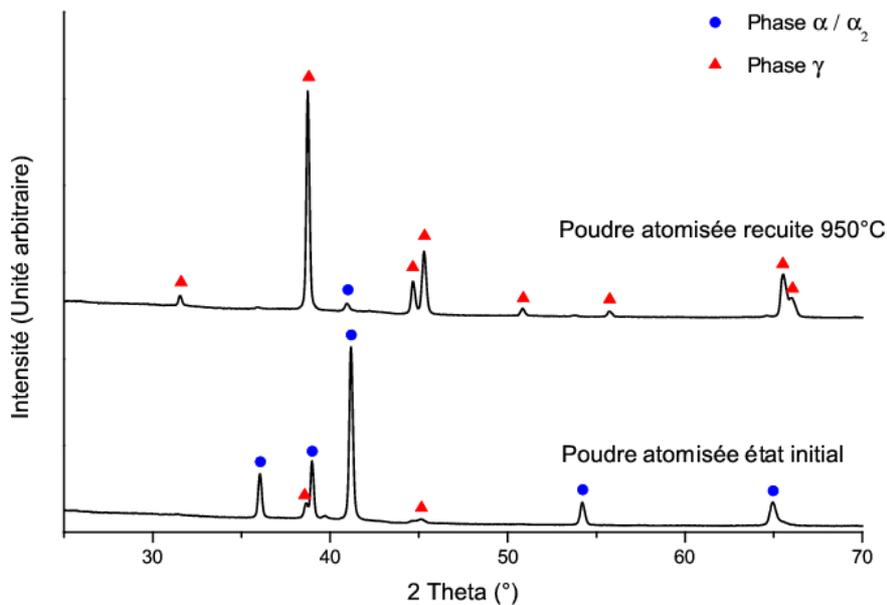


Figure III-7 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ (en bas) et comparatif avec la même poudre ayant subi un recuit à 950°C (en haut).

Cette même poudre a ensuite été observée par microscopie électronique à balayage et analyse EBSD. Une vue en coupe est disponible sur la Figure III-8. La vue de gauche est réalisée en imagerie avec les électrons rétrodiffusés. On remarque que les différences de contraste sont plus atténuées que sur la Figure III-4, bien que le contraste chimique dû aux micro-ségrégations engendrées lors de la solidification soit toujours discernable. La vue de droite présente, quant à elle, la microstructure à partir de l'analyse EBSD. On peut noter la présence d'une microstructure  $\gamma$  relativement homogène de morphologie très proche de  $\gamma_M$ , avec énormément de joints de macles de 60° selon (111) (en blanc sur la figure). Bien que cette phase ait été recherchée durant l'analyse, pratiquement aucun grain  $\alpha_2$  n'a été indexé.

En regardant la particule de poudre à plus fort grossissement (Figure III-9), on remarque cependant la présence de fins précipités  $\alpha_2$  (en blanc à gauche de la figure et en noir à droite). Leur localisation peut être divisée en deux populations : des précipités intergranulaires et intragranulaires. Les précipités intergranulaires sont globulaires et préférentiellement situés aux joints de grains  $\gamma$  (joints doubles et triples) (Figure III-9 a)). Leur répartition est hétérogène car on remarque que les espaces interdendritiques ne sont pas favorables à leur précipitation. Les précipités présents à l'intérieur des grains  $\gamma$  n'ont pas la même morphologie (Figure III-9 b)). On les retrouve sous la forme de fines aiguilles (en relation de Blackburn selon les plans (111) des grains  $\gamma$ ). La répartition spatiale de cette deuxième population est homogène. La très fine taille des deux populations de précipités explique que la technique EBSD n'ait pas été capable de les identifier.

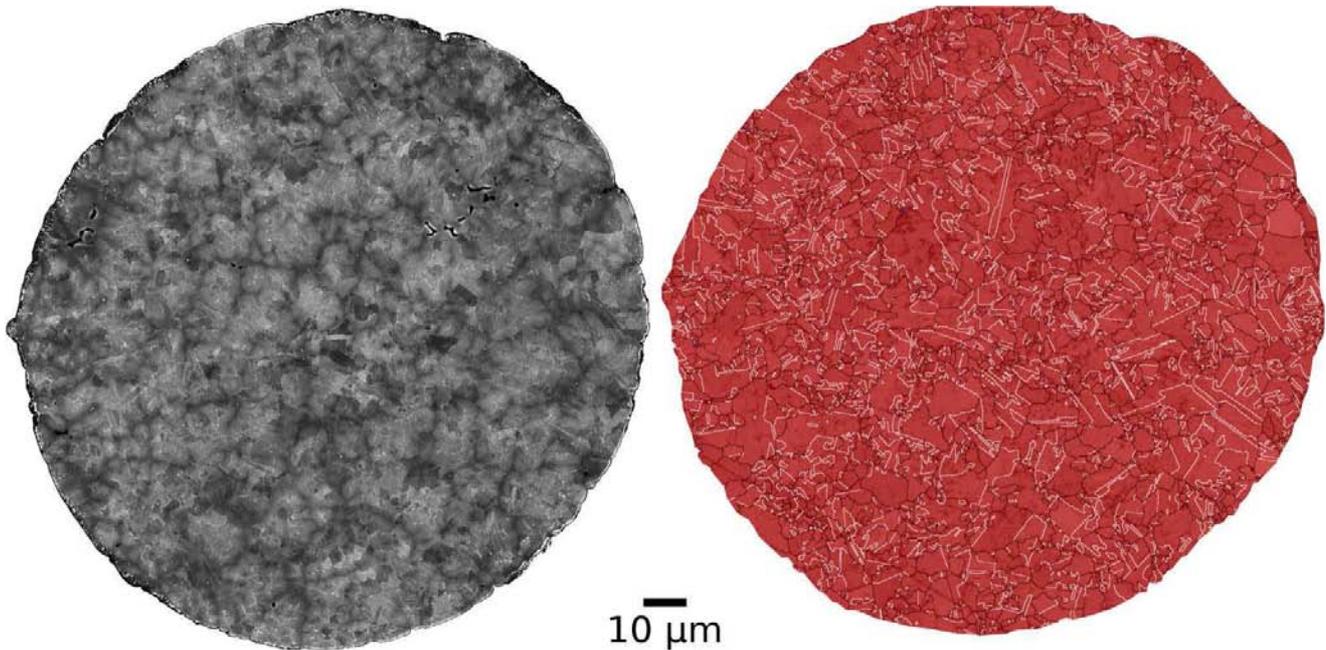


Figure III-8 : Image en coupe d'une particule de poudre recuite à 950°C de taille moyenne. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase  $\alpha_2$  est représentée en bleue et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grain supérieures à 5° sont représentées en noir et les joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc.

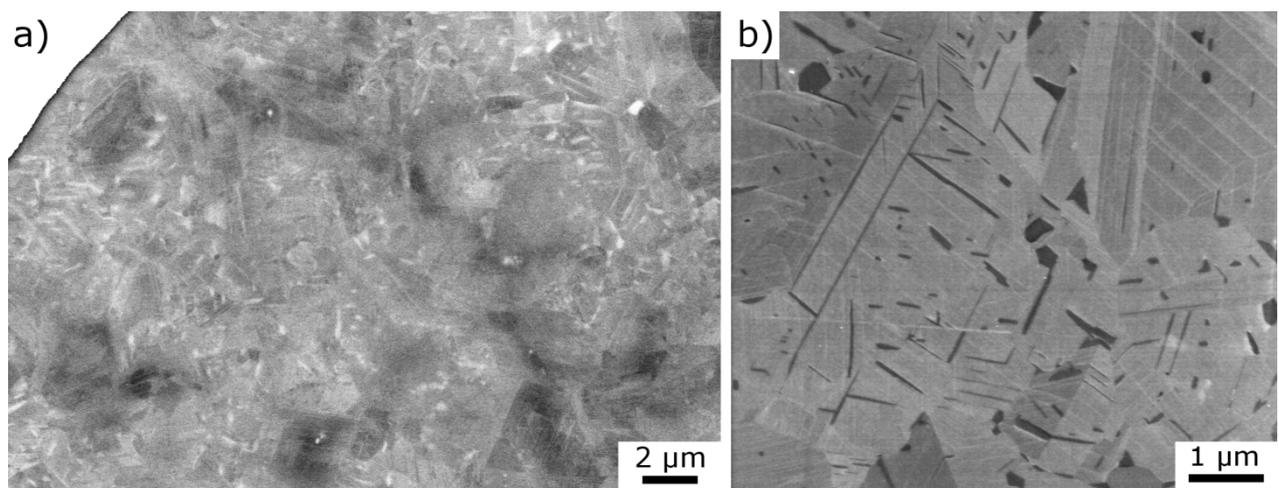


Figure III-9 : a) Zoom de la précédente particule en imagerie rétrodiffusée. Les zones blanches sont des particules de  $\alpha_2$  (aiguilles et précipités). b) Imagerie basse tension de la précipitation en aiguille  $\alpha_2$  à l'intérieur d'un grain  $\gamma$ . A la tension utilisée (HT=2kV) le contraste est inversé, la phase  $\alpha_2$  apparaît en sombre.

### III-4 Transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ nanolamellaire

Nous avons établi que la poudre atomisée de départ est hautement métastable et qu'un recuit jusqu'à 950°C est nécessaire afin de faire revenir la microstructure à l'équilibre. Toutefois, la courbe DTA de retour à l'équilibre peut être divisée en plusieurs séquences. C'est pourquoi nous avons décidé d'interrompre le recuit à plusieurs températures afin de caractériser les différents états intermédiaires de la microstructure et de comprendre les transformations dont ils découlent. Cette partie s'intéresse aux transformations structurales subies par la poudre depuis son état initial jusqu'à 875°C.

#### III-4.1 Etat microstructural à 675°C

La poudre a tout d'abord été examinée à 675°C, température qui correspond au début du grand pic exothermique de transformation de phase. Comme précédemment, des analyses par diffraction des rayons X (Figure III-10), microscopie électronique à balayage et EBSD (Figure III-11) ont été réalisées. La proportion de la phase  $\alpha$  est encore suffisante pour permettre d'affirmer qu'à ce stade, il s'agit toujours majoritairement de la phase désordonnée  $\alpha$ . Le diffractogramme est composé de nombreuses superpositions de pics  $\alpha$  et  $\gamma$ . Ces superpositions sont néfastes à la qualité de la quantification de phases. Les résultats du Tableau III-4 possèdent donc une marge d'erreur plus importante que les résultats précédents, de l'ordre de 5 à 10%. Toutefois, les résultats expérimentaux permettent d'affirmer que la phase  $\gamma$  a augmenté en proportion. Une étude de l'évolution de la largeur à mi-hauteur de pics isolés, tel que le pic  $\alpha$  à 42°, montre que la largeur des pics a légèrement augmenté. Il est difficile de statuer sur la largeur des pics de la phase  $\gamma$ .

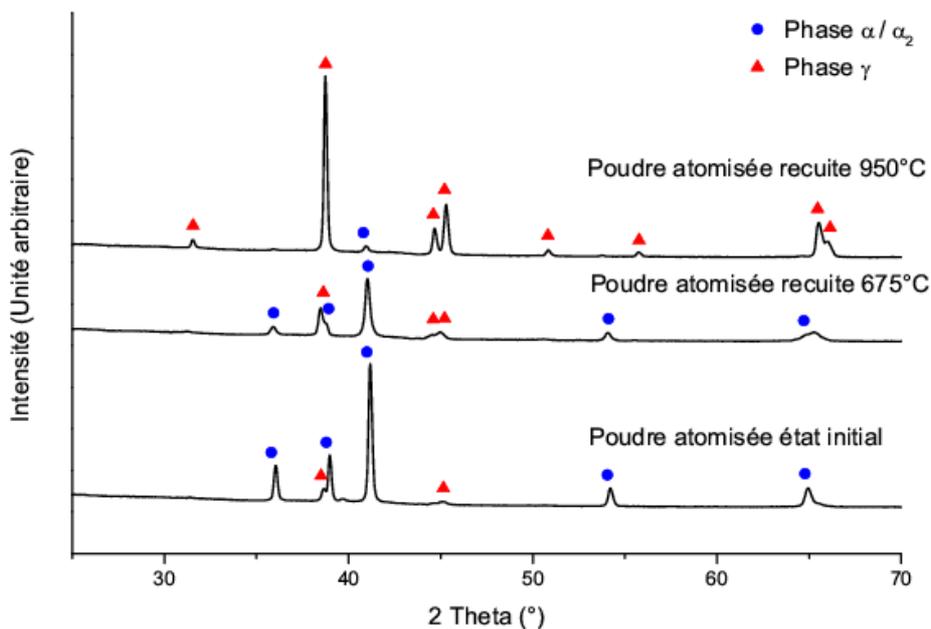


Figure III-10 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ et de ses différents recuits. De bas en haut : poudre atomisée de départ, recuit à 675°C et recuit à 950°C.

Tableau III-4 : Proportion des phases présentes dans la poudre recuite à 675°C.

Phase	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Quantité	~85%	0%	~15%

L'image EBSD nous indique que la morphologie des grains  $\alpha$  n'a pas changée et que les grains  $\gamma_M$  n'ont pas évolué. Ils se situent toujours dans les espaces interdendritiques et leur taille est comparable à l'état initial. En examinant de plus près les espaces interdendritiques, où les ségrégations chimiques sont les plus intenses (dans les plus grosses particules, Figure III-12), on remarque la présence de très fines lamelles de phase  $\gamma$ . On note également que certains cœurs de dendrites se réorganisent selon une structure similaire. Ces microstructures très fines sont probablement la cause de l'élargissement des pics des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  observés précédemment. De plus, la transformation de phase  $\alpha \rightarrow \gamma$  s'opérant dans les espaces interdendritiques explique l'augmentation de la proportion de phase  $\gamma$ . Sur la droite de la Figure III-12, le lecteur pourra remarquer un contraste un peu particulier à l'intérieur de certaines dendrites, conséquence de l'amorce de la transformation nanolamellaire.

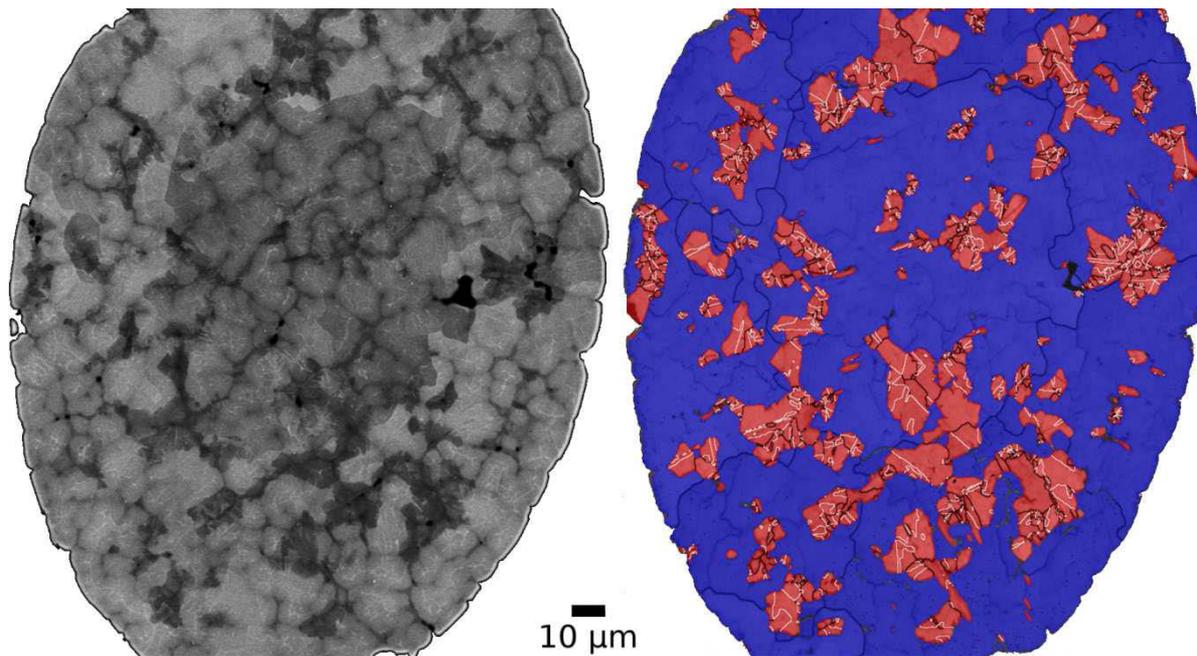


Figure III-11 : Image en coupe d'une particule de poudre recuite à 675°C de taille moyenne. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase  $\alpha$  est représentée en bleu et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grain supérieures à 5° sont représentées en noir et les joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc.

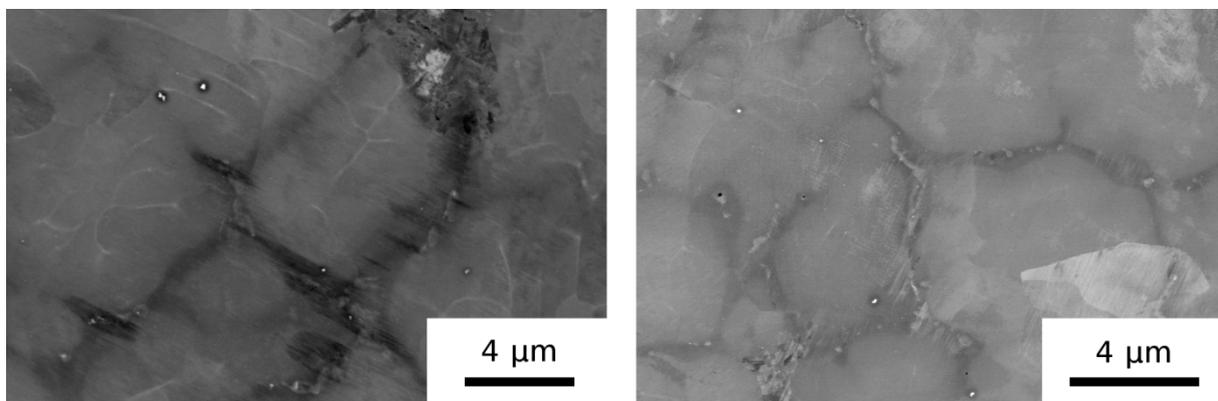


Figure III-12 : Zoom sur des espaces interdendritiques de grosses particules en imagerie avec le détecteur rétrodiffusé (BSE)

### III-4.2 Etat microstructural à 875°C

Une fois l'état avant le pic de transformation de retour à l'équilibre caractérisé, nous nous sommes attachés à faire de même à la température de fin du pic de transformation, c'est-à-dire à 875°C. Les phases en présence ont cette fois fortement évolué car la phase  $\alpha/\alpha_2$  n'est désormais plus discernable par diffraction des rayons X (Figure III-13, Tableau III-5). Bien que la poudre soit désormais pratiquement monophasée, l'allure du diffractogramme est différente de celui de la poudre recuite à 950°C (qui possède une composition très approchée). La principale différence réside dans la largeur des pics de diffraction qui est beaucoup plus importante à 875°C qu'à 950°C.

Tableau III-5 : Proportion des phases présentes dans la poudre recuite à 875°C.

Phase	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Quantité	~0%	0%	~100%

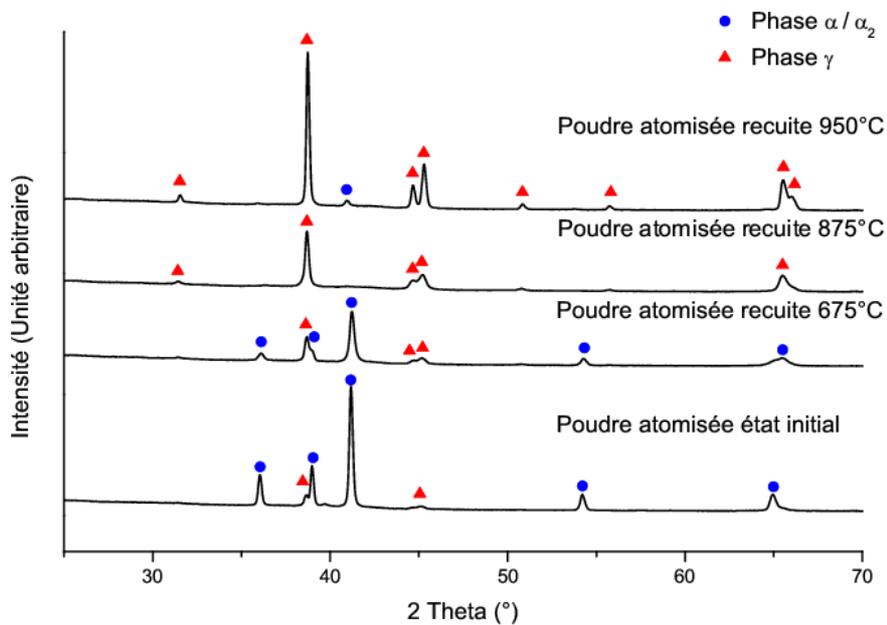


Figure III-13 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ et de ses différents recuits. De bas en haut : poudre atomisée de départ, recuit à 675°C, recuit à 875°C et recuit à 950°C.

L'analyse de la particule par EBSD révèle deux microstructures distinctes (Figure III-14). Bien que la phase cristallographique indexée par EBSD soit la même sur toute la surface, la morphologie des domaines est complètement différente. La figure présentée ici a été retravaillée à la main pour mettre en évidence les deux structures. Le principal changement réside dans les ex-domaines  $\alpha$  qui ont cédé la place à des domaines  $\gamma$ . L'intégralité de ces domaines est constituée de très fines lamelles juxtaposées les unes aux autres (en vert sur la figure) et qui sont toutes strictement orientées de manière identique à l'instar de la structure lamellaire. Cette microstructure est connue sous le nom de structure nanolamellaire en raison de sa finesse (elle sera notée  $\gamma_{NL}$  dans la suite de ce document). Le plan d'interface de cette structure est un des quatre plans (111) de la phase  $\gamma$  (lignes blanches sur la figure).

La proportion de phase  $\gamma_M$  identifiable par EBSD semble avoir augmentée, mais elle reste comprise dans la variabilité due à la taille de particule. A ce stade, la croissance des grains  $\gamma_M$  est donc négligeable. Leur morphologie est en tout point semblable à ce qui a été observé précédemment.

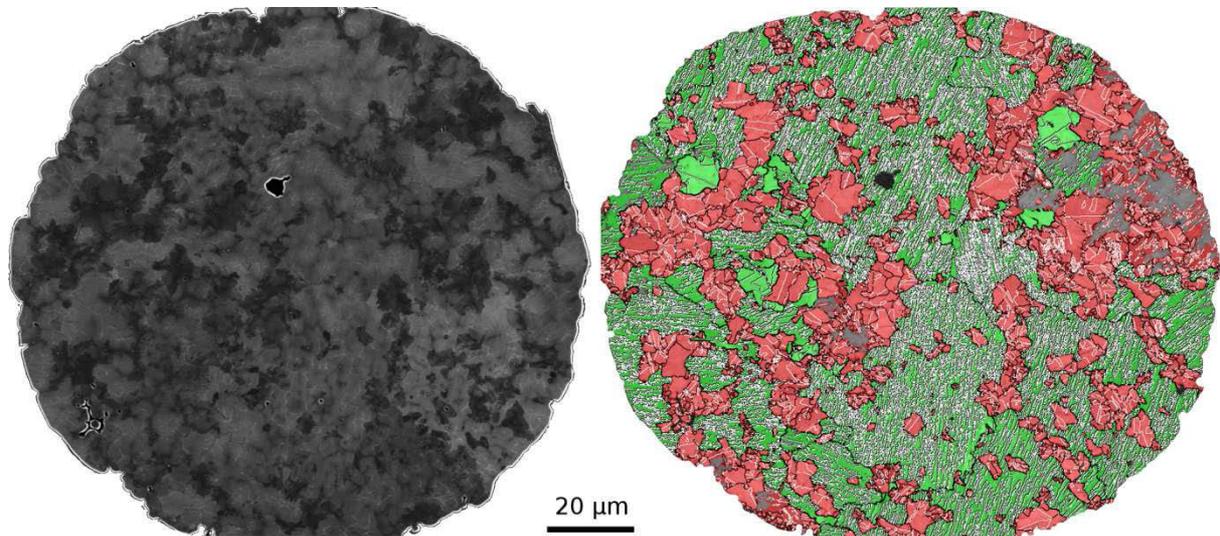


Figure III-14 : Image en coupe d'une particule de poudre de taille moyenne recuite à 875°C. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase  $\gamma_{NL}$  est représentée en vert et la phase  $\gamma_M$  en rouge. Les désorientations des joints de grains supérieures à 5° sont représentées en noir et les joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc.

Les observations mésoscopiques précédentes permettent de mettre en évidence les transformations activées dans les particules. Néanmoins, il est nécessaire de mener une analyse à plus fine échelle pour bien comprendre la nature des structures en présence et leurs modifications. C'est pourquoi une analyse en microscopie électronique à transmission a été réalisée. Pour pouvoir imager le plus simplement possible cette structure, il faut pouvoir orienter ces lamelles en position "debout", c'est à dire que le plan (111) d'interface des lamelles soit perpendiculaire au plan d'observation de la lame mince. L'extraction d'une telle lame dans une particule de poudre peut rapidement s'avérer compliquée par des préparations conventionnelles, car la probabilité d'amincir un domaine lamellaire ayant la bonne orientation est assez faible. Plus encore lorsque, pour les prochains résultats, on cherche à se situer à l'intersection de deux domaines lamellaires. C'est pour cette raison que les lames d'observation des domaines nanolamellaires ont été réalisées par prélèvement FIB. La mesure d'orientation par EBSD a été utilisée pour localiser un grain satisfaisant aux bonnes conditions d'orientation.

Les résultats de cette analyse au MET sont présentés dans les deux figures suivantes. Afin de bien identifier les phases en présence, un cliché de points de la structure nanolamellaire en position debout (axe de zone [110]) est représenté dans la Figure III-15. On remarque la présence de lignes de diffusion diffuses selon la direction perpendiculaire aux interfaces (111). Elles sont dues à l'élargissement des domaines de diffraction dans cette direction du fait de la grande finesse des lamelles. Les diverses contributions des différentes phases et orientations sont affichées (clichés a) à g)), la superposition de toutes les contributions (Figure III-15 h)) est ensuite comparée au cliché expérimental (Figure III-15 i)). Sur ce cliché, seulement 4 des 6 variants sont identifiables (a) et d), b) et e) sont indiscernables selon cet axe de zone). Une analyse selon un autre axe de zone a permis de vérifier que les 6 variants sont bien présents dans la structure nanolamellaire. Si l'on s'arrête uniquement aux contributions des variants  $\gamma$ , on remarque qu'il nous manque des points sur le cliché, notamment ceux présents entre les taches des plans (111) du plan d'interface nanolamellaire. La seule manière de combler ce manque est d'ajouter la phase ordonnée  $\alpha_2$ . Ceci nous prouve donc l'existence de la phase  $\alpha_2$  dans la structure nanolamellaire, et le fait que cette structure soit ordonnée ne fait aucun doute grâce aux taches de surstructure (Figure III-15 g)). De plus, l'extrême finesse des lamelles  $\alpha_2$  va conduire à un fort élargissement de pic en diffraction des rayons X. La faible quantité et la finesse des lamelles  $\alpha_2$  expliquent la non-détection de cette phase par diffraction des rayons X.

La microstructure nanolamellaire est imagée sur la Figure III-16. On constate que la taille maximum des lamelles est d'environ 20nm, leur taille moyenne se situant autour de 5nm (Figure III-16 a) et b)). Les plus petites lamelles peuvent, quant à elles, approcher le nanomètre. Il est important de remarquer l'absence de dislocations dans cette structure. Les Figures III-16 c) et d) montrent respectivement une vue en champ sombre de 3 variants  $\gamma$  ( $\gamma$ ) et des 3 variants maclés associés ( $\gamma_T$ ). Comme expliqué précédemment, seuls 4 parmi les 6 variants de  $\gamma$  possibles sont discernables selon l'axe de zone [110]. Nous avons choisi de mettre en évidence en champ sombre, les 2 groupes de variants qui sont en relation de macle l'un par rapport à l'autre (dénommés dans la suite de ce document  $\gamma$  et  $\gamma_T$ ). On peut remarquer que les lamelles appartenant au même variant de macle ont tendance à se regrouper et à former ce que l'on a appelé des OTDZ (One Twin Dominant Zone) [DEY 2006]. Ces images montrent également la présence de domaines d'ordres dans les lamelles, ce qui est semblable aux structures lamellaires classiques.

Signalons dès à présent que ce sont d'ailleurs ces OTDZ qui sont mises en évidence dans les cartographies d'orientations EBSD. Les lamelles sont trop fines pour être résolues par la technique EBSD : l'analyse EBSD ne possède en effet pas une résolution spatiale suffisante pour distinguer des lamelles nanométriques. Par ailleurs, la technique EBSD n'a pas la résolution angulaire suffisante pour différencier les 6 variants cristallographiques de la phase  $\gamma$ . Elle n'est pas à même de détecter les bandes de surstructure et de distinguer la quadraticité qui est trop faible. C'est pourquoi les analyses EBSD menées indexent la phase  $\gamma$  avec une symétrie cubique à face centrée. De plus, la dimension de la zone explorée par la sonde électronique (poire d'interaction) est de l'ordre de 90nm selon la direction la plus critique. Au vue de la finesse des lamelles, le cliché de diffraction capté sera donc formé de plusieurs orientations. On obtient un cliché moyen qui oscillera entre une orientation  $\gamma$  et sa macle  $\gamma_T$  selon le nombre de variants identiques (dans l'approximation cubique) présents dans le paquet de lamelles irradié. En conséquence, lorsque le faisceau scannerera une OTDZ, le cliché de diffraction pourra être indexé, alors que le logiciel hésitera entre  $\gamma$  et  $\gamma_T$  lorsque l'on sera en dehors d'une OTDZ.

La dernière image est un champ sombre de la phase  $\alpha_2$  (Figure III-16 e)). Les plus petites lamelles de la structure sont donc constituées de la phase hexagonale ordonnée  $\alpha_2$ . Elle sont réparties de manière homogène dans la structure. Sur cette image en champ sombre, on distingue également des lignes blanches à la frontière des domaines d'ordre, dans les lamelles  $\gamma$ , qui sont perpendiculaires au plan d'interface.

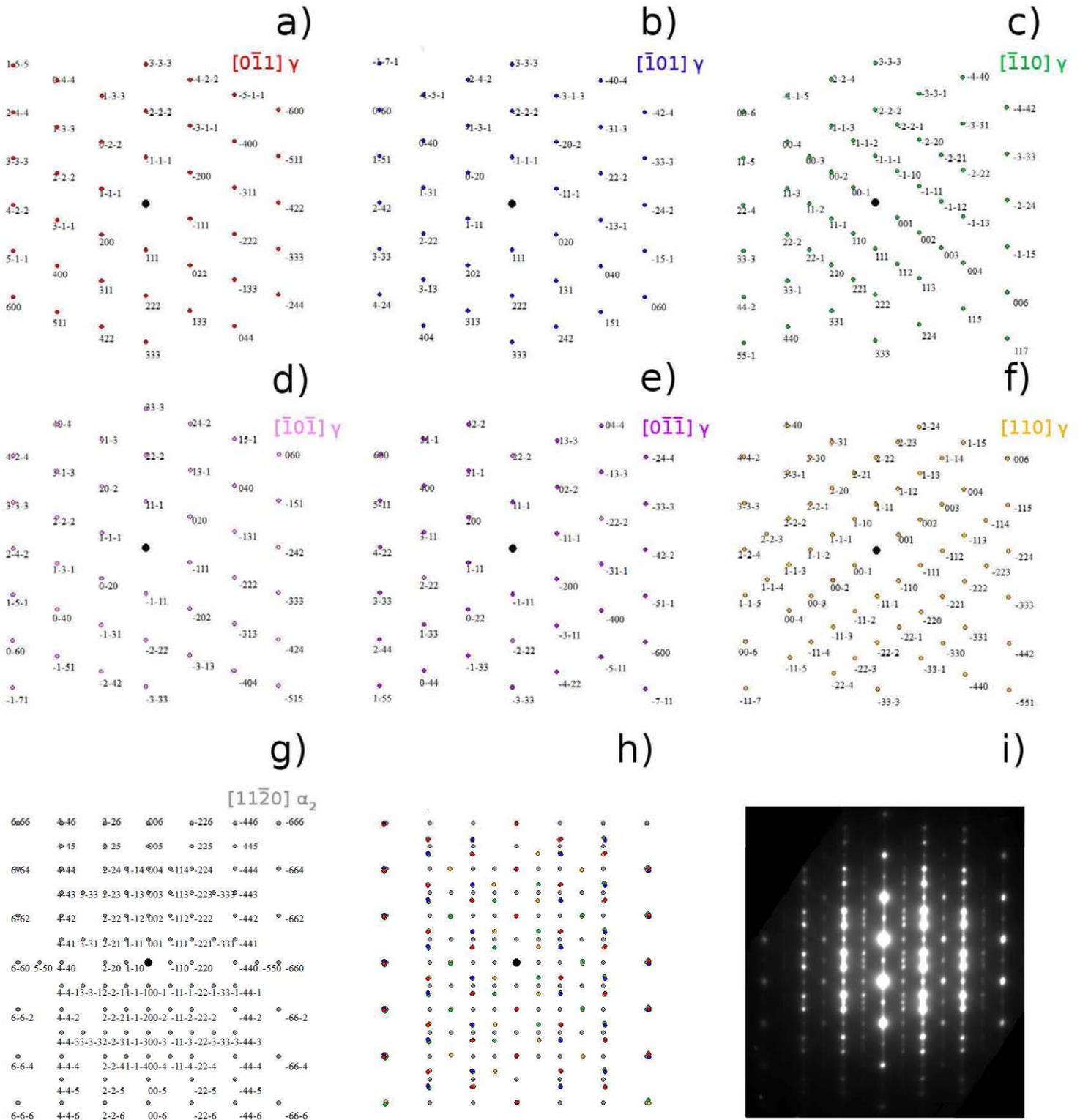


Figure III-15 : Cliché de points de la microstructure nanolamellaire. Les 6 premiers clichés représentent les 6 variants  $\gamma$  selon l'axe de zone  $[110]$ . Le cliché en bas à gauche représente la phase  $\alpha_2$  selon l'axe de zone  $[1120]$ . Le cliché en bas au milieu représente la superposition des différentes phases et variants. Le cliché en bas à droite est le cliché expérimental obtenu sur la microstructure nanolamellaire.

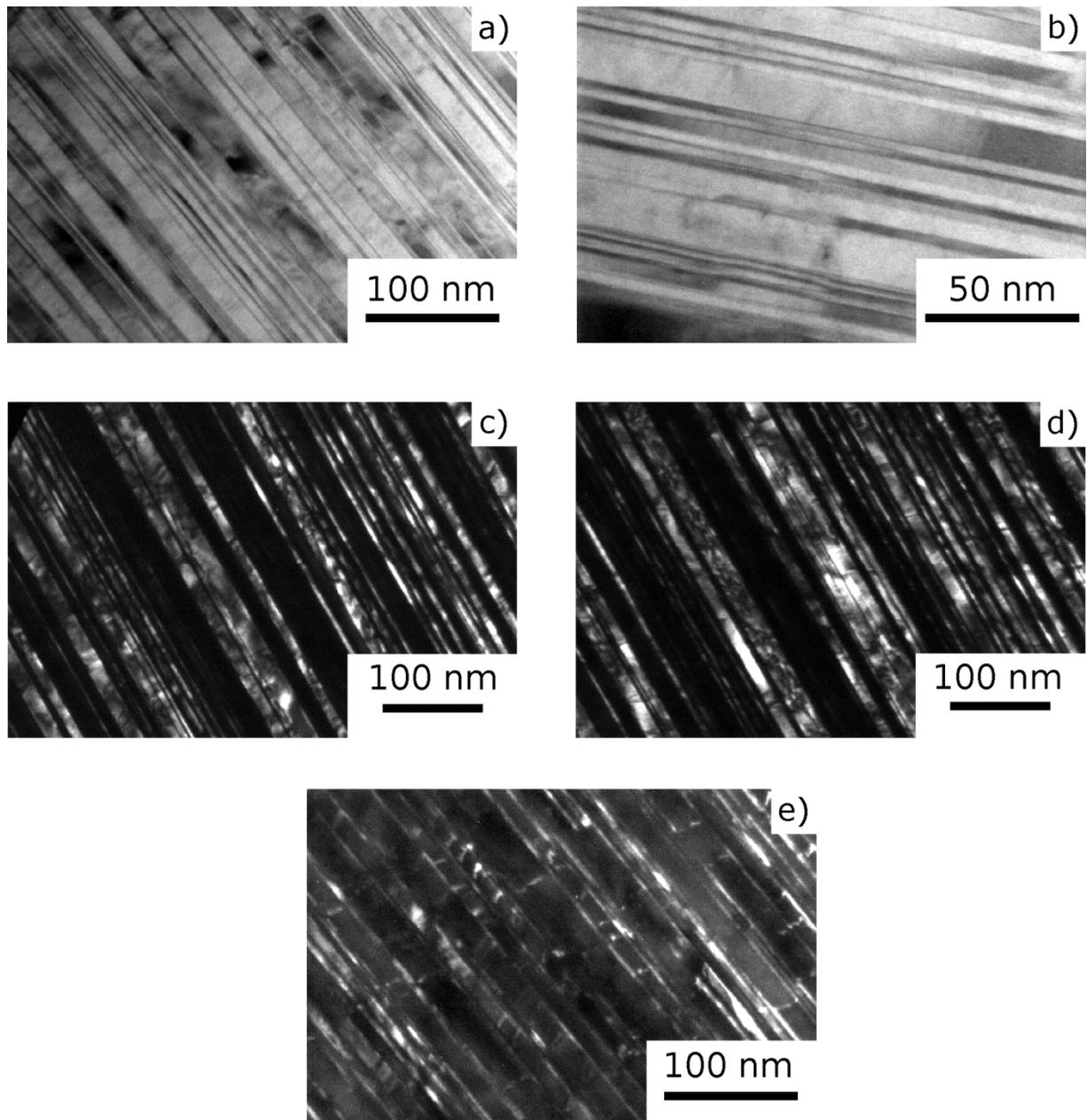


Figure III-16 : Vue MET de la microstructure nanolamellaire. a) et b) champs clair de la structure nanolamellaire, c), d) et e) champs sombres sur  $\gamma$ ,  $\gamma_T$  et  $\alpha_2$ .

### III-5 Transformation $\gamma_{\text{nanolamellaire}} \rightarrow \gamma_{\text{recristallisé}}$

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la poudre entre 875°C et 950°C. Comme nous avons pu le voir précédemment, les domaines  $\alpha$  de départ se sont transformés en domaines nanolamellaires. Nous savons également qu'à 950°C ces domaines auront complètement disparu pour laisser place à une microstructure  $\gamma$  qui s'apparente à la structure  $\gamma_M$  (grains équiaxes présentant beaucoup de macles). Bien que les lamelles constituant cette structure soient très fines, il est néanmoins possible de distinguer des amas de lamelles (OTDZ) au microscope électronique à balayage en imagerie rétrodiffusée, ou en EBSD comme le confirme la Figure III-17. Sur la gauche de cette figure on retrouve plusieurs domaines lamellaires encadrés à gauche et à droite par des ensembles  $\gamma_M$ . Mais on remarque également la présence de petits grains équiaxes (notés  $\gamma_R$  dans la suite de ce document) aux interfaces entre les domaines lamellaires.

Ces contrastes d'origine cristallographique mettent en évidence des structures morphologiques et des orientations différentes. Malheureusement une analyse fine de l'orientation cristallographique de cette zone par EBSD s'est révélée compliquée à cause de la finesse des grains. Un nombre trop important de non-indexation était présent, ce qui donnait lieu à trop d'approximations. Une nouvelle technique d'analyse cristallographique dans le MEB a été utilisée pour mesurer les orientations de ces cristaux. Il s'agit de l'analyse TKD (Transmission Kikuchi Diffraction). Son principe consiste à indexer un cliché de diffraction avec le détecteur EBSD, mais ce cliché est formé par des électrons ayant été diffractés en traversant l'échantillon (comme en MET). Bien entendu, cette analyse requiert de travailler sur une lame mince avec une épaisseur homogène. Cela nous permet d'atteindre des résolutions spatiales d'imagerie et d'analyse 10 fois meilleures qu'en conditions standards.

La Figure III-17 de droite nous présente une image à beaucoup plus fort grandissement d'une interface entre deux domaines lamellaires. L'image a été acquise en configuration TKD grâce aux 3 diodes du détecteur qui permettent de composer une image couleur. Les couleurs sont dans ce cas qualitatives. Deux grains de couleurs différentes présenteront entre eux une désorientation mais nous ne disposons d'aucune information sur l'amplitude de cette désorientation. On voit ici très clairement que les grains  $\gamma_R$  présents au niveau de l'interface lamellaire ont une morphologie équiaxe. Afin de mesurer avec précision l'orientation cristallographique de ces grains, cette même lame a été analysée par microscopie électronique à transmission pour bénéficier de la meilleure résolution spatiale et angulaire.

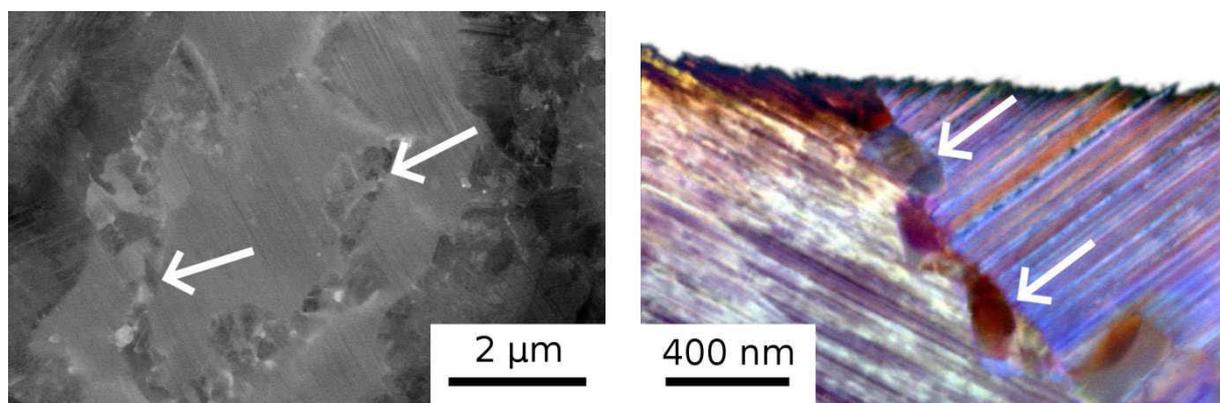


Figure III-17 : Poudre recuite à 875°C. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, vue FSD (forward scattered detection) TKD. Les grains équiaxes  $\gamma_R$  sont pointés par des flèches blanches.

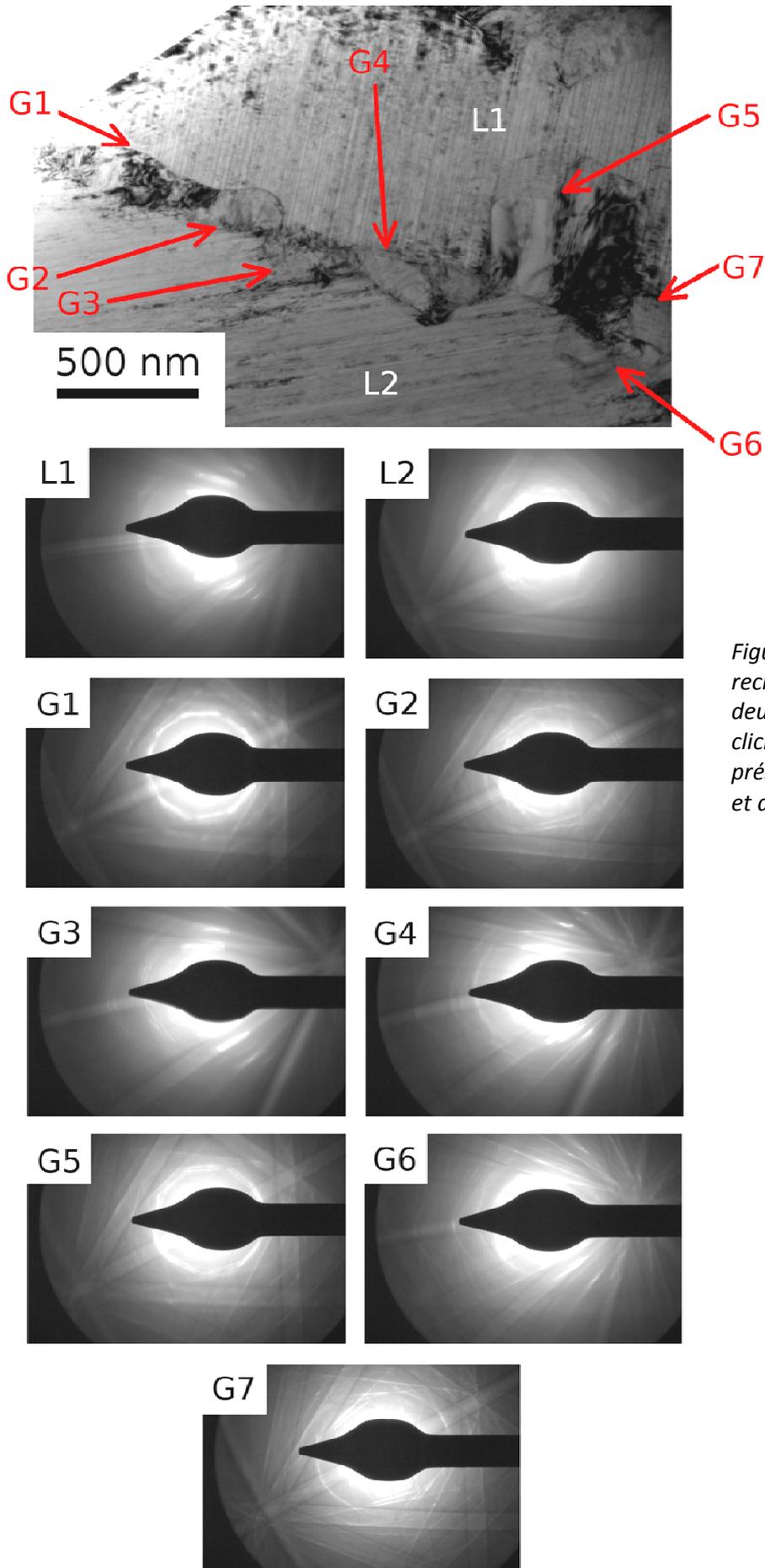


Figure III-18 : Germes de recristallisation à l'intersection de deux domaines nanolamellaires. Le cliché de diffraction de Kikuchi est présenté pour chacun des domaines et des germes.

La même zone que celle présentée sur la droite de la Figure III-17 a été analysée par MET. On y retrouve deux colonies nanolamellaires (L1 et L2) avec 7 grains présents à l'interface de ces colonies (G1 à G7) (Figure III-18). Si l'on regarde attentivement la morphologie de ces grains, on remarque que tous les grains possèdent une bordure relativement rectiligne le long d'un domaine nanolamellaire, et que leur bordure selon le second domaine nanolamellaire est incurvée. Cette courbure est clairement le signe d'une interface qui se déplace, ce qui implique que les grains se développent préférentiellement dans un domaine nanolamellaire.

Le cliché de diffraction de chacun de ces grains et des deux domaines nanolamellaires a ensuite été collecté. On peut noter que les clichés provenant des colonies lamellaires sont très diffus alors que ceux provenant des germes ont des contours de bandes très bien définis. C'est le signe que les lamelles des colonies nanolamellaires sont le siège de distorsions élastiques importantes alors que les germes en sont dépourvus. Tous ces clichés ont ensuite été indexés afin de connaître l'orientation cristallographique de ces grains et domaines. Les orientations sont consignées dans Tableau III-6 ainsi que les désorientations respectives par rapport aux ODTZ des deux domaines nanolamellaires L1 et L2. Lorsque la désorientation est autour d'un axe en particulier, celui-ci est précisé. Cinq des sept grains ont une désorientation inférieure à 3° avec l'un des deux domaines nanolamellaires ou de sa macle (G1, G2, G5, G6 et G7). Ces grains ont une morphologie incurvée dans le domaine nanolamellaire avec lequel ils sont fortement désorientés.

La Figure III-19 a) est une vue en détail du grain G2. Nous pouvons remarquer la présence de lignes parallèles qui sont à peu près dans la continuité du domaine lamellaire du bas (L1). On pourrait attribuer ces lignes à des plans (111) de maclage, très fréquents dans la phase  $\gamma$ . En pratique, tout le grain possède une orientation homogène, ces lignes ont donc été attribuées à des fautes d'empilement dans la structure. Sur la Figure III-19 b) on retrouve les grains G5, G6 et G7. Le grain G6 est difficilement perceptible car il partage l'épaisseur de la lame avec le domaine nanolamellaire L2. Le même phénomène est remarquable sur le bout du grain G5, ce qui dénote une courbure du joint de grain selon les 3 dimensions de l'espace. La limite rectiligne entre les deux domaines nanolamellaires est, quant à elle, parfaitement visible. La dernière image (Figure III-19 c) représente le grain G4. On peut également voir sur ce grain une interface rectiligne avec le domaine nanolamellaire L1 ainsi que la présence de quelques dislocations. Certaines d'entre elle se sont d'ailleurs regroupées pour former un sous-grain sur la gauche du grain. La désorientation entre ces deux cristaux est inférieure au demi-degré, c'est pourquoi elle n'est pas présentée ici.

Tableau III-6 : Mesures d'orientations des différents germes  $\gamma_R$  et désorientation par rapport aux domaines parents. Les désorientations autour d'un axe particulier sont précisées.

Grain	$\varphi_1$ (°)	$\Phi$ (°)	$\varphi_2$ (°)	$\Delta G \gamma L1$ (°)	$\Delta G \gamma_T L1$ (°)	$\Delta G \gamma L2$ (°)	$\Delta G \gamma_T L2$ (°)
$\gamma L1$	281.1	82.6	221.2	-	60 (1-11)	49.7	40.7
$\gamma_T L1$	260.5	126.7	178.6	60 (1-11)	-	48.8	41.6
$\gamma L2$	84.9	26.7	136.7	49.7	48.8	-	60 (-111)
$\gamma_T L2$	32.0	61.3	214.7	40.7	41.6	60 (-111)	-
<b>G1</b>	86.0	26.4	133.6	49.3	50.9	2.2	58.4
<b>G2</b>	266.4	43.2	315.2	41.5	40.8	59.1	1.12
<b>G3</b>	249.5	33.8	272.2	58.6	10.7	43.9 (110)	37.4
<b>G4</b>	73.0	52.9	88.1	59.9	9.9	41.8	37.6
<b>G5</b>	220.6	71.0	290.3	52.2	47.4	2.9	59.6
<b>G6</b>	283.6	82.6	221.6	2.6	37.8	47.4	41.6
<b>G7</b>	89.4	27.7	133.9	51.9	48.0	2.6	59.1

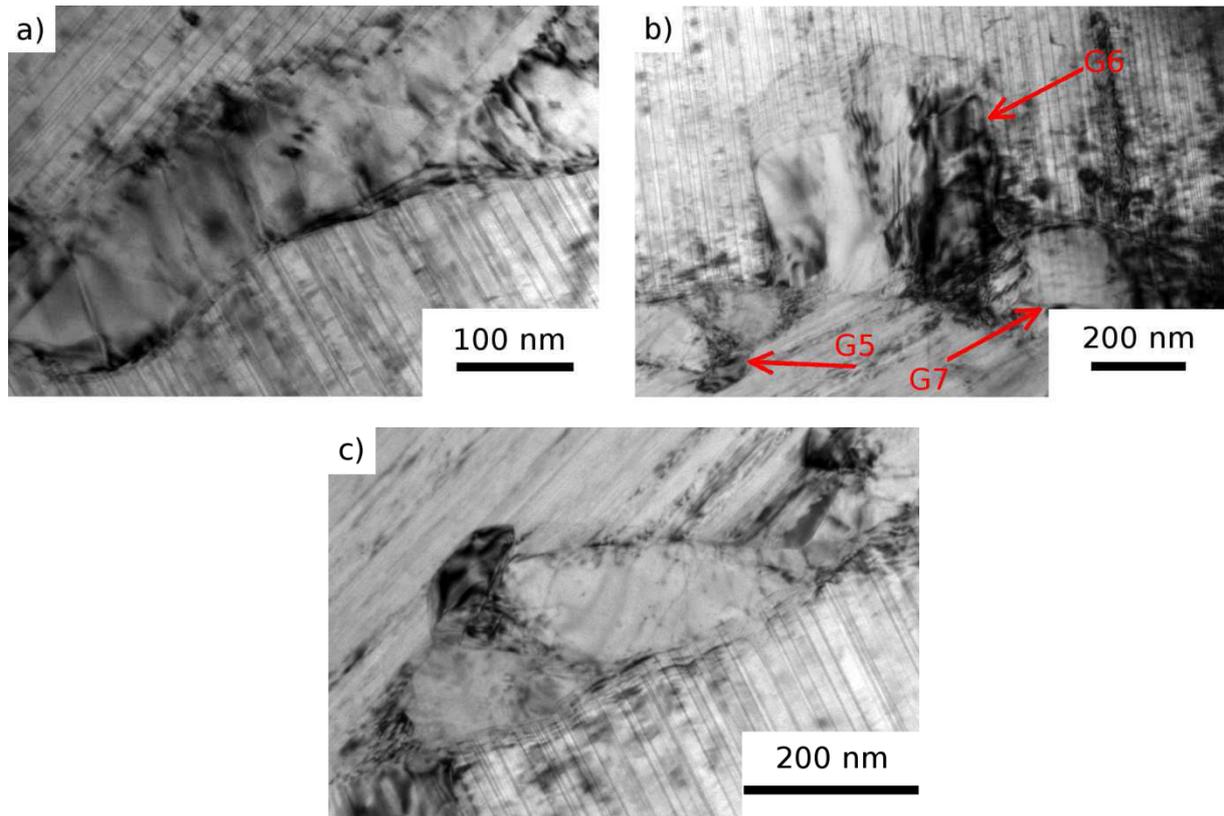


Figure III-19 : Vue de détail au MET en champs clair des germes a) G2, b) G5, G6 et G7 et c) G4.

Au milieu des domaines lamellaires, d'autres grains sont remarquables. Sur la Figure III-20 on peut voir deux domaines nanolamellaires, l'un alternant entre gris et vert, et l'autre alternant entre bleu et gris. Les couleurs représentent l'orientation des cristaux sont des couleurs arbitraires. Les alternances de couleur sont séparées par des lignes blanches représentant des désorientations de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$ .

Si l'on s'intéresse au domaine nanolamellaire le plus représenté (alternance gris et vert), on remarque la présence de grains  $\gamma_R$  (en rouge sur la figure). Certains de ces grains possèdent une désorientation remarquable avec la structure nanolamellaire (représenté par des bordures bleues sur la figure) :

$$(111)\gamma_{NL} // (001)\gamma_R \text{ et } \bar{1}10\gamma_{NL} // \bar{1}10\gamma_R$$

Les grains  $\gamma_R$  satisfaisant cette relation ne sont pas isolés. Ils sont, en effet, connectés à un ou plusieurs autres grains  $\gamma_R$  par des joints de macles. En comparaison des grains  $\gamma_M$ , ces domaines couvrent une très petite surface et possèdent relativement peu de voisins.

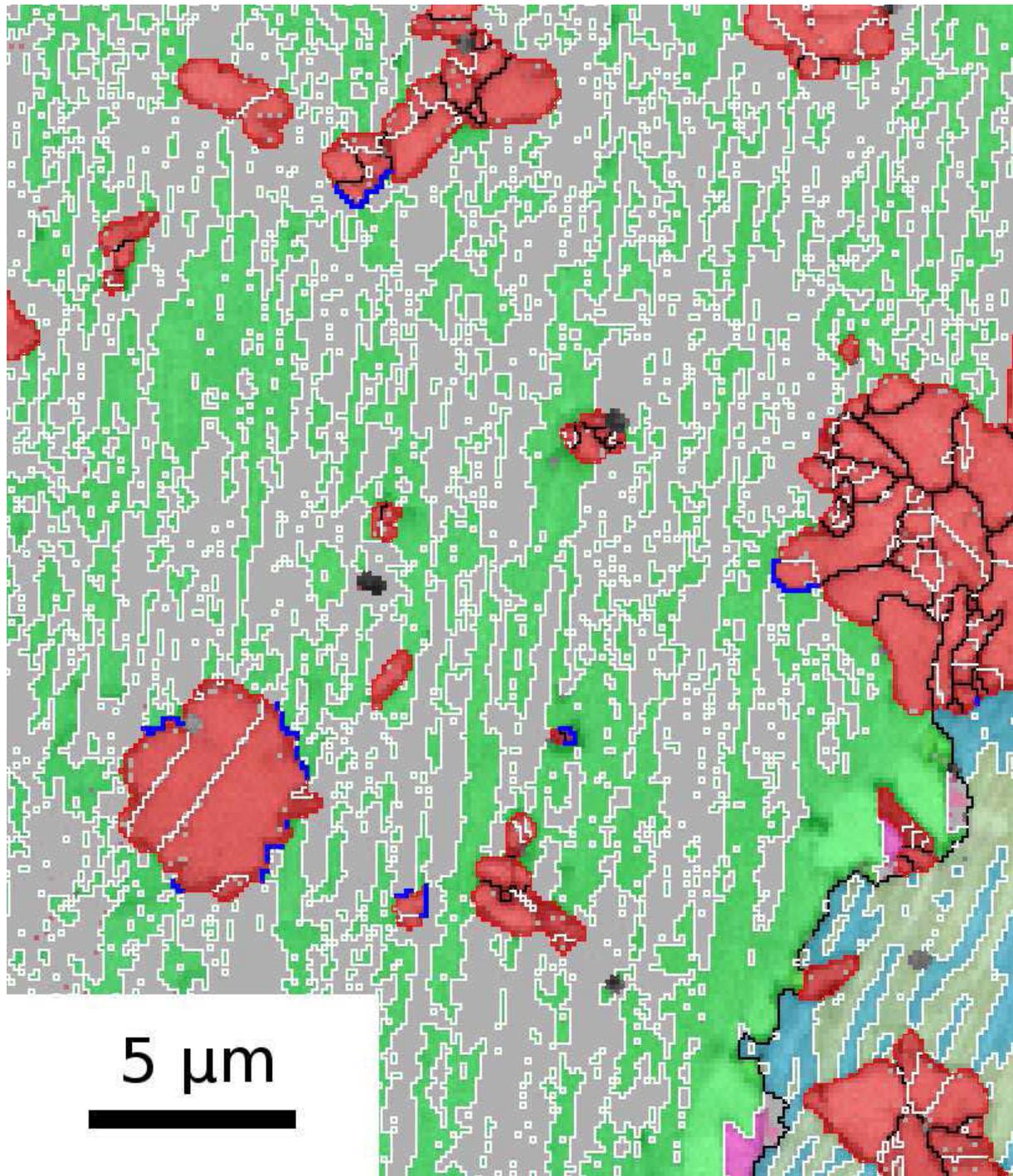


Figure III-20 : Vue EBSD de la poudre recuite à 875°C. Les grains  $\gamma$  ( $\gamma_M$  ou  $\gamma_R$ ) sont représentés en rouge tandis que les domaines  $\gamma_{NL}$  sont représentés en alternant deux couleurs. Les désorientations des joints de grains supérieures à 5° sont représentées en noir et les joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. Les joints de grains satisfaisant la relation d'orientation  $(111) // (001)$  sont représentés en bleu.

La Figure III-21 présente une croissance de grains  $\gamma_R$  au détriment de la structure nanolamellaire. Comme précédemment, deux colonies nanolamellaires sont identifiables : une première en rose et vert et la seconde alternant violet et marron. La deuxième colonie a donné naissance à une excroissance marron qui possède une forme très incurvée en direction de la première colonie, à l'instar de ce que nous avons vu sur les images MET. Cette excroissance est désorientée d'un petit peu plus de  $4^\circ$  par rapport à sa colonie parente (marron et violet). Sur cette excroissance sont greffées une dizaine de petits grains  $\gamma_R$  qui sont souvent reliés entre eux par des macles de  $60^\circ$  autour de l'axe  $\langle 111 \rangle$ .

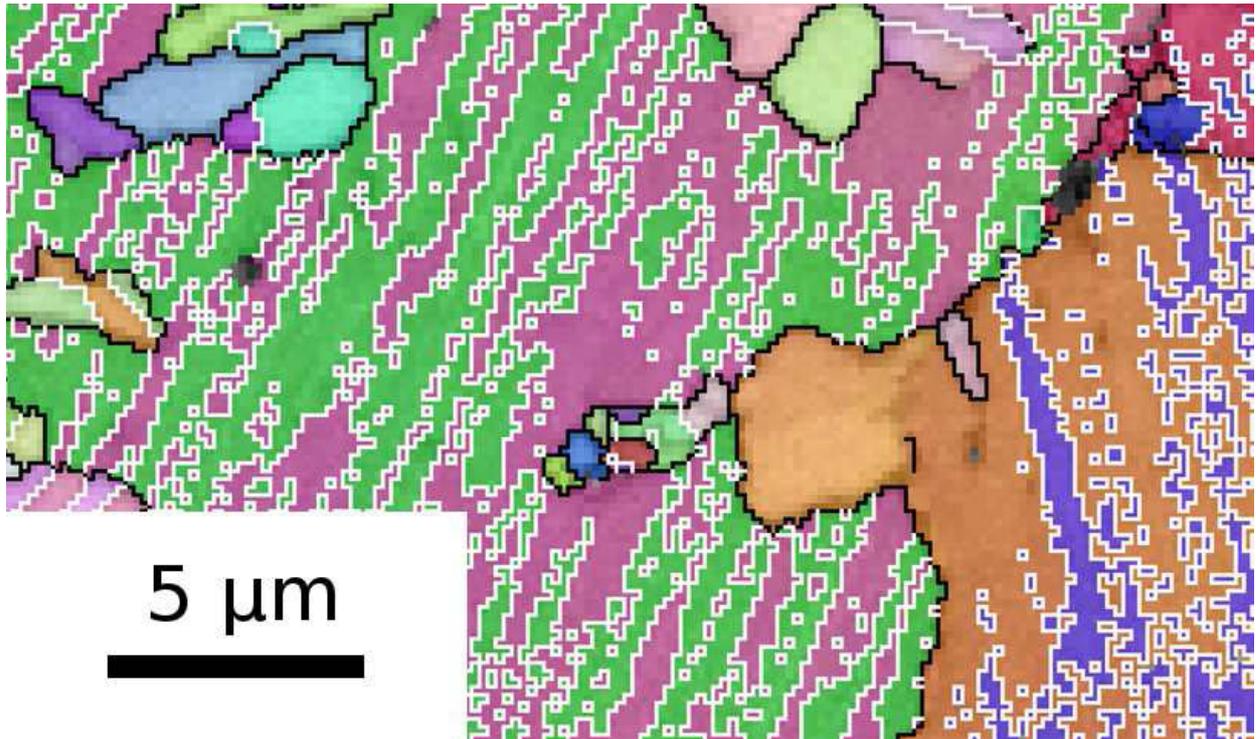


Figure III-21 : Vue EBSD de la poudre recuite à  $875^\circ\text{C}$ .  $\gamma_R$  et  $\gamma_{NL}$  sont représentés en IPF Z selon le triangle standard. Les désorientations des joints de grains supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc.

## III-6 Discussion

### III-6.1 Etat initial

Comme nous avons pu le voir, les particules de poudre atomisée de départ possèdent une granulométrie qui s'étend entre 50 et 150µm. Cette disparité de taille de particule va conduire à des vitesses de solidification différentes. Des relations empiriques proposées dans la littérature permettent d'estimer ces vitesses. Nous pouvons utiliser la relation proposée par Cai et Eylon pour TiAl [CAI 1995; CHARPENTIER 2012] :

$$V_{\text{refroidissement}} = 11.5 * \frac{1+17.95*\sqrt{D}}{D^2} \quad \text{avec } D \text{ le diamètre de la particule en cm.}$$

A partir de cette équation, les vitesses de refroidissement estimées pour nos particules sont comprises entre  $10^5$  et  $10^6$  °C/s. Ces estimations sont en bonne corrélation avec différents travaux de la littérature [CAI 1995; HABEL 1999]. Toutes les particules possèdent une microstructure de solidification de type dendritique, mais les différences de vitesse de refroidissement impactent directement la finesse de la microstructure formée. Les particules de taille plus petite vont donner naissance à des morphologies de surface très lisses alors que les grosses particules gardent une morphologie de type cellulaire [YANG 2010]. Il est d'ailleurs possible de distinguer, à partir de la morphologie de surface, la symétrie de dendrite de solidification qui renseigne sur la première phase formée pendant la solidification [MCCULLOUGH 1990]. Dans la poudre atomisée, ces observations se sont révélées infructueuses. Bien que de nombreuses études suggèrent que la phase  $\alpha$  soit la première phase solide formée lors de la solidification pendant l'atomisation de poudres de composition GE [CHOI 1990a; CHOI 1990b; MCCULLOUGH 1990; HABEL 1999], les relations d'orientation entre les grains  $\alpha$  (non présentées dans ce document) laissent à penser que l'alliage commencerait sa solidification par des dendrites  $\beta$ . Le liquide restant s'enrichira en aluminium pour former les espaces interdendritiques qui apparaissent plus sombres sur les micrographies BSE. Lors du refroidissement, les dendrites  $\beta$  donneront naissance à plusieurs grains  $\alpha$  qui ne se transformeront pas, du fait des fortes vitesses de refroidissement, et se retrouveront donc à température ambiante. Des grains  $\gamma_M$  germeront dans les espaces interdendritiques qui sont chimiquement plus favorables. La Figure III-1 montre l'existence d'un pic de phase  $\beta$  ou de son pendant ordonné B2. Les diverses analyses microstructurales n'ont pas permis de mettre en évidence cette phase. Toutefois, il a été mentionné dans la littérature [MCCULLOUGH 1990] que la phase  $\beta$  peut occuper le cœur des particules de plus faible taille. Il est possible que la phase  $\beta$  identifiée par diffraction des rayons X corresponde à cette situation. De plus, le squelette des dendrites qui correspond au début de la solidification  $\beta$  (petits liserés blancs de la Figure III-4) est plus riche en titane et peut donc être une zone favorable à la rétention de la phase  $\beta$ . Cependant nous ne l'avons jamais observé en EBSD.

Plusieurs études dans la littérature rapportent des avis divergents sur la structure de solidification des poudres atomisées. Ainsi, des auteurs montrent la présence d'un mélange de phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$  sous la forme lamellaire à l'intérieur des grains dendritiques [SCHAEFFER 1992; ZHAO 1992; GOUMA 1996; HABEL 1999]. D'autres travaux [FUCHS 1992] rapportent que les grains dendritiques sont constitués à la fois de phase  $\alpha$  et  $\alpha_2$  sans véritablement différencier les deux phases. Ils admettent cependant que la phase majoritaire à la température ambiante est la phase  $\alpha_2$ . On peut également citer les études de Shih et coll. [SHIH 1988] qui précisent que les grains dendritiques sont constitués de phase  $\alpha_2$  ordonnée à courte distance formant des petits domaines de 10 à 20nm. Au vu de nos résultats nous pouvons affirmer que la phase majoritairement présente est la phase  $\alpha$  non ordonnée. Néanmoins, nous ne pouvons pas certifier qu'il n'y a pas la présence très minoritaire de très fins domaines ordonnés  $\alpha_2$ .

Nos observations convergent vers ceux de McCullough et Jabbar [MCCULLOUGH 1990; JABBAR 2010] qui ont montré la possibilité d'observer à température ambiante la phase désordonnée  $\alpha$  qui se serait formée à partir de la transformation d'une structure de solidification  $\beta$ .

Si l'on s'intéresse à la vue en coupe d'une particule, la vitesse de refroidissement impacte la microstructure en réduisant la taille des espaces interdendritiques pour des particules refroidies plus rapidement (Figure III-3). Les particules de petites tailles sont quasiment monocristallines, ce qui leur donne cet aspect plus lisse. Cela a deux conséquences : premièrement, la proportion de  $\gamma_M$  formée est fonction de la taille de la particule. Pour une petite particule, la proportion de  $\gamma_M$  sera quasiment nulle à cause d'une vitesse de refroidissement trop rapide. En effet, la transformation massive correspond à une gamme de vitesses de refroidissement plus faibles (trempe à l'eau ou à la glace [DENQUIN 1996b; ZHANG 1996; DEY 2009]) que celles qui laissent la phase  $\alpha$  inchangée, telle que l'atomisation. Deuxièmement, si des grains  $\gamma_M$  sont formés dans une petite particule, leur taille moyenne sera beaucoup plus faible car leur germination et croissance est concentrée dans les espaces interdendritiques. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer la Figure III-4 avec la Figure III-11. Le lecteur notera que les microstructures sont relativement semblables, en répartition de  $\gamma_M$  et de phase  $\alpha$  ainsi que la taille des grains rapporté à la taille de la particule. Pourtant, si l'on observe l'échelle, la seconde particule est près de deux fois plus grosse que la première.

#### **III-6.2 $\alpha \rightarrow \gamma_{NL}$**

Lors du chauffage jusqu'à 675°C (pour rappel amorçage du pic DSC), les proportions de phases évoluent peu. La phase  $\alpha$  laisse progressivement sa place à la phase  $\gamma$ . A ce stade, la phase hexagonale majoritaire semble toujours être la phase désordonnée car les pics de surstructure ne sont pas visibles. Le petit pic visible entre 500 et 575°C en DTA ne peut donc pas être attribué à la transition ordre-désordre de la phase  $\alpha_2$ . Toutefois, si des petits domaines ordonnés se formaient à l'intérieur des grains désordonnés [SHIH 1988], ceux-ci seraient difficilement identifiables par diffraction des rayons X à cause de la diminution de l'intensité générale des pics (due à la diminution de la quantité de phase  $\alpha$ ) et de l'élargissement des pics de surstructure dû à la finesse de ces domaines. On peut d'ailleurs noter que les pics de la phase  $\alpha$  se sont légèrement élargis. Deux raisons peuvent expliquer cet élargissement, l'existence de domaines ordonnés de petite taille ou la présence de contraintes élastiques. Le contraste rétrodiffusé perturbé, présent à l'intérieur des dendrites  $\alpha$  sur la Figure III-12, peut indiquer qu'une réorganisation de la structure est en train de s'opérer. Mais ce contraste peut également être une conséquence du polissage, par la relaxation des contraintes élastiques internes de la poudre. Quoi qu'il en soit, la seule conclusion possible, est que ce qui se passe dans ces zones n'influence pas la structure observée par EBSD. Cela signifie à ce stade que la structure atomique à cœur de dendrite est toujours de type hexagonal (ordonnée ou non).

En ce qui concerne la phase  $\gamma$ , sa fraction volumique a augmenté, comme le confirme l'analyse par diffraction des rayons X (Figure III-10). Bien que la précision de la quantification de phase soit faible sur cet échantillon (pour rappel 5 à 10% près), cette technique d'analyse est statistiquement beaucoup plus fiable qu'une analyse en microscopie, et nous confirme l'augmentation de phase  $\gamma$ , ainsi qu'un léger élargissement de pics. Une recherche approfondie au sein des particules de poudre a montré que cette augmentation de phase était due à l'amorce de la transformation nanolamellaire dans les espaces interdendritiques. La finesse des lamelles formées conduit à l'élargissement des raies de diffraction. Il est tout à fait normal que les espaces interdendritiques soient propices à la germination de  $\gamma_{NL}$ , car ils possèdent la composition chimique la plus favorable pour la germination de la phase  $\gamma$ , comme c'est le cas pour le  $\gamma_M$ . C'est pourquoi la germination débute dans les espaces interdendritiques des plus grosses particules, car les ségrégations  $\gamma$  sont les plus fortes.

Après le pic de transformation de phase de retour à l'équilibre, la microstructure a radicalement changé. Bien que l'on soit presque monophasé  $\gamma$ , nous pouvons différencier deux structures :  $\gamma_M$  et  $\gamma_{NL}$ . Le  $\gamma_M$  est celui qui s'est formé lors de l'atomisation. Il est difficile de statuer sur l'évolution de sa taille et de sa proportion pendant le recuit, à cause de la disparité de répartition de celui-ci dans les poudres à l'état initial. Idéalement, il faudrait pouvoir observer le même grain de poudre au long du recuit. La compétition de deux mécanismes de transformation de phase  $\alpha \rightarrow \gamma$  (transformation nanolamellaire et grossissement  $\gamma_M$ ) nous paraît peu crédible, c'est pourquoi il sera supposé dans ce document que l'évolution de la fraction volumique du  $\gamma_M$  issue de la solidification est marginale.

La phase  $\alpha$  se transforme en une structure nanolamellaire très fine. La finesse de cette structure est d'ailleurs remarquable sur la diffraction des rayons X (Figure III-13). Entre la poudre recuite à 875°C et à 950°C, la proportion des phases est presque identique. Pourtant, la largeur des pics est beaucoup plus importante pour la poudre recuite à 875°C. Deux principales contributions peuvent expliquer cet élargissement : les contraintes élastiques et la taille des cristaux. La déconvolution de ces deux contributions est assez complexe, c'est pourquoi nous ne statuerons pas sur leurs rôles respectifs. Le pic majoritaire de la phase  $\alpha_2$  n'est pas visible car la taille des lamelles est de l'ordre du nanomètre, ce qui induit un très grand élargissement de pic.

Cette transformation nanolamellaire est très similaire à celle qui a été mise en évidence dans les travaux de Sun et coll. [SUN 1998; SUN 1999] avec un alliage légèrement moins riche en aluminium. Dans ces études, une microstructure métastable majoritairement  $\alpha$  avec une petite fraction de domaines ordonnés est retenue dans un matériau massif par une trempe à l'eau. Un traitement de vieillissement d'une heure est appliqué à plusieurs températures. Au bout d'une heure à 600°C, les grains  $\alpha$  ont complètement été transformés en domaines nanolamellaires. Notre transformation de phase démarre et se termine plus tard mais il faut noter que nous ne faisons pas de palier de température qui laisserait le temps à la poudre de se transformer. De plus, aucune précision n'est donnée par rapport aux vitesses de chauffe utilisées qui sont sans doute moins élevées que les nôtres. D'autres travaux [FISCHER 2010] situent le début de la formation de la structure nanolamellaire autour de 750°C pour des vitesses de chauffe de 20°C/min pour un alliage riche en niobium. Dans notre cas, nous avons clairement mis en évidence que les hétérogénéités chimiques présentes dans les particules à l'état initial provoquent des hétérogénéités de transformation de phase, la transformation commençant préférentiellement dans les espaces interdendritiques possédant une composition chimique locale plus favorable pour la phase  $\gamma$ . En dehors de cet aspect chimique, les joints de grains  $\alpha$  seront également des sites favorables à la germination de la structure nanolamellaire.

Les mécanismes proposés pour cette transformation de phase divergent. On comprend aisément que la force motrice pour cette transformation est la différence d'enthalpie libre entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$  prévue par la thermodynamique. Les séquences d'empilement atomique entre les phases  $\alpha$  (ABABAB) et  $\gamma$  (ABCABCABC) sont très similaires et demandent simplement le déplacement d'une rangée pour passer de la première structure à l'autre. Sun et coll. [SUN 1999] interprètent cette transformation comme étant induite par un cisaillement des plans (0001) de la phase  $\alpha/\alpha_2$  car ils observent un relief de surface. Mais la transformation ne peut se faire sans diffusion, comme une transformation martensitique, car la microstructure ne pourrait accommoder les différences de composition chimique entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . De plus, la transformation ne se faisant pas durant la trempe subie au refroidissement, les auteurs concluent que cette transformation est limitée par un facteur cinétique dépendant de la diffusion. Afin d'introduire cette diffusion, les auteurs proposent de découpler la transformation en deux stades. Une première réorganisation par diffusion à courte distance pour former une structure hexagonale ordonnée de composition chimique TiAl, puis un cisaillement de cette structure pour former des variants  $\gamma$ .

Fischer et coll. [FISCHER 2010] proposent une explication sensiblement différente. Pour eux, la phase hexagonale ordonnée est obtenue après la trempe. Celle-ci est tout d'abord cisailée par des dislocations partielles de Shockley pour passer d'un empilement hexagonal compact à un empilement cubique à faces centrées. La diffusion interviendrait dans un second temps afin de passer de la composition chimique  $Ti_3Al$  à  $TiAl$ . Ce mécanisme est identique au mécanisme de formation d'une structure lamellaire classique [DENQUIN 1996a].

Il faut noter que ces deux études travaillent à partir d'un alliage plus riche en titane que nos poudres, ce qui explique la nécessité d'une phase de diffusion pour accommoder la composition chimique de l'alliage vers la composition de la phase  $\gamma$ , plus riche en aluminium. Dans notre cas, au vu de la faible proportion initiale de phase  $\gamma$ , la phase  $\alpha$  possède une composition chimique très proche de  $TiAl$  ce qui réduit la force motrice de diffusion due à la sursaturation de la phase  $\gamma$ . Bien évidemment, la diffusion est tout de même nécessaire pour ordonner la phase  $\alpha_2$ .

En ce qui concerne nos poudres, il est difficile de trancher entre ces deux mécanismes. Toutefois, la présence de phase  $\alpha_2$  dans la structure nanolamellaire nous permet d'affirmer que de la diffusion prend place durant la transformation. En effet, le grain  $\alpha$  de départ possédant une composition chimique proche de  $TiAl$ , la diffusion est nécessaire pour former des lamelles de composition  $Ti_3Al$ . Cela permet d'assurer localement une composition chimique plus riche en titane pour satisfaire la stœchiométrie, bien que cela crée des interfaces supplémentaires et une discordance des réseaux cristallins. De plus, sur l'image en champs sombre de la Figure III-16, il semblerait que la phase  $\alpha_2$  ne se trouve pas sous forme de lamelles continues, mais plutôt sous forme de précipitation lenticulaire entre les lamelles. La caractérisation morphologique de la phase  $\alpha_2$  est très complexe pour plusieurs raisons. Premièrement, la finesse des lamelles nous oblige à travailler avec des tailles de sonde MET extrêmement fines. Deuxièmement, l'image en champ sombre est réalisée sur des taches de diffraction très faibles en intensité, à cause de la faible proportion de phase. Enfin, la qualité de préparation de la lame FIB est critique pour une bonne qualité d'imagerie. Si la forme lenticulaire plutôt que lamellaire de la phase  $\alpha_2$  est avérée, cela plaiderait pour une transformation nanolamellaire 100%  $\gamma$ , suivie d'une précipitation de la phase  $\alpha_2$ . Ce type de transformation de phase intégralement  $\gamma$  suivie d'une précipitation  $\alpha_2$  a déjà été remarqué dans les structures de Widmanstätten [DEY 2005b]. Le fait d'analyser la poudre après le pic de transformation ne nous permet pas de conclure sur la séquence d'activation des mécanismes, une observation au MET serait nécessaire à 775°C pour bien découpler le cisaillement de la diffusion. Une étude EELS par perte d'énergie permettrait également de vérifier le rôle de la diffusion.

#### **III-6.3 $\gamma_{NL} \rightarrow \gamma_R$**

Comme nous avons pu le voir, un traitement thermique adéquat depuis une microstructure fortement hors d'équilibre permet d'obtenir une microstructure nanolamellaire. Les propriétés mécaniques d'une telle microstructure sont dépendante de la finesse des lamelles ainsi que de la présence ou non de dislocations de « misfit » [CHA 2008; MARUYAMA 2010]. Cette microstructure n'est malheureusement pas stable. Le problème est d'autant plus important en fluage, où les fines lamelles sont favorables pour bloquer la montée des dislocations mais où la microstructure se déstabilise très rapidement [SCHILLINGER 2002; ZHU 2005, 2006]. C'est pourquoi peu d'études se sont intéressées à caractériser finement cette transformation.

La force motrice de la transformation  $\gamma_{NL} \rightarrow \gamma_R$  réside dans la réduction de l'énergie interne présente dans la structure nanolamellaire. Celle-ci peut être séparée en deux principales contributions : l'énergie due aux interfaces et l'énergie due aux contraintes élastiques.

### III-6.3.1 Energie due aux interfaces

C'est l'énergie liée au désordre cristallin associé aux interfaces présentes dans la microstructure. Cette énergie dépend de la nature des interfaces, car à chaque interface  $\gamma/\gamma$  ou  $\alpha_2/\gamma$  une discordance des réseaux est présente, à cause de la quadraticité de la phase  $\gamma$ , mais aussi de la finesse des lamelles. L'énergie interfaciale par unité de volume peut se calculer en utilisant un modèle multicouches de lamelles planes de taille moyenne  $\bar{\lambda}$  :

$$\omega_{int} = \frac{\Gamma_{L/L}}{\bar{\lambda}} \quad \text{avec } \Gamma_{L/L} \text{ l'énergie d'interface par unité de surface entre deux lamelles } \gamma.$$

Les valeurs de ces énergies d'interfaces ont été calculées par Fu et Yoo [FU 1997]. Elles valent 60mJ/m<sup>2</sup> pour l'interface de véritable macle, 270mJ/m<sup>2</sup> pour la pseudo-macle et 250mJ/m<sup>2</sup> pour l'interface de rotation de 120°. Si l'on néglige la proportion de phase  $\alpha_2$ , et l'on fait l'hypothèse que la répartition de chacun des 6 variants de la phase  $\gamma$  est équiprobable, alors les probabilités d'avoir une interface véritable macle, pseudo-macle et rotation de 120° sont respectivement de 1/5, 2/5 et 2/5. L'énergie moyenne d'interface entre deux lamelles  $\gamma$  est donc de :  $\Gamma_{L/L} = 220\text{mJ/m}^2$ . Avec une taille moyenne de lamelle de 5nm, l'énergie interfaciale est estimée à  $\omega_{int} = 4,4 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ .

### III-6.3.2 Energie due aux contraintes élastiques

Lors de la transformation de phase nanolamellaire  $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$  les variations volumiques des phases sont accommodées par des contraintes élastiques. En utilisant un modèle multicouches  $\gamma/\gamma/\alpha_2$  et en faisant l'hypothèse de propriétés élastiques isotropes, Hazzledine a calculé les tenseurs de contraintes et de déformations pour chaque phase et chaque variant tout en faisant varier les proportions de ceux-ci [HAZZLEDINE 1998]. Il a ainsi démontré qu'il existe une épaisseur critique de lamelle de 8nm en dessous de laquelle ces contraintes ne sont pas relaxées par des dislocations. Une étude expérimentale a estimée cette valeur à 50nm en étudiant de nombreuses structures lamellaires allant de 850 à 20nm de taille moyenne [MARUYAMA 2010]. L'absence de dislocations de misfit aux interfaces dans notre cas est en accord avec ces travaux, il n'y a donc pas de relaxation plastique de l'énergie due aux contraintes élastiques.

Dans le cas le plus simple d'un multicouche de lamelles  $\gamma$  avec répartition équiprobable des variants (et pas de lamelles  $\alpha_2$ ), Hazzledine prévoit que chaque lamelle  $\gamma$  se trouve dans un état de contrainte plan avec un tenseur de la forme :

$$\sigma = \frac{2\mu\varepsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{avec } \mu \text{ le module de cisaillement et } \varepsilon = (c/a - 1), a \text{ et } c \text{ étant les paramètres de maille du variant quadratique } \gamma \text{ considéré.}$$

Le tenseur de contrainte est de la même forme pour tout les variants, sauf que les axes de celui-ci sont tournés de 60° et 120°. La densité d'énergie élastique peut facilement être calculée en utilisant la formule :

$$\omega_{el} = \frac{I_1}{2E} - \frac{2I_2}{\mu} \quad \text{Avec } E \text{ le module d'Young de la phase } \gamma, I_1 \text{ et } I_2 \text{ les premier et second invariants du tenseur de contraintes, qui sont égaux respectivement à } (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \text{ et } (\sigma_{11} \cdot \sigma_{22}).$$

En utilisant  $\varepsilon=0.018$ ,  $\mu=70.4\text{GPa}$  et  $E=174\text{GPa}$  [HAZZLEDINE 1998], l'énergie due aux contraintes élastiques est égale à  $2 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ .

De plus, les grains  $\alpha$  parents, sur lesquels sont basées les lamelles, présentent en leur intérieur une assez forte désorientation, notamment à cause de leur grande taille ( $>50\mu\text{m}$ ), qui provient directement de la solidification des dendrites. Ainsi, il n'est pas rare d'observer un gradient de désorientation continu au long d'un grain  $\alpha$  qui peut aller jusqu'à une valeur de  $6^\circ$ . Ce gradient de désorientation va se transmettre à la structure nanolamellaire en courbant les lamelles et ajoutant ainsi une énergie élastique supplémentaire (bien que minoritaire) pour la force motrice de transformation.

Il y a peu de travaux qui ont tenté d'apporter une réponse aux mécanismes gouvernant le retour à l'équilibre de cette microstructure ultrafine (en l'absence de contrainte mécanique). Parmi eux, nous pouvons citer les travaux de Maziasz et de Wei [MAZIASZ 1996; WEI 2010] qui concluent que la structure se déstabilise en dissolvant les lamelles de phase  $\alpha_2$  au profit de la coalescence de lamelles  $\gamma$ . Cela va conduire à la réduction du nombre d'interfaces et stabiliser la structure. Cette coalescence peut également changer la forme de la lamelle et donner une forme plus sphérique à celle-ci ; c'est la sphéroïdisation. Une fois l'interface de la lamelle courbée, le déplacement de celle-ci sera facilité et le remplacement des autres variants du domaine également. Les travaux de Sharma et coll. [SHARMA 2000], bien que s'intéressant à une structure lamellaire « standard », présentent cinq mécanismes différents de déstabilisation de la structure lamellaire (Figure III-22). Il s'agit de la sphéroïdisation complète des lamelles ou simplement de leur bordure dans le cas de lamelles de grande longueur (Figure III-22 a) et b)). Les lamelles peuvent également se découper selon des sous grains préexistant à l'intérieur de celles-ci (Figure III-22 c)). De la croissance discontinue peut prendre place (Figure III-22 d)), qui est le résultat du déplacement d'une interface d'un domaine lamellaire au détriment un autre adjacent [DENQUIN 1996b]. Ce mécanisme laisse derrière lui une structure lamellaire plus grossière. Enfin, la migration des terminaisons peut s'opérer (Figure III-22 e)) ; cela va dissoudre la terminaison des lamelles et épaissir celle-ci. Les auteurs de cette étude précisent toutefois que les mécanismes les plus importants sont la sphéroïdisation et la migration des terminaisons.

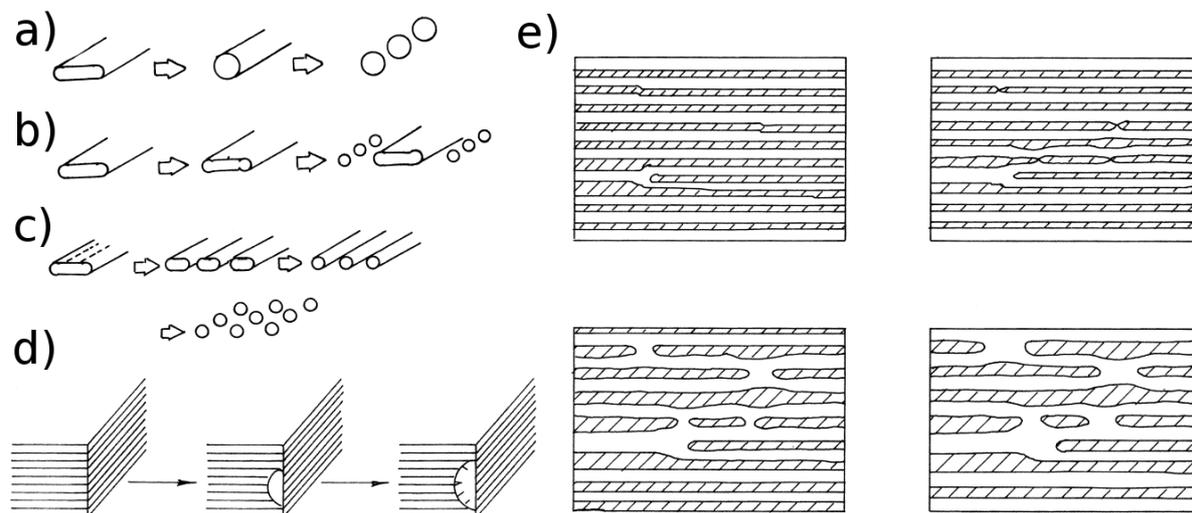


Figure III-22 : Mécanismes de déstabilisation de la structure lamellaire. a) Sphéroïdisation, b) Sphéroïdisation de bordure, c) Séparation le long des faibles joints de grain, d) Croissance discontinue et e) Migration des terminaisons. Schéma provenant de Sharma et coll. [SHARMA 2000].

Parmi tous les mécanismes proposés dans la littérature, aucun ne correspond à nos observations. En effet, à partir d'une lamelle initiale d'orientation G1, la sphéroïdisation ou la migration des terminaisons vont conduire à des grains possédant la même orientation G1. A l'état initial, l'intérieur d'un domaine  $\alpha$  assez large devient à 875°C un domaine lamellaire où deux variants cubiques ( $\gamma$  et  $\gamma_r$ ) alternent. On devrait donc retrouver à 950°C une zone de taille comparable à l'ex-grain  $\alpha$  avec une population de grains équiaxes oscillant entre l'orientation  $\gamma$  et  $\gamma_r$ . Ce n'est absolument pas le cas de notre microstructure à 950°C. La croissance discontinue est exclue pour deux raisons : d'une part, les grains observés à l'interface entre deux domaines nanolamellaires ne sont pas d'orientation strictement identiques aux parents mais légèrement désorientés ( $\sim 3^\circ$ ). D'autre part, la morphologie de ces grains ne ressemble pas à une structure lamellaire issue de croissance discontinue.

Nous proposons donc un mécanisme original pour expliquer cette transformation  $\gamma_{NL} \rightarrow \gamma_R$ . Nous avons fait le choix d'appeler cette transformation : recristallisation. La recristallisation au sens où on l'entend conventionnellement [DOHERTY 1997], s'applique à une matrice remplie de défauts cristallins. Généralement, suite à une forte déformation plastique, la matrice sera remplie de dislocations. Des zones très fines, appelées germes, auront une structure non déformée et désorientée par rapport à la matrice dont ils sont issus. Ces germes vont grandir pour former des grains non déformés dans la matrice jusqu'à la remplacer complètement. A la suite de cette étape de recristallisation, une phase de croissance s'opérera afin de réduire les surfaces d'interfaces. Bien évidemment, en pratique les deux mécanismes se déroulent de manière simultanée à différents endroits de la microstructure.

Dans notre cas, la matrice (les domaines nanolamellaires) est remplie de très nombreux défauts : les interfaces. On peut facilement faire le parallèle entre l'énergie élastique stockée via les dislocations lors de fortes déformations plastiques et l'énergie stockée via les très nombreuses interfaces de la structure nanolamellaire. La somme des énergies précédemment calculées ( $6.4 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ ) est du même ordre de grandeur que l'énergie de déformation habituellement reconnue comme nécessaire pour activer la recristallisation classique ( $1.4 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ ) [GOTTSTEIN 2004]. Au contraire de la recristallisation classique, l'identification des zones de germination de recristallisation est plus complexe. Dans nos observations, deux zones ont été mises en évidence.

#### III-6.3.3 Germination hétérogène

Comme nous pouvons le voir sur les Figures III-17 et III-18, les interfaces entre les domaines nanolamellaires présentent des petits grains  $\gamma_R$ , appelées par la suite germes. L'orientation des différents germes a été mesurée en microscopie électronique à transmission (Tableau III-6). Les clichés de diffraction obtenus sur ces grains permettent d'identifier beaucoup plus clairement les bandes de diffraction. Lorsque les lignes de Kikuchi sont diffuses sur un cliché, c'est un indicateur des gradients de contraintes présentes dans la structure. C'est ainsi que l'on remarque que les clichés des domaines nanolamellaires L1 et L2 sont beaucoup plus diffus que ceux des germes recristallisés qui sont, pour la plupart, très nets. Il n'est pas surprenant que les domaines nanolamellaires soient le siège de contraintes élastiques, mais cela nous permet de confirmer que les germes G1 à G7 sont des grains possédant des structures avec très peu de défauts. Les images de la Figure III-19 confirment d'ailleurs ce raisonnement puisque très peu de dislocations sont identifiables à l'intérieur de ces germes.

Lorsque l'on s'intéresse aux désorientations de ces grains par rapport aux colonies nanolamellaires, on remarque que le germe est souvent très faiblement désorienté par rapport à sa colonie nanolamellaire parente ou le variant  $\gamma_T$  (G1, G2, G5 à G7), entre 2 et 4°. Le mécanisme de formation de ce germe légèrement désorienté est proposé sur la Figure III-23 a) et b). Lors de la formation des nanolamelles, celles-ci croissent très rapidement selon leur longueur par un processus de cisaillement. Cela induit de fortes concentrations de contraintes aux bordures entre domaines nanolamellaires. Ces contraintes peuvent être partiellement relaxées en générant des dislocations, ce qui n'est pas possible à l'intérieur des colonies (Figure III-23 a)). Par la suite, une restauration permet la réorganisation de ces dislocations, et la naissance d'un germe légèrement désorienté par rapport au variant  $\gamma$  parent duquel il est issu (Figure III-23 b)). Le germe étant fortement désorienté avec la colonie adjacente, il croît dans celle-ci par la migration d'un joint de grain courbé fortement désorienté. Il laisse derrière lui une région où l'énergie interne est réduite avec très peu de dislocations (Figure III-23 c)). Cela correspond au mécanisme SIGBM (Strain Induced Grain Boundary Migration) initialement proposé par Beck et coll. [BECK 1950]. Les grains recristallisés possèdent une morphologie qui correspond tout à fait à ce comportement. L'interface avec leur parent est rectiligne tandis que l'interface avec le domaine dans lequel ils se développent est courbée. Ceci est un cas de figure classique de la recristallisation [HUMPHREYS 2004].

La morphologie des grains G3 et G4 indique que la colonie parente est L1. Le calcul de désorientation avec celle-ci montre une désorientation d'une dizaine de degrés avec le variant  $\gamma_T$ . Nous ne savons pas expliquer la raison pour laquelle ces grains sont plus fortement désorientés par rapport à leur parent que les autres. Il est possible que ces germes ne proviennent pas de ces deux colonies mais d'une troisième. Il est également possible que ces grains soient issues d'autres germes par maillage successifs (Figure III-23 d)) et que leur orientation initiale ait été perdue.

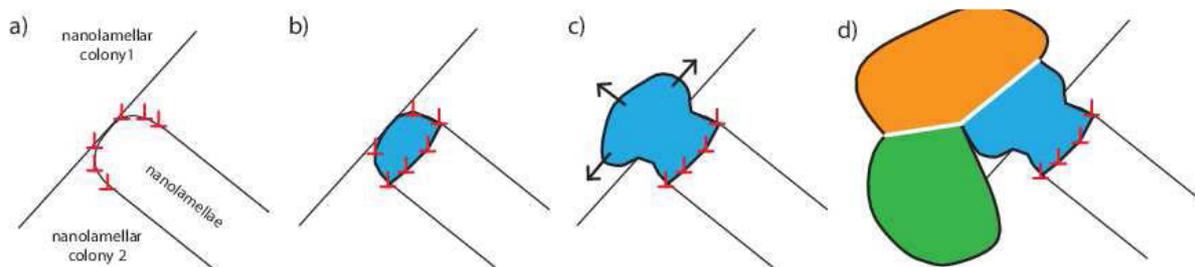


Figure III-23 : Schéma de germination et croissance des grains  $\gamma_R$  aux frontières des domaines  $\gamma_{NL}$  a) dislocations initiales à la pointe d'une lamelle ; b) réorganisation des dislocations et création d'un germe légèrement désorienté ; c) croissance du germe dans le domaine  $\gamma_{NL}$  adjacent ; d) croissance par maillage.

#### III-6.3.4 Germination homogène dans les domaines nanolamellaires

Un autre type de germination est mis en évidence à l'intérieur des domaines nanolamellaires. On peut voir des grains recristallisés et leur expansion sur la Figure III-20. Les interfaces satisfaisant la relation d'orientation suivante ont été surlignées en bleu :

$$(111)_{NL} // (001)_R \text{ et } \bar{1}10_{NL} // \bar{1}10_R$$

Cet assemblage n'est pas aussi intéressant énergétiquement que la relation de macle, mais il a été montré [APPEL 2012] que c'est une configuration tout à fait possible pour la phase  $\gamma$  du TiAl. Grâce à des images MET haute résolution, les chercheurs mettent en évidence l'alignement des plans (111) de la lamelle parente avec le plan (001) du grain recristallisé. La direction  $\bar{1}10$  étant commune à ces deux plans, il est évident qu'il n'y aura pas de modification de celle-ci. Dans notre cas, c'est d'autant plus intéressant, puisque cela permet de générer un grain désorienté de  $55^\circ$  autour de l'axe  $\langle 110 \rangle$  par rapport à sa matrice, ce qui permet d'assurer le développement de ce grain recristallisé à l'intérieur du domaine nanolamellaire. En théorie, tout les plans (111) peuvent servir de plans d'habitat à cette germination, mais il sera plus aisé de germer sur un des plans (111) ne formant pas l'interface des lamelles. Afin de nous assurer que les désorientations observées ne sont pas une coïncidence, nous avons vérifié l'histogramme des désorientations de la carte EBSD. Il apparaît que cette désorientation est la troisième plus fréquente après l'écrasant pic  $\langle 111 \rangle 60^\circ$  et la "double macle"  $\langle 110 \rangle 39^\circ$ .

#### III-6.3.5 Croissance

Lorsque les germes de recristallisation sont créés et que les premiers grains  $\gamma_R$  apparaissent, la croissance de ceux-ci s'opère par maclages successifs à la manière de  $\gamma_M$ . Ces maclages permettent la création de joints cohérents de très faible énergie. La preuve la plus évidente est présentée en Figure III-21. On peut y voir un grain  $\gamma_R$  (en brun) pénétrant dans le domaine nanolamellaire de gauche. Ce grain est désorienté d'environ  $5^\circ$  par rapport à son parent et possède un diagramme de Kikuchi aux contours de bandes très nets par rapport aux domaines nanolamellaires. Sa forme courbée vers le domaine dans lequel il pénètre est conforme à nos observations et correspond tout à fait à la description que nous avons faite des grains recristallisés. On trouve, attaché à ce grain, une dizaine de petits grains  $\gamma_R$  qui sont reliés par un nombre important de joints de macles. Au vu de la morphologie de ce chapelet de grains, nous avons toutes les raisons de penser que ces petits grains sont issus du premier gros germe recristallisé par des macles successives. Malheureusement, la connexion entre le grain recristallisé et le premier grain  $\gamma_R$  ne se fait pas autour d'une désorientation remarquable (macle ou double macle). Il faut néanmoins garder à l'esprit que cette structure se développe en trois dimensions et qu'il est tout à fait possible que plus de deux rotations de cristal séparent ces deux grains. Bien que les germes se développent dans une colonie nanolamellaire adjacente à leur colonie parente, la croissance de ceux-ci peut tout à fait s'effectuer dans leur colonie parente à la suite d'un ou plusieurs maclages (Figure III-23 d)). Le germe bleu est faiblement désorienté par rapport à sa colonie parente (droite). Il donne naissance à un nouveau grain (orange) par maclage selon un autre plan (111). Ce grain macle à son tour selon un autre plan (111) pour donner le grain vert. L'orientation de ce grain permet une croissance dans n'importe lequel des domaines lamellaires. Ce comportement de croissance dans le parent est semblable à celui proposé pour la croissance du  $\gamma_M$  [DEY 2005a].

La croissance de grains  $\gamma_R$  étant identique à la croissance des grains  $\gamma_M$ , ceci induit deux conséquences. A la fin de la recristallisation, il est pratiquement impossible de distinguer les grains de phase  $\gamma$  qui proviennent des structures massives de solidification de ceux générés lors de la recristallisation. La seule option disponible reste de chercher des défauts (fautes d'empilements) dans les grains  $\gamma$  qui sont des vestiges des défauts présents lors de l'atomisation. Malheureusement, ces défauts n'étant pas identifiables par EBSD, cela nécessite une indexation manuelle de ces grains à partir des informations d'imagerie BSE. La taille des grains n'est pas un facteur suffisant car certains des plus gros grains de la structure finale ne présentent pas de défauts. La deuxième conséquence est le très grand nombre de joints de macles présent dans la particule après transformation. Certains domaines  $\gamma_R$  connectés par des macles peuvent atteindre jusqu'à 1/3 de la surface d'analyse de la particule.

Pour finir sur le volet de la recristallisation, précisons que l'énergie élastique stockée dans la particule à 875°C paraît suffisamment importante pour permettre de réaliser la recristallisation à température ambiante. En effet, l'échantillon poli sur lequel ont été réalisées les mesures EBSD des Figure III-20 et Figure III-21 est resté stocké à température ambiante pendant une dizaine de mois. Lorsqu'il a de nouveau été observé, la structure nanolamellaire avait complètement disparue. A ce jour des essais de suivi de cette transformation à température ambiante sont en cours pour suivre la recristallisation et l'évolution de la fraction surfacique de  $\gamma_R$ . Il n'est pas impossible que la surface polie de l'échantillon soit un catalyseur de cette recristallisation, puisque les surfaces libres sont des zones où les transformations de phase s'opèrent plus facilement.

#### **III-6.4 Précipitation de $\alpha_2$**

La précipitation de la phase  $\alpha_2$  s'opère de manière hétérogène, préférentiellement dans les zones dendritiques de la structure de solidification, toujours pour des raisons de chimie locale. La fraction de phase  $\alpha_2$  est de 4%, ce qui est proche de la fraction d'équilibre. Mais l'on dénote deux populations, des précipités intergranulaires et intragranulaires.

En ce qui concerne les précipités intergranulaires, leur forme est globulaire. On remarque que leur précipitation ne se situe pas selon les joints de macles, mais plutôt sur des joints de forte énergie ou des points triples. Les précipités intragranulaires sont présents sous forme d'aiguilles à l'intérieur des grains  $\gamma$ . Il sont en relation de Blackburn selon l'un des 4 plans (111). Comme le prouve la Figure III-9 b), les 4 orientations de précipité  $\alpha_2$  peuvent germer au sein d'un même grain. Il semblerait donc que des défauts (fautes d'empilement, dislocations) permettent la germination intragranulaire de  $\alpha_2$  dans les grains  $\gamma$  [ZHANG 1999] qui siègent dans les dendrites. Comme ces grains  $\gamma$  sont situés majoritairement à l'intérieur des dendrites, ils proviennent donc de la recristallisation. Cela signifie que les grains  $\gamma_R$  ne sont pas exempts de défauts cristallins. L'hétérogénéité de la précipitation de la phase  $\alpha_2$  est donc due à deux facteurs : la présence ou non de défauts cristallins à l'intérieur des grains  $\gamma_R$  ou  $\gamma_M$  qui influera sur la proportion de précipités intragranulaires. L'hétérogénéité chimique initiale de la poudre influera sur la répartition spatiale des 2 types de précipités.

Il faut noter que les observations faites à plus haute température, mais en dessous du transus  $\alpha$ , auraient tendance à montrer qu'une partie de ces précipités intragranulaires disparaissent au profit des précipités intergranulaires qui grossissent. Cette évidence est consistante avec d'autres études démontrant la coalescence des précipités  $\alpha_2$  [SANKARAN 2009]. La microstructure ainsi obtenue n'est pas sans rappeler celle obtenue pour un chauffage à 1125°C suivi d'un maintien et d'un refroidissement lent (presque gamma voir Chapitre I-2.4). Les précipités  $\alpha_2$  intergranulaires sont, quant à eux, de taille et de répartition conforme à ce que l'on peut s'attendre pour des alliages à l'équilibre.

### III-7 Résumé

Grâce à une utilisation combinée de la microscopie électronique à balayage et en transmission et de différentes techniques d'analyse, nous avons pu réaliser une étude détaillée des transformations structurales de la poudre atomisée, de l'échelle mésoscopique à l'échelle microscopique. Les principaux résultats de ce chapitre sont les suivants :

- La poudre atomisée de départ est hautement métastable. Elle est constituée majoritairement de phase hexagonale désordonnée  $\alpha$  avec un peu de  $\gamma_M$  dans les espaces interdendritiques.
- Durant le chauffage jusqu'à 875°C, les grains  $\alpha$  vont se transformer en domaines nanolamellaires composés d'un mélange des 6 variants  $\gamma$  et de la phase  $\alpha_2$ . Cette transformation s'amorce dans les espaces interdendritiques.
- Après le pic de transformation de phase, à 875°C, des germes de recristallisation apparaissent :
  - soit de façon hétérogène sur les frontières entre colonies nanolamellaires. Ils présentent alors une faible désorientation par rapport au grain dont ils sont issus.
  - soit de façon homogène sur les plans (111) des colonies lamellaires, ils présentent alors une forte désorientation par rapport au grain dont ils sont issus, qui correspond à une relation d'épitaxie particulière (111) // (100).
- La force motrice de la recristallisation est uniquement due à l'énergie interne stockée dans la structure nanolamellaire. Deux énergies sont à distinguer, l'énergie due aux contraintes élastiques et l'énergie due aux interfaces.
- Les grains de recristallisation vont ensuite s'étendre par le même mécanisme de croissance que celui mis en jeu dans la transformation massive, c'est à dire par maclages successifs. A 950°C, la recristallisation est complètement terminée et il ne reste plus de domaines nanolamellaires.
- Dans le même temps, des précipités de  $\alpha_2$  germent aux points triples entre les grains  $\gamma$  ainsi que sur les défauts présents dans les grains  $\gamma_R$ .

## III-8 Références bibliographiques

- [APPEL 2012] **F. Appel** (2012). Phase Transformations and Recrystallization Processes During Synthesis, Processing and Service of TiAl Alloys. Recrystallization. K. Sztwiertnia.
- [BECK 1950] **P. A. Beck and P. R. Sperry** (1950). Strain Induced Grain Boundary Migration in High Purity Aluminum, Journal of Applied Physics **21**(2): 150-152.
- [BLACKBURN 1970] **Blackburn** (1970). The science technology and application of titanium P. Press
- [BLACKBURN 1984] **M. Blackburn and M. Smith** (1984). Titanium Alloys of the Ti<sub>3</sub>Al Type, Brevet
- [CAI 1995] **X. Z. Cai and D. Eylon** (1995). Features of the solidified Microstructure of PREP TiAl base alloy powder. Titanium'95 : Science and Technology P. A. Blenkinsop et al
- [CHA 2008] **L. Cha, C. Scheu, H. Clemens, H. F. Chladil, G. Dehm, R. Gerling and A. Bartels** (2008). Nanometer-scaled lamellar microstructures in Ti-45Al-7.5Nb-(0; 0.5)C alloys and their influence on hardness, Intermetallics **16**(7): 868-875.
- [CHARPENTIER 2003] **M. Charpentier** (2003). Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb Contribution au développement des alliages intermétalliques de base  $\gamma$ -TiAl, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.
- [CHARPENTIER 2012] **M. Charpentier, D. Daloz and A. Hazotte** (2012). Interaction between phase transformation and compression sintering in a TiAl-based intermetallic alloy, Kovove Materialy **50**(5): 301-307.
- [CHOI 1990a] **B. W. Choi, Y. G. Deng, C. McCullough, B. Paden and R. Mehrabian** (1990a). Densification of rapidly solidified titanium aluminide powders—I. Comparison of experiments to HIPing models, Acta Metallurgica et Materialia **38**(11): 2225-2243.
- [CHOI 1990b] **B. W. Choi, J. Marschall, Y. G. Deng, C. McCullough, B. Paden and R. Mehrabian** (1990b). Densification of rapidly solidified titanium aluminide powders—II. The use of a sensor to verify HIPing models, Acta Metallurgica et Materialia **38**(11): 2245-2252.
- [DENQUIN 1996a] **A. Denquin and S. Naka** (1996a). Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys—I. Lamellar structure formation, Acta Materialia **44**(1): 343-352.
- [DENQUIN 1996b] **A. Denquin and S. Naka** (1996b). Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys—II. Discontinuous coarsening and massive-type transformation, Acta Materialia **44**(1): 353-365.
- [DEY 2005a] **S. R. Dey, E. Bouzy and A. Hazotte** (2005a). EBSD characterisation of massive  $\gamma$  nucleation and growth in a TiAl-based alloy, Intermetallics **14**: 444-449.
- [DEY 2007] **S. R. Dey, E. Bouzy and A. Hazotte** (2007). Intragranular nucleation sites of massive  $\gamma$  grains in a TiAl-based alloy, Scripta Materialia **57**: 365-368.
- [DEY 2006] **S. R. Dey, A. Hazotte and E. Bouzy** (2006). Multiscale  $\gamma$  variant selection in a quaternary near- $\gamma$  Ti-Al alloy, Philosophical Magazine A **86**(20): 3089-3112.
- [DEY 2009] **S. R. Dey, A. Hazotte and E. Bouzy** (2009). Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based alloys\_A synthesis, Intermetallics **17**: 1052-1064.
- [DEY 2005b] **S. R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy and S. Naka** (2005b). Development of Widmanstätten laths in a near- $\gamma$  TiAl alloy, Acta Materialia **53**: 3783-3794.

- [DOHERTY 1997] **R. D. Doherty, D. A. Hughes, F. J. Humphreys, J. J. Jonas, D. J. Jensen, M. E. Kassner, W. E. King, T. R. McNelley, H. J. McQueen and A. D. Rollett** (1997). Current issues in recrystallization: a review, Materials Science and Engineering: A **238**(2): 219-274.
- [FISCHER 2010] **F. D. Fischer, T. Waitz, C. Scheu, L. Cha, G. Dehm, T. Antretter and H. Clemens** (2010). Study of nanometer-scaled lamellar microstructure in a Ti-45Al-7.5Nb alloy – Experiments and modeling, Intermetallics **18**(4): 509-517.
- [FU 1997] **C. L. Fu and M. H. Yoo** (1997). Interfacial energies in two-phase TiAl-Ti<sub>3</sub>Al alloy, Scripta Materialia **37**(10): 1453-1459.
- [FUCHS 1992] **G. E. Fuchs and S. Z. Hayden** (1992). Microstructural evaluation of as-solidified and heat-treated  $\gamma$ -TiAl based powders, Materials Science and Engineering: A **152**(1-2): 277-282.
- [GOTTSTEIN 2004] **G. Gottstein** (2004). Physical Foundations of Materials Science,
- [GOUMA 1996] **P. I. Gouma, N. Saunders and M. H. Loretto** (1996). Microstructural evolution and microsegregation of gas atomised powders of a TiAl based alloy, Materials Science and Technology **12**(10): 823-830.
- [HABEL 1999] **U. Habel, C. F. Yolton and J. H. Moll** (1999). Gas Atomized Gamma-Titanium Aluminide Based Alloys - Processing, Microstructure and Mechanical Properties. Gamma Titanium Aluminides Y.-W. Kim et al
- [HAZZLEDINE 1998] **P. M. Hazzledine** (1998). Coherency and loss of coherency in lamellar Ti-Al, Intermetallics **6**(7-8): 673-677.
- [HUMPHREYS 2004] **F. J. Humphreys and M. Hatherly** (2004). Chapter 5 - The Mobility and Migration of Boundaries. Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition). F. J. Humphreys et al: 121-167.
- [JABBAR 2010] **H. Jabbar** (2010). Développement d'alliages TiAl pour l'aéronautique par Spark Plasma Sintering, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [KERRY 1995] **S. Kerry and M. R. Winstone** (1995). Creep behaviour of Ti<sub>3</sub>Al-based titanium aluminide alloys containing molybdenum, Materials Science and Engineering: A **192-193, Part 2**(0): 856-861.
- [MARUYAMA 2010] **K. Maruyama, A. Tabata, Y. Toriyama, M. Suzuki and K. Yoshimi** (2010). Effects of lamellar thickness on misfit dislocation introduction and mechanical properties of  $\gamma/\alpha$  2 nano-lamellar TiAl alloys, Journal of Physics: Conference Series **240**(1): 012101.
- [MAZIASZ 1996] **P. J. Maziasz, C. T. Liu and J. L. Wright** (1996). Stability of ultrafine lamellar structures during aging in two-phase gamma-TiAl alloys,
- [MCCULLOUGH 1990] **C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian** (1990). Microstructural analysis of rapidly solidified Ti-Al-X powders, Materials Science and Engineering: A **124**(1): 83-101.
- [SANKARAN 2009] **A. Sankaran, E. Bouzy, J. J. Fundenberger and A. Hazotte** (2009). Texture and microstructure evolution during tempering of  $\gamma$ -massive phase in a TiAl-based alloy, Intermetallics **17**: 1007-1016.
- [SCHAEFFER 1992] **R. J. Schaeffer and G. M. Janowski** (1992). Phase transformation effects during hip of TiAl, Acta Metallurgica et Materialia **40**(7): 1645-1651.
- [SCHILLINGER 2002] **W. Schillinger, H. Clemens, G. Dehm and A. Bartels** (2002). Microstructural stability and creep behavior of a lamellar  $\gamma$ -TiAl based alloy with extremely fine lamellar spacing, Intermetallics **10**(5): 459-466.
- [SCHUSTER 2006] **J. Schuster and M. Palm** (2006). Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **27**(3): 255-277.
- [SHARMA 2000] **G. Sharma, R. V. Ramanujan and G. P. Tiwari** (2000). Instability mechanisms in lamellar microstructures, Acta Materialia **48**(4): 875-889.

- [SHIH 1988] **D. S. Shih, G. K. Scarr and J. C. Chesnutt** (1988). On Microstructural Evolution in Gas Atomized Ti-50 at.% Al-2 at.% Nb Powder. MRS Symposium C. C. Koch et al
- [SUN 1998] **Y. Sun** (1998). Nanometer-scale, fully lamellar microstructure in an aged TiAl-based alloy, Metallurgical and Materials Transactions A **29**: 2679-2685.
- [SUN 1999] **Y. Q. Sun** (1999). Nanometer lamellar microstructure and transformation mechanism in a TiAl alloy. Gamma Titanium Aluminides Y.-W. Kim et al
- [WEI 2010] **Z. Wei, M. Yue and G. Shengkai** (2010). The Investigation on Lamellar Microstructure Transformation and Stability In TiAl based Intermetallics, International Journal of Modern Physics B **24**(15-16, SI): 2279-2284.
- [YANG 2010] **X. Yang, Z. P. Xi, Y. Liu, H. P. Tang, W. W. He and W. P. Jia** (2010). Characterization of TiAl Powders Prepared by Plasma Rotating Electrode Processing, Rare Metal Materials and Engineering **39**(12): 2251-2254.
- [ZHANG 1999] **W. J. Zhang, G. L. Chen and E. Evangelista** (1999). Formation of  $\alpha$  phase in the massive and feathery  $\gamma$ -TiAl alloys during aging in the single  $\alpha$  field, Metallurgical and Materials Transactions A **30**(10): 2591-2598.
- [ZHANG 1996] **X. D. Zhang, S. Godfrey, M. Weaver, M. Strangwood, P. Threadgill, M. J. Kaufman and M. H. Loretto** (1996). The massive transformation in TiAl alloys: Mechanistic observations, Acta Materialia **44**(9): 3723-3734.
- [ZHAO 1992] **L. Zhao, J. Beddoes and W. Wallace** (1992). The Deformation and Dynamic Recrystallization in a Hot Isostatically Pressed Ti-48Al-2W Powder Alloy. High-temperature ordered intermetallic alloys V I. Baker et al
- [ZHU 2005] **H. L. Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama and P. Au** (2005). Effect of microstructural stability on creep behavior of 47XD TiAl alloys with fine-grained fully lamellar structure, Scripta Materialia **52**(1): 45-50.
- [ZHU 2006] **H. L. Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama and P. Au** (2006). Effect of lamellar spacing on microstructural instability and creep behavior of a lamellar TiAl alloy, Scripta Materialia **54**(12): 1979-1984.



---

# Chapitre IV : Evolution microstructurale et mécanismes de formation des cous au cours du frittage par SPS

---

## IV-1 Objectifs

Ce chapitre présentera l'évolution microstructurale de la poudre AP pendant un cycle de frittage par SPS. Pour ce faire, un comparatif de différents échantillons subissant le même cycle SPS interrompu à différentes températures, sera étudié par microscopie électronique. La formation des cous entre les particules sera tout particulièrement analysée. Les transformations de phases présentées dans le chapitre III serviront de thermomètre interne pour estimer les températures locales tout au long du processus de densification. Ces différents résultats seront ensuite discutés autour de trois grands axes : l'hétérogénéité de déformation, l'hétérogénéité de température au cours de la densification et l'hétérogénéité qui en résulte au niveau des microstructures finales après densification.

## IV-2 Evolution globale au cours du frittage

### IV-2.1 Courbes de densification et choix des échantillons

Le cycle de frittage SPS standard utilisé pour tous les essais est présenté sur la Figure IV-1. Ce cycle correspond à la densification de poudre AP dans une matrice de 8mm de diamètre. Les paramètres machines utilisés lors de la compaction ont été optimisés par H. Jabbar lors de sa thèse [JABBAR 2010]. La température maximale de frittage retenue a été de 1150°C. Cette température a été choisie afin d'obtenir une microstructure finale dite "presque-gamma", qui consiste en des grains  $\gamma$  équiaxe et des précipités intergranulaires  $\alpha_2$ . Bien que la température finale se situe au dessus du transus  $\alpha/\alpha_2$  (pour rappel eutectoïde situé entre 1100 et 1125°C), il a été montré par Berteaux et coll. [BERTEAUX 2008] que des microstructures lamellaires n'apparaissent que pour des traitement thermiques supérieurs à 1260°C avec un refroidissement rapide. L'avantage de retenir une microstructure presque-gamma est d'éviter toute transformation de phase ultérieure qui gommerait la microstructure générée par le procédé de frittage SPS.

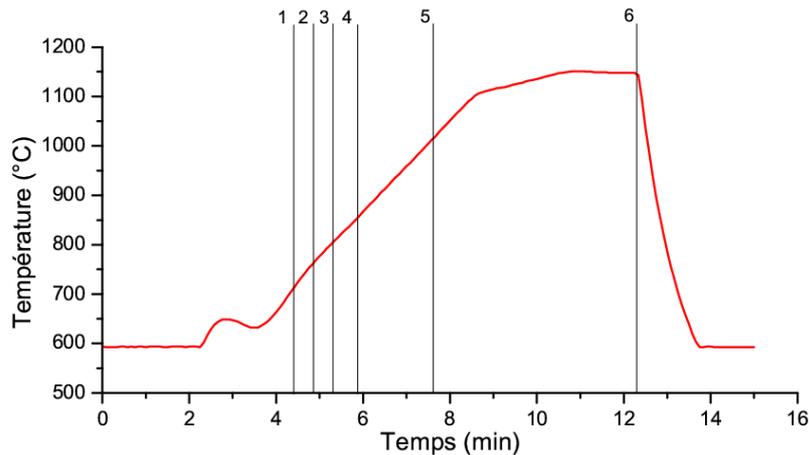


Figure IV-1 : Cycle standard de densification jusqu'à 1150°C. Températures depuis lesquelles certains cycles ont été interrompus.

Les barres verticales numérotées de 1 à 5 sur la Figure IV-1 représentent des températures à partir desquelles des échantillons ont été obtenus par des cycles interrompus (675°C, 725°C, 775°C, 825°C, 1025°C, il s'agit ici de températures corrigées, donc à cœur d'échantillon)<sup>1,2</sup>. A ces températures, le chauffage et la pression ont été simultanément interrompus. Aucune contrainte de refroidissement n'est appliquée; l'échantillon est sorti de la machine après quelques minutes et retrouve la température ambiante au bout d'une dizaine de minutes. La vitesse de refroidissement est estimée à environ 400°C/min. Le prélèvement des échantillons avant la fin de la densification permet d'obtenir des informations sur l'évolution de la microstructure pendant le frittage. Le premier prélèvement est réalisé à 675°C, car c'est le seuil minimal de température où un cou est observable. Trois autres prélèvements à 50°C d'intervalle sont réalisés car ils correspondent aux températures pour lesquelles la transformation de phase et la densification démarrent. En effet, il a été montré dans le chapitre précédent que la transformation de phase démarrait aux alentours de 675°C et qu'elle se terminait (pour la transformation nanolamellaire) vers 875°C. Ces températures correspondent à un chauffage conventionnel à 50°C/min, mais dans le dispositif SPS, la chauffe est pilotée à 100°C/min et est assurée par un courant électrique qui passe directement dans l'échantillon.

A partir des données DSC obtenues à plusieurs vitesses de chauffe, il est possible d'obtenir une estimation des températures de début et fin de transformation de phase à 100°C/min. Le résultat (Figure IV-2) estime ces températures (sur la base d'une interpolation linéaire) à 771°C et 1039°C respectivement. Il y a de très nombreux travaux (par ex: [ANSELMINI-TAMBURINI 2005]) qui suggèrent la présence d'un gradient thermique entre le cœur et le cou des particules lors de la densification par SPS, mais, il n'y a, à notre connaissance, que peu de données expérimentales permettant d'estimer cette surchauffe. C'est pourquoi il a été décidé de réaliser des prélèvements à des températures plus basses que celle de la transformation de phase afin d'estimer les amplitudes des gradients thermiques entre cou et cœur de particules.

L'échantillon n°6 correspond à un cycle complet de frittage (jusqu'à 1150°C). De la même manière, lorsque le cycle est terminé, le chauffage et la pression sont coupés. Le refroidissement s'opère exactement de la même façon que pour les échantillons interrompus.

<sup>1</sup> Dans la suite de ce chapitre, le terme «interrompu à 675°C» désignera en raccourci un échantillon dont le cycle de densification a été interrompu à 675°C.

<sup>2</sup> De la même manière, le terme «cou interrompu à 675°C» désignera un cou entre particules de poudre observé sur un échantillon dont le cycle de densification a été interrompu à 675°C.

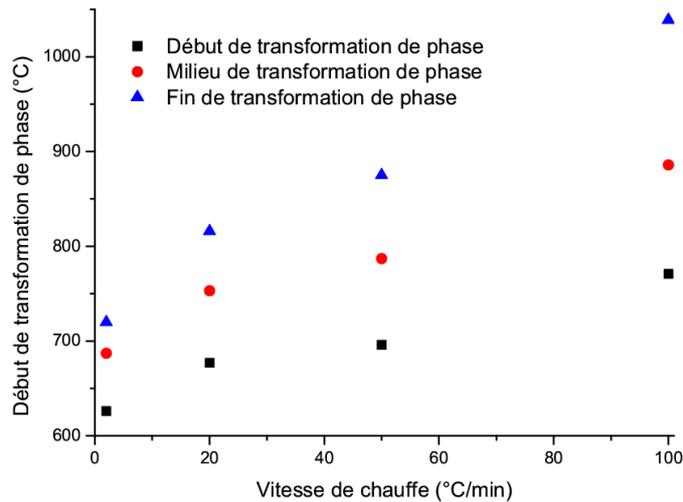


Figure IV-2 : Interpolation linéaire des températures de début, milieu et fin de transformation de phases nanolamellaire à 100°C/min de la poudre IRIS à partir des essais DSC réalisés à 2, 20 et 50°C/min.

La Figure IV-3 regroupe les courbes de densification de tous les échantillons de la poudre AP ainsi que les emplacements des échantillons interrompus prélevés. Bien évidemment, les matrices remplies de poudre n'étant pas contraintes avant la mise en place dans la machine, il existe une disparité de zéro entre les courbes de densification. C'est pourquoi, il est obligatoire de recalcr les courbes au même niveau pour pouvoir les comparer. La valeur choisie est le palier de densification se situant entre 650°C et 750°C, qui correspond à la fin de la mise en charge du SPS (2,5kN). La première chose remarquable est la très bonne reproductibilité des courbes de densification, malgré un décalage pendant la phase 2 pour deux séries de courbes. Toutes les courbes subissent des inflexions aux mêmes températures, ce qui permet de découper clairement le cycle en quatre phases selon la cinétique de densification :

- La phase initiale qui concerne la mise en charge et la montée en température jusqu'à 650°C qui correspond à la limite de détection du pyromètre (pas de valeur de température en dessous).
- La phase 1 qui est un palier de densification qui s'étend de 650°C à 750°C. Deux échantillons ont été prélevés durant cette phase.
- La phase 2 qui correspond à une vitesse de densification qui augmente progressivement. C'est pendant cette phase qu'il existe le plus de disparités entre les courbes de densification. Deux échantillons ont également été prélevés au début de cette phase.
- La phase 3 représente une densification intense où la vitesse de densification est la plus élevée et constante. Un seul échantillon a été prélevé au milieu de cette phase.
- La phase 4 qui correspond à une décroissance de la vitesse de densification jusqu'à la densification totale.

Ces quatre phases correspondent tout à fait à ce qui a été présenté dans le chapitre bibliographique concernant les étapes du frittage à chaud [GERMAN 1996].

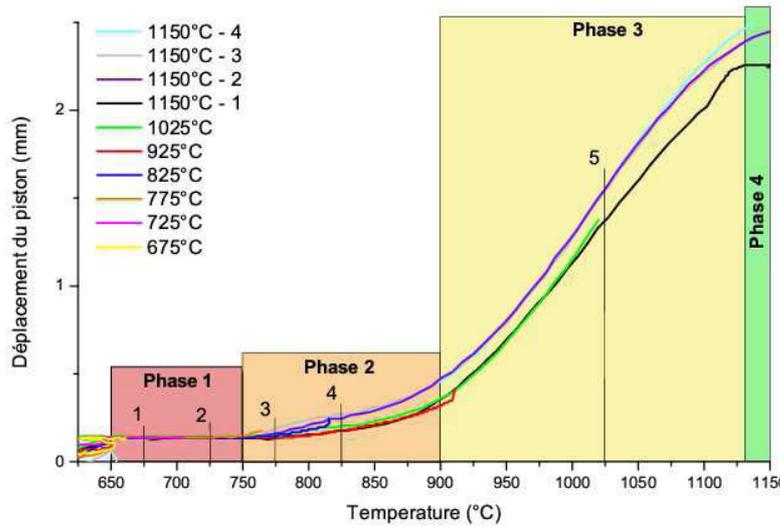


Figure IV-3 : Reproductibilité des courbes de frittage subissant le même cycle de compaction. Identification des 4 phases du cycle de frittage et des 5 échantillons interrompus prélevés.

L'ordonnée du graphique est le déplacement du piston de compaction en millimètre. A partir de la porosité finale résiduelle et de la hauteur de l'échantillon final, il est possible de calculer l'évolution de la porosité de l'échantillon en fonction de la température grâce à la formule suivante :

$$\text{Porosité résiduelle} = \frac{V_{\text{porosité}}(T)}{V_{\text{échantillon}}(T)} = \frac{V_{\text{échantillon}}(T) - V_{\text{final}}}{V_{\text{échantillon}}(T)}$$

$$\text{Porosité résiduelle} = \frac{[h_f + d_f - d(T)] - [h_f * f_d]}{h_f + d_f - d(T)} = \frac{d_f + h_f(1 - f_d) - d(T)}{h_f + d_f - d(T)}$$

avec :

$V_{\text{porosité}}(T)$  : le volume des porosités présentes dans l'échantillon en fonction de la température

$V_{\text{échantillon}}(T)$  : le volume total de l'échantillon (avec les porosités) en fonction de la température

$V_{\text{final}}$  : le volume final totalement densifié de l'échantillon

$d_f$  : le déplacement final du piston

$h_f$  : la hauteur finale de l'échantillon

$f_d$  : la densité finale de l'échantillon (1=totalement densifié)

$d(T)$  : le déplacement du piston à température donnée

Le terme  $f_d$  apparaît car la hauteur finale  $h_f$  peut être surestimée si des porosités résiduelles sont présentes dans l'échantillon. En pratique, même lors d'une parfaite compaction, quelques porosités subsistent et la valeur de  $f_d$  a été estimée à 0.995 par microscopie optique et analyse d'images. A partir de cette formule et des valeurs  $f_d$ ,  $h_f$  et  $d_f$  de l'échantillon complètement densifié à 1150°C, les taux de porosités résiduelles des échantillons interrompus ont été calculés et sont regroupés dans le Tableau IV-1. Bien évidemment, il n'est pas impossible que ces calculs soient erronés car nous ne possédons pas les valeurs  $f_d$ ,  $h_f$  et  $d_f$  pour chaque échantillon. C'est pourquoi une analyse d'image a été menée sur l'échantillon 1025°C pour estimer sa porosité résiduelle et la comparer aux calculs. En ramenant la fraction surfacique des pores par rapport à la surface totale de l'échantillon, on obtient une porosité résiduelle de 15.7% ce qui est très proche du calcul déduit des courbes de densification (15%).

Tableau IV-1 : Valeur de la porosité résiduelle dans les échantillons interrompus prélevés.

Température	675°C	725°C	775°C	825°C	1025°C	1150°C
Porosité résiduelle	30%	30%	30%	29%	15%	0.5%

#### IV-2.2 Evolution morphologique des cous à l'échelle de la particule

La Figure IV-4 présente des images extraites de ces différents échantillons obtenues par microscopie électronique à balayage avec les électrons rétrodiffusés. On remarque que les contacts entre les particules sont relativement étroits pour les 4 premiers échantillons (températures inférieures ou égales à 825°C, Figure IV-4 a) à d)). Pour les échantillons interrompus à 675°C et 725°C, l'échantillon se présente uniquement sous la forme de poudre et il n'y a que quelques cous formés qui sont très fragiles. Pour les deux échantillons suivants, le cœur de l'échantillon (bloc de quelques mm<sup>3</sup>) est solidaire mais il reste extrêmement friable. Cette fragilité importante est la conséquence de la faible section des cous, comme en témoignent les images. De la même manière que précédemment, il est impossible, par ces images, de statuer sur l'évolution de la taille de cou, car nous ne savons pas si le plan de coupe de l'image passe par le centre du cou. Une analyse statistique de ceux-ci ne sera pas menée à cause de la complexité de préparation des échantillons.

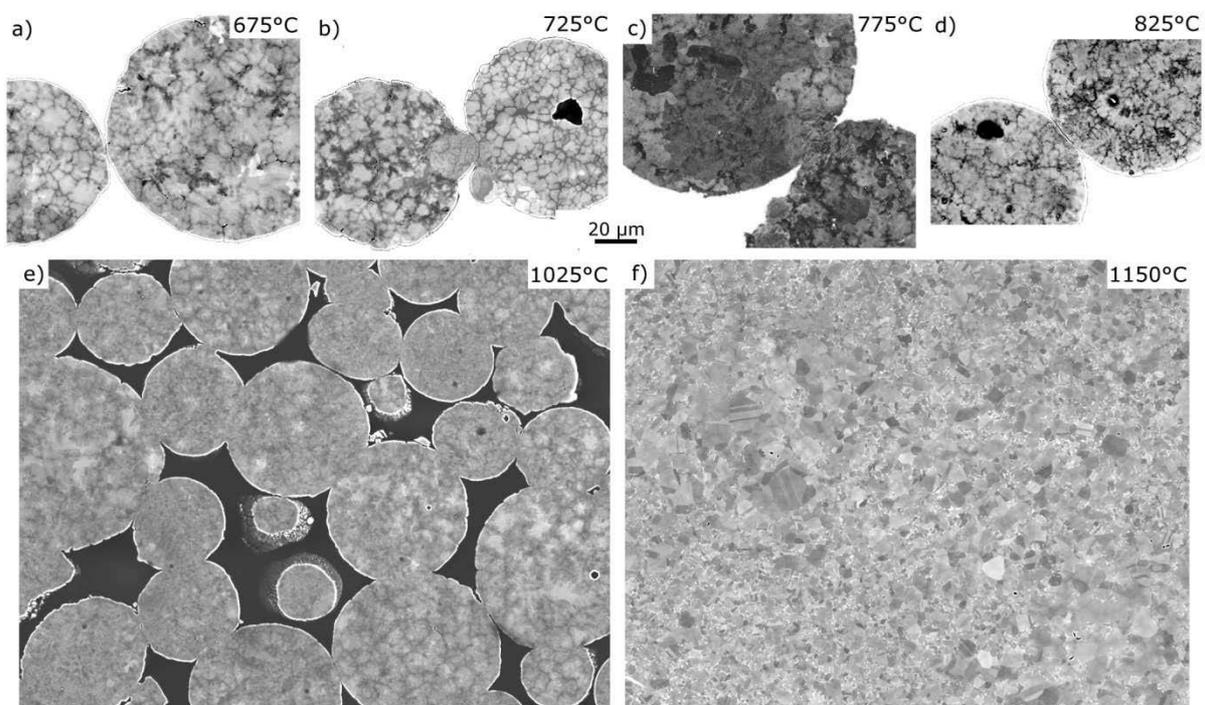


Figure IV-4 : Evolution des échantillons pendant le frittage SPS, imagerie BSE. a) interrompu à 675°C, b) interrompu à 725°C, c) interrompu à 775°C, d) interrompu à 825°C, e) interrompu à 1025°C et f) microstructure à l'issue du cycle SPS à 1150°C.

La morphologie des particules évolue très peu (toujours pour des températures inférieures ou égales à 825°C). Les particules gardent leur forme sphérique, à l'exception notable de l'exemple donné pour l'échantillon interrompu à 725°C. Ce cas sera discuté plus tard dans la section IV-4.1. En ce qui concerne la particule présentée en bas du cou interrompu à 775°C (Figure IV-4 c)), la forme non sphérique de la particule est la résultante d'une collision entre particules lors de l'atomisation, comme montré dans le chapitre précédent (Figure III-2 c)). Les quatre cous sont semblables et montrent clairement qu'il n'y a pas de sphéroïdisation aux abords des cous à ces températures. A 1025°C, la compaction est beaucoup plus avancée, les cous sont très nombreux et l'échantillon est mécaniquement beaucoup plus résistant. Malgré l'absence de mesure statistique de la taille des cous, il est clair, sur cette image, que leur taille est largement plus importante qu'au stade précédent. A ce stade, la modification macroscopique des particules est importante. En effet, dans de nombreux cous, il y a déformation d'une particule par rapport à l'autre (qui en général reste sphérique). Certaines particules se retrouvent complètement écrasées, alors que d'autres ne sont pas du tout affectées. Les pores gardent cependant toujours une forme anguleuse, signe que le mécanisme de sphéroïdisation n'est pas encore actif. A 1150°C (compaction complète), il n'y a plus de porosités visibles (Figure IV-4 f)).

Si on s'intéresse au contraste de l'imagerie avec les électrons rétrodiffusés, on s'aperçoit que c'est majoritairement l'information chimique, provenant des différences entre les dendrites et les espaces interdendritiques, qui est extraite des échantillons interrompus. Il n'y a pas d'évolution notable de celles-ci, les zones interdendritiques étant toujours visibles à 1025°C. Pour l'échantillon complètement densifié (Figure IV-4 f)), le contraste BSE chimique est grandement écrasé par le contraste cristallin. On remarque des zones de taille de grains hétérogènes. Cet état sera complètement étudié dans la section IV-5.

### IV-2.3 Impact des transformations de phases sur la cinétique de densification

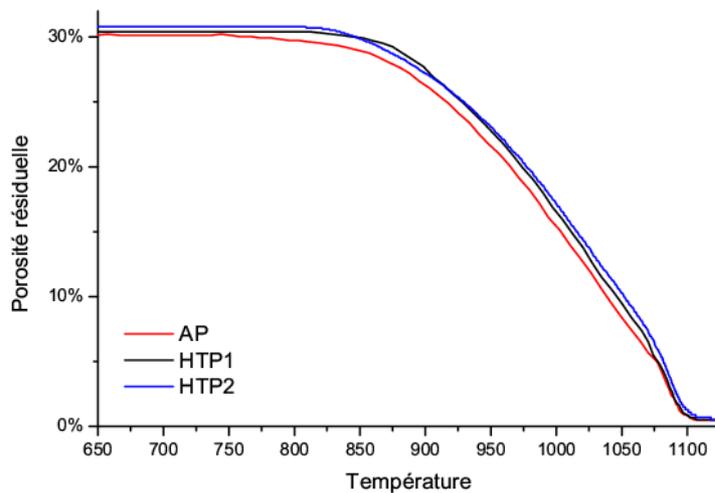


Figure IV-5 : Comparatif des courbes de densification des poudres atomisées (AP), nanolamellaires (HTP1) et complètement recuites  $\gamma$  (HTP2)

La Figure IV-5 compare les cinétiques de densification de trois poudres subissant le même cycle de densification. La poudre atomisée (AP) est représentée en rouge. La courbe noire correspond à la densification d'une poudre ayant subi la transformation nanolamellaire (HTP1), alors que la bleue est dans un état complètement recristallisé (HTP2). On remarque que les cinétiques sont quasiment identiques. La seule différence notable est la première inflexion de la courbe de densification pour la poudre AP, qui correspond au début de la phase 2. Celle-ci démarre à 760°C alors que les deux autres poudres démarrent à 820°C. Passée cette température, les cinétiques sont identiques.

### IV-3 Evolution microstructurale à cœur de particule

Le SPS étant un procédé générant de fortes interactions entre particules au niveau des cous, nous allons dans un premier temps observer l'évolution de la microstructure au cœur des particules tout au long du frittage. Dans un deuxième temps, lorsqu'il s'agira de mettre en évidence les hétérogénéités entre cou et cœur de particule (paragraphe IV-4), elle sera comparée avec l'évolution de la microstructure au niveau des cous. Dans ce qui suit, l'évolution des microstructures à cœur est comparée à celle obtenue dans le chapitre précédent par chauffage DSC (50°C/min au lieu de 100°C/min pour les échantillons SPS). La Figure IV-6 présente les microstructures des 4 premiers échantillons interrompus en imagerie rétrodiffusée, ce qui permet de mettre en évidence l'information chimique et l'information cristalline. Les tailles des particules sont relativement semblables si l'on se fie à leur structure dendritique, à l'exception de la particule à 725°C qui est une plus petite particule (Figure IV-6 b)).

A 675°C (Figure IV-6 a)), la microstructure se compose de larges grains  $\alpha$  qui occupent plusieurs dendrites (les dendrites les moins chimiquement marquées). Ils sont reconnaissables à leur contraste gris clair. Dans certains espaces interdendritiques, il y a présence de phase  $\gamma_M$ , de forme facettée et avec de nombreux joints de macles. Cette structure est en tout point similaire à ce qui a été présenté pour l'état initial de la poudre.

L'échantillon interrompu à 725°C (Figure IV-6 b)) a été observé avec un autre microscope rendant moins visible les différences de cristallographie. C'est pourquoi une carte EBSD est superposée afin de distinguer les détails de la microstructure. La phase  $\alpha$  est représentée avec le code de couleur IPF (Inverse Pole Figure en couleurs semi transparentes) alors que la phase  $\gamma$  est en rouge. Les lignes bleues correspondent à des phases en relation d'orientation de Blackburn [BLACKBURN 1970]. A ce stade, il y a toujours de larges grains  $\alpha$  qui s'étendent sur de nombreuses dendrites. Mais l'on remarque qu'il y a germination de très fins grains  $\gamma$  dans les espaces interdendritiques qui sont systématiquement en relation de Blackburn avec le grain  $\alpha$  parent. Cette particule plus petite que les autres de l'image a subi un refroidissement plus important, et est sujette à un état métastable encore plus important. La fraction de phase  $\gamma_M$  formée lors du refroidissement est donc quasi-nulle. C'est pourquoi il y a, dans les espaces interdendritiques, la présence de très fins grains  $\gamma_M$ . Par conséquent, à 725°C, la microstructure à cœur de particule n'a pas évoluée.

L'image suivante (Figure IV-6 c)) représente le cœur d'une particule à 775°C. Les nombreux points blancs cerclés de noir sont des artefacts dus à des traces d'OPS présentes sur l'échantillon et n'étant pas parties au rinçage. On voit toujours clairement des gros grains  $\alpha$  s'étalant sur plusieurs dendrites. On note également la présence de grains  $\gamma_M$  dans certains espaces interdendritiques. La principale différence réside dans la présence d'une structure nanolamellaire dans tous les autres espaces interdendritiques. Ceci est plus visible sur le zoom en Figure IV-6 e). Cela signifie que la transformation nanolamellaire vient de s'amorcer. A l'instar du recuit DSC 675°C, la transformation s'amorce en premier lieu dans les zones les plus riches en aluminium. Le diamètre de la section de cette particule étant d'environ 130 $\mu$ m, cela la classe parmi les plus grosses particules. Cela signifie donc que les espaces interdendritiques de celle-ci sont très marqués et sont des sites propices à la germination de phase  $\gamma$ . C'est pourquoi cette particule doit donc faire partie des premières à voir l'apparition de  $\gamma_{NL}$  dans ses espaces interdendritiques. Dans le chapitre précédent, la transformation a été détectée à 675°C, soit le début du pic de transformation de phase. Si l'on se réfère à l'estimation de début de transformation de phase nanolamellaire pour une vitesse de chauffe à 100°C (Figure IV-2), l'observation de cette structure devrait être faite aux alentours de 770°C, ce qui correspond parfaitement à nos observations.

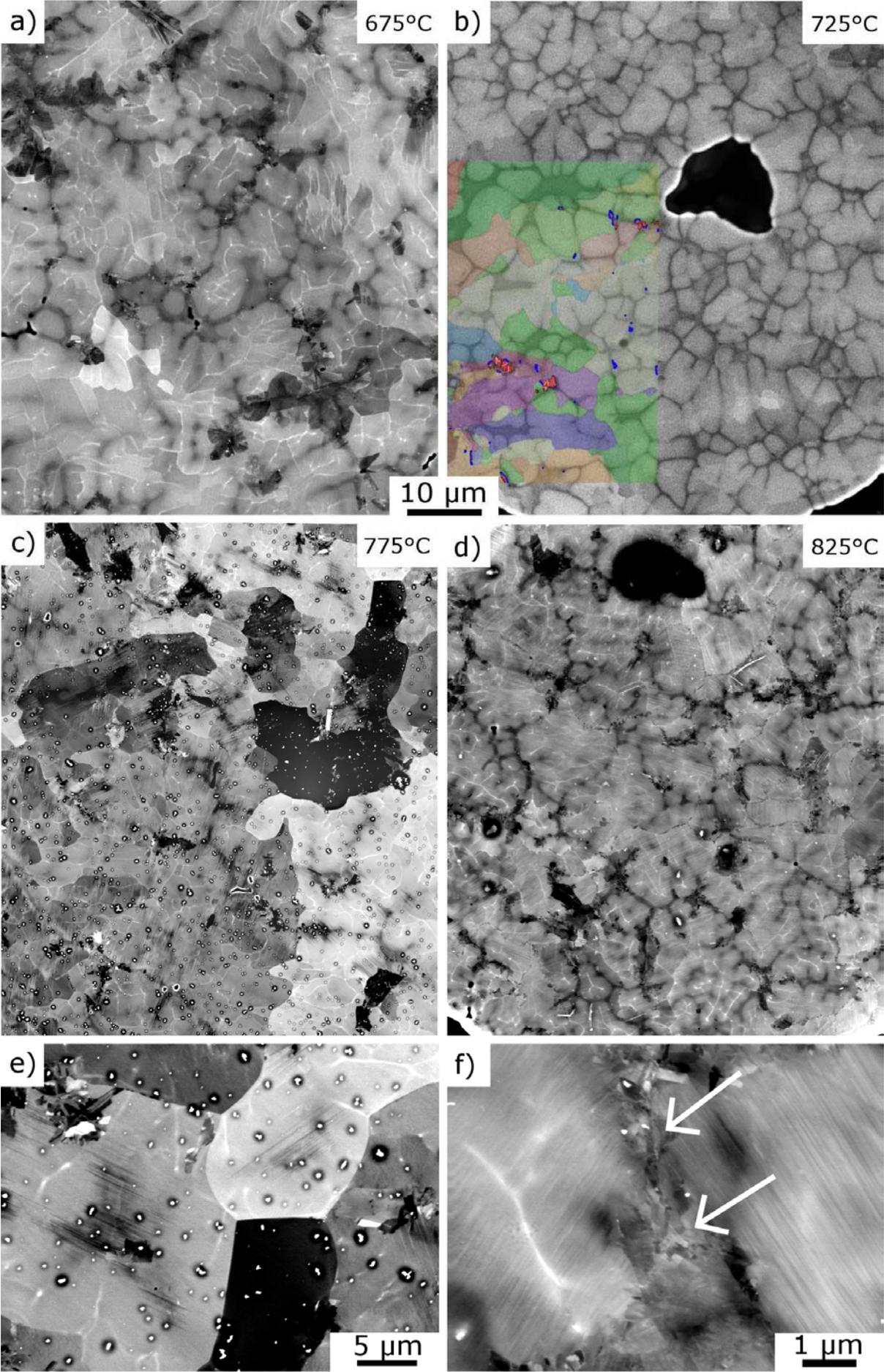


Figure IV-6 : Images BSE de cœurs de particules d'échantillons interrompus à : a) 675°C, b) 725°C, c) 775°C et d) 825°C. e) zoom sur la formation de la structure nanolamellaire à l'intérieur des espaces interdendritiques de c). f) zoom sur les domaines nanolamellaires de d) Les flèches blanches pointent des petits grains  $\gamma$  recristallisés. Sur l'image b) est superposée une analyse EBSD. La phase  $\gamma$  est représentée en rouge, avec les macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  en blanc. La phase  $\alpha_2$  est représentée avec le code de couleur IPF. Les lignes bleues correspondent à des relations d'orientation de Blackburn.

A 825°C (Figure IV-6 d)), la microstructure est intégralement nanolamellaire (voir zoom en Figure IV-6 f)), il n'y plus de grains  $\alpha$ . Une grande partie des espaces interdendritiques est remplie de grains  $\gamma$  équiaxes. Ce sont des grains  $\gamma$  qui étaient déjà présents dans les poudres atomisées. En revanche, il y a des chapelets de nouveaux petits grains  $\gamma$  (pointés par des flèches blanches sur la Figure IV-6 f)) qui bordent les frontières entre les domaines nanolamellaires. Si l'on compare cette microstructure aux résultats du recuit DSC à 875°C, on remarque que les microstructures sont semblables, exception faite des chapelets de grains  $\gamma$  qui sont beaucoup plus fins que ceux du recuit DSC. Cela signifie que l'on observe seulement l'amorce de la recristallisation. L'équivalent de la structure du recuit DSC 875°C devrait, en SPS, être une structure à 1039°C. La température de début de recristallisation est donc plus basse que ne le prévoyaient les extrapolations.

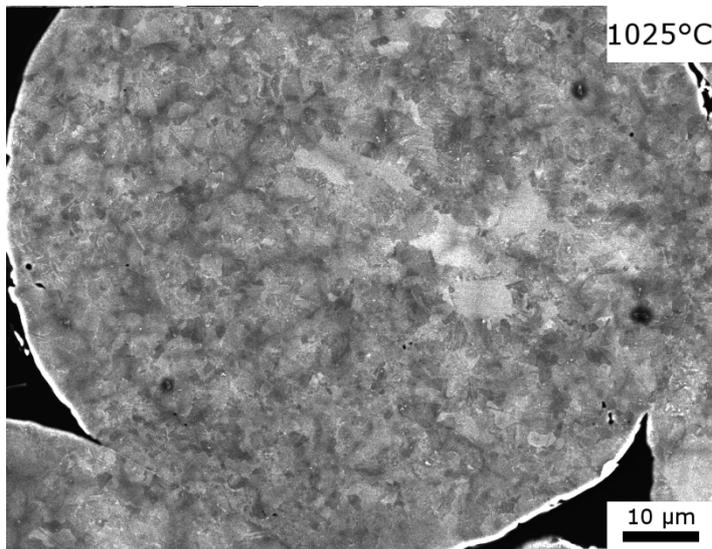


Figure IV-7 : Imagerie BSE d'un cœur de particule de l'échantillon interrompu à 1025°C.

La figure ci-contre (Figure IV-7) représente le cœur d'une particule interrompue à 1025°C. C'est donc, en théorie, l'équivalent microstructural attendu de la structure du recuit DSC 875°C. La microstructure est majoritairement composée de phase  $\gamma$  avec des grains de forme facettée et de nombreux joints de macles. Il y a également des précipités  $\alpha_2$  intergranulaires, aux joints triples principalement, ainsi que, dans une moindre mesure, des aiguilles à l'intérieur des grains  $\gamma$ . Il est encore possible de distinguer des grains nanolamellaires (ce sont les grains clairs au centre à droite de l'image). A ce stade, moins de 5% de la microstructure est nanolamellaire. La poudre recuite DSC à 950°C ne comportait plus aucun domaine nanolamellaire. Il semblerait donc que la recristallisation se termine aux alentours de 1025°C, alors que la recristallisation est terminée à 950°C pour un recuit conventionnel avec un chauffage 2 fois moins rapide.

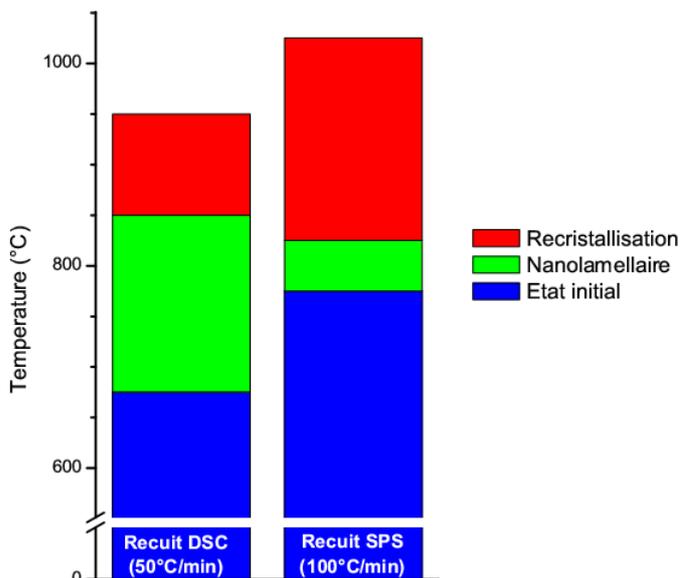


Figure IV-8 : Comparatif des plages de températures des transformations de phases pour la DSC et le SPS. La borne inférieure de chaque plage délimite le début de la transformation au chauffage.

### IV-3.1 Synthèse

A partir des éléments présentés, il est possible de conclure que les transformations de phases que subissent les cœurs de particules en SPS suivent la même évolution que les poudres recuites en DSC :

$$\alpha \rightarrow \gamma_{NL} \rightarrow \gamma_R$$

La différence réside principalement dans les températures de début et les durées des transformations. La Figure IV-8 résume ces différences. Sur ce graphique, les bornes inférieures des températures de transformations de phases ont été estimées. La température de fin de recristallisation est la seule clairement identifiable. Par conséquent, il ne sera pas possible de discuter la durée des transformations de phases mais seulement leur température de déclenchement. On remarque ainsi que l'étape de transformation nanolamellaire démarre 100°C plus tard dans le cas du SPS. A contrario, la recristallisation y démarre 50°C plus tôt.

Ces résultats sont cohérents avec le fait que l'augmentation de la vitesse de chauffe va décaler les températures de transformation de phases vers le haut. Comme nous avons pu le voir, le début de transformation nanolamellaire est cohérent avec les extrapolations tirées des analyses DSC (Figure IV-2). Le décalage de cette transformation de phase est donc simplement dû à la vitesse de chauffe plus rapide.

En ce qui concerne la recristallisation cet argument n'est pas cohérent. Il serait possible d'attribuer ce décalage à la déformation plastique subie par les particules lors de la densification. Mais nous verrons dans ce chapitre que cette déformation (pour des températures <850°C) est cantonnée au niveau des cous. Nous ferons donc ici l'hypothèse que les cœurs de particules ne subissent pas de déformation à ce stade de la densification. La recristallisation plus précoce pourrait être due aux caractéristiques de la structure nanolamellaire. Lorsque l'on refroidit lentement un alliage depuis le domaine  $\alpha$ , on forme une structure lamellaire. L'épaisseur des lamelles est dépendante de la vitesse de refroidissement. Ainsi, lors de refroidissements rapides, la diffusion est limitée, ce qui donne des largeurs de lamelles plus fines [CHARPENTIER 2008]. Lorsque l'on dispose d'une structure  $\alpha$  métastable à température ambiante, telle que celle obtenue par atomisation, un traitement thermique de vieillissement à basse température conduit à la germination d'une structure lamellaire beaucoup plus fine car [SUN 1998]:

- la densité de germes est importante (dû à l'excès important d'énergie stockée par la structure métastable)
- le taux de croissance est faible car les coefficients de diffusion nécessaires à la croissance des lamelles sont faibles.

Lorsque l'on augmente la vitesse de chauffe, le temps nécessaire à la diffusion sera encore plus réduit ce qui va conduire à une finesse de microstructure encore plus importante. L'énergie interne déclenchant la recristallisation est la somme de l'énergie élastique et de l'énergie interfaciale des domaines nanolamellaires. Cette dernière étant fonction du nombre d'interfaces, celle-ci sera encore plus importante. En conséquence, la microstructure nanolamellaire formée sera encore plus instable que celle présentée dans le chapitre III et la recristallisation démarrera plus tôt.

Le décalage entre les températures de fin de recristallisation semble du à la concurrence de deux phénomènes : d'un côté, la recristallisation démarrant plus tôt devrait favoriser une fin à plus basse température ; d'un autre côté, la vitesse de chauffe plus importante réduit le temps passé en température et induit une fin de recristallisation à plus haute température.

## IV-4 Hétérogénéités

Cette partie s'attache à caractériser les hétérogénéités microstructurales générées par le procédé de frittage. A partir des données obtenues à cœur de poudre, il est possible d'évaluer l'impact du procédé sur les zones des cous. Nous verrons qu'il y a de fortes disparités entre le comportement à cœur des particules et celui au niveau des cous. Ces hétérogénéités seront divisées en deux catégories : celles générées par les gradients thermiques et celles dues aux gradients mécaniques. Toutefois, il existe une troisième source d'hétérogénéités qu'il convient de discuter en premier lieu : les hétérogénéités de la poudre initiale. En effet, les différentes hétérogénéités inhérentes à la poudre initiale utilisée peuvent biaiser les analyses de l'évolution microstructurale. C'est pourquoi la caractérisation initiale des poudres est extrêmement importante. Nous allons ici passer en revues les hétérogénéités existantes dans la poudre atomisée initiale et leurs conséquences sur la densification par SPS.

### IV-4.1 Hétérogénéités dues à la structure initiale des poudres

Les hétérogénéités de la poudre de départ AP ont déjà été discutées dans le chapitre III. Néanmoins, ce sont principalement les différences d'aspects morphologiques des particules qui ont été présentées. Les quantifications de phase par diffraction des rayons X de la poudre de départ sont rappelées dans le Tableau IV-2. Ces résultats montrent qu'en moyenne une particule de poudre possède environ 3% de phase  $\gamma$ . Des analyses d'images en électrons rétrodiffusés de la poudre de départ ont été utilisées pour quantifier la variabilité de cette composition. Il apparait que la majorité des particules possèdent très peu de phase  $\gamma$ , voire aucune pour les plus petites particules, le taux de présence de cette phase étant logiquement relié à la taille de la particule, comme nous l'avons évoqué précédemment. Il existe cependant des particules où ce taux est beaucoup plus élevé, le maximum relevé étant de 54% de phase  $\gamma$ . Dès lors, si ces particules sont observées près de cous, elles peuvent complètement biaiser l'analyse des transformations de phase. La Figure IV-9 a) en est un exemple parfait.

Tableau IV-2 : Proportion des phases présentes dans la poudre atomisée de départ.

Phase	A	$\beta$	$\gamma$
Quantité	~96%	qq%	~3%

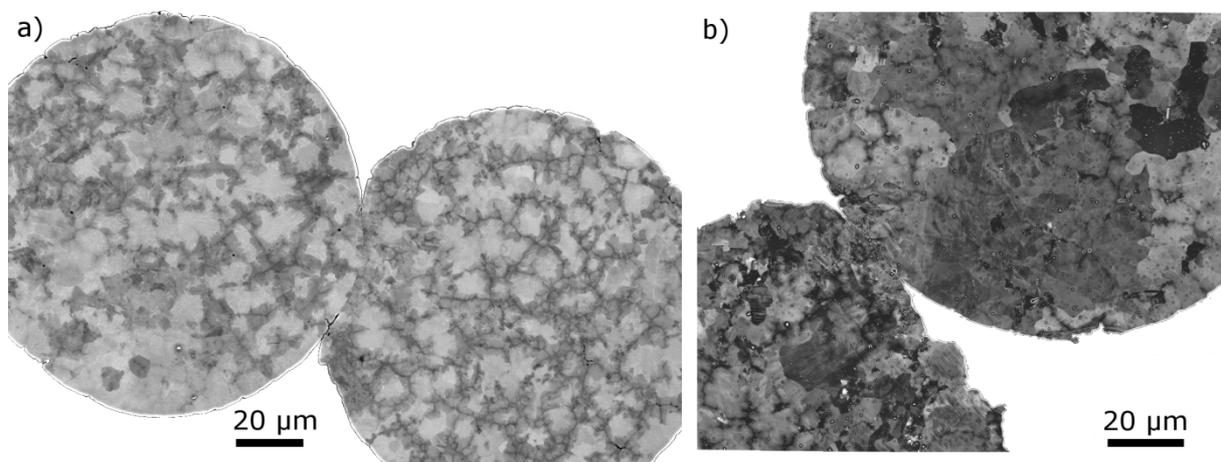


Figure IV-9 : Vue en imagerie BSE de deux cous d'un échantillon interrompu à 775°C.

Cette figure représente un cou interrompu à 775°C. A partir de ces images en électrons rétrodiffusés, il est possible de quantifier la phase  $\gamma$ . Les contrastes de niveaux de gris correspondent à une variation de la composition chimique, qui dans notre cas, peut être attribuée à la présence de phase  $\alpha/\alpha_2$  dans les zones claires et de phase  $\gamma$  dans les zones sombres. A partir d'une analyse d'images, on peut estimer les fractions surfaciques de chaque phase. Les proportions sont relativement semblables avec 70% de  $\gamma$  dans la particule de gauche et 67% de  $\gamma$  dans celle de droite. Une analyse EBSD menée sur l'intégralité des particules formant ce cou permet de remarquer que les grains  $\gamma$  sont relativement grossiers, notamment en ce qui concerne la particule de gauche. Cette étape est clairement beaucoup plus avancée que ce que l'on a vu précédemment. Pour rappel, les cœurs de particules à cette température ne possèdent de la phase  $\gamma$  que dans les espaces interdendritiques et sous forme nanolamellaire (exception faite des  $\gamma_M$  formés lors du refroidissement). Il apparaît en fait que cette microstructure est due à deux particules possédant initialement un taux de phase  $\gamma$  largement supérieur à la moyenne, ce qui fausse totalement l'évolution de la transformation de phase.

La deuxième image (Figure IV-9 b)) représente un cou interrompu à la même température. Cette image en électrons rétrodiffusés accentue plus l'information cristallographique que l'information chimique. Sur cette figure, le contraste des domaines représente l'orientation cristallographique des grains  $\alpha$ . Grâce à ce contraste, il est possible de distinguer les contours des grains  $\alpha$ , et l'on peut remarquer que ces grains sont très grands (>50 $\mu\text{m}$ , particulièrement dans la particule du dessus) et qu'ils laissent peu de place à la phase  $\gamma$ . Dans ce cas précis, la proportion de phase  $\gamma$  dans la particule du dessus est estimée à moins de 5%. Cela souligne bien la différence que peut engendrer l'hétérogénéité des poudres initiales sur les microstructures observées.

La deuxième hétérogénéité rencontrée est la forme des particules. Nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre précédent, certaines particules peuvent ne pas posséder une forme sphérique suite à des collisions lors de l'atomisation. Il est important de l'identifier car la modification morphologique des particules dans des échantillons interrompus pourrait être attribuée, à tort, à de la déformation subie lors de la densification. Par exemple, dans le cou présenté en Figure IV-9 b), on remarque que la particule du bas ne possède pas une forme sphérique. Il serait possible d'attribuer cette forme à de la déformation macroscopique, mais il s'agit en fait d'une particule de forme non représentative.

Il y a une troisième source d'hétérogénéité de la poudre initiale qui est la teneur en oxygène de la surface de la particule. Les conséquences de cette contamination seront présentées et discutées plus en détails dans la section IV-5.2.3.

Maintenant que les diverses hétérogénéités possibles ont été présentées, nous ne considérerons plus dans la suite que des cous qui sont statistiquement représentatifs de l'évolution microstructurale pendant le frittage SPS.

#### IV-4.2 Hétérogénéités dues aux gradients thermiques

Cette partie a pour objectif de mettre en évidence la présence de gradients thermiques entre le cœur des particules et les cous. Pour cela, nous allons comparer les microstructures aux cous à différentes températures (675°C, 725°C, 775°C et 825°C) avec celles présentées à cœur dans la section précédente. On y observera l'évolution de la transformation de phase  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ . Dans cette partie, l'impact des déformations sur la transformation de phase sera, autant que possible, découplée de l'impact de la température. A partir de ces résultats, connaissant les températures de transformations de phases, il sera possible de comparer les températures au niveau du cou avec celles obtenues dans les cœurs de particules afin d'estimer l'amplitude des gradients thermiques existants.

##### IV-4.2.1 675°C

Les premiers échantillons observables sont ceux interrompus à 675°C. La Figure IV-10 a) présente un cou de cet échantillon.

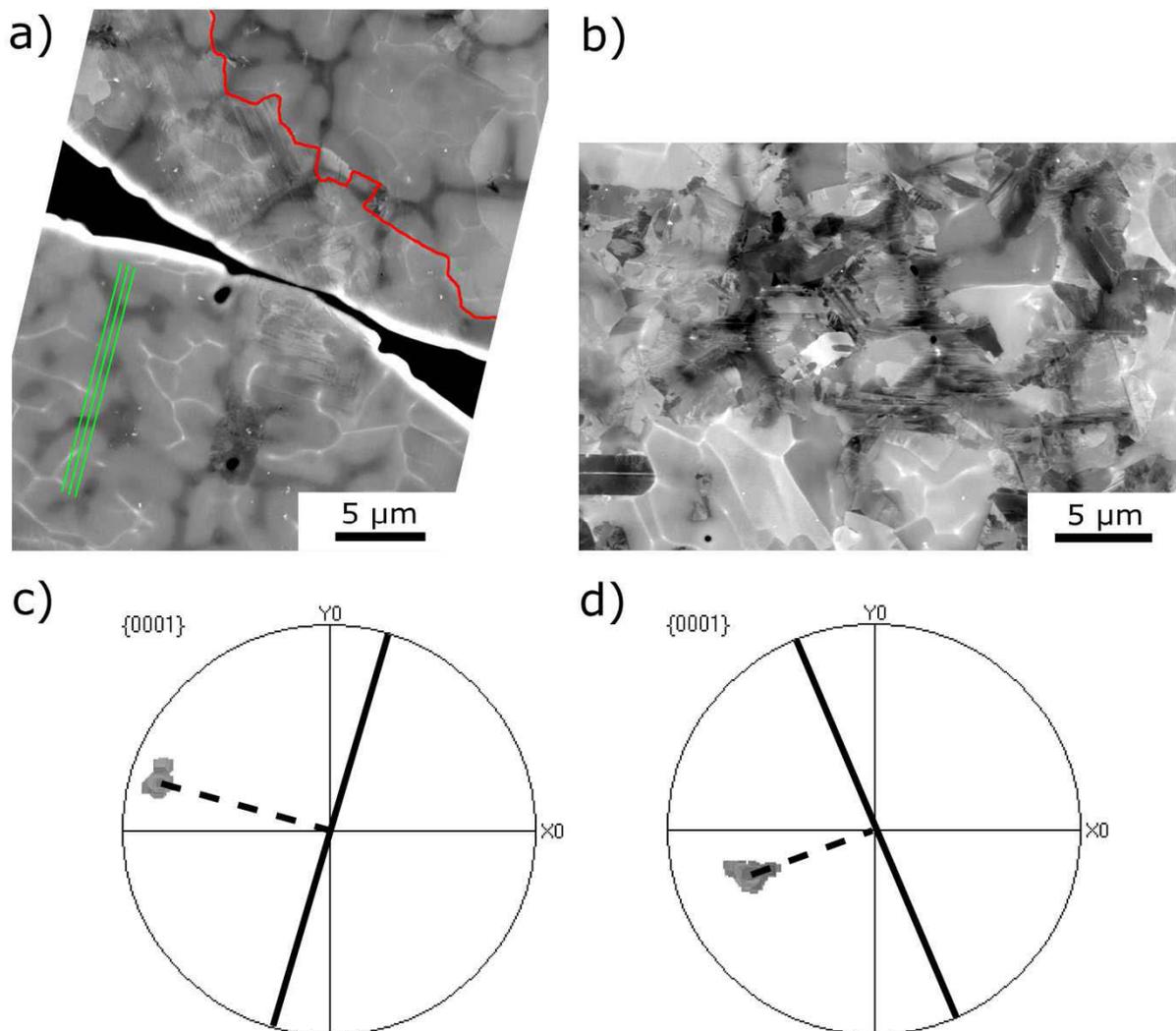


Figure IV-10 : a) Image BSE d'un cou interrompu à 675°C. Les particules sont de taille moyenne. Les lignes vertes indiquent la direction des lamelles de la particule du bas, la ligne rouge délimite deux grains  $\alpha$ . b) Image BSE de l'intérieur des espaces interdendritiques d'une autre particule de grande taille à proximité d'un cou. c) trace du plan (0001) du grain  $\alpha$  dans la particule du bas du cou présenté en a), d) trace du même plan du grain  $\alpha$  dans la particule du haut du cou présenté en a).

Une analyse EBSD de ce cou permet de montrer que le contact est uniquement formé de deux grains  $\alpha$  en contact l'un avec l'autre. Si l'on s'intéresse aux détails de l'imagerie rétrodiffusée, on peut noter la présence de lamelles dans le grain  $\alpha$  de la particule du dessus. Dans la particule du dessous il est plus difficile d'identifier ces lamelles, c'est pourquoi elles ont été schématisées par des traits verts. La zone où ces lamelles sont détectables est localisée au niveau du cou et n'excède pas 10 à 20 $\mu\text{m}$  de profondeur. Afin de vérifier la nature des plans cristallographiques qui forment cette structure lamellaire, les figures de pôles des grains  $\alpha$  formant le cou de la particule du bas et de celle du haut ont été tracées sur les Figures IV-10 c) et d) respectivement. A partir de cette figure, la trace du plan basal, dans le plan d'analyse EBSD est représentée par la ligne noire. On constate que ces lignes correspondent parfaitement aux lignes identifiées en imagerie, ce qui signifie que les détails correspondent à des défauts le long du plan basal de la phase  $\alpha$ . L'hypothèse la plus raisonnable est que ces lignes sont dues à d'extrêmement fines lamelles de phase  $\gamma$  en relation de Blackburn [BLACKBURN 1970]. Leur faible nombre ainsi que leur très fine épaisseur les rends indétectables par EBSD, car leur signal de diffraction est noyé dans l'information de la phase  $\alpha$ , à l'instar des OTDZ du chapitre III. Cette image montre donc les prémices de la transformation nanolamellaire au niveau des cous. Seul les grains  $\alpha$  formant le contact sont affectés. En effet, sur la particule du dessus un autre grain  $\alpha$  est visible (délimité par le trait rouge sur la Figure IV-10 a)), dans lequel il n'est pas possible de distinguer des lamelles.

Sur la Figure IV-10 b), on peut voir des espaces interdendritiques proches d'un cou pour une large particule. Sur cette image, on remarque que des nano lamelles  $\gamma$  très bien définies les ont déjà remplis. Cela signifie qu'à 675°C, la transformation nanolamellaire est déjà amorcée dans les zones les plus favorables chimiquement (dans ce cas les espaces interdendritiques les plus grossiers). Mais cette transformation reste confinée au niveau des cous. Pour rappel, à cœur de particule, la transformation nanolamellaire ne commence qu'à 775°C et dans les espaces interdendritiques, alors qu'aux cous à 675°C, elle est identifiable à deux endroits :

- Les espaces interdendritiques aux abords du cou se transforment en structure nanolamellaire  $\gamma$ .
- Les grains  $\alpha$  aux contacts entre particules commencent à voir apparaître de très fines lamelles  $\gamma$ , aussi bien dans les espaces interdendritiques que dans les dendrites.

#### IV-4.2.2 725°C

La Figure IV-11 présente un cou interrompu à 725°C. Ce cou n'est pas représentatif pour plusieurs raisons. La particule de gauche possède beaucoup plus de phase  $\gamma$  que les proportions prévues. De plus, le cou formé est morphologiquement anormal, car il est constitué d'une particule avec un satellite (à gauche) indentant la seconde particule (à droite). Ce genre de particule avec un ou plusieurs satellites est relativement courant (comme présenté dans le Chapitre III), mais le fait que le satellite forme le cou est beaucoup plus rare. On remarque que ce satellite est constitué d'un unique grain  $\alpha$  et qu'il déforme plastiquement l'autre particule du cou. Néanmoins, cet exemple est présenté car il permet de noter deux choses intéressantes :

- Tout d'abord, on peut remarquer que la transformation lamellaire est active au niveau du cou dans les zones encerclées de jaune. Dans ces endroits, on distingue de la phase  $\gamma$  (en rouge) en relation de Blackburn (lignes bleues) avec le grain  $\alpha$  parent. Ces zones sont situées dans des dendrites. L'orientation de ces quelques pixels de phase  $\gamma$  oscille entre les deux variants de macle  $\gamma$ . Une indexation manuelle a permis de confirmer que ces informations ne proviennent pas d'erreurs d'indexation. Il y a aussi d'autres petits grains  $\gamma$  en relation de Blackburn dans le reste de la particule, mais ils sont tous situés dans des espaces interdendritiques. Cela signifie que la transformation nanolamellaire est légèrement plus avancée que précédemment car l'indexation de la phase  $\gamma$  commence à être possible dans les dendrites.
- Dans la zone entourée en bleu ciel, on distingue de très fins grains  $\gamma$  à l'interface entre les deux particules. De la même manière, il a été vérifié manuellement qu'il ne s'agissait pas d'erreurs d'indexation. La très bonne qualité des clichés de Kikuchi et l'absence de relation d'orientation de ces grains ne laisse pas de doute quant à leur nature : ce sont des grains  $\gamma$  possédant très peu de défauts avec une nouvelle orientation. Ceci est le signe qu'à 725°C, la recristallisation commence au niveau de l'extrême contact entre les particules.



Figure IV-11 : Analyse EBSD d'un cou interrompu à 725°C. La phase  $\alpha$  est représentée selon un code de couleur IPF d'orientation. La phase  $\gamma$  est représentée en rouge avec les joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  en blanc. Les lignes bleues correspondent à des grains  $\gamma$  en relations de Blackburn avec des grains  $\alpha$ .

IV-4.2.3 775°C

L'état microstructural à 775°C est présenté sur la Figure IV-12. Sur la première image (a), il y a plusieurs choses à noter. Tout d'abord, les nombreux points blancs cerclés de noir sont des artefacts dus à de la saleté (OPS) présente sur l'échantillon et n'étant pas partie au rinçage. Si l'on fait abstraction de ces défauts, on remarque que le cou présente une structure totalement nanolamellaire. La Figure IV-12 b) confirme cette observation. Sur cette carte EBSD, on voit que le cou est constitué de deux grains  $\alpha$  (le violet et le jaune respectivement dans la particule du dessus et celle du dessous). Ces deux grains sont indexés en  $\alpha$  ou en  $\gamma$  selon les zones. Une analyse manuelle des clichés montre que logiciel d'indexation hésite entre les deux phase, mais qu'il y a bien des domaines où l'une des deux phases est prédominante par rapport à l'autre.

Sur la carte EBSD, on peut reconnaître une zone à très faible taille de grains dans la particule supérieure, au niveau du cou. Cette zone, de 5 à 10 $\mu$ m de profondeur, est composée de grains  $\gamma$  reliés entre eux par de nombreux joints de macles de 60° suivant le plan (111). Comme la résolution spatiale en EBSD n'était pas suffisante pour résoudre cette population, une lame mince a été découpé par FIB pour analyser cette structure. Des images de cette microstructure au MET sont présentées dans la Figure IV-13. Dans la première image (Figure IV-13 a)), la vue globale du cou permet de confirmer que celui-ci est constitué de grains  $\gamma$  de diverses tailles ainsi que de domaines nanolamellaires.

La Figure IV-13 b) présente un zoom sur l'interface du cou qui correspond à la zone encadrée en rouge. La délimitation initiale des particules est estimée par la ligne rouge. Dans cette figure, on note que la particule de gauche est constituée de très fins grains  $\gamma$  alors que celle de droite est constituée d'un domaine nanolamellaire en haut et de grains  $\gamma$  plus grossiers en bas. La figure suivante (Figure IV-13 c)) est un zoom qui correspond à la zone encadrée en bleu. Dans cette image, il est possible d'estimer la taille des grains  $\gamma$  formant le cou. Il est clairement visible qu'il y a un gradient de taille de grains  $\gamma$ , les plus proches de l'interface mesurant moins d'une centaine de nanomètres alors que les grains situés à quelques microns de l'interface mesurent entre 300 et 500nm. La qualité des clichés de diffraction de ces grains est globalement très bonne, ce qui est un bon indicateur de l'état recristallisé de ces grains  $\gamma$ . A ce stade, il n'y a pas de grains  $\alpha_2$  identifiables dans cette zone à petits grains. La dernière image (Figure IV-13 d)) est un zoom de l'encart vert qui représente un domaine nanolamellaire. L'épaisseur moyenne des lamelles est conforme à ce que l'on a présenté précédemment. Toutefois, la qualité de diffraction est vraiment mauvaise, ce qui signifie que cette structure est le siège de fortes déformations qui compliquent la formation du signal de diffraction.

Enfin, sur la première image (Figure IV-12 a)), dans la zone entourée en rouge, on distingue de très fins détails qui forment un chapelet. Ceci n'est pas sans rappeler les chapelets de petits grains entourant les domaines lamellaires au début de la recristallisation. Malheureusement, ces grains sont trop fins pour avoir été identifiés par EBSD. Sur l'image MET du cou (Figure IV-13 a)), la zone entourée en jaune correspond au même phénomène. Sur cette image, on distingue des grains de 100 à 200nm au maximum, confinés entre deux colonies nanolamellaires distinctes (identifiées par diffraction). A ce stade, la recristallisation conventionnelle entre les domaines nanolamellaires a donc commencé au niveau du cou.

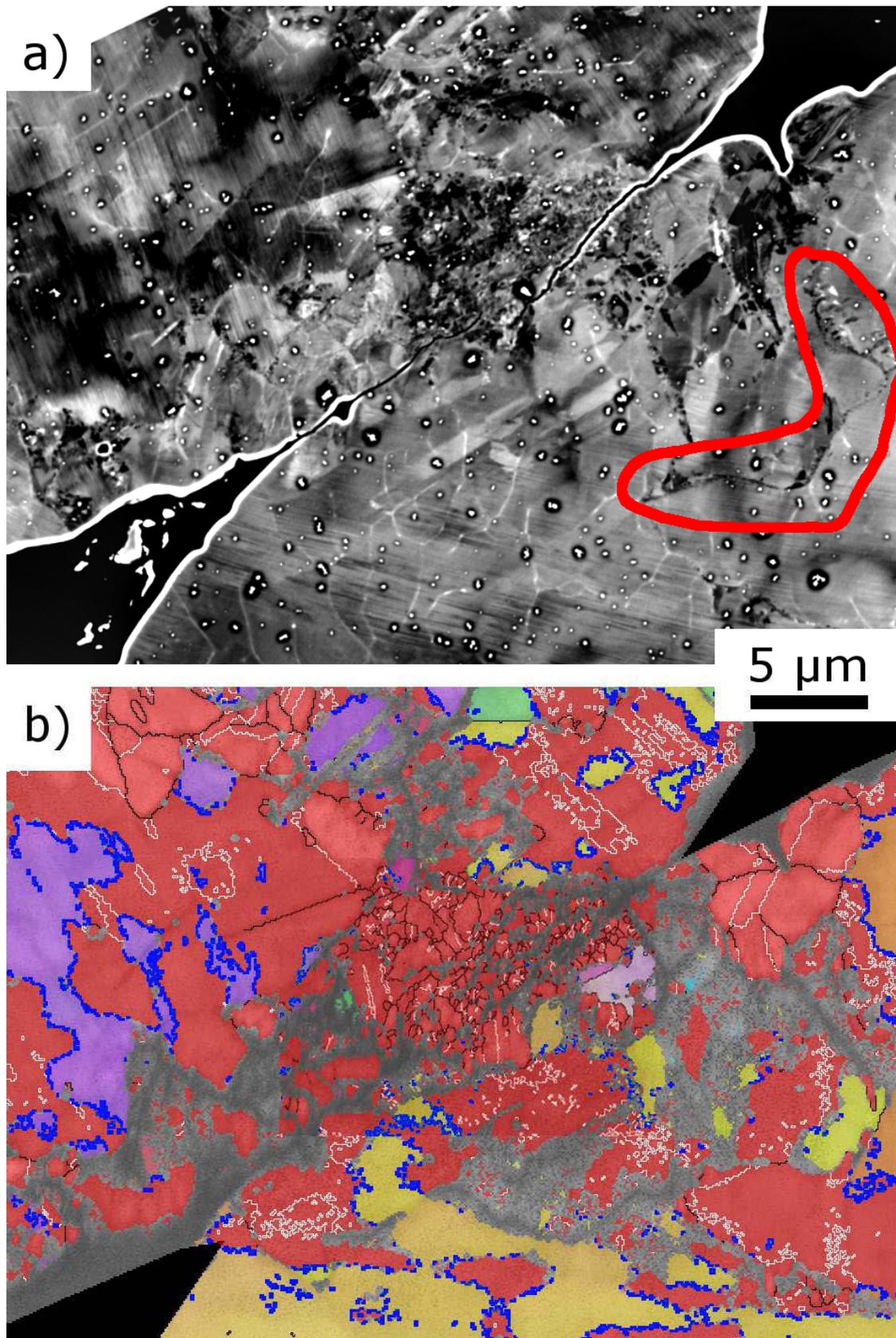


Figure IV-12 : a) Imagerie BSE d'un cou interrompu à 775°C. b) Analyse EBSD du même cou. La phase  $\alpha$  est représentée selon un code de couleur IPF d'orientation. La phase  $\gamma$  est représentée en rouge avec les macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  en blanc. Les lignes bleues correspondent à des grains  $\gamma$  en relation de Blackburn avec des grains  $\alpha$ .

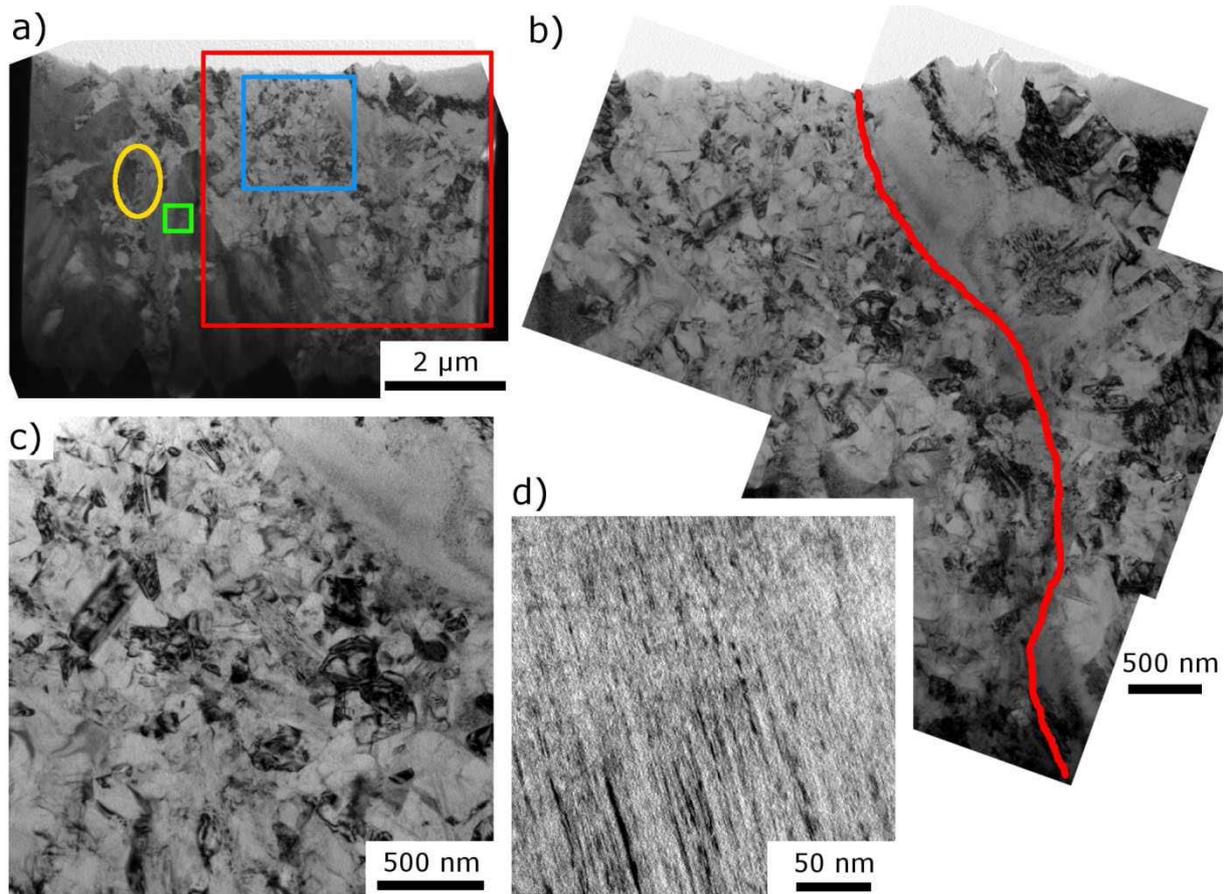


Figure IV-13 : Imagerie en champ clair au MET du précédent cou interrompu à 775°C. a) Vue globale du cou. L'ellipse jaune met en évidence des petits grains  $\gamma$  présents entre deux domaines nanolamellaires. b) Zoom selon le cadre rouge de a). La frontière du cou est estimée par la ligne rouge. c) Zoom selon le cadre bleu, d) zoom selon le cadre vert.

Pour résumer, à ce stade du frittage, les microstructures au niveau des cous sont les suivantes :

- L'intégralité des cous est transformée en une structure nanolamellaire. Pour ce qui est des phases en présence, il reste des domaines où la phase  $\alpha$  reste majoritaire. Pour rappel, à cœur, la transformation nanolamellaire est seulement en train de s'amorcer dans les espaces interdendritiques.
- Une zone assez importante de grains recristallisés est présente au niveau des cous. La répartition spatiale de ces grains n'est pas liée à la microstructure des poudres, puisqu'ils se développent aussi bien dans les espaces interdendritiques que dans les dendrites. De même, ils ne sont pas spécialement localisés aux frontières entre domaines nanolamellaires. Leur répartition spatiale est confinée au niveau du contact entre les particules. La recristallisation est donc assez avancée dans cette zone.
- La recristallisation s'amorce aux frontières entre les domaines nanolamellaires dans les colonies nanolamellaires proches des cous. Pour rappel, cette étape est visible à 825°C sur les cœurs de particules.

IV-4.2.4 825°C

La Figure IV-14 présente une image en électrons rétrodiffusés d'un cou interrompu à 825°C. A ce stade, la structure nanolamellaire est uniquement indexée en phase  $\gamma$  par EBSD, ce qui signifie qu'elle doit se trouver dans le même état que la structure nanolamellaire étudiée dans le chapitre précédent à 875°C, c'est à dire un assemblage de lamelles  $\gamma$  avec de très fines lamelles  $\alpha_2$ . Les espaces interdendritiques sont quasiment tous remplis de grains  $\gamma$  (flèches rouges). La recristallisation est plus avancée à ce stade, car les frontières entre domaines nanolamellaires sont quasiment toutes délimitées par des chapelets de grains  $\gamma$ , identifiables cette fois par MEB (flèches blanches). Au niveau du cou, la totalité de la zone de contact a recristallisé car il n'y a plus aucune trace de microstructure nanolamellaire (zone cerclée de rouge).

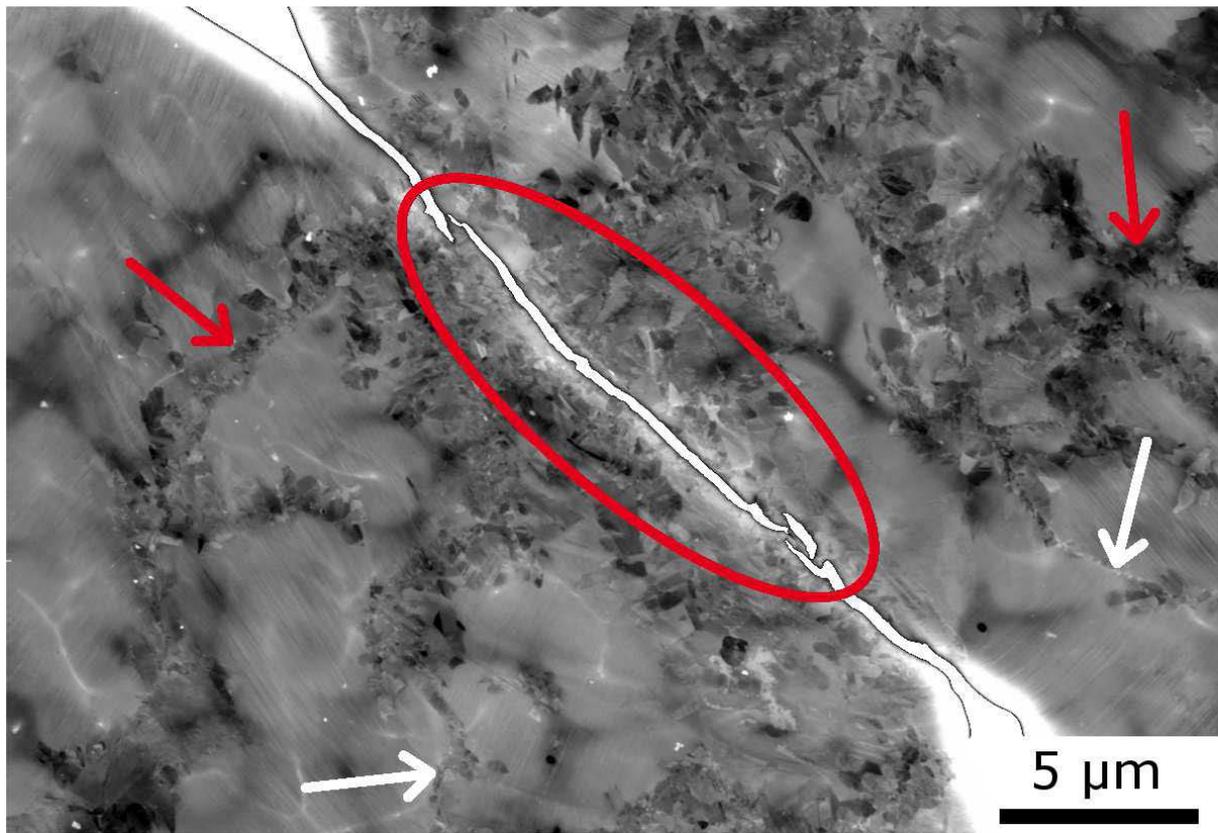


Figure IV-14 : Imagerie BSE d'un cou interrompu à 825°C. La zone cerclée de rouge correspond à la zone de recristallisation présente au niveau du cou. Les flèches rouges montrent les espaces interdendritiques qui sont remplis de petits grains  $\gamma$  recristallisés. Les flèches blanches pointent les petits grains  $\gamma$  recristallisés entre les domaines nanolamellaires.

IV-4.2.5 Synthèse

La Figure IV-15 résume les observations de cette partie. Sur cette figure, sont positionnées les températures de début des différentes transformations de phases mesurées en DSC et déduites des observations après SPS à cœur de particules de poudre et au niveau des cous entre particules. La transformation nanolamellaire est beaucoup plus rapide aux abords des cous, démarrant 100°C avant le cœur des particules. Cette transformation commence non seulement dans les espaces interdendritiques, mais également au cœur des dendrites qui sont chimiquement moins favorables à cette transformation. La déformation n'a pas pour effet d'accélérer cette première transformation (ce point sera discuté dans la section IV-6.2), par conséquent les gradients thermiques sont seuls responsables de cette différence dans l'avancée de la transformation nanolamellaire.

Le début de la recristallisation est, quant à lui, beaucoup plus compliqué à estimer car deux forces motrices sont à l'œuvre :

- La première est celle qui a été observée sur les poudres recuites ainsi qu'à cœur de particule : c'est l'énergie élastique et interfaciale de la structure nanolamellaire. La recristallisation associée démarre aux frontières entre domaines nanolamellaires. La structure résultante est en tous points semblable à ce qui a été présenté dans le Chapitre III. Les observations montrent que, proche des cous, la recristallisation démarre 50°C plus tôt qu'à cœur de particule. Les zones affectées n'étant pas directement au contact entre particules, on peut penser que la déformation joue un rôle mineur dans l'activation à plus basse température de cette recristallisation. Par conséquent, il est possible d'attribuer cette différence aux gradients thermiques.
- A cette énergie s'ajoute la déformation plastique que le cou subit. La recristallisation associée démarre encore plus tôt, aux environ 700-725°C, pour finir également très tôt, vers 825°C. Cette recristallisation se fait sur toute la surface de contact du cou. Ici, l'influence du gradient thermique est indissociable du gradient de déformation.

Pour finir, il semble important de préciser qu'aucun des échantillons interrompus ne présente des structures de solidification autres que celles générées par l'atomisation. Cela signifie qu'à aucun moment durant le frittage il n'y a fusion au niveau des contacts entre les particules. Néanmoins la présence d'un gradient thermique entre le cœur et le cou a été établie. L'amplitude de celui-ci est de 100°C pour une température de densification de 675°C.

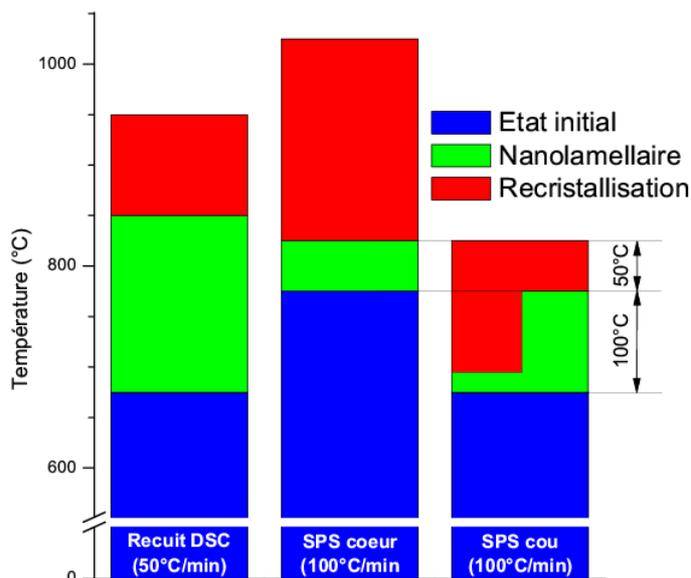


Figure IV-15 : Schéma comparatif des plages de températures dans lesquelles se déroulent les transformations de phases dans le cas des essais DSC et pour le SPS à cœur de poudre et au niveau des cous. La borne inférieure de chaque plage délimite le début de la transformation au chauffage.

### IV-4.3 Hétérogénéités dues à la déformation

De la même manière que pour les hétérogénéités de température, la déformation induite par la pression macroscopique uniaxiale exercée lors du frittage va être concentrée au niveau des cous. Ce paragraphe va se focaliser sur la localisation de cette déformation ainsi que sur son influence sur la microstructure. La Figure IV-16 montre les désorientations présentes au sein des domaines  $\alpha$  avant et pendant le frittage. Avant d'évaluer l'influence de la déformation il faut caractériser clairement l'état de désorientation d'un grain  $\alpha$  de la poudre initiale. C'est ce qui est proposé sur la Figure IV-16 a). Sur cette image provenant de données EBSD, une orientation de référence du grain  $\alpha$  est choisie, celle-ci étant repérée par une croix blanche. Dans le cadre de la poudre atomisée, n'importe quelle zone du grain peut convenir. Pour chaque pixel  $\alpha$  de la carte, la désorientation entre celui-ci et la référence choisie est calculée. Le pixel est ainsi coloré en fonction de l'angle de désorientation ainsi obtenu. L'amplitude maximum de désorientation choisie est ici de  $7^\circ$ , comme l'atteste la légende du code de couleur sur la droite de la Figure IV-16 a). Au delà de  $7^\circ$ , les pixels ne sont pas représentés en couleur.

Le grain choisi est volontairement très grand afin de mettre en évidence les sous joints qui se forment lors de l'atomisation. Sa surface est de  $3625\mu\text{m}^2$ , ce qui correspond à environ un quart de la surface de la particule étudiée (grosse particule). On peut voir que l'orientation du grain  $\alpha$  est initialement relativement hétérogène, et que de très nombreux sous-grains sont discernables. Toutefois, la désorientation globale du grain est de l'ordre  $6^\circ$ , ce qui n'est pas si important. Les sous-grains possèdent des contours irréguliers et ont, très probablement, été formés lors de la croissance des dendrites. En effet, pendant le refroidissement du à l'atomisation, les dendrites croissent de l'extérieur de la particule vers l'intérieur, et finissent inévitablement par se rencontrer. L'enchevêtrement résultant peut donner lieu à des désorientations au sein des grains  $\alpha$  qui se forment sur les dendrites. Néanmoins, au sein d'un sous-grain, l'orientation est très homogène.

A  $675^\circ\text{C}$ , lorsque les cous sont uniquement constitués de deux grains  $\alpha$ , le même code de couleur permet de mettre en évidence les désorientations induites par la déformation (Figure IV-16 b)). L'échelle d'analyse est beaucoup plus fine et il n'y a pas de sous joints de grains visualisable à l'aide du contraste de bande. Cela signifie que l'analyse se focalise uniquement à l'intérieur de grains  $\alpha$  homogènes en orientation (à l'état initial). Pour les cous, la référence d'orientation choisie a été l'endroit du grain  $\alpha$  le plus éloigné du cou et le plus proche du cœur de la particule, car c'est à cet endroit que l'on sera le plus proche de l'orientation initiale du grain  $\alpha$ . La première chose à remarquer est que l'état de désorientation des grains est complètement différent de leur état initial. Les désorientations sont progressives et ne découpent plus le domaine en sous-grains. Le grain 1 possède une orientation relativement homogène, à l'exception de la zone de contact où une forte désorientation localisée prend place (zone affectée  $\sim 45\mu\text{m}^2$ ). Ces désorientations sont la résultante des déformations mécaniques importantes initiées aux contacts entre particules au début de la densification. L'intensité de la déformation au niveau du cou est telle que la qualité des clichés de Kikuchi est dégradée et ne permet plus d'indexer la zone de contact dans le grain 1. On remarque que le grain 1 possède une seconde zone avec une forte variation d'orientation tout à gauche. Il est possible que cette zone soit un ancien point de contact entre particules. Le grain 2 est, quant à lui, beaucoup plus désorienté. L'intégralité de celui-ci (environ  $85\mu\text{m}^2$ ) a été déformé, mais on remarque que la zone la plus affectée n'est pas en vis à vis avec la zone non indexée du grain 1. Cela corrobore l'hypothèse que les particules ont roulé les unes sur les autres, changeant les zones de la particule en contact pendant la mise en charge du processus.

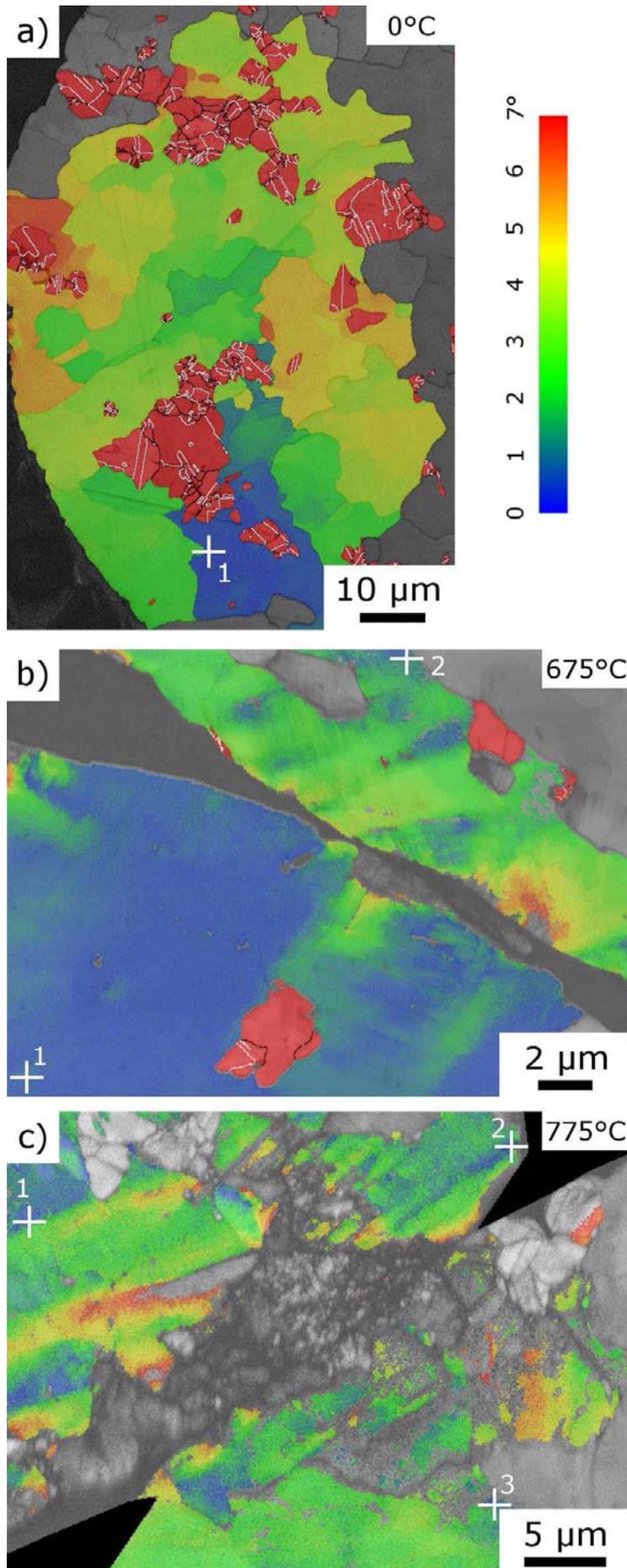


Figure IV-16 : Désorientations des domaines  $\alpha$  au cours du frittage. Image en contraste de bandes superposée avec un code de couleur de désorientation. Les zones rouges correspondent à des grains de phase  $\gamma$ . Les macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont représentées en blanc. La désorientation en degré des domaines  $\alpha$  est représentée par le gradient de couleur allant du bleu au rouge. L'orientation d'origine de chaque grain est repérée par une croix blanche (légende de la couleur de désorientation à droite de a)).

a) désorientation dans un grain  $\alpha$  de la poudre atomisée

b) désorientation dans les grains  $\alpha$  formant un cou interrompu à  $675^\circ\text{C}$

c) désorientation dans les domaines  $\alpha$  formant un cou interrompu à  $775^\circ\text{C}$

La Figure IV-16 c) présente les mêmes informations sur un échantillon interrompu à 775°C. Dans cette image, la phase  $\gamma$  n'est pas représentée en rouge, car les ex-grains  $\alpha$  sont en pleine transformation nanolamellaire, et donc la moitié de ceux-ci sont indexé en phase  $\gamma$ . Le terme de domaine  $\alpha$  sera utilisé pour définir ce qui a été indexé en  $\alpha$  mais aussi en  $\gamma$  avec relation de Blackburn. Par rapport à l'étape précédente, on remarque que la zone affectée s'est agrandie et que les gradients d'orientation se sont accentués. La zone du cou est formée de deux parties : une zone recristallisée qui a été présentée précédemment et une zone fortement déformée qui n'est pas indexable. Afin d'améliorer l'information recueillie dans les zones fortement déformées, une lame mince a été découpée au niveau du cou. L'analyse de cette lame en TKD est présentée en Figure IV-17.

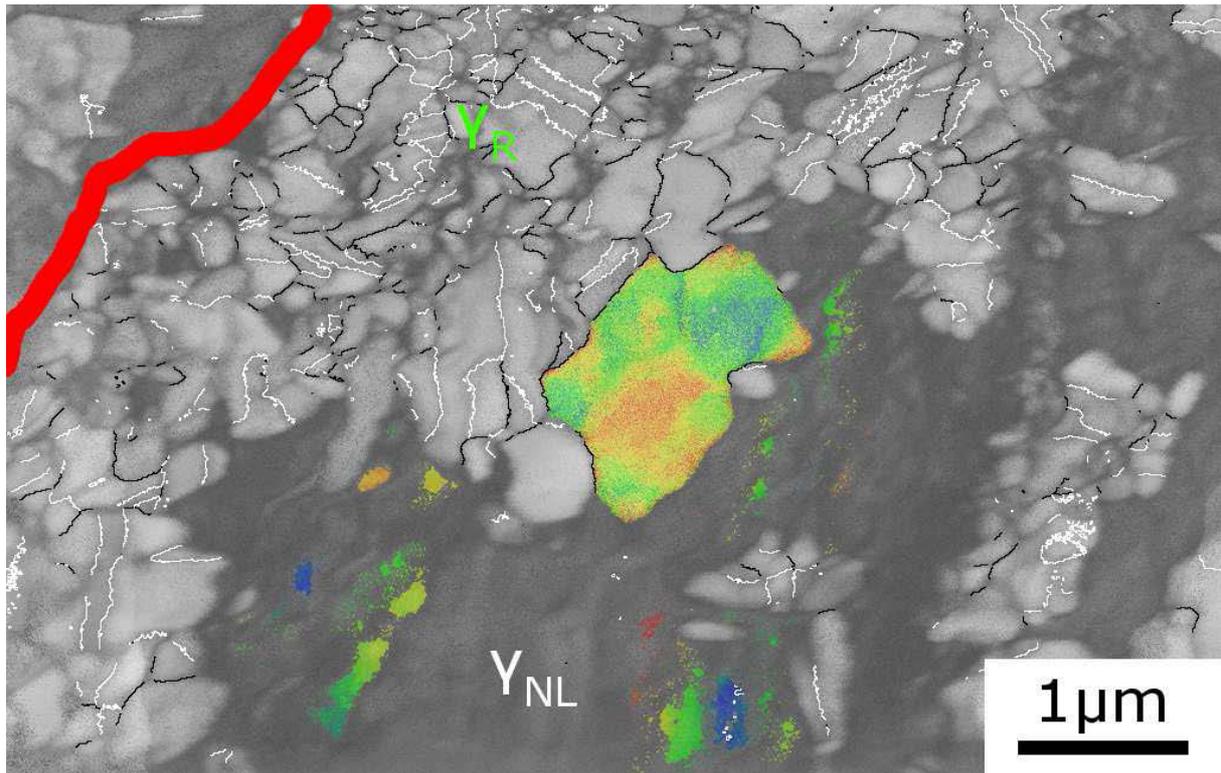


Figure IV-17 : Analyse en TKD d'un cou interrompu à 775°C. Image en contraste de bandes superposée avec un code de couleur de désorientation. Le code de couleur de désorientation dans le grain équiaxe correspond à une désorientation totale de 2°. Celui du nanolamellaire correspond à 12°. Les macles de 60° autour de  $\langle 111 \rangle$  sont tracées en blanc, les joints de grains supérieurs à 5° en noir. La frontière entre les deux particules est représenté par la ligne rouge.

Il y a eu, pendant cette analyse, des problèmes importants de stabilité du faisceau MEB, ce qui donne lieu aux oscillations discernables aux joints de grain. Toutefois, malgré la mauvaise qualité du positionnement du faisceau, les données d'orientation sont bonnes et recèlent des informations pertinentes, c'est pourquoi elles sont présentées. L'image représente un cou, où la jonction entre les deux particules est représentée en rouge. L'information la plus spectaculaire de cette figure est la différence de contraste de bande entre les grains "équiaxes" clairs et les domaines nanolamellaires sombres. Cela montre vraiment la différence d'état cristallin entre ces deux structures. Très peu de la structure nanolamellaire a été indexée, ce qui confirme la forte déformation élastique des domaines nanolamellaires. Les désorientations entre les quelques pixels indexés de cette structure ont été représentée avec le même code de couleur que la figure précédente mais avec une désorientation maximale de 12°.

On remarque ainsi qu'un domaine nanolamellaire a été progressivement désorienté de  $12^\circ$  sur une distance d'environ  $1\mu\text{m}$ . Cette désorientation n'est pas due à la transformation nanolamellaire car aucune désorientation de ce type n'a été constaté lors du chauffage conventionnel des poudres atomisées. C'est donc le résultat de la déformation plastique subie lors de la densification. Cette désorientation est largement supérieure en intensité à ce qui a été vu par EBSD conventionnel. Les domaines nanolamellaires analysés en TKD étant très proches du contact entre les particules, cela confirme le présence d'un gradient de déformation au sein des contacts.

Il y a également des traces d'activité plastique au cœur des grains  $\gamma$  équiaxes, comme le montre le gros grain coloré dans la Figure IV-17. Le code de couleur correspond cette fois ci à une désorientation maximale de  $2^\circ$  depuis la zone bleue. On peut clairement identifier des zones d'orientations homogènes légèrement désorientées les unes par rapport aux autres. Ces cellules sont le signe d'activité plastique et d'une organisation des dislocations qui tend à former des sous-grains. Cette activité a été relevée majoritairement dans les plus gros grains, qui -au vu de leur taille- ressemblent à des grains  $\gamma_M$  issus de la solidification. Pour rappel, le seul critère permettant de différencier les  $\gamma$  massifs de ceux issus de la recristallisation est leur taille, car leur morphologie est identique. Les plus petits grains sont très homogènes en contraste de bande, ce qui confirme leur état de nouveaux grains  $\gamma$  recristallisés vierges de dislocations.

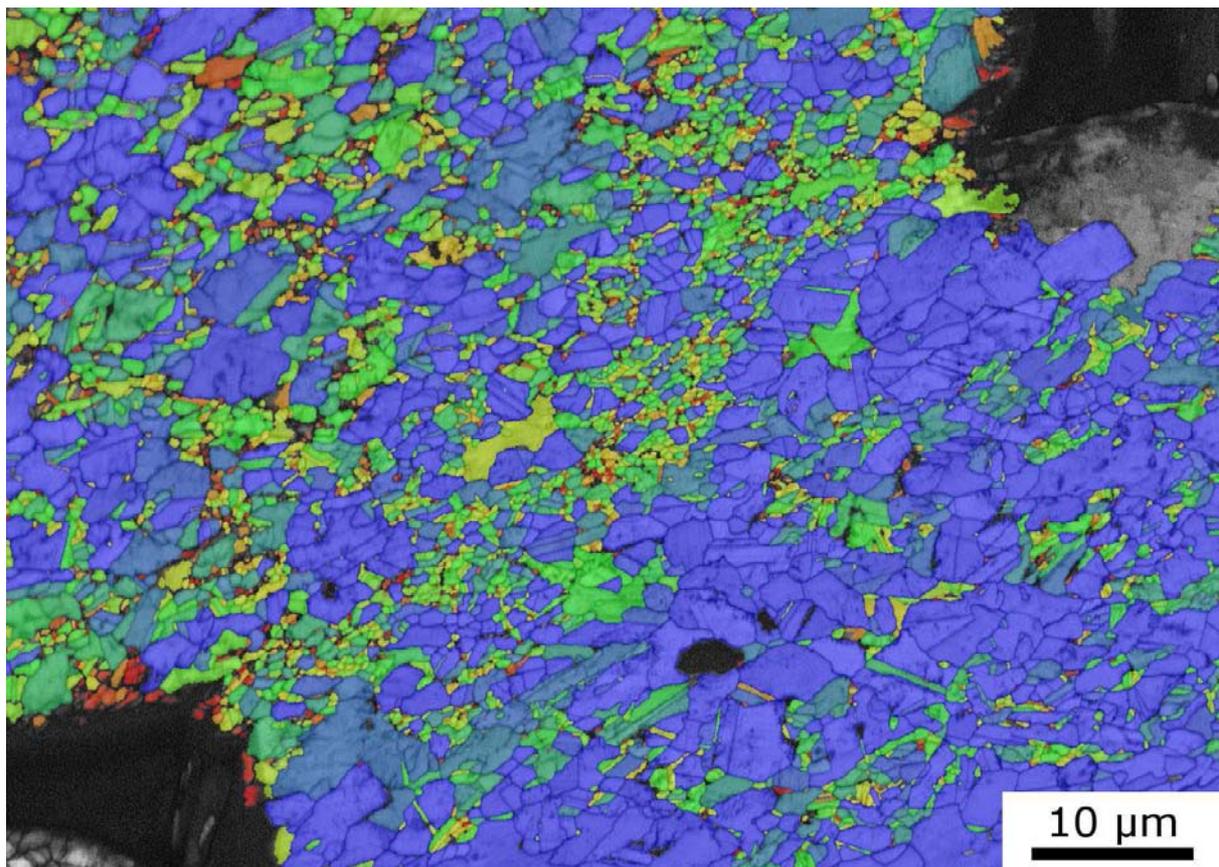


Figure IV-18 : Image de l'état de contrainte des grains  $\gamma$  formant un cou interrompu à  $1025^\circ\text{C}$  (bleu peu de défauts, rouge beaucoup de défaut).

La Figure IV-18 représente un cou d'un échantillon interrompu à 1025°C. La phase indexée est uniquement la phase  $\gamma$ . A partir de cette image, il y a trois informations à exploiter :

- la taille des grains  $\gamma$ . La répartition de la taille des grains est assez hétérogène. La zone formant le cou est uniquement constituée de très petits grains (de l'ordre du micron) alors que le reste du cou possède une structure plus grossière ( $\sim 5\mu\text{m}$ ). La particule du dessus possède d'autres zones à petits grains lorsque l'on s'éloigne du cou alors qu'il y a en a très peu dans la particule du dessous.
- l'image de l'état de déformation des grains. Comme nous avons pu le voir jusqu'à présent, le contraste de bandes en EBSD permet d'avoir une idée de la qualité du cliché de Kikuchi, et donc une idée de la qualité cristalline (taux de présence de défauts au sein d'un grain). A partir de cela, le contraste de bandes moyen de chacun des grains a été évalué puis représenté à l'aide d'un code de couleur arc-en-ciel avec le bleu pour les grains présentant très peu de défauts et rouge pour ceux en contenant beaucoup. Cet indicateur permet d'apprécier grossièrement l'état de "perfection cristalline" des grains  $\gamma$ . On remarque qu'au niveau du cou, une très grande majorité des petits grains  $\gamma$  possèdent des défauts, mais certains en sont tout de même vierges. D'une manière générale, la particule du dessus possède plus de grains colorés en vert que celle du dessous, ce qui peut laisser penser que les deux particules ne subissent pas la même déformation mécanique.
- à ce stade de la densification, les pores sont encore extrêmement anguleux, ce qui signifie que les mécanismes purement diffusifs ne sont pas à l'œuvre. La densification par des mécanismes principalement diffusifs s'effectue donc à une température supérieure à 1025°C.

#### IV-4.3.1 Synthèse

Les résultats précédents montrent que l'activité plastique est intense au niveau des cous mais que cette zone de déformation est confinée à une quinzaine de microns de part et d'autre du contact. De plus, il a été montré que les domaines nanolamellaires présents au niveau des cous sont extrêmement déformés, ce qui confirme que l'activation à plus basse température de la recristallisation au niveau des cous est due à l'intense plastification.

Les observations permettent également de mettre en évidence un processus de recristallisation dynamique. A 675°C, il n'y a pas de grains  $\gamma$  recristallisés identifiables au niveau des cous. A 725°C les premiers grains  $\gamma$  recristallisés apparaissent, mais c'est à 775°C qu'ils sont clairement identifiables, leur nombre étant important. A ce stade, l'état de déformation est très faible pour les petits grains  $\gamma$  des cous qui viennent de recristalliser. Par contre, les grains  $\gamma$  les plus gros au niveau des cous sont constitués de cellules de désorientations, ce qui indique la présence de dislocations organisées. C'est le signe que ces grains sont dans un état de restauration. A ce stade nous supposons que les gros grains sont des grains  $\gamma_M$  déjà présents dans les poudres initiales. Par la suite, à 1025°C, les cous sont intégralement constitués de petits grains dans divers états de déformation. Le fait que les cous gardent une faible taille de grain montre que la croissance des grains  $\gamma$  est limitée après la recristallisation. De plus, alors qu'à 725°C les  $\gamma_R$  sont vierges de défauts, certains grains  $\gamma$  à 1025° constituant les cous sont déformés et d'autres vierges de défauts. Toutes ces indications nous confortent dans l'idée qu'il y a de la recristallisation dynamique dans une zone confinée près des cous. Dans les autres zones (à cœur notamment), la taille de grain augmente sans preuve évidente de l'augmentation de leur densité de défauts.

## IV-5 Microstructure finale

Cette partie s'intéresse à l'état de la microstructure lorsque les échantillons sont complètement densifiés, à l'issue du cycle SPS à 1150°C. En premier lieu, les hétérogénéités de taille de grains dans l'échantillon seront identifiées. Ensuite, la germination de la phase  $\alpha_2$  sera discutée. Enfin, l'état de déformation de la structure finale sera étudié.

### IV-5.1 Taille de grain

La Figure IV-19 propose une vue de la microstructure à l'issue de la densification. Une analyse EBSD menée sur une large zone (Figure IV-19 a)) permet de mettre en évidence les hétérogénéités de tailles de grains  $\gamma$ . Sur cette image, on distingue clairement des zones de 50 à 100 $\mu\text{m}$  où la microstructure est plus grossière (grains d'une dizaine de microns alors que dans le reste de la microstructure leur taille est de quelques microns). Une analyse à plus fort grossissement (Figure IV-19 b)) permet de mettre en évidence cette hétérogénéité. Cette image illustre parfaitement l'hétérogénéité de taille de grains entre la zone centrale de l'image (à faible taille de grain) et les zones à forte taille de grain (gauche et droite). Cette figure ressemble très fortement à la microstructure présentée pour le cou interrompu à 1025°C (Figure IV-18) qui présentait de très petits grains au niveau du cou et de larges grains dans les particules. Ces zones d'hétérogénéités sont présentes dans l'intégralité de l'échantillon et sont vraiment représentatives de la structure finale formée par SPS. La taille de ces zones est du même ordre de grandeur que la taille des particules de poudres atomisées.

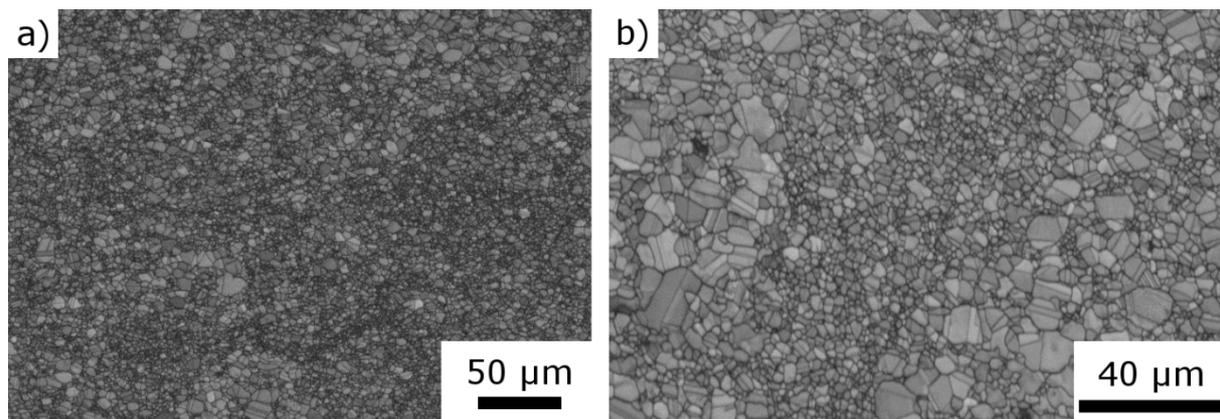


Figure IV-19 : a) Vue MEB de l'échantillon complètement fritté. a) et b) Image en contraste de bandes d'une analyse EBSD à différentes échelles.

### IV-5.2 Germination $\alpha_2$

Le traitement thermique imposé pendant le cycle de compaction prévoit un palier de 2 minutes de maintien en température à 1150°C. Cette température, légèrement supérieure à la température de l'eutectoïde comprise entre 1100 et 1125°C, n'est pas suffisante pour amorcer la transformation lamellaire qui s'opère au refroidissement de grains  $\alpha$ , comme démontré dans les travaux de Berteaux [BERTEAUX 2008]. C'est pourquoi la microstructure observée est de type presque-gamma avec un petit peu de phase  $\alpha_2$ . Afin de vérifier si l'échantillon possède une fraction de phases conforme à ce qui est attendu par la thermodynamique, les phases ont été quantifiées par diffraction des rayons X. Pour rappel : à température ambiante, il est prévu entre 4 à 6% de phase  $\alpha_2$  dans l'alliage GE [CHARPENTIER 2003].

La Figure IV-20 compare le diffractogramme RX obtenu sur l'échantillon compacté (corrigé des éventuelles textures présentes) avec celui obtenu pour la poudre recuite à 950°C dans le chapitre précédent. Le résultat montre que les spectres sont quasiment identiques. La largeur des pics pour l'échantillon compacté est légèrement plus importante, ce qui est la conséquence, dans le cas présent, d'une taille de grain plus fine et d'une densité de défauts plus importante. De plus, les pics de phase  $\alpha_2$  sont légèrement plus intenses que pour la poudre recuite. La quantification de la phase  $\alpha_2$  grâce aux diffractogrammes RX permet de d'établir qu'il y en a environ 6%, soit 2% de plus que pour la poudre recuite. Si l'on considère la marge d'erreur de la quantification par rayon X, on se situe dans les proportions attendues. Si l'on s'intéresse à la germination de la phase  $\alpha_2$ , on identifie différents types de sites que nous allons à présent détailler.

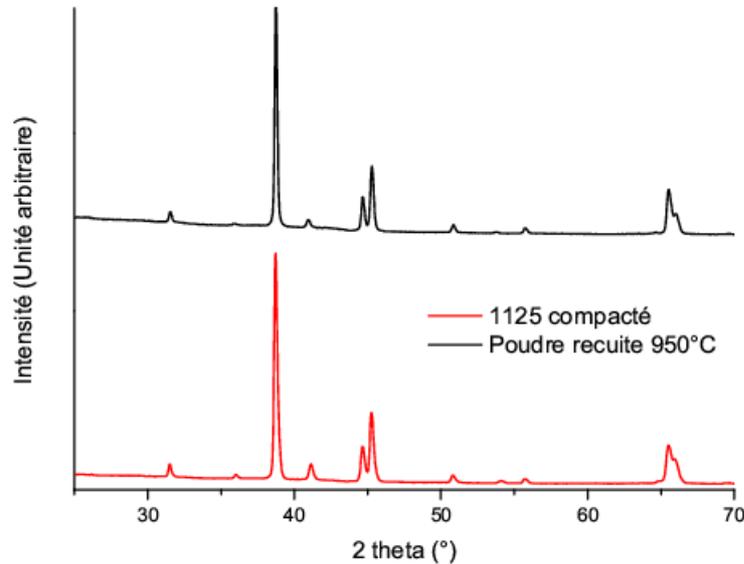


Figure IV-20 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon complètement fritté à 1150°C et de la poudre recuite par DSC à 950°C étudiée dans le chapitre précédent.

#### IV-5.2.1 Germination intergranulaire

La Figure IV-21 permet de mettre en évidence les 2 types de sites de précipitation de la phase  $\alpha_2$ . Les précipités intergranulaires sont préférentiellement localisés au joints triples entre grains  $\gamma$ . Ils sont bien supérieurs en taille à ce qui a été présenté à 950°C, ce qui est tout à fait normal car ceux-ci ont coalescé depuis leur germination [SANKARAN 2009]. Leur répartition spatiale est par contre moins homogène. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la distribution des précipités  $\alpha_2$  était dépendante de la chimie locale des poudres, et que la germination s'opérait principalement dans les dendrites riches en titane. Sur les échantillons complètement densifiés, il est difficile de vérifier ce constat car les variations de contraste chimiques des électrons rétrodiffusés sont écrasées par le contraste cristallin. Néanmoins, la sursaturation en titane de la phase  $\gamma$  étant nécessaire pour déclencher la précipitation de la phase  $\alpha_2$ , il n'y a aucune raison que sa germination se fasse en dehors des dendrites. Mais la composition chimique locale n'est pas la seule raison de l'hétérogénéité de répartition spatiale des précipités  $\alpha_2$ . En effet, on remarque que les précipités sont plus nombreux dans les zones à petits grains que dans les zones à forte taille de grain. Les zones à petits grains sont des zones où la déformation a été plus importante car elles correspondent aux anciens cous entre particules. Par conséquent, la germination et croissance de la phase  $\alpha_2$  y est facilitée, d'une part parce que la petite taille de grain offre de plus nombreux sites de germination aux points triples, d'autre part parce que la présence de défauts doit favoriser la croissance par diffusion.

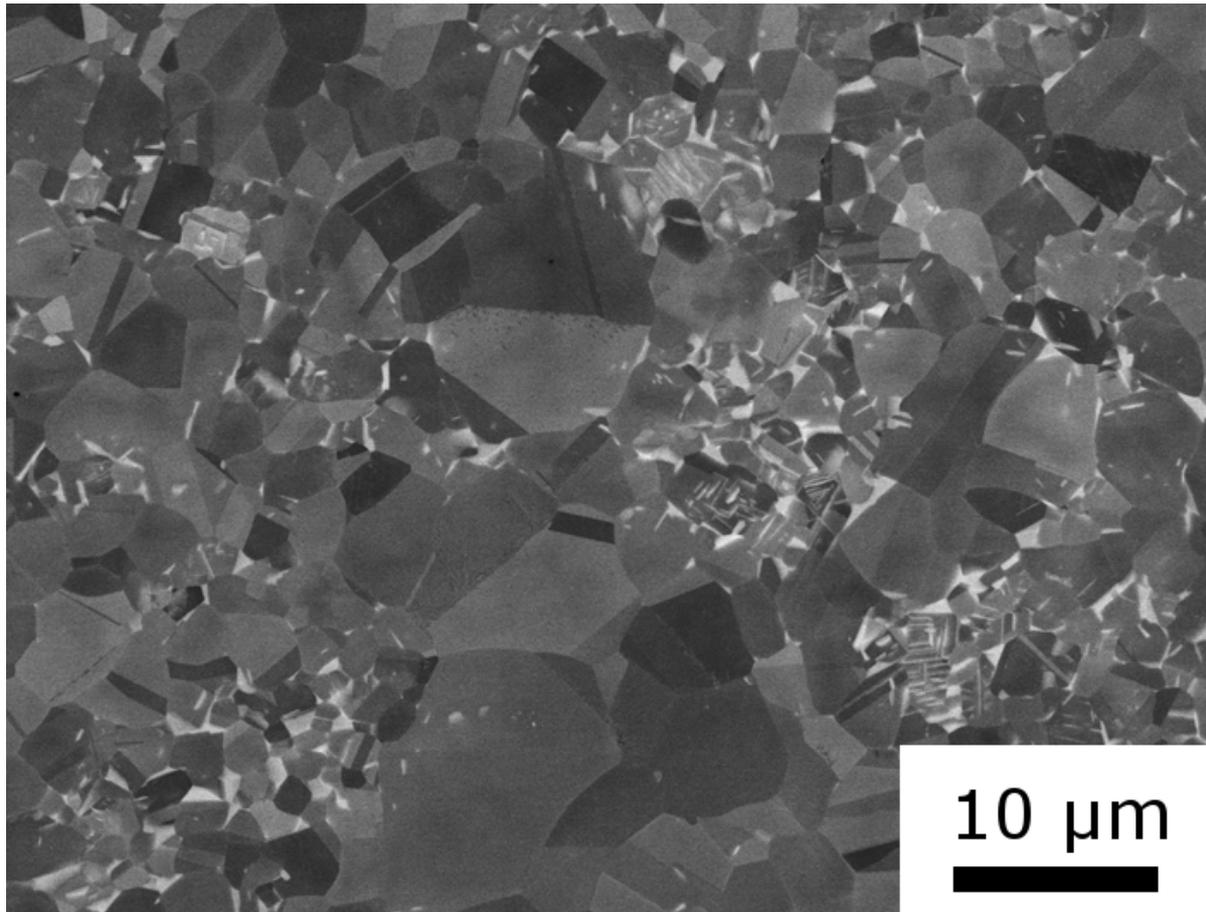


Figure IV-21 : Image en contraste rétrodiffusé des précipités  $\alpha_2$  dans la microstructure finale.

#### IV-5.2.2 Germination intragranulaire

Un autre type de précipité est discernable sur la Figure IV-21, ce sont les précipités intergranulaires. Ils présentent une forme en aiguille et germent le long des plans (111) de la phase  $\gamma$ . Ils sont en tous points semblables à ceux discutés après DSC jusqu'à 950°C. Leur répartition est une fois encore hétérogène car ils semblent absent des larges grains  $\gamma$ . Une lame mince a été préparée par FIB à l'interface entre des gros grains et des petits grains afin de vérifier cette hypothèse. La zone de prélèvement est encadrée en rouge sur la Figure IV-22 a). La Figure IV-22 d) représente la zone d'analyse, avec à gauche les gros grains (zoom sur Figure IV-22 b)) et à droite les petits grains (zoom sur Figure IV-22 c)). On peut voir dans les deux cas la présence de la précipitation intergranulaire aciculaire (pointée par des flèches blanches). Dans le cas des gros grains, les précipités sont extrêmement fins et non détectables par imagerie BSE. Dans les petits grains, leur taille est plus importante, ce qui permet leur détection par imagerie MEB. Dans les deux cas, la germination s'effectue en épitaxie selon les plans (111).

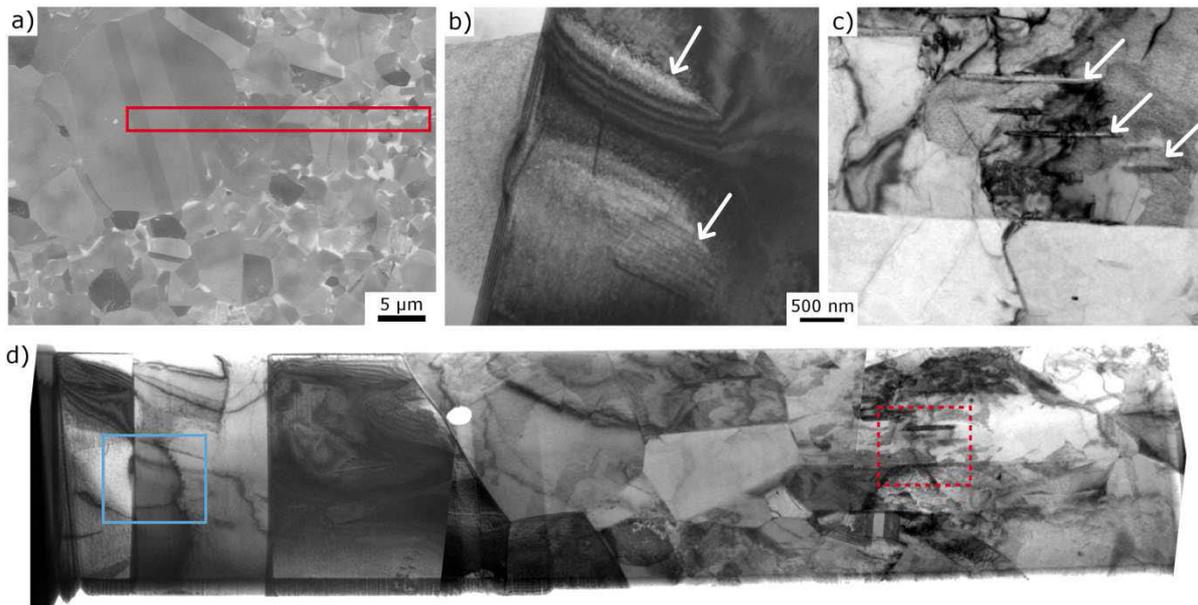


Figure IV-22 : Images en champ clair de la précipitation intragranulaire de la phase  $\alpha_2$ . a) Image BSE de la zone découpée par FIB encadrée en rouge. b) Image de la zone encadrée en bleu. c) Image de la zone encadrée en pointillés rouge. d) Vue globale de la lame. Les flèches blanches pointent des précipités  $\alpha_2$ .

#### IV-5.2.3 Germination dans les zones riches en oxygène

Dans la section IV-4.1 nous avons fait allusion à la teneur initiale en oxygène de la surface des particules de poudres comme étant un potentiel problème au niveau des hétérogénéités. La Figure IV-23 permet de mieux comprendre la conséquence de cette teneur en oxygène. Sur la partie gauche de cette image (Figure IV-23 a)), on voit une zone de l'échantillon totalement densifiée. On peut identifier une surface sphérique au milieu de l'image avec une structure  $\gamma$  assez grossière à l'intérieur et un collier de petits grains  $\alpha_2$  à sa périphérie. Cette répartition de précipités  $\alpha_2$  assez hétérogène et très bien ordonnée (des lignes continues) permet de délimiter les surfaces des ex-particules de poudres. Il est possible que cette germination hétérogène de phase  $\alpha_2$  provienne de zones localement plus riches en oxygène, élément qui stabilise la phase  $\alpha_2$  [MENAND 1996]. Dans le cas du cycle SPS standard, ces zones ne sont pas identifiables partout. Cela dépend principalement de la déformation subie par la particule. Afin de prouver que cette précipitation est due à l'oxygène, nous avons fait subir à la poudre atomisée un cycle SPS standard, mais où le niveau de vide de la chambre de compaction était largement moins bon. Le résultat (Figure IV-23 b)) est sans appel. On observe alors de très larges grains  $\alpha_2$  qui délimitent des zones qui sont, sans nul doute, les ex-particules de poudre. Cette oxydation volontaire est donc un excellent traceur dans TiAl pour identifier les formes des particules à l'issue de la compaction finale. On peut remarquer grâce à cet essai que de nombreuses particules gardent leur aspect sphérique à l'issue de la densification. Mais les mécanismes de transformations de phase et de déformation risquent d'être perturbés à cause de la précipitation de cette phase. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé une telle poudre pour nos autres essais.

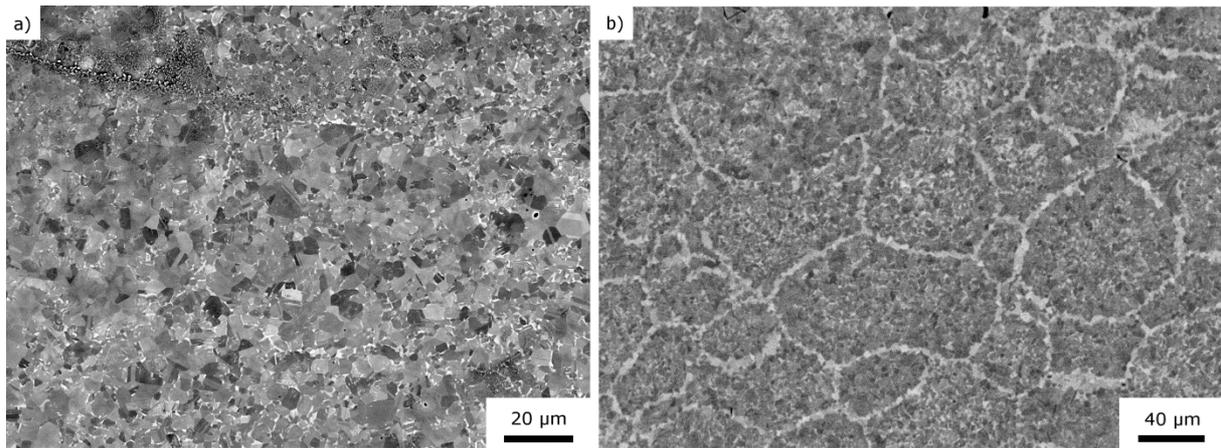


Figure IV-23 : Vue en imagerie BSE de la précipitation de la phase  $\alpha_2$  autour des particules de poudres. a) cycle SPS standard, b) cycle SPS avec un très mauvais niveau de vide.

### IV-5.3 Etat de déformation

Une lame mince a été préparée dans l'échantillon complètement densifié. Une surface de  $550\mu\text{m}^2$  est présentée sur la Figure IV-24. Au vu de la taille des grains qui n'est guère supérieure à quelques microns, il est probable que la lame ait été extraite d'une zone à petits grains. Dans cette microstructure, on détecte beaucoup de défauts. En effet, de nombreuses dislocations sont identifiables (flèches bleues). On observe aussi des bandes noires très fines qui sont des macles de déformation selon les plans (111) (flèches vertes). Ces macles sont reconnaissables à leur forme lenticulaire. Attention toutefois, car certaines bandes noires correspondent à des aiguilles de phase  $\alpha_2$  (flèches rouges). Il est également possible de distinguer quelques fautes d'empilement. Certaines zones sont cependant vierges de tout défaut, comme la zone en bas à droite de l'image. C'est par exemple le cas des gros grains analysés sur la Figure IV-22 qui étaient vierges de tout défaut.

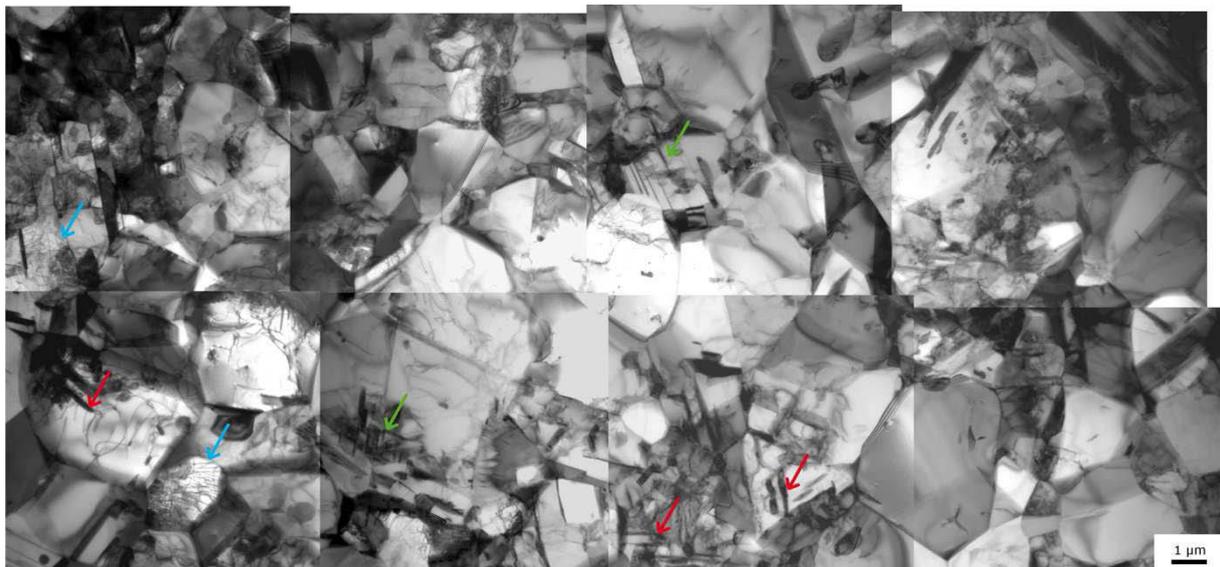


Figure IV-24 : Imagerie en champ clair au MET de l'échantillon complètement fritté par SPS. Les flèches rouges indiquent des précipités intragranulaires  $\alpha_2$ , les vertes des macles de déformation et les bleues des zones à forte densité de dislocations.

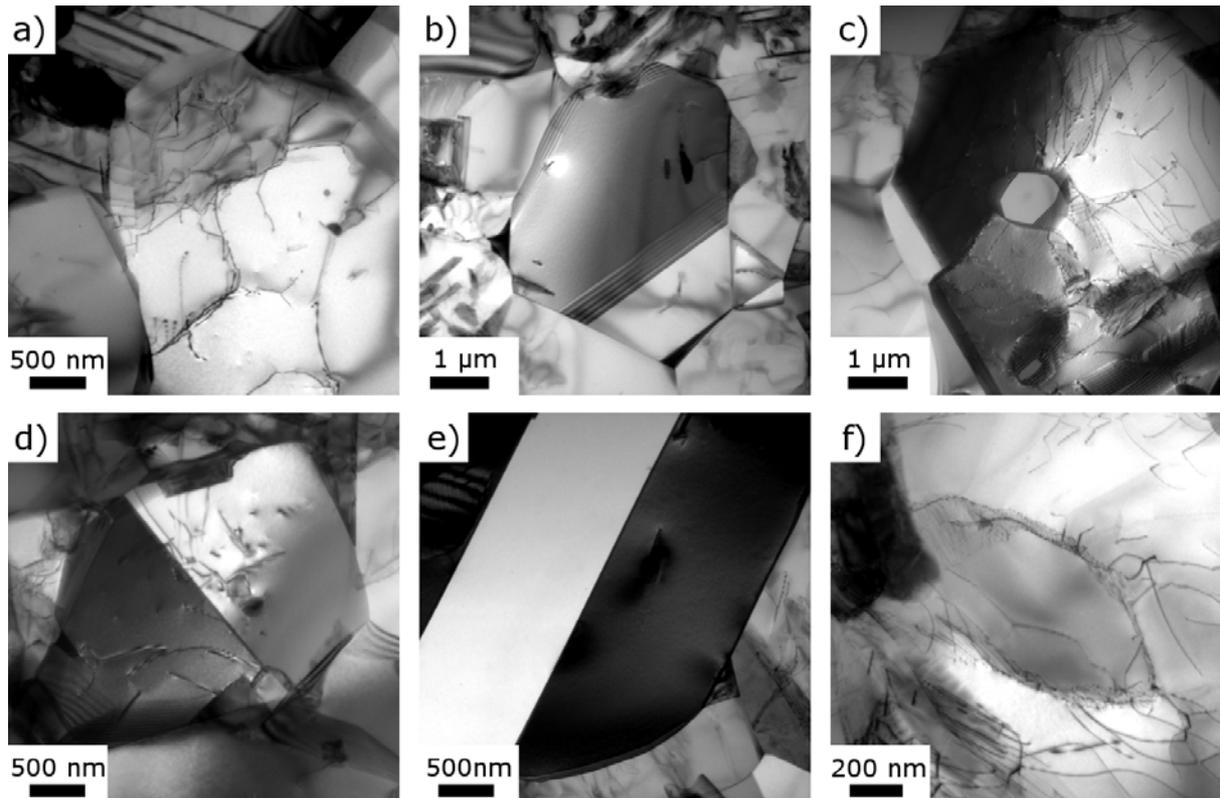


Figure IV-25 : Détails de l'imagerie MET : a) et d) dislocations à l'intérieur d'un grain  $\gamma$ , b) et e) grain  $\gamma$  vierge de dislocations, c) et f) cellule de dislocations à l'intérieur d'un grain  $\gamma$ .

La Figure IV-25 permet de résumer l'état dans lequel peut se trouver un grain  $\gamma$ . Il peut présenter des traces de déformation, en ayant des dislocations et/ou macles de déformation comme sur les Figures IV-25 a) et d). Il peut être vierge de tout défaut, comme sur les Figures IV-25 b) et e). Mais il peut se trouver dans un état intermédiaire, c'est à dire dans un état de restauration. Dans ce cas, les dislocations se sont organisées de manière à créer une ou plusieurs cellules avec une orientation assez proche du grain parent. C'est ce qui est présenté sur les Figures IV-25 c) et f).

Une zone déformée a été cartographiée au MET pour identifier les désorientations dues aux dislocations présentes (Figure IV-26). Le pas d'analyse est de 60nm, car il fallait trouver un compromis entre résolution spatiale et taille de zone d'analyse. Comme le but était d'identifier des cellules de déformations induites par les réseaux de dislocations, le choix s'est donc porté pour une large zone d'analyse. Bien que ce pas d'analyse soit atteignable par MEB, la précision angulaire de la mesure est bien meilleure en MET, ce qui permet de déceler de fines désorientations. Comme le pas d'analyse est assez "gros", les détails fins tels que les macles de déformation ou les petites aiguilles  $\alpha_2$  ne pourront être indexées.

Les joints de grains sont identifiés par des traits noirs alors que les joints de macles de  $60^\circ$  autour de  $\langle 111 \rangle$  sont repérés en blanc. La phase  $\alpha_2$ , qui est en rose sur l'image, est vraiment fine. De nombreux grains ont germé aux points triples des grains  $\gamma$ , mais l'on identifie également quelques grains  $\alpha_2$  à l'intérieur des grains  $\gamma$ . Au vu de la taille de ces précipités, il n'est pas étonnant que très peu d'entre eux soient indexés par une analyse EBSD par MEB. Les données de la cartographie d'orientation nous permettent de calculer les désorientations locales dans les grains  $\gamma$ , c'est à dire la désorientation moyenne du pixel par rapport à ses voisins dans une limite de  $5^\circ$ . Les zones en bleu correspondent à des désorientations faibles alors que les zones rouges correspondent à des désorientations de  $2.5^\circ$ . Ce code de couleur permet de mettre très facilement en évidence les cellules de désorientation au sein des grains. Ainsi, on remarque que quasiment tous les grains possèdent des cellules très légèrement désorientées (vert =  $1.5^\circ$ ) les unes par rapport aux autres.

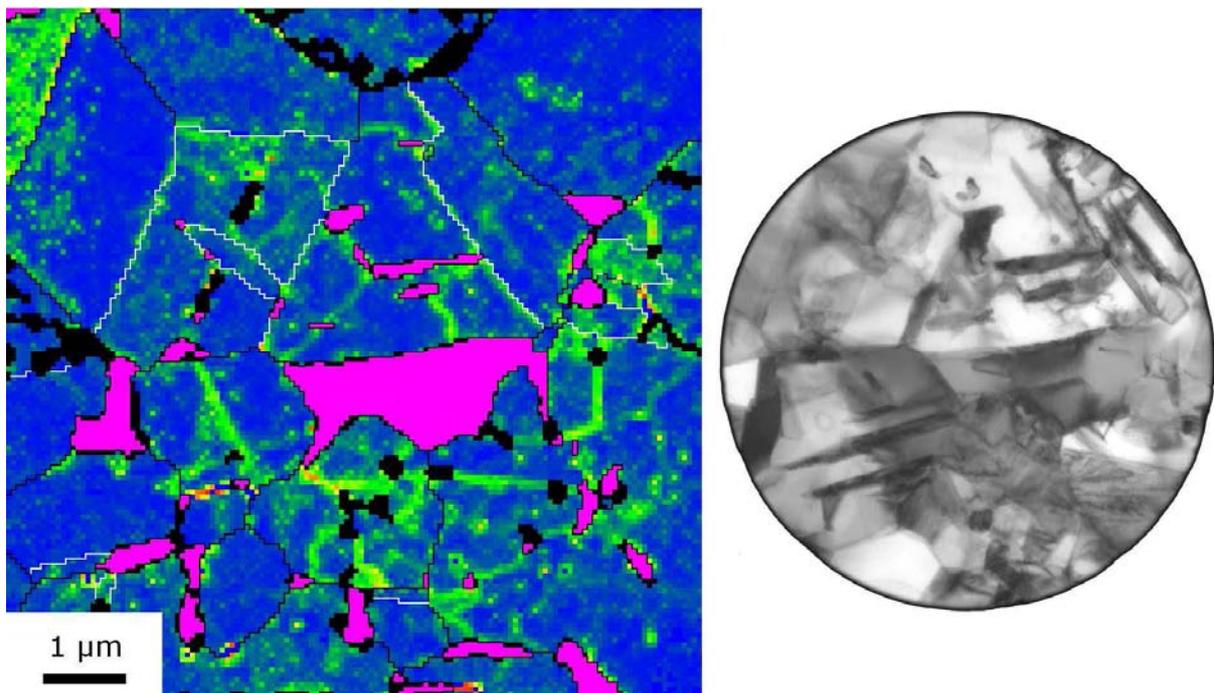


Figure IV-26 : A gauche, cartographie d'orientation d'une zone déformée. La phase  $\alpha_2$  est en rose, la phase  $\gamma$  est représentée selon le code de couleur arc en ciel de désorientation locale dans un même grain, les joints de grains de  $5^\circ$  sont identifiés en noir, les macles de  $60^\circ$  autour de  $\langle 111 \rangle$  en blanc. A droite, vue en champ clair de la même zone.

#### IV-5.4 Synthèse

La microstructure finale est donc biphasée. En ce qui concerne les grains  $\gamma$ , il y a une population bimodale présentant des caractéristiques différentes :

- les gros grains  $\gamma$  présentent très peu de signes de déformation. Les gros grains ne sont pas isolés mais regroupés en agglomérats.
- les petits grains  $\gamma$  sont dans divers états de déformation. Les grains peuvent aller de l'état complètement recristallisé à l'état complètement déformé en passant par l'état restauré. C'est le signe que ces zones sont en état de recristallisation dynamique.

La phase  $\alpha_2$  est elle aussi répartie de manière hétérogène :

- dans les zones à gros grains  $\gamma$ , il y a très peu de précipitation intergranulaire, mais on peut observer des précipités aciculaires en relation d'épitaxie de taille nanométrique
- dans les zones à faible taille de grains  $\gamma$ , il y a énormément de précipitation intergranulaire mais il y a aussi de la précipitation aciculaire en relation d'épitaxie d'une taille bien supérieure à ceux des gros grains  $\gamma$ .
- autour des ex-particules de poudre, il y a de la précipitation  $\alpha_2$  due à la contamination en oxygène de la surface des particules.

## IV-6 Discussion

### IV-6.1 Gradient de déformation

#### IV-6.1.1 Estimation de l'amplitude de la déformation

Dans cette première partie nous allons calculer, à l'aide d'un modèle très simple basé sur la théorie du contact de Hertz [HERTZ 1882], l'amplitude de la zone affectée par la déformation au niveau des cous. Ce modèle permet de modéliser le contact élastique entre deux particules sphériques et d'obtenir la taille de la zone de contact (cou) et le champ de contrainte environnant. Ce calcul nous permettra de connaître la zone affectée plastiquement à l'issue du chargement initial et de comparer avec les résultats provenant des microstructures interrompues. Pour commencer, il faut définir les hypothèses de ce calcul :

- (1) Les particules de poudres sont assimilées à des sphères parfaites sans rugosité.
- (2) Les forces s'appliquant aux contacts sont normales.
- (3) Le contact se fait sans frottement.
- (4) Les matériaux sont homogènes, isotropes et élastiques.

Afin de connaître l'effort s'appliquant sur un cou, il faut poser deux hypothèses supplémentaires : (5) les particules sont toutes de diamètres identiques  $d$  et (6) les particules sont agglomérées selon un empilement hexagonal compact. Ainsi, l'agglomérat de poudre est organisé en couches successives, correspondant au plan basal de l'empilement, et contenant un nombre constant  $Nb_p$  de particules. Ces couches seront appelées strates. Sur la Figure IV-27 est représentée une maille élémentaire du plan basal de l'agglomérat hexagonal compact. Cette maille est constituée d'une seule particule et possède une aire définie par  $A_{maille}$  dans l'eq1. Si l'on divise l'aire de la matrice par l'aire de la maille, on obtient le nombre de particules ( $Nb_p$ ) formant la première strate de l'empilement (eq2).

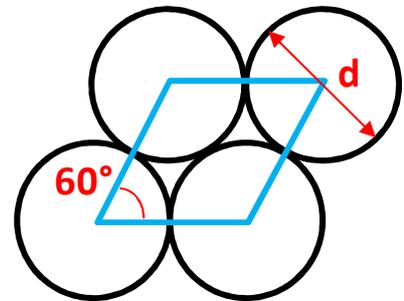


Figure IV-27 : Maille élémentaire d'un empilement compact.

$$\text{eq1} \quad A_{maille} = d^2 \cos 30 = d^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\text{eq2} \quad Nb_p = \frac{\pi R^2}{A_{maille}} \quad \text{avec } R \text{ le rayon de la matrice.}$$

A chaque strate, une particule s'appuie sur 3 autres de la strate suivante (hypothèse 6), comme schématisé sur la Figure IV-28 a). Afin de calculer l'effort  $F$  s'exerçant sur chaque cou, il faut tout d'abord calculer l'effort s'exerçant sur chaque particule de la première strate  $F_{strate1}$  (eq3).

$$\text{eq3} \quad F_{strate1} = \frac{\pi R^2 P}{Nb_p} \quad \text{avec } P \text{ la pression de densification.}$$

Cet effort est ensuite divisé en trois à la strate suivante. Comme nous avons fait l'hypothèse d'un empilement hexagonal compact et de particules de diamètres identiques, la construction géométrique de répartition des forces est donc un tétraèdre régulier de côté  $d$  (Figure IV-28 b)). Par conséquent, la force  $F$  s'exerçant au contact est égale à :

$$\text{eq4} \quad F = \frac{F_{strate1}}{3 \cos\left(\frac{\sqrt{6}}{3}\right)} = \frac{P d^2 \sqrt{3}}{6 \cos\left(\frac{\sqrt{6}}{3}\right)}$$

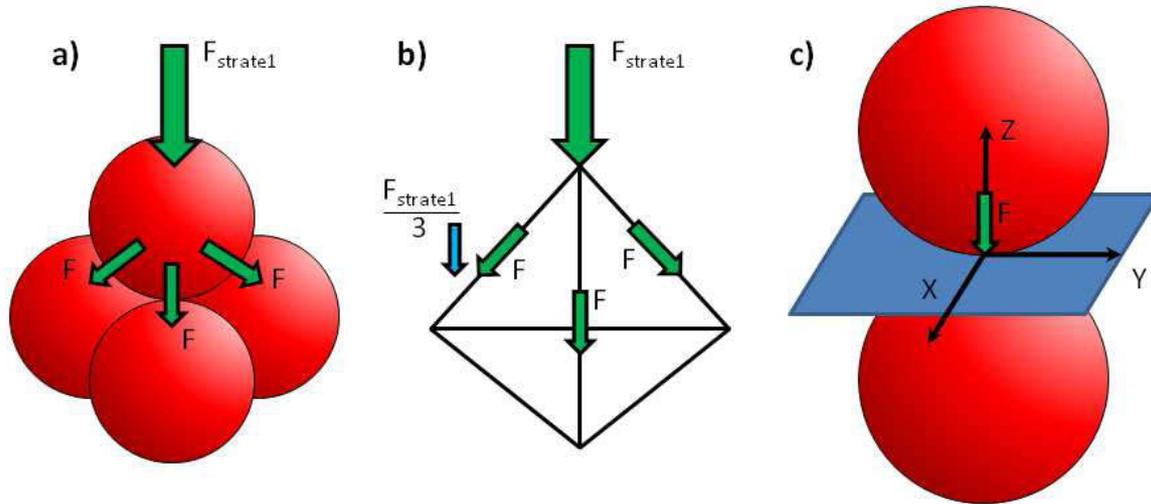


Figure IV-28 : a) Schéma de répartition des efforts entre strates. b) Tétraèdre régulier de côté  $d$  de répartition des efforts entre les particules. c) Système de coordonnées du calcul de contrainte de Hertz.

Pour une pression de 50MPa avec un diamètre de particule de 100 $\mu$ m, la force exercée sur un cou est de 0.21N. Bien entendu, cet effort est le minimum qui puisse s'appliquer au niveau du cou. En effet, l'empilement n'étant pas parfaitement compact, cela conduira à des efforts localement plus importants.

A partir des équations de Hertz, on obtient le rayon  $a$  du disque de contact du cou (eq5) ainsi que la pression maximum  $p_{max}$  s'exerçant au centre du contact (eq7). Cette équation se simplifie en utilisant eq6 (eq8). La somme des enfoncements de chacune des particules  $\delta$  est exprimée en eq9. Ces valeurs sont celles après déformation dans le domaine élastique.

$$\text{eq5} \quad a = \left(\frac{3 F d}{8 E^*}\right)^{1/3} \quad \text{avec } E^* \text{ défini comme le module de Young normalisé en eq5}$$

$$\text{eq6} \quad E^* = \frac{E}{1-\nu} \quad \text{avec } E \text{ le module de Young et } \nu \text{ le coefficient de poisson du matériau des particules}$$

$$\text{eq7} \quad p_{max} = \left(\frac{6 F E^{*2}}{\pi^3 R^2}\right)^{1/3}$$

$$\text{eq8} \quad p_{max} = \frac{3 F}{2 \pi a^2}$$

$$\text{eq9} \quad \delta = \frac{\pi a p_{max}}{2 E^*}$$

Une fois ces données obtenues , il est possible de calculer le champ de contrainte induit par le contact [POPOV 2010; GENEVIÈVE 2011; WIKIPEDIA 2015]. Afin de simplifier le calcul, nous ne présenterons ici que les valeurs des contraintes selon l'axe z, qui est l'axe normal au contact passant par son centre (voir Figure IV-28 c)). Sur cet axe, les contraintes de cisaillement sont nulles, ce qui signifie que les contraintes  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  (eq10) et  $\sigma_{zz}$  (eq11) sont les contraintes principales [JOHNSON 1985]. Cela va nous permettre de calculer directement la contrainte équivalente selon Von Mises ( $\sigma_V$  eq12-eq13) et d'estimer jusqu'à quelle profondeur le matériau sera plastifié.

$$\text{eq10} \quad \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -p_{max} \left[ (1 + \nu) \left( 1 - \frac{z}{a} \tan^{-1} \frac{a}{z} \right) - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{z^2}{a^2} \right)^{-1} \right]$$

$$\text{eq11} \quad \sigma_{zz} = -p_{max} \left( 1 + \frac{z^2}{a^2} \right)^{-1}$$

avec  $z > 0$  la profondeur de la contrainte depuis le disque circulaire de contact.

$$\text{eq12} \quad \sigma_V = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{yy})^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2)}$$

Comme  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ , et que les contraintes de cisaillement sont nulles, l'équation 11 se simplifie en :

$$\text{eq13} \quad \sigma_V = |\sigma_{xx} - \sigma_{zz}|$$

La Figure IV-29 représente ces différentes contraintes le long de l'axe Z, cet axe étant colinéaire à la force appliquée. On remarque que le cisaillement maximal se situe en sous surface mais relativement proche du contact ( $< 2\mu\text{m}$ ). C'est dans cette zone que la plastification commencera. Cette profondeur est notée  $Z_{\text{début pla}}$ . L'égalité de la contrainte équivalente selon Von Mises ( $\sigma_V$ ) et la limite d'élasticité ( $\sigma_y$ ) nous permet de connaître théoriquement la profondeur maximale de plastification de la particule. Cette profondeur est notée  $Z_{\text{fin pla}}$ . Si l'on fait l'hypothèse d'un matériau dont le comportement est élastique parfaitement plastique, la pression moyenne sous l'indenteur (ici la particule) à la fin de la plastification est supposée égale à trois fois la limite élastique [TABOR 1953; JOHNSON 1985]. A partir de cette hypothèse, il est possible de calculer le rayon de contact estimé à la fin de la plastification par la formule donnée en eq14.

$$\text{eq14} \quad a_{pla} = \sqrt{\frac{F}{3 \pi \sigma_y}}$$

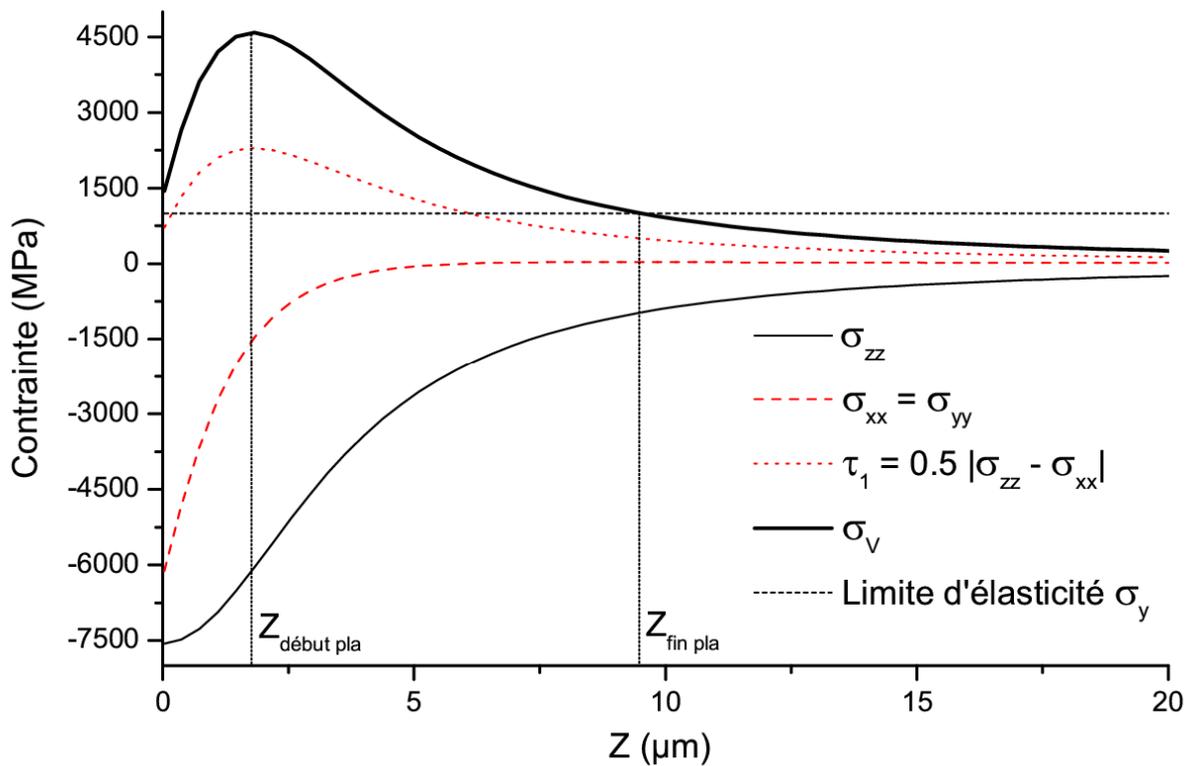


Figure IV-29 : Contraintes exercées sur le contact le long de l'axe z. Définition de points de début de plastification ( $Z_{\text{début pla}}$ ) et de profondeur maximale de plastification ( $Z_{\text{fin pla}}$ ). Les données utilisées sont celles de la phase  $\alpha_2$ .

Les constantes des matériaux utilisés ( $E$ ,  $\nu$  et  $\sigma_y$ ) [INUI 1997; ZHANG 2001] sont regroupées dans le Tableau IV-3, ainsi que les résultats des calculs ( $a$ ,  $P_{\text{max}}$ ,  $\delta$ ,  $Z_{\text{début pla}}$ ,  $Z_{\text{fin pla}}$  et  $a_{\text{pla}}$ ). Deux états ont été considérés, un cou intégralement constitué de phase  $\alpha_2$  et un autre intégralement  $\gamma$ . Bien que la phase initialement présente dans les particules soit la phase  $\alpha$  non ordonnée, nous n'avons pas trouvé de données estimant ses propriétés mécaniques, c'est pourquoi il a été choisi de les approximer par les propriétés de la phase  $\alpha_2$  à température ambiante. De plus, les valeurs des modules d'élasticité et de la limite d'élasticité ont été choisies de façon à tendre vers une limite inférieure de l'influence de la déformation sur le cou.

Tableau IV-3 : Valeurs des constantes des matériaux utilisées et résultats des différents paramètres calculés

Matériau	E (GPa)	$\nu$	$\sigma_y$ (MPa)	a ( $\mu\text{m}$ )	$P_{\text{max}}$ (MPa)	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	$Z_{\text{début pla}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$Z_{\text{fin pla}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$a_{\text{pla}}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\alpha_2$ (20°C)	145	0.33	1000	3.6	7559	0.3	1.8	9.1	4.7
$\gamma$ (775°C)	145	0.33	400	3.6	7559	0.3	1.8	15.3	7.5

Ces deux états (100%  $\alpha$  et 100%  $\gamma$ ) correspondent à deux états expérimentaux que nous avons analysés : l'échantillon interrompu à 675°C pour le 100%  $\alpha$  et l'échantillon interrompu à 775°C pour le 100%  $\gamma$ . En ce qui concerne l'échantillon interrompu à 775°C, la transformation de phase n'étant pas terminée, le taux de phase  $\gamma$  n'est donc pas de 100%, mais c'est toutefois l'échantillon qui s'en rapproche le plus. En effet, l'échantillon interrompu à 825°C est, quant à lui, 100%  $\gamma$ , mais sa densification est trop avancée pour correspondre à ce modèle, car les diamètres des cous ont grossi et les transformations de phases, notamment la recristallisation, ont effacé une partie de la plastification. A partir des informations recueillies en MEB sur ces deux échantillons, les paramètres  $a$  et  $Z_{fin\ pl}$  pour chaque particule du cou ont été mesurés, ils sont récapitulés dans le Tableau IV-4. L'enfoncement des particules  $\delta$  n'a pas été mesuré car il est très difficile à apprécier sur les imageries MEB, mais cela est cohérent avec les très petites valeurs qui sont calculées par le modèle.

*Tableau IV-4 : Valeurs expérimentales des diamètres de cou et de profondeur maximale de plastification pour chaque particule formant le cou, obtenues à partir des données EBSD*

Etat	$a_{pla}$ ( $\mu\text{m}$ )	$Z1_{fin\ pl}$ ( $\mu\text{m}$ )	$Z2_{fin\ pl}$ ( $\mu\text{m}$ )
675°C	4.5	6.3	7.5
775°C	6.7	17.6	18

En comparant le résultat des valeurs expérimentales de l'échantillon interrompu à 675°C avec le modèle pour la phase  $\alpha_2$ , on remarque que les valeurs calculées pour le diamètre de cou et de profondeur de déformation des particules sont en bon accord avec les mesures relevées expérimentalement. Le fait que les propriétés mécaniques de la phase  $\alpha$  à 675°C aient été approximées par celle de la phase  $\alpha_2$  à 20°C, a pour conséquence de sous-évaluer l'impact de la déformation, et donc les valeurs  $a_{pla}$  et  $Z_{fin\ pl}$ . Ces valeurs restent néanmoins supérieures à ce qui a été relevé expérimentalement. Il faut toutefois garder en mémoire qu'il n'y a aucun moyen de savoir si les cous observés sont coupés en leur diamètre, cela signifie que les mesures expérimentales peuvent être plus importantes que ce qui a été relevé ici. La bonne concordance du modèle avec les données expérimentales permet de suggérer qu'à 675°C, seule la déformation plastique est active comme mécanisme de densification. Cela permet également de prouver qu'un modèle basé sur la théorie de Hertz convient bien en première approximation pour reproduire le comportement de la densification à basse température dans le SPS (dans notre cas <675°C).

Le cas de l'échantillon interrompu à 775°C est plus délicat car la structure est principalement  $\gamma$  sous différentes formes : nanolamellaire et recristallisé. En comparant les données expérimentales avec les calculs pour la phase  $\gamma$ , on remarque que la concordance est satisfaisante. Cette corrélation nous permet, une fois encore, de suggérer que le modèle de la théorie de Hertz est valide pour les étapes de densification à basse température. 775°C est toutefois la limite supérieure d'application du modèle, car il a été montré que la recristallisation prends une place grandissante au niveau des cous. Cette recristallisation induisant des mouvements d'interfaces et de dislocations, elle facilite les mécanismes de déformation assistés par diffusion, tels que le fluage dislocation [NABARRO 1948; HERRING 1950] ou le fluage Coble [COBLE 1970].

Il convient également de noter que les zones recristallisant en premier au niveau des cous se situent en sous surface du contact, ce qui est parfaitement prévu par le modèle de Hertz. C'est donc la confirmation que la recristallisation à plus basse température des cous est la conséquence de deux phénomènes indissociables : la déformation plastique induite par la pression et la température plus élevée au contact.

IV-6.1.2 Evolution de la déformation au cours de la densification

Les différentes analyses EBSD tout au long de la densification nous permettent de suivre l'évolution de la déformation. Ainsi à 675°C des zones déformées relativement limitées en taille sont visibles. Celles-ci sont le fruit d'une plastification due à la pression exercée. A 775°C, ces zones se sont fortement développées (trois fois plus larges). La désorientation induite par la déformation est d'ailleurs beaucoup plus conséquente puisque les domaines nanolamellaires à proximité des cous sont désorientés de plus de 15° (Figure IV-17) alors qu'une très faible désorientation est présente dans les grains  $\alpha$  initiaux (Figure IV-16). Dans ces zones il est également possible de distinguer des grains  $\gamma$  de plus forte taille qui sont probablement des  $\gamma_M$  issus de la solidification. Ces grains sont fragmentés et des cellules de désorientations sont identifiables, ce qui signifie que ces grains sont dans un état de restauration. A 1025°C (Figure IV-18), l'hétérogénéité de déformation est toujours parfaitement visible, et l'on remarque une nette tendance : les grains  $\gamma$  formant le cou sont très fins et assez désorientés. Cela corrobore l'hypothèse que les zones du cou, qui recristallisent suite à la transformation nanolamellaire, se déforment et recristallisent de nouveau de manière dynamique. D'autre part, une hétérogénéité de déformation entre les particules est visible, des zones plus fortement désorientées sont identifiables dans certaines particules alors que d'autres en sont quasiment vierges (exception faite de la zone du cou). A l'état final, la taille de grains évolue peu, par contre des signes de déformation plastique restent clairement identifiables dans les zones à petits grains, sous forme de dislocations ou de macles. Différentes étapes de recristallisation dynamique sont discernables : déformation, restauration et germes de recristallisation. Certaines zones sont complètement vierges de défauts cristallins. Il est possible qu'elles aient complètement recristallisé suite au palier de 2 minutes à 1150°C, ou que ce soient des zones qui ont été épargnées par la déformation. La cartographie d'orientation (Figure IV-26) dans une zone fortement désorientée permet de constater que les grains  $\gamma$  sont subdivisés en cellules désorientées de quelques degrés maximum. Avec tous ces éléments à notre disposition, nous proposons le scénario d'évolution suivant de la déformation au cours du frittage :

Le début de la densification s'opère par une plastification des contacts entre les particules jusqu'à 775°C environ. Cela correspond parfaitement au début de l'inflexion de la courbe de densification.

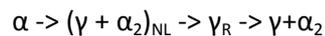
A partir de 725°C, la recristallisation de la structure nanolamellaire des cous démarre. De nouveaux grains  $\gamma$  sont formés et les plus gros d'entre eux (à ce stade les  $\gamma_M$ ) sont déformés et entrent dans un état de restauration. Par la suite, les grains  $\gamma$  nouvellement formés grossissent puis sont à nouveau déformés et recristallisent. Il y a donc une recristallisation dynamique à l'œuvre au niveau des cous, qui est identifiable tout au long du processus de densification. La zone de plastification reste localisée au niveau des cous pour deux raisons : d'une part les cœurs de particules sont en compression hydrostatique, et d'autre part, la recristallisation dynamique est un mécanisme d'adoucissement des zones déjà déformées. La recristallisation dynamique est identifiable à 1025°C au niveau des cous et à l'intérieur de certaines particules. Dans ces zones la taille des grains  $\gamma$  est limitée par la recristallisation dynamique qui crée en continu de nouveaux grains, mais aussi par la proportion de précipités intergranulaires  $\alpha_2$  limitant leur croissance. A l'issue de la densification, les zones à faible taille de grains présentent toujours des signes de recristallisation dynamique.

A partir de 825°C, la recristallisation de la structure nanolamellaire due aux contraintes internes commence dans le cœur des particules, en s'initiant entre les domaines nanolamellaires mais aussi dans les espaces interdendritiques. Elle sera complète à 1025°C. Les particules qui seront peu déformées macroscopiquement ne subiront aucune étape supplémentaire de recristallisation. Si l'on ajoute la très faible proportion de précipités  $\alpha_2$  dans ces zones, cela explique que la croissance des grains  $\gamma$  n'est pas gênée. La taille des grains  $\gamma$  est beaucoup plus importante et ils demeurent vierges de défauts cristallins.

## IV-6.2 Gradient thermique

La présence d'un gradient thermique au niveau des contacts entre particules est admise dans la communauté scientifique, mais son influence est souvent négligée. Il existe très peu de travaux proposant une approche expérimentale permettant d'affirmer sa présence. Parmi ceux-ci on peut citer les travaux de Diouf [DIOUF 2013] où des particules de cuivre (1 à 3mm de diamètre) ont été densifiées par SPS avec une pression de 6MPa. Les observations microstructurales montrent des structures de solidification colonnaires au niveau des cous dont la direction de solidification pointe vers le cœur de particules. Une telle évidence expérimentale plaide pour l'hypothèse de la fusion locale du cou. A aucune occasion nous n'avons fait ce type d'observation dans nos conditions opératoires. Une autre étude [NOWAK 2011], qui présente la compaction de verres métalliques Zr57Cu20Al10Ni8Ti5, fait la démonstration de ce gradient thermique. En effet, alors que la température maximale de densification est de 660°C, des nano précipités cristallins sont formés au niveau des cous, précipités qui ne sont normalement stables qu'à partir de 1000°C. Cette précipitation est arrêtée dès que la taille des cous est suffisante (supérieure à 500nm pour des particules de taille 63-125µm). La température est ensuite relativement homogène pour permettre la densification par écoulement plastique.

Le but de notre analyse détaillée de l'évolution microstructurale pendant la densification est d'apporter une preuve de l'existence de ces gradients thermique lors de la densification d'alliages TiAl, ainsi qu'une estimation de leur amplitude. Comme nous avons pu le voir, les microstructures des poudres atomisées évoluent de manière similaire lors du SPS que lors d'un chauffage conventionnel. En effet, les séquences de transformation sont identiques :



La différence se situe dans les intervalles de température où sont observées ces différentes structures. Dans le SPS, une différence nette a été clairement observée entre le cœur des particules et les cous. Cette différence ne peut être uniquement expliquée par les gradients de déformation présents. Dans un premier temps, il faut choisir judicieusement la ou les transformations qui seront utilisées pour servir de thermomètre interne. En effet, on souhaite ici vérifier la présence d'un gradient thermique, et il convient donc de minimiser toute influence du gradient mécanique présent au niveau du cou. Sur les trois transformations à notre disposition, la germination finale de la phase  $\alpha_2$  peut d'ores et déjà être écartée, car celle-ci se produit à bien trop haute température (>900°C) pour répondre à notre problématique. Reste donc la transformation nanolamellaire et la recristallisation. Parmi ces deux options, c'est la transformation nanolamellaire qui sera retenue. Deux arguments plaident en sa faveur :

Tout d'abord, nous avons expliqué dans le chapitre précédent que la force motrice de recristallisation de la structure nanolamellaire était due à l'énergie emmagasinée dans cette structure (énergie d'interface et énergie élastique). L'ajout de la contrainte mécanique au niveau du cou sur cette structure métastable ne pourra conduire qu'à une activation de la recristallisation à une température plus basse. En effet, cela ne fera qu'augmenter la force motrice de la recristallisation. Le début de la recristallisation n'est donc pas pertinent comme indicateur du gradient thermique.

L'initiation de la transformation nanolamellaire s'opère de la même manière que celle de la transformation lamellaire classique : un cisaillement selon le plan basal de la phase  $\alpha$  suivi d'une diffusion à courte distance permettant la mise en ordre des phase  $\alpha_2$  et  $\gamma$  [DENQUIN 1996; SUN 1999]. Même s'il est connu qu'une transformation displacive peut être orientée par un chargement mécanique, sa germination en épitaxie est beaucoup moins sensible à la présence d'un champ de déformation que celle d'une transformation s'opérant à partir d'un site de germination constitué d'un défaut cristallin. De plus, la poudre étant isotrope, on s'attend à ce que l'influence éventuelle des efforts appliqués au niveau des cous soit moyenné d'un grain à l'autre. En conséquence, l'introduction de la déformation dans la phase  $\alpha$  ne devrait pas trop modifier la température de déclenchement de la transformation de phase nanolamellaire.

Si l'on compare les résultats de la Figure IV-10 a) et b) (imagerie BSE du cou interrompu à 675°C) avec les résultats de la Figure IV-6 c) et d) (imagerie BSE du cœur interrompu à 775°C et 825°C), il y a 2 éléments qui prouvent que la transformation nanolamellaire est plus avancée au niveau des cous qu'à cœur de particules :

Au cœur des particules, la transformation nanolamellaire s'amorce d'abord dans les espaces interdendritiques (775°C), puis s'étend à tout les ex-grains  $\alpha$  (825°C). Au niveau des contacts entre les particules, la transformation nanolamellaire est amorcée à 675°C aussi bien dans les espaces interdendritiques que dans les dendrites  $\alpha$  plus riches en titane. La zone affectée par cette transformation est d'une dizaine de microns. De plus, la carte de désorientation des grains  $\alpha$  (Figure IV-16 b)) montre que la structure nanolamellaire se développe aussi bien dans les zones déformées que dans celles qui n'ont pas été affectées par la déformation. A ce stade, l'effort de compression est maximal car les cous sont de très faible diamètre. Cela confirme l'hypothèse que la transformation nanolamellaire n'est que peu influencée par la déformation induite par le SPS.

De plus, si l'on analyse des larges particules à 675°C, on constate que les espaces interdendritiques qui sont très marqués chimiquement ont déjà été transformés en microstructure nanolamellaire (Figure IV-10 b)). La zone illustrée sur cette figure se situe à une quinzaine de microns du cou. Cette image est en tout point semblable à ce que l'on observe à cœur à 775°C. Un tel comportement n'est pas observé sur des particules de plus petite taille. Une fois encore, l'hétérogénéité chimique initiale de la poudre est déterminante dans l'avancement de la transformation nanolamellaire, ce qui complique les estimations du gradient thermique.

Ces différents éléments nous permettent d'affirmer qu'il y a bien existence d'un gradient thermique au niveau des cous. L'élévation de température paraît être au minimum de 100°C sur une dizaine de microns en moyenne au niveau du cou (à une température de frittage de 675°C). Cette profondeur d'élévation de température est plus importante sur les grosses particules; elle peut aller jusque 15 microns. Bien évidemment, ces éléments ne sont valables que pour ce type de poudre (composition, granulométrie) avec nos paramètres machines (courant, pulses). Mais ils permettent néanmoins de démontrer expérimentalement que les poudres conductrices compactées par SPS sont bien sujettes à un gradient thermique à l'échelle de la particule, gradient qui peut être potentiellement très important au tout début du cycle.

A 775°C, il est possible d'identifier des germes de recristallisation entre les domaines nanolamellaires proches des cous (Figure IV-12). Ces zones sont situées en limite de la zone affectée plastiquement. Bien que la recristallisation ne soit pas le meilleur indicateur de l'hétérogénéité thermique, nous pensons que ces colonies nanolamellaires sont suffisamment éloignées des cous pour être très faiblement affectées par la déformation, et par conséquent utilisables pour mesurer le gradient thermique. La microstructure équivalente à cœur de particule est observée à une température de 825°C. Par conséquent, il y a une différence de température de 50°C entre ces deux microstructures à cœur et à cou. Le gradient thermique est donc toujours identifiable à 775°C, l'élévation de température est au minimum de 50°C sur une quinzaine de microns en moyenne au niveau des cous (à une température de frittage de 775°C).

La modélisation des flux électriques globaux à travers la matrice et l'échantillon dans le SPS à fait l'objet de nombreuses recherches [YUCHENG 2002; VANMEENSEL 2005; RÄTHEL 2009; TIWARI 2009; MINIER 2010; WOLFF 2012]. Il n'y a par contre que très peu de travaux modélisant le courant passant entre deux particules formant un cou, sans doute à cause du trop faible nombre de données expérimentales. Parmi ceux-ci, nous citerons les travaux de Song [SONG 2006] qui a réalisé un modèle permettant d'estimer le gradient de température en fonction de la distance entre le cou et le cœur de particule. Ce modèle utilise une approche purement géométrique (variation de la section de passage en fonction de la distance au contact et conduit à la formule donnée en eq15.

$$\text{eq15} \quad \Delta T = \frac{16}{\pi^2} \frac{I_p^2 \rho \Delta t}{C_v \rho_m [r^2 - (r-x)^2]^2} \quad \text{avec} \quad I_p = \frac{4r^2}{D^2} I_s$$

Cette formule a été utilisée pour estimer le gradient dans des particules constituées de phase  $\gamma$  dans notre configuration SPS.  $r$  est le rayon moyen des particules,  $\rho$  la résistivité électrique,  $\rho_m$  la masse volumique,  $C_v$  la capacité thermique molaire,  $I_s$  désigne le courant passant à travers l'échantillon,  $D$  est le diamètre de la matrice de compaction,  $\Delta t$  la durée des pulses et  $x$  la distance entre le contact et le cœur de particule (au cou,  $x=0$ ). Les paramètres utilisés sont extraits de nos conditions, de Song et coll. [SONG 2006] et d'un alliage  $\gamma$  Duplex Ti 47Al 4(NB W B) [ZHANG 2001].

Tableau IV-5 : Paramètres utilisés pour le calcul du gradient thermique

$r$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_m$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$C_v$ (J/K.mol)	$I_s$ (A)	$D$ (mm)	$\Delta t$ ( $\mu\text{s}$ )
50	1.10E-04	3.80	18.7	134	8	24

La Figure IV-30 a) représente la schématisation d'un cou et le choix du micro volume où le  $\Delta T$  est calculé. La Figure IV-30 b) est la courbe du  $\Delta T$  générée en fonction de la profondeur  $x$  en  $\mu\text{m}$  mesurée du cou vers le cœur de particule. Ce modèle admet une taille initiale de contact entre les particules infiniment petite. Par conséquent, cela conduit à une résistance infinie entre les deux particules, ce qui provoque un  $\Delta T$  lui aussi infini. Pour exemple, dans notre cas, le  $\Delta T$  calculé à 100nm du contact serait de 100 000°C. Ces températures très importantes sont synonymes de fusion locale. Nous avons clairement écarté cette hypothèse dans nos résultats. A partir de cette courbe, nous pouvons cependant déterminer la profondeur correspondant à un écart thermique de 100°C. Dans notre cas, la profondeur serait de 3.3 $\mu\text{m}$ , soit 3 fois moins que ce qui a été mis en évidence expérimentalement. De plus, cette valeur suppose que le contact entre les particules soit un contact ponctuel, ce qui n'est pas réaliste.

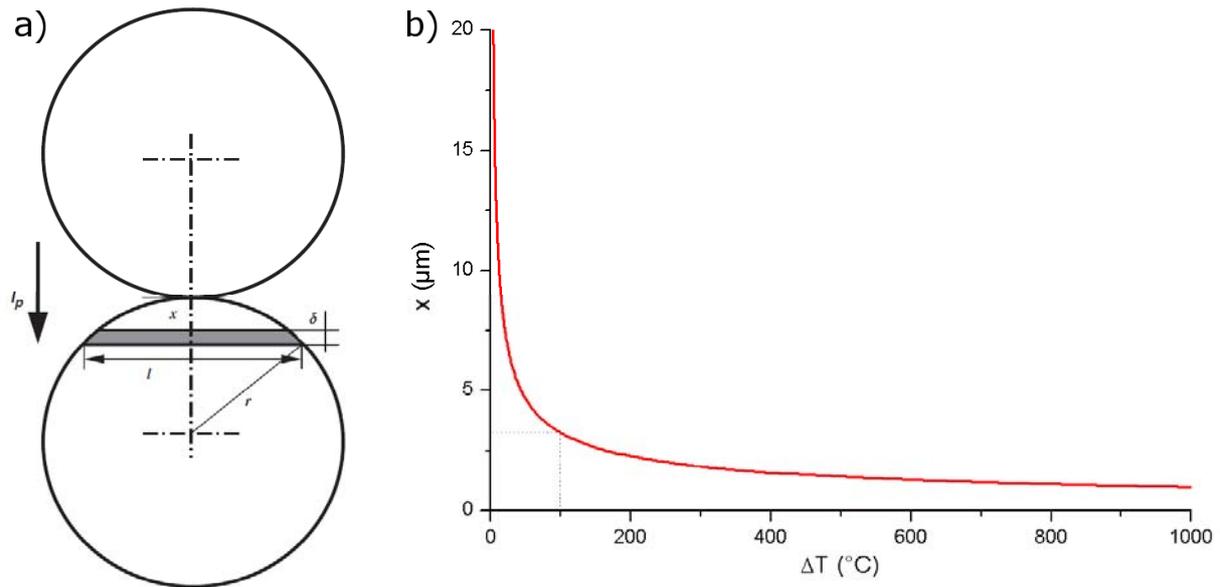


Figure IV-30 : a) Description de la géométrie du cou [SONG 2006]; b) Hétérogénéité de température entre le point de contact des particules ( $x=0$ ) et le cœur des particules ( $x=50$ ).

Il y a des paramètres supplémentaires qui ne sont pas pris en compte par le modèle qui vont avoir tendance à l'éloigner encore un peu plus des évidences expérimentales, comme notamment l'évacuation de la chaleur. En effet, le temps sur lequel le  $\Delta T$  est calculé est basé sur les pulses du système de chauffage SPS, dans notre cas  $24\mu\text{s}$ . Néanmoins, les élévations de température seront compensées par de la conduction thermique mais aussi de la radiation qui vont tendre à diminuer l'amplitude du gradient thermique et donc la taille des zones affectées par le gradient thermique.

Pour finir, il y a un paramètre du calcul dont l'estimation est très complexe : le courant passant par le cou. Il a été calculé en estimant la part de courant passant par l'échantillon ( $I_s$ ) par rapport à celui passant dans la matrice (grâce aux conductivités électriques). Ensuite, ce courant est multiplié par le rapport des surfaces particules/matrice pour évaluer le courant moyen passant dans un cou. Il est fort probable qu'il ait été sous estimé, car les chemins de courant évoluent sans cesse dans les particules. En effet, la résistivité de l'alliage étant relié à sa température, un cou dont la température est plus importante sera plus résistif. De plus, la section du cou changeant en fonction de l'avancée de la densification (notamment sa température), un cou plus large sera moins résistif. Par conséquent, ces changements induisent des modifications dans le chemin de passage du le courant, c'est à dire le chemin le moins résistif possible. C'est le mécanisme, que l'on appelle "self-adjusting mechanism of neck growth" [SONG 2006] qui conduit à une homogénéisation des cous. Au début de la densification où il y a peu de variations de température, les cous les plus larges seront préférés comme chemin. Au fur et à mesure de leur augmentation de température, ces chemins seront délaissés au profit de cous plus petits et moins "chauds". Cela signifie que l'intégralité du courant peut passer par certains cous et changer très rapidement de chemin, permettant ainsi d'expliquer les gradients thermiques relevés beaucoup plus importants que ceux calculés.

### IV-6.3 Impact des hétérogénéités sur la microstructure finale

#### IV-6.3.1 Gradient de déformation et de température au niveau des cous

Le fait de cumuler des gradients de température et de déformation au niveau des cous va avoir une incidence directe sur la microstructure finale. En effet, la température plus importante au niveau des cous va déclencher les transformations nanolamellaire et de recristallisation à plus basse température. La zone dans laquelle s'effectue ces transformations étant fortement déformée, la force motrice pour la recristallisation sera plus importante, c'est pourquoi la taille de grains sera plus fine dans les zones de cous qu'à cœur de particule. Ces zones à petits grains sont ensuite conservées tout au long de la densification par une recristallisation dynamique, qui génère les zones visibles à l'état final où les grains  $\gamma$  sont plus fins. A contrario, certains cœurs de particules sont épargnés par la déformation durant la densification et forment des zones circulaires où la taille de grains  $\gamma$  est plus grossière. De plus, les zones à faible taille de grains sont écrouies alors que les zones à forte taille de grain sont relativement vierges de défauts.

#### IV-6.3.2 Taille des particules

La taille des particules va jouer un rôle important dans les hétérogénéités microstructurales finales. Dans les deux modèles évoqués précédemment, les gradients sont proportionnels à la taille des particules. Cela signifie que la profondeur affectée par la plastification et les hétérogénéités thermiques est proportionnelle au rayon de particule. Nous avons vu que les cous étaient le siège de l'apparition de petits grains sous recristallisation dynamique alors que les cœurs de particules présentent des gros grains  $\gamma$  avec très peu de déformation. Nous pouvons schématiser ces deux populations comme proposé sur la Figure IV-31.

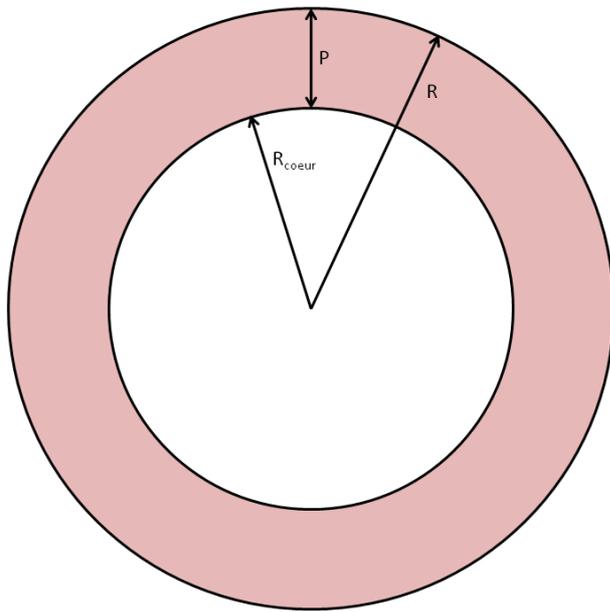


Figure IV-31 : Schéma de la zone affectée thermiquement et plastiquement participant de manière "active" à la densification.

Les petits grains issus des contacts et des hétérogénéités thermiques et mécaniques sont situés sur le pourtour de la particule (en rouge) et participent de manière "active" à la densification. Les gros grains  $\gamma$  sont au cœur de la particule (en blanc) et participent très peu à la densification. La profondeur de la zone à petit grains est dénommée P. Dans les deux modèles présentés, P/R est une constante, le rapport de la surface rouge (à petit grains) divisée par la surface totale de la particule est donc constant. Mais lorsque R augmente,  $R_{\text{cœur}}$  augmente aussi proportionnellement. Par conséquent, les hétérogénéités finales de taille de grains seront dépendantes de l'hétérogénéité de la taille des particules. En effet, les plus grosses particules (150 $\mu\text{m}$ ) donneront lieu à des zones circulaires de gros grains  $\gamma$  trois fois plus grandes que pour les petites particules (50 $\mu\text{m}$ ). La périodicité des hétérogénéités de taille de grains est donc fonction de la taille initiale des particules de poudres.

Ce n'est pas la seule conséquence de cette hétérogénéité de taille de poudre. Il a été montré que la densification de particules de plus petites tailles est plus rapide pour un même cycle SPS [JABBAR 2010]. L'explication avancée par l'auteur est que les microstructures des petites particules seraient moins résistantes que celles des grosses. Au vu des résultats présentés, nous attribuons ce phénomène aux hétérogénéités de transformation de phase et à la structure de l'agglomérat. Les petites particules possèdent des hétérogénéités chimiques moins marquées que les grosses. Il a été montré dans le chapitre III que les cinétiques de transformation de phases sont plus rapides pour les grosses particules à cause de la force motrice chimique plus importante. Les transformations  $\alpha \rightarrow \gamma$  s'opèrent donc à plus haute température pour des petites particules. Le mécanisme de fin de densification est la diffusion, c'est aussi le plus lent. Nous pensons qu'un décalage des transformations de phases vers de plus hautes températures a pour conséquence une amélioration de l'efficacité des phénomènes diffusifs et donc l'accélération de la fin de la cinétique de densification.

D'autre part, la porosité initiale de l'agglomérat est identique quelle que soit la taille des particules, mais les porosités sont plus petites et nombreuses pour un agglomérat constitué de petites particules. Vers la fin de la densification, lorsqu'il ne reste plus qu'à fermer les pores restants par diffusion, celle-ci est plus rapide car il y a besoin de moins de matière à amener sur de plus petites distances. En conclusion, l'utilisation de poudres de granulométrie peu variable et de petite taille permettra d'assurer une meilleur homogénéité de taille de grain et une densification plus efficace.

### IV-6.3.3 Hétérogénéité de taille de grain

Les deux hétérogénéités précédentes sont donc la cause de la distribution bimodale de la taille de grain  $\gamma$ . Mais cette hétérogénéité de distribution de taille de grains  $\gamma$  va conduire à une troisième hétérogénéité. Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'étape suivant la recristallisation était la précipitation de la phase  $\alpha_2$ . Cette précipitation va se produire de préférence aux points triples de la phase  $\gamma$  et dans des zones chimiquement favorables. Les zones où la recristallisation dynamique prend place (petits grains) sont des zones présentant une densité de défauts plus élevée et où les mouvements atomiques sont favorisés. Par conséquent, ces sites sont favorables à une germination de phase  $\alpha_2$  à plus basse température car la force motrice de transformation et le nombre de sites de germination  $\gamma$  sont plus importants. Il y a notamment beaucoup de joints triples à cause de la faible taille de grains. Par conséquent, la germination et la croissance intergranulaire de  $\alpha_2$  est favorisée dans ces zones. Par la suite, ces précipités ont pour effet de bloquer la croissance des grains  $\gamma$ .

Dans les zones à forte taille de grains  $\gamma$ , il y a peu de mouvement atomique. Comme il n'y a pas de recristallisation dynamique, la germination de la phase  $\alpha_2$  se fait à plus haute température. Rien n'entrave donc la croissance des grains  $\gamma$ . Une fois que la température est suffisante pour permettre la germination, il n'y a que très peu de sites disponibles à cause de la croissance des grains. C'est pourquoi, ces zones présentent plutôt une germination intragranulaire en épitaxie selon les plans (111). Du fait de leur cohérence, ces interfaces sont moins mobiles. C'est pourquoi la croissance des précipités aciculaires est très limitée.

Dans les zones à petite taille de grains, des précipités aciculaires sont également identifiables. Ceux-ci sont de taille plus importante que dans les zones à gros grains. On peut penser que leur croissance est facilitée à cause de l'état de déformation des grains  $\gamma$  et des mouvements atomiques dus à la recristallisation dynamique. Il faut noter que le traitement thermique final (palier de 2min à 1150°C) n'est pas suffisant pour dissoudre ces aiguilles au profit de précipités intergranulaires [SANKARAN 2009].

IV-6.3.4 Contamination en oxygène

Comme le montre la Figure IV-23, une contamination en oxygène de la surface des particules peut avoir de fortes conséquences sur la microstructure. Cette contamination peut avoir deux origines : les particules peuvent être initialement oxydées de part leur fabrication ou leur stockage, et/ou le vide dans la chambre durant la densification par SPS peut ne pas être suffisamment bon et conduire à l'oxydation des surfaces libres des particules durant la densification. La solubilité de l'oxygène dans la phase  $\gamma$  étant vraiment très limitée, c'est la phase  $\alpha_2$ , qui peut contenir jusqu'à 30% d'oxygène [MENAND 1996] qui sera stabilisée. Cela introduit une hétérogénéité supplémentaire sous la forme de liserés continus de phase  $\alpha_2$  le long des ex-surfaces des particules de poudres.

## IV-7 Résumé

L'analyse par microscopie électronique d'échantillons dont le compactage par SPS a été interrompu à différents stades du procédé nous a permis d'approfondir la connaissance des mécanismes de densification opérant notamment au niveau des cous. Les principaux phénomènes microstructuraux ont été mis en évidence et discutés. Les principaux résultats sont les suivants :

- Nos observations ne mettent pas en évidence de fusion locale au niveau des cous, mais la présence d'un gradient thermique a été établie. L'hétérogénéité thermique à 675°C a été estimée au minimum à 100°C jusqu'à une profondeur de zone affectée d'environ 10 $\mu$ m, pour une taille de particule de 100 $\mu$ m.
- Avant 775°C, la densification opère principalement par une déformation plastique spatialement limitée au niveau des cous. La profondeur de la zone affectée par cette déformation plastique est d'une quinzaine de microns.
- Une recristallisation dynamique prend place à partir de 775°C et dure jusqu'à la fin de la densification dans les zones de contact entre particules.
- Les microstructures analysées avant 1025°C ne présentent pas de sphéroïdisation des pores, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'activité importante des mécanismes de densification diffusifs.
- Les microstructures finales générées sont hétérogènes (zones de petits et de gros grains  $\gamma$ , précipitation de la phase  $\alpha_2$ ), non seulement à cause des hétérogénéités du procédé (gradients thermique et mécanique), mais aussi à cause des hétérogénéités initiales de la poudre (forme et composition chimique).
- Les petits grains  $\gamma$  de la structure finale sont issus des zones les plus déformées durant la densification, et notamment des cous.
- Les gros grains  $\gamma$  de la structure finale sont issus des zones les moins déformées durant la densification, et notamment des cœurs de particules

## IV-8 Références

- [ANSELMITAMBURINI 2005] **U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay and Z. A. Munir** (2005). Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, Materials Science and Engineering: A **394**(1-2): 139-148.
- [BERTEAUX 2008] **O. Berteaux, F. Popoff and M. Thomas** (2008). An experimental assessment of the effects of heat treatment on the microstructure of Ti-47Al-2Cr-2Nb powder compacts, Metallurgical and Materials Transactions A **39**: 2281-2296.
- [BLACKBURN 1970] **M. J. Blackburn** (1970). Some aspects of phase transformations in titanium alloys. The Science, Technology and Application of Titanium. R. I. Jaffee et al: 633-643.
- [CHARPENTIER 2003] **M. Charpentier** (2003). Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb Contribution au développement des alliages intermétalliques de base  $\gamma$ -TiAl, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.
- [CHARPENTIER 2008] **M. Charpentier, A. Hazotte and D. Daloz** (2008). Lamellar transformation in near- $\gamma$  TiAl alloys\_Quantitative analysis of kinetics and microstructure, Materials Science and Engineering: A **491**: 321-330.
- [COBLE 1970] **R. L. Coble** (1970). Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces, Journal of Applied Physics **41**(12): 4798-4807.
- [DENQUIN 1996] **A. Denquin and S. Naka** (1996). Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys—I. Lamellar structure formation, Acta Materialia **44**(1): 343-352.
- [DIOUF 2013] **S. Diouf, A. Fedrizzi and A. Molinari** (2013). A fractographic and microstructural analysis of the neck regions of coarse copper particles consolidated by spark plasma sintering, Materials Letters **111**(0): 17-19.
- [GENEVIÈVE 2011] **I. Geneviève, D. S. B. Tony and L. C. Isabelle** (2011). Théorie du contact de Hertz Contacts ponctuels ou linéiques, Techniques de l'ingénieur Surfaces base documentaire : TIB463DUO(ref. article : tri200).
- [GERMAN 1996] **R. M. German** (1996). Sintering theory and practice. W. sons,
- [HERRING 1950] **C. Herring** (1950). Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid, Journal of Applied Physics **21**(5): 437-445.
- [HERTZ 1882] **H. R. Hertz** (1882). Ueber die Beruehrung elastischer Koerper (On Contact Between Elastic Bodies), Gesammelte Werke **1**.
- [INUI 1997] **H. Inui, M. Matsumurot, D.-H. Wu and M. Yamaguchi** (1997). Temperature dependence of yield stress, deformation mode and deformation structure in single crystals of TiAl (Ti-56 at.% Al), Philosophical Magazine A **75**: 395 - 423.
- [JABBAR 2010] **H. Jabbar** (2010). Développement d'alliages TiAl pour l'aeronautique par Spark Plasma Sintering, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [JOHNSON 1985] **K. L. Johnson** (1985). Contact Mechanics,
- [MENAND 1996] **A. Menand, A. Huguet and A. Nérac-Partaix** (1996). Interstitial solubility in  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases of TiAl-based alloys, Acta Materialia **44**(12): 4729-4737.
- [MINIER 2010] **L. Minier, S. Le Gallet, Y. Grin and F. Bernard** (2010). Influence of the current flow on the SPS sintering of a Ni powder, Journal of Alloys and Compounds **508**(2): 412-418.
- [NABARRO 1948] **F. R. N. Nabarro** (1948). Report of a Conference on the Strength of Solids
- [NOWAK 2011] **S. Nowak, L. Perrière, L. Dembinski, S. Tusseau-Nenez and Y. Champion** (2011). Approach of the spark plasma sintering mechanism in

- Zr<sub>57</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>8</sub>Ti<sub>5</sub> metallic glass, Journal of Alloys and Compounds **509**(3): 1011-1019.
- [POPOV 2010] **V. Popov** (2010). Rigorous Treatment of Contact Problems – Hertzian Contact. Contact Mechanics and Friction: 55-70.
- [RÄTHEL 2009] **J. Räthel, M. Herrmann and W. Beckert** (2009). Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST), Journal of the European Ceramic Society **29**(8): 1419-1425.
- [SANKARAN 2009] **A. Sankaran, E. Bouzy, J. J. Fundenberger and A. Hazotte** (2009). Texture and microstructure evolution during tempering of  $\gamma$ -massive phase in a TiAl-based alloy, Intermetallics **17**: 1007-1016.
- [SONG 2006] **X. Song, X. Liu and J. Zhang** (2006). Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering, Journal of the American Ceramic Society **89**: 494 - 500.
- [SUN 1998] **Y. Sun** (1998). Nanometer-scale, fully lamellar microstructure in an aged TiAl-based alloy, Metallurgical and Materials Transactions A **29**: 2679-2685.
- [SUN 1999] **Y. Q. Sun** (1999). Nanometer lamellar microstructure and transformation mechanism in a TiAl alloy. Gamma Titanium Aluminides Y.-W. Kim et al
- [TABOR 1953] **D. Tabor** (1953). The Hardness of Metals, D. Tabor 1951, Oxford, p. 175, 15s, Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers **56**(414): 592-593.
- [TIWARI 2009] **D. Tiwari, B. Basu and K. Biswas** (2009). Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, Ceramics International **35**(2): 699-708.
- [VANMEENSEL 2005] **K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels and O. Van der Biest** (2005). Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, Acta Materialia **53**(16): 4379-4388.
- [WIKIPEDIA 2015] **Wikipedia** (2015). Mécanique des contacts.
- [WOLFF 2012] **C. Wolff, S. Mercier, H. Couque and A. Molinari** (2012). Modeling of conventional hot compaction and Spark Plasma Sintering based on modified micromechanical models of porous materials, Mechanics of Materials **49**: 72-91.
- [YUCHENG 2002] **W. Yucheng and F. Zhengyi** (2002). Study of temperature field in spark plasma sintering, Materials Science and Engineering: B **90**(1-2): 34-37.
- [ZHANG 2001] **W. J. Zhang, B. V. Reddy and S. C. Deevi** (2001). Physical properties of TiAl-base alloys, Scripta Materialia **45**(6): 645-651.

---

# Chapitre V : Effet du broyage de la poudre initiale sur la densification

---

## V-1 Objectifs

Comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre, beaucoup d'études présentent le compactage par SPS de poudres à taille de grains nanométriques comme la solution pour atteindre des microstructures fines permettant de répondre au cahier des charges imposé par l'industrie. Une des solutions pour conserver une faible taille de grains est de partir d'une structure comportant énormément de défauts, défauts qui peuvent être introduits par un broyage préalable des poudres. Bien que de nombreuses recherches aient caractérisé les propriétés mécaniques de telles structures, très peu se sont intéressées à l'impact du broyage des poudres initiales sur la cinétique et les mécanismes de densification lors du procédé SPS. Moins encore ont fait une étude comparée de la densification de deux poudres identiques, si ce n'est que l'une a été broyée et l'autre pas.

Nous proposons, dans ce chapitre, de dresser un comparatif des mécanismes de densification activés entre une poudre atomisée et la même poudre mais qui a subi en plus un broyage mécanique. Pour cela, nous nous appuyerons sur les résultats du chapitre précédent qui nous ont permis de mieux cerner les mécanismes de densification pour une poudre atomisée. Nous chercherons ainsi à mettre en évidence les similitudes et les différences de comportement lors de la densification, mais aussi à estimer leur influence sur les microstructures finales. Nous finirons par expliquer comment le broyage affecte les cinétiques de transformations de phases, de compaction et de densification.

## V-2 Etat initial des poudres broyées

Deux types de broyage ont été effectués. Ceux-ci sont présentés dans le chapitre II et sont récapitulés dans le Tableau V-1. La première poudre, dénommée MMAP (Mechanically Milled Atomized Powder) est une poudre broyée à partir d'une poudre AP caractérisée dans le chapitre III. Elle a été préparée dans un broyeur planétaire sans protection particulière vis à vis de l'atmosphère (donc de l'oxygène). La poudre CM4 (Cryo Milled) est une poudre broyée à partir de la poudre ayant subi un traitement de recuit de retour à l'équilibre à 950°C (HTP2). Elle a été préparée dans un broyeur vibratoire cryogénique et les jarres de broyage ont été scellées sous argon.

La raison de l'utilisation de ces deux modes de broyage est multiple. Premièrement, le premier essai de broyage de la poudre MMAP s'est conclu par d'importants problèmes de collage de la poudre sur les parois des jarres, une des origines de celui-ci pouvant être la présence majoritaire de phase  $\alpha$  [BHATTACHARYA 2004]. Deuxièmement, suite aux observations faites aux chapitres précédents, il a été décidé de simplifier l'étude en s'affranchissant du rôle que pourrait jouer la transformation de phase dans les mécanismes de densification. Les paramètres du broyage sont très importants afin d'obtenir la microstructure souhaitée, mais aussi l'homogénéité nécessaire. L'étude de l'influence de ces paramètres pouvant faire l'objet d'une thèse à elle seule, nous nous intéresserons uniquement à ces deux poudres durant ce chapitre. Les essais intermédiaires de mise au point de la poudre CM4 seront présentés en Annexe II.

Tableau V-1 : Récapitulatif des poudres fabriquées par broyage en précisant la poudre initiale, le broyeur utilisé, le temps de broyage et le rapport de masse des billes sur masse des poudres.

Nom de la poudre	Poudre de départ	Broyeur	Temps total de broyage	$m=m_{\text{billes}}/m_{\text{poudre}}$
MMAP	AP	planétaire	2 heures	10
CM4	HTP2	cryogénique	10 heures	10

La Figure V-1 présente les coupes en imagerie électronique des différentes poudres. Les caractéristiques microstructurales identifiées par EBSD des deux poudres de départ (AP et HTP2) sont rappelées sur les Figures V-1 a) et b) respectivement. Pour rappel, les particules AP sont constituées majoritairement de gros grains  $\alpha$  avec quelques grains  $\gamma$  dans les espaces interdendritiques. Après avoir subi un traitement thermique de 30 minutes à 950°C sous vide, la microstructure est constituée quasi exclusivement de grains  $\gamma$  de taille beaucoup plus faible (de l'ordre d'une dizaine de microns) que les grains  $\alpha$  précédents. La microstructure se caractérise également par une très grande densité de joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$ .

Les Figures V-1 c) et d)) présentent respectivement la poudre MMAP et la poudre CM4. Les deux broyages entraînent une réduction de la taille de particule et une perte de sphéricité. La réduction de la taille est vraiment importante dans le cas de la poudre CM4. C'est la conséquence, non seulement du temps de broyage cinq fois plus grand, mais aussi de la température plus faible. Celle-ci permet un mécanisme de fragmentation plus actif car on travaille dans le domaine fragile et la soudure entre particules est quasiment éliminée [CHOI 2001]. Si l'on observe la structure dendritique de la poudre MMAP, on peut remarquer qu'elle est toujours discernable au cœur de la particule. Il semblerait que le temps de broyage n'ait pas été suffisant pour fracturer ce cœur. La périphérie des particules est constituée d'une structure convoluée qui est la conséquence des nombreuses fractures et soudures de morceaux de poudres au cours du broyage. Ces différentes étapes sont à l'origine des pores et fissures présents dans la particule. Si l'on compare cette morphologie avec celle de la poudre CM4, on remarque que la structure de cette dernière est beaucoup plus homogène. La structure dendritique semble relativement peu altérée. De plus, la particule ne contient pas de pores en son sein. A partir de ces observations, il est vérifié que le broyage cryogénique permet d'éliminer une grande partie des phénomènes de soudure pendant le broyage. Cela permet d'atteindre des tailles de particules plus fines si le temps de broyage est suffisamment long. De plus, l'énergie de broyage étant plus faible dans le cadre du broyeur cryogénique [ZHOU 2003] et le matériau possédant un comportement fragile à cause de la température, cela a pour conséquence d'éviter un écrouissage de la surface des particules. Afin de vérifier ce dernier point, les deux particules ont été observées à fort grandissement en imagerie rétrodiffusée (Figure V-2).

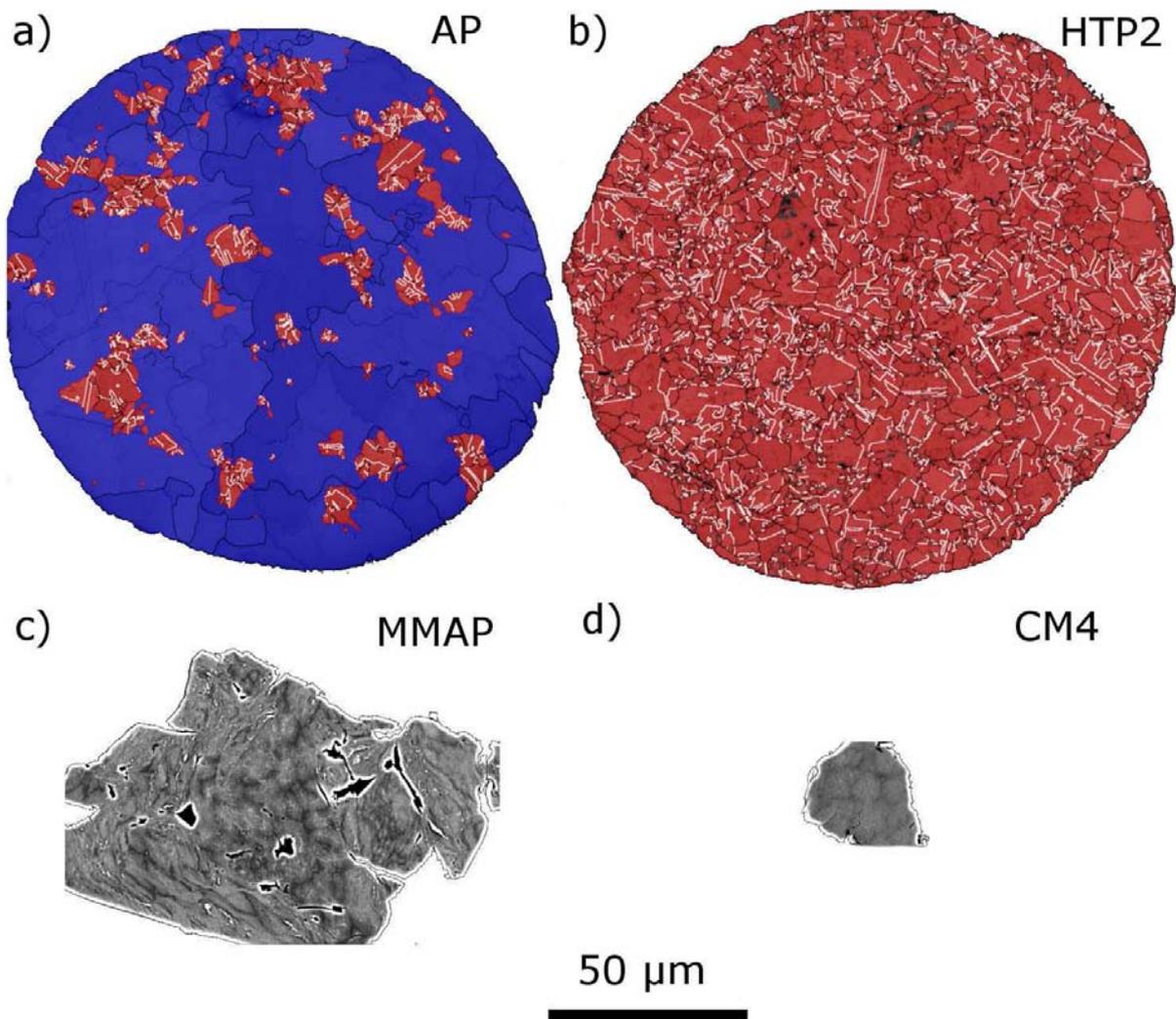


Figure V-1 : Vue en EBSD d'une particule de poudre AP (a) et d'une particule HTP2 (b). La phase  $\alpha$  est représentée en bleue et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grain supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. Vue en imagerie BSE d'une particule c) MMAP et d) CM4.

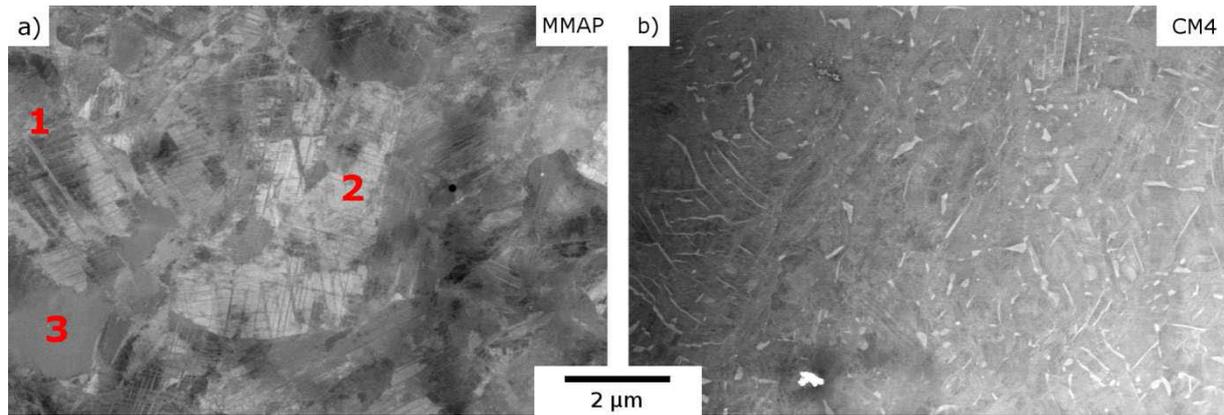


Figure V-2 : Vue en détail des microstructures à cœur : a) poudre MMAP. Les zones 1, 2 et 3 correspondent respectivement à des zones où la présence de macles de déformations grossières est importante, moyenne et nulle. b) poudre CM4. Les lamelles en blanc sont des lamelles  $\alpha_2$ , on peut voir qu'elles sont fortement déformées. Imagerie MEB BSE

A gauche on visualise l'intérieur d'une particule MMAP, et à droite le cœur d'une particule CM4. Dans le cas de la particule MMAP, on peut constater que la déformation est principalement assurée par des macles de déformation très fines et très nombreuses et qu'au sein d'un même grain, plusieurs systèmes de maclages peuvent être activés. On remarque également que la déformation n'est pas homogène, puisque que l'on peut distinguer 3 zones : dans la zone 1, la déformation est très importante car l'intégralité du grain est remplie par des macles. En 2, certaines zones ne sont pas affectées par les macles alors qu'en 3 on ne distingue aucune macle. Cependant, la quasi-totalité de la poudre est remplie de macles encore plus fines que l'on ne peut distinguer sur les images. Malheureusement, une caractérisation plus fine n'a pas été possible ni en EBSD pour connaître l'orientation à cause de la limitation de la résolution de la technique, ni par microscopie en transmission car les préparations MET n'ont pas donné satisfaction. La structure de la particule CM4 (Figure V-2 b)) est également très fortement déformée, comme peut en témoigner la déformation des lamelles de  $\alpha_2$  sur la périphérie de la particule, à gauche de l'image. Une fois encore il est mis en évidence de très fines macles de déformation, mais celle-ci sont plus fines et nombreuses que précédemment et réparties de manière plus homogène, à tel point qu'il en devient difficile de les imager.

La Figure V-3 décrit l'état initial de toutes les poudres de départ avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les quantifications de phase associées sont présentées dans le Tableau V-2. La première constatation est la différence de phases en présence entre les poudres initiales AP et HTP2. Comme nous l'avons vu précédemment, le recuit permet le retour à l'équilibre thermodynamique de la poudre, ce qui correspond à la quasi disparition du pic majoritaire de la phase  $\alpha_2$ . Lors du broyage de la poudre AP, il y a disparition des pics de la phase  $\gamma$ . Le broyage permettant de réduire la taille de grains et d'introduire de nombreux défauts dans la poudre (principalement des macles de déformation), cela va conduire à un élargissement des pics, qui dans le cas de pics de faible intensité, entraîne leur disparition dans le bruit de fond. De plus, plusieurs études [BHATTACHARYA 2004; BOUOUDINA 2008; YU 2009] montrent que dans le cas de broyage de forte intensité, la phase  $\gamma$  est déstabilisée et se transforme en phase  $\alpha$  qui elle-même peut devenir amorphe si le broyage se prolonge. En effet il a été montré que des structures CFC ont plus de difficultés à accommoder l'accumulation de défauts que la structure HC ou CC [FECHT 1992; KOCH 1993]. C'est pourquoi la phase  $\alpha$  est favorisée durant le broyage. De plus, l'oxygène présent dans la jarre au moment du broyage a tendance à aider à la formation de la phase  $\alpha$  [MENAND 1996]. Toutes ces raisons expliquent l'absence de pics  $\gamma$  sur le diffractogramme de la poudre MMAP.

Dans le cas de la poudre CM4 qui est broyée à partir de la poudre HTP2, les proportions des phases restent identiques. L'atmosphère est suffisamment propre et les conditions de broyage modérées pour assurer la stabilité de la phase  $\gamma$ .

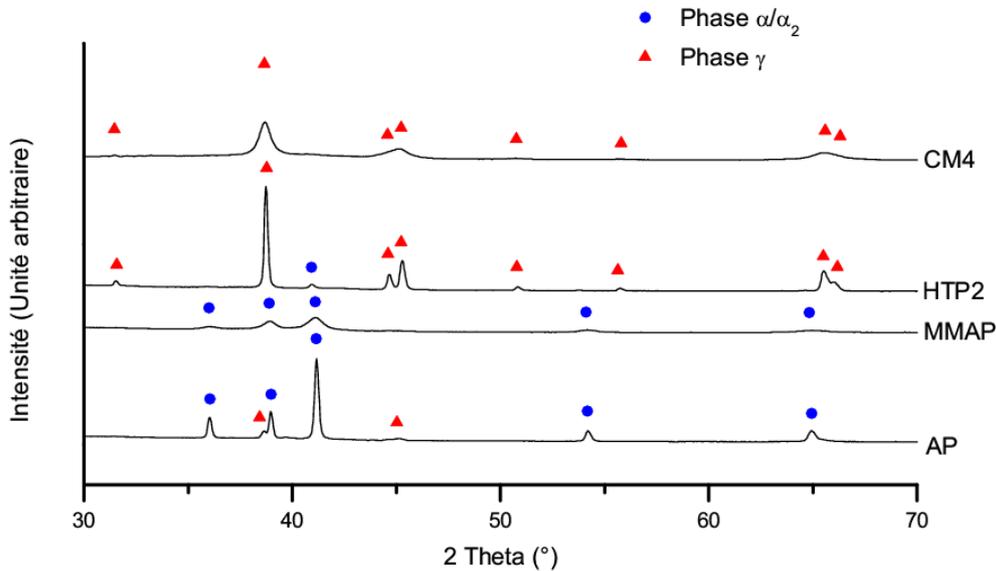


Figure V-3 : Diffractogrammes présentant les phases en présence et l'état de déformation des différentes poudres de départ.

Tableau V-2 : Taux des phases présentes dans les poudres de départ et après broyage.

Poudre	Phase $\alpha$	Phase $\gamma$
AP	96%	4%
HTP2	2%	98%
MMAP	100%	0%
CM4	2%	98%

Une analyse des contaminations apportées par le broyage planétaire a été réalisée par ICP. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau V-3. Pour la poudre MMAP, on note une très forte augmentation en fer, carbone et oxygène, alors que l'augmentation en azote est plus modérée. L'augmentation en fer est assez simple à comprendre. A cause des chocs de la poudre avec les billes ou les parois, des particules de fer sont transférées à la poudre. De plus, comme nous avons pu l'expliquer dans le chapitre II, l'atmosphère de la jarre était remplie d'air dilué avec de l'argon (car la mise sous vide de la jarre était impossible). Lors des fractures s'opérant pendant le broyage, les surfaces fraîches créées sont quasi instantanément oxydées. L'oxygène passe ensuite en solution car la phase alpha peut accepter d'importantes quantités d'oxygène. C'est ce processus qui explique la forte augmentation en oxygène et, dans une moindre mesure, les augmentations en azote et carbone. La contamination en oxygène des poudres AP et CM4 a été mesurée pour une autre étude [SHANMUGASUNDARAM 2015] sur un dispositif différent. Des différences sont constatées pour la valeur de contamination de la poudre AP qui peuvent trouver leur origine dans les différences de protocole opératoire de mesure, mais aussi dans les différences de lot de poudre ou bien dans la différence de date (2ans) entre les mesures, la plus récente étant faite sur une poudre plus oxydée. Ainsi, la mesure de contamination en oxygène de la poudre CM4 ici présentée a été recalculée en tenant compte du ratio entre les deux mesures de la poudre AP. La valeur réduite de la contamination en oxygène est cohérente avec les protections prises pendant le broyage.

Tableau V-3 : Contamination des poudres AP et MMAP et CM4 en oxygène, carbone, azote et fer avant et après broyage. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique.

	Oxygène	Carbone	Azote	Fer
Poudre atomisée AP	290 ppm	100 ppm	<10 ppm	220 ppm
Poudre broyée MMAP	2700 ppm	1600 ppm	700 ppm	6800 ppm
Poudre broyée CM4	928 ppm	NC	NC	NC

### V-3 Transformation de phase

Une des premières transformation de la poudre s'opérant pendant le chauffage est la transformation de phase de retour à l'équilibre thermodynamique. Nous avons vu, dans le chapitre III, que cette transformation s'opérait en trois temps pour la poudre AP : en premier lieu, les grains  $\alpha$  se transforment en domaines nanolamellaires. Dans un second temps, la microstructure lamellaire étant instable à cause des nombreuses interfaces générées, celle-ci se transforme en une microstructure monophasée  $\gamma$  par recristallisation. Enfin, la précipitation de la phase  $\alpha_2$  se fait aux joints de grains et selon les plans (111). Dans le cadre d'une poudre HTP2, aucune transformation de phase ultérieure ne s'opère pendant le chauffage à condition de ne pas dépasser le transus  $\alpha$ .

Afin de comparer le comportement pendant le chauffage, les poudres AP et MMAP ont été chauffées par analyse thermique différentielle. Les résultats, présentés en Figure V-4, nous confirment que les deux courbes présentent un pic exothermique. Ce pic a déjà été observé et proposé pour marquer la transformation de retour à l'équilibre de la structure métastable  $\alpha$  vers l'équilibre :  $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$  [SCHAEFFER 1992; CHARPENTIER 2012] (voir chapitre III pour plus de détails). On remarque par contre que les débuts de transformation de phase entre les deux poudres sont décalés. En effet, dans le cas de la poudre AP, la transformation commence aux alentours de 675°C alors que pour la poudre MMAP, celle-ci a commencé plus tôt, aux environs de 600°C. De la même façon, les fins de transformation sont décalées ; 875°C pour AP et 800°C pour MMAP. Il est possible d'expliquer cette différence de trois manières : tout d'abord, la déformation plastique introduite dans la poudre lors du broyage rend la structure encore plus métastable. Cela conduit à une force motrice de transformation de phase plus importante et donc à une température de début de transformation plus basse. Deuxièmement, les nombreux défauts présents dans la structure sont des points où la germination est facilitée. Enfin, ces mêmes défauts sont des courts-circuits pour la diffusion permettant une croissance des germes plus rapide [PHILIBERT 1998; GOTTSTEIN 2004].

Cette affirmation est d'ailleurs confirmée par les diffractogrammes de la Figure V-5 qui nous renseignent sur les proportions de phases après le pic pour chacune des poudres, c'est-à-dire à 875°C pour la poudre AP et 800°C pour la poudre MMAP. Sur ces deux diffractogrammes, la structure est composée majoritairement de phase  $\gamma$  (98%) avec un peu de  $\alpha_2$ . On peut également noter que la poudre AP après recuit possède des pics plus larges que la poudre MMAP. Il faut se rappeler qu'à 875°C, la poudre AP présente une microstructure hybride avec de large ex-grains  $\alpha$  transformés en domaines nanolamellaires majoritairement  $\gamma$  et des grains  $\gamma_M$ . La finesse des lamelles et les importantes contraintes de cette structure contribuent à l'élargissement des pics de diffraction. La poudre MMAP étant fortement déformée, la transformation de retour à l'équilibre, et notamment la partie recristallisation de la structure nanolamellaire va s'effectuer beaucoup plus rapidement, car la

force motrice est encore plus importante. Il est donc probable qu'à 800°C la poudre MMAP soit déjà complètement recristallisée. L'élargissement de pic (par rapport à la poudre HTP2 présentée sur la Figure V-3) est donc majoritairement dû à un affinement de la taille de grains. On peut donc conclure que les grains  $\gamma$  formés par la transformation de phase de la poudre MMAP sont plus fins que ceux formés lors de la transformation de phase de la poudre AP (courbe HTP2).

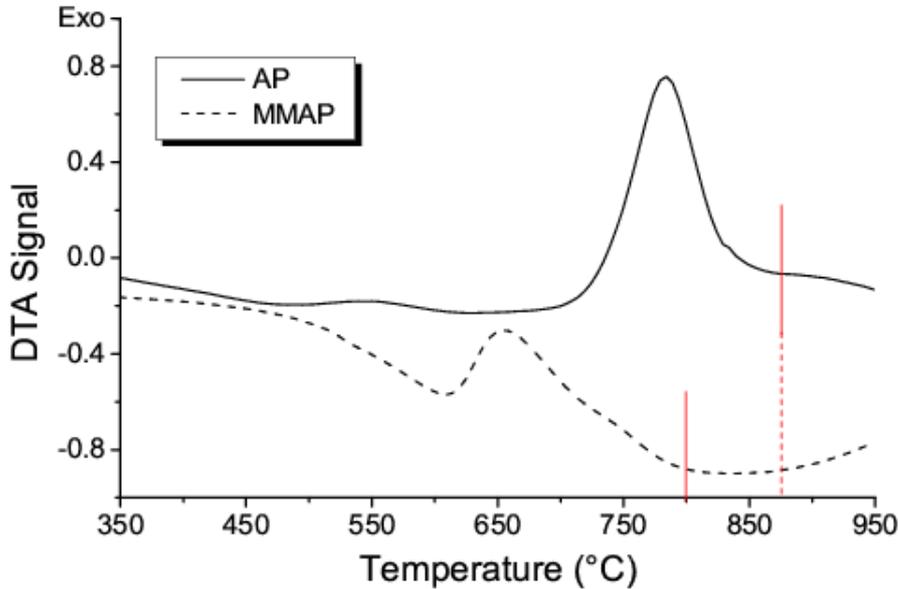


Figure V-4 : Signaux enregistrés lors d'une analyse thermique différentielle (DTA) pour un chauffage à 50°C/min d'une poudre atomisée AP et d'une poudre broyée MMAP.

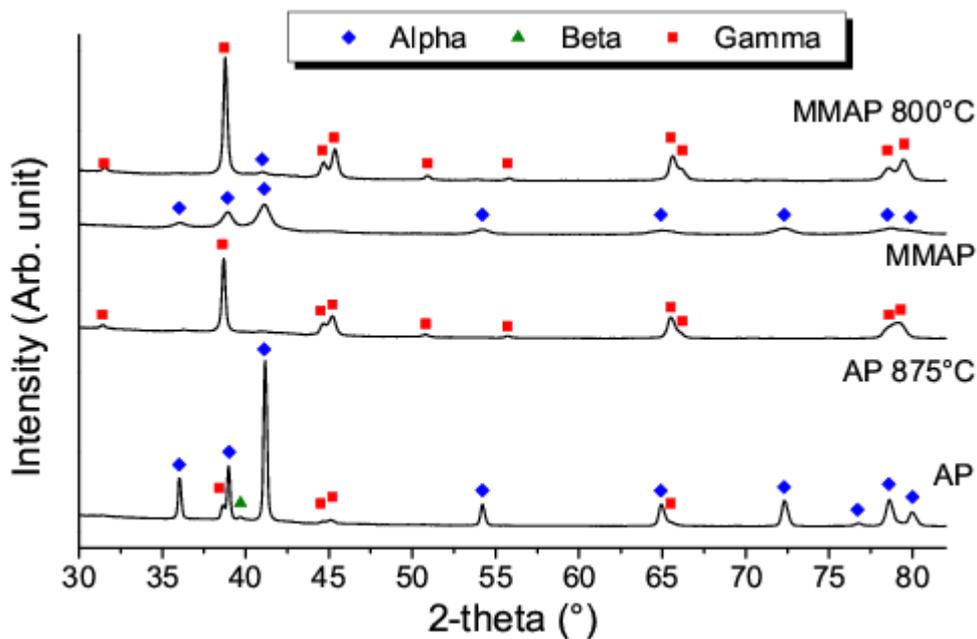


Figure V-5 : Diffractogrammes présentant les phases en présence avant et après la transformation de phase de retour à l'équilibre pour les poudres AP et MMAP.

## **V-4 Densification SPS**

La Figure V-6 a) présente les paramètres enregistrés pendant le cycle SPS, à savoir la pression, la température et le déplacement des pistons pour les poudres AP, MMAP et CM4. Si l'on regarde les courbes de température, on peut apercevoir une petite bosse entre 150 et 200s. Celle-ci correspond au dépassement de la température de consigne qui a été expliqué dans le chapitre II. La première chose importante à noter, est que, malgré une bonne reproductibilité du cycle thermique et mécanique (les courbes de température en noir et de pression en bleu se superposent), le comportement en densification est tout à fait différent selon le type de poudre. Si l'on reprend le découpage en phases du cycle SPS proposé dans le chapitre 4, on remarque quelques différences : pendant la phase initiale (mise en charge de la poudre) le déplacement du piston est beaucoup plus important lorsque l'on compacte des poudres broyées (MMAP et dans une moindre mesure CM4) que lorsque l'on compacte la poudre de référence AP. Pendant la phase 1 (palier de densification), le palier est plus court pour les poudres broyées, ce qui a pour conséquence un démarrage des phases 2 et 3 plus rapide (~100s plus tôt). La Figure V-6 b) présente l'évolution de la porosité résiduelle dans le matériau en fonction de la température et de la poudre. Cette figure nous permet de mieux visualiser les différences de comportement pendant les phases 2 et 3 de la densification.

La porosité résiduelle présente à la fin du palier de la phase 1 est plus importante pour les poudres broyées que pour la poudre AP. La poudre MMAP est la moins compacte avec 37% de porosité résiduelle, la poudre CM4 34%, tandis que la poudre AP n'a que 30 % de porosité résiduelle. De plus, on remarque le décalage de la séquence de densification. Celle-ci commence vers 750°C pour finir aux alentours de 1125°C pour la poudre AP alors que les poudres broyées commencent et finissent une centaine de degrés plus tôt. Cependant, la poudre MMAP permet une densification légèrement plus rapide que la poudre CM4 car la densification se termine à 1000°C. Dans les trois cas, la densification totale est obtenue avant le pallier isotherme à 1150°C. Enfin, si l'on considère les vitesses de densification, on peut noter que l'échantillon MMAP est densifié avec la plus grande vitesse alors que la densification de l'échantillon AP est plus lente. L'échantillon CM4 est tout d'abord densifié lentement de 675°C à 825°C et sa vitesse de densification est ensuite équivalente à celle de l'échantillon MMAP jusqu'à la fin de densification.

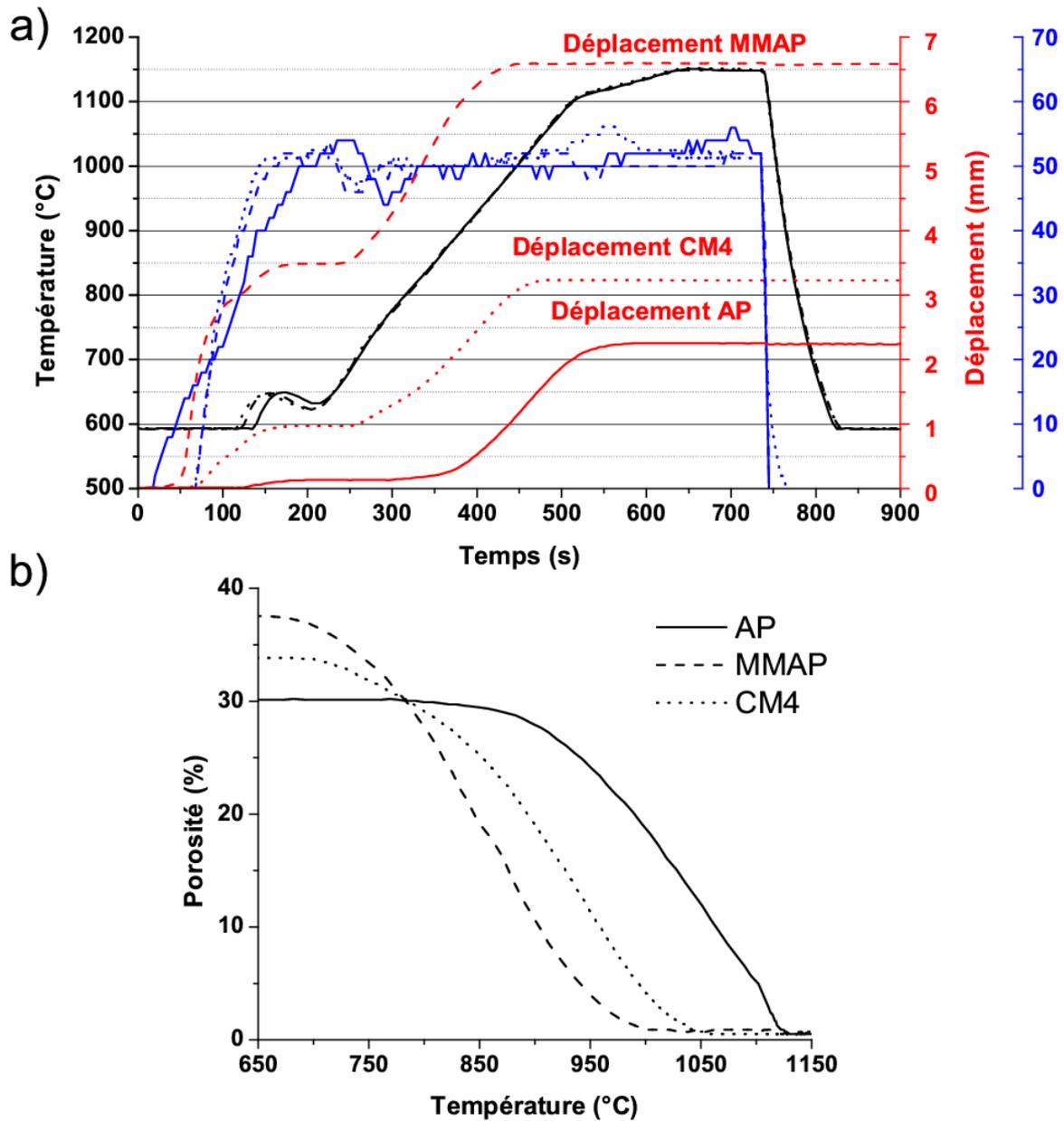


Figure V-6 : a) Evolution de la température (noir), de la pression (bleu) et du déplacement des pistons (rouge) pendant un cycle SPS selon le type de poudre. b) Evolution de la porosité résiduelle selon la température SPS en fonction de la poudre.

## V-5 Evolution de microstructure

### V-5.1 AP/MMAP

La Figure V-7 présente des images MEB en imagerie rétrodiffusée des microstructures obtenues après densification complète à 1150°C en partant de poudres atomisées (AP a) et c)) ou de poudres broyées (MMAP b) et d)). Les phases  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) et  $\gamma$  (TiAl) apparaissent respectivement en blanc et gris. Ces phases sont également indexées par EBSD dans les cartes insérées dans les images c) et d) en bleu et rouge respectivement. La Figure V-8 montre des microstructures en imagerie MET en champ clair de ces mêmes échantillons à la fin de la densification, c'est-à-dire à 1150°C pour AP et à 1025°C pour MMAP. Ce distinguo était nécessaire pour voir les différences dans les états de déformation (dislocations et macles de déformation, taille de grains), car dans le cas de la poudre MMAP, la pastille était totalement densifié à 1025°C. Elle subit donc un recuit entre 1025°C et 1150°C qui va conduire à une croissance de la microstructure et va tendre à réduire le nombre de défauts présents, ce qui fausserait nos interprétations.

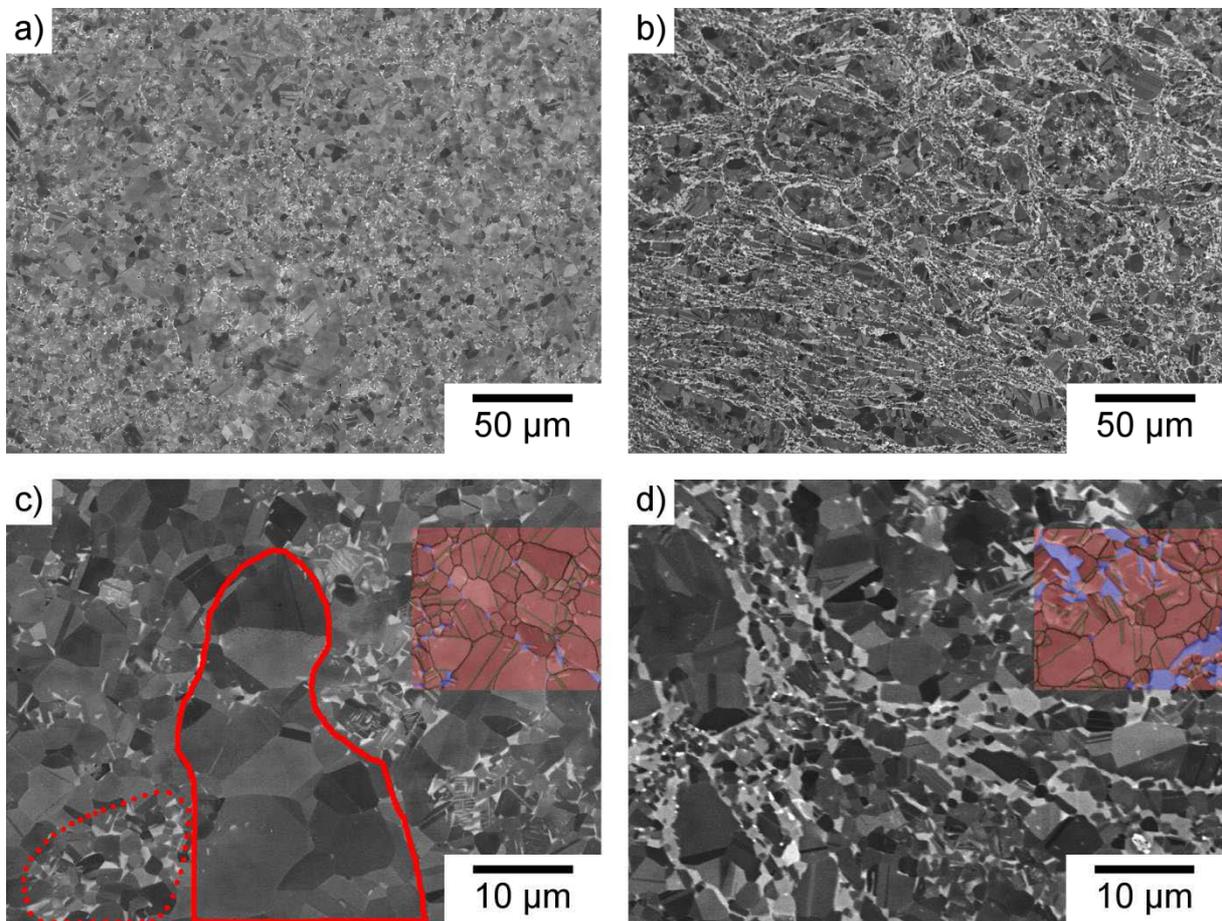


Figure V-7 : a) et b) Vues grossières des microstructures des échantillons densifiés à 1150°C à partir de poudre AP et MMAP respectivement. c) et d) Vues de détails des mêmes microstructures. Les couleurs sur les images c) et d) indiquent la nature des phases déterminées par EBSD, à savoir en bleu la phase  $\alpha_2$  et en rouge la phase  $\gamma$ . Les traits noirs représentent les joints de grains, et les traits verts les joints de macles de 60° autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$ . Imagerie MEB rétrodiffusée.

La microstructure de l'échantillon densifié avec de la poudre AP est composée de grains  $\gamma$  équiaxes et de petits grains  $\alpha_2$ . Ces derniers sont principalement localisés à des joints triples ou à des joints de grains  $\gamma$ . Néanmoins, certains d'entre eux peuvent être présents sous la forme de lamelles présentes au sein d'un grain  $\gamma$ , comme on peut le constater sur la Figure V-7 c). Cette microstructure est hétérogène, comme on peut le constater sur la Figure V-7 c), avec des zones à gros grains  $\gamma$  (cerclées en ligne pleine rouge) et des zones à petits grains  $\gamma$  avec une population de grains  $\alpha_2$  plus importante (cerclées en ligne pointillée rouge). Pour plus de détails, on pourra se référer au chapitre IV section IV-5. Chacune de ces zones a été observée en MET, mais seule la zone à petit grains est représentée sur les Figures V-8 a) et c). Dans ces régions, il y a une forte présence de défauts, dont notamment des macles de déformation, qui sont reconnaissables par leur forme lenticulaire très fine et qui sont pointées par des flèches blanches. On peut également constater la présence de nombreuses dislocations, dont certaines ont déjà commencé à s'organiser en réseau (Figure V-8 c)). Les zones à gros grains  $\gamma$  se sont révélées vierges de tout défaut.

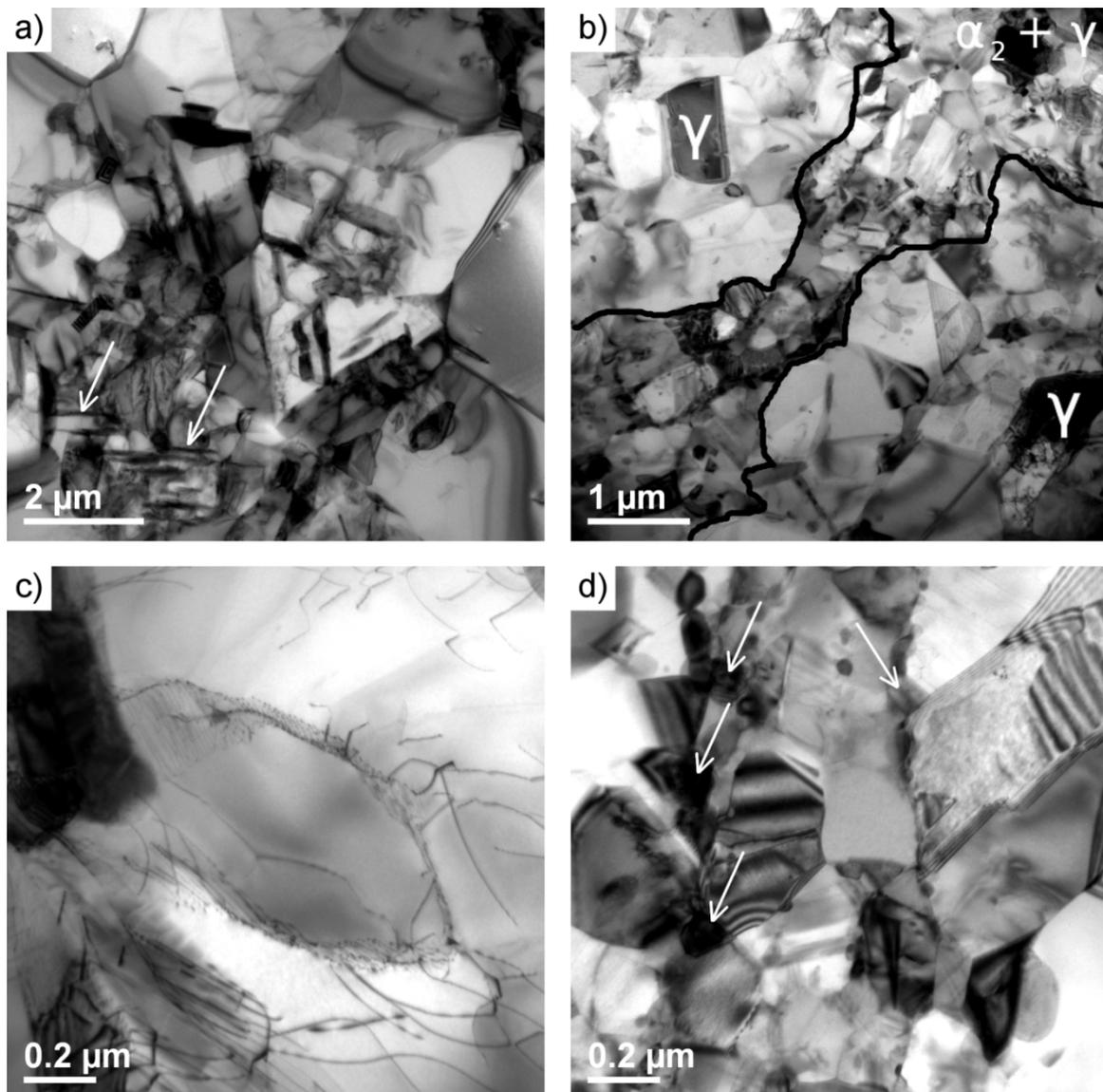


Figure V-8 : a) et c) Microstructures d'un échantillon densifié à 1150°C à partir de poudre AP. b) et d) Microstructures d'un échantillon densifié à 1025°C à partir poudre MMAP. Imagerie MET en champ clair. Les flèches blanches sur la figure a) désignent des fines macles de déformation de forme lenticulaire. La figure d) présente une zone de petits grains  $\gamma$  piégés par des grains  $\alpha_2$  qui sont pointés par des flèches blanches.

La microstructure de l'échantillon densifié avec de la poudre MMAP est elle aussi hétérogène, mais d'une manière différente. En effet, les grains  $\alpha_2$  ne sont pas distribués de manière uniforme, mais plutôt sous la forme de filets. On peut clairement y distinguer des zones où les grains  $\alpha_2$  sont très rapprochés et des zones relativement vierges de grains  $\alpha_2$ . Ces zones délimitent de petits et gros grains  $\gamma$  respectivement. Dans chacune de ces zones, les grains  $\alpha_2$  sont uniquement présents sous forme équiaxe. Globalement, la taille moyenne des grains  $\gamma$  est plus faible pour les microstructures issues de la poudre MMAP que pour les microstructures de poudre AP, respectivement  $0,9\mu\text{m}$  et  $2,7\mu\text{m}$ . Ces mesures ont été obtenues à partir de données EBSD sur des zones représentatives. La taille de grains est calculée à partir du diamètre d'un cercle d'aire équivalente à celle du grain. La fraction de grains  $\alpha_2$  est plus importante pour l'échantillon densifié à partir de la poudre MMAP. Les images faites par MET en Figure V-8 montrent une absence totale de défauts, aussi bien dans les zones à forte taille de grains  $\gamma$  (label  $\gamma$  sur Figure V-8 b)) que dans les zones à faible taille (label  $\alpha_2 + \gamma$  sur Figure V-8 b)). Dans les zones à faible taille de grains, les grains  $\alpha_2$  sont extrêmement fins ( $\sim 100\text{nm}$ ) et les grains  $\gamma$  mesurent entre 300 et 500nm.

La Figure V-9 présente une vue d'un échantillon fabriqué à partir de poudre MMAP et dont la densification a été stoppée à  $862^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à une porosité résiduelle d'environ 15%. A cette température, la transformation de phase de retour à l'équilibre s'est déjà produite, c'est pourquoi on ne distingue principalement que des grains  $\gamma$ . De plus, très peu de grains  $\alpha_2$  sont indexés avec un pas de déplacement de  $0,1\mu\text{m}$ , ce qui témoigne de leur faible taille. Cette carte à faible grossissement permet de se rendre compte des hétérogénéités de taille de grains qui sont présentes pendant la fabrication, à l'instar de la poudre AP. Elle permet également de se rendre compte que la taille de grain  $\gamma$  est très faible à ce stade et donc que le grossissement de ceux-ci intervient tout au long de la densification.

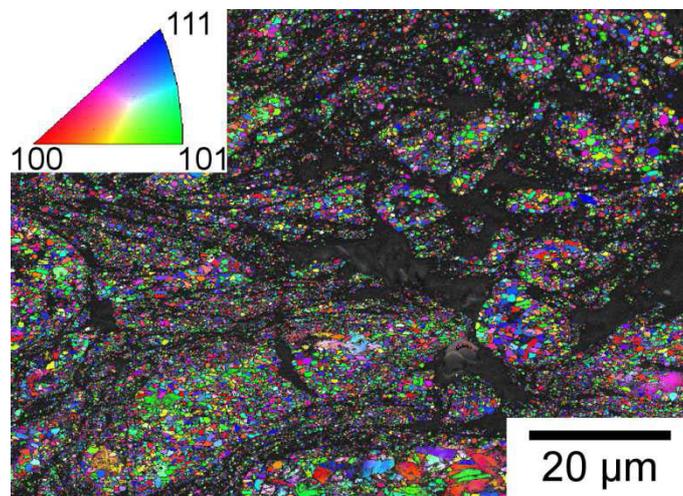


Figure V-9 : Carte EBSD d'un échantillon MMAP dont la densification a été interrompue à  $862^\circ\text{C}$ . Les couleurs représentent l'orientation des grains  $\gamma$  selon le triangle standard. Les zones sombres sont des zones où la taille des grains est trop faible pour l'indexation ou bien des porosités.

## V-5.2 CM4

La Figure V-10 présente la microstructure obtenue sur un échantillon densifié à partir de poudre CM4. De la même manière que pour les échantillons issus de poudre MMAP, le cycle de densification a été interrompu à 1025°C afin d'observer la microstructure à densification complète. Toutefois, on observe des pores clairement identifiables en noir sur la Figure V-10 b). Le cycle de densification a donc été stoppé un peu trop tôt, comme le confirme la courbe de densification en Figure V-6 a), car la densification est complète à la température de 1050°C. La porosité résiduelle est d'environ 2% selon les données de la Figure V-6, ce qui est en bon accord avec les 4% estimés par analyse d'images.

La Figure V-10 a) permet de visualiser de manière globale la microstructure de l'échantillon. Sur cette image, la microstructure semble beaucoup plus homogène que les deux présentées précédemment. La taille de grain  $\gamma$  atteint 5 $\mu\text{m}$  au cœur des particules mais est plus fine aux abords des ex-cous entre particules.

Sur la Figure V-10 b), un zoom sur un ex-cou est présenté. On observe de très fins grains  $\gamma$  et  $\alpha_2$  à l'interface. Ils mesurent quelques centaines de nanomètres au maximum. Bien que cette structure soit semblable à celle qui a été présentée précédemment pour la poudre MMAP, la largeur de ces zones à petits grains est beaucoup plus restreinte dans le cas de la poudre CM4 (inférieure au micron). A côté de ces zones à très fins grains, il y a des grains  $\gamma$  de taille comprise entre 500nm et 1 $\mu\text{m}$ .

La dernière image (Figure V-10 c)) représente un zoom sur un ex-cou (différent de celui de la Figure V-10 b)) en contraste de phase. Sur cette image, on peut différencier les zones  $\alpha_2$  (en clair), des zones  $\gamma$  (en sombre). Les zones noires correspondent quant à elles à des pores. La présence de phase  $\alpha_2$  est majoritaire au niveau du contact et l'épaisseur de la couche est cohérente avec la zone à très fins grains identifiée précédemment. Cette image permet également de vérifier la présence de phase  $\alpha_2$  à l'intérieur des ex-particules sous forme de grains équiaxes mais aussi de très fines aiguilles.

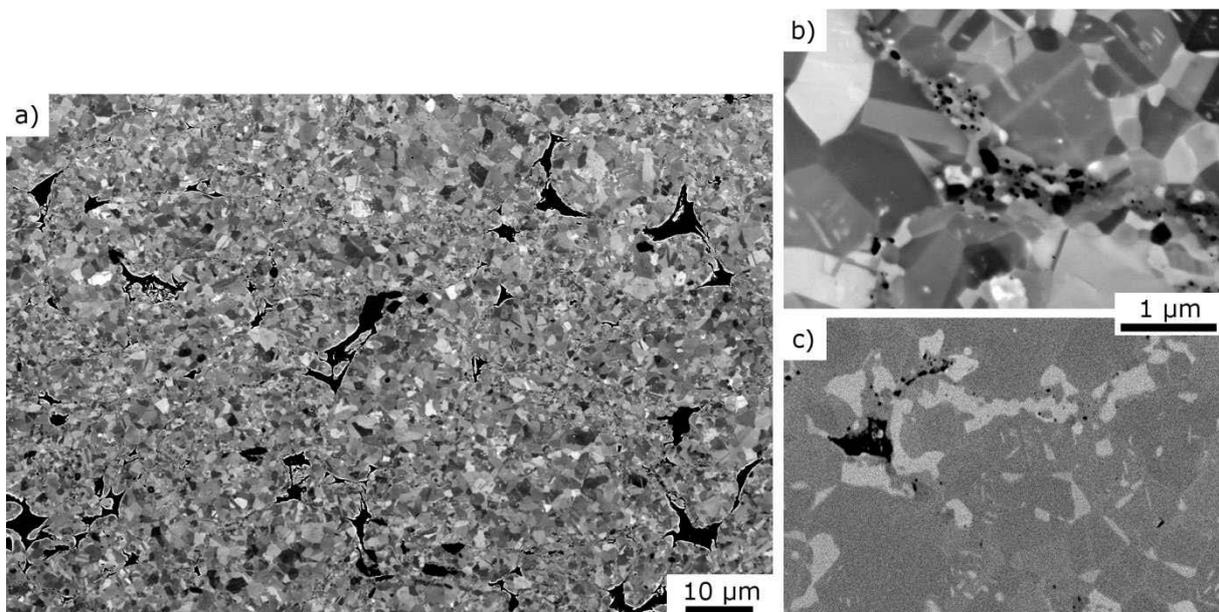


Figure V-10 : Microstructure d'un échantillon densifié à 1025°C à partir de poudre CM4. a) vue globale en imagerie rétrodiffusée. b) zoom sur un ex-cou en imagerie rétrodiffusée. c) phases en présence au niveau d'un ex-cou (signal rétrodiffusé chimique).

## V-6 Discussion

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, le cycle de densification SPS peut être découpé en étapes pour chacune des poudres. En tout premier lieu, pendant les 200 premières secondes, la pression de 50MPa est progressivement appliquée. Cela se traduit par une réduction de la porosité résiduelle à 30 %, 37% et 34% pour les échantillons AP, MMAP et CM4 respectivement. Cet écart s'explique sans doute par la différence de morphologie des particules de poudre. En effet, les poudres AP présentent une géométrie sphérique tandis que les poudres broyées ont une géométrie beaucoup plus complexe comme en témoigne la Figure V-1. Comme cette phase se termine à une température d'environ 600°C pour toutes les poudres, la transition ductile-fragile de l'alliage n'a pas été encore franchie. Il est donc raisonnable de penser qu'il y a peu de déformation plastique et que cette compaction résulte d'une réorganisation des particules. Ceci est d'ailleurs en accord avec ce qui a été présenté au premier chapitre [DENNY 2002; RAZAVI HESABI 2007]. La littérature montre également qu'un arrangement de sphères aléatoirement réparties conduit à une porosité de 36% tandis qu'un arrangement ordonné conduit à une porosité de 26% [CHAIM 2007] ce qui est en bon accord avec les résultats de la poudre AP. Un arrangement de morphologies complexes tels que les poudres MMAP et CM4 donne lieu à une structure moins compacte, car leurs formes créent beaucoup plus de vides dans l'arrangement qu'il est difficile de combler. De plus, beaucoup de particules broyées présentent des fissures en leur sein, ce qui dégrade également la compacité de l'amas. La différence de porosité résiduelle entre les poudres MMAP et CM4 est due à deux facteurs : la poudre CM4 possède une morphologie plus sphérique, ce qui améliore la compacité initiale [MERKUS 2009] et la poudre MMAP possède de nombreuses fissures et porosités qui dégradent la compacité initiale.

Pendant la première étape, il y a un palier de densification et il faut atteindre la température suffisante pour déclencher le démarrage de la densification. Celle-ci commence 200°C plus tôt pour les poudres broyées par rapport aux échantillons issus de la poudre AP. Les températures de fin de densification sont, elles aussi, décalées. De plus, les microstructures issues de ces différentes poudres ne sont pas similaires en termes de taille de grain, quantité et homogénéité de phase, mais aussi de présence de macles de déformation et dislocations. Toutes ces informations font penser que ce ne sont pas les mêmes mécanismes de densification qui sont activés durant la compaction.

Comme en témoigne les images de la Figure V-2, la microstructure des poudres broyées est ultrafine, la poudre MMAP étant la plus fine des deux. Cela est d'ailleurs conforté par les diffractogrammes de la Figure V-3. Bohn et son équipe [BOHN 2001] ont montré qu'une structure ultrafine  $\gamma$ -TiAl, telle que celle obtenue par broyage, perd de sa résistance mécanique pour des températures supérieures à 600°C. Ils expliquent également que plus la taille de grain est faible, plus la chute de résistance mécanique sera importante et rapide. L'explication avancée pour comprendre ce phénomène est la suivante : il s'opère un changement dans le mode de déformation, on va passer d'une déformation « conventionnelle » par création de dislocations, déplacement de celles-ci et maillage à un mécanisme de glissement aux joints de grains (grain boundary sliding en anglais).

Nous avons expliqué précédemment que la transformation de phase de retour à l'équilibre de la poudre broyée MMAP s'opérait à une température plus basse que pour la poudre AP, c'est-à-dire aux environs de 650°C. La densification commence elle aussi aux environs de cette même température. De plus, nous avons vu que les grains  $\gamma$  formés après la transformation de phase étaient plus fins que ceux de la poudre HTP2. Cela signifie que la poudre broyée MMAP est constituée majoritairement de petits grains  $\gamma$  vierges de défauts lorsque la densification commence. Si l'on regarde l'état microstructural des échantillons de la poudre MMAP juste après densification (Figure V-8 b) et d)), on remarque l'absence totale de dislocations ou de macles de déformation. De fines analyses EBSD n'ont pas non plus révélé de sous-structures à l'intérieur de ces zones. Toutes ces informations suggèrent que le « grain boundary sliding » est un mécanisme opérant durant la densification des poudres MMAP. Celui-ci est certainement assisté par de la diffusion en surface et en volume, qui se révèle beaucoup plus efficace pour des tailles de grains plus fines. Ce mécanisme est responsable de la cinétique de densification plus rapide de la poudre MMAP.

Dans le cas de la poudre CM4, il n'y a pas de transformation de retour à l'équilibre car la poudre est déjà constituée de grains  $\gamma$ . Cette structure est remplie de défauts très fins à cause du broyage (Figure V-2 b)), ce qui aura sans doute pour conséquence de déclencher une recristallisation. A la suite de cette recristallisation, la structure sera composée de très fins grains  $\gamma$  vierges de défauts. Si l'on observe la cinétique de densification de la poudre CM4 (Figure V-6 b)), celle-ci est relativement lente de 675 à 825°C et se poursuit à la même vitesse que la poudre MMAP après 825°C. Il est possible qu'avant cette température, la recristallisation soit active et que la densification s'accélère uniquement lorsque la recristallisation est terminée. Par conséquent, il existerait une taille de grain  $\gamma$  critique qui permette le changement du mode de déformation vers le « grain boundary sliding ».

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la densification de la poudre AP s'opère par un mécanisme de déformation plastique qui va s'instaurer principalement au niveau des jonctions entre particules. Cette déformation va tout d'abord commencer dans les grains  $\alpha$  qui seront progressivement transformés en  $\gamma$  très fins. Le reste de la particule, moins impacté par la déformation, se transformera en  $\gamma$  équiaxe par une transformation nanolamellaire suivi d'une recristallisation et croissance par maillage à partir des germes recristallisés. Comme on peut le constater sur la Figure V-7, la taille des grains  $\gamma$  à l'issue de la densification est plus importante que pour les poudres broyées. Cette taille plus importante ne permet pas d'activer le même mécanisme de « grain boundary sliding ». Cela est d'ailleurs confirmé sur la Figure V-8 a) et c) où l'on voit très clairement dans les zones à faible taille de grains la présence de macles de déformation ainsi que des dislocations organisées en réseaux.

Les 3 microstructures obtenues à la fin de la densification sont hétérogènes à de fines échelles. Néanmoins, les mécanismes menant à ces hétérogénéités sont différents. En ce qui concerne la poudre AP, on constate une forte hétérogénéité de taille de grains  $\gamma$ . Nous l'avons déjà expliqué, la déformation de la poudre AP est concentrée aux jonctions entre les particules. Ces déformations intenses donnent lieu à un raffinement de la taille de grain au niveau des cous entre particules. La croissance des grains  $\gamma$  dans ces zones est limitée par la forte concentration de précipités  $\alpha_2$ . Les zones à plus grosse taille de grains sont, quant à elles, des cœurs de particules relativement épargnées par la déformation et libres de croître à cause du faible nombre de précipités intergranulaires  $\alpha_2$ .

La microstructure issue de la densification de poudre MMAP présente, elle aussi, des hétérogénéités de taille de grains, mais elles ne proviennent pas de la même origine. En effet, comme nous l'avons expliqué plus haut, la résistance mécanique de l'alliage s'effondre lorsque l'on monte en température, ce qui a pour conséquence l'activation du « grain boundary sliding ». Ce mécanisme étant prédominant, la déformation est considérée comme homogène. En conséquence, l'hétérogénéité de taille de grains provient d'une croissance hétérogène de la taille des grains  $\gamma$  pendant la densification. Si l'on s'intéresse à Figure V-9, on peut y voir un essai interrompu à 862°C de la poudre MMAP en cours de densification. La taille de grains après transformation est bien inférieure au micron car il y a beaucoup de zones non indexées avec un pas de déplacement de 0.1 $\mu\text{m}$ . Le mécanisme dominant étant du « grain boundary sliding », il ne perturbe pas les clichés de Kikuchi, et devrait théoriquement permettre une indexation parfaite si la taille de grains n'est pas trop faible. Le faible taux d'indexation de cette carte nous permet d'affirmer que la taille de grains en cours de densification est largement inférieure au micron, alors qu'à la fin de l'essai, la taille moyenne est d'environ 0.9 $\mu\text{m}$ . Cela nous permet de conclure qu'il y a bien une croissance des grains en fin de densification.

L'autre élément qu'il est important de noter est l'hétérogénéité de répartition de la phase  $\alpha_2$ . Ceci est clairement illustré dans les Figures V-7 b) et d). On peut y voir une densité beaucoup plus importante de grains  $\alpha_2$  dans les zones à petits grains  $\gamma$  que dans les gros grains. Il est tout à fait concevable que la germination de grains  $\alpha_2$  soit plus importante dans une zone à petits grains  $\gamma$ , car les sites de germination sont beaucoup plus nombreux. Ceci conduit statistiquement à une population plus importante dans ces zones, mais pas dans ces proportions. D'ailleurs la quantité de phase  $\alpha_2$  est globalement plus importante dans les échantillons MMAP que dans les échantillons AP. En partant des observations précédentes, l'origine de l'hétérogénéité de la taille de grain proviendrait d'une hétérogénéité du broyage. Sur la Figure V-1 f) on constate que les bords de la particule sont très irréguliers et que l'on ne voit pas la microstructure dendritique de solidification de l'atomisation dans ces zones. Ce n'est par contre pas le cas du cœur des particules, où il est toujours possible de distinguer les espaces interdendritiques. Le broyage s'opérant par une succession de fractures et de soudures, si le temps de broyage avait été suffisant, cette structure dendritique de solidification ne devrait plus être visible. De plus, comme il est pointé dans le Tableau V-3, la poudre MMAP est très fortement contaminée en oxygène. Les protections mises en place pendant le broyage ne se sont pas révélées suffisantes. L'alliage TiAl étant très sensible à l'oxygène, c'est tout naturellement que les surfaces fraîches créées pendant le broyage se sont quasi instantanément oxydées par l'atmosphère présente dans la jarre. Puis certaines de ces surfaces se sont soudées avec d'autres, ce qui a piégé l'oxygène à l'intérieur de la particule nouvellement formée. Lors de la montée en température dans le SPS, la phase  $\alpha$  va se transformer en phase  $\gamma$ . Mais la solubilité de l'oxygène dans la phase  $\gamma$  est très faible (de l'ordre de quelques pourcent) tandis qu'elle est beaucoup plus importante dans la phase  $\alpha_2$  [MENAND 1996]. C'est pourquoi des grains  $\alpha_2$  vont être stabilisés pour permettre de stocker l'oxygène en surplus présent dans la structure. Ces grains vont être finement dispersés dans toutes les zones qui ont pu être en contact avec l'atmosphère durant le broyage (toutes les surfaces fracturées). Ces petits grains  $\alpha_2$  répartis en filet vont inhiber la croissance des grains  $\gamma$  qui sont autour. Les zones de taille de grain  $\gamma$  plus importante sont, par conséquent, des cœurs de particules non fracturés pendant le broyage.

Le mécanisme de densification de la poudre CM4 est équivalent à celui de la poudre MMAP. Toutefois, le taux d'oxygène ayant été bien mieux maîtrisé, la contamination des surfaces fracturées est beaucoup plus faible. De plus, le procédé de cryomilling permettant une fracture des surfaces mais évitant le collage de celles-ci [SURYANARAYANA 2001], il n'y a contamination en oxygène qu'à la périphérie des particules et pas en leur cœur. C'est pourquoi le taux de phase  $\alpha_2$  est mieux maîtrisé et n'est pas réparti sous forme de filets. Ces précipités se trouvent majoritairement au niveau des ex-cous des particules et sont de taille très fine. Ils délimitent une zone à petit grains en inhibant la croissance des grains  $\gamma$  dans ces zones à l'instar de la poudre MMAP. La profondeur de contamination en oxygène des particules étant faible, cela limite l'épaisseur de cette zone à petits grains à environ 1 $\mu$ m. Dans les autres zones, la croissance des grains  $\gamma$  est peu limitée. C'est la raison pour laquelle la taille de grain  $\gamma$  moyenne de la microstructure CM4 est supérieure à celle de MMAP.

### **V-7 Résumé**

Ce chapitre a présenté les différences microstructurales entre une poudre atomisée et deux poudres broyées ayant ensuite subi une densification SPS dans des conditions identiques. Les cinétiques de densification et les microstructures des trois échantillons après densification ont été comparées. Les principaux résultats de ce chapitre sont les suivants :

- Le broyage permet d'introduire de nombreux défauts, dont majoritairement des macles de déformation, et il réduit considérablement la taille de grain. Il décale également les transformations de phases vers les basses températures en ajoutant une énergie de déformation plastique à la force motrice chimique (activation mécanique).
- La densification s'opère à plus basse température pour les poudres broyées (100°C) que pour la poudre atomisée. Cette différence est due à la différence de mécanisme de densification. Pour les poudres broyées le mécanisme proposé est le « grain boundary sliding » assisté par de la diffusion en surface et en volume.
- Les microstructures finales des poudres broyées après densification préservent une faible taille de grains sans défauts cristallins. Mais elles présentent des micro-hétérogénéités dues à la présence de phase  $\alpha_2$ . Les zones à petits grains  $\gamma$  sont le résultat d'une inhibition de leur croissance par les précipités intergranulaires  $\alpha_2$  se situant dans les zones à forte contamination en oxygène pendant le broyage.
- L'homogénéisation de la poudre broyée est ici critique pour assurer une homogénéité de la structure finale, de même que la maîtrise de la teneur en oxygène durant le cycle de broyage. Le cycle cryogénique paraît le plus adapté pour répondre à ces deux problématiques.

### **V-8 Références bibliographiques**

[BHATTACHARYA 2004] P. **Bhattacharya**, P. **Bellon**, R. S. **Averback** and S. J. **Hales** (2004). Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination, Journal of Alloys and Compounds **368**(1-2): 187 - 196.

- [BOHN 2001] **R. Bohn, T. Klassen and R. Bormann** (2001). Mechanical behavior of submicron-grained  $\gamma$ -TiAl-based alloys at elevated temperatures, Intermetallics **9**(7): 559-569.
- [BOUOUDINA 2008] **M. Bououdina, Z. Luklinska and Z. X. Guo** (2008). Effect of milling conditions on structural evolution and phase stability of [Ti(H<sub>2</sub>) + Al + Nb] powder mixtures, Materials Science and Engineering: A **474**(1-2): 173 - 180.
- [CHAIM 2007] **R. Chaim** (2007). Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, Materials Science and Engineering: A **443**(1-2): 25-32.
- [CHARPENTIER 2012] **M. Charpentier, D. Daloz and A. Hazotte** (2012). Interaction between phase transformation and compression sintering in a TiAl-based intermetallic alloy, Kovove Materialy **50**(5): 301-307.
- [CHOI 2001] **J. H. Choi, K. I. Moon, J. K. Kim, Y. M. Oh, J. H. Suh and S. J. Kim** (2001). Consolidation behavior of nanocrystalline Al-5at.%Ti alloys synthesized by cryogenic milling, Journal of Alloys and Compounds **315**(1-2): 178-186.
- [DENNY 2002] **P. J. Denny** (2002). Compaction equations: a comparison of the Heckel and Kawakita equations, Powder Technology **127**(2): 162-172.
- [FECHT 1992] **H. J. Fecht** (1992). Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition, Nanostructured Materials **1**(2): 125-130.
- [GOTTSTEIN 2004] **G. Gottstein** (2004). Physical Foundations of Materials Science,
- [KOCH 1993] **C. C. Koch** (1993). The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review, Nanostructured Materials **2**(2): 109-129.
- [MENAND 1996] **A. Menand, A. Huguet and A. Nérac-Partaix** (1996). Interstitial solubility in  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases of TiAl-based alloys, Acta Materialia **44**(12): 4729-4737.
- [MERKUS 2009] **H. Merkus** (2009). Particle Size, Size Distributions and Shape. Particle Size Measurements. **17**: 13-42.
- [PHILIBERT 1998] **J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet and P. Combrade** (1998). Métallurgie : du minéral au matériau,
- [RAZAVI HESABI 2007] **Z. Razavi Hesabi, H. R. Hafizpour and A. Simchi** (2007). An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling, Materials Science and Engineering: A **454-455**(0): 89-98.
- [SCHAEFFER 1992] **R. J. Schaeffer and G. M. Janowski** (1992). Phase transformation effects during hip of TiAl, Acta Metallurgica et Materialia **40**(7): 1645-1651.
- [SHANMUGASUNDARAM 2015] **T. Shanmugasundaram, J. Guyon, J. P. Monchoux, A. Hazotte and E. Bouzy** (2015). On grain refinement of a  $\gamma$ -TiAl alloy using cryo-milling followed by spark plasma sintering, Intermetallics **66**: 141-148.
- [SURYANARAYANA 2001] **C. Suryanarayana** (2001). Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science **46**(1-2): 1-184.
- [YU 2009] **H. B. Yu, D. L. Zhang, Y. Y. Chen, P. Cao and B. Gabbitas** (2009). Synthesis of an ultrafine grained TiAl based alloy by subzero temperature milling and HIP, its microstructure and mechanical properties, Journal of Alloys and Compounds **474**(1-2): 105-112.
- [ZHOU 2003] **F. Zhou, S. R. Nutt, C. C. Bampton and E. J. Lavernia** (2003). Nanostructure in an Al-Mg-Sc alloy processed by low-energy ball milling at cryogenic temperature, Metallurgical and Materials Transactions A **34**(9): 1985-1992.

---

# Chapitre VI : Application d'une contrainte dynamique pendant le frittage

---

## VI-1 Introduction

Cette étude s'est attachée jusqu'ici à caractériser finement l'état initial des poudres utilisées lors de la compaction par un procédé SPS "conventionnel". A partir de ces résultats, nous avons pu connaître l'évolution microstructurale de ces poudres lors d'un chauffage similaire à celui subi lors du cycle de densification (résultats du chapitre III). Nous nous sommes appuyés sur ces évidences afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des cous lors de la densification (résultats du chapitre IV). Nous avons, par la suite, changé l'état initial de la poudre en lui faisant subir un broyage mécanique, ce qui a modifié son comportement lors de la densification (résultats du chapitre V).

En parallèle, un autre travail de recherche effectué en partie au LEM3 a permis de développer un procédé innovant de densification de poudres [ACQUIER 2014]. Ce procédé est basé sur la technique SPS, mais il permet, en plus de la contrainte uniaxiale statique, d'ajouter une contrainte dynamique sous forme d'un impact mécanique imposé pendant la compaction par un système de barres d'Hopkinson [HOPKINSON 1914]. Ce procédé, dénommé Dynamic Compaction Resistance Sintering (par la suite désigné par l'acronyme DCRS), est plus amplement décrit dans le chapitre II. L'objectif de l'étude de Philippe Acquier était le développement de ce dispositif et son utilisation pour l'amélioration des propriétés mécaniques de poudres de cuivre ODS (« Oxyde Dispersive Strengthening ») et de nickel pur. Pour ce faire, un ou plusieurs impacts étaient réalisés en fin de cycle de densification afin d'introduire de nombreux défauts permettant l'écrouissage du matériau [ACQUIER 2015]. Il y a eu assez peu d'analyse de l'influence de l'impact sur les microstructures générées, et les poudres considérées ne subissaient pas de transformations de phase.

Dans la logique de notre étude consacrée aux conséquences microstructurales de différents paramètres d'élaboration SPS, nous avons décidé d'étudier également l'influence d'une contrainte supplémentaire introduite dynamiquement sur les microstructures générées. Nous avons pour cela réalisé une série de compactations par DCRS sur les poudres préalablement caractérisées. Bien entendu, le cycle de densification a été choisi, autant que faire se pouvait, identique aux cycles utilisés lors des précédents chapitres.

Ce chapitre va tout d'abord comparer le cycle de densification SPS au cycle DCRS sans impact sur des poudres AP, afin d'être sûr de découpler l'effet de l'impact de l'effet des différences entre les dispositifs SPS et DCRS. Dans un deuxième temps, une fois l'état sans impact caractérisé, l'effet de l'impact dynamique à 3 températures différentes, correspondant à 3 différentes étapes de la densification, sera discuté.

## **VI-2 Comparaison SPS/DCRS**

### **VI-2.1 Cinétiques de densification**

La première étape de cette étude commence par la comparaison des cinétiques de densification du SPS et du DCRS sans impact. Lorsque les essais ont été effectués, la température de consigne était réglée à partir des informations données par un thermocouple fixé sur la matrice de compaction. Il n'existait pas de données sur le décalage de température entre le cœur de l'échantillon et le point de mesure de température du thermocouple. On rappelle que dans le cas du SPS, la température de consigne est réglée par un pyromètre laser pointant au même endroit de la matrice que le thermocouple. La valeur de l'écart a été estimée par Molénat et coll. à 25°C pour une matrice de 8mm de diamètre [MOLÉNAT 2010]. Le premier objectif de notre comparaison est donc d'évaluer la valeur de cet écart dans le dispositif DCRS. La procédure a été la suivante :

Un premier cycle de densification avec une température de consigne de 1200°C a été réalisé par DCRS afin de connaître la température finale de densification. Cette température a été estimée à 1135°C (température consigne), lorsque la courbe de déplacement du piston n'évoluait plus. Un second cycle de densification a été réalisé avec cette température comme température de palier isotherme (Figure VI-1 a) rouge). L'évolution déplacement vs température a été comparée à celle d'un cycle de compaction SPS standard (courbe noire). La température du cycle SPS est la température à cœur d'échantillon (donc corrigée du décalage), alors que la température du cycle DCRS est la température de consigne (donc sans correction). Comme nous pouvons le voir sur la figure, il y a un décalage dans le début de densification ainsi que dans la vitesse, la compaction par SPS semblant commencer à plus haute température mais étant ensuite légèrement plus rapide. Il est difficile de voir sur les courbes que la compaction par DCRS est terminée. C'est parce que la température de palier a été estimée à partir du cycle précédent et fixée exactement à la température de fin de densification. Ce n'est pas le cas du SPS, où la température de fin de densification est aux alentours de 1125°C alors que la température de palier est à 1150°C [JABBAR 2010]. Nous discuterons les conséquences de cette différence.

Afin de comparer les microstructures issues du DCRS avec celles du SPS, il nous faut estimer l'amplitude de l'écart entre la température à cœur d'échantillon et la température de consigne pour le cycle DCRS. L'hypothèse suivante a été posée : comme la pression globale est de 50MPa dans les deux cas, l'effort de compaction s'exerçant au niveau des cous est équivalent. Cela signifie que le démarrage de la densification, que nous avons identifié dans le chapitre IV comme étant majoritairement due à de la déformation plastique au niveau des cous, devrait se produire à la même température dans le dispositif DCRS que dans le SPS.

C'est pourquoi nous avons choisi de mettre en coïncidence les inflexions (mesurées à l'aide des dérivées) de début de densification des deux cycles afin de mesurer l'écart minimum qu'il existe entre la température de consigne et le cœur de l'échantillon pour le cycle DCRS. Cet écart, mesuré sur la Figure VI-1 a) est de 45°C. Dans la suite de ce chapitre, les températures seront exprimées en tenant compte de ce décalage, c'est à dire que ce sera la température à cœur d'échantillon qui sera indiquée, à l'instar du SPS. La température de fin de densification pour le DCRS est donc de 1180°C (Figure VI-1 b)).

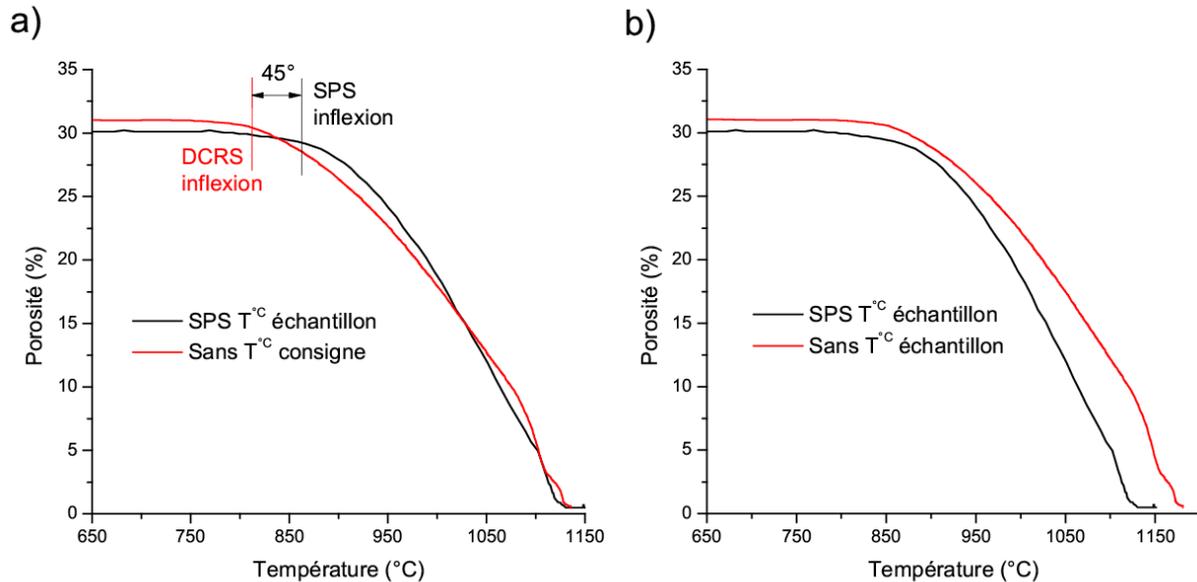


Figure VI-1 : Comparaison des cycles de densification pour le dispositif SPS et le dispositif DCRS sans impact. a) Cycle expérimental DCRS sans correction de température ; b) cycle de densification DCRS avec correction de température de +45°C.

## VI-2.2 Densité de compaction à 1000°C consigne

La deuxième étape de notre comparatif entre les dispositifs SPS et DCRS a été de comparer les porosités résiduelles entre des échantillons interrompus à une température de 1000°C consigne. Cela équivaut à une température à cœur d'échantillon de 1025°C pour le SPS et 1045°C pour le DCRS. La distribution de porosité sur la section diamétrale complète d'un échantillon a été mesurée par analyse d'images et le résultat est présenté sur la Figure VI-2. La première chose à noter est la différence de diamètre dans la taille des matrices. En effet, la matrice de densification SPS était de 8mm de diamètre alors que celle du DCRS était de 12mm. Nous reviendrons dans la discussion sur les conséquences de cette différence. Les deux échantillons présentent un gradient de porosité entre la surface extérieure et le cœur. Ce gradient est d'amplitude similaire dans les deux cas, de 10% de porosité à cœur à 35% à l'extérieur. La porosité résiduelle moyenne des échantillons densifiés par SPS et DCRS est respectivement de 23,6% et 20,5%. La porosité plus importante de l'échantillon SPS s'explique par le fait que deux coins de l'échantillon étaient cassés (zones noires). Dans ces zones, de très fortes porosités résiduelles sont calculées. Si l'on exclut ces deux régions du calcul, la porosité résiduelle de l'échantillon SPS est de 22,2%. Les échantillons dont la densification a été interrompue aux alentours de 1035°C sont donc relativement comparables en terme de gradient de porosité résiduelle.

La Figure VI-3 présente la microstructure d'un cou d'un échantillon DCRS dont la densification a été interrompue à 1045°C. On peut voir la présence de phase  $\alpha_2$  sous forme intragranulaire mais aussi de très fins précipités intergranulaires, notamment au niveau de la jonction entre particules.

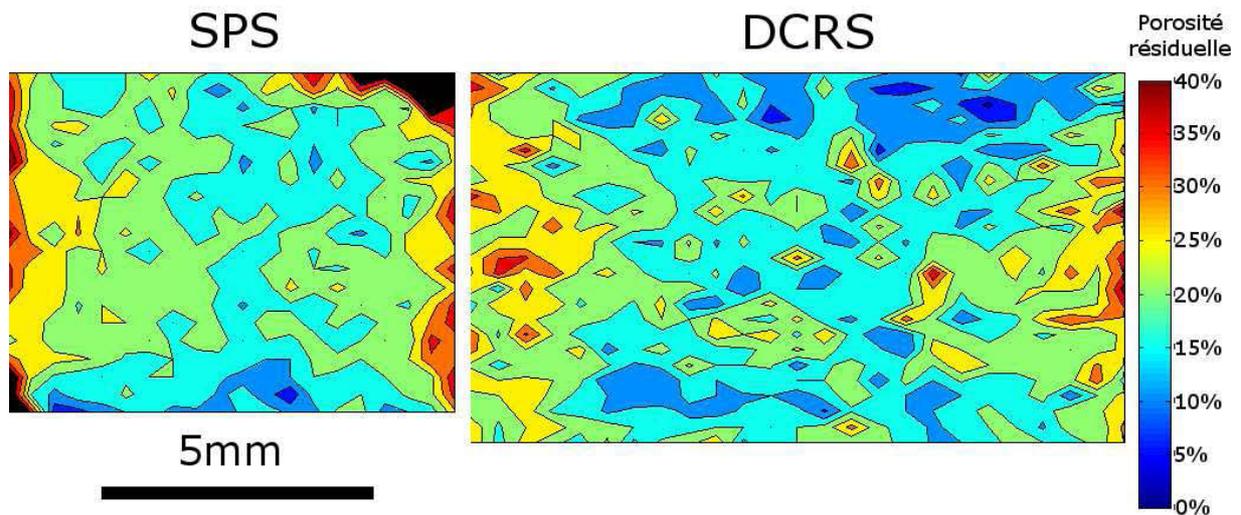


Figure VI-2 : Comparaison entre les dispositifs SPS et DCRS de la porosité résiduelle d'un échantillon dont la compaction a été interrompue à 1025°C pour le SPS et 1045°C pour le DCRS. Les zones noires correspondent à des zones cassées biaisant le calcul de porosité.

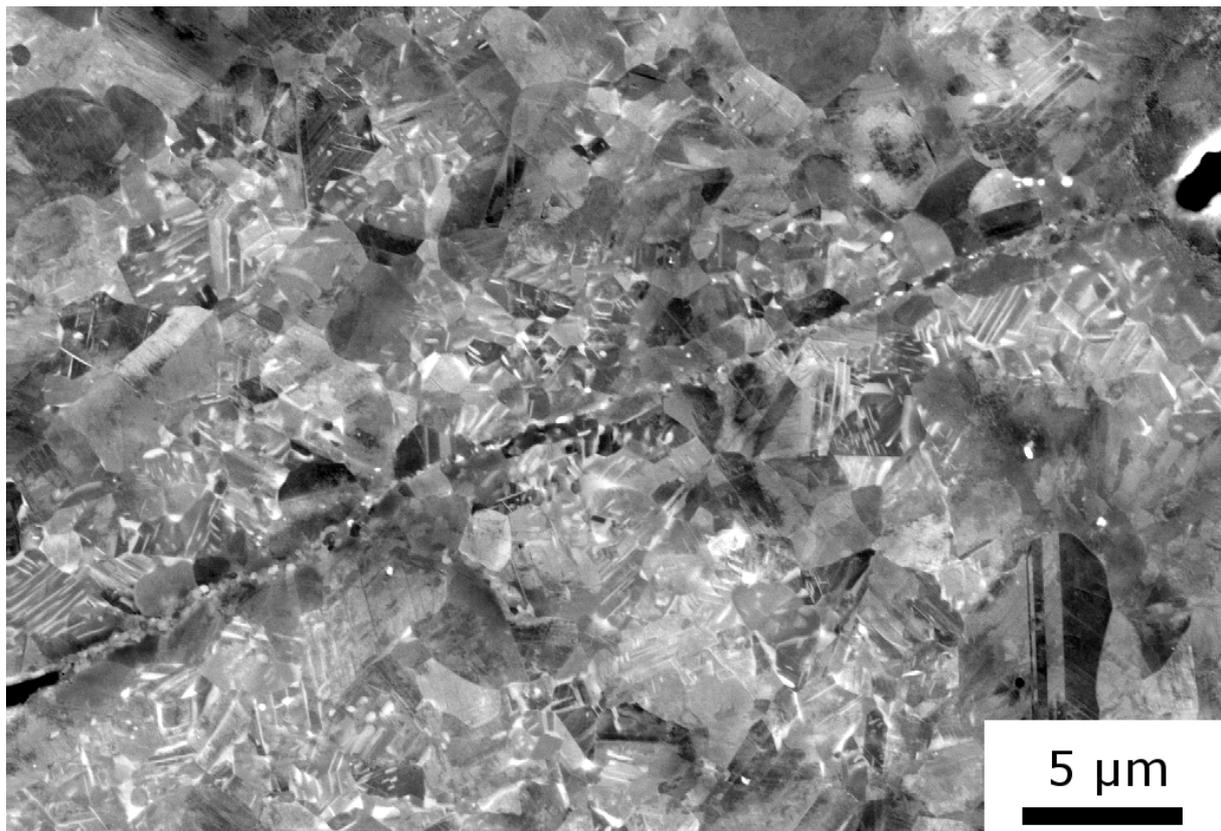


Figure VI-3 : Microstructure d'un cou dont la densification par DCRS a été interrompue à 1045°C. Imagerie MEB retrodiffusée.

### VI-2.3 Microstructures finales

Dans la dernière étape de ce comparatif SPS/DCRS, nous allons comparer les microstructures générées sur les échantillons complètement densifiés. Les Figures VI-4 a) et b) présentent respectivement des vues à faible grandissement en électrons rétrodiffusés des échantillons complètement densifiés par SPS et DCRS. Les grains  $\gamma$  sont représentés en gris et les grains  $\alpha_2$  en blanc. Les deux microstructures sont très différentes en terme de quantité de phase  $\alpha_2$ . Une quantification par analyse d'images établit la fraction de  $\alpha_2$  à 1,8% et 11,7% pour les échantillons densifiés respectivement par SPS et DCRS. Pour rappel, la microstructure des échantillons densifiés par SPS était composée de grains  $\alpha_2$  intergranulaires ainsi que de très fins précipités  $\alpha_2$  aciculaires à l'intérieur des gros grains  $\gamma$ . La microstructure générée par DCRS possède ces deux types de précipités, avec trois différences majeures : les précipités inter et intra granulaires sont beaucoup plus grossiers ; la proportion de précipités intragranulaires est plus faible dans la structure DCRS et ils ne sont pas forcément situés dans les gros grains ; les précipités  $\alpha_2$  intergranulaires délimitant les ex-particules de poudres sont très grossiers ( $\sim 5\mu\text{m}$ ). Ces derniers forment un chapelet entourant, quasiment sans discontinuer, les ex-particules de poudres.

En ce qui concerne les grains  $\gamma$ , leur taille moyenne est comparable dans les deux microstructures, bien que des grains de plus forte taille soient identifiables dans la microstructure générée par SPS. Des hétérogénéités de taille de grains sont également observables dans la microstructure DCRS. En effet, les plus gros grains  $\gamma$  sont situés aux abords des ex-contacts entre particules, à proximité des chapelets de gros précipités intergranulaires  $\alpha_2$ .

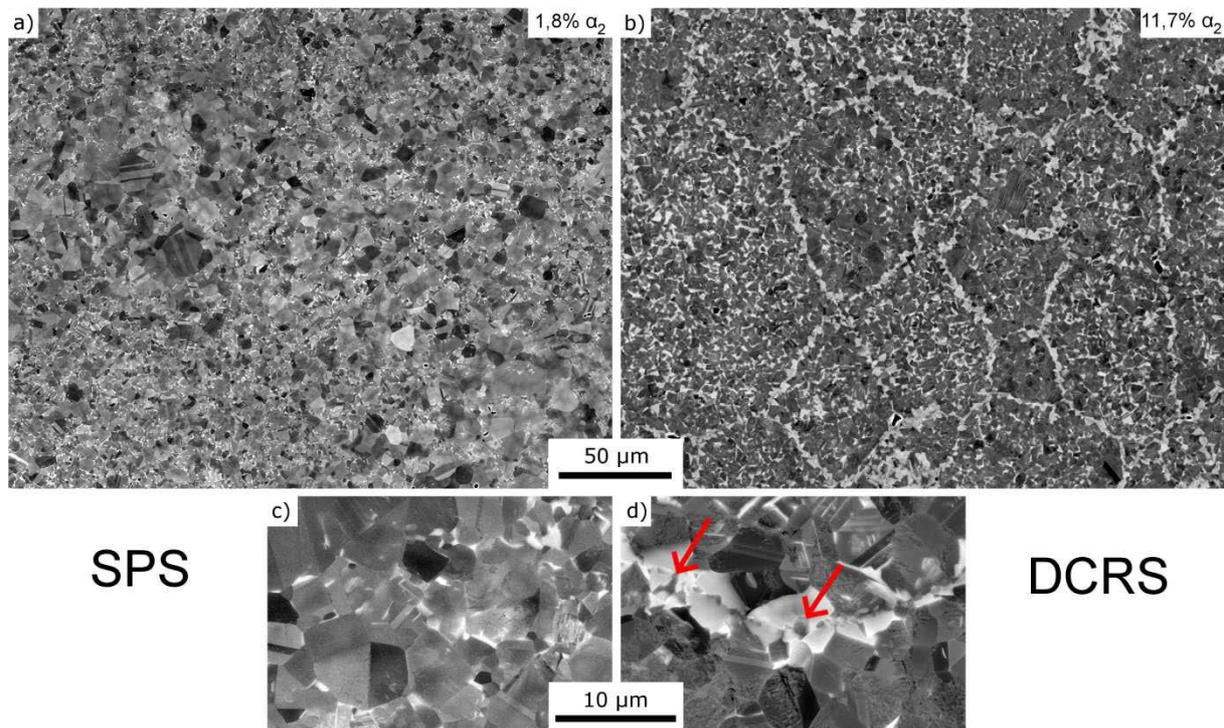


Figure VI-4 : Comparaison des microstructures générées à l'issue du cycle de densification. a) et c) dispositif SPS ; b) et d) dispositif DCRS. La fraction de phase  $\alpha_2$  calculée par analyse d'images est notée en haut à droite. Imagerie MEB rétrodiffusée. Les flèches rouges pointent des grains  $\gamma$  de taille submicronique.

Les Figures VI-4 c) et d) présentent des zooms dans les zones des ex-contacts entre particules de poudres pour les microstructures générées respectivement par SPS et DCRS. Sur cette image, on confirme que les grains  $\alpha_2$  présents au niveau du contact des microstructures DCRS sont quasiment aussi gros que les grains  $\gamma$ . Ces grains parviennent à inhiber la croissance de quelques grains  $\gamma$  qui mesurent moins d'un micron (pointés par des flèches rouges). Si l'on fait abstraction de ces grains, la taille moyenne des grains  $\gamma$  aux contacts entre particule est légèrement plus importante pour les structures issues du DCRS.

La Figure VI-5 résume les hétérogénéités présentes dans la structure après densification par DCRS. Les précipités intergranulaires  $\alpha_2$  sont pointés par des flèches violettes, les intragranulaires par des flèches vertes. Les zones de gros grains  $\alpha_2$ , formant des chapelets entourant les ex-particules de poudres, sont représentées par des pointillés bleus. Les zones à gros grains  $\gamma$  à proximité des chapelets  $\alpha_2$  sont représentés en pointillés rouge. Ces zones possèdent peu de précipitation  $\alpha_2$  en comparaison avec le reste de la structure.

### **VI-2.4 Discussion**

#### **VI-2.4.1 Différences entre les dispositifs**

Le comparatif entre les dispositifs SPS et DCRS est compliqué car les deux systèmes présentent plusieurs différences. La mesure de la température de la matrice est le premier point. En effet, celle-ci est mesurée par pyrométrie laser dans le SPS et par thermocouple dans le DCRS. En aucun cas, nous ne remettons en cause la calibration de ces dispositifs. Toutefois, les réponses de ces deux systèmes peuvent différer, ce qui pourrait induire des différences dans les régulations des cycles thermiques. La mesure par thermocouple effectuée dans le dispositif DCRS paraît la plus fiable, à condition que le contact entre le point de mesure de la température et le thermocouple soit parfaitement maîtrisé tout au long de la densification. De plus, le thermocouple possède une réponse linéaire dans la gamme de température utilisée, là où le pyromètre laser est tributaire de l'émissivité du graphite de la matrice, qui elle est variable pendant le chauffage. La calibration du thermocouple est donc plus aisée que le pyromètre laser. En conclusion, le thermocouple est le plus fiable, mais demande un réglage plus soigneux. Le pyromètre laser possède une meilleure reproductibilité car son positionnement est plus simple.

La seconde différence est la différence de la taille de la matrice utilisée lors de la compaction. Pour rappel, celle-ci est de 8mm de diamètre pour le dispositif SPS alors qu'elle est de 12mm pour le dispositif DCRS. La plus grande taille de matrice entraîne une correction de température plus importante entre le cœur et le point de mesure, ce qui est cohérent avec nos résultats. Bien entendu, une partie de la différence des écarts entre les températures de consigne et de cœur d'échantillon pour le SPS (25°C) et le DCRS (45°C) est imputable à la différence de moyen de mesure de la température. A proximité des bords de la matrice, la friction entre la poudre et les parois complique la densification. Plus la matrice sera petite, plus cet effet sera exacerbé. Les échantillons dont la densification a été interrompue à 1000°C consigne permettent de mettre en évidence ce comportement (Figure VI-2). Pour le SPS, la zone centrale où la porosité résiduelle est faible est très limitée, alors que pour le DCRS, il y a une zone centrale d'environ 4mm avec une quinzaine de pourcent de porosité résiduelle. Cela confirme donc que la friction est plus importante dans la matrice SPS ( $\varnothing$  8mm) que dans la matrice DCRS ( $\varnothing$  12mm). Par conséquent, en tenant uniquement compte des efforts mécaniques, la densification par SPS devrait être moins rapide que celle par DCRS, ce qui n'est pas le cas. Cela signifie aussi que notre évaluation du décalage de 45°C en calant la courbe DCRS sur la SPS pourrait être remis en cause. Toutefois, nous allons voir dans la suite que la microstructure générée nous conforte dans l'idée que l'échantillon est monté à plus haute température que dans le SPS, donc que le décalage est bien supérieur à 25°C.

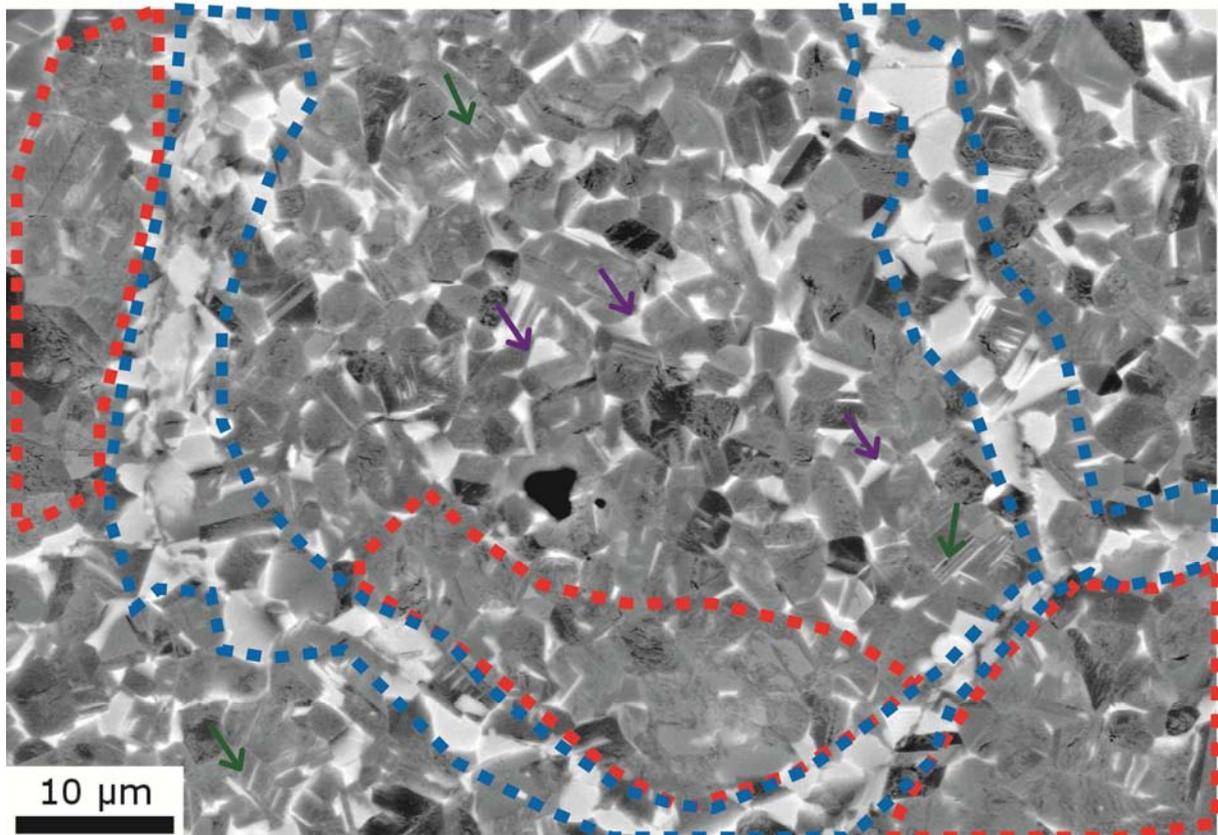


Figure VI-5 : Hétérogénéités de la microstructure générées par le cycle de densification DCRS. Les flèches vertes pointent les précipités  $\alpha_2$  intragranulaires, les violettes les intergranulaires. Les zones délimitées en pointillés bleus correspondent aux colliers de gros grains  $\alpha_2$  autour des ex-particules. Les zones en pointillés rouges correspondent aux gros grains  $\gamma$  à proximité des colliers  $\alpha_2$ . Imagerie MEB rétrodiffusée.

La dernière différence est une différence dans le mode de chauffage de la matrice. Le dispositif SPS dispose d'un mode de chauffage par pulse qui consiste en des impulsions de courants sur des durées très courtes avec des pauses. Le dispositif DCRS est, quant à lui, chauffé par un générateur à courant continu. La régulation SPS fait varier majoritairement l'intensité du courant mais aussi la tension pour respecter la consigne de chauffage. Dans le cas du DCRS seul le courant est régulé, la tension restant à 5V. Ces différences de fonctionnement peuvent également modifier le comportement de la poudre lors de la densification. C'est d'ailleurs probablement la cause de la densification légèrement plus lente du dispositif DCRS. Il est également possible qu'une partie du décalage de température des cycles de densification soit due à ces différences de mode de chauffage. C'est pourquoi l'état de référence de ce chapitre sera l'échantillon DCRS que nous venons de comparer au cycle SPS.

#### VI-2.4.2 Microstructures générées

Comme nous avons pu le voir, la répartition des porosités pendant la densification est relativement similaire pour les deux échantillons. Par contre, les microstructures générées à l'issue de la densification sont très différentes. Le schéma de la Figure VI-6 récapitule ces différences. Dans le SPS, les gros grains  $\gamma$  sont situés au cœur des ex-particules alors que les cous sont constitués d'un mélange de grains  $\alpha_2+\gamma$  de petite taille.

Dans le DCRS, le cœur de particule est constitué d'un mélange  $\alpha_2 + \gamma$  de petite taille, les contours des ex-particules sont décorés de gros grains  $\alpha_2$  et les zones entre ces deux populations sont des gros grains  $\gamma$  (les  $\gamma$  de taille submicronique piégés par les gros grains  $\alpha_2$  ne sont pas représentés ici).

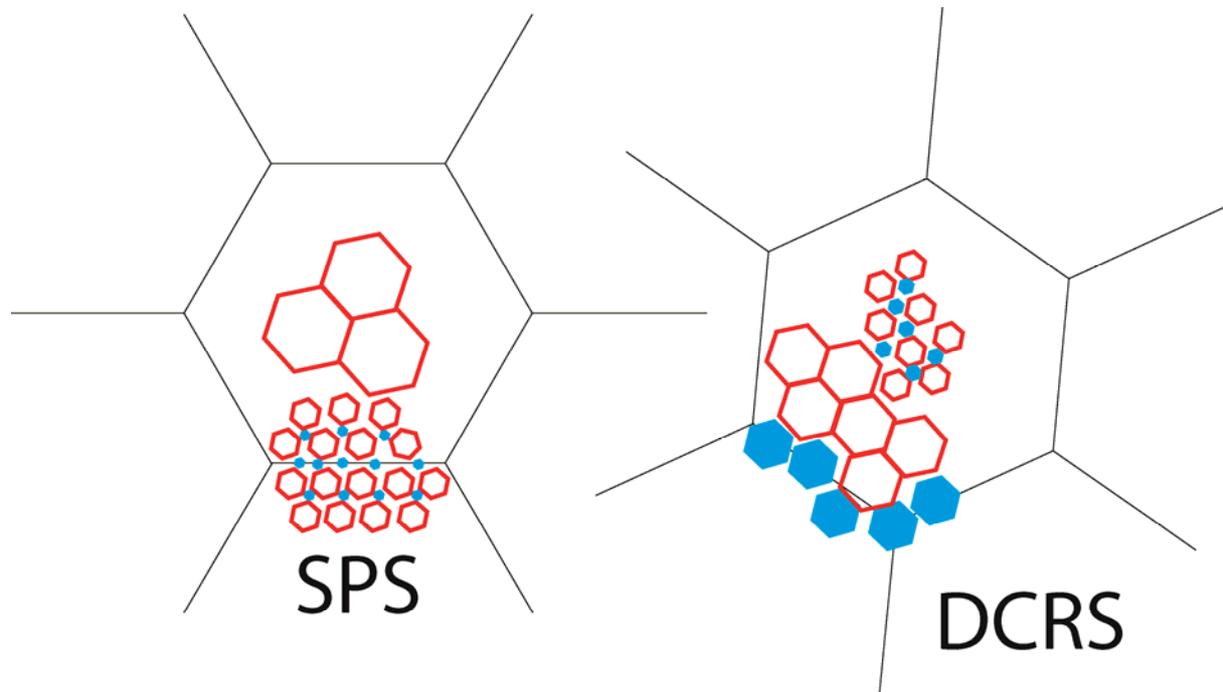


Figure VI-6 : Schéma des différences microstructurales finales entre les échantillons préparés par SPS et DCRS. Les contours des ex-particules de poudres sont dessinés en noir. Les grains  $\gamma$  sont représentés en rouge et les grains  $\alpha_2$  en bleu.

Nous discuterons ici de l'origine de deux différences : le taux de phase  $\alpha_2$  et l'hétérogénéité de la microstructure.

a) Taux de phase et taille des grains  $\alpha_2$

Nous avons relevé des taux de phase  $\alpha_2$  six fois supérieurs dans les échantillons densifiés par DCRS que par SPS. En ce qui concerne les colliers de grains  $\alpha_2$  de grande taille au niveau des contacts entre les ex-particules de poudre, ils sont la conséquence d'une contamination en oxygène plus importante des poudres. En effet, il était suspecté, pendant le développement du dispositif, que l'étanchéité de la chambre de compaction DCRS n'était pas parfaite, mais comme les poudres utilisées étaient peu sensibles à la contamination en oxygène (pour rappel, nickel pur et cuivre ODS) ce fait n'avait pas été démontré. Sachant l'affinité particulière de l'alliage TiAl avec l'oxygène, nous avons pris des précautions supplémentaires lors de la mise sous vide de la chambre. Celle-ci fut remplie avec de l'argon puis pompée sous vide primaire à 2 reprises, alors que la chambre du dispositif SPS a simplement subi un pompage sous vide primaire. La présence de grains  $\alpha_2$  de grande taille au niveau des cous permet donc de confirmer les problèmes de vide de la chambre de compaction. Suite aux essais réalisés pour cette thèse, un nouveau design de l'enceinte de compaction a permis de s'affranchir de ce problème.

Les deux types de précipitation identifiés précédemment (inter et intragranulaires) sont bien présents dans les deux microstructures, mais les grains  $\alpha_2$  se révèlent bien plus grossiers dans le cas de la densification par DCRS. La répartition spatiale de cette précipitation  $\alpha_2$  est relativement similaire à celle du SPS, la seule différence notable étant la dimension vraiment plus importante des grains  $\alpha_2$  aux ex-contacts entre particules de poudres. Si l'on observe la microstructure à 1045°C (Figure VI-3), on remarque que les gros grains  $\alpha_2$  des cous sont inexistant. Cela indique donc qu'il y a d'importants phénomènes diffusifs à l'œuvre entre 1045°C et 1180°C, permettant la migration du titane pour former les grains  $\alpha_2$ . Cette diffusion plus importante dans le DCRS permet une croissance des précipités intergranulaires et intragranulaires dans toute la microstructure et explique la fraction surfacique de  $\alpha_2$  plus importante. Selon nos estimations, la fin de densification pour le DCRS se déroule à 1180°C, soit 30°C de plus que pour le cycle SPS. Cette température plus importante est cohérente avec l'augmentation des phénomènes diffusifs. En conclusion, la fraction de phase  $\alpha_2$  plus importante dans les microstructures générées par DCRS est due à deux phénomènes : dans les cœurs de particules, les phénomènes diffusifs sont plus importants à cause de la température plus importante. Dans les cous, l'augmentation de la phase  $\alpha_2$  est non seulement due à la diffusion plus importante, mais aussi à la quantité d'oxygène plus importante qui ne peut être accommodée que par la présence de phase  $\alpha_2$ .

### b) Hétérogénéité de la microstructure

Les microstructures générées par les dispositifs SPS et DCRS sont toutes deux hétérogènes. L'origine de l'hétérogénéité du SPS a été expliquée dans le chapitre IV. Elle résulte des hétérogénéités de déformation. L'hétérogénéité de taille des grains  $\gamma$  de la microstructure DCRS provient de l'hétérogénéité de répartition de la phase  $\alpha_2$ . En effet, les précipités  $\alpha_2$  aussi bien intergranulaires que intragranulaires, étant de taille plus importante, ils épinglent les joints de grains  $\gamma$ , limitant ainsi leur croissance. Les zones à proximité des surfaces de particules sont appauvries en titane, du fait de la diffusion du titane vers l'extérieur des particules pour former les gros grains  $\alpha_2$  pouvant accommoder la teneur en oxygène [MENAND 1996]. Les zones ainsi appauvries ne possèdent plus la composition chimique locale suffisante pour former des précipités  $\alpha_2$ . Dans ces zones, il n'y a aucun obstacle à la croissance des grains  $\gamma$  qui sont donc plus gros qu'au centre des particules. Les effets des hétérogénéités de déformation présentes pendant le cycle densification DCRS sont donc gommés par les importants phénomènes diffusifs présents en fin du cycle de densification.

## VI-3 Effet de l'impact

Maintenant que l'état de référence de l'échantillon densifié par DCRS a été comparé au SPS, nous allons évaluer l'influence de l'impact sur les microstructures générées et sur les cinétiques de densification. Comme il a été présenté dans le chapitre II, l'impact est réalisé grâce à un projectile venant impacter la barre d'entrée du dispositif à une vitesse de 12 m/s. Cela correspond à une contrainte équivalente à 170MPa. Trois températures d'impact ont été choisies, en se basant sur la cinétique du cycle de densification SPS : 695°C, 920°C et 1045°C. Ces trois températures correspondent respectivement à différentes phases de la densification. A 695°C, la densification n'a pas encore commencé ; à 920°C la densification s'accélère progressivement ; à 1045°C, la vitesse de densification est maximale. Nous allons commencer par comparer les cinétiques de densification en fonction de la température d'impact. Dans un deuxième temps, nous analyserons l'état de porosité résiduelle d'échantillons impactés à différentes températures et dont la compaction a été interrompue à 1045°C, afin de caractériser la répartition macroscopique des porosités. Avec les informations de ces deux parties nous pourrions plus facilement appréhender les microstructures finales générées que nous présenterons dans la dernière partie. Les résultats seront présentés et discutés simultanément.

### VI-3.1 Cinétiques de densification

La Figure VI-7 regroupe les courbes de densification de deux des trois échantillons impactés et de la référence, ainsi que les températures d'impacts. L'échantillon non impacté (courbe noire), sera notre base de comparaison du comportement de densification DCRS. La mesure du saut de densification consécutif à l'impact peut être biaisée à cause d'un rebond du capteur. Afin de s'affranchir de ce problème, l'hypothèse a été faite que les porosités résiduelles initiales (à 600°C) sont identiques quelque soit l'échantillon. Comme la quantité de poudre est pesée avant chaque essai et que l'on précharge tous les échantillons avec la même contrainte, cette hypothèse n'est pas déraisonnable. Cela permet de recalculer le saut de densification consécutif à l'impact. Plusieurs essais ont été réalisés par échantillon et la plupart des courbes sont reproductibles. Les données des courbes de densification des échantillons impactés à 920°C ne sont pas cohérentes, suite à divers problèmes techniques, c'est pourquoi elles ne sont pas présentées. Les 2 échantillons impactés ne réagissent pas du tout de la même manière; il y a clairement 2 comportements distincts :

- Impact à 695°C. Lors de l'impact, il y a une densification immédiate de 5%. Par la suite, le démarrage de la densification est décalé. Celui-ci commence à 875°C alors qu'il démarre à 800°C pour la référence. Une fois la densification démarrée, celle-ci évolue plus lentement que celle de l'échantillon de référence. Toutefois, la phase de densification se fait avec une vitesse de densification qui augmente progressivement avec l'augmentation de la température. L'impact a donc un effet de compaction immédiate importante puis de décalage et de ralentissement de la cinétique de densification. La densification est totale à 1180°C.
- Impact à 1045°C. Lors de l'impact, la densification immédiate est minime (moins de 1%). Par contre, la vitesse de densification ultérieure augmente de manière significative. Cette augmentation ne s'atténue pas et permet une densification complète 30°C plus tôt, à 1150°C. L'impact a donc un effet d'accélération de la cinétique de densification.

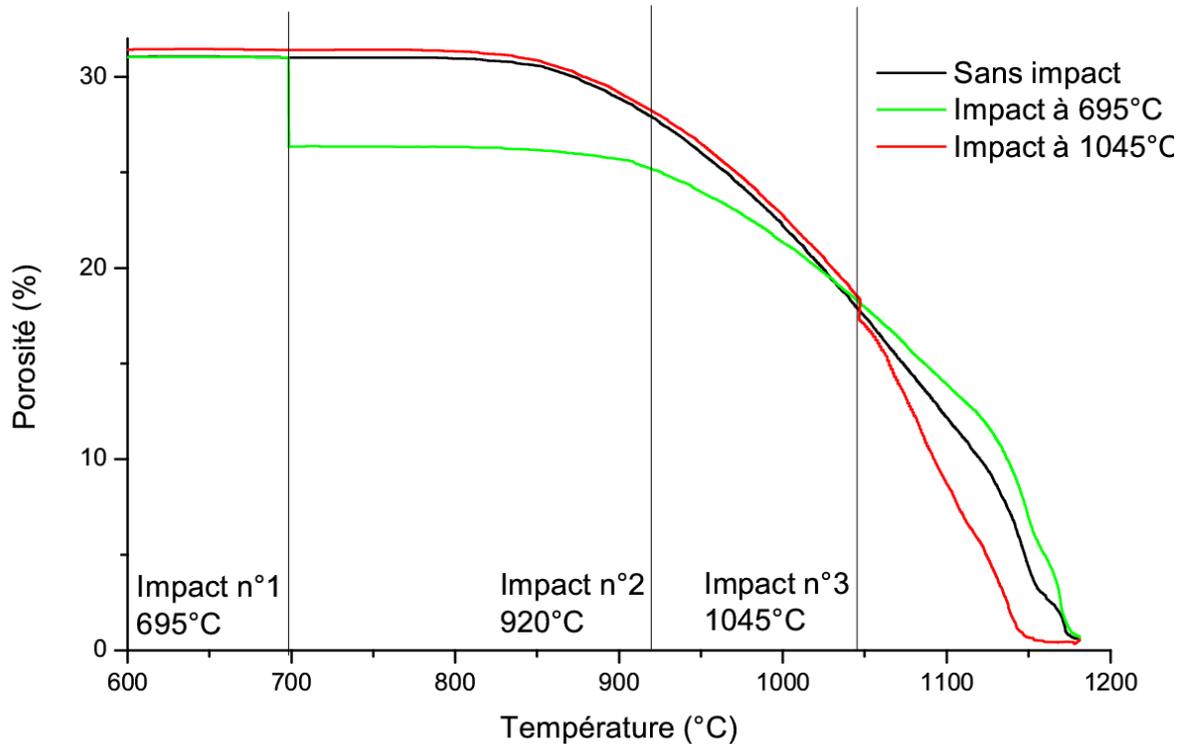


Figure VI-7 : Courbes des cinétiques de densification pour deux échantillons impactés et la référence.

### VI-3.2 Densité de compaction à 1045°C

La Figure VI-8 présente les cartographies de porosité résiduelle dans les échantillons dont la compaction a été interrompue à 1045°C, en fonction de la température d'impact. La cartographie labélisée "Sans" est la référence DCRS sans impact présentée précédemment. La conséquence principale de l'impact est l'apparition d'un gradient de porosité entre la face du bas et la face du haut des échantillons. L'ampleur de ce gradient est fonction de la température d'impact. Le plus marqué est celui de l'impact à 1045°C, la porosité allant de 12% en bas à 30% en haut. Pour l'impact à 695°C, la porosité est de 8% en bas et 23% en haut. Enfin, l'échantillon impacté à 920°C est le moins affecté, avec une porosité allant de 13% à 20%. L'explication de ce gradient est liée à l'application de la contrainte de déformation dynamique. Le matériau étant poreux, l'onde de choc est progressivement absorbée du fait de l'énergie fournie pour compacter les poudres, ce qui a pour conséquence une compaction plus prononcée lorsque la contrainte dynamique est maximale puis une compaction devenant plus faible au fur et à mesure de la diminution de la contrainte dynamique. Le sens d'introduction des échantillons dans le dispositif DCRS n'a malheureusement pas été relevé, il est par conséquent impossible de dire avec certitude si la face avec la porosité résiduelle la plus faible est celle qui a reçu l'onde de choc d'impact ou l'onde de retour. Néanmoins, il semble raisonnable de penser que la face la moins poreuse est celle qui a reçu l'onde de choc d'impact.

La porosité moyenne est de 19% pour l'échantillon impacté à 695°C, 20% pour l'impact 920°C et 25% pour l'impact à 1045°C. Si l'on compare avec les porosités relevées à partir des courbes de densification (section VI-3.1), on remarque que la porosité de l'échantillon impacté à 695°C est cohérente avec les mesures obtenues par l'analyse d'images (18% et 19% respectivement). L'échantillon impacté à 1045°C possède une porosité de 18% (courbe) et 25% (images). Le biais de la préparation de l'échantillon pour l'analyse d'image est ici relativement important.

En ce qui concerne l'échantillon impacté à 1045°C, il y a un biais de mesure qu'il convient de signaler. L'échantillon a été impacté à 1045°C et l'essai a été interrompu aussitôt. Par conséquent, les cous impactés ont été fragilisés et n'ont pas eu le temps de se consolider à nouveau. Lors de la préparation par polissage pour l'analyse d'image, certaines particules ont été «déchaussées», ce qui conduit à surestimer les porosités résiduelles. C'est notamment le cas sur le haut de l'échantillon impacté à 1045°C. La porosité maximale évaluée est donc fautive, mais la porosité minimale est juste. Le gradient est donc inférieur à ce qui a été présenté. Toutefois, ce comportement nous permet d'affirmer que l'impact provoque une fragilisation des cous, voir une casse, même lorsque le matériau est plus «malléable», à 1045°C.

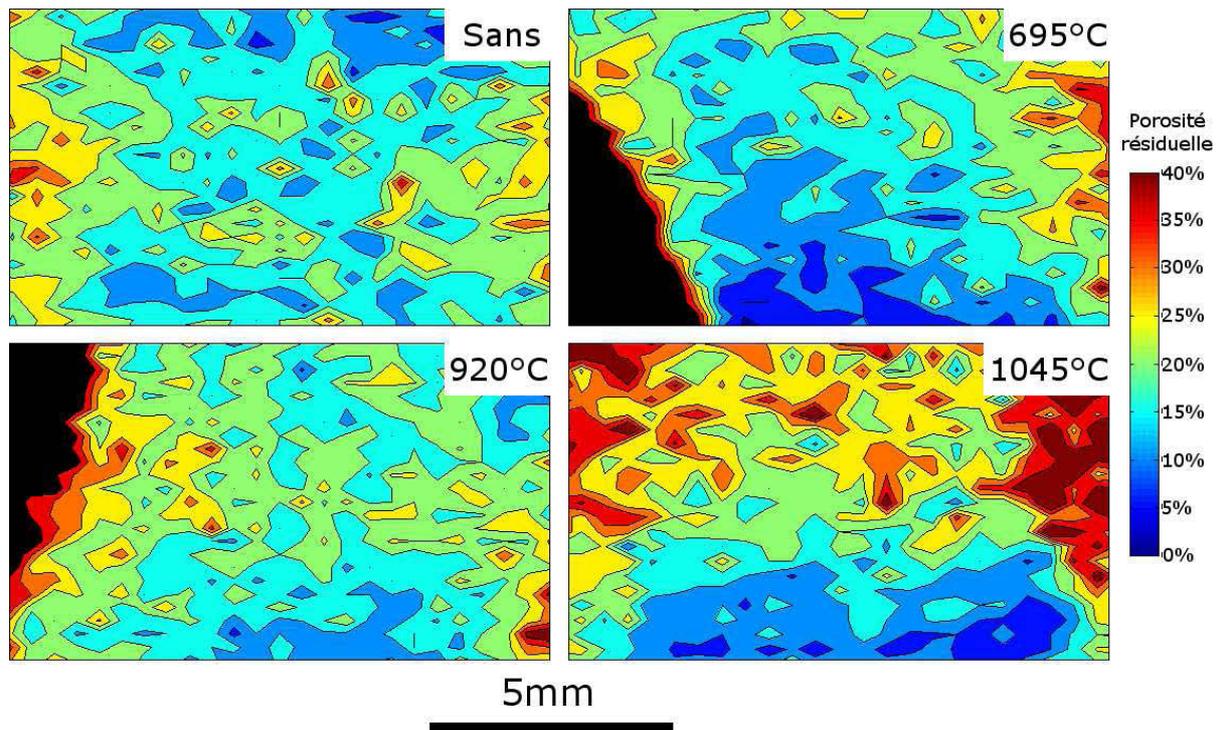


Figure VI-8 : Cartographies de répartition de la porosité résiduelle d'échantillons dont la compaction est interrompue à 1045°C. Le cadre en haut à droite définit la température d'impact. Les zones noires correspondent à des zones cassées biaisant le calcul de porosité.

Il est important de noter ici que l'influence de la température d'impact sur la porosité n'est pas linéaire. En effet, alors que le gradient de porosité est très marqué avec des impact à 695°C ou à 1045°C, le gradient est plus faible lors d'impact à 920°C. Ce comportement est reproductible sur les différents échantillons analysés. L'explication proposée est la suivante : lorsque l'on impacte l'échantillon à 695°C, les cous sont encore extrêmement fragiles. La contribution principale de l'impact serait de casser les cous en cours de formation et de compacter de manière plus efficace les poudres. Il y a donc une nouvelle réorganisation des particules, libres de glisser les unes sur les autres puisque les cous sont cassés, qui s'arrangent de manière plus compacte suite à l'impact. C'est pour cette raison qu'il y a une forte compaction immédiate. De plus, cette compaction serait plus effective au plus près du point d'impact, ce qui générerait le gradient de porosité observé. Par la suite, la cinétique de densification est ralentie, car il faudrait reformer une partie des cous. Lorsque l'on impacte à 920°C, la densification est déjà bien démarrée. Les cous casseraient également suite à l'impact, mais seraient reformés très rapidement car des mécanismes de densification diffusifs (fluage dislocation par exemple) seraient déjà à l'œuvre. Grâce à ces mécanismes, il y aurait une homogénéisation du gradient de porosité entre 920°C et 1045°C.

De plus, c'est dans cette gamme de température que la limite d'élasticité de la phase  $\gamma$  chute [INUI 1997], ce qui implique une plastification plus sévère que l'impact à 695°C, bien que la section des cous soit plus importante à 920°C.

Sur l'échantillon impacté à 695°C, cette homogénéisation ne serait pas effective à cause du manque d'accommodation plastique. La cinétique de densification étant ralentie suite à l'impact, la résorption du gradient de porosité serait sans doute visible à une température plus importante. Dans le cas de l'échantillon impacté à 1045°C, le gradient immédiatement généré suite à l'impact est visible. De la même manière, une interruption à plus haute température permettrait la visualisation de sa résorption.

La Figure VI-9 présente les microstructures de cous dont la densification a été interrompue à 1045°C, en fonction de la température d'impact. Comme nous pouvons le voir, les quatre microstructures sont relativement similaires. Il y a présence de précipités inter granulaires et intragranulaires  $\alpha_2$  de très petite taille. Les gros grains  $\alpha_2$  présents au niveau des cous sur la microstructure finale sont inexistant à cette étape, ce qui confirme que leur croissance se fait entre 1045°C et 1180°C.

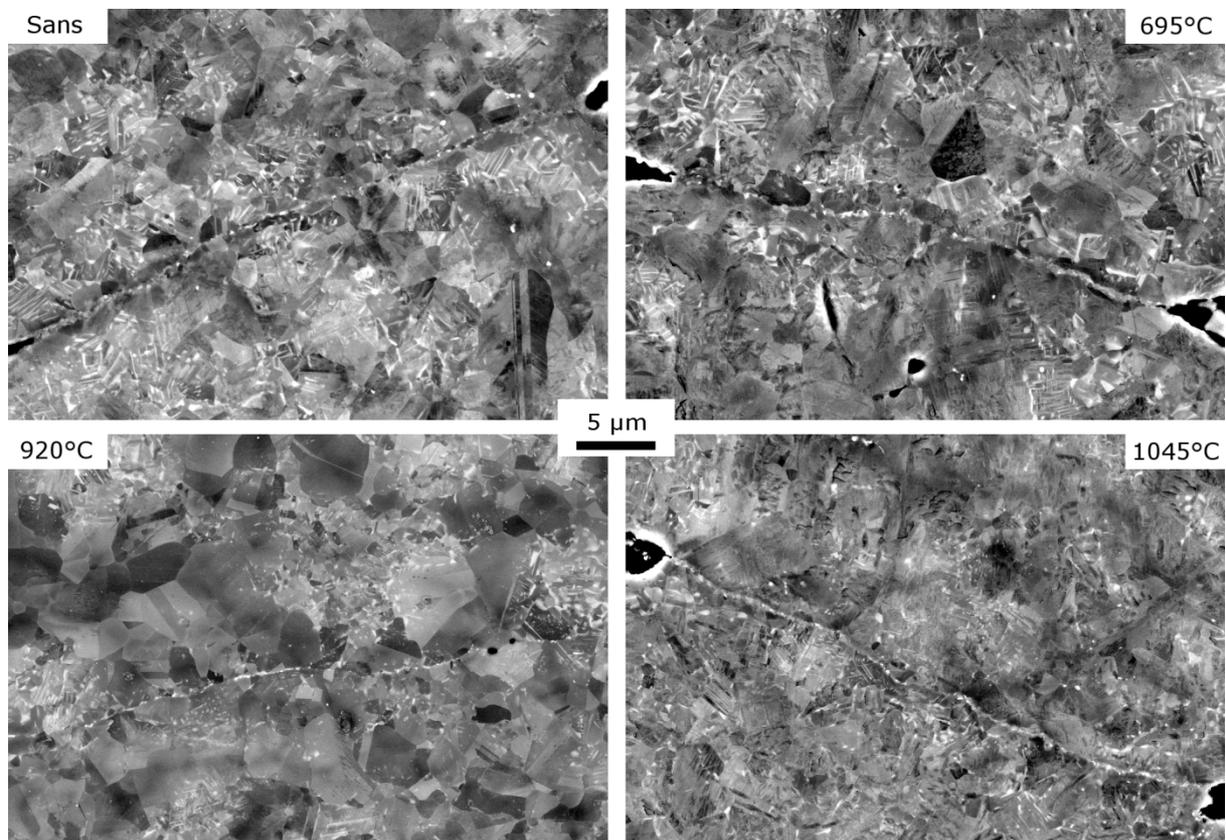


Figure VI-9 : Microstructures de cous dont la densification a été interrompue à 1045°C. La température d'impact est notée en haut de chaque image. Imagerie MEB rétrodiffusée.

### VI-3.3 Microstructures finales

La Figure VI-10 présente les microstructures des échantillons après densification complète à 1180°C en fonction de la température d'impact. A partir de ces images, la compaction complète de tous les échantillons est avérée, sauf pour celui impacté à 920°C où des pores subsistent au niveau des ex-cous entre particules. Sur ces images, on remarque immédiatement que le taux de phase  $\alpha_2$  évolue en fonction de la température d'impact. Il est de 11,7% sans impact, 12,4% avec un impact à 695°C, 17,4% avec un impact à 920°C et 21,6% avec un impact à 1045°C. La tendance qui se dégage est claire, plus l'impact est réalisé à haute température, plus la fraction de phase  $\alpha_2$  est importante. En ce qui concerne la distribution des précipités  $\alpha_2$  il n'y a pas d'évolution notable de la répartition, les précipités intergranulaires sont majoritaires mais les précipités aciculaires intragranulaires sont toujours présents, quelque soit l'échantillon. Par contre, il y a une augmentation de leur taille lorsque la température d'impact est plus importante. L'augmentation du taux de phase est donc lié à une augmentation de la taille des grains  $\alpha_2$ . C'est particulièrement visible sur les grains aux ex-contacts entre les particules. La taille des grains  $\gamma$  n'a pas évolué, principalement à cause des nombreux grains  $\alpha_2$  qui empêchent tout grossissement.

La Figure VI-11 présente des zooms des microstructures précédentes au niveau des ex-contacts entre particules. On remarque clairement l'augmentation de la taille des grains  $\alpha_2$ , ceux-ci mesurant moins de 5 $\mu\text{m}$  sans impact et avec impact à 695°C, jusqu'à plus de 10 $\mu\text{m}$  pour un impact à 1045°C. Ce n'est pas le seul changement. A 1045°C, et dans une moindre mesure à 920°C, les gros grains  $\alpha_2$  sont en fait des domaines lamellaires qui se sont formés à partir des grains  $\alpha$  au cours du refroidissement [DENQUIN 1996].

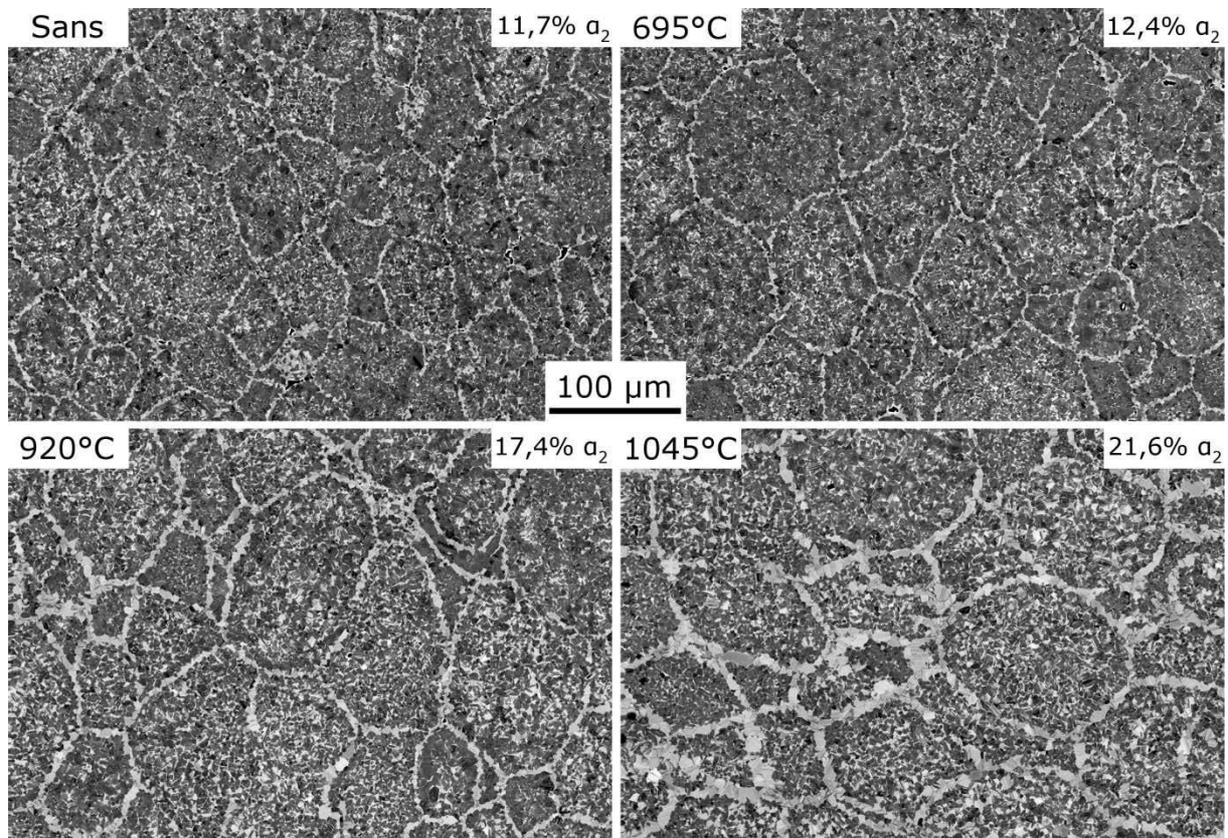


Figure VI-10 : Microstructures finales à l'issue du cycle de densification. La température d'impact est notée en haut à gauche de chaque image, la fraction de phase  $\alpha_2$  calculée par analyse d'images est notée en haut à droite. Imagerie MEB retrodiffusée.

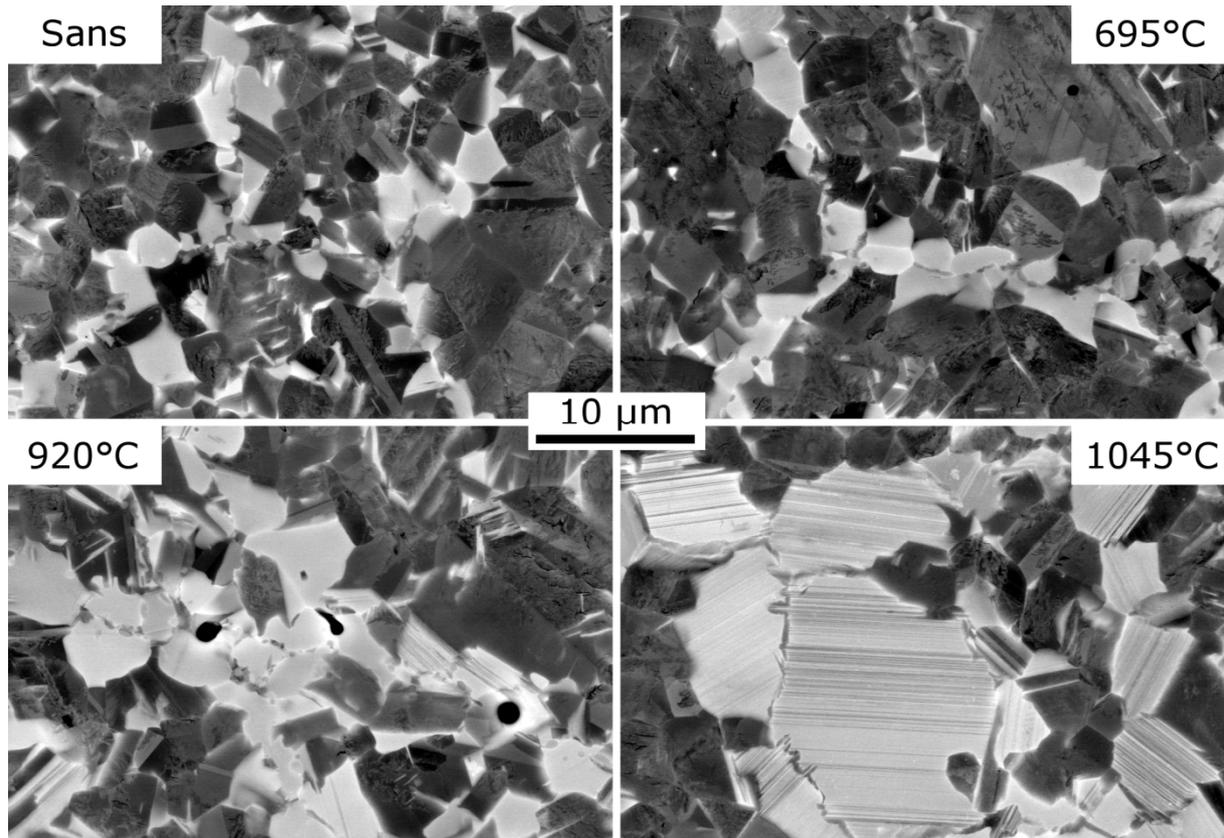


Figure VI-11 : Zoom des microstructures finales à l'issue du cycle de densification. La température d'impact est annotée en haut de chaque image. Imagerie MEB retrodiffusée.

La présence de domaines lamellaires au niveau des cous est un bon indicateur du passage dans le domaine d'équilibre  $\alpha + \gamma$  du diagramme de phase. Comme nous avons déjà pu l'expliquer, c'est la conséquence d'une température de traitement plus importante. Mais comme ces domaines sont exclusivement visibles au niveau des cous, on peut légitimement opposer que le taux d'oxygène modifie les frontières du domaine d'équilibre de la phase  $\alpha$  et que celle-ci est uniquement formée dans les zones à forte concentration d'oxygène [ZOLLINGER 2008]. Toutefois, nous pensons que l'intégralité de l'échantillon est passé dans le domaine d'équilibre  $\alpha + \gamma$ , et que le refroidissement des grains  $\alpha$  résulte, selon leur taille, en des précipités  $\alpha_2$  sursaturés en aluminium pour les petits grains  $\alpha$  et en des domaines lamellaires pour les plus gros. Un tel comportement a été mis en évidence dans les aciers subissant la transformation martensitique qui est, elle aussi, displacive. La martensite se forme au dessus d'une taille critique de grain d'austénite [ARLAZAROV 2012].

Cette hypothèse pose un autre problème : si les grains  $\alpha_2$  sont sursaturés en aluminium et que les grains lamellaires sont, en réalité, composés d'un mélange de phase  $\alpha_2 + \gamma$ , le taux de phase  $\alpha_2$  à pu être surévalué. Il serait possible de vérifier cette augmentation par une quantification de phase par diffraction des rayons X, dans la limite de 2% de marge d'erreur. Cette vérification n'ayant pas été faite, nous ne pouvons nous appuyer que sur les quantifications issues de l'analyse d'image (Figure VI-10). Si l'on fait abstraction des grains colliers aux abords des ex-particules, il semble qu'il y ait quand même une augmentation sensible du taux de phase  $\alpha_2$  en fonction de la température d'impact. La suite de cette discussion va donc tenter d'expliquer ce phénomène.

Nous avons constaté à plusieurs reprises à quel point la phase  $\alpha_2$  est sensible à la teneur en oxygène. Nous allons donc commencer par vérifier si l'augmentation du taux de phase  $\alpha_2$  n'est pas une conséquence de la variation du taux d'oxygène. Nous avons vu que l'étanchéité de l'enceinte de compaction est critique, celle-ci étant déterminante sur l'oxydation périphérique des particules de poudres et donc sur le taux de phase  $\alpha_2$  présent au niveau des ex-cous. Lors d'un impact, il y a un mouvement très rapide de la barre d'entrée dans le logement de l'enceinte. Un jeu fonctionnel est nécessaire pour accommoder ce déplacement, et il est possible qu'il y ait une légère fuite au moment de l'impact permettant l'introduction d'oxygène dans l'enceinte. Ce jeu évoluerait en fonction de la température, malgré les systèmes de refroidissement, ce qui conduirait à des entrées d'air plus conséquentes pour des impacts à plus haute température. L'oxygène ainsi introduit pénétrerait dans la matrice et conduirait à une oxydation supplémentaire des poudres et une formation de phase  $\alpha_2$  supplémentaire. Cette contribution est sans aucun doute réelle, mais son importance est minime pour trois raisons :

- seule la périphérie des particules sera affectée par cette oxydation supplémentaire, cela n'explique donc pas l'augmentation du taux de phase  $\alpha_2$  dans les cœurs des particules.
- les zones les plus oxydées macroscopiquement seront les contours de l'échantillon, or la microstructure observée ne présente pas de gradient de taux de phase  $\alpha_2$  au niveau des bords de l'échantillon.
- lors d'impacts à haute température (particulièrement à 1045°C), la structure de la porosité est déjà bien refermée, par conséquent, il serait compliqué pour l'oxygène d'accéder à toutes les surfaces de particules. Là encore, un gradient de taux de phase  $\alpha_2$  devrait être visible.

Le taux d'oxygène ne semble donc pas être directement responsable du taux de phase  $\alpha_2$ . Nous pensons que cette augmentation trouve son explication dans la transformation de phase  $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ . La cinétique de cette transformation de phase est relativement lente, et il faut compter environ une heure pour que la transformation soit complète [CHARPENTIER 2003]. Toutefois, les défauts introduits suite à l'impact [ACQUIER 2014] vont pouvoir ajouter une énergie à la force motrice chimique de transformation de phase. Cette énergie de déformation, lorsqu'elle est apportée à basse température, est résorbée par des mécanismes de restauration ou de recristallisation et est inutilisable pour la transformation de phase de haute température. Par contre, lors d'impact à haute température, l'énergie n'a pas le temps d'être résorbée et est utilisée pour favoriser la transformation de phase. De plus, la déformation étant localisée au niveau des cous, zones où la présence d'oxygène est la plus importante, cela explique la formation de grains  $\alpha$  de plus en plus gros en fonction de la température d'impact, qui deviennent, à un certain point, suffisamment grands pour former des grains lamellaires lors de leur refroidissement.

La dernière chose restant à expliquer est la raison de l'augmentation de la vitesse de densification pour les échantillons impactés à 1045°C. Cet impact augmente la vitesse de densification si bien que l'on parvient à une densification complète à une température légèrement inférieure à celles des autres échantillons. A ce stade, les cous ont déjà des diamètres importants et ne sont donc pas l'objet de contraintes importantes. C'est le dernier stade de la densification qui correspond à la fermeture des pores. La déformation plastique n'est pas alors le mécanisme de densification prépondérant. Les mécanismes responsables de la densification sont le fluage diffusion et/ou le fluage dislocation qui est un processus de déformation assisté par la diffusion. L'ajout d'une contrainte dynamique ne permet pas une densification instantanée importante puisque la déformation plastique macroscopique ne joue qu'un rôle mineur. Mais, lors de l'impact, les nombreux défauts introduits permettent d'activer la diffusion, laquelle est à l'origine de la densification dans ce domaine de température. Nous l'avons bien vu, la formation et la croissance des grains  $\alpha_2$  sont promues par cet impact, ce qui signifie qu'il y a d'importants mouvements atomiques suite à cet impact. Nous pensons que cette diffusion exacerbée est responsable de l'accélération de la vitesse de densification.

## VI-4 Conclusions

En conclusion, l'ajout d'une contrainte dynamique pendant la densification DCRS accélère les transformations de phases. Plus l'impact est effectué à haute température, plus le taux et la taille des grains  $\alpha_2$  est importante dans les microstructures finales. L'impact est responsable d'une augmentation des phénomènes diffusifs à haute température. En conséquence, plus l'échantillon est impacté à haute température, plus les phénomènes diffusifs sont actifs. Cela permet d'accélérer la phase finale de la densification pendant laquelle les phénomènes diffusifs jouent un rôle important, spécialement au dessus du transus  $\alpha$ .

L'application de ce mode de densification à TiAl n'est pas très intéressant, car l'on cherche à préserver une structure duplex à petits grains pour de bonnes propriétés mécaniques. Toutefois, ces essais ont permis de mettre clairement en évidence l'accélération des transformations de phases. De plus, les problèmes de qualité de vide dans l'enceinte de compaction ont pu être résolus suite à nos essais.

Ces résultats ouvrent néanmoins des perspectives de recherche pour le SPS. Très peu d'études SPS optimisent le cycle de chargement mécanique, mais nous venons de voir que le moment où la charge maximale est appliquée peut modifier le comportement du cycle de densification. L'idée est d'atténuer les hétérogénéités observées dans le chapitre IV, qui sont la conséquence de la déformation localisée au niveau des cous. Le cycle de chargement mécanique peut être amélioré en diminuant la pression (10MPa par exemple) afin de limiter l'étendue des zones de déformations (et donc des zones d'hétérogénéités). Par la suite, quand les mécanismes diffusifs deviennent prépondérants (vers 1000°C), la pression peut de nouveau être augmentée (50MPa) afin d'accélérer la densification et les mécanismes de fermeture des pores et peut être obtenir une densification complète à plus basse température.

## VI-5 Références

- [ACQUIER 2014] **P. Acquier** (2014). Densification de matériaux pulvérulents par un procédé innovant de frittage flash DCRS (Dynamic Compaction Resistance Sintering), Université de Lorraine.
- [ACQUIER 2015] **P. Acquier, S. Lemonnier, N. Allain-Bonnasso, A. Rusinek, T. Grosdidier and E. Barraud** (2015). Development of the Dynamic Compaction Resistance Sintering (DCRS): A new process for powder consolidation combining electric current and dynamic loading, Journal of Materials Processing Technology **216**: 447-454.
- [ARLAZAROV 2012] **A. Arlazarov, M. Gouné, O. Bouaziz, A. Hazotte, G. Petitgand and P. Barges** (2012). Evolution of microstructure and mechanical properties of medium Mn steels during double annealing, Materials Science and Engineering : A **542**: 31-39.
- [CHARPENTIER 2003] **M. Charpentier** (2003). Hétérogénéités héritées de la solidification et formation des microstructures dans l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb Contribution au développement des alliages intermétalliques de base  $\gamma$ -TiAl, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.
- [DENQUIN 1996] **A. Denquin and S. Naka** (1996). Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys—I. Lamellar structure formation, Acta Materialia **44**(1): 343-352.
- [HOPKINSON 1914] **B. Hopkinson** (1914). A Method of Measuring the Pressure Produced in the Detonation of High Explosives or by the Impact of Bullets,

- [INUI 1997] **H. Inui, M. Matsumurot, D.-H. Wu and M. Yamaguchi** (1997). Temperature dependence of yield stress, deformation mode and deformation structure in single crystals of TiAl (Ti-56 at.% Al), Philosophical Magazine A **75**: 395 - 423.
- [JABBAR 2010] **H. Jabbar** (2010). Développement d'alliages TiAl pour l'aeronautique par Spark Plasma Sintering, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [MENAND 1996] **A. Menand, A. Huguet and A. Nérac-Partaix** (1996). Interstitial solubility in  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases of TiAl-based alloys, Acta Materialia **44**(12): 4729-4737.
- [MOLÉNAT 2010] **G. Molénat, L. Durand, J. Galy and A. Couret** (2010). Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach, Journal of Metallurgy **2010**.
- [ZOLLINGER 2008] **J. Zollinger** (2008). Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'aluminiums de titane binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique g-TiAl, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.

---

## Conclusions et perspectives

---

Le travail présenté dans ce manuscrit s'était fixé comme premier objectif de caractériser les transformations prenant place lors du chauffage des poudres TiAl obtenues par atomisation, lesquelles sont nos poudres initiales. Le deuxième objectif était de comprendre les mécanismes de densification opérant pendant la formation des contacts entre les particules de poudres. Le but était d'identifier l'origine des hétérogénéités locales, à l'échelle de la particule, issues du procédé de densification SPS. Enfin, le dernier objectif était d'étudier des solutions permettant d'améliorer les microstructures générées par SPS.

Nous avons donc commencé par l'étude des poudres atomisées. Après une présentation succincte des différents défauts d'atomisation, nous avons montré que les poudres sont fortement hors d'état d'équilibre. Elles sont constituées majoritairement d'une phase  $\alpha$  non ordonnée normalement stable à haute température, avec quelques pourcents de phase  $\gamma$ . La phase  $\gamma$  est localisée dans les espaces interdendritiques de solidification et possède une morphologie de type massive. Lors d'un chauffage jusqu'à 950°C à forte vitesse (50°C/s), le retour à l'équilibre vers une microstructure  $\gamma + \alpha_2$  s'opère en deux temps. Durant la première partie de la transformation de phases jusqu'à 875°C, les grains  $\alpha$  vont se transformer en domaines nanolamellaires composés d'un mélange des six variants de la phase  $\gamma$  avec la phase  $\alpha_2$  ordonnée. Cette première transformation s'opère tout d'abord dans les espaces interdendritiques puis s'étend au reste du grain. La structure ainsi formée n'est pas stable à cause du très grand nombre d'interfaces présentes dans la structure. Un calcul de l'énergie interfaciale et de l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans cette structure a été réalisé et il a été montré que cette énergie est du même ordre de grandeur que celle nécessaire à la recristallisation d'une structure déformée plastiquement. Une forme inédite de recristallisation, sans aucune déformation plastique, a donc été proposée comme mécanisme responsable de la disparition des domaines nanolamellaires. Deux sites de germination ont été identifiés : une germination aux frontières entre colonies nanolamellaires et une germination sur des plans (111) $_{\gamma}$  à l'intérieur des colonies lamellaires. Dans ce dernier cas, une relation d'épitaxie particulière a été identifiée : (111) // (100) et  $\langle \bar{1}10 \rangle$  //  $\langle \bar{1}10 \rangle$ . La croissance de ces germes s'effectue ensuite par le même mécanisme de croissance que la structure  $\gamma$  massive, c'est à dire par maclage successifs. La précipitation de la phase  $\alpha_2$  s'opère en fin de transformation, soit sous forme de globules aux joints triples et entre les grains  $\gamma$ , soit sous forme de plaquettes sur les défauts présents à l'intérieur des grains  $\gamma$  recristallisés. La répartition de cette précipitation est dépendante de l'homogénéité chimique initiale. Il n'y a donc pas de grains  $\alpha_2$  dans les espaces interdendritiques.

## Conclusions générales et perspectives

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'évolution des microstructures pendant la densification par SPS, grâce à la préparation d'échantillons dont la densification a été interrompue. Pour cela, nous avons dressé un comparatif entre l'évolution microstructurale à cœur de particules et dans les cous entre particules. Nous avons prouvé que les conditions opératoires du SPS ne conduisent pas à une fusion locale des cous. En revanche, il y a clairement un gradient microstructural observable à 675°C entre les cœurs et les cous. A partir de ces résultats, les influences des hétérogénéités thermiques et mécaniques ont été décorrélées afin d'évaluer leur importance. A une température moyenne de 675°C, la présence d'un gradient thermique d'amplitude d'environ 100°C sur une profondeur de 10µm a été établie. Il a également été montré que la densification avant 775°C est principalement assurée par une déformation plastique localisée au niveau des contacts entre les particules. La profondeur de la zone affectée par cette plastification est d'environ 15µm. Une recristallisation dynamique au niveau des cous a été mise en évidence. Elle commence à partir de 775°C et dure jusqu'à la fin du cycle de densification. Les microstructures analysées jusqu'à 1025°C permettent de proposer que les phénomènes diffusifs sont peu actifs jusque cette température. Les microstructures finales générées sont hétérogènes pour plusieurs raisons : tout d'abord, la répartition de phase  $\alpha_2$  est tributaire des hétérogénéités chimiques initiales de la poudre. De plus, les gradients thermiques et mécaniques identifiées génèrent deux populations de grains  $\gamma$  dans la microstructure finale : des gros grains et des petits. Dans les zones à gros grains  $\gamma$ , qui correspondent à des zones ayant subi le moins de déformation durant la densification, il y a une précipitation intragranulaire  $\alpha_2$  extrêmement fine. C'est par exemple le cas des cœurs de particules. Les zones à petits grains  $\gamma$  sont issues des parties les plus déformées où la recristallisation dynamique est à l'œuvre. C'est le cas des cous. La précipitation de phase  $\alpha_2$  y est plus grossière et se présente sous forme de précipités inter et intragranulaires.

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons essayé d'améliorer les microstructures générées à l'issue de la densification par SPS soit en jouant sur l'état de la poudre initiale, soit en utilisant une version modifiée du procédé SPS. Ainsi en utilisant, comme poudre initiale une poudre ayant subi un broyage mécanique, on décale les cinétiques de transformation de phases vers les basses températures, à cause des nombreux défauts introduits. Les cinétiques de densification sont elles aussi décalées vers les basses températures. La densification est complète 100°C plus tôt. Le mécanisme de densification proposé permettant cette accélération des cinétiques est le glissement aux joints de grains (grain boundary sliding) assisté par de la diffusion en surface et en volume. Les microstructures à l'issue de la densification sont très fines et sans aucun défaut cristallin. La répartition de la phase  $\alpha_2$  est hétérogène, principalement à cause des hétérogénéités de répartition de l'oxygène pendant le broyage. Dans un second temps, nous avons utilisé un dispositif original afin d'ajouter une contrainte dynamique pendant la compaction par SPS. Nous avons démontré que l'impact dynamique active les transformations de phases en augmentant les phénomènes diffusifs. Cela permet, lors d'impacts à haute température d'accélérer la phase finale de fermeture des pores. L'effet de cet impact n'est cependant pas suffisamment spectaculaire pour justifier l'utilisation de cette technique, mais les résultats suggèrent que le cycle SPS standard pourrait être optimisé du point de vue de l'application du chargement mécanique.

## Conclusions générales et perspectives

Les conclusions de ce travail ouvrent diverses perspectives de recherches. Tout d'abord, il apparaît évident qu'il faut éliminer les hétérogénéités microstructurales générées à l'issue de la densification SPS. Une des solutions est bien évidemment de faire des traitements thermiques de quelques minutes à quelques heures pendant ou après la densification pour homogénéiser les microstructures. Une solution bien plus avantageuse serait de les éliminer sans traitement thermique. Nous avons vu que ces hétérogénéités sont dues à la poudre et au procédé. Les hétérogénéités dues à la poudre peuvent être réduites en utilisant des poudres de granulométrie très resserrée. De plus, l'utilisation de particules de petite taille permettra une réduction de la périodicité des hétérogénéités constatées. En ce qui concerne les hétérogénéités microstructurales générées par le procédé, nous avons vu qu'elles sont principalement dues au gradient mécanique. L'optimisation du cycle de chargement mécanique, en retardant notamment l'application de la contrainte statique, paraît être une voie intéressante pour diminuer l'amplitude des hétérogénéités causées par le gradient mécanique.

Le broyage mécanique préalable des poudres atomisées est très intéressant, car il modifie les microstructures générées ainsi que les cinétiques de densification. La densification à plus basse température permet ainsi de préserver des microstructures à faible taille de grains vierges de tout défaut. Toutefois, nous avons vu que les résultats peuvent être très fortement impactés par la présence d'oxygène piégé durant le broyage. Il convient d'améliorer le système de broyage et de stockage afin de limiter de manière drastique la quantité d'oxygène pouvant entrer en contact avec les poudres. De plus, d'autres états initiaux de poudres peuvent être broyés. On peut, par exemple, imaginer broyer une poudre lamellaire ou duplex, ce qui permettrait peut-être d'obtenir des microstructures originales.

Pour finir, les résultats concernant les évolutions microstructurales des poudres atomisées s'appliquent à tous les procédés de métallurgie des poudres utilisant TiAl. Cela s'applique, en particulier, à un procédé de plus en plus plébiscité : la déposition additive. Une excellente connaissance du comportement de ces poudres permettra de mieux comprendre les phénomènes de fusion et de refroidissement prenant place. De plus, nous avons montré que les nombreuses transformations de phases de l'alliage TiAl peuvent servir de thermomètre interne de la microstructure. Ainsi, il est envisageable de reproduire notre approche consistant à observer les microstructures de TiAl pour déduire les températures locales pendant un procédé de fabrication. Dans de la fabrication additive à partir de poudres de titane, il pourrait être intéressant d'ajouter quelques pourcents de poudres de TiAl et d'observer l'état microstructural de ces quelques particules afin de précisément connaître les températures mises en jeu dans le procédé.

## Liste des figures

Figure I-1 : Partie centrale du diagramme d'équilibre des alliages binaires Ti-Al, révisée par McCullough et coll. [MCCULLOUGH 1989]. La composition Ti-48%at. Al est représentée en rouge.....	6
Figure I-2 : Représentation schématique des structures cristallines a) $L1_0$ de la phase $\gamma$ et b) $DO_{19}$ de la phase $\alpha_2$ . .....	7
Figure I-3 : Microstructures obtenues par refroidissement lent à partir du domaine de haute température (supérieure à 1125°C). Reproduction d'O. Berteaux et d'A. Couret [BERTEAUX 2005; COURET 2009].....	10
Figure I-4 : Représentation des différents variants issus de la relation d'orientation de Blackburn. Reproduction de Zghal et col. [ZGHAL 1997].....	11
Figure I-6 : a) Fluage à 815°C sous 150MPa d'un alliage Ti-47Al-2Cr-2Nb [OIKAWA 1995]. b) Fluage à 700°C sous 300MPa d'un alliage $Ti_{49}Al_{47}Cr_2Nb_2$ (Reference) et d'un alliage $Ti_{51}Al_{44}Cr_2Nb_2B_1$ (Boron) [COURET 2008]. .....	13
Figure I-5 : Schéma des propriétés mécaniques à température ambiante en fonction de la microstructure. Reproduction de Kim et coll. [KIM 1989].....	13
Figure I-7 : a) Limite d'élasticité en compression (blanc) et en traction (noir) selon l'orientation lamellaire. b) Ductilité selon l'orientation lamellaire. Reproduction d'Inui et coll. [INUI 1992]. .....	14
Figure I-8 : Répartition des noms de procédés dans les publications internationales (données de 2008 tirées de [ORRÙ 2009]). .....	16
Figure I-9 : Evolution de la microstructure selon le gradient thermique radial (à gauche le centre de la pièce, à droite l'extérieur), poudre $Ti_{49}Al_{47}Cr_2Nb_2$ à 1190°C. Travaux de Couret et coll. [COURET 2008].....	18
Figure I-10 : Comparaison des courbes de traction à température ambiante pour différentes poudres (à gauche $Ti_{51}Al_{44}Cr_2Nb_2B_1$ et à droite $Ti_{49}Al_{47}Cr_2Nb_2$ ) préparées à plusieurs températures par SPS. [COURET 2008].....	19
Figure I-11 : Définition du cou et de son ratio .....	23
Figure I-12 : Chemins de déplacement des lacunes lors de la diffusion en surface (S) et de la diffusion en volume (V1, V2, V3a et V3b).....	24
Figure I-13 : Schéma des phases initiales et finales de frittage assisté par pression pour des poudres sphériques. Les phénomènes de transport de masses aux cous et autour des pores sont présentés [GERMAN 1996]. .....	25
Figure I-14 : Evolution de la vitesse de déplacement du piston en fonction de la température, pour des poudres de cuivre. Présentation des quatre étapes de densification. Travaux de Diouf et coll. [DIOUF 2012b].....	26

## Liste des figures et tableaux

Figure I-15 : A gauche : types de chargement effectués lors de la densification à 400°C. A droite : propriétés mécaniques en compression selon le type de chargement et selon la direction de la pastille : A pour axial et R pour radial. Données de Liu [LIU 2012].....	27
Figure I-16 : Evolution de l'amplitude des impulsions (en volt) en fonction du schéma d'impulsion [CHEN 2005].....	28
Figure I-17 : Effet du courant sur la formation des cous entre des plaques de cuivre et des billes de cuivre fabriqués à 900°C pendant 60 minutes par SPS. a) sans courant, b) 700A, c) 850A et d) 1040A [FREI 2007].....	29
Figure II-1: Photo et schéma de principe du broyage planétaire.....	41
Figure II-2: Représentation schématique du broyeur cryogénique.....	42
Figure II-3 : a) Machine SPS Sumitomo 2080 à Toulouse, b) image de la chambre de compaction. Extrait de la thèse de H. Jabbar [JABBAR 2010].....	44
Figure II-4: Cycle SPS standard : évolution de la température (rouge), de la pression (bleu) et du déplacement du piston (vert). Elaboration d'une pastille Ø8mm sous 50MPa à 1150°C, poudre AP. ....	44
Figure II-5 : Schéma du dispositif DCRS (reproduction de P. Acquier).....	46
Figure II-6 : Cycle DCRS standard : évolution de la température (rouge) et du déplacement de la barre sans impact (vert) et avec impact à 1000°C (violet). Elaboration d'une pastille Ø12mm sous 50MPa à 1140°C, poudre AP.....	46
Figure II-7 : Echantillons AP fabriqués par SPS : les essais 1, 2, 3, 4 et 5 sont des essais interrompus. 1 : 675°C, 2 : 725°C, 3 : 775°C, 4 : 825°C, et 5 : 1025°C. ....	47
Figure II-8 : Température des impacts effectués par DCRS sur un cycle SPS standard. 1 : 650°C, 2 : 875°C et 3 : 1000°C. ....	48
Figure II-9 : Schéma de principe de la technique EBSD.....	52
Figure II-10 : Schème de principe de l'acquisition de cartographies d'orientations sur le MET.....	53
Figure III-1 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ (en noir) et comparatif avec l'alliage Super- $\alpha_2$ (en rouge). ....	56
Figure III-2 : Vues au microscope électronique à balayage (MEB) des particules de la poudre atomisée à l'état de départ : a) et b) particules de taille maximale et minimale respectivement, c) et d) particules entrées en collision avec d'autres particules durant la solidification, donnant lieu à une modification morphologique des particules, e) particule satellite collée à une plus grosse particule. Echelle identique pour toutes les images.....	57
Figure III-3 : Vue en coupe d'une petite particule à gauche et d'une grosse particule à droite.....	58
Figure III-4 : Image en coupe d'une particule de poudre de taille moyenne. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase $\alpha$ est représentée en bleu et la phase $\gamma$ en rouge. Les désorientations des joints de grains	

## Liste des figures et tableaux

- supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. .... 59
- Figure III-5 : Vue en détail de la Figure III-4. Les grains  $\gamma$  en relation d'orientation de Blackburn avec les grains  $\alpha$  sont représentés avec un joint de grain vert. .... 60
- Figure III-6 : Cinétique de transformation de retour à l'équilibre de la poudre atomisée. .... 60
- Figure III-7 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ (en bas) et comparatif avec la même poudre ayant subi un recuit à  $950^\circ\text{C}$  (en haut). .... 61
- Figure III-8 : Image en coupe d'une particule de poudre recuite à  $950^\circ\text{C}$  de taille moyenne. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase  $\alpha_2$  est représentée en bleue et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grain supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. .... 62
- Figure III-9 : a) Zoom de la précédente particule en imagerie rétrodiffusée. Les zones blanches sont des particules de  $\alpha_2$  (aiguilles et précipités). b) Imagerie basse tension de la précipitation en aiguille  $\alpha_2$  à l'intérieur d'un grain  $\gamma$ . A la tension utilisée (HT=2kV) le contraste est inversé, la phase  $\alpha_2$  apparaît en sombre. .... 62
- Figure III-10 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ et de ses différents recuits. De bas en haut : poudre atomisée de départ, recuit à  $675^\circ\text{C}$  et recuit à  $950^\circ\text{C}$ . .... 63
- Figure III-11 : Image en coupe d'une particule de poudre recuite à  $675^\circ\text{C}$  de taille moyenne. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase  $\alpha$  est représentée en bleu et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grain supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. .... 64
- Figure III-12 : Zoom sur des espaces interdendritiques de grosses particules en imagerie avec le détecteur rétrodiffusé (BSE) .... 64
- Figure III-13 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de départ et de ses différents recuits. De bas en haut : poudre atomisée de départ, recuit à  $675^\circ\text{C}$ , recuit à  $875^\circ\text{C}$  et recuit à  $950^\circ\text{C}$ . .... 65
- Figure III-14 : Image en coupe d'une particule de poudre de taille moyenne recuite à  $875^\circ\text{C}$ . A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, indexation EBSD de la même particule. La phase  $\gamma_{NL}$  est représentée en vert et la phase  $\gamma_M$  en rouge. Les désorientations des joints de grains supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. .... 66
- Figure III-15 : Cliché de points de la microstructure nanolamellaire. Les 6 premiers clichés représentent les 6 variants  $\gamma$  selon l'axe de zone  $[110]$ . Le cliché en bas à gauche représente la phase  $\alpha_2$  selon l'axe de zone  $[1120]$ . Le cliché en bas au milieu représente la superposition des différentes phases et variants. Le cliché en bas à droite est le cliché expérimental obtenu sur la microstructure nanolamellaire. .... 68
- Figure III-16 : Vue MET de la microstructure nanolamellaire. a) et b) champs clair de la structure nanolamellaire, c), d) et e) champs sombres sur  $\gamma$ ,  $\gamma_T$  et  $\alpha_2$ . .... 69

## Liste des figures et tableaux

- Figure III-17 : Poudre recuite à 875°C. A gauche, vue avec le détecteur rétrodiffusé (BSE), à droite, vue FSD (forward scattered detection) TKD. Les grains équiaxes  $\gamma_R$  sont pointés par des flèches blanches..... 70
- Figure III-18 : Germes de recristallisation à l'intersection de deux domaines nanolamellaires. Le cliché de diffraction de Kikuchi est présenté pour chacun des domaines et des germes. .... 71
- Figure III-19 : Vue de détail au MET en champs clair des germes a) G2, b) G5, G6 et G7 et c) G4. .... 73
- Figure III-20 : Vue EBSD de la poudre recuite à 875°C. Les grains  $\gamma$  ( $\gamma_M$  ou  $\gamma_R$ ) sont représentés en rouge tandis que les domaines  $\gamma_{NL}$  sont représentés en alternant deux couleurs. Les désorientations des joints de grains supérieures à 5° sont représentées en noir et les joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. Les joints de grains satisfaisant la relation d'orientation (111) // (001) sont représentés en bleu..... 74
- Figure III-21 : Vue EBSD de la poudre recuite à 875°C.  $\gamma_R$  et  $\gamma_{NL}$  sont représentés en IPF Z selon le triangle standard. Les désorientations des joints de grains supérieures à 5° sont représentées en noir et les joints de macles de 60° selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. .... 75
- Figure III-22 : Mécanismes de déstabilisation de la structure lamellaire. a) Sphéroïdisation, b) Sphéroïdisation de bordure, c) Séparation le long des faible joints de grain, d) Croissance discontinue et e) Migration des terminaisons. Schéma provenant de Sharma et coll. [SHARMA 2000]. .... 81
- Figure III-23 : Schéma de germination et croissance des grains  $\gamma_R$  aux frontières des domaines  $\gamma_{NL}$  a) dislocations initiales à la pointe d'une lamelle ; b) réorganisation des dislocations et création d'un germe légèrement désorienté ; c) croissance du germe dans le domaine  $\gamma_{NL}$  adjacent ; d) croissance par maillage..... 83
- Figure IV-1 : Cycle standard de densification jusqu'à 1150°C. Températures depuis lesquelles certains cycles ont été interrompus. .... 92
- Figure IV-2 : Interpolation linéaire des températures de début, milieu et fin de transformation de phases nanolamellaire à 100°C/min de la poudre IRIS à partir des essais DSC réalisés à 2, 20 et 50°C/min..... 93
- Figure IV-3 : Reproductibilité des courbes de frittage subissant le même cycle de compaction. Identification des 4 phases du cycle de frittage et des 5 échantillons interrompus prélevés. .... 94
- Figure IV-4 : Evolution des échantillons pendant le frittage SPS, imagerie BSE. a) interrompu à 675°C, b) interrompu à 725°C, c) interrompu à 775°C, d) interrompu à 825°C, e) interrompu à 1025°C et f) microstructure à l'issue du cycle SPS à 1150°C..... 95
- Figure IV-5 : Comparatif des courbes de densification des poudres atomisées (AP), nanolamellaires (HTP1) et complètement recuites  $\gamma$  (HTP2) ..... 96
- Figure IV-6 : Images BSE de cœurs de particules d'échantillons interrompus à : a) 675°C, b) 725°C, c) 775°C et d) 825°C. e) zoom sur la formation de la structure nanolamellaire à l'intérieur des espaces interdendritiques de c). f) zoom sur les domaines nanolamellaires de d) Les flèches blanches pointent des petits grains  $\gamma$  recristallisés. Sur l'image b) est superposée une analyse EBSD. La phase  $\gamma$  est représentée en rouge, avec les macles de 60° selon l'axe

## Liste des figures et tableaux

- <111> en blanc. La phase  $\alpha_2$  est représentée avec le code de couleur IPF. Les lignes bleues correspondent à des relations d'orientation de Blackburn. .... 99
- Figure IV-7 : Imagerie BSE d'un cœur de particule de l'échantillon interrompu à 1025°C. .... 99
- Figure IV-8 : Comparatif des plages de températures des transformations de phases pour la DSC et le SPS. La borne inférieure de chaque plage délimite le début de la transformation au chauffage. .... 99
- Figure IV-9 : Vue en imagerie BSE de deux cous d'un échantillon interrompu à 775°C. .... 101
- Figure IV-10 : a) Image BSE d'un cou interrompu à 675°C. Les particules sont de taille moyenne. Les lignes vertes indiquent la direction des lamelles de la particule du bas, la ligne rouge délimite deux grains  $\alpha$ . b) Image BSE de l'intérieur des espaces interdendritiques d'une autre particule de grande taille à proximité d'un cou. c) trace du plan (0001) du grain  $\alpha$  dans la particule du bas du cou présenté en a), d) trace du même plan du grain  $\alpha$  dans la particule du haut du cou présenté en a). .... 103
- Figure IV-11 : Analyse EBSD d'un cou interrompu à 725°C. La phase  $\alpha$  est représentée selon un code de couleur IPF d'orientation. La phase  $\gamma$  est représentée en rouge avec les joints de macles de 60° selon l'axe <111> en blanc. Les lignes bleues correspondent à des grains  $\gamma$  en relations de Blackburn avec des grains  $\alpha$ . .... 105
- Figure IV-12 : a) Imagerie BSE d'un cou interrompu à 775°C. b) Analyse EBSD du même cou. La phase  $\alpha$  est représentée selon un code de couleur IPF d'orientation. La phase  $\gamma$  est représentée en rouge avec les macles de 60° selon l'axe <111> en blanc. Les lignes bleues correspondent à des grains  $\gamma$  en relation de Blackburn avec des grains  $\alpha$ . .... 107
- Figure IV-13 : Imagerie en champ clair au MET du précédent cou interrompu à 775°C. a) Vue globale du cou. L'ellipse jaune met en évidence des petits grains  $\gamma$  présents entre deux domaines nanolamellaires. b) Zoom selon le cadre rouge de a). La frontière du cou est estimée par la ligne rouge. c) Zoom selon le cadre bleu, d) zoom selon le cadre vert. .... 108
- Figure IV-14 : Imagerie BSE d'un cou interrompu à 825°C. La zone cerclée de rouge correspond à la zone de recristallisation présente au niveau du cou. Les flèches rouges montrent les espaces interdendritiques qui sont remplis de petits grains  $\gamma$  recristallisés. Les flèches blanches pointent les petits grains  $\gamma$  recristallisés entre les domaines nanolamellaires. ... 109
- Figure IV-15 : Schéma comparatif des plages de températures dans lesquelles se déroulent les transformations de phases dans le cas des essais DSC et pour le SPS à cœur de poudre et au niveau des cous. La borne inférieure de chaque plage délimite le début de la transformation au chauffage. .... 110
- Figure IV-16 : Désorientations des domaines  $\alpha$  au cours du frittage. Image en contraste de bandes superposée avec un code de couleur de désorientation. Les zones rouges correspondent à des grains de phase  $\gamma$ . Les macles de 60° selon l'axe <111> sont représentées en blanc. La désorientation en degré des domaines  $\alpha$  est représentée par le gradient de couleur allant du bleu au rouge. L'orientation d'origine de chaque grain est repérée par une croix blanche (légende de la couleur de désorientation à droite de a)). .... 112
- Figure IV-17 : Analyse en TKD d'un cou interrompu à 775°C. Image en contraste de bandes superposée avec un code de couleur de désorientation. Le code de couleur de désorientation dans le grain équiaxe correspond à une désorientation totale de 2°. Celui du

## Liste des figures et tableaux

- nanolamellaire correspond à  $12^\circ$ . Les macles de  $60^\circ$  autour de  $\langle 111 \rangle$  sont tracées en blanc, les joints de grains supérieurs à  $5^\circ$  en noir. La frontière entre les deux particules est représenté par la ligne rouge..... 113
- Figure IV-18 : Image de l'état de contrainte des grains  $\gamma$  formant un cou interrompu à  $1025^\circ\text{C}$  (bleu peu de défauts, rouge beaucoup de défaut). ..... 114
- Figure IV-19 : a) Vue MEB de l'échantillon complètement fritté. a) et b) Image en contraste de bandes d'une analyse EBSD à différentes échelles. .... 116
- Figure IV-20 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon complètement fritté à  $1150^\circ\text{C}$  et de la poudre recuite par DSC à  $950^\circ\text{C}$  étudiée dans le chapitre précédent. .... 117
- Figure IV-21 : Image en contraste rétrodiffusé des précipités  $\alpha_2$  dans la microstructure finale. .... 118
- Figure IV-22 : Images en champ clair de la précipitation intragranulaire de la phase  $\alpha_2$ . a) Image BSE de la zone découpée par FIB encadrée en rouge. b) Image de la zone encadrée en bleue. c) Image de la zone encadrée en pointillés rouge. d) Vue globale de la lame. Les flèches blanches pointent des précipités  $\alpha_2$ . .... 119
- Figure IV-23 : Vue en imagerie BSE de la précipitation de la phase  $\alpha_2$  autour des particules de poudres. a) cycle SPS standard, b) cycle SPS avec un très mauvais niveau de vide. .... 120
- Figure IV-24 : Imagerie en champ clair au MET de l'échantillon complètement fritté par SPS. Les flèches rouges indiquent des précipités intragranulaires  $\alpha_2$ , les vertes des macles de déformation et les bleues des zones à forte densité de dislocations..... 120
- Figure IV-25 : Détails de l'imagerie MET : a) et d) dislocations à l'intérieur d'un grain  $\gamma$ , b) et e) grain  $\gamma$  vierge de dislocations, c) et f) cellule de dislocations à l'intérieur d'un grain  $\gamma$ . .... 121
- Figure IV-26 : A gauche, cartographie d'orientation d'une zone déformée. La phase  $\alpha_2$  est en rose, la phase  $\gamma$  est représentée selon le code de couleur arc en ciel de désorientation locale dans un même grain, les joints de grains de  $5^\circ$  sont identifiés en noir, les macles de  $60^\circ$  autour de  $\langle 111 \rangle$  en blanc. A droite, vue en champ clair de la même zone..... 122
- Figure IV-27 : Maille élémentaire d'un empilement compact. .... 124
- Figure IV-28 : a) Schéma de répartition des efforts entre strates. b) Tétraèdre régulier de côté d de répartition des efforts entre les particules. c) Système de coordonnées du calcul de contrainte de Hertz..... 125
- Figure IV-29 : Contraintes exercées sur le contact le long de l'axe z. Définition de points de début de plastification ( $Z_{\text{début pla}}$ ) et de profondeur maximale de plastification ( $Z_{\text{fin pla}}$ ). Les données utilisées sont celles de la phase  $\alpha_2$ ..... 127
- Figure IV-30 : a) Description de la géométrie du cou [SONG 2006]; b) Hétérogénéité de température entre le point de contact des particules ( $x=0$ ) et le cœur des particules ( $x=50$ ). ..... 133
- Figure IV-31 : Schéma de la zone affectée thermiquement et plastiquement participant de manière "active" à la densification. .... 134

## Liste des figures et tableaux

- Figure V-1 : Vue en EBSD d'une particule de poudre AP (a) et d'une particule HTP2 (b). La phase  $\alpha$  est représentée en bleue et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grain supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. Vue en imagerie BSE d'une particule c) MMAP et d) CM4..... 141
- Figure V-2 : Vue en détail des microstructures à cœur : a) poudre MMAP. Les zones 1, 2 et 3 correspondent respectivement à des zones où la présence de macles de déformations grossières est importante, moyenne et nulle. b) poudre CM4. Les lamelles en blanc sont des lamelles  $\alpha_2$ , on peut voir qu'elles sont fortement déformées. Imagerie MEB BSE..... 142
- Figure V-3 : Diffractogrammes présentant les phases en présence et l'état de déformation des différentes poudres de départ..... 143
- Figure V-4 : Signaux enregistrés lors d'une analyse thermique différentielle (DTA) pour un chauffage à  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  d'une poudre atomisée AP et d'une poudre broyée MMAP..... 145
- Figure V-5 : Diffractogrammes présentant les phases en présence avant et après la transformation de phase de retour à l'équilibre pour les poudres AP et MMAP..... 145
- Figure V-6 : a) Evolution de la température (noir), de la pression (bleu) et du déplacement des pistons (rouge) pendant un cycle SPS selon le type de poudre. b) Evolution de la porosité résiduelle selon la température SPS en fonction de la poudre. .... 147
- Figure V-7 : a) et b) Vues grossières des microstructures des échantillons densifiés à  $1150^\circ\text{C}$  à partir de poudre AP et MMAP respectivement. c) et d) Vues de détails des mêmes microstructures. Les couleurs sur les images c) et d) indiquent la nature des phases déterminées par EBSD, à savoir en bleue la phase  $\alpha_2$  et en rouge la phase  $\gamma$ . Les traits noirs représentent les joints de grains, et les traits verts les joints de macles de  $60^\circ$  autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$ . Imagerie MEB rétrodiffusée. .... 148
- Figure V-8 : a) et c) Microstructures d'un échantillon densifié à  $1150^\circ\text{C}$  à partir de poudre AP. b) et d) Microstructures d'un échantillon densifié à  $1025^\circ\text{C}$  à partir poudre MMAP. Imagerie MET en champ clair. Les flèches blanches sur la figure a) désignent des fines macles de déformation de forme lenticulaire. La figure d) présente une zone de petits grains  $\gamma$  piégés par des grains  $\alpha_2$  qui sont pointés par des flèches blanches. .... 149
- Figure V-9 : Carte EBSD d'un échantillon MMAP dont la densification a été interrompue à  $862^\circ\text{C}$ . Les couleurs représentent l'orientation des grains  $\gamma$  selon le triangle standard. Les zones sombres sont des zones où la taille des grains est trop faible pour l'indexation ou bien des porosités. .... 150
- Figure V-10 : Microstructure d'un échantillon densifié à  $1025^\circ\text{C}$  à partir de poudre CM4. a) vue globale en imagerie rétrodiffusée. b) zoom sur un ex-cou en imagerie rétrodiffusée. c) phases en présence au niveau d'un ex-cou (signal rétrodiffusé chimique)..... 151
- Figure VI-1 : Comparaison des cycles de densification pour le dispositif SPS et le dispositif DCRS sans impact. a) Cycle expérimental DCRS sans correction de température ; b) cycle de densification DCRS avec correction de température de  $+45^\circ\text{C}$ . .... 159
- Figure VI-2 : Comparaison entre les dispositifs SPS et DCRS de la porosité résiduelle d'un échantillon dont la compaction a été interrompue à  $1025^\circ\text{C}$  pour le SPS et  $1045^\circ\text{C}$  pour le DCRS. Les zones noires correspondent à des zones cassées biaisant le calcul de porosité..... 160

## Liste des figures et tableaux

- Figure VI-3 : Microstructure d'un cou dont la densification par DCRS a été interrompue à 1045°C. Imagerie MEB rétrodiffusée..... 160
- Figure VI-4 : Comparaison des microstructures générées à l'issue du cycle de densification. a) et c) dispositif SPS ; b) et d) dispositif DCRS. La fraction de phase  $\alpha_2$  calculée par analyse d'images est notée en haut à droite. Imagerie MEB rétrodiffusée. Les flèches rouges pointent des grains  $\gamma$  de taille submicronique..... 161
- Figure VI-5 : Hétérogénéités de la microstructure générées par le cycle de densification DCRS. Les flèches vertes pointent les précipités  $\alpha_2$  intragranulaires, les violettes les intergranulaires. Les zones délimitées en pointillés bleus correspondent aux colliers de gros grains  $\alpha_2$  autour des ex-particules. Les zones en pointillés rouges correspondent aux gros grains  $\gamma$  à proximité des colliers  $\alpha_2$ . Imagerie MEB rétrodiffusée..... 163
- Figure VI-6 : Schéma des différences microstructurales finales entre les échantillons préparés par SPS et DCRS. Les contours des ex-particules de poudres sont dessinés en noir. Les grains  $\gamma$  sont représentés en rouge et les grains  $\alpha_2$  en bleu. .... 164
- Figure VI-7 : Courbes des cinétiques de densification pour deux échantillons impactés et la référence. .... 167
- Figure VI-8 : Cartographies de répartition de la porosité résiduelle d'échantillons dont la compaction est interrompue à 1045°C. Le cadre en haut à droite définit la température d'impact. Les zones noires correspondent à des zones cassées biaisant le calcul de porosité..... 168
- Figure VI-9 : Microstructures de cous dont la densification a été interrompue à 1045°C. La température d'impact est notée en haut de chaque image. Imagerie MEB rétrodiffusée.169
- Figure VI-10 : Microstructures finales à l'issue du cycle de densification. La température d'impact est notée en haut à gauche de chaque image, la fraction de phase  $\alpha_2$  calculée par analyse d'images est notée en haut à droite. Imagerie MEB rétrodiffusée. .... 170
- Figure VI-11 : Zoom des microstructures finales à l'issue du cycle de densification. La température d'impact est annotée en haut de chaque image. Imagerie MEB rétrodiffusée..... 171

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Récapitulatif des principaux éléments d'addition ainsi que leurs effets sur les propriétés des alliages à base TiAl.....	9
Tableau I-2 : Etapes du frittage [GERMAN 1996] .....	22
Tableau II-1: Quantification chimique atomique de la poudre de départ .....	40
Tableau II-2: Quantification chimique massique des principales impuretés .....	40
Tableau II-3: Paramètres de recuit des différentes poudres (HTP acronyme pour Heat Treated Powder).....	40
Tableau II-4: Paramètres du broyage planétaire (MMAP) .....	42
Tableau II-5: Paramètres du broyage cryogénique (CM acronyme pour Cryogenic Milling et CMWN pour Cryogenic Milling Without Nitrogen) .....	43
Tableau II-6 : Récapitulatif des échantillons fabriqués par SPS. Chaque symbole x correspond à une pastille.....	47
Tableau II-7: Echantillons AP densifiés par DCRS. ....	48
Tableau II-8 : Paramètres d'acquisitions des différents essais de diffraction des rayons X.....	50
Tableau III-1: Composition chimique de la poudre atomisée de départ.....	55
Tableau III-2 : Proportion des phases présentes dans la poudre atomisée de départ. ....	55
Tableau III-3 : Proportion des phases présentes dans la poudre recuite à 950°C. ....	61
Tableau III-4 : Proportion des phases présentes dans la poudre recuite à 675°C. ....	63
Tableau III-5 : Proportion des phases présentes dans la poudre recuite à 875°C. ....	65
Tableau III-6 : Mesures d'orientations des différents germes $\gamma_R$ et désorientation par rapport aux domaines parents. Les désorientations autour d'un axe particulier sont précisées.....	72
Tableau IV-1 : Valeur de la porosité résiduelle dans les échantillons interrompus prélevés. ....	94
Tableau IV-2 : Proportion des phases présentes dans la poudre atomisée de départ. ....	101
Tableau IV-3 : Valeurs des constantes des matériaux utilisées et résultats des différents paramètres calculés.....	127
Tableau IV-4 : Valeurs expérimentales des diamètres de cou et de profondeur maximale de plastification pour chaque particule formant le cou, obtenues à partir des données EBSD .....	128
Tableau IV-5 : Paramètres utilisés pour le calcul du gradient thermique.....	132

## Liste des figures et tableaux

Tableau V-1 : Récapitulatif des poudres fabriquées par broyage en précisant la poudre initiale, le broyeur utilisé, le temps de broyage et le rapport de masse des billes sur masse des poudres. ....	140
Tableau V-2 : Taux des phases présentes dans les poudres de départ et après broyage.....	143
Tableau V-3 : Contamination des poudres AP et MMAP et CM4 en oxygène, carbone, azote et fer avant et après broyage. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique.....	144



---

# Annexe I : Etat microstructural des grains $\gamma$ massifs après atomisation

---

Les grains  $\gamma$  massifs issus de l'atomisation possèdent des défauts cristallins. Il est possible de les identifier à fort grandissement au MEB, en imagerie rétrodiffusée (Figure I-1). Sur cette image, on peut voir un grain  $\gamma_M$  strié de lignes plus claires orientées selon 4 directions. Les angles formés par ces lignes et la direction horizontale sont rapportés dans la colonne "valeur expérimentale" du tableau de la Figure I-1. La différence de contraste obtenue en imagerie rétrodiffusée peut provenir de deux principales contributions. Il peut s'agir de contraste chimique, les lignes étant produites par des éléments plus lourds. Mais il peut également s'agir de contraste de diffraction qui est produit par des cristaux n'ayant pas la même orientation cristallographique (à la manière d'une macle).

Il n'est pas possible à partir de l'image de trancher entre ces deux hypothèses, c'est pourquoi une mesure de l'orientation cristallographique du grain a été réalisée par EBSD. A partir de l'orientation, il est possible de déterminer les traces des plans cristallographiques (111). Les angles formés par ces traces (représentées sur la figure de pôles de la Figure I-1) et la direction horizontale (X0; direction de scan) sont rapportés dans la colonne "valeur théorique" du tableau de la Figure I-1. Il apparaît, après correction des erreurs de mesure (colonne "valeur corrigée offset 6°"), que les lignes du grain correspondent parfaitement aux traces des 4 plans (111).

Cela ne permet toujours pas de comprendre l'origine du contraste de ces lignes, car des lamelles phase de  $\alpha_2$ , qui sont chimiquement plus lourdes (et donc blanches en imagerie BSE), germeraient selon les plans (111) du cristal  $\gamma$  en suivant la relation de Blackburn [BLACKBURN 1970]. Mais des défauts tels que des macles ou des fautes d'empilements provoqueraient un contraste de diffraction et se formeraient également selon les plans (111). L'hypothèse de la phase  $\alpha_2$  a été écartée car des images à basse tension en imagerie secondaire n'ont rien détecté, alors qu'un contraste sombre aurait dû être visible. C'est pourquoi ces défauts ont été analysés au microscope électronique à transmission pour lever cette ambiguïté. Les images de la Figure I-2 présentent une vue en champ clair d'un grain  $\gamma$  massif possédant les lignes précédemment observées. Les résultats indiquent que ces lignes sont dues à des fautes d'empilement. Ceci est cohérent avec ce qui a été précédemment étudié dans la structure massive par Sankaran et coll. [SANKARAN 2009]. Le contraste BSE détecté au MEB est sans doute dû à un contraste de canalisation des électrons (ECCI [KAMALADASA 2010]).

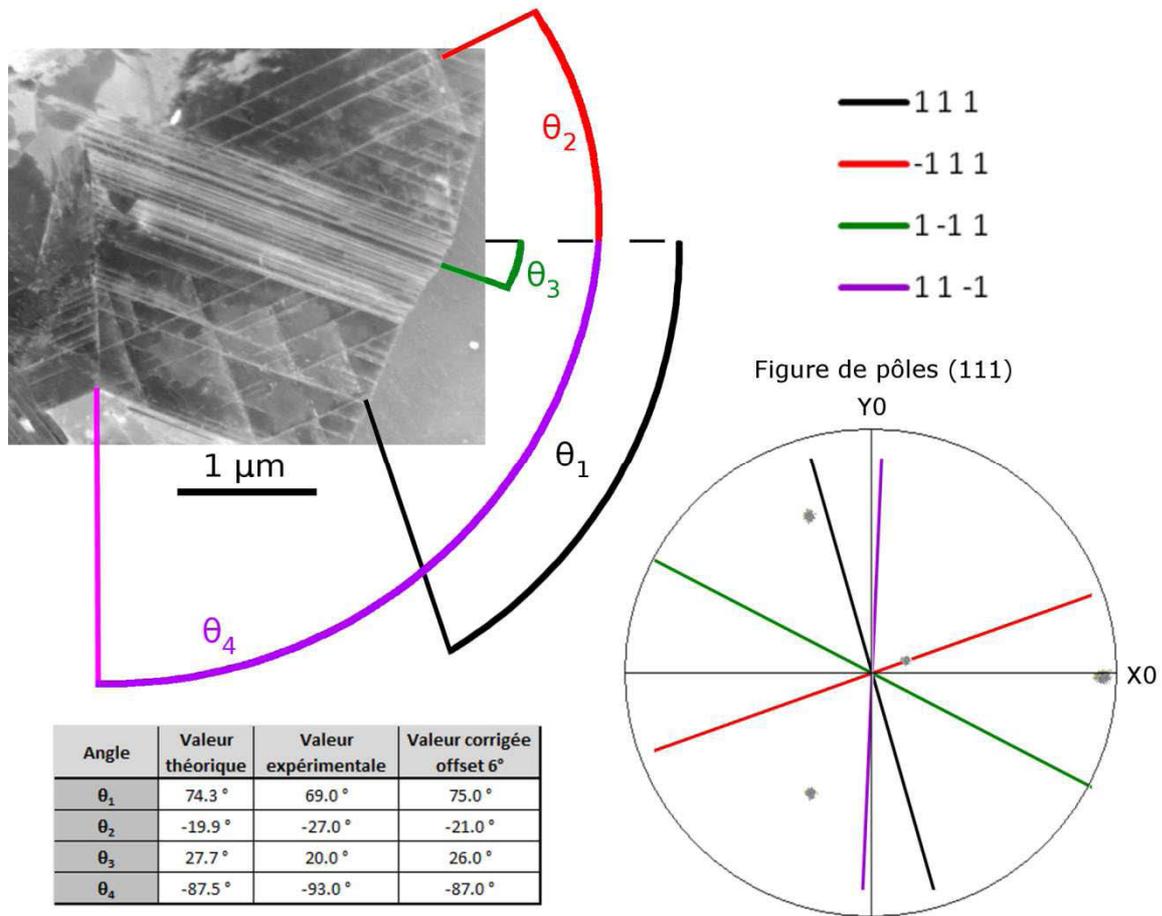


Figure I-1 : Vue en détail avec le détecteur rétrodiffusé (BSE) d'un grain  $\gamma_M$ . Mesure des inclinaisons expérimentales des lignes ("valeur expérimentale"  $\vartheta_1$ - $\vartheta_4$ ) et comparaison avec les traces des plans (111) obtenues à partir d'une mesure EBSD ("valeur théorique"  $\vartheta_1$ - $\vartheta_4$ ). A un coefficient près ("valeur corrigée offset 6°"  $\vartheta_1$ - $\vartheta_4$ ), les lignes blanches visibles sont les traces des plans (111).

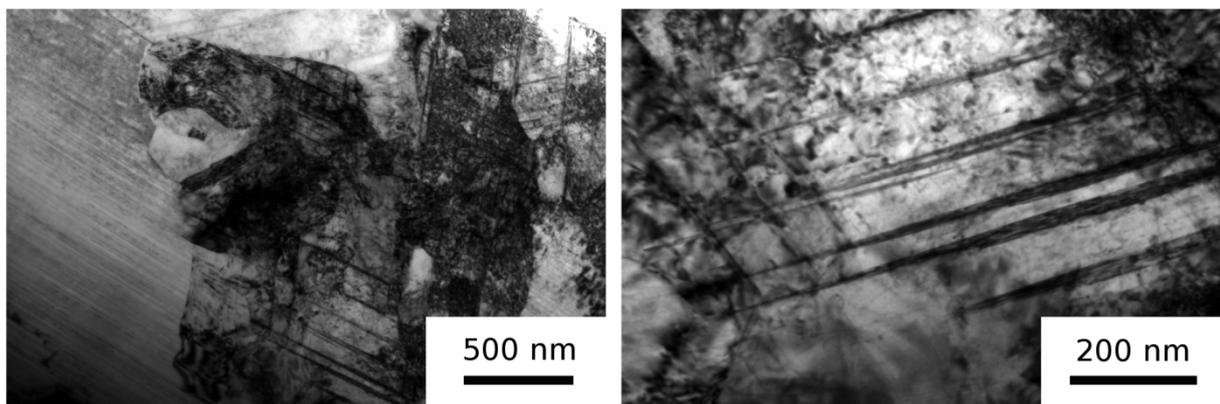


Figure I-2 : Vue au MET en champ clair d'un grain  $\gamma$  massif possédant des mêmes défauts que la Figure I-1.

## Références bibliographiques

- [BLACKBURN 1970] **Blackburn** (1970). The science technology and application of titanium P. Press
- [KAMALADASA 2010] **R. J. Kamaladasa and Y. N. Picard** (2010). Basic Principles and Application of Electron Channeling in a Scanning Electron Microscope for Dislocation Analysis Microscopy: Science, Technology, Applications and Education. A. Méndez-Vilas et al. **3**: 1583-1590.
- [SANKARAN 2009] **A. Sankaran, E. Bouzy, J. J. Funderberger and A. Hazotte** (2009). Texture and microstructure evolution during tempering of  $\gamma$ -massive phase in a TiAl-based alloy, Intermetallics **17**: 1007-1016.



---

## Annexe II : Evolution morphologique et microstructurale des poudres en fonction du broyage subi

---

La mise en place du protocole expérimental de broyage cryogénique a demandé de nombreux essais afin de trouver des paramètres donnant satisfaction. Nous allons ici présenter quelques-uns des essais de broyage intermédiaires. Les résultats présentés dans cette partie sont ceux de Aleksandra Tatskova [TATSKOVA 2012] qui a optimisé les cycles de broyage cryogénique afin d'obtenir une poudre présentant un intérêt pour la compaction par SPS. Elle a utilisé plusieurs paramètres comme variables comme le temps de broyage (t), le rapport de masse bille/poudre (m), le cycle de refroidissement cryogénique. Elle a aussi participé à l'amélioration de la machine, en optimisant sa consommation en azote liquide.

Le Tableau 1 récapitule les conditions de broyage des différents essais. La Figure 1 présente les coupes en imagerie électronique des différentes poudres. Les caractéristiques microstructurales identifiées par EBSD des deux poudres de départ (AP et HTP2) sont rappelés sur Figure 1 a) et b) respectivement. Le reste de la figure présente l'évolution morphologique des poudres en fonction du broyage subi. Comme on peut le constater, la première conséquence du broyage au niveau macroscopique est la déformation globale des particules et leur fragmentation. En effet, plus la particule reste ronde, moins le broyage a été efficace. Un autre indicateur permet de statuer sur l'état de déformation des particules : la structure de solidification dendritique. Si la déformation a été violente, la structure dendritique est très largement déformée, comme en témoigne la périphérie de la particule en Figure 1 f).

*Tableau 1 : Récapitulatif des poudres fabriquées par broyage en précisant la poudre initiale, le broyeur utilisé, le temps de broyage et le rapport de masse*

Nom de la poudre	Poudre de départ	Broyeur	Temps total de broyage	$m=m_{\text{billes}}/m_{\text{poudre}}$
<b>MMAP</b>	AP	planétaire	2 heures	10
<b>CM1</b>	HTP2	cryogénique	40 minutes	5
<b>CM2</b>	HTP2	cryogénique	2 heures	12
<b>CM3</b>	HTP2	cryogénique	2 heures	6
<b>CMWN</b>	HTP2	cryogénique	2 heures	6
<b>CM4</b>	HTP2	cryogénique	10 heures	10

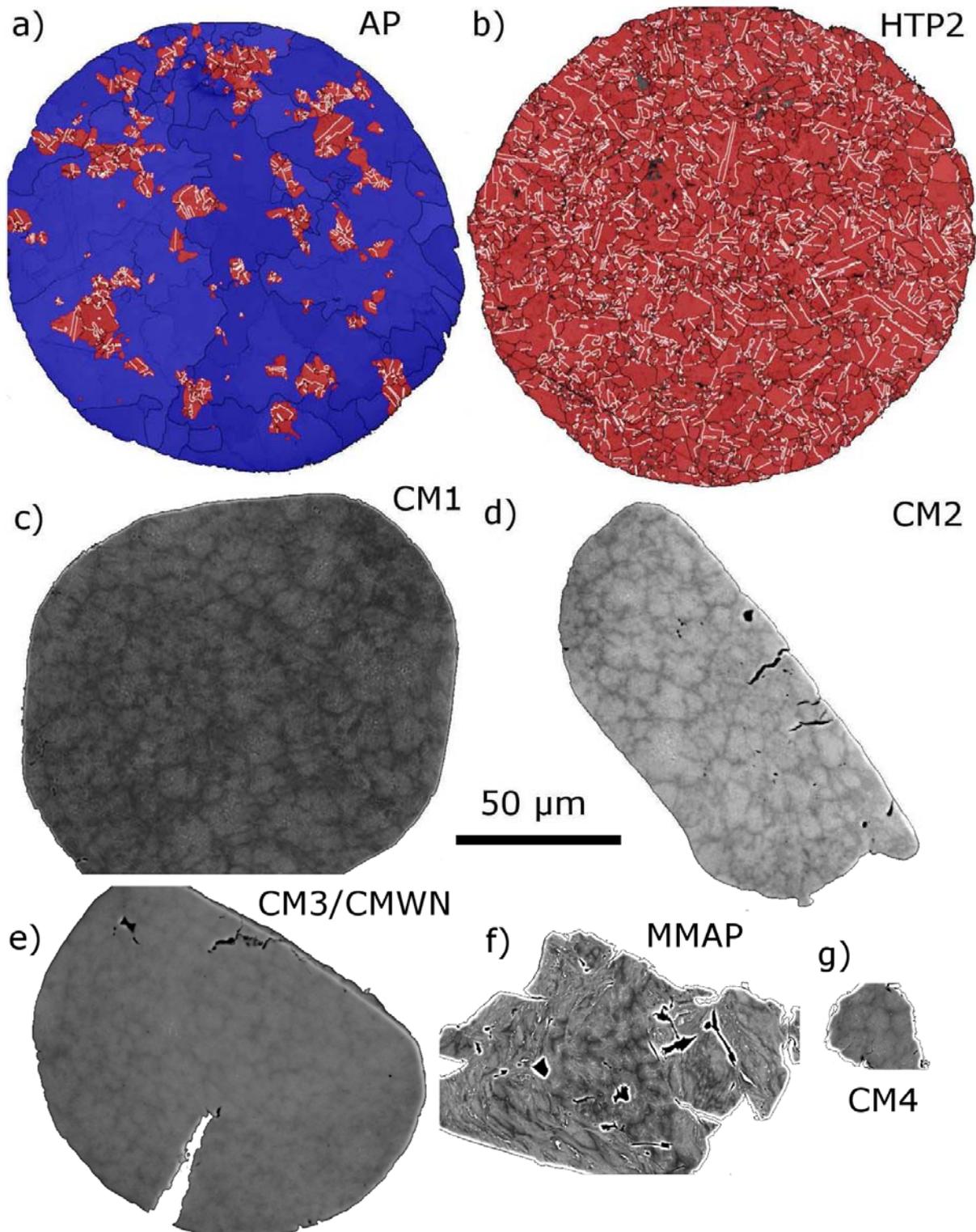


Figure 1 : Vue en EBSD d'une particule de poudre AP (a) et d'une particule HTP1 (b). La phase  $\alpha$  est représentée en bleue et la phase  $\gamma$  en rouge. Les désorientations des joints de grain supérieures à  $5^\circ$  sont représentées en noir et les joints de macles de  $60^\circ$  selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  sont tracés en blanc. Vue en imagerie BSE d'une particule c) CM1, d) CM2, e) CM3 f) MMAP et g) CM4.

Comme on peut le voir sur la Figure 1, le premier broyage CM1 n'est pas suffisant pour amorcer une fragmentation des particules. L'essai suivant (CM3) a donc consisté à garder  $m$  à peu près constant, mais à augmenter  $t$ . Le résultat montre que la fragmentation des particules a commencé (fissures et perte de la forme sphérique). On le voit également sur le pourtour de la particule où les espaces interdendritiques sont plus écrasés. Mais le cœur de particule est trop peu déformé, ce qui conduira à des hétérogénéités lors de la compaction. C'est pourquoi d'autres essais ont été menés. Afin d'augmenter la déformation subie par les particules, le ratio  $m$  a été doublé pour le même temps de broyage (CM2). Les observations montrent qu'il y a très peu d'évolution morphologique des particules, le gradient de déformation est toujours visible et quelques fissures sont identifiables. Il semble donc que le ratio  $m$  ait une influence très limitée sur l'évolution morphologique des particules lors du broyage cryogénique. Une dernière poudre a été préparée afin d'évaluer l'influence du refroidissement cryogénique lors du broyage (CMWN). Le cycle de broyage subi est identique à celui de CM3 et la morphologie résultante des poudres l'est également. Le refroidissement n'a donc pas d'influence sur l'évolution morphologiques des poudres, du moins pas à ces temps de broyage. Cela nous a permis d'optimiser la consommation en azote liquide du broyeur en alternant des phases de broyage et des phases de refroidissement. Les poudres sont tout d'abord refroidies à température de l'azote liquide, puis un broyage de 30min est démarré sans refroidissement (donc sans consommation). Une fois le broyage terminé, les poudres sont de nouveau refroidies jusqu'à la température de l'azote liquide, puis un nouveau broyage de 30min est relancé, et ainsi de suite. Cette nouvelle procédure nous a permis de diviser par 10 la consommation en azote liquide. Cet ainsi que des temps de broyages de plus de 10 heures ont pu voir le jour. La poudre CM4 est le résultat d'un temps de broyage beaucoup plus important, qui a pour conséquence une réduction considérable de la taille des particules. Il semblerait donc qu'il y ait une durée de broyage critique pour que la fragmentation des particules soit effective.

La Figure 2 décrit l'état initial de toutes les poudres de départ avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les quantifications de phase associées sont présentées dans le Tableau 2. Si l'on s'intéresse uniquement aux poudres broyées à partir de la poudre HTP2, la proportion de phase reste identique quelque soit les conditions de broyage. L'atmosphère est suffisamment propre et les conditions de broyage modérées pour permettre la stabilité de la phase  $\gamma$ . Une analyse qualitative de l'évolution de la largeurs des pics des phases permet d'estimer l'évolution du couple défauts/taille de grain. Ainsi, on remarque la hiérarchie de déformation subie : de la moins déformée à la plus déformée : CM1/CM2/CM3/CMWN/CM4. Les informations du diffractogrammes confirment plusieurs points soulevés précédent :

- la poudre CM1 est très faiblement déformée
- il n'y a pas de différences microstructurales entre les poudres CM2 et CM3.
- il y a bien une différence entre CM3 et CMWN. La déformation subie par CMWN est plus importante, sans doute à cause de la température plus importante qui permet un taux d'écroutissage plus grand.
- la poudre CM4 est la plus déformée des poudres CM mais l'est moins que MMAP.

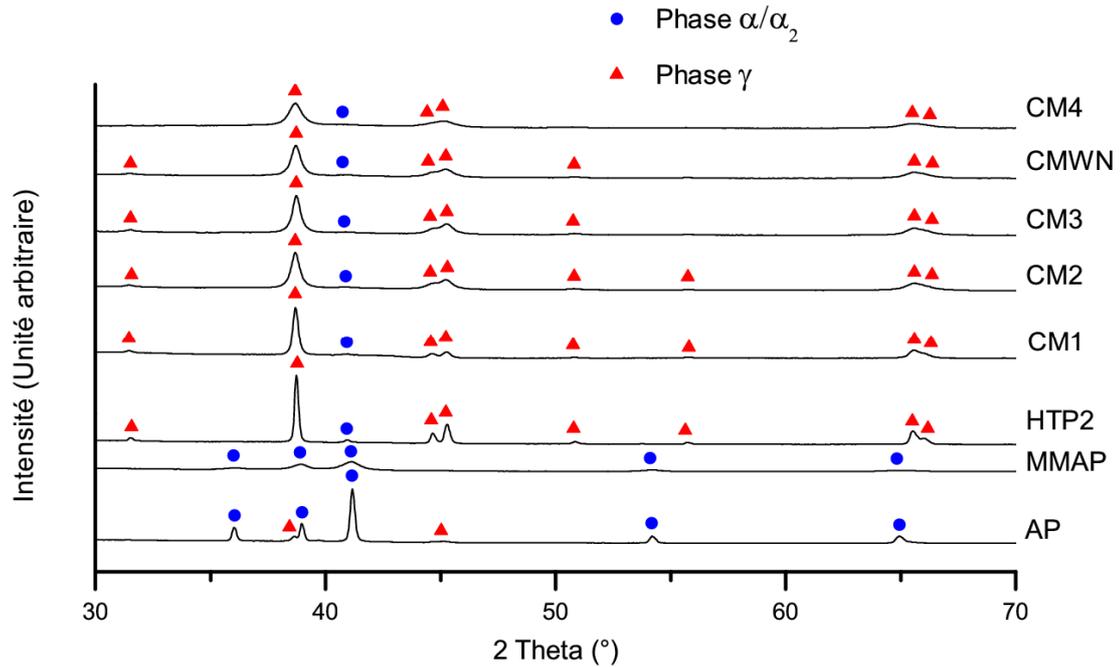


Figure 2 : Diffractogrammes présentant les phases en présence et l'état de déformation des différentes poudres de départ

Tableau 2 : Présentation des caractéristiques des poudres de départ avec l'erreur associée à la mesure.

Poudre	Phase $\alpha$	Phase $\gamma$
AP	96%	4%
HTP2	2%	98%
MMAP	100%	0%
CM1	2%	98%
CM2	2%	98%
CM3	2%	98%
CMWN	2%	98%
CM4	2%	98%

## Références bibliographiques

[TATSKOVA 2012] A. Tatskova (2012). Characterization of TiAl prealloyed powders after mechanical milling. Unpublished work

---

# Annexe III : Evolution of metastable $\alpha$ phase during heating of Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy

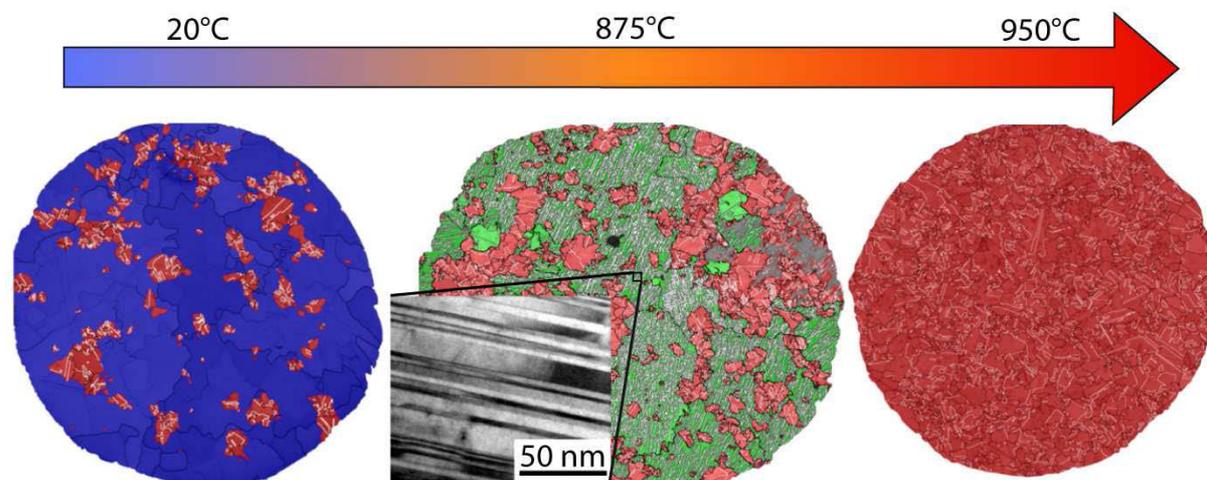
---

Journal of Alloys and Compounds 656 (2016) 667-675

J.Guyon<sup>a,b</sup>, A. Hazotte<sup>a,b</sup>, E. Bouzy<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR CNRS 7239, Université de Lorraine, 57045 Metz, France

<sup>b</sup> Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France



**Abstract:** The return to equilibrium of retained  $\alpha$  phase powders during heating is analyzed using DTA, XRD, SEM and TEM. It takes place in three successive steps: firstly nanolamellar transformation, secondly recrystallization and thirdly  $\alpha_2$  precipitation. It is shown that recrystallization refines the microstructure. The resulting microstructure is constituted by  $\gamma$  grains of mean size about  $1.7\mu\text{m}$ , with four variants of fine acicular  $\alpha_2$  precipitates inside the grains and very small  $\alpha_2$  globular precipitates at grain boundaries. The possibilities to apply this heating for refining the microstructure in the powder metallurgy route are discussed.

**Keywords:** titanium aluminides; intermetallics; recrystallization; heat treatment; nanolamellar microstructure

## I. Introduction

Gamma titanium aluminides are light-weight, corrosion-resistant, structural alloys which are candidates for high temperature applications. After decades of research, the Ti48Al2Cr2Nb alloy (at.%) has been recently introduced in some turbine components of last generation aircraft engines in substitution of Ni based superalloys, which leads to a significant mass reduction. Now, the challenge is to enlarge the domain of application of these alloys in the aircraft industry or other domains. For that purpose it is required to improve their creep resistance at higher temperatures without deteriorating their –still low-tensile ductility at room temperature. This can be achieved by the development of new alloys, by the improvement of the different elaboration processes and/or by the application of suitable thermal treatments, these different ways being not mutually exclusive [1, 2].

A common trend for properties optimization of TiAl-based alloys is to refine their microstructure since this improves significantly their room-temperature ductility without degrading their creep resistance [3]. A first strategy is to change the solidification path of the alloy. Indeed, the first generation of as-cast TiAl-based alloys (alpha-solidifying alloys) suffers from a strong anisotropy of mechanical behavior which is the result of a coarse-grained columnar microstructure exhibiting a sharp solidification texture. By adding elements like Nb or Mo, the solidification path goes through the beta phase field (beta-solidifying alloys). Then because of the  $\beta$  (b.c.c. structure)  $\rightarrow$   $\alpha$  (h.c.p. structure) subsequent transformation, a fine structure can be generated and the solidification texture reduced [4, 5]. A second strategy is to refine the grains by adding B or by inoculation via Ti-Al-B based master alloys. The titanium boride precipitates act as nucleation sites, which leads to both microstructure refinement and randomization of the solidification texture [6-8]. A third strategy is to use solid phase transformations and particularly non-equilibrium phase transformations to refine the structure. Indeed, a large range of microstructures can be obtained by varying the cooling rate from the  $\alpha$  phase field: from the equilibrium lamellar structure to the Widmanstätten structure, the feathery structure, the massive structure and finally the highly metastable retained  $\alpha$  structure [9-13]. The massive structure has been used as a precursor for subsequent heat treatments because it leads to a refined and isotropic structure [14-16]. Some TiAl alloys have been

specifically designed, as the “air hardenable” TiAl alloy, requiring only air cooling from single  $\alpha$  phase field to be fully transformed in massive structure [17-19].

Surprisingly, only a few studies focused on the return to equilibrium of the retained  $\alpha$  phase during subsequent heat treatments. Sun [20] reported an ultrafine, nanometer-scale, fully lamellar microstructure obtained on a Ti-45Al-2Cr-2Nb as-cast alloy quenched to retain the high-temperature  $\alpha/\alpha_2$  structure then subsequently aged. Cha et al.[21] also obtained well-defined lamellar microstructures with ultrafine widths by annealing a previously quenched Ti-45Al-7.5Nb alloy. This lack of interest for the stability of retained  $\alpha/\alpha_2$  structures could be justified for as-cast alloys since high cooling rates necessary to get a fully  $\alpha$  retained structure generally generate strong internal stresses and cracks, but it is less understandable for TiAl alloys made by powder metallurgy where, most of the time, starting powders are elaborated by atomization. Due to the very high cooling rate, the resulting phases are either the metastable  $\alpha$  phase or a mixture of  $\alpha$  and  $\gamma$  phases depending on the chemical composition. Thus, it is crucial to know the different transformations of the metastable  $\alpha$  phase during heating. The elaboration of TiAl alloys from powders is undergoing a revival due to the rapid development of new processes like spark plasma sintering (SPS) or additive manufacturing. It provides alloys with fine microstructures and a better chemical homogeneity than the as-cast alloys and consequently a better reproducibility of mechanical properties [22-24].

The present work is dedicated to a fine investigation of the evolution towards equilibrium of the retained metastable  $\alpha$  phase. It showed that successive transformations are encountered in a heat treated atomized powder of a Ti48Al2Cr2Nb alloy. Firstly, the initial retained  $\alpha$  microstructure will be described. Secondly, the kinetics of transformation towards equilibrium during heating conditions (comparable to the ones involved in a SPS process) will be determined primarily by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Finally, the main part of the results will concern the characterization of the transformation mechanisms using microstructure observation by scanning and transmission electron microscopies coupled with crystal orientation mapping.

## II. Material and Methods

The TiAl-based alloy investigated in the present work was the so-called “General Electric” (GE) alloy. Its chemical composition is Ti-47.3Al-1.9Cr-2.0Nb. The concentrations of the four main elements (Ti, Al, Cr and Nb) were measured by ICP-MS method (inductively coupled plasma mass spectrometry) at ONERA. This alloy was supplied in the form of atomized powder, with a powder size ranging between 40 $\mu$ m and 150 $\mu$ m. Atomization was performed by Crucible Research, using the « Induction Skull Melting » technique [25].

Heat treatments were performed in a DTA (Differential Thermal Analysis), DSC 404C Pegasus from Netzsch. All of them consisted of a continuous heating under argon flux (90 ml/hour), to different temperatures up to 950°C -i.e. below the eutectoid temperature- with a rate of 50°C/min. This high heating rate is the maximum available with our DTA equipment. It was chosen to be as close as possible to the heating rate of SPS experiments performed in parallel [23, 26]. Cooling was also performed as rapidly as possible (50°C/min above 500°C) in order to preserve the high temperature microstructure. About 70mg of TiAl powder was used for each experiment. TiAl powder previously stabilized for 15min. at 1450°C was used as reference material for DTA measurements.

Characterization of initial (as-atomized) and heat-treated powders was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) coupled with crystal orientation imaging. XRD was performed using a custom diffractometer equipped with a Cu rotating anode (50kV, 240mA) and a curved X-ray detector INEL CPS 120 (acquisition angle = 120°C). In order to minimize noise due to fluorescence of Ti under Cu-K $\alpha$  radiation, aluminum foils were interposed between the sample and detector. Signal was integrated for 8 hours. Phase quantification was achieved by semi-automatic software using Pearson VII functions for fitting. The integral width of the most intense diffraction peaks of each phase is calculated by dividing the area of the considered peak by its height.

For SEM observations, powder particles were embedded in a conducting resin (Polyfast from Struers) and mechanically polished with grinding paper then finished under OPS (Oxide Polishing Suspension). Two scanning electron microscopes with field emission electron guns were used. A Jeol 6500F FEG was used for orientation analysis, whereas a Zeiss

Supra 40 FEG was required for ultrafine nanostructure imaging. All the micrographs shown in the present paper were acquired in back-scattered electron (BSE) mode, where contrast is due to differences in chemical composition and/or crystal orientation. Crystal orientation maps were obtained using EBSD (electron backscatter diffraction) with an Oxford camera. Channel 5 software from Oxford was used to trace and analyze EBSD maps.

In terms of experimental methods, the main originality of the present work was to proceed to TEM observations (imaging and crystal orientation maps) starting from powder particles. For that purpose thin foils were extracted by ionic micromachining from selected zones previously localized and oriented by SEM and EBSD. Extraction was performed with a FIB Zeiss Auriga 40 equipped with both electronic and ionic columns (Gemini and Orsay Physics Cobra, respectively). For most of the machining process, an ionic Ga beam of 30kV was used. Before extraction, thin foils were finished under a beam of 2kV to eliminate amorphous layers formed during the high energy abrasion. Microstructures were then observed in a Philips TEM 200 CX, in both bright and dark field imaging modes. Crystal orientation was determined by indexing Kikuchi patterns obtained in convergent beam configuration. Orientation maps were obtained with the help of an in-house developed software, Euclid’s Fantasy [27], which allows automatically indexing crystal orientation with much better spatial and angular resolution than classical SEM/EBSD analysis technique.

## III. Results

### III.1. Initial microstructure

**Fig. 1** shows the XRD diffractogram of the as-atomized GE powder. Three phases were identified from the positions of significant peaks:  $\alpha$  (Ti<sub>3</sub>Al-based),  $\gamma$  (TiAl-based) and  $\beta$ /B2. Their respective volume fractions were estimated to be:  $f_{\alpha} \approx 96\%$ ,  $f_{\gamma} \approx 3\%$  and  $f_{\beta} = \text{balance}$  (precision of estimation  $\approx 2.5\%$ ). Note that in order to discriminate  $\alpha$  from  $\alpha_2$  -the latter phase being the ordered form of the former- XRD diffraction was also performed in the same conditions on the so-called “super- $\alpha_2$ ” alloy which contains a large amount of  $\alpha_2$  phase [28, 29]. In that case, the most intense substructure peak of  $\alpha_2$  is clearly identified (see **Fig. 1**). This is not the case for GE alloy, despite its high amount of the hexagonal phase. This observation unambiguously proved that the phase present in

atomized powder of GE alloy is mostly the disordered  $\alpha$  phase.

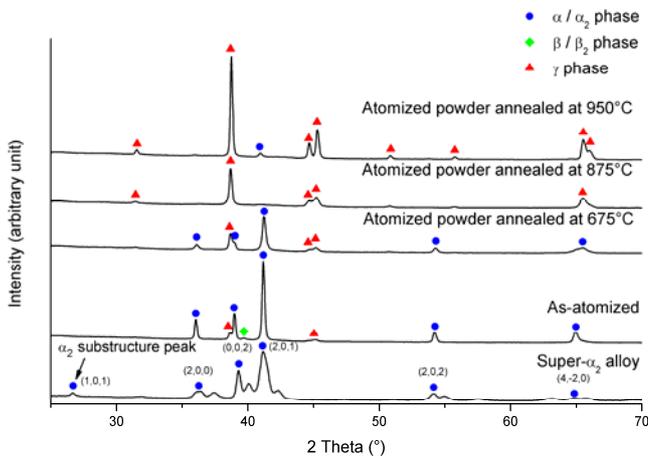


Figure 1 : X-Ray diffractograms of the GE powder annealed at different temperatures, 950, 875, and 675°C, compared with as-atomized powder and super- $\alpha_2$  alloy. Phases associated with each peak are identified by colors.

**Fig. 2** shows a SEM micrograph and a high resolution SEM/EBSD map of a powder particle<sup>1</sup> of intermediate size. SEM observation of the particle in BSE mode (**Fig. 2a**) shows the dendritic nature of solidification during atomization. The EBSD map in **Fig. 2b** reveals that the  $\gamma$  phase is mostly located in the interdendritic regions, which appear darker in SEM images. This is coherent with the fact that these last-solidified regions are Al-enriched, thus are favorable to  $\gamma$  nucleation [30]. It can also be seen that  $\gamma$  grains are made up of numerous sub-domains with twin relationships (white lines in **Fig. 2b** indicate twin boundaries). Moreover, EBSD analysis allows identifying  $\alpha$ - $\gamma$  interfaces with a Blackburn orientation relationship (green lines in **Fig. 2b**), that is with their dense planes and directions parallel to each other [31]:  $(0001)_\alpha // (111)_\gamma$  and  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma$ . This observation suggests that  $\gamma$  phase forms at the end of particle solidification, by a mechanism similar to  $\alpha \rightarrow \gamma$  massive transformation, which has already been reported in rapidly cooled bulk TiAl alloys [9, 16, 32-35]. No  $\beta/\beta_2$  phase was found, although several particles were investigated by high-resolution SEM/EBSD, especially in the Ti-rich regions (dendrite

cores) where this phase is expected to be present [22].

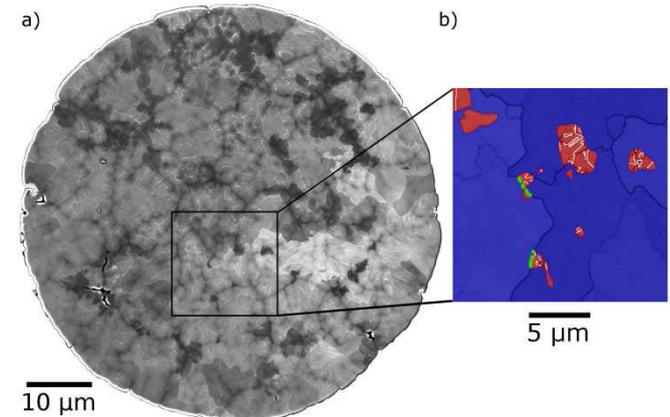


Figure 2 : a) SEM BSE micrograph of an as-atomized powder particle; b) High resolution EBSD map of the same particle discriminating  $\alpha$  phase in blue from  $\gamma$  phase in red; twin boundaries are represented with white lines and Blackburn orientation relationships with green lines.

Several microstructure characterizations were performed on particles with different sizes, from the smallest (about 40 $\mu\text{m}$ ) to the largest (about 140 $\mu\text{m}$ ). Similar observations were made, although some microstructure evolution was detected as a function of particle size. Dendrite size, BSE contrast (associated with chemical segregation) and the amount of massive  $\gamma$  phase decreased with decreasing particle size. These trends are coherent with the fact that a lower particle size is associated with a higher cooling rate, therefore a higher solidification rate and a lower  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation temperature. However, no attempt was made to quantitatively fit the particle size with microstructure parameters, since it was not possible to ensure that the apparent diameter of one observed particle is representative of the true particle diameter. As expected, atomized powders are strongly out of equilibrium. Indeed, if one except a very low amount of Laves phase, the equilibrium state of GE alloy at room temperature is expected to be  $\gamma + \alpha_2$ , with respective amounts  $f_\gamma \approx 96\%$  and  $f_{\alpha_2} \approx 4\%$ . Several works already analyzed the metastable structure of TiAl-based powders, mostly by X-ray diffraction, with divergent conclusions. Some authors observed a fine  $\gamma + \alpha_2$  lamellar structure [36-39], whereas some others reported a structure mainly containing  $\alpha_2$  with traces of  $\alpha$  [40, 41]. However, a clear discrimination between  $\alpha_2$  and  $\alpha$  phases is rarely performed in the literature. Our results are globally in agreement with those of McCullough et al. and Jabbar et al. [22, 42], who concluded with the retention of the disordered  $\alpha$

<sup>1</sup> In the following, we will use the term "particle" for a powder unit, whereas the term "grain" will rather refer to a crystallographically homogeneous element within one particle.

phase. However, the amount and even nature of the phases present after atomization obviously depend on alloy composition and of cooling rate -i.e. process parameters and particles size- which could explain the discrepancies between different works. Even in our case, we cannot ensure that a small quantity of non-detectable  $\alpha_2$  phase could not be present in the as-atomized powder.

### III.2. Transformation kinetics

**Fig. 3** shows a typical curve recorded by DTA during the heating of atomized GE powder from room temperature up to 950°C, at a rate of 50°C/min. This curve shows a high exothermic peak between 675°C and 875°C, which indicates the transformation of the metastable structure back to equilibrium [36, 43]. Indeed, such peak is not observed during subsequent cooling or heating of the same powder set. **Fig. 4a** shows the  $\gamma$  microstructure of a powder particle on cooling after one thermal cycle up to 950°C. It is confirmed that the microstructure after heating is mostly  $\gamma$  equiaxed grains, with small grains of  $\alpha_2$  phase which are not detectable by EBSD but are seen in SEM imaging with BSE. **Fig. 4b** displays the  $\alpha_2$  repartition around an interdendritic area. It appears that the  $\alpha_2$  grains are heterogeneously distributed and are mainly located outside the interdendritic area i.e. in the dendritic cores which are poor in aluminum.

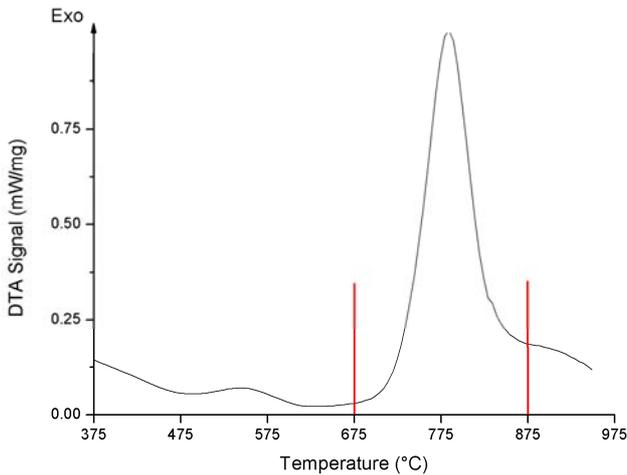


Figure 3 : DTA curve of as-atomized GE powder heated up to 950°C with a heating rate of 50°C/min.

In order to confirm the evolution of the structure between 675°C and 875°C, two DTA experiments were interrupted during heating at 675°C and 875°C, at the beginning and at the end of the DTA peak (see **Fig. 3**). X-ray diffraction was performed on these powders after cooling back to room temperature. XRD

diffractograms are shown in **Fig. 1**, together with ones of atomized powder and of powder heated up to 950°C. Table 1 indicates the phase fractions extracted by analysis of XRD peaks.

This set of experiments confirmed that the structure of the powder heated up to 950°C is close to equilibrium. In that case, the amount of hexagonal phase is too low to expect detection of a substructure peak. It is also worthwhile to remind that EBSD technique cannot discriminate between  $\alpha_2$  and  $\alpha$  phases. Intermediate heat treatments confirmed that  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation begins to start at 675°C, since the amount of  $\gamma$  phase was slightly higher at this temperature. No substructure peak is observed by X-ray, which means that most part of the hexagonal phase is still disordered. Only peaks of  $\gamma$  phase can be detected at 875°C. However, it is worthwhile to note that XRD peaks appeared much broader for powders treated at 875°C than for the others (see **Fig. 1**). Therefore, the absence of detected  $\alpha_2$  peaks may be a consequence of this broadening. In fact, as one will see in the following, TEM micrographs and electron diffraction patterns show that there is some amount of  $\alpha$  phase at 875°C and that this phase is ordered ( $\alpha_2$ ).

### III.3. Transformation microstructures

SEM and TEM observations of powders heated up to 675°C, 875°C and 950°C revealed that the  $\alpha \rightarrow \gamma$  structure evolution takes place in three steps: a lamellar transformation occurs between about 675°C and 875°C, but the resulting nanolamellar structure disappears during subsequent heating, leading to the equiaxed  $\gamma$  microstructure. Lastly, precipitation of  $\alpha_2$  happens and leads to the microstructure shown in **Fig. 4**.

Table 1 : Phase volume fractions measured by XRD for different heat-treated samples \*Integral width has not been calculated for 675°C due to too many superimposed and low intensity peaks which would lead to a large inaccuracy. \*\* $\alpha_2$  ordered phase has been unambiguously identified by TEM.

Temperature of annealing	$\alpha$	$\alpha_2$	$\beta$	$\gamma$	Integral width
950°C	-	~4%**	-	~96%	8.72
875°C	-	-	-	~100%	12.57
675°C	~85%	-	-	~15%	*
As-atomized	~96%	-	~1%	~3%	9.76

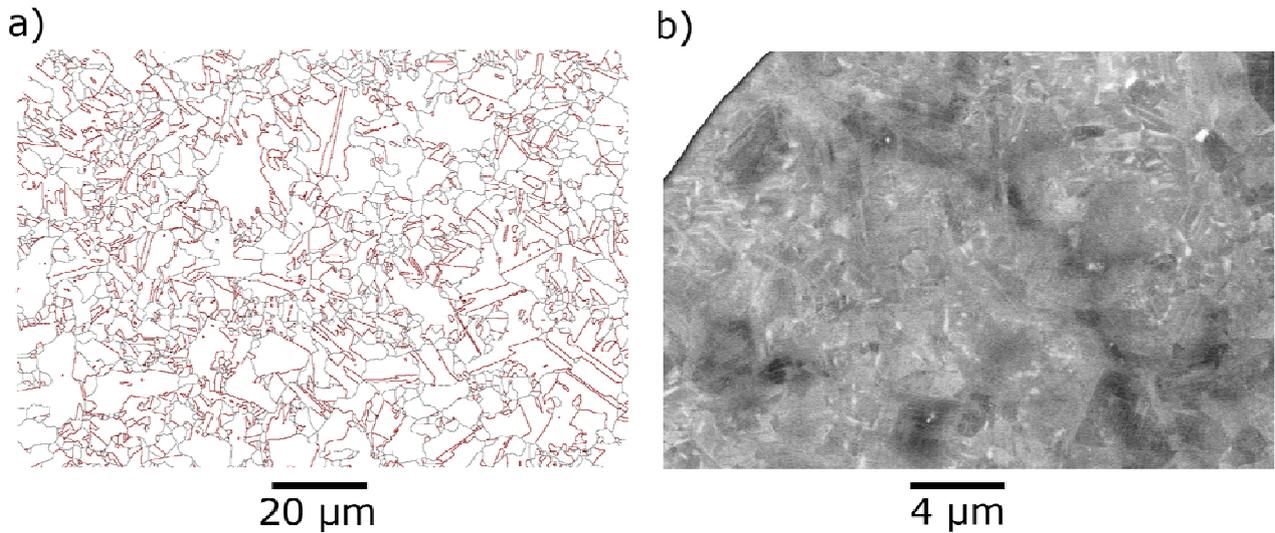


Figure 5 : a)  $\gamma$  grain microstructure of a powder particle heated up to 950°C obtained from EBSD data,  $\gamma$  phase grain boundaries with misorientation greater than 5° are represented in black, twin boundaries are represented with red lines (the  $\alpha_2$  phase was not detectable using EBSD) ; b) SEM BSE image of a region with interdendritic area which appear dark,  $\alpha_2$  appears white.

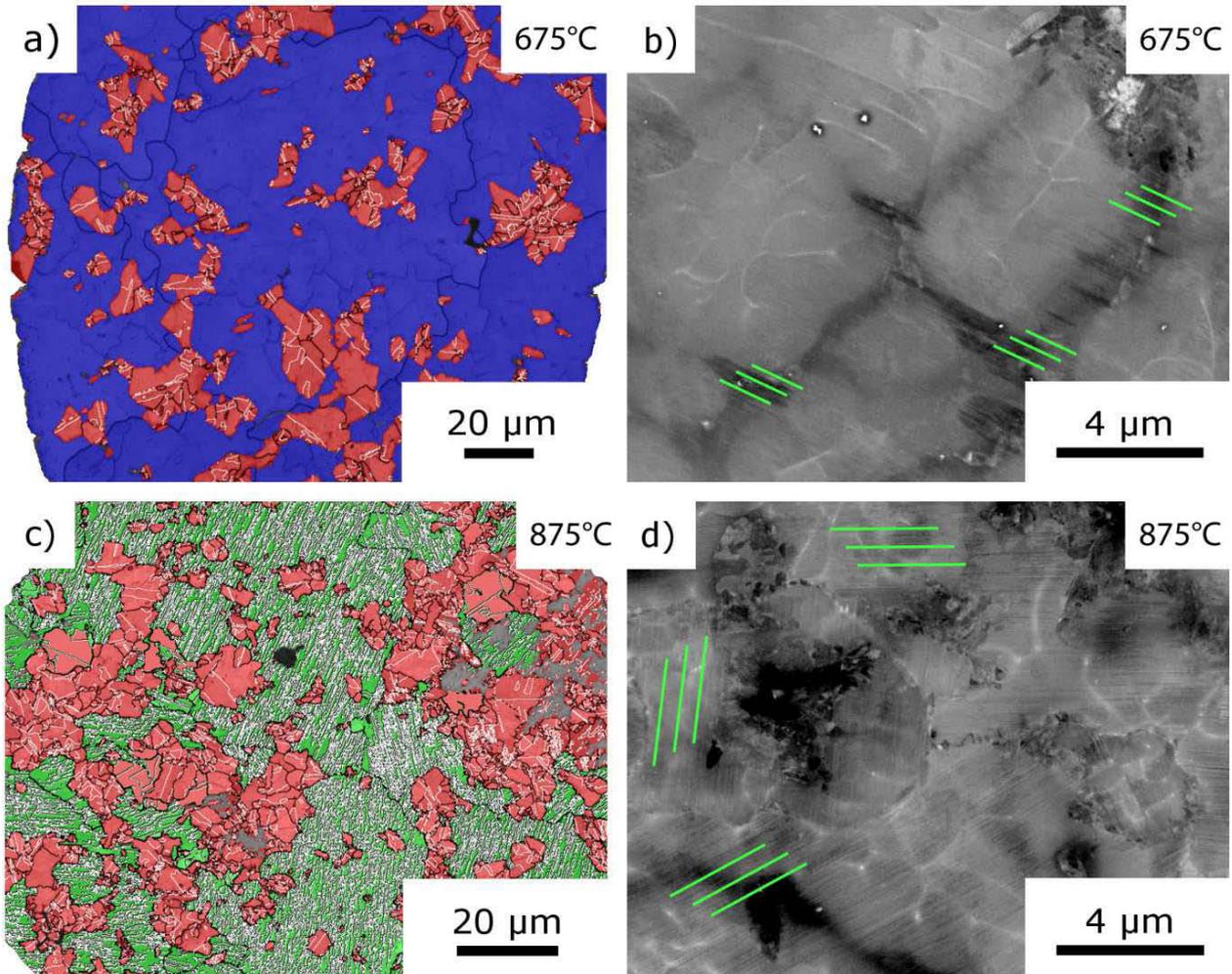


Figure 4 : a) EBSD map of the microstructure of GE powder heated up to 675°C ( $\alpha/\alpha_2$  appears in blue,  $\gamma$  in red and twin boundaries are represented with white lines); b) SEM BSE image of interdendritic area (in dark) in this microstructure. Green lines show the nanolamellar directions; c) EBSD map of the same powder heated up to 875°C (equiaxed  $\gamma$  appears in red, lamellar  $\gamma$  is represented in green and twin boundaries are still plotted as white lines) d) SEM BSE image of this microstructure. Green lines show the nanolamellar directions.

III.3.1 Nanolamellar transformation :

**Fig. 5** gives evidences for the nanolamellar transformation. Although low magnification BSE images and EBSD maps do not allow detecting a significant change of the powder microstructure at 675°C (**Fig. 5a**), higher magnification SEM/BSE observation reveals that a nanolamellar structure starts to develop from the interdendritic regions (**Fig. 5b**). However these structures are too fine to be detected by EBSD. At 875°C, the nanolamellar structure, now mostly constituted of  $\gamma$  phase, has completely invaded the ex- $\alpha$  grains (**Fig. 5c** and **Fig. 5d**). At the same time, the pre-existing massive  $\gamma$  grains did not significantly extend.

Nanolamellar structures of powders heated up to 875°C were imaged by TEM, after FIB extraction of thin foils in which the habit plane of one colony was aligned perpendicular to the foil surface. **Fig. 6** shows TEM micrographs in bright and dark field modes and **Fig. 7a** selected area electron diffraction pattern (SAD) obtained on the same colony of a GE powder heated up to 875°C. The green, red and blue circles in **Fig. 7b** are respectively the diffraction reflections used for the dark field images of **Fig. 6b**, c and d. The  $\alpha/\alpha_2$  lamellae (**Fig. 6b**) are finer than the  $\gamma$  lamellae (**Fig. 6c** and **Fig. 6d**). As the nanolamellar colony is oriented with its (111) habit plane perpendicular to the foil surface, it is possible to access to the real width of the lamellae. The mean width of lamellae was estimated to 5nm

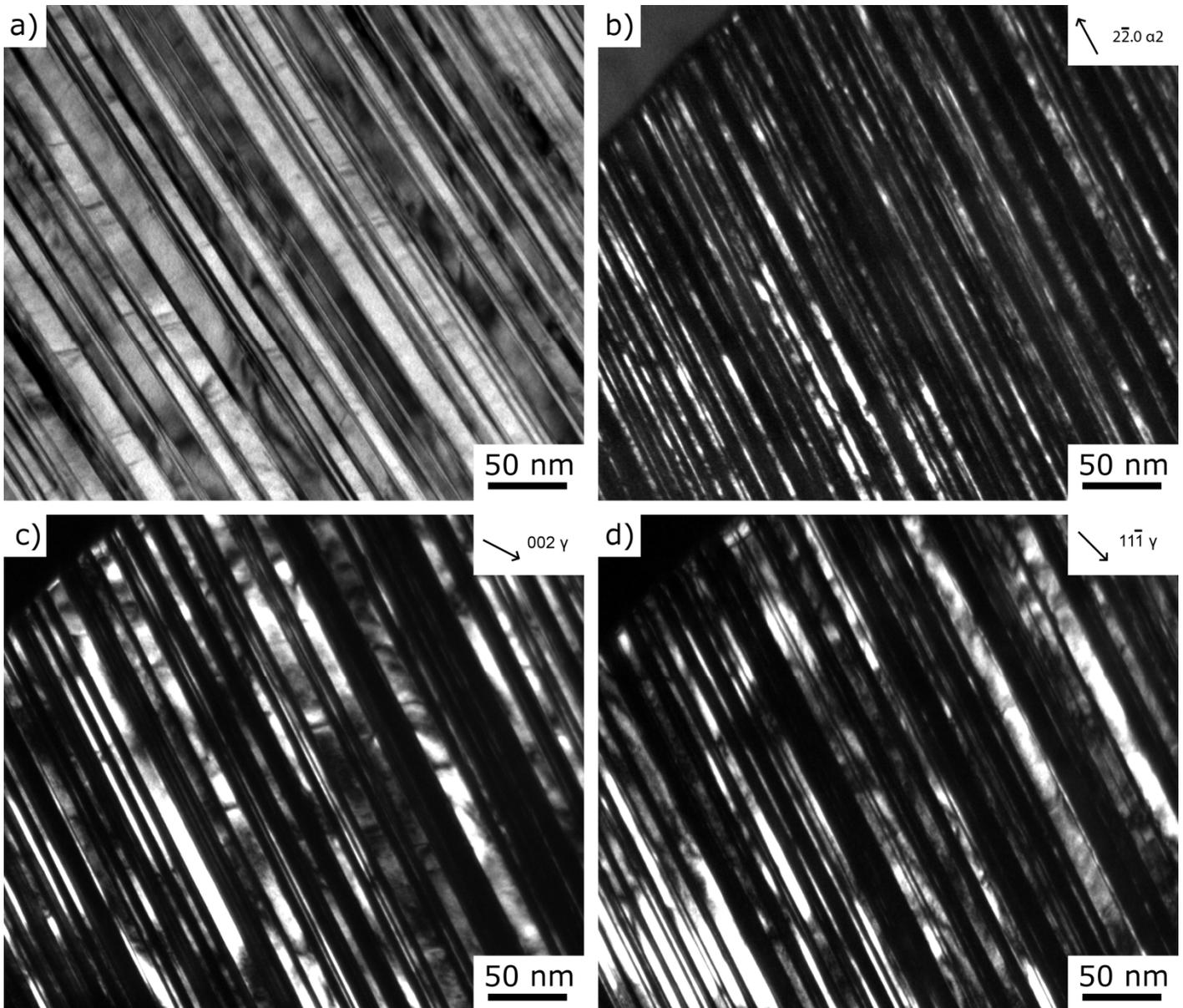


Figure 6 : TEM micrographs of a nanolamellar structure with  $\langle 11.0 \rangle_{\alpha_2}$  and  $\langle -110 \rangle_{\gamma}$  zone axes in a powder particle heated up to 875°C; a) bright field image; b), c) and d) dark field images on  $\alpha_2$  phase ( $g=2\cdot 2.0\alpha_2$ ) and both  $\gamma$  phase twin variants ( $g=002\gamma$  and  $g=11\cdot 1\gamma$ ) of the same area.

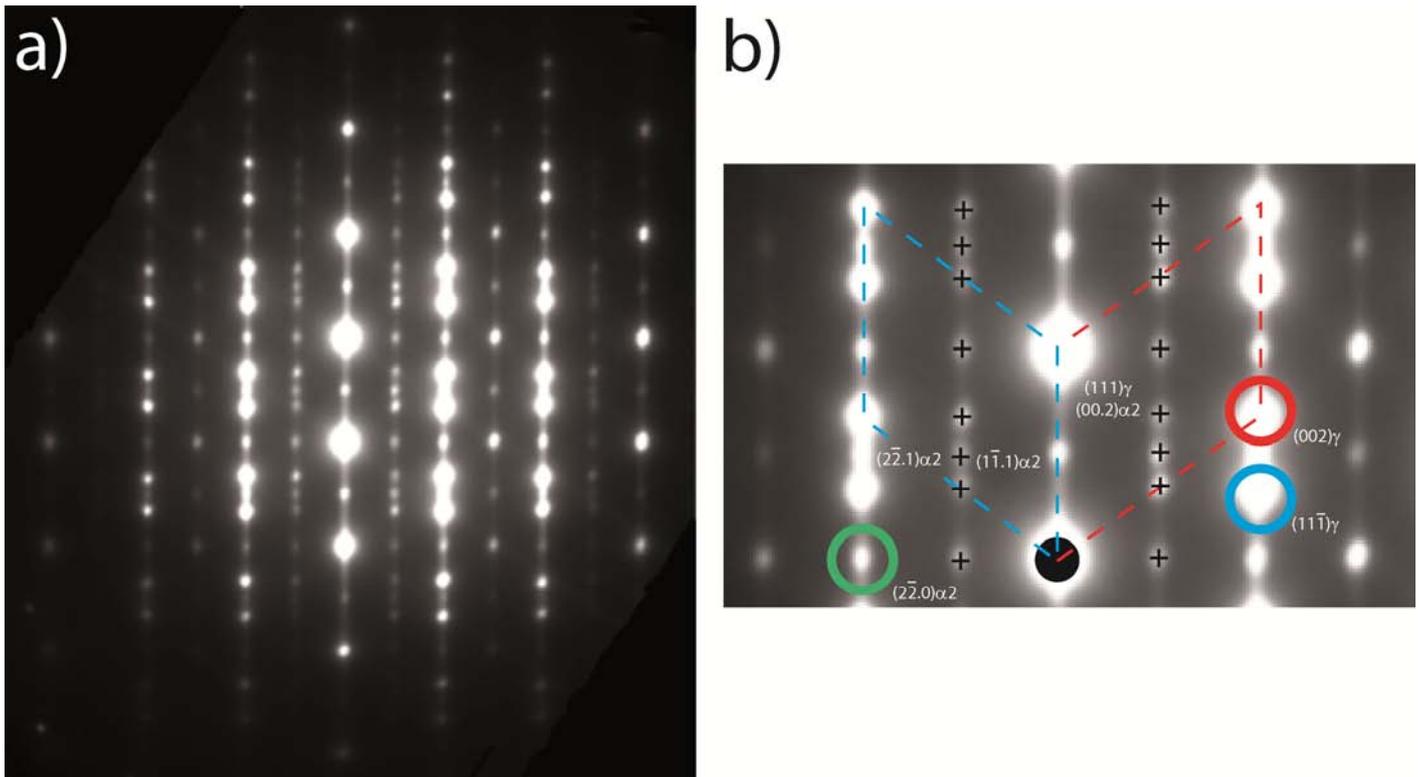


Figure 7 : a) Selected area diffraction (SAD) pattern from the nanolamellar structure of Fig. 6 with  $\langle 11.0 \rangle_{\alpha_2}$  and  $\langle -110 \rangle_{\gamma}$  zone axes; b) Zoom of SAD pattern with indexations. The cells corresponding to both  $\gamma$  twin variants are shown by red and blue dotted lines. The superlattice reflections are shown by black crosses. The reflections used for the dark field images of Fig. 6b, c and d are respectively circled in green, red and blue.

with a standard deviation of 3.2nm while the maximum observed width was about 20nm. The SAD pattern (Fig. 7) is a superimposition of different patterns: one pattern corresponding to the  $\alpha_2$  phase and different patterns corresponding to the  $\gamma$  phase, where  $\alpha_2$  and  $\gamma$  are in Blackburn's orientation relationship i.e.  $\{00.2\}_{\alpha_2} // \{111\}_{\gamma}$  and  $\langle 11.0 \rangle_{\alpha_2} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ . This confirms that the nanolamellar structure is constituted -as is the usual lamellar structure obtained by slow cooling- of  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases in Blackburn's orientation relationship, sharing the interfaces  $\{00.2\}_{\alpha_2} // \{111\}_{\gamma}$ . The only difference between this SAD pattern and the one of a usual lamellar structure is the presence of streaks instead of well defined diffraction spots in the direction of the reciprocal vector  $\langle 111 \rangle_{\gamma}$  (respectively  $\langle 00.1 \rangle_{\alpha_2}$ ). This is a shape effect, i.e. the direct consequence of the thinness of the microstructure in the direction perpendicular to the interfaces  $(111)_{\gamma}$  (respectively  $(00.2)_{\alpha_2}$ ). The presence of a small fraction of  $\alpha_2$  phase seems in contradiction with the previously discussed results of XRD analyses (Fig. 1 and Table 1). However, this discrepancy can easily be explained by the facts that the volume fraction of  $\alpha_2$  is low, the  $\alpha_2$  nanolamellae are very fine and they are submitted to

high elastic strains gradients associated with crystal mismatches. This leads to an intensity decrease and a large broadening of the  $\alpha_2$  XRD peaks, resulting in the disappearance of these peaks into the background. Moreover, the  $\alpha/\alpha_2$  phase is, without doubt, an ordered phase ( $\alpha_2$ ) because its superlattice reflections characteristic of the ordering (marked with black crosses on Fig. 7) are present on the SAD pattern.

It is well known that six variants of tetragonal  $\gamma$  phase can form in epitaxy with a parent  $\alpha_2$  grain [44, 45]. These variants can be classified in two groups of three variants. Each group corresponds to one of the two disordered cubic variants in a  $(111)$  twin relationship (sketch in red and blue dotted lines in Fig. 7b). Each variant in a group corresponds to one of the three ordered tetragonal variants<sup>2</sup>. It should be noticed that the only difference on the electron diffraction patterns between the three ordered tetragonal variants belonging to the same cubic group are the superlattice reflections. As a consequence, it is

<sup>2</sup> In the following, we will use the term "twin variant" for the two disordered cubic variants which are in  $(111)$  twin relationship and the term "tetragonal variant" for the six ordered tetragonal variants.

possible to differentiate them by TEM but not by SEM/EBSD. For the  $\langle 110 \rangle$   $\gamma$  zone axis, only four tetragonal variants can be distinguished but it was verified using other zone axes that the six ordered tetragonal variants are present in the nanolamellar structure. Two TEM micrographs in dark field mode (Fig. 6c and d) were done by selecting successively a fundamental reflection which corresponds to one of the two twin cubic variants. They illustrate that lamellae of a given twin orientation tend to group together in clusters of larger width. These clusters were already observed in classical microlamellar structure and were named OTDZ (One Twin Dominant Zones) by Dey et al. [44, 45]. It is worthwhile to note that SEM/EBSD is able to image the nanolamellar structure (Fig. 5c) owing to the presence of these OTDZ. Otherwise the width of individual lamellae is too small with regard to the resolution of this technique which is of the order of several tens of nanometers.

### III.3.2 Recrystallization:

The nanolamellar structure rapidly disappears during subsequent heating. Indeed, the microstructure observed after heating up to 950°C is constituted by equiaxed  $\gamma$  grains with  $\alpha_2$  precipitates inside (Fig.4). In another publication [46], the characteristics of this transformation from nanolamellar to equiaxed  $\gamma$  microstructures is

explained in details. This transformation is similar to recrystallization because it involves the development of new equiaxed  $\gamma$  seeds nucleated either between two nanolamellar colonies or on a  $\gamma/\gamma$  interface within a colony. It is shown that the driving force for the recrystallization comes only from the elastic coherency strain and the interfacial energy of the nanolamellar structure.

Concerning the propagation of the recrystallization front, the process is the same, whatever the type of the nucleus: either at the borders or inside the nanolamellar colonies. It consists of the migration of a highly-misoriented interface alternated with successive (111) twinning. As an example, most of the boundaries of the  $\gamma$  crystal displayed in Fig. 8 are twin boundaries (they are represented with white lines). For a better understanding of low kV SE imaging contrast, reader is referred to Frey et al. and Cazaux et al. [47, 48]. At the end of the recrystallization process, a lot of (111) boundaries are present (see the Fig. 4a where (111) twins are in red color). We can use the notion of "twin domain" which refers to a set of  $\gamma$  grains deriving one from another by successive generations of twins [35]. For the powder particle in Fig. 4a, the mean size of the  $\gamma$  grains is 1.7 $\mu\text{m}$ , while the mean size of the twin domain is 3.0 $\mu\text{m}$ . It should be mentioned that this process of growth by (111) twinning is also the one acting during the massive transformation of TiAl alloys [35]. It comes from the fact that the (111) twin is a low energy grain boundary and that TiAl has a low stacking fault energy. This process contributes to refine the microstructure - the mean size of the recrystallized  $\gamma$  grains is 1.7 $\mu\text{m}$  while the mean size of the lamellar colonies formed from the prior retained  $\alpha$  is about 13 $\mu\text{m}$ . Moreover, as we can see on the Fig. 9 the  $\gamma$  grain size distribution is homogeneous with a standard deviation of only 1.7 $\mu\text{m}$ .

### III.3.3: $\alpha_2$ precipitation

According to the quantitative phase analysis by XRD and the microstructure observations, the  $\alpha_2$  precipitation takes place roughly between 875°C and 950°C. At 950°C, the  $\alpha_2$  fraction is 4%, which is close to the equilibrium fraction. The  $\alpha_2$  precipitates have different morphologies and various nucleation sites. Globular precipitates are mainly at triple junctions and at  $\gamma$  grain boundaries, whereas acicular precipitates are inside the  $\gamma$  grains. The later are in Blackburn's orientation relationship with the  $\gamma$  grains i.e.  $\{00.2\}\alpha_2$

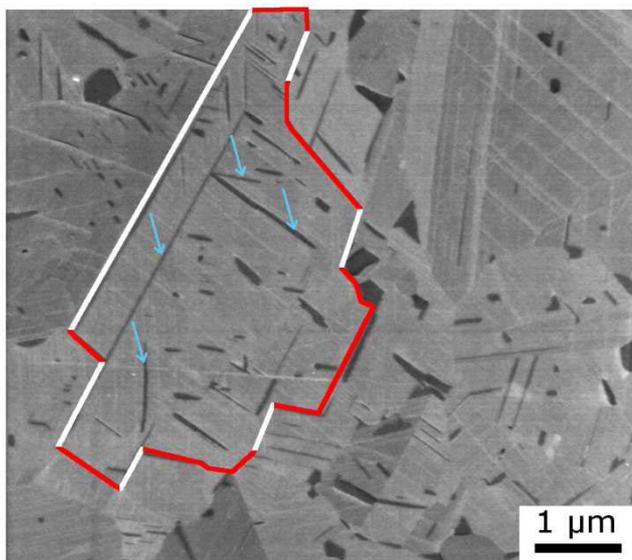


Figure 8 : SEM SE low kV image of  $\alpha_2$  precipitates inside a  $\gamma$  grain contoured in red for the sample heated at 950°C (the contrast of  $\alpha_2$  appears in dark due to low kV imaging). White lines represent (111) twin boundary planes, blue arrows represent the four  $\alpha_2$  variants.

//  $\{111\}\gamma$  and  $\langle 11.0 \rangle_{\alpha_2}$  //  $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ . Four variants of  $\alpha_2$

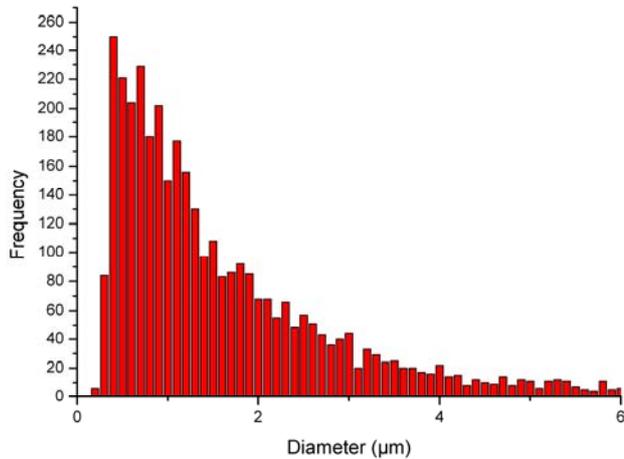


Figure 9 : Histogram of  $\gamma$  grain size of a powder particle heated up to 950°C.

can be present in the interior of the  $\gamma$  grains (see Fig. 8 where they are shown with blue arrows), each corresponding to the basal plane  $\{00.2\}_{\alpha_2}$  parallel with one of the four crystallographically equivalent  $\{111\}_{\gamma}$  planes. They precipitate along the stacking faults which are in great number inside the  $\gamma$  grains. The spatial distribution of both globular and acicular  $\alpha_2$  precipitates is relatively heterogeneous (see Fig. 4b).  $\alpha_2$  precipitates are more numerous in the dendritic regions due to the micro-segregations inherited from the solidification of the powder particles. Regarding the globular precipitates, they could also be related to the crystallographic features of the recrystallized microstructure. Indeed, as explained previously, recrystallization proceeds by successive (111) twinning resulting in a highly twinned microstructure. It appears that the  $\alpha_2$  globular precipitates don't nucleate at the (111) twin boundaries. They nucleate rather on triple junctions or on high energy grain boundaries.

#### IV. Discussion

In this part, we will not discuss the formation of the retained  $\alpha$  microstructure in atomized powder particles. Concerning its evolution towards equilibrium during subsequent heating, it has to be noted that this is not specific to powders, but could also be effective in bulk TiAl components which microstructures have been forced into a retained  $\alpha$  (or even  $\alpha_2$ ) state by a rapid cooling [9]. In the following, we will mainly focus on the nanolamellar transformation and then we will discuss about the possibilities of applying this simple heat treatment for

refining the microstructure of bulk components in the powder metallurgy route.

Summarizing, microstructure observations coupled with quantitative XRD phase analysis shown that the evolution of retained  $\alpha$  structures towards  $(\gamma+\alpha_2)$  equilibrium operates in three steps: nanolamellar transformation, recrystallization, then  $\alpha_2$  precipitation. This appears in contradiction with DTA experiments, where only one broad peak is detected between 675°C and 875°C. This apparent discrepancy can be easily explained. Firstly, the driving energy for recrystallization is probably lower than the energy for nanolamellar transformation. This is also the case for the  $\gamma \rightarrow \gamma+4\%\alpha_2$  precipitation. Consequently, the majority of the DTA signal is expected to be due to the nanolamellar transformation. Secondly, due to the large size distribution of powder particles (from 40 $\mu\text{m}$  to 150 $\mu\text{m}$ ), the three transformation stages are likely to overlap in a given powder batch. Indeed, as observed in Fig. 5b, the nanolamellar structure starts to develop from the interdendritic regions and finish in the dendrite cores. It has been stated before that the size of dendrite network (i.e. density of nucleation sites) and the level of chemical microsegregation (i.e. driving force for transformation) depends on the particle size. Therefore, the kinetics of transformations will differ from one particle to another, which will lead to an overlapping of the transformation stages, and thus a broadening of DTA peaks.

About the nanolamellar transformation, Sun [20] also obtained a fully nanolamellar structure by quenching a Ti-45Al-2Cr-2Nb alloy to retain the high temperature  $\alpha/\alpha_2$  structure, then applying a subsequent ageing. The mean thickness of the lamellae ranged from 8nm to 17nm for aging treatments at 600°C and 700°C, respectively. Cha et al. [21] and Fischer et al. [49] formed nanolamellar  $\gamma$  lamellae of thickness about 10nm in supersaturated  $\alpha_2$ -grains by a two-step heat treatment of a Ti-45Al-7.5Nb alloy. The heat treatment consists of quenching the alloy from the  $\alpha$  phase field then in continuous heating at a rate of 20°C/min up to different temperatures. The measured volume fractions of  $\gamma$  phase were 0.17 at 790°C and 0.29 at 850°C, i.e. the nanolamellar transformation was far from being finished. It is difficult to quantitatively compare our results with the ones of these previous studies in terms of transformation temperatures and fineness of lamellae, since the chemical composition of alloys were different, as well as the performed heat treatments. Sun [20] used isothermal treatments with

holding time of 1h. Cha et al. [21] and Fischer et al. [49] investigated alloys with a high Nb content. As Nb is known to be a low diffusing element, this could explain why the kinetics of the transformation seem to be much lower in their work.

On the subject of mechanical properties, two points have to be noted about the microstructure resulting from the sequence of the three transformations: nanolamellar transformation – recrystallization –  $\alpha_2$  precipitation. Firstly, due to recrystallization, the microstructure obtained after return to equilibrium is homogeneous and very fine: the  $\gamma$  mean grain size is about 1.7 $\mu\text{m}$  and the standard deviation is 1.7 $\mu\text{m}$ . All these characteristics are beneficial for the ductility at room temperature. Secondly, owing to the  $\alpha_2$  precipitation, fine  $\alpha_2$  plates are present inside the  $\gamma$  grains and very small  $\alpha_2$  globular grains located at the triple junctions and along the high energy boundaries of these  $\gamma$  grains. These features may contribute to improving the creep resistance and to hindering grain growth. To sum up, this microstructure could correspond to a good balance between creep resistance at elevated temperatures and tensile ductility at room temperature.

It is critical to know if such microstructure can be obtained in bulk components processed by the powder metallurgy route. The starting powders are most often elaborated by gas atomization. Due to the very high cooling rate of this process, the phases present in the particles often are either the  $\alpha$  phase or a mixture of  $\alpha$  and  $\gamma$  phases depending on the particle size - the fraction of  $\alpha$  phase decreases when the size of the particle becomes larger - and the chemical composition. Consequently, any thermal treatment below the eutectoid temperature will lead towards the equilibrium state according to the sequence of the three transformations described previously. Then, the issue is to fully densify the component at this relatively low temperature. Using a new process of densification, the SPS process (Spark Plasma Sintering), the densification can be fully achieved in a short time at a temperature of about 1100°C [23]. There still remains the problem of knowing what the influence of the applied pressure and the electric field during the SPS process is on the transformations mentioned previously and what changes it could induce in the microstructure.

## V. Conclusion

- The sequence of transformations from the retained  $\alpha$  phase towards the thermodynamically more stable ( $\gamma+\alpha_2$ ) equiaxed structure was described. It consists of three steps: i) nanolamellar transformation, ii) recrystallization of nanolamellar structure then iii)  $\alpha_2$  precipitation.
- Due to the recrystallization of the nanolamellar structure, a fine equilibrium microstructure is obtained.
- This microstructure is made up of small  $\gamma$  grains (mean grain size: 1.7 $\mu\text{m}$ ) with fine acicular  $\alpha_2$  precipitates inside them, which cross each other in four directions, surrounded by very small  $\alpha_2$  globular precipitates.

## Acknowledgements

All authors thank Drs A. Couret and J.P. Monchoux (CEMES, Toulouse) and M. Thomas (ONERA, Châtillon) for supplying GE TiAl powder. Special thanks for reading this manuscript to J. Kennedy. One of the authors (JG) was financially supported by the French Ministry of Research and Education during his PhD thesis.

## References

- [1] F. Appel, M. Oehring.  $\gamma$ -Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties. Titanium and Titanium Alloys. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p.89-152.
- [2] H. Kestler, H. Clemens. Production, Processing and Application of  $\gamma$ (TiAl)-Based Alloys. Titanium and Titanium Alloys. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p.351-392.
- [3] W.J. Zhang, S.C. Deevi, Analysis of the minimum creep rates of TiAl alloys, Mat. Sci. Eng. A 362 (2003) 280-291.
- [4] R.M. Imayev, V.M. Imayev, M. Oehring, F. Appel, Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys, Intermetallics 15 (2007) 451-460.
- [5] H. Clemens, S. Mayer, Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys, Adv. Eng. Mater. 15 (2013) 191-215.
- [6] D. Hu, Effect of boron addition on tensile ductility in lamellar TiAl alloys, Intermetallics 10 (2002) 851-858.

- [7] J. Eiken, M. Apel, V.T. Witusiewicz, J. Zollinger, U. Hecht, Interplay between  $\alpha$ (Ti) nucleation and growth during peritectic solidification investigated by phase-field simulations, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 464104.
- [8] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys, *Intermetallics* 16 (2008) 969-978.
- [9] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based alloys\_A synthesis, *Intermetallics* 17 (2009) 1052-1064.
- [10] H. Clemens, A. Bartels, S. Bystrzanowski, H. Chladil, H. Leitner, G. Dehm, R. Gerling, F.P. Schimansky, Grain refinement in  $\gamma$ -TiAl-based alloys by solid state phase transformations, *Intermetallics* 14 (2006) 1380-1385.
- [11] E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, J. Lindemann, J. Klose, W. Smarsly, V. Güther, Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase  $\gamma$ -TiAl based alloy, *Intermetallics* 44 (2014) 128-140.
- [12] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, S. Naka, Development of Widmanstätten laths in a near- $\gamma$  TiAl alloy, *Acta Mater.* 53 (2005) 3783-3794.
- [13] S.R. Dey, E. Bouzy, A. Hazotte, Features of feathery gamma structure in a near- $\gamma$  TiAl alloy, *Acta Mater.* 56 (2008) 2051-2062.
- [14] D. Hu, X. Wu, M.H. Loretto, Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys, *Intermetallics* 13 (2005) 914-919.
- [15] A. Sankaran, E. Bouzy, J.J. Fundenberger, A. Hazotte, Texture and microstructure evolution during tempering of  $\gamma$ -massive phase in a TiAl-based alloy, *Intermetallics* 17 (2009) 1007-1016.
- [16] A. Sankaran, E. Bouzy, M. Humbert, A. Hazotte, Variant selection during nucleation and growth of  $\gamma$ -massive phase in TiAl-based intermetallic alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 1230-1242.
- [17] H. Saage, A.J. Huang, D. Hu, M.H. Loretto, X. Wu, Microstructures and tensile properties of massively transformed and aged Ti46Al8Nb and Ti46Al8Ta alloys, *Intermetallics* 17 (2009) 32-38.
- [18] H. Jiang, K. Zhang, X.J. Hao, H. Saage, N. Wain, D. Hu, M.H. Loretto, X. Wu, Nucleation of massive gamma during air cooling of Ti46Al8Ta, *Intermetallics* 18 (2010) 938-944.
- [19] J. Lapin, T. Pelachová, M. Dománková, Creep behaviour of a new air-hardenable intermetallic Ti-46Al-8Ta alloy, *Intermetallics* 19 (2011) 814-819.
- [20] Y. Sun, Nanometer-scale, fully lamellar microstructure in an aged TiAl-based alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 29 (1998) 2679-2685.
- [21] L. Cha, C. Scheu, H. Clemens, H.F. Chladil, G. Dehm, R. Gerling, A. Bartels, Nanometer-scaled lamellar microstructures in Ti-45Al-7.5Nb-(0; 0.5)C alloys and their influence on hardness, *Intermetallics* 16 (2008) 868-875.
- [22] H. Jabbar, J.-P. Monchoux, F. Houdellier, Dollé, Mickael, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, M. Thomas, A. Couret, Microstructure and mechanical properties of high niobium containing TiAl alloys elaborated by spark plasma sintering, *Intermetallics* 18 (2010) 2312-2321.
- [23] J. Guyon, A. Hazotte, J.P. Monchoux, E. Bouzy, Effect of powder state on spark plasma sintering of TiAl alloys, *Intermetallics* 34 (2013) 94-100.
- [24] T. Voisin, J.-P. Monchoux, M. Hantcherli, S. Mayer, H. Clemens, A. Couret, Microstructures and mechanical properties of a multi-phase  $\beta$ -solidifying TiAl alloy densified by spark plasma sintering, *Acta Mater.* 73 (2014) 107-115.
- [25] J.H. Moll, B.J. McTiernan, PM TiAl alloys: the sky's the limit, *Met. Powder Rep.* 55 (2000) 18-22.
- [26] J. Guyon. Evolution de la microstructure et compréhension des mécanismes de densification durant le frittage d'alliages TiAl obtenus par frittage flash. Université de Lorraine, 2015 To be defended.
- [27] J.J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy, J.S. Lecomte, Polycrystal orientation maps from TEM, *Ultramicroscopy* 96 (2003) 127-137.
- [28] M. Blackburn, M. Smith. Titanium Alloys of the Ti<sub>3</sub>Al Type. UK Patent GB 20606938, 1984.
- [29] S. Kerry, M.R. Winstone, Creep behaviour of Ti<sub>3</sub>Al-based titanium aluminide alloys containing molybdenum, *Mat. Sci. Eng. A* 192-193, Part 2 (1995) 856-861.
- [30] M. Charpentier, D. Daloz, E. Gautier, G. Lesoult, A. Hazotte, 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. A* 34 (2003) 2139-2148.
- [31] M.J. Blackburn. Some aspects of phase transformations in titanium alloys. In: Jaffee RI, Promisel NE, editors. *The Science, Technology and Application of Titanium*. Pergamon, 1970. p.633-643.
- [32] A. Denquin, S. Naka, Phase transformation mechanisms involved in two-phase TiAl-based alloys—II. Discontinuous coarsening and massive-type transformation, *Acta Mater.* 44 (1996) 353-365.

- [33] X.D. Zhang, S. Godfrey, M. Weaver, M. Strangwood, P. Threadgill, M.J. Kaufman, M.H. Loretto, The massive transformation in TiAl alloys: Mechanistic observations, *Acta Mater.* 44 (1996) 3723-3734.
- [34] W.J. Zhang, G.L. Chen, E. Evangelista, Formation of  $\alpha$  phase in the massive and feathery  $\gamma$ -TiAl alloys during aging in the single  $\alpha$  field, *Metall. Mater. Trans. A* 30 (1999) 2591-2598.
- [35] S.R. Dey, E. Bouzy, A. Hazotte, EBSD characterisation of massive  $\gamma$  nucleation and growth in a TiAl-based alloy, *Intermetallics* 14 (2005) 444-449.
- [36] R.J. Schaeffer, G.M. Janowski, Phase transformation effects during hip of TiAl, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1645-1651.
- [37] L. Zhao, J. Beddoes, W. Wallace. The Deformation and Dynamic Recrystallization in a Hot Isostatically Pressed Ti-48Al-2W Powder Alloy. In: Baker I, Darolia R, Whittenberger JD, Yoo MH, editors. High-temperature ordered intermetallic alloys V. Boston, 1992.
- [38] U. Habel, C.F. Yolton, J.H. Moll. Gas Atomized Gamma-Titanium Aluminide Based Alloys - Processing, Microstructure and Mechanical Properties. In: Kim Y-W, Dimiduk DM, Loretto MH, editors. Gamma Titanium Aluminides, 1999.
- [39] P.I. Gouma, N. Saunders, M.H. Loretto, Microstructural evolution and microsegregation of gas atomised powders of a TiAl based alloy, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 823-830.
- [40] G.E. Fuchs, S.Z. Hayden, Microstructural evaluation of as-solidified and heat-treated  $\gamma$ -TiAl based powders, *Mat. Sci. Eng. A* 152 (1992) 277-282.
- [41] D.S. Shih, G.K. Scarr, J.C. Chesnutt. On Microstructural Evolution in Gas Atomized Ti-50 at.% Al-2 at.% Nb Powder. In: Koch CC, Liu CT, Stoloff NS, Taub Al, editors. MRS Symposium, vol. 133, 1988. p.167-174.
- [42] C. McCullough, J.J. Valencia, C.G. Levi, R. Mehrabian, Microstructural analysis of rapidly solidified Ti-Al-X powders, *Mat. Sci. Eng. A* 124 (1990) 83-101.
- [43] M. Charpentier, D. Daloz, A. Hazotte, Interaction between phase transformation and compression sintering in a TiAl-based intermetallic alloy, *Kovove Mater.* 50 (2012) 301-307.
- [44] S. Zghal, S. Naka, A. Couret, A quantitative TEM analysis of the lamellar microstructure in TiAl based alloys, *Acta Mater.* 45 (1997) 3005-3015.
- [45] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, Multiscale  $\gamma$  variant selection in a quaternary near- $\gamma$  Ti-Al alloy, *Philos. Mag. A* 86 (2006) 3089-3112.
- [46] J. Guyon, A. Hazotte, F. Wagner, E. Bouzy, Recrystallization of coherent nanolamellar structures in Ti48Al2Cr2Nb, Accepted in *Acta Materialia* (2015).
- [47] J. Cazaux, On some contrast reversals in SEM: Application to metal/insulator systems, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 1645-1652.
- [48] M.D. Frey. Low kV Scanning Electron Microscopy. In: Zhou W, Wang Z, editors. Scanning Microscopy for Nanotechnology. Springer New York, 2007. p.101-119.
- [49] F.D. Fischer, T. Waitz, C. Scheu, L. Cha, G. Dehm, T. Antretter, H. Clemens, Study of nanometer-scaled lamellar microstructure in a Ti-45Al-7.5Nb alloy – Experiments and modeling, *Intermetallics* 18 (2010) 509-517.



---

# Annexe IV : Recrystallization of coherent nanolamellar structures in Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy

---

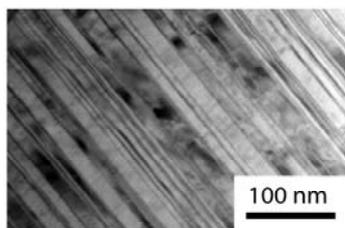
Acta Materialia 103 (2016) 672-680

J. Guyon<sup>a,b</sup>, A. Hazotte<sup>a,b</sup>, F. Wagner<sup>a,b</sup>, E. Bouzy<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR CNRS 7239, Université de Lorraine, 57045 Metz, France

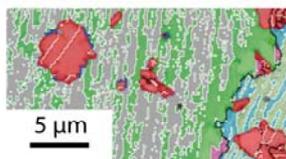
<sup>b</sup> Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France

Recrystallization of coherent TiAl nanolamellar structures



2 nucleation sites :

- Between two nanolamellar colonies
- At a  $\gamma/\gamma$  interface within a nanolamellar colony



- Driving force : interface energy + elastic strain energy
- Growth by (111) twinning

**Abstract:** This study is about the recrystallization of a nanolamellar structure in Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy. This is a specific case of recrystallization, the driving force comes only from the elastic coherency strain and the interfacial energy. Using an estimation of the stored energy, it is shown that the driving force is sufficient for recrystallization to occur without any prior plastic deformation. Two kinds of nucleation sites are identified: at the border between nanolamellar colonies and inside the nanolamellar colonies. For the former, it is proposed that a nucleus preexists. It is formed by local plastic relaxation of strong internal stresses at the tip of the lamellae and by subsequent recovery. For the latter, it is asserted that a nucleus is generated with a new orientation, by formation of a new interface and its migration. These two different mechanisms of nucleation are discussed based on microscopy observations and driving force estimation. In both cases growth proceeds by strain induced grain boundary migration (SIGBM) assisted by successive (111) twinning.

**Keywords:** titanium aluminides; recrystallization; nanolamellar microstructure; heat treatment

## I. Introduction

Gamma titanium aluminides are light-weight alloys which have an attractive combination of properties such as high corrosion and oxidation resistance, and good creep resistance. Thus, they are candidates for high temperature structural applications. The Ti48Al2Cr2Nb alloy (at.%) has been recently used for manufacturing some turbine blades of aircraft engines in substitution to Ni based superalloys; this allows for saving a significant mass. Now, the challenge is to extend the field of application of these alloys. One needs to improve their creep resistance at higher temperatures without deteriorating their tensile ductility at room temperature.

A common trend to reach a good balance between those properties is to refine their microstructure [1]. This can be achieved by two types of transformations: phase transformations and recrystallization. The former includes on the one hand, the strategies based on changes of the conditions and/or the path of solidification (improvement of the nucleation of the solid phase by adding boron [2-4] - solidification through the  $\beta$  phase field [5, 6]) and on the other hand, the strategies based on solid phase transformations (heat treatments via the massive structure [7-10]). The latter -the recrystallization- generally first requires plastic deformation. This can be done by applying suitable thermo-mechanical treatments. Starting from as-cast and hot-isostatically pressed (cast/HIP) material, the thermomechanical processes consist of forging under controlled conditions of temperature and strain rate, and of subsequent multi-step heat treatment [6]. The common feature of these thermomechanical treatments is to generate a high density of dislocations by hot working with the aim of inducing a recrystallization which finally leads to a refinement of the microstructure.

In the present work, we are going to study a very specific case of recrystallization. Indeed, contrary to the recrystallization process mentioned previously, in which the driving force comes from the stored energy created by plastic deformation, this kind of recrystallization occurs without any prior plastic deformation. Starting from the metastable retained  $\alpha$  phase, a nanolamellar structure is obtained by heat treatment. Then, a recrystallization occurs which, as we will show, is only driven by the elastic coherency strain and the interfacial energy stored in the nanolamellar structure. This simple heat treatment

could be an alternative to the thermomechanical treatments mentioned before. Beyond the technological challenge concerning the  $\gamma$ -TiAl alloys, the mechanisms identified for the recrystallization of the TiAl nanolamellar structure could be also valuable for any coherent nanolamellar structure.

Not many publications mentioned recrystallization occurring in coherent nanolamellar structures. There are some examples, as the giant magneto-resistance multilayer systems, where it is clearly proved that the observed recrystallization is driven by the elastic energy induced by the lattice mismatch between the coherent layers [11], but the mechanisms of nucleation and growth during the recrystallization are not detailed and explained.

The goal of the publication is firstly to estimate the driving force for recrystallization of the coherent nanolamellar structure and secondly to explain the mechanisms of recrystallization in terms of nucleation and growth. For that purpose, the coherent nanolamellar ( $\gamma + \alpha_2$ ) structure is analyzed using SEM and TEM, and the characteristics of the recrystallization nucleation are described for each type of nucleation sites which have been first identified.

## II. Material and Methods

The TiAl-based alloy investigated in the present work was the so-called "General Electric" (GE) alloy. Its chemical composition is Ti-47.3Al-1.9Cr-2Nb (at.%). This alloy was supplied in the form of atomized powder, with a granulometry ranging between 40 $\mu$ m and 150 $\mu$ m. Atomization was performed by Crucible Industries, using the Induction Skull Melting technique [12]. As shown in **Fig. 1**, the powder particles exhibit a dendritic microstructure, consisting mainly of out-of-equilibrium retained  $\alpha$  phase (96 vol.%) and a little amount of  $\gamma$  phase (4 vol.%) in the interdendritic area. It can also be noted that only a few coarse  $\alpha$  grains are found in a section of a particle.

Heat treatments were performed in a DTA (Differential Thermal Analysis) equipment, DSC 404C Pegasus from Netzsch. All of them consisted of a continuous heating under argon flux (90ml/hour), at different temperatures up to 950°C -i.e. below the eutectoid temperature- and with a rate of 50°C/min. As soon as the target temperature was reached, heating was stopped and subsequent cooling was performed as rapidly as possible (50°C/min above 500°C) in order to preserve the high temperature microstructure.

For SEM observations, powder particles were embedded in a conducting resin (Polyfast from Struers), mechanically polished with grinding paper, then finished under OPS (Oxide Polishing Suspension). SEM Zeiss Supra 40 FEG was used for imaging and for orientation analysis. Crystal orientation maps were obtained using EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) with an Oxford camera. Channel 5 software from Oxford was used to plot and analyze EBSD maps. TEM was used for both imaging and orientation determination. Thin foils were extracted from powder particles by ionic micromachining from selected areas previously localized and oriented by SEM and EBSD. Extraction was performed with a FIB Zeiss Auriga 40 equipped with both electronic and ionic columns (Gemini and Orsay Physics Cobra, respectively). For most part of the machining process, an ionic Ga beam of 30kV was used. Before extraction, thin foils were finished under a beam of 2kV to eliminate amorphous layers due to the high energy abrasion. Then, microstructures were observed in a Philips TEM 200 CX. Crystal orientation was determined from indexation of Kikuchi diffraction patterns obtained in convergent beam configuration with the help of an in-house dedicated software, Euclid's Fantasy [13], which allows for automatic crystal orientation determination with much better spatial resolution than the classical SEM/EBSD technique.

### III. Results

The initial atomized powder particles are mainly composed of the metastable retained  $\alpha$  phase with a little of  $\gamma$  phase in the interdendritic area (see **Fig. 1**). In a previous publication [14], it was revealed that the return to equilibrium of the retained  $\alpha$  during heating takes place in three steps: firstly, the retained  $\alpha$  transforms into a nanolamellar structure, secondly, recrystallization of the nanolamellar structure results in an equiaxed  $\gamma$  microstructure, thirdly, precipitation of  $\alpha_2$  occurs inside  $\gamma$  grains and along  $\gamma$  grain boundaries. In the present work we will focus on the stages of nanolamellar transformation and subsequent recrystallization.

#### III.1 Nanolamellar transformation :

The nanolamellar transformation starts in the Al-rich interdendritic regions at 675°C then continues in the dendrite cores. At 875°C, the former  $\alpha$  grains are

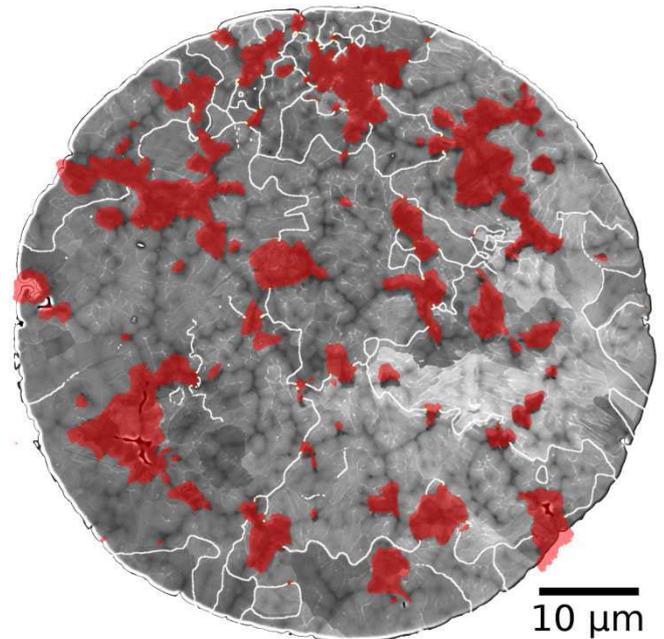


Figure 1 : BSE image of atomized powder superimposed with EBSD data.  $\gamma$  phase is represented in red, white lines are  $\alpha$  grain boundaries (misorientation greater than 5°).

completely transformed into a nanolamellar structure and recrystallization has begun as evidenced by few  $\gamma$  recrystallized seeds. The TEM micrographs of the nanolamellar structure are taken from a thin foil of a GE powder heated up to 875°C which was extracted by FIB so that the (111) lamella interfaces of one lamellar colony (LC) are perpendicular to the foil surface. Thus, it is possible to measure directly the actual width of the lamellae. The mean width of lamellae was estimated to be 5nm with a standard deviation of 3.2nm while the maximum width was about 20nm (**Fig. 2a**). **Fig. 3** displays a selected area electron diffraction pattern (SAD) obtained on the same colony. This SAD pattern is a superposition of one pattern corresponding to the  $\alpha_2$  phase and patterns corresponding to different  $\gamma$  phase variants, as shown in the simulated pattern (**Fig. 3b**) where  $\alpha_2$  and  $\gamma$  are in Blackburn's orientation relationship i.e.  $\{00.2\}\alpha_2 // \{111\}\gamma$  and  $\langle 11.0 \rangle \alpha_2 // \langle 110 \rangle \gamma$ . Indeed, it is well known that six variants of ordered tetragonal  $\gamma$  phase form in epitaxy with a parent  $\alpha/\alpha_2$  grain according to this orientation relationship [15, 16]. These variants are classified in two groups of three variants. Each group corresponds to one of the two disordered cubic variants in (111) twin relationship (the reciprocal lattice cells of these two disordered cubic variants are drawn as dotted lines on the simulated pattern (**Fig. 3b**)). Each variant in a group

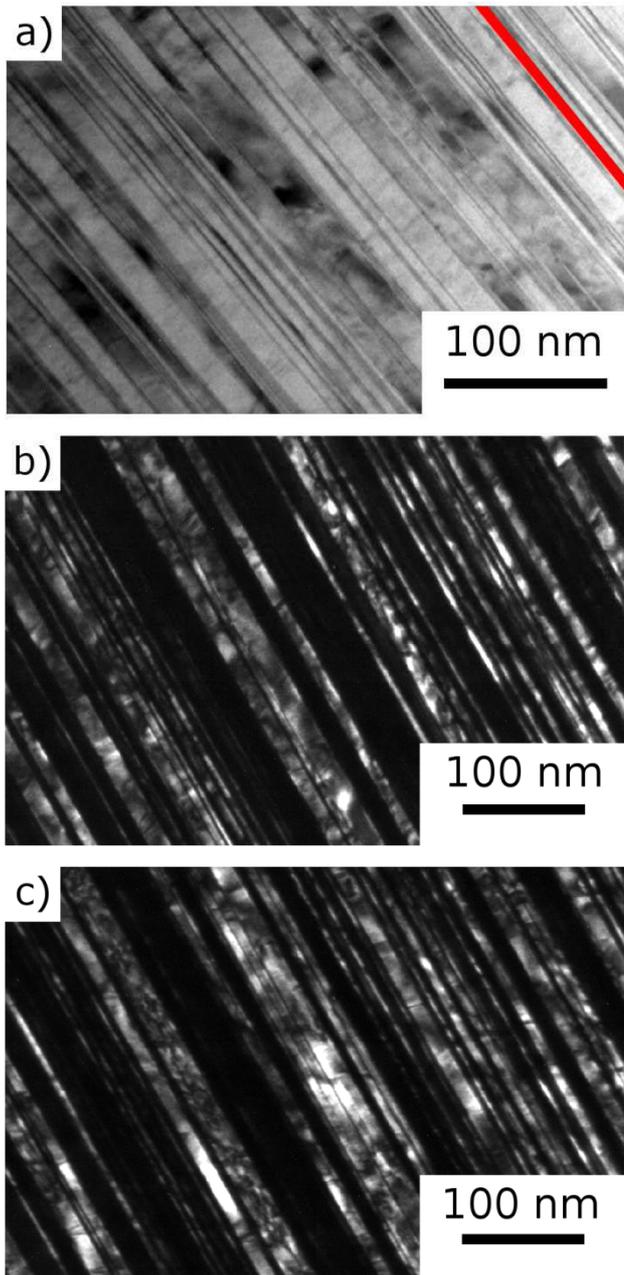


Figure 2 : TEM micrographs of a nanolamellar structure present in a powder particle heated up to 875°C; a) bright field micrograph (the red lamella has the mean thickness of the lamellae); b and c) dark field micrographs of both  $\gamma$  twin variants taken by selecting a fundamental reflection (they are circled on the SAD pattern on Fig. 3).

corresponds to one of the three ordered tetragonal variants<sup>1</sup>. It should be noticed that the only differences on the electron diffraction patterns between the three ordered tetragonal variants belonging to the same twin variant are the superlattice reflections (they are drawn as crosses on the simulated pattern (Fig. 3b)). As a consequence, it is possible to differentiate them by TEM but not by SEM/EBSD [16]. For  $\langle 110 \rangle_{\gamma}$  zone axes, only four tetragonal variants can be distinguished but we verified using other zone axes that the six ordered tetragonal variants are present in the nanolamellar structure. This confirms that the nanolamellar structure is constituted -as the usual lamellar structure obtained by slow cooling- of  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases in Blackburn's orientation relationship, sharing the interfaces  $(00.2)_{\alpha_2} // (111)_{\gamma}$ . However, there is a significant difference between this SAD pattern and the one of an usual lamellar structure. It is the presence of streaks between the spots in the direction of the reciprocal vector  $[111]^*_{\gamma}$  (respectively  $[00.2]^*_{\alpha_2}$ ). They arise because of the thinness of the microstructure in the direction perpendicular to the interfaces  $(111)_{\gamma}$  (respectively  $(00.2)_{\alpha_2}$ ). They can also be caused by the elastic distortions generated by the misfit between the different types of coherent lamellae.

Fig. 2b and c display dark field TEM micrographs made by selecting a fundamental reflection corresponding to one of the two twin variants (they are circled on the SAD pattern (Fig. 3a)). It shows that the lamellae corresponding to different tetragonal variants of the same twin variant tend to group together to form packets, named OTDZ (One Twin Dominant Zone) by Dey et al. [16, 17]. In this respect, what is imaged by SEM/EBSD are not the individual lamellae (because they are too thin to be resolved by the technique) but the OTDZ.

It is important to mention that no interface dislocations were detected in the nanolamellar structure. Indeed, large elastic strains are expected, due to the misfit between lattice parameters of  $\alpha_2$  and  $\gamma$  phase and because of the tetragonal distortion resulting from the order in different  $\gamma$  tetragonal variants. Usually in classical lamellar structures, these strong elastic stresses are partially relaxed by generation of misfit dislocations at the interfaces. It is

<sup>1</sup> In the following, we will use the term “twin variant” for the two disordered cubic variants which are in (111) twin relationship and the term “tetragonal variant” for the six ordered tetragonal variants.

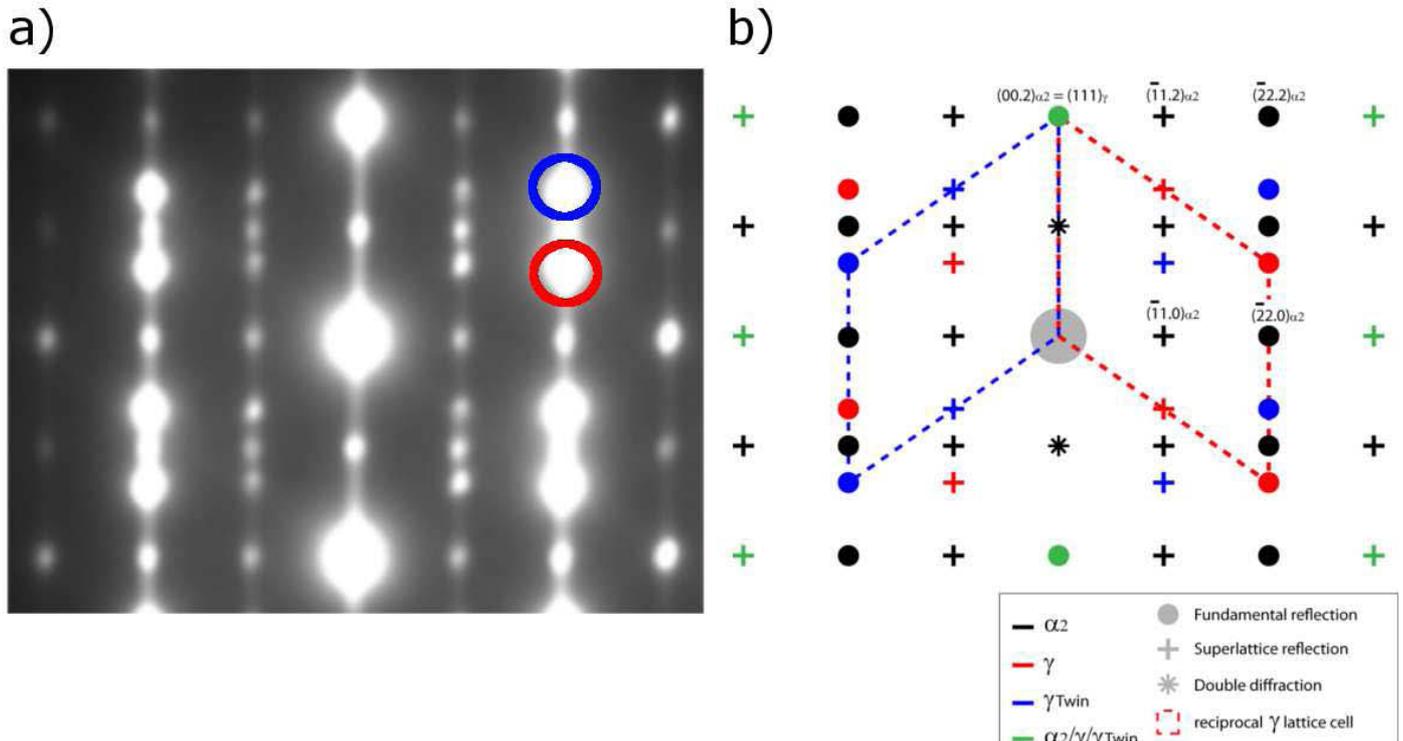


Figure 3 : a) Selected area diffraction (SAD) pattern obtained on a nanolamellar structure with  $\langle -110 \rangle \gamma$  zone axes; b) simulated SAD pattern with superposition of those corresponding to the  $\gamma$  tetragonal variants of each group of twin variants in red and blue respectively ( $\langle -110 \rangle \gamma$  zone axes) and the one of  $\alpha_2$  in black ( $[11.0]$  zone axis). The  $\alpha_2$  and  $\gamma$  lamellae are in Blackburn's orientation relationship.

not the case for the nanolamellar structure, which means that no plastic relaxation took place in it. This point will be recalled in the discussion about the driving force for recrystallization.

### III.3.2 Recrystallization:

The nanolamellar structure quickly disappears during subsequent heating. The microstructure observed after heating up to 950°C is composed of equiaxed  $\gamma$  grains with  $\alpha_2$  precipitates inside (Fig. 4). The elucidation of the mechanisms driving the evolution from nanolamellar to equiaxed  $\gamma$  microstructures required TEM observation coupled with high resolution orientation determination. In the next sections, the characteristics of this transformation from nanolamellar to equiaxed  $\gamma$  microstructures will be explained and it will be shown that this transformation is similar to recrystallization. It involves the development of equiaxed  $\gamma$  "seeds"- i.e. small new grains- nucleated either between two LCs or on a  $\gamma/\gamma$  interface within an LC.

#### III.3.2.1 Recrystallization at boundaries between LCs.

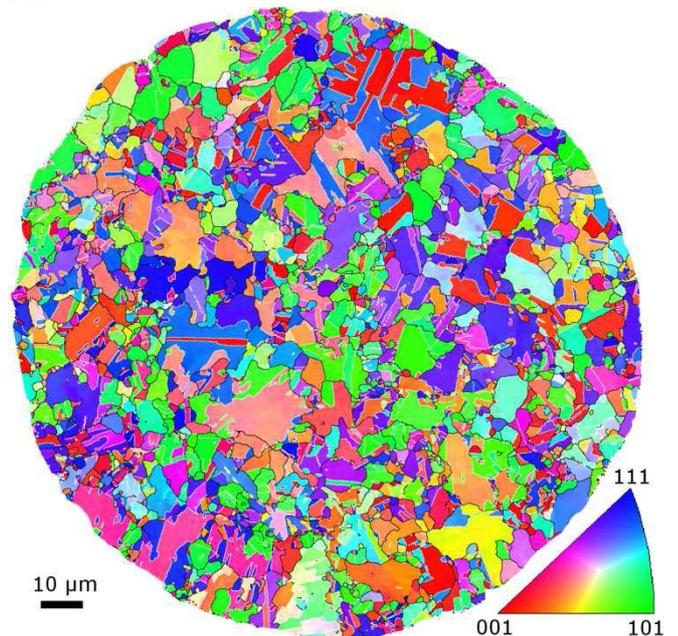


Figure 4 : EBSD map of powders heated up to 950°C with  $\gamma$  represented with inverse pole figure Z color code; twin boundaries are represented with white lines.

On the high resolution SEM micrograph of a powder particle heated up to 875°C (**Fig. 5a**), small grains form a necklace around the LC. Such grains were not detected on the powder heated up to 675°C. A region between two LCs is displayed on a TEM bright field image in **Fig. 5b**. Various equiaxed  $\gamma$  grains are present along the boundary between these two LCs. Their morphology is characterized by a straight interface with one of the LC, whereas the interface with the other LC is curved. It should be noticed that some of these grains have their straight interface with one LC while some others have their straight interface with the other LC. The orientations of the LC and the ones of the grains were accurately determined from TEM Kikuchi diffraction patterns, using Euclid Phantasy program [13]. It was shown that straight interfaces were always characterized by a low misorientation between the equiaxed grain and one of the two possible twin cubic variants of the LC. For all the studied grains, the misorientation angle was found

to be between 1 and 3°. On the contrary, all curved interfaces show high misorientation angles with their neighboring LC. Moreover, TEM Kikuchi diffraction patterns within the LC are poorly defined and diffuse (see Kikuchi electron diffraction pattern of LC on the **Fig. 5c**). This is due to the presence of elastic strain gradient inside the lamellae. On the other hand, TEM Kikuchi diffraction patterns of all equiaxed grains show well defined lines on the sides of the bands (see the Kikuchi electron diffraction pattern of G on the **Fig. 5d**), which is the mark of crystals with low amount of elastic distortion. Hence, all these observations show that the equiaxed grains are seeds of non-distorted crystals growing to the detriment of LC by migration of the highly-misoriented curved interface. Concerning dislocations, we mentioned previously that no dislocations relaxing the elastic stresses are present in the nanolamellae inside the LC. However, at the boundary between two LCs, there are some signs of relaxation of the internal stresses by generation of

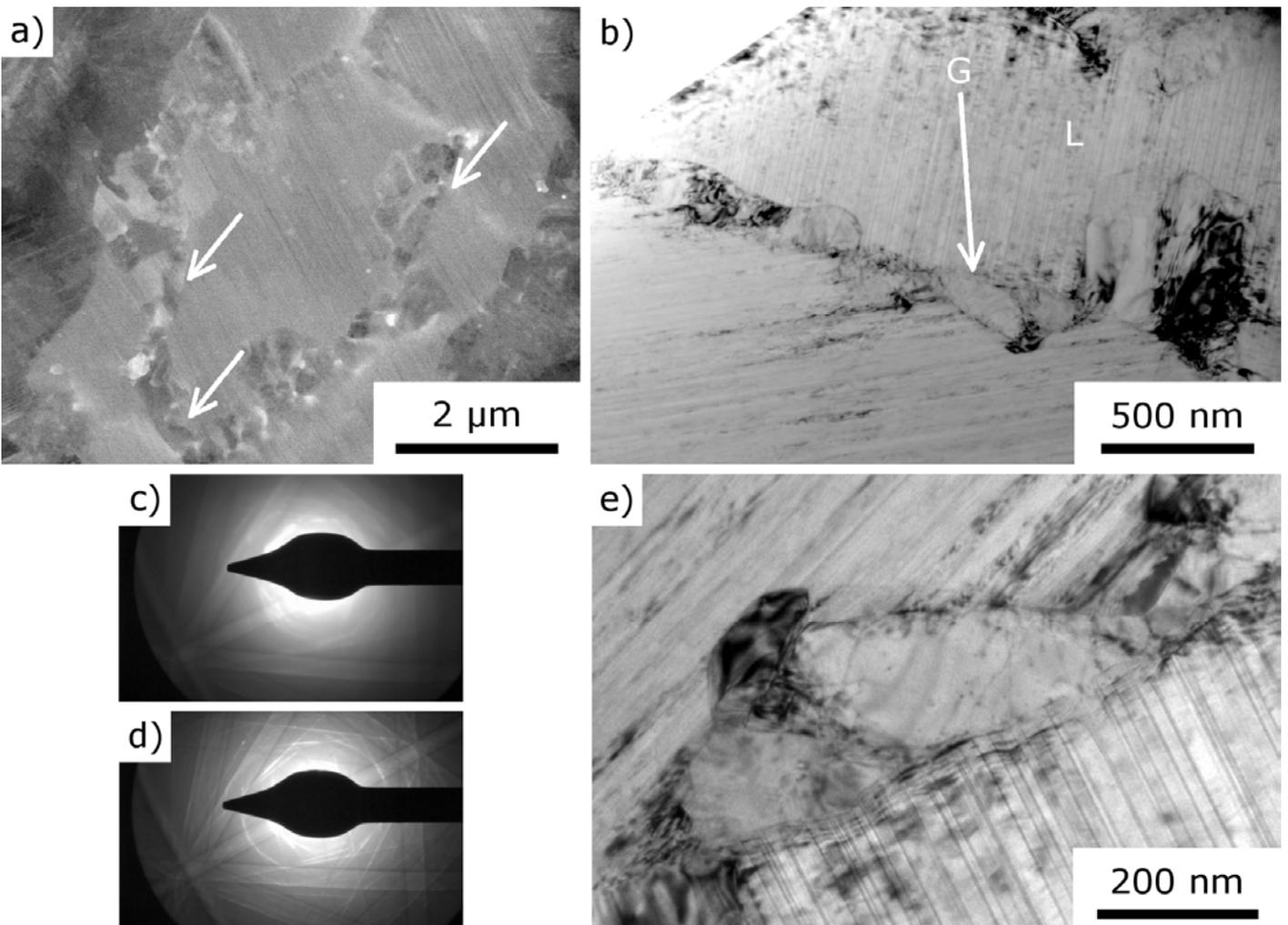
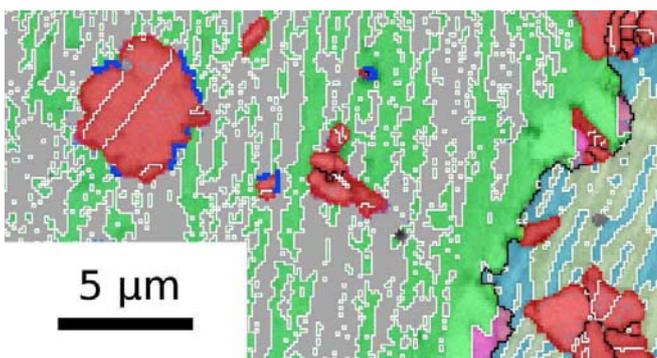


Figure 5 : SEM and TEM micrographs of LC boundaries; a) SEM BSE image. Small grains forming a necklace around the LC are pointed by white arrows; b) TEM bright field image of the same region; c and d) TEM Kikuchi diffraction patterns of the LC labeled L and the grain labeled G respectively; e) TEM bright field image of grain G.

dislocations. Indeed, a few isolated dislocations can be seen as in the crystal G (**Fig. 5e**), but most often dislocations are organized in networks forming subgrain boundaries, as can be seen in the same crystal, indicating that the recovery-recrystallization process is under way.

### III.3.2.2 Recrystallization inside LC

Some  $\gamma$  equiaxed seeds were also observed inside the LC. This is illustrated by the SEM/EBSD map of **Fig. 6**, in which green and grey colors correspond to two twin variants of an LC. It should be reminded that what is imaged by this color code doesn't correspond to individual lamellae but to OTDZs i.e. to a packet of lamellae belonging mainly to one of the two possible twin variants. Inside this LC, one can distinguish small equiaxed grains (red color) which often contain twins. None of the orientations of these grains corresponds to the orientations of the lamellae. Among these grains, some show a specific orientation relationship with one of the twin variants of the LC:  $(001)_{\gamma_R} // (111)_{\gamma}$ . This specific OR is identified by blue lines in **Fig. 6**. However, it should be mentioned that this particular OR was not detected for all grains. This is likely because the observation is made in two dimensions and the original nucleus could be below or above the observation plane. This possibility is quite probable since the nuclei are very small due to a strong tendency to twin very quickly, as we can see on **Fig. 6** where (111) twins are represented in white color.



*Figure 6 : EBSD map of powders heated up to 875°C. The  $\gamma$  recrystallized grains inside the LC are represented in red and the nanolamellar  $\gamma$  OTDZ are represented with other colors; twin boundaries are represented with white lines. The  $(001)_{\gamma_R} // (111)_{\gamma}$  orientation relationships between the  $\gamma$  recrystallized grains and the  $\gamma$  lamellae are represented by blue lines.*

Equiaxed seeds inside an LC have also been studied by TEM. The bright field TEM micrograph (**Fig. 7a**) exhibits joined  $\gamma$  grains forming a set elongated in a direction roughly perpendicular to the lamella direction. In this set, as one can see on the Kikuchi diffraction patterns taken from the different  $\gamma$  grains, the  $\gamma$  grains appearing in black color have the same orientation and the same is true for the  $\gamma$  grains appearing in white color. Both black and white  $\gamma$  grains are twin related according to a  $\{111\}_{\gamma}$  plane. The Kikuchi diffraction patterns of the  $\gamma$  seed labeled 1 (noticed  $\gamma_R$  for  $\gamma_{\text{Recrystallized}}$  in the following) and one of the two twin variants of the LC were indexed and the corresponding orientations determined using the EP software (see **Fig. 7b** and c). It corresponds to a misorientation of about  $55^\circ$  around  $\langle 110 \rangle$ . Regarding the orientation relationship (OR) between  $\gamma_R$  and one of the two twin variants of the LC, it is found that the  $\{002\}$  plane of  $\gamma_R$  is parallel to a  $\{111\}$  plane of the lamellae. This  $\{111\}$  plane is not the  $\{111\}$  plane of the  $\gamma$  lamella interfaces but one of the three other equivalent  $\{111\}$  planes (see the Kikuchi patterns of the **Fig. 7b** and c where both  $\gamma$  and  $\gamma_R$  parallel planes are marked in red). Moreover, as shown by the stereographic projection in **Fig. 7d**, the  $\langle 022 \rangle$  directions are parallel for both  $\gamma$  and  $\gamma_R$ . Summarizing, the OR is  $\{002\}_{\gamma_R} // \{111\}_{\gamma}$  and  $\langle 110 \rangle_{\gamma_R} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ . In terms of misorientation and taking into account the symmetry elements of the cubic system, it corresponds to  $\langle 110 \rangle 54.7^\circ$ . As there are four equivalent  $\{111\}$  planes and three equivalent  $\langle 110 \rangle$  directions in each  $\{111\}$  plane, it follows that the total number of  $\gamma_R$  cubic crystallographic variants is twelve. Concerning the propagation of the recrystallization front, the process is the same, whatever the type of the nucleus: either inside the LC or at the borders of the LC. It consists in a migration of a highly-misoriented interface alternating with successive (111) twinning. We have seen previously in the example of a set of crystals studied by TEM (**Fig. 7a**) and in the example of sets of crystals studied by EBSD (**Fig. 6**) that, inside the LC, a nucleus with a new orientation grow and gives rise to a set of successive  $\{111\}$  twins. At the borders of the LC, as, e.g., in **Fig. 8**, a crystal nucleated at the boundary between two LCs, it is misoriented by  $5^\circ$  from one of the LCs and grown into the other and invaded it most often by successive (111) twinning.

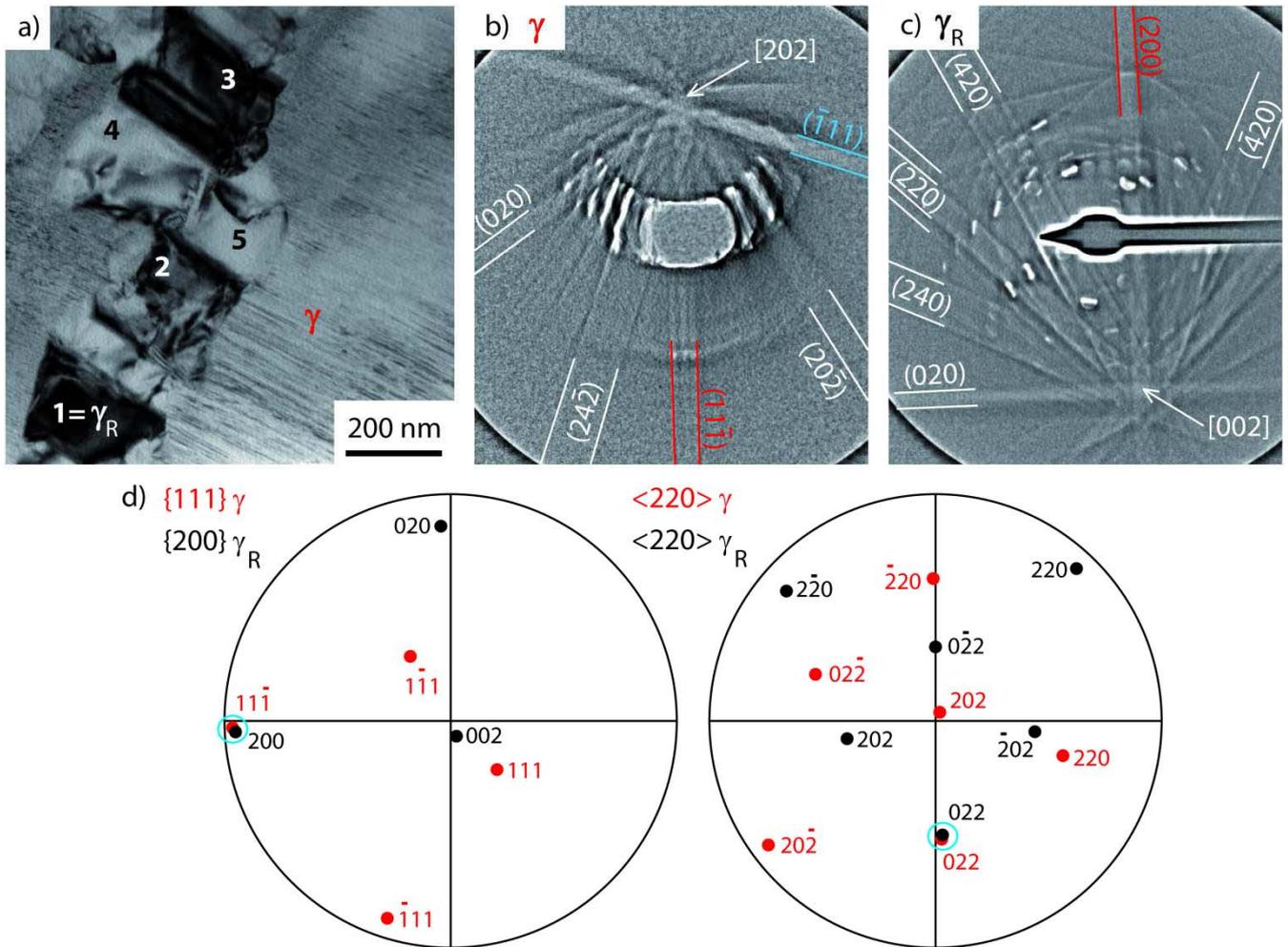


Figure 7 : a) TEM bright field micrograph of a set of recrystallized  $\gamma$  grains inside a LC; b) Kikuchi pattern and superimposed simulated pattern of one of the  $\gamma$  twin variants of 14 the LC; c) Kikuchi pattern and superimposed simulated pattern of the recrystallized  $\gamma_R$  grain labeled 1. The planes which are parallel ( $\{11-1\}$  for  $\gamma$  and  $\{200\}$  for  $\gamma_R$ ) are in red, the  $\{-111\}$  lamellar interface plane is represented in blue, the zone axes are pointed by arrows. d) Stereographic projections for both  $\gamma$  and  $\gamma_R$  orientations showing in circles planes ( $\{11-1\}\gamma$  and  $\{200\}\gamma_R$ ) and directions ( $\gamma$  and  $\gamma_R$ ) in coincidence.

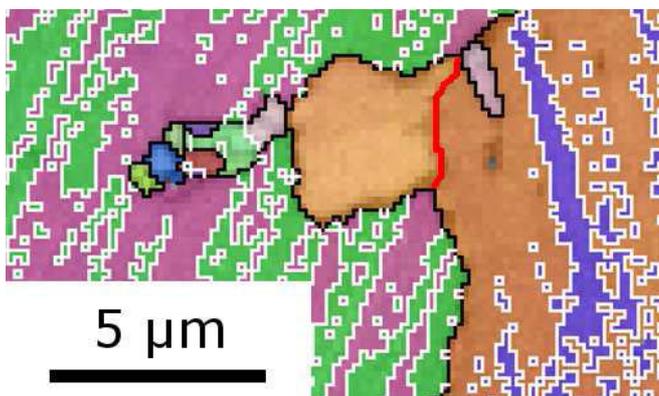


Figure 8 : EBSD map of powders heated up to 875°C with  $\gamma$  represented with inverse pole figure Z color code; twin boundaries are represented with white lines. The subgrain growing in the other LC is misoriented by 5° from its nanolamellar parent (bold red boundary).

#### IV. Discussion

In the following, we will estimate the driving force for the recrystallization of the nanolamellar structure and we will explain the mechanisms of nucleation of the recrystallized grain for each type of nucleation site. It should be noted that the recrystallization mechanisms identified in the special case of TiAl alloys could be valid for other coherent nanolamellar structures.

##### IV.1. Energy stored in nanolamellar structure

The driving force for recrystallization is expected to be the reduction of the energy stored within the nanolamellar structure. This internal energy has two main contributions : the first one is associated with

the high amount of interfaces between lamellae, and the second one with the presence of internal elastic constrains. The latter one can probably be divided in two parts : a) elastic strains required to ensure the coherency between adjacent lamellae with different crystallographic variants and b) elastic strains associated with the lamella curvature at the grain scale. Indeed, EBSD analyses (not presented here) also showed that this curvature can exceed 5° in some LCs. This crystal distortion is likely to be due to the very high cooling rates during the formation of  $\alpha$  grains. In the following, we will consider that this second contribution to the elastic energy can be neglected as small compared to the first one. Using the simple but realistic model of multiple planar lamellae of mean width  $\bar{\lambda}$ , the interface energy per unit volume can be written as :

$$\omega_{\text{int}} = \frac{\Gamma_{L/L}}{\bar{\lambda}}$$

where  $\Gamma_{L/L}$  is the interface energy per unit area between two  $\gamma$  lamellae. The values of interfacial energies were calculated by Fu and Yoo [18] based on first principles. According to the three types of  $\gamma/\gamma$  interfaces, the interfacial energies were found equal to 60mJ/m<sup>2</sup> for the true-twin interface, 270mJ/m<sup>2</sup> for the pseudo-twin interface and 250mJ/m<sup>2</sup> for the 120° rotation interface. Assuming that the fraction of  $\alpha_2$  phase is negligible and the fractions of the six possible  $\gamma$  orientation variants are equal, the probabilities to have true-twin interface, pseudo-twin interface and 120°-rotation interface are respectively 1/5, 2/5, 2/5. Therefore the mean interfacial energy  $\Gamma_{L/L}$  can be estimated to be 220mJ/m<sup>2</sup>. With the mean lamella width estimated to be about 5 nm, this leads to  $\omega_{\text{int}} \approx 4.4 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$ .

Also assuming a multilayer model for  $\gamma/\gamma/\alpha_2$  colonies, as well as isotropic elastic properties, Hazzledine calculated the strain and stress tensors in each phase and variant, for different amounts of  $\alpha_2$  phase and  $\gamma$  variants [19]. It is worthwhile to note that this author used this calculation to infer that relaxation of coherency stresses by interface arrays of dislocations can only occur above a critical lamella width equal to about 8 nm. Moreover, using TEM, Maruyama and al. examined lamellar TiAl structures over a wide range of average lamellar thicknesses from 850 to 20nm [20]. They concluded that the critical thickness for the introduction of misfit dislocations is about 50nm. The absence of dislocations observed in the present work is in agreement with these predictions and observations. In

the simplest case of multilayers of  $\gamma$  lamellae with equal proportions for each variant (no  $\alpha_2$  lamellae), Hazzledine predicts that each  $\gamma$  lamella is in a state of plane stress with a stress tensor given by :

$$\sigma = \frac{2\mu\varepsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

where  $\mu$  is the shear modulus of the  $\gamma$  phase and  $\varepsilon=(c/a-1)$ ,  $c$  and  $a$  being the parameters of the tetragonal  $\gamma$  lattice. The stress tensors of all variants are of the same form, except that they refer to axes rotated by 60° and 120°. Therefore, elastic energy density can be easily calculated using the formula :

$$\omega_{el} = \frac{I_1}{2E} - \frac{2 \cdot I_2}{\mu}$$

where  $E$  is the Young modulus of  $\gamma$  phase and  $I_1$  and  $I_2$  are the first and second invariants of the stress tensor, which are equal to  $(\sigma_{11}+\sigma_{22})$  and  $\sigma_{11} \cdot \sigma_{22}$ , respectively. Using  $\varepsilon=0.018$ ,  $\mu=70.4\text{GPa}$  and  $E=174\text{GPa}$  [19], one obtains that  $\omega_{el} \approx 2 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$ . The values used for this calculation have been proposed by Hazzledine as "reasonably" representative of usual TiAl alloys at room temperature. There is clearly a lack of information concerning values at higher temperatures. However, we do not expect that the thermal evolutions of Poisson ratio and Young modulus would be so strong that  $\omega_{el}$  could change of one order of magnitude. As an example, engineering stress-strain curves reported by Knippscheer and Frommeyer [21] for a similar TiAl alloy did not show drastic change of the elastic behavior of the alloy up to 700°C.

According to the present rough estimation, both contributions of the elastic and interface energies appear significant. The sum of these contributions ( $\approx 6.4 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$ ) is only three times smaller than the latent heat for ( $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$ ) transformation, which was measured close to  $20 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$  [22, 23]. Moreover, it is worthwhile to note that the energy stored in the nanolamellar structure is of the same order of magnitude than the deformation energy which is usually recognized as critical to induce classical recrystallization. Indeed, referring for instance to Gottstein [24], a typical value for dislocation density,  $\rho$ , required to trigger recrystallization, is  $10^{16} \text{m}^{-2}$ . The associated critical stored energy can be obtained as:

$$\omega_{def} = \frac{1}{2} \rho \cdot \mu \cdot b^2$$

where  $b$  is the mean modulus of the dislocation Burgers vectors, a typical value of which is  $2 \cdot 10^{-10} \text{m}$ .

This lead to  $\omega_{\text{def}}$  equal to  $1.4 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$ . In conclusion, the internal energy associated with the coherent nanolamellar microstructure of TiAl alloys is definitively comparable with the energy stored in a strongly deformed material. Therefore, it is logical to propose that the relaxation of this high "microstructural" energy density can also lead to recrystallization.

#### IV.2. Recrystallization mechanisms of nanolamellar structure

According to Doherty et al. [25], recrystallization is "the formation of a new grain structure in a deformed material by the formation and migration of high angle grain boundaries driven by the stored energy of deformation". Concerning the second part of this definition: "driven by the stored energy of deformation", it should be emphasized that, as mentioned above, in the present case the driving force for the transformation comes not only from the elastic energy but also from the interfacial energy, and both contributions are roughly similar. Moreover, differently from usual recrystallization, the elastic energy does not come from the dislocations generated by plastic deformation but from the coherency strains associated with lattice misfits between phases and variants. In spite of these differences, the mechanisms driving the transformation of the nanolamellar structure into an equiaxed microstructure seem related to those operating in "classical" recrystallization. Indeed, according to the first part of the definition of the recrystallization, new grains free of elastic strains appear by formation and migration of high angle grain boundaries. In the case of grains appearing between two LCs, the boundary is preexisting and this migrating grain boundary is generally a high angle boundary because it corresponds to the one between two LCs. In the case of grains appearing inside the LC, there is formation of a new grain boundary which is a high angle boundary because the interface plane of this one corresponds to  $\{001\}_{\gamma_R} // \{111\}_{\gamma}$  ( $\gamma_R$  means  $\gamma_{\text{Recrystallized}}$ ).

Whatever the type of grains, they are spatially dispersed in the nanolamellar structure. Recrystallization is discontinuous, i.e. it proceeds in two steps: nucleation and growth. There are two kinds of recrystallization nucleation sites: boundaries between LCs and nanolamellar interfaces inside the LC. In both cases, nucleation is heterogeneous, but the nucleus formation mechanisms appear different.

Nuclei have been previously observed at triple junctions and interfaces between LCs [26]. Schillinger et al. [27] speculated that at  $1000^\circ\text{C}$ , a recrystallization process starts at the borders of ultrafine LC. No detail was given on the process of nucleation and growth, but it was proposed to be triggered by the presence of residual quenching stresses and microstructural imperfections like Widmannstätten [28] or "feathery" structures [29]. In the present work, it was shown that the nuclei have nearly the same orientation as the lamellae of one of the LCs. This leads one to the assumption that there is already a pre-existing part of the parent lamella which can act as a nucleus. Now, the question is: how this pre-existing part could be formed? There are some plastic activity and subsequent recovery in the nuclei: they are slightly misoriented from the parent LC by a dislocation network and very few isolated dislocations are present inside the nuclei. This could be explained by a relaxation of strong internal stresses. Indeed, the lamellae grew very quickly in the length direction by a ledge mechanism. That led to high stresses at the edges of the lamellae which were concentrated at the borders of the LC. Consequently, the high stresses can be locally relaxed by the generation of dislocations at the borders of the LC (see the sketch on the **Fig. 9a**), and this is not possible inside the LC, as we explained previously. Next, some recovery occurs, the dislocations are reorganized in cells, leaving a nucleus nearly free of dislocations slightly misoriented with its parent lamella (**Fig. 9b**). Then, the question is: how this nucleus could grow? A prerequisite is that the migrating grain boundary is highly misoriented in order to be sufficiently mobile. It is the case because the corresponding misorientation is the misorientation between two LCs. The nucleus grows in the other LC via the migration of a bulged high angular grain boundary, leaving behind a region with a lower elastic energy and very few dislocations. That corresponds to the SIGBM mechanism (Strain Induced Grain Boundary Migration) initially proposed by Beck and Sperry [30]. In the present case, it could be renamed SIIGBM for "Strain and Interface Induced Grain Boundary Migration". It has to be noted that some nuclei grow in one LC while some nuclei grow in the other. This is consistent with the fact that, in principle, there is no difference in stored energy between the two LC.

In order to grow, the nucleus has to be free of interface and elastic energy, but it also has to rise a critical size. Indeed, the migrating boundary is under the opposite effects of both the curvature and stored

energy forces. According to the Gibbs-Thomson relationship, the balance between the two forces gives the critical radius as  $R_c = 2\Gamma/\Delta G$  where  $\Delta G$  is the difference of stored energy between the nucleus and the medium in which it grows and  $\Gamma$  is the energy density of their interface [31, 32]. Taking for  $\Delta G$  the estimation calculated previously,  $6.4 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$ , and for  $\Gamma$  a typical value of highly misoriented grain boundary,  $500 \text{mJ/m}^2$ , it is found  $R_c = 15 \text{nm}$ . Knowing that the mean lamella width is  $5 \text{nm}$  with a standard deviation of  $3 \text{nm}$  while the maximum width was about  $20 \text{nm}$ , it is expected that a not negligible fraction of available lamellae can form viable nuclei. The nucleus can grow in all the directions away from the center of curvature (Fig. 9c), i.e. it can expand laterally on several lamellae of the LC from which it comes and enters more deeply in the other LC (Fig. 9c). Afterwards, the recrystallization front can propagate into the LC by successive twinning (Fig. 9d). Concerning the recrystallization nucleus inside the LC, the formation mechanisms are not the same. The orientation of the nucleus is really a new orientation because it is different from the six possible orientations which may be present in a LC. The nucleus presence cannot be explained by the current mechanisms acting in the process of lamellae coarsening like intrapacked termination migration or spheroidization [33]. Nucleation of new grains inside the LC during aging at high temperature has been noticed by some authors but the orientations have not always been specified [34]. Wang et al. [35] found  $\gamma_R$  grains with the following crystallographic relationship:  $\{111\}_{\gamma_R}$  perpendicular to  $\{111\}_{\gamma} // (0001)_{\alpha_2}$ . A high resolution TEM image of a recrystallization nucleus has been displayed by Appel et al. [36]. The orientation relationship between the  $\gamma_R$  recrystallized nucleus and the  $\gamma$  lamella was  $(001)_{\gamma_R} // (111)_{\gamma}$  where the  $(111)_{\gamma}$  plane is not the interface plane between the lamellae but a plane inside the  $\gamma$  lamella. This orientation relationship is the one that we found most often for the small  $\gamma$  nuclei present inside the LC. For this

orientation, the densest planes of the f.c.c. lattice  $\{001\}$  and  $\{111\}$  are parallel and the densest rows  $\langle 110 \rangle$  are parallel. Consequently it is expected that the energy of this interface is relatively low. As shown by Appel et al. [36] on their atomic resolution TEM image, the recrystallized  $\gamma$  nucleus is formed at a large height ledge along the lamella interface, i.e. it is a high energy defect. Thus, this kind of site can be energetically favorable for the heterogeneous nucleation of a new grain. It should be noticed that these observations disagree with the usually accepted hypothesis according to which the recrystallization nuclei are not nuclei in the strict thermodynamic sense, but small volumes pre-existing in the deformed microstructure [37]. On the other hand, they rather agree with the assumptions of the classical heterogeneous nucleation theory for phase transformations. This theory assumes that a new nucleus is generated at a nonequilibrium defect and is viable if its size is larger than a critical size which mainly depends on the free energy difference between the phases, the interfacial energy of the nucleus with the surrounding matrix and the free energy of the defect destroyed by the nucleation. Firstly the free energy for recrystallization is rather high in the present case, ( $6.4 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$  to be compared with  $20 \cdot 10^7 \text{J/m}^3$  for the  $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$  transformation). Secondly, the elastically deformed LC contains only six orientation variants. This allows for asserting that a nucleus with a new orientation is formed. It should be noted that, in plastically deformed materials, it is difficult to claim such assertion for certainty because there is a continuous orientation distribution. Thirdly, as explained previously, the nucleation site is a high energy defect and the interfacial energy is reduced due to the low energy of the interface between the  $\gamma_R$  nucleus and the  $\gamma$  lamella. Then, it is reasonable to consider that the classical heterogeneous nucleation theory for phase transformations is also applicable to the recrystallization in the present case.

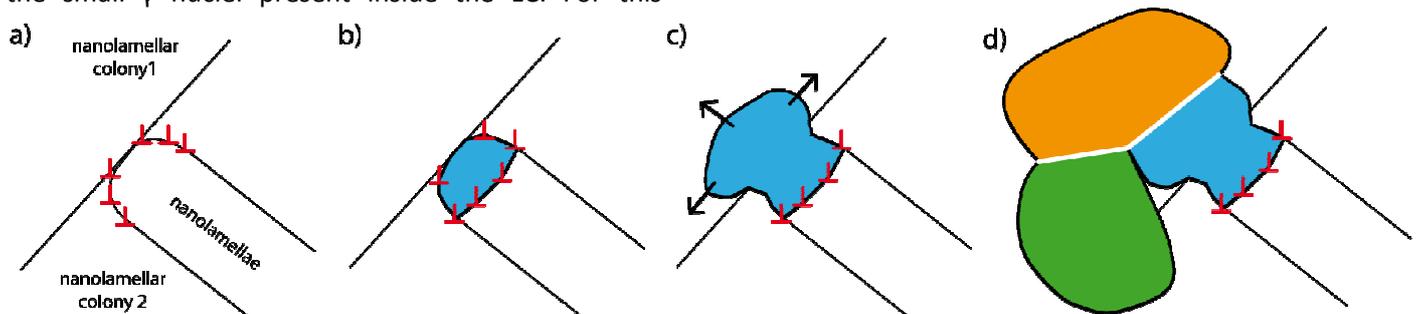


Figure 9 : Sketch of  $\gamma$  nucleation and growth at a LC boundary; a) initial dislocations at lamella tip; b) dislocation reorganization and creation of a slightly misoriented nucleus; c) growth of the nucleus inside the adjacent LC by SGBM; d) growth of the recrystallized grains by twinning.

## V. Conclusions

- A specific case of recrystallization driven by elastic coherency strain and interfacial energy was proposed for a nanolamellar structure in a Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy. The recrystallization mechanisms identified in this study could be also valuable for any nanolamellar coherent structure.
- Thanks to an estimation of the stored (interface + elastic) energy, it was shown that the driving force is sufficient for recrystallization to occur in a coherent nanolamellar structure, without any prior plastic deformation.
- Two mechanisms of nucleation were identified: i) at the borders of lamellar colonies (LC), a preexisting nucleus forms by local plastic relaxation of strong internal stresses and by subsequent recovery; ii) inside LC, a nucleus is generated with a new orientation, by the formation of an interface corresponding to a specific orientation relationship  $\{002\}_{\gamma_R} // \{111\}_{\gamma}$  and  $\langle 110 \rangle_{\gamma_R} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ .
- Whatever the type of nucleation, the growth of new grains proceeds by alternate migration of high angle grain boundary -in accordance with the SIGBM mechanism- and twinning along  $\{111\}_{\gamma}$  planes.

## Acknowledgements

All authors thank Drs A. Couret and J.P. Monchoux (CEMES, Toulouse) and Dr M. Thomas (ONERA, Châtillon) for supplying GE TiAl powder. They are also indebted to Dr. S. Berbenni (LEM3, Metz) for valuable discussions concerning the energy density of lamellar structures. One of the authors (JG) was financially supported by the French Ministry of Research and Education.

## References

- [1] W.J. Zhang, S.C. Deevi, Analysis of the minimum creep rates of TiAl alloys, *Mat. Sci. Eng. A* 362 (2003) 280-291.
- [2] D. Hu, Effect of boron addition on tensile ductility in lamellar TiAl alloys, *Intermetallics* 10 (2002) 851-858.
- [3] J. Eiken, M. Apel, V.T. Witusiewicz, J. Zollinger, U. Hecht, Interplay between  $\alpha$ (Ti) nucleation and growth during peritectic solidification investigated by

phase-field simulations, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 464104.

[4] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys, *Intermetallics* 16 (2008) 969-978.

[5] R.M. Imayev, V.M. Imayev, M. Oehring, F. Appel, Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys, *Intermetallics* 15 (2007) 451-460.

[6] H. Clemens, S. Mayer, Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys, *Adv. Eng. Mater.* 15 (2013) 191-215.

[7] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based alloys\_A synthesis, *Intermetallics* 17 (2009) 1052-1064.

[8] E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, J. Lindemann, J. Klose, W. Smarsly, V. Güther, Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase  $\gamma$ -TiAl based alloy, *Intermetallics* 44 (2014) 128-140.

[9] A. Sankaran, E. Bouzy, J.J. Fundenberger, A. Hazotte, Texture and microstructure evolution during tempering of  $\gamma$ -massive phase in a TiAl-based alloy, *Intermetallics* 17 (2009) 1007-1016.

[10] A. Sankaran, E. Bouzy, M. Humbert, A. Hazotte, Variant selection during nucleation and growth of  $\gamma$ -massive phase in TiAl-based intermetallic alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 1230-1242.

[11] V. Vovk, G. Schmitz, A. Hütten, Mismatch-induced recrystallization of giant magneto-resistance multilayer systems, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 023120.

[12] J.H. Moll, B.J. McTiernan, PM TiAl alloys: the sky's the limit, *Met. Powder Rep.* 55 (2000) 18-22.

[13] J.J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy, J.S. Lecomte, Polycrystal orientation maps from TEM, *Ultramicroscopy* 96 (2003) 127-137.

[14] J. Guyon, A. Hazotte, E. Bouzy, Evolution of metastable  $\alpha$  phase during heating of Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy, *J. Alloys Compd.* accepted, to be published (2015).

[15] S. Zghal, S. Naka, A. Couret, A quantitative TEM analysis of the lamellar microstructure in TiAl based alloys, *Acta Mater.* 45 (1997) 3005-3015.

[16] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, Multiscale  $\gamma$  variant selection in a quaternary near- $\gamma$  Ti-Al alloy, *Philos. Mag. A* 86 (2006) 3089-3112.

- [17] S.R. Dey, E. Bouzy, A. Hazotte, EBSD characterisation of massive  $\gamma$  nucleation and growth in a TiAl-based alloy, *Intermetallics* 14 (2005) 444-449.
- [18] C.L. Fu, M.H. Yoo, Interfacial energies in two-phase TiAl-Ti3Al alloy, *Scripta Mater.* 37 (1997) 1453-1459.
- [19] P.M. Hazzledine, Coherency and loss of coherency in lamellar Ti-Al, *Intermetallics* 6 (1998) 673-677.
- [20] K. Maruyama, M. Yamaguchi, G. Suzuki, H. Zhu, H.Y. Kim, M.H. Yoo, Effects of lamellar boundary structural change on lamellar size hardening in TiAl alloy, *Acta Mater.* 52 (2004) 5185-5194.
- [21] S. Knippscheer, G. Frommeyer, Newly developed TiAl base alloys for lightweight components in jet engines and internal combustion engines- Properties, production, application, *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik* 37 (2006) 724-730.
- [22] R.J. Schaeffer, G.M. Janowski, Phase transformation effects during hip of TiAl, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1645-1651.
- [23] M. Charpentier, D. Daloz, A. Hazotte, Interaction between phase transformation and compression sintering in a TiAl-based intermetallic alloy, *Kovove Mater.* 50 (2012) 301-307.
- [24] G. Gottstein, *Physical Foundations of Materials Science*, Springer, Berlin, 2004.
- [25] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D.J. Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, Current issues in recrystallization: a review, *Mat. Sci. Eng. A* 238 (1997) 219-274.
- [26] H.L. Zhu, D.Y. Seo, K. Maruyama, P. Au, Effect of microstructural stability on creep behavior of 47XD TiAl alloys with fine-grained fully lamellar structure, *Scripta Mater.* 52 (2005) 45-50.
- [27] W. Schillinger, H. Clemens, G. Dehm, A. Bartels, Microstructural stability and creep behavior of a lamellar  $\gamma$ -TiAl based alloy with extremely fine lamellar spacing, *Intermetallics* 10 (2002) 459-466.
- [28] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, S. Naka, Development of Widmanstätten laths in a near- $\gamma$  TiAl alloy, *Acta Mater.* 53 (2005) 3783-3794.
- [29] S.R. Dey, E. Bouzy, A. Hazotte, Features of feathery gamma structure in a near- $\gamma$  TiAl alloy, *Acta Mater.* 56 (2008) 2051-2062.
- [30] P.A. Beck, P.R. Sperry, Strain Induced Grain Boundary Migration in High Purity Aluminum, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 150-152.
- [31] W.W. Mullins, Two-Dimensional Motion of Idealized Grain Boundaries, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 900-904.
- [32] A.D. Rollett, D. Raabe, A hybrid model for mesoscopic simulation of recrystallization, *Comput. Mater. Sci.* 21 (2001) 69-78.
- [33] M. Bartholomeusz, J. Wert, The effect of thermal exposure on microstructural stability and creep resistance of a two-Phase TiAl/Ti3Al lamellar alloy, *Metall. Mater. Trans. A* 25 (1994) 2371-2381.
- [34] Z.W. Huang, W. Voice, P. Bowen, The effects of long-term air exposure on the stability of lamellar TiAl alloys, *Intermetallics* 8 (2000) 417-426.
- [35] J.G. Wang, L.M. Hsiung, T.G. Nieh, Microstructural instability in a crept fully lamellar TiAl alloy, *Intermetallics* 7 (1999) 757-763.
- [36] F. Appel, M. Oehring, R. Wagner, Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys, *Intermetallics* 8 (2000) 1283-1312.
- [37] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, second ed., Elsevier, Oxford, 2004.



---

# Annexe V : Effect of powder state on spark plasma sintering of TiAl alloys

---

Intermetallics 34 (2013) 94-100

J. Guyon<sup>a,d</sup>, A. Hazotte<sup>a,d</sup>, J. P. Monchoux<sup>b,c</sup>, E. Bouzy<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR CNRS 7239, Université de Lorraine, 57045 Metz, France

<sup>b</sup> CEMES, CNRS UPR 8011, 29 rue Jeanne Marvig - BP 94347 - 31055 Toulouse cedex 04 - France

<sup>c</sup> Université de Toulouse, UPS - 31055 Toulouse, France

<sup>d</sup> Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France

**Abstract:** Two sets of TiAl-based powders were consolidated by spark plasma sintering (SPS) using identical processing conditions. Both were prealloyed powders obtained by atomization, but one was additionally mechanically grinded by high energy ball milling. Both presented a metastable, almost- $\alpha$  structure, but atomization results in a coarse-grained microstructure, whereas milling induces an ultrafine-grained one. Differential thermal analysis during continuous heating showed that phase transformation towards equilibrium ( $\gamma+\alpha_2$ ) structure starts at lower temperature in the case of the mechanically milled powder. Densification during SPS processing also takes place 200°C below for the mechanically milled powders. Higher kinetics associated with mechanical grinding is attributed to the presence of a high density of defects favoring nucleation. However, it is also proposed that the difference of initial structures results in different deformation modes during sintering. For the ultrafine-grained mechanically milled powder, densification takes place by grain boundary sliding assisted by surface/grain boundaries diffusion, whereas conventional plastic deformation by gliding and twinning is active for the coarse-grained as-atomized powder. Moreover, both structures after full densification were heterogeneous at fine scale. But, for the first one this hetero-structure originates from the mechanical milling process, while for the other, it results from the heterogeneity of the deformation during densification.

**Keywords:** titanium aluminides, based on TiAl ; plastic deformation mechanisms ; mechanical alloying and milling ; sintering ; microstructure;

## I. Introduction

Gamma titanium aluminides are light-weight structural materials used for high temperature applications as turbine blades in aero engines. Different processing routes, ingot metallurgy (IM) and powder metallurgy (PM), have been developed and applied to a large set of gamma-TiAl-based alloys.

Ingot metallurgy is the most cost-effective process to obtain near-net shaped parts of TiAl-based alloys. However, the alpha-solidified alloys suffer from a poor ductility at room temperature. It comes firstly from a coarse columnar structure, and secondly from a strong texture which is detrimental because its main component [1] does not correspond to the favorable orientations for ductility at room temperature determined by Inui and al. [2] for PST crystal. A way to improve it, is to generate a fine and isotropic structure either by alloying (beta-solidifying alloys [3, 4], boron addition [5, 6]), or/and by solid phase transformations. The solid phase transformations during cooling or heating have been extensively studied [7-12] and different heat treatments, as heat treatment via the massive transformation [13-17], have been proposed to produce adequate microstructures. However, a large scattering of the mechanical properties remains, which results from chemical heterogeneities (macrosegregation, microsegregations) and casting defects inherited from solidification [18-20].

Powder metallurgy is an alternative processing route providing a better chemical homogeneity and consequently a better reproducibility of the mechanical properties. In counterpart, it requires long and expensive steps to reach the final component shape. Among the consolidation processes, spark plasma sintering (SPS) is a new promising technique which is currently investigated in different fields of the materials science (ceramics, composites, metallic alloys...). It consists of sintering powders by simultaneously applying a uniaxial pressure and current pulses of high intensity. As compared with conventional High Isostatic Pressure (HIP) process, SPS helps achieving a full densification in a much shorter time, with the additive advantage that the microstructure coarsening can be prevented. The first generation of TiAl-based alloys, such as 48-2-2 alloy from GE, exhibits attractive and reproducible strength and ductility at room temperature when processed by SPS [21]. This trend has been confirmed on recent generations of TiAl-based alloys, in particular for the high niobium containing alloys which showed an

enhanced creep resistance [22-24]. In these pioneering studies, the starting powders were pre-alloyed powders elaborated by gas atomization process. Other studies deals with ultra fine grained pre-alloyed powders obtained by mechanical milling from elemental Ti and Al powders [25, 26]. They mainly focus on the effect of SPS sintering temperature on the microstructure, in particular from which temperature microstructure coarsening occurs, and on the mechanical properties.

The aim of the present work is to determine the effect of a prior milling of pre-alloyed powders, firstly on the phase transformations encountered by the alloy during heating, secondly on the densification kinetics during the SPS process and thirdly on the fine scale heterogeneities observed in the microstructures after full densification. Pre-alloyed powders of composition (at.%) Ti-48Al-2Cr-2Nb (GE alloy) elaborated by gas atomization process are used, one part of them being submitted to an additive mechanical milling. Both sets are compacted according to the same SPS processing parameters. Results highlight the differences in terms of phase transformations and densification process, as well as in terms of final microstructures. Different mechanisms are suggested to explain them.

## II. Material and methods:

Powder of the so-called General Electric (GE) alloy was elaborated by Crucible through gas atomization under neutral gas. Its chemical composition was measured to be (at.%): Ti-47.3Al-1.9Cr-2.0Nb by ICP method at ONERA, Châtillon, France. The particles diameter ranged between 40 $\mu$ m and 150 $\mu$ m. In the following, this material will be referred as atomized powder (AP). A part of this powder batch was afterwards mechanically grinded by high energy ball milling (referred as MMAP). The process was carried out in a Fritsch Vario-Planetary P4 with stainless steel vials and balls of 10mm in diameter. The balls to powder ratio was 10:1. The main disk rotation speed was 200 rpm and the planetary was -436 rpm. Pauses of 30 minutes were done each 30 minutes of milling for a total milling time of 2h. An argon flux was forced during the process, but without preliminary air evacuation.

AP and MMAP powders were consolidated in a Sumitomo 2080 device. Dense disks 8mm in diameter and about 5mm in height were elaborated from about 1g of powders. All these samples were compacted under a pressure of 50MPa. They were heated up to

1100°C with a rate of 100°C/min, then up to 1150°C at 25°C/min to avoid overheating. Temperature was held at 1150°C during 2 minutes, then both the current and the pressure were released at the beginning of cooling. Temperature was controlled with a pyrometer above 600°C and pressure was applied during the first time of heating. Atmosphere during all the process was a vacuum of a few Pa. In the case of MMAP powder, another sample was prepared in which heating was stopped at 1025°C, i.e. just at the end of the consolidation stage (see in the following).

Contamination due to mechanical milling then thermo-mechanical sintering was detected by measuring the concentrations of O, N and C elements of the initial AP and MMAP powder as well as of corresponding compacted disks. Measurement of Fe concentration was also performed only for powders. These measurements were performed through ICP method by the "Service Commun d'Analyse CNRS", Solaize, France.

Differential Thermal Analysis (DTA) tests were carried out in a Netzsch DSC 404 apparatus to detect the phase transformations encountered by AP and MMAP powders during heating. Powders were heated up to 950°C with a rate of 50°C/min (maximum of the machine), under a continuous argon flow of 80ml/min. About 70 mg of powder were used. AP powder which was restored to equilibrium state through a previous heating was used as DTA reference sample.

The nature and amount of phases present in initial and DTA-treated powders were determined by X-Ray diffraction. Measurements were performed on a X-Ray diffractometer equipped with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). The accelerating voltage and current were 40 kV and 250 mA, respectively. A linear detector CPS 120° and a square collimator of 6mm of side were used. Aluminum sheets were placed in front of the detector to avoid saturation.

The microstructures of powders and compacted disks were observed by scanning electron microscopy (SEM) using a field emission gun JEOL 6500F. Crystallographic analysis was carried out by Electron Back-Scattered Electron (EBSD) using an Oxford camera. Transmission electron microscopy (TEM) was also performed, using a Phillips CM200. Samples for SEM and EBSD were prepared by successive mechanical polishing with SiC papers up to 4000, then 3 $\mu\text{m}$  and 1 $\mu\text{m}$  diamond solutions and a final OP-S polishing. For TEM, thin foils of 100 $\mu\text{m}$  of thickness were prepared by mechanical polishing. They were

next etched in a Struers TenuPol-5 with a solution of 60% CH<sub>3</sub>OH, 35% C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> and 5% HClO<sub>4</sub>.

### III. Results and discussion:

#### III.1. Microstructure of initial powders

**Fig. 1a** and **b** give typical examples of the shape and microstructure of GE alloy powders after atomization (AP) and after atomization + mechanical milling (MMAP), respectively. **Fig. 2** reports the XRD patterns obtained with such powders. The structure of atomized powder is highly metastable. It is mainly constituted by  $\alpha$  phase (95 wt.%), with a few amount of  $\gamma$  phase (5wt.%) and traces of  $\beta$ /B2 phase. It is worthwhile to note that the predominant hexagonal phase has been unambiguously identified as the disordered  $\alpha$  phase rather than the ordered  $\alpha_2$  phase expected at room temperature. Indeed, DRX patterns were also performed in the same experimental conditions but on an alloy containing a large amount of ordered phase, the named "super- $\alpha_2$ " alloy [27]. They clearly showed sub-structure peaks, whereas these peaks are not detected in the patterns of atomized GE powder (**Fig. 2**). The solidification structure of atomized powder grains can be visualized on SEM images such as the one in **Fig. 1a**. EBSD analysis showed that  $\gamma$  phase is mostly located in the inter-dendritic spaces (cf. **Fig. 1a**). This is expected from thermodynamic analysis and experimental works [19, 20] which showed that the last solidifying liquid should have a higher Al concentration. Due to its very small amount,  $\beta$  phase was not detected by microscopic techniques. Previous studies on similar alloys suggest that it could rather be located in the core of dendrites [23].

XRD patterns performed on mechanically milled GE powders show no more detectable  $\gamma$  nor  $\beta$  peaks, while peaks associated with  $\alpha$  phase appear much broader than for atomized structure (**Fig. 2**). The latter effect could be explained by the high density of defects introduced by the intense plastic deformation associated with milling and also by the decrease of grain size. The former one was already noted by Bhattacharya [28] in the case of Ti-46Al-4.0(Cr,Nb,Ta,B). These authors concluded that deformation favors  $\alpha$  structure to the detriment of  $\gamma$  one. However, the increase of  $\alpha$  volume fraction may also be due to a noticeable oxygen contamination pointed out in Table 1. Indeed, ICP chemical analysis shows that mechanical milling results in a significant

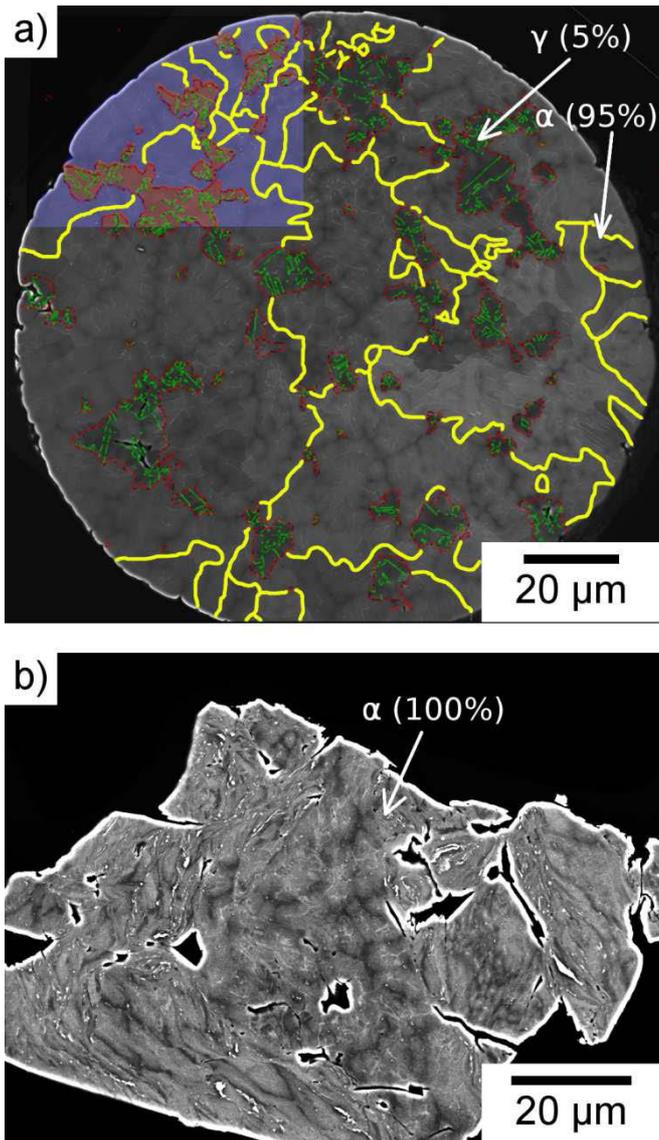


Figure 1 : SEM images of GE alloy powder grains in two different states: a) as-atomized and b) after milling. The colored sector in image a) indicates the nature of phases as determined by EBSD, i.e.  $\alpha$  in blue and  $\gamma$  in red. Red lines represent boundaries between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases, green line twinning boundaries ( $\langle 111 \rangle 60^\circ$ ) in  $\gamma$  phase and yellow lines  $\alpha$  grains boundaries (such EBSD analysis was not possible on MMAP powder).

increase of O content in MMAP powder, this element being known as a strong  $\alpha$ -former. Carbon analysis on small part of SPS bulk samples was not reliable because of the surface contamination due to carbon diffusion from the matrix and the pistons taking place during the process. It is believed that the decrease in oxygen content during the SPS process could also be due to the reduction of oxygen by the carbon of this contamination layer. Note that the microstructures presented hereafter were observed far from the

Table 1 : Contamination in oxygen, carbon, nitrogen and iron measured at different steps of the process in weight percent.

	O	C	N	Fe
Initial Atomized Powder (AP)	290 ppm	100 ppm	<10 ppm	220 ppm
Initial Mechanical Milled Atomized Powder (MMAP)	2700 ppm	1600 ppm	700 ppm	6800 ppm
Atomized Powder after SPS	240 ppm	-	< 10 ppm	-
Mechanical Milled Atomized Powder after SPS	410 ppm	-	<10 ppm	-

sample surface. SEM imaging showed powders grains with a large scatter of sizes and very jagged shapes (Fig. 1b). The successive fragmentation/welding events occurring during milling of brittle materials are responsible for the typical jagged shape of powder particles. It is also favorable to oxygen contamination by continuously creating new and fresh surfaces. EBSD mapping was not possible on milled grains, probably due to the high density of defects which strongly decreased the quality of Kikuchi patterns.

### III.2. Influence of the powder state on the phase transformation during continuous heating

Fig. 3 shows typical DTA signals recorded during continuous heating of atomized and milled powders. Both curves present exothermic peaks, which have already been observed and proposed to mark the transformation from the metastable to the equilibrium structures [29, 30]. In the 48-2-2 alloy, the equilibrium structure mostly consists in  $\gamma$  phase with less than 5 % of  $\alpha_2$  phase. This is confirmed by XRD patterns obtained for powders heat treated at temperatures above the transformation peak, i.e. 875°C and 800°C for atomized and milled powders, respectively (Fig. 2b and d).

The comparison between DTA curves of both types of powder shows that the transformation starts at about 600°C in the case of milled powder, whereas it is detected above 700°C in the case of atomized powder. The faster transformation kinetics of milled powder is likely to be related to the high density of defects introduced in the structure. As the transformation from ( $\alpha + \gamma$ ) to ( $\gamma + \alpha_2$ ) was mainly observed to take place through the development of

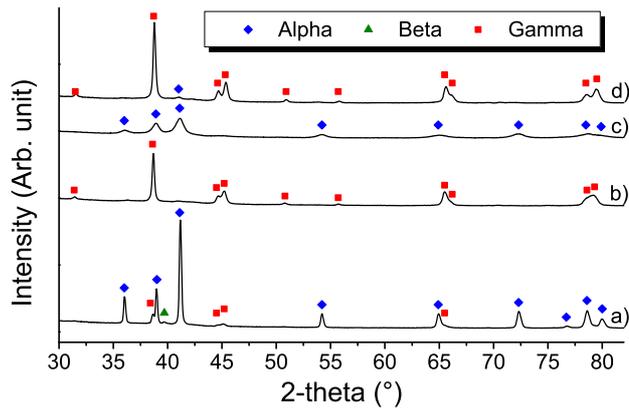


Figure 2 : X-Ray Diffraction patterns obtained for GE powders in different states: a) AP initial state, b) AP after 875°C heating, c) MMAP initial state and d) MMAP after 800°C heating.

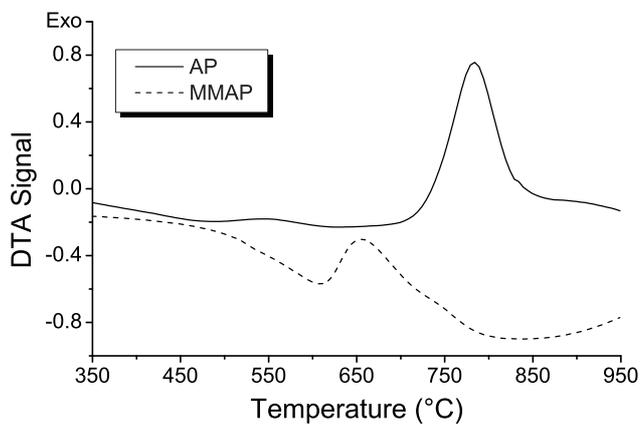


Figure 3 : DTA signal recorded during continuous heating of GE powders initially presenting an as-atomized or a milled structure.

thin lamellar structures requiring high nucleation driving force but low range diffusion (see for instance Fischer et al.[31]), it is proposed that the contribution of defects should be mainly effective on nucleation rather than on chemical diffusion.

### III.3. SPS sintering

#### III.3.1. Kinetics

The time evolutions of temperature, pressure and piston displacement recorded during a whole SPS cycle are reported in Fig. 4a, for both as-atomized and mechanically milled powders. Note that the overheating observed in the range 150-225s is due to the control taking by the pyrometer measure above 600°C. From these curves, it can be observed that, although the thermal and mechanical treatments are similar, the response to sintering strongly depended on the initial powders. Firstly, the extent of piston displacement was higher in the case of milled powder, especially during the step of increasing pressure (for time less than 200 sec.) but also in a less extent during the compaction step under constant applied load. This observation is presumably due to the shape difference between powders. Indeed, the jagged shape of milled powder grains should result in a much lower density of the initial powder sample before sintering (as showed in the Fig. 4b), which results in a higher amplitude of densification. Additionally, the initial MMAP powder had a lower intrinsic density, due to cracks inside the particles formed during the milling process as can be seen in Fig. 1b. Secondly, It is

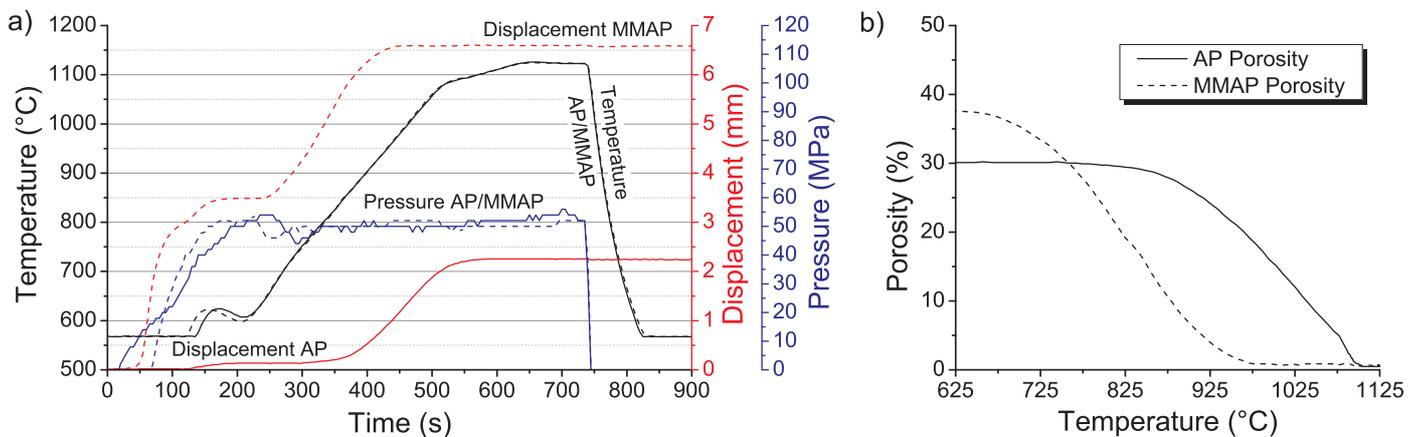


Figure 4 : a) Temperature, displacement and pressure recorded during SPS process for AP powder (full line) and for MMAP powder (dotted line) b) Evolution of residual porosity ratio according to SPS temperature for AP and MMAP powders. The porosity ratio is obtained by the following :  $p = V_{porosity}/V_{sample} = (d_f + h_f(1 - f_d) - d)/(d_f + h_f - d)$  with  $p$  the porosity,  $V_{porosity}$  and  $V_{sample}$  the volume of the porosity and the sample respectively,  $d_f$  the final displacement of the piston,  $h_f$  the final height of the sample,  $f_d$  the final density of the sample ( $1 =$  fully densified) and  $d$  the current displacement of the piston.

observed that sintering takes place at much lower temperatures in the case of milled powder (between 700°C and 1000°C) than for atomized one (between 850°C and 1150°C). In both cases, densification is achieved before the isothermal step at 1150°C.

### III.3.2. Microstructures

**Fig. 5** displays backscattered electron SEM micrographs of the microstructures obtained after full SPS densification at 1150°C, starting from atomized powders (AP; a and c) or from mechanically milled atomized powders (MMAp; b and d). The  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) and  $\gamma$ (TiAl) phases appear respectively in bright and grey colours. They are also reported in violet and brown colors, respectively, in the EBSD maps inserted in **Fig. 5c** and **d**. **Fig. 6** shows bright field TEM images of sintered AP (a and c) and MMAp (b and d) samples. In the case of TEM, AP images have been taken after the complete SPS cycle, whereas MMAp ones are relative to a SPS cycle stopped at 1025°C, i.e. just at the end of densification. This was done to compare the microstructures at the same evolution stage.

The microstructure of AP powder is made up of equiaxed  $\gamma$  and  $\alpha_2$  grains. The latter appear mainly located at the triple junctions and grain boundaries of  $\gamma$  grains, although some of them are observed inside the  $\gamma$  grains in the form of coarse lamellae as can be seen on the backscattered electron SEM micrograph and the superimposed EBSD map in **Fig. 5c**. This microstructure is heterogeneous, with areas of large  $\gamma$  grains (circled in full line) and areas of small  $\gamma$  grains (circled in dotted line). As shown by the TEM bright field micrographs of **Fig. 6**, fine lenticular shaped deformation twins (pointed out by the white arrows in the **Fig. 6a** and dislocations networks in the form of subgrain boundaries (**Fig. 6c**) are present in small grains, whereas large grains were found free from deformation twins and dislocations.

The MMAp microstructure is also clearly heterogeneous, although in a different way. The  $\alpha_2$  grains are distributed in the form of closely spaced sheets. They draw a net with small and large meshes enclosing area of very small and larger  $\gamma$  grains respectively (**Fig. 5b** and **d**). Globally, the size of these  $\gamma$  grains is smaller than for AP sample, the mean grain size of the AP sample is 2.7 $\mu$ m in diameter whereas in the MMAp sample it is only 0.9 $\mu$ m (obtained from EBSD on a representative area). The  $\alpha_2$  fraction appears higher than for the AP microstructure. This is confirmed in the XRD patterns of **Fig. 2**, where a small peak associated with  $\alpha_2$  can be detected for MMAp

sample but not for AP one. This difference may once again be attributed to oxygen contamination, which is known to stabilize  $\alpha_2$  phase. TEM observations (**Fig. 6b** and **d**) showed that both very small  $\gamma$  grains enclosed by  $\alpha_2$  grains and larger  $\gamma$  grains are free of dislocations. This unexpected observation lets open the question of the deformation mechanisms operating during the densification. This will be the subject of the next paragraph.

### III.3.3. Densification mechanisms

For both powders, densification proceeds in two steps. First, during the 200 first sec. of SPS process the 50 MPa pressure is progressively applied, the density increases up to 70% and 63% for the AP and the MMAp powders, respectively (see **Fig. 4b**). As already mentioned, this difference may come from the geometry of the powder particles. The AP particles are nearly perfect spheres, while MMAp ones have complicated geometries and contain inner porosities and cracks. As this step takes place before 625°C i.e. before the ductile brittle transition temperature for both powders, it can be claimed that plastic deformation plays a minor role in this densification step. This step should rather correspond to a rearrangement of the powder particles in a more compact packing. Indeed, random closed packing of spheres leads to a density of 64%, while ordered closed packing by particle sliding reaches 74% [32].

The two steps are clearly separated by a stage where densification does not progress. The second densification step (on which we will focus in the following) proceeds at lower temperatures for the MMAp powder than for the AP powder, being shifted of about 200°C. Moreover, the AP and MMAp microstructures are quite different as full densification is achieved. It means that different mechanisms could be active in the densification for the MMAp and for the AP powders. The difficulty to elucidate the mechanisms of densification comes from the fact that phase transformations occurs in the same temperature range and that recovery/recrystallization and grain growth could also take place subsequently. Consequently in the following, we speculate on the densification mechanisms and try to clarify the sequence of deformation – recovery/recrystallization - grain growth. MMAp powders have an ultrafine-grained structure. R.Bohn et al. [33] showed that the ultrafine-grained  $\gamma$ -TiAl become very soft in the high temperature range above 600°C and that the smaller are the grains, the stronger and sharper the drop in

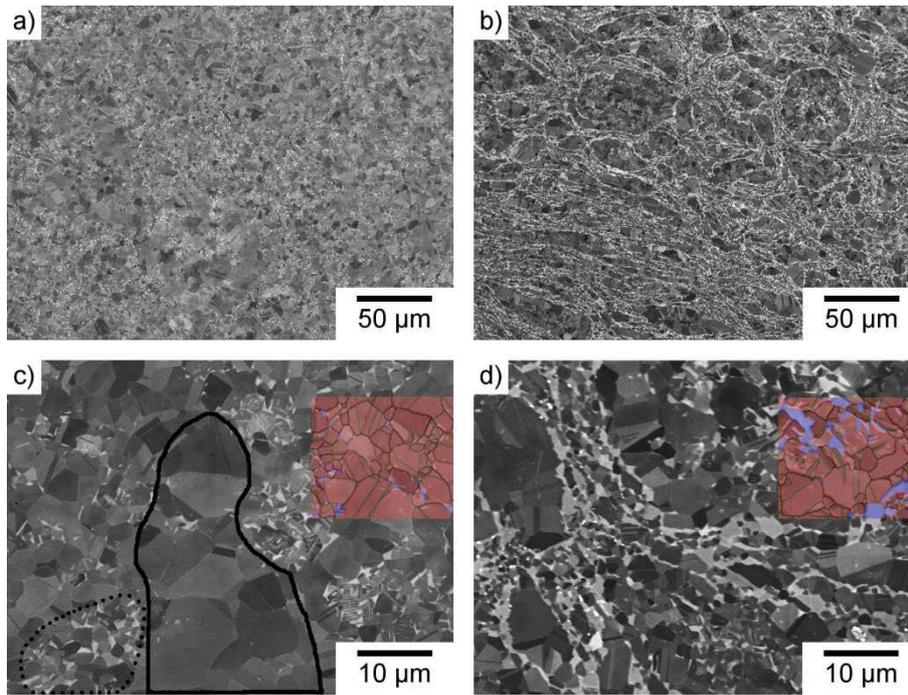


Figure 6 : SEM images (BSE contrast) of microstructure after SPS at 1150°C a) AP microstructure b) MMAP microstructure c) and d) zoom of a) and b) respectively. The colored sector in Fig. c and d indicates the nature of phases as determined by EBSD, i.e.  $\alpha$  in blue and  $\gamma$  in red. Black lines represent  $\gamma$  grains boundaries and green line twinning boundaries ( $\langle 111 \rangle 60^\circ$ ) in  $\gamma$  phase.

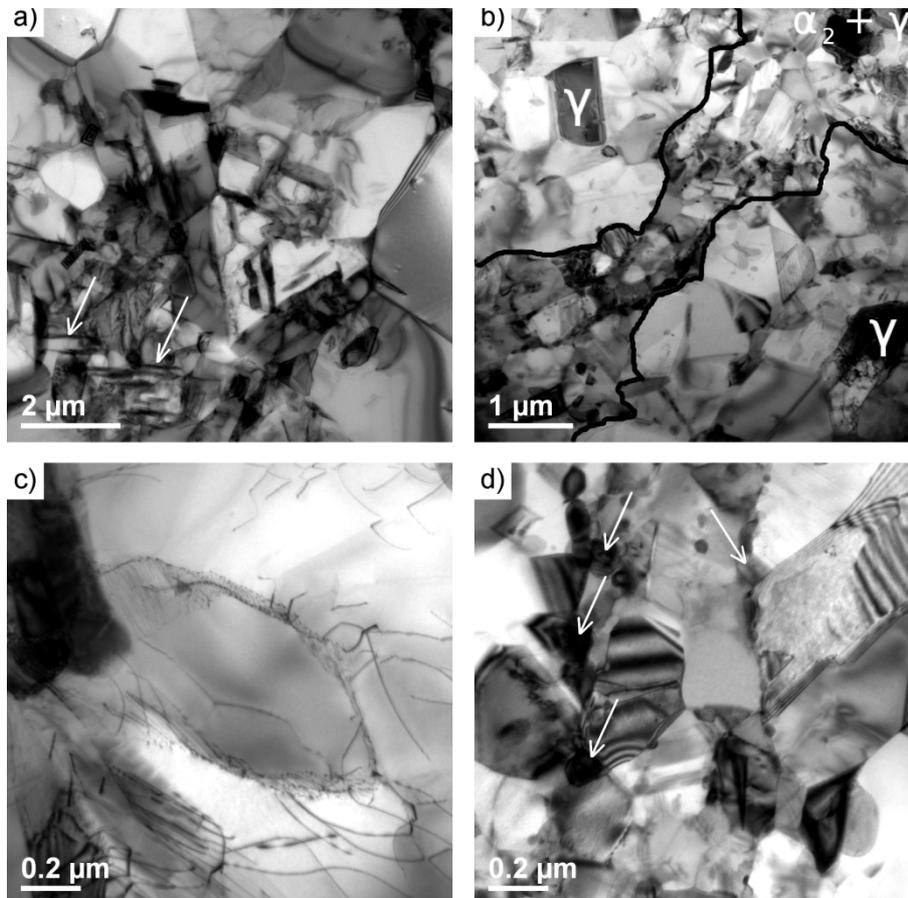


Figure 5 : TEM images (bright contrast) of : a) and c) AP microstructure after 1150°C, b) and d) MMAP microstructure after 1025°C. White arrows show fine lenticular shaped deformation twins in (a). Image (d) shows an area of small  $\gamma$  grains free of dislocations, enclosed by  $\alpha_2$  grains that are pointed out by white arrows.

yield strength upon raising the temperature. They explain this phenomenon by a change in deformation mode from gliding and twinning to grain boundary sliding. As shown by the micrographs of the MMAP microstructure just after the full densification (see **Fig. 6b** and **d**), all  $\gamma$  grains show an equiaxed shape and are free of deformation twins and dislocations. Moreover, careful analysis of EBSD maps does help detecting any local crystalline structure in these areas. This may suggest that grain boundary sliding assisted by surface/grain boundary diffusion is an important deformation mode during densification.

In the opposite, AP powders have a much coarser grained structure as shown in **Fig. 1a** where the  $\alpha$  grain boundaries are displayed in yellow color. Consequently, contrary to the MMAP powders, the deformation should proceed by classical gliding and twinning as shown by the dislocations and twins present in the small grains (**Fig. 6a** and **c**). It remains to explain why large grains appear free of dislocations and twins. They may be non-deformed grains. This means that the deformation is heterogeneous and localized in zones where it leads to a grain refinement. Studies on compression of TiAl single crystals showed that the yield stress remains almost constant from room temperature to 600°C, then exhibit a peak at 700-1000°C -depending of crystal orientation- and finally rapidly decreases at higher temperatures [34]. A similar behavior was reported for coarse grained  $\gamma$  polycrystals [35]. At 1000°C the yield strength is still around 100 MPa [36]. In this study, the nominal pressure applied during the SPS process is 50 MPa. Consequently, plastic deformation can occur only for spots of stress concentrations like the junction between particles at the onset of densification and afterwards around the porosities. The plastic deformation can be so large at these spots that it leads to a grain refinement. The grain subdivision during large deformation proceeds by cell/subgrain formation with rising misorientation as the deformation increases [37]. It seems that this process was effective in the small grains where dislocations form networks which delimit slightly misoriented subgrains (**Fig. 6c**). It is worthwhile to note that in our samples observed just at the end of densification, only recovery was detected in the deformed areas. However, in a previous study [38], recrystallization was already detected at the end of densification. Since the alloy investigated contained W and Re in supersaturation in the  $\gamma$  matrix, there was then probably an additional driving force for  $\gamma$  grain boundary migration through discontinuous

precipitation mechanisms, thus lowering the onset temperature for recrystallization.

### III.3.4. Microstructure heterogeneities

The microstructure obtained from AP powders and the microstructure obtained from MMAP powders after full densification are both heterogeneous at a fine scale. But the mechanisms leading to this heterogeneity seem to be different.

Concerning the microstructure obtained from AP powders, the  $\gamma$  grain size heterogeneity is attributed to the heterogeneity of the deformation during the SPS process, as seen previously. That means that the small grain areas correspond to strongly deformed then recovered zones while the large grain areas corresponds to slightly deformed zones. As the spots of large deformation are localized at the junctions of the particles and around the porosities, it results in deformed areas on the border of the particles and slightly deformed areas in the core of the particles.

Concerning the microstructure obtained from MMAP powders, the  $\gamma$  grain size heterogeneity is mainly attributed to the heterogeneity of the deformation during the milling process. Indeed, as the yield strength fall down upon raising the temperature, the deformation can be considered as rather homogeneous. Consequently, the heterogeneity of the resulting MMAP microstructure could be attributed to the grain growth operating simultaneously or subsequently. The milling time was not long enough to obtain homogeneously in the whole particle the characteristic convoluted microstructure resulting from the succession of brittle breaking and welding events. As it can be seen on **Fig. 1b**, the border of the milled particle presents a convoluted microstructure while the solidification microstructure resulting from the atomization process is still clearly distinguishable in the core of the particle. When the milled powders are heated, the  $\alpha$  phase transforms into the  $\gamma$  phase. The  $\gamma$  grains resulting from this phase transformation are sub-micron sized, as shown in the EBSD map in **Fig. 7**. Black areas represent non indexed grains with a step size of 0.1 $\mu$ m. During the subsequent heating,  $\gamma$  grain growth occurs and the growth is only inhibited by the presence of  $\alpha_2$  grains. The distribution of the  $\alpha_2$  grains is heterogeneous with a network of closely spaced  $\alpha_2$  grains separating areas almost free of  $\alpha_2$ . Therefore, the resulting microstructure is a heterostructure consisting of very small  $\gamma$  grains enclosed by  $\alpha_2$  grains and larger  $\gamma$  grains free of  $\alpha_2$  grains.

#### IV. Summary:

Two TiAl based powders have been consolidated using SPS with the same processing conditions. Both powders were prealloyed TiAl obtained by atomization (AP) but one was additionally mechanically milled (MMAp). Atomization results in a coarse-grained microstructure, while milling induces an ultrafine-grained one.

Both powders are mainly composed of highly metastable  $\alpha$  phase. The volume fraction of  $\alpha$  phase in the MMAp powder is nearly 100% because mechanical milling promotes the formation of  $\alpha$  phase. The phase transformation towards the thermodynamic equilibrium ( $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$ ) during the heating stage of SPS process occurs at much lower temperature (200°C) for the MMAp powder than for the AP one, due to the ultrafine structure, the presence of numerous defects and the stored strain energy induced by the mechanical milling.

Densification occurs in two steps. First, closed packing is obtained by powder particle sliding in the same temperature range for both powders. Second, densification by deformation occurs. This is achieved also 200°C earlier for the ultrafine-grained MMAp powders than for the coarse-grained AP powders. For the MMAp powders, the deformation mode could be grain boundary sliding assisted by surface/grain boundary diffusion. For the AP powders, the deformation mode could be heterogeneous deformation by gliding and twinning.

Both microstructures are heterogeneous after full densification, due to different mechanisms. Relating to the MMAp powder, this heterogeneity is attributed to the  $\gamma$  grain growth which occurs simultaneously or subsequently to the deformation. This  $\gamma$  grain growth is delimited by the network of  $\alpha_2$  grains whose distribution is heterogeneous due to the mechanical milling. Relating to the AP powder, the heterogeneity is attributed to the heterogeneous deformation where only the spots of stress concentrations like inter-particles junctions or regions close to porosities can be deformed by gliding and twinning.

#### Acknowledgements:

Thanks are due to Dr. M. Thomas from ONERA for providing the atomized powder and to Alain COURET from CEMES for valuable discussions.

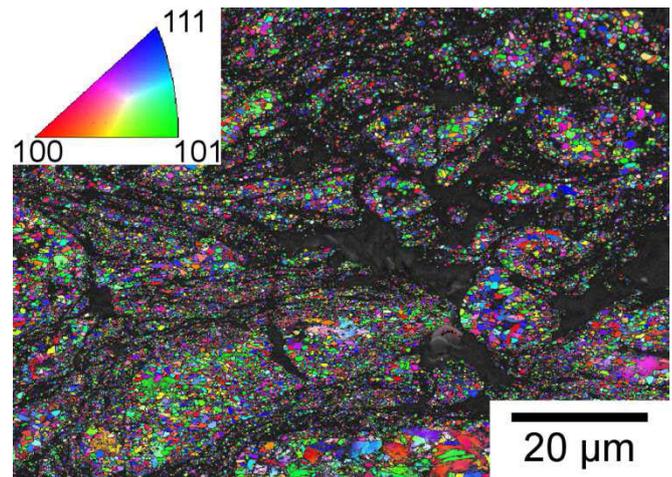


Figure 7 : EBSD map of interrupted MMAp sample at 862°C. Colors represent grains orientations according to the standard triangle orientation in the radial direction of the sample.

#### References:

- [1] L. Germain, S.R. Dey, M. Humbert, N. Gey, Determination of parent orientation maps in advanced titanium-based alloys, *Journal of Microscopy* 227 (2007) 284-291.
- [2] H. Inui, M.H. Oh, A. Nakamura, M. Yamaguchi, Room-temperature tensile deformation of polysynthetically twinned (PST) crystals of TiAl, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 3095-3104.
- [3] R.M. Imayev, V.M. Imayev, M. Oehring, F. Appel, Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys, *Intermetallics* 15 (2007) 451-460.
- [4] H. Clemens, H.F. Chladil, W. Wallgram, G.A. Zickler, R. Gerling, K.D. Liss, S. Kremmer, V. Güther, W. Smarsly, In and ex situ investigations of the  $\beta$ -phase in a Nb and Mo containing  $\gamma$ -TiAl based alloy, *Intermetallics* 16 (2008) 827-833.
- [5] A.B. Godfrey, M.H. Loretto, The nature of complex precipitates associated with the addition of boron to a  $\gamma$ -based titanium aluminide, *Intermetallics* 4 (1996) 47-53.
- [6] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys, *Intermetallics* 16 (2008) 969-978.
- [7] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based alloys\_A synthesis, *Intermetallics* 17 (2009) 1052-1064.

- [8] S.R. Dey, E. Bouzy, A. Hazotte, Features of feathery gamma structure in a near- $\gamma$  TiAl alloy, *Acta Mater.* 56 (2008) 2051-2062.
- [9] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, S. Naka, Development of Widmanstätten laths in a near- $\gamma$  TiAl alloy, *Acta Mater.* 53 (2005) 3783-3794.
- [10] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, Multiscale  $\gamma$  variant selection in a quaternary near- $\gamma$  Ti-Al alloy, *Philos. Mag. A* 86 (2006) 3089-3112.
- [11] S. Zghal, M. Thomas, S. Naka, A. Finel, A. Couret, Phase transformations in TiAl based alloys, *Acta Mater.* 53 (2005) 2653 - 2664.
- [12] H. Clemens, A. Bartels, S. Bystrzanowski, H. Chladil, H. Leitner, G. Dehm, R. Gerling, F.P. Schimansky, Grain refinement in  $\gamma$ -TiAl-based alloys by solid state phase transformations, *Intermetallics* 14 (2006) 1380-1385.
- [13] S.R. Dey, E. Bouzy, A. Hazotte, EBSD characterisation of massive  $\gamma$  nucleation and growth in a TiAl-based alloy, *Intermetallics* 14 (2005) 444-449.
- [14] D. Hu, X. Wu, M.H. Loretto, Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys, *Intermetallics* 13 (2005) 914-919.
- [15] D. Hu, A.J. Huang, X. Wu, On the massive phase transformation regime in TiAl alloys: The alloying effect on massive/lamellar competition, *Intermetallics* 15 (2007) 327-332.
- [16] A. Sankaran, E. Bouzy, M. Humbert, A. Hazotte, Variant selection during nucleation and growth of  $\gamma$ -massive phase in TiAl-based intermetallic alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 1230-1242.
- [17] A. Sankaran, E. Bouzy, J.J. Funderberger, A. Hazotte, Texture and microstructure evolution during tempering of  $\gamma$ -massive phase in a TiAl-based alloy, *Intermetallics* 17 (2009) 1007-1016.
- [18] M. Thomas, J.L. Raviart, F. Popoff, Cast and PM processing development in gamma aluminides, *Intermetallics* 13 (2005) 944-951.
- [19] M. Charpentier, D. Daloz, E. Gautier, G. Lesoult, A. Hazotte, 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. A* 34 (2003) 2139-2148.
- [20] D. Daloz, U. Hecht, J. Zollinger, H. Combeau, A. Hazotte, M. Založnik, Microsegregation, macrosegregation and related phase transformations in TiAl alloys, *Intermetallics* 19 (2011) 749-756.
- [21] A. Couret, G. Molénat, J. Galy, M. Thomas, Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering, *Intermetallics* 16 (2008) 1134-1141.
- [22] X. Lu, X.B. He, B. Zhang, L. Zhang, X.H. Qu, Z.X. Guo, Microstructure and mechanical properties of a spark plasma sintered Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.1Y alloy, *Intermetallics* 17 (2009) 840-846.
- [23] H. Jabbar, J.-P. Monchoux, F. Houdellier, Dollé, Mickael, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, M. Thomas, A. Couret, Microstructure and mechanical properties of high niobium containing TiAl alloys elaborated by spark plasma sintering, *Intermetallics* 18 (2010) 2312-2321.
- [24] H. Jabbar, J.P. Monchoux, M. Thomas, A. Couret, Microstructures and deformation mechanisms of a G4 TiAl alloy produced by spark plasma sintering, *Acta Mater.* 59 (2011) 7574-7585.
- [25] H.A. Calderon, V. Garibay-Febles, M. Umemoto, M. Yamaguchi, Mechanical properties of nanocrystalline Ti-Al-X alloys, *Mat. Sci. Eng. A* 329-331 (2002) 196-205.
- [26] Y.Y. Chen, H.B. Yu, D.L. Zhang, L.H. Chai, Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained TiAl intermetallic alloy, *Mat. Sci. Eng. A* 525 (2009) 166-173.
- [27] S. Kerry, M.R. Winstone, Creep behaviour of Ti<sub>3</sub>Al-based titanium aluminide alloys containing molybdenum, *Mat. Sci. Eng. A* 192-193, Part 2 (1995) 856-861.
- [28] P. Bhattacharya, P. Bellon, R.S. Averback, S.J. Hales, Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 187 - 196.
- [29] R.J. Schaeffer, G.M. Janowski, Phase transformation effects during hip of TiAl, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1645-1651.
- [30] M. Charpentier, D. Daloz, A. Hazotte, Interaction between phase transformation and compression sintering in a TiAl-based intermetallic alloy, *Kovove Mater.* 50 (2012) 301-307.
- [31] F.D. Fischer, T. Waitz, C. Scheu, L. Cha, G. Dehm, T. Antretter, H. Clemens, Study of nanometer-scaled lamellar microstructure in a Ti-45Al-7.5Nb alloy – Experiments and modeling, *Intermetallics* 18 (2010) 509-517.
- [32] R. Chaim, Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, *Mat. Sci. Eng. A* 443 (2007) 25-32.
- [33] R. Bohn, T. Klassen, R. Bormann, Mechanical behavior of submicron-grained  $\gamma$ -TiAl-based alloys at elevated temperatures, *Intermetallics* 9 (2001) 559-569.

[34] H. Inui, M. Matsumurot, D.-H. Wu, M. Yamaguchi, Temperature dependence of yield stress, deformation mode and deformation structure in single crystals of TiAl (Ti-56 at.% Al), *Philos. Mag. A* 75 (1997) 395 - 423.

[35] B. Viguier, J. Bonneville, J.L. Martin, The mechanical properties of single phase  $\gamma$   $Ti_{47}Al_{51}Mn_2$  polycrystals, *Acta Mater.* 44 (1996) 4403-4415.

[36] H. Lipsitt, D. Shechtman, R. Schafrik, The deformation and fracture of TiAl at elevated temperatures, *Metall. Mater. Trans. A* 6 (1975) 1991-1996.

[37] D.A. Hughes, N. Hansen, High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms, *Acta Mater.* 45 (1997) 3871-3886.

[38] H. Jabbar, A. Couret, L. Durand, J.-P. Monchoux, Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9826-9835.