

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Ahmed HALKOUM

**Cinétique des transformations de phases dans un alliage
à base du composé Ti_2AlNb pour application
aéronautique**

Le 04 octobre 2020

Jury

Président	M. Fateh HELLAL	Professeur	ENP
Encadreur	M. Mohamed CHITROUB	Professeur	ENP
Examineurs	M. Hamid SEDJAL	Docteur	ENP
	M. Choayb BOUHAFS	Docteur	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Ahmed HALKOUM

**Cinétique des transformations de phases dans un alliage
à base du composé Ti_2AlNb pour application
aéronautique**

Le 04 octobre 2020

Jury

Président	M. Fateh HELLAL	Professeur	ENP
Encadreur	M. Mohamed CHITROUB	Professeur	ENP
Examineurs	M. Hamid SEDJAL	Docteur	ENP
	M. Choayb BOUHAFS	Docteur	ENP

في هذا المشروع، تم دراسة حركية تحولات الطور في سبيكة تيتانيوم المكونة أساساً من Ti_2AlNb عن طريق قياس المقاومة الكهربائية أثناء المعالجات الحرارية (ذات الحرارة الثابتة) عند درجات حرارة مختلفة. إن استخدام العديد من تقنيات التوصيف المجهرية SEM, DRX 4 CIRCLES و DSC جعل من الممكن تحديد مجالات استقرار الأطوار في المراحل المختلفة وتحديد نسبها في نهاية التحولات. بعد كل هذه النتائج، تم إنشاء مخطط TTT الجزئي للسبيكة.

الكلمات المفتاحية : تحولات الطور، Ti_2AlNb ، مخطط TTT، المقاومة الكهربائية.

Abstract

In this work, phase transformations kinetics in a titanium alloy based on Ti_2AlNb were studied by in situ measurement of electrical resistivity during isothermal heat treatments at different temperatures. The use of several microstructural characterization techniques such as SEM, DRX 4 CIRECLES and DSC allowed to delimit the stability domains of the different phases and to quantify them at the end of the transformations. After all of these results, The partial TTT diagram of the alloy was established.

Key words : Phase transformations, Ti_2AlNb , TTT diagram, Electrical resistivity.

Résumé

Dans ce travail, les cinétiques des transformations de phase dans un alliage de titane à base du composé Ti_2AlNb ont été étudiées par mesure in situ de la résistivité électrique pendant les traitements thermiques isothermes à différentes températures. L'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation microstructurales comme le MEB, DRX 4 CRECLES et DSC ont permis de délimiter les domaines de stabilité des différentes phases et de les quantifier à la fin des transformations. Le diagramme TTT partiel de l'alliage a été établis à l'issue de tous les résultats.

Mots clés : Transformations de phases, Ti_2AlNb , Diagramme TTT, Résistivité électrique.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe 303 « microstructures et contraintes » au département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie (SI2M), de l'Institut Jean Lamour à Nancy en étroite collaboration avec le Centre Des Matériaux de l'école des Mines de Paris (Évry) et Safran Tech. je remercie M.Thierry BELMONTE, directeur de l'IJL et Mme.Sabine DENIS, chef de département SI2M de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Je remercie également mes encadrants, Vladimir ESIN, Benoît DENAND et Mohamed CHITROUB qui, malgré l'épidémie du covid-19, ont fait tout ce qui est possible pour m'aider à atteindre les objectifs de mon stage. J'adresse mes remerciements aussi à Pierre SALLOT et Jérôme DELFOSSE de Safran Tech d'avoir suivi les résultats de mon stage et pour les discussions enrichissantes avec eux.

Mes remerciements vont tout particulièrement à mes enseignants à l'école nationale polytechnique qui ont tous fait pour faciliter mon échange académique avec l'Université de lorraine.

Je tiens à remercier M. Fateh HELLAL d'avoir accepter de présider le jury de ma soutenance. Ainsi, M. Hamid SEDJAL et M. Choayb BOUHAFS pour examiner mon travail.

Je désire également remercier toutes les personnes qui ont rendu ce travail possible et qui ont contribué à améliorer mon expérience par la moindre des choses.

Enfin, un grand merci pour mes parents, ma soeur et mes deux frères qui ont toujours été à coté de moi et qui m'ont encouragé sans cesse. C'est à vous que je dédie mon travail.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	9
Contexte industriel	12
1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1.1 Différentes familles d'alliages de titane dans l'aéronautique	15
1.1.1 Les alliages de titane	16
1.1.2 Classification des alliages de titane	16
1.1.2.1 Alliages α	17
1.1.2.2 Alliages $\alpha+\beta$	18
1.1.2.3 Alliages β -métastables	18
1.1.2.4 Alliages β	18
1.2 Les alliages de titane à base de système Ti-Al-Nb	19
1.2.1 Alliages à base de α_2 -Ti ₃ Al et γ -TiAl	20
1.2.1.1 Diagramme de phases binaire Ti-Al	20
1.2.2 Les alliages à base du composé orthorhombique O-Ti ₂ AlNb	21
1.2.2.1 Composition	21
1.2.2.2 Phases	22
1.2.2.3 Traitements thermiques et microstructures	24
1.2.2.4 Alliage S12 étudié	25
1.3 Résistivité électrique : un moyen d'étude des transformations de phase dans les alliages métalliques	26
1.3.1 Influence de l'état physico-chimique sur la résistivité	27
2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	28
2.1 Introduction	29
2.2 Techniques expérimentales pour l'étude des transformations de phases	31
2.2.1 Résistivité électrique et dilatomètre à cycle rapide	31
2.2.2 Préparation métallographique et observation sous microscope	32
2.2.2.1 Microscope optique	32
2.2.2.2 Microscope électronique à balayage	33
2.2.3 Diffractométrie de rayons X	33
2.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage	33
2.3 Matériau étudié	34
2.3.1 Procédé d'élaboration	34
2.3.2 Caractérisation de l'état de réception	35
2.4 Résultats de l'étude expérimentale	36
2.4.1 Étude de la mise en solution	36
2.4.1.1 Résistivité électrique	36

2.4.1.1.1	Essai 1	37
2.4.1.1.2	Essai 2 : conditions de mise en solution	38
2.4.1.2	Température du transus : Analyse thermique différentielle	39
2.4.2	Conclusion partielle	41
2.4.3	Traitements thermiques isothermes : Micrographies et cinétiques des transformations de phases	42
2.4.3.1	Domaine de 945 °C à 1040 °C	44
2.4.3.2	Domaine de 760 °C à 945 °C	46
2.4.3.3	Établissement du diagramme Temps-Température-Transformation TTT	48
2.4.4	Traitements thermiques interrompus	49
2.4.5	Analyse en DRX 4 cercles	52
2.5	Discussion des résultats	53
2.5.1	Variation de la résistivité au cours du chauffage jusqu'à 1050 °C	53
2.5.2	Cinétiques des transformations	54
2.5.3	Traitements thermiques interrompus	54
2.6	Conclusion	56
2.7	Perspectives	56

Bibliographie	57
----------------------	-----------

Annexe	61
---------------	-----------

Table des figures

1	Traitement thermomécaniques typiques des alliages de titane [7].	11
2	Traitement thermomécanique superposé sur le diagramme TTT de l'alliage Ti-6246 [4].	11
1.1	Un diagramme pseudo-binaire correspondant aux alliages de titane avec des exemples classés selon leurs catégories [2].	17
1.2	Corrélation entre la ténacité des alliages de titane et la limite élastique [7].	19
1.3	La partie centrale du digramme Ti-Al. La zone grise représente la fenêtre de composition pour les alliages à base de γ -TiAl avec des indications pour les températures de traitements thermomécaniques ((1) : traitement thermique, (2) : forgeage et extrusion, (3) : pression isostatique) [9].	20
1.4	Structures cristallines des composés :(a) α_2 -Ti ₃ Al et (b) γ -TiAl [10].	21
1.5	Coupe isopléte Ti-22Al [14].	23
1.6	Microstructures de l'alliage Ti-25Al-12.5Nb refroidi à partir de 1100 °C. (a) micrographie optique des grains de α_2 avec une autre phase dans les joints de grains (b) micrographie sous MET de la phase α_2 au centre et la phase O au joint de grain (c) zone de transition entre la phase α_2 et la phase O [12].	25
1.7	Microstructure finale de l'alliage S12 après élaboration par procédé VAR et le traitement thermique ci-dessus [18]	26
2.1	(a) Schéma de 4 fils électriques et un thermocouple soudés sur un échantillon . (b) Emplacement de l'échantillon dans le support du DCR.	32
2.2	Procédé d'élaboration PAM [28].	35
2.3	Exemple d'un échantillon réceptionné.	35
2.4	Micrographies MEB (BSE) de l'alliage S12 à l'état de réception. ¹	36
2.5	Micrographie MEB (BSE) de l'échantillon traité à 1020 °C pendant 30 min puis trempé à température ambiante.	37
2.6	Courbe de résistivité pendant de température ambiante jusqu'à 1050 °C.	38
2.7	Courbe partielle de résistivité au cours du chauffage de 900 °C à 1050 °C.	38
2.8	Micrographies MEB (BSE) de l'échantillon traité à 1050 °C pendant 30 min.	39
2.9	Courbe d'analyse thermique différentielle de l'échantillon pendant le chauffage à 5 °C/min.	40
2.10	Traitement thermique typique pour l'étude des cinétiques des transformations de phases.	42
2.11	Allure générale de la courbe de résistivité pendant un traitement thermique isotherme (courbe de traitement à la température T ₆).	43
2.12	Simulation par Thermocalc des fractions de phases de l'alliage S12 en fonction de la température [24].	44
2.13	Variation relative de la résistivité et la fraction de la phase transformée pendant les traitements thermiques à T _A et T _B	45

2.14	Micrographies au MEB (BSE) des échantillons traités à T_A (deux micrographies en haut) et T_B (deux micrographies en bas).	45
2.15	Variation relative de la résistivité et la fraction de la phase transformée pendant les traitements thermiques du domaine 760 °C à 945 °C.	46
2.16	Micrographies au MEB (BSE) des échantillons traités entre 760 °C et 945 °C (de droite à gauche et de haut en bas : de T_1 jusqu'à T_8).	47
2.17	Diagramme TTT expérimental de l'alliage S12 obtenu à partir de la résistivité électrique.	49
2.18	Micrographies MEB (BSE) des traitements interrompus comparés avec les traitements des transformations complètes (en haut : à droite T_4 -24h et à gauche T_4 -5min, en bas : à droite T_5 -18h et à gauche T_5 -2min).	50
2.19	Micrographies MEB (BSE) des échantillons de traitements interrompus focalisées sur les joints de grains.(à gauche T_4 -5min et à droite T_5 -2min)	51
2.20	Courbe de résistivité pendant le chauffage de température ambiante jusqu'à 1050°C	54
2.21	Micrographie d'un échantillon refroidi de 1050 °C (après mise en solution) jusqu'à T_4 et trempé directement sans maintien.	55

Liste des tableaux

1	Comparaison entre les propriétés des alliages de titane, les aluminures de titane et les superalliages à base de nickel [1].	10
1.1	Phases stable dans les différents domaines de température dans l'alliage 1. . . .	24
1.2	Phases stables dans les différents domaines de température dans l'alliage 2. . . .	24
2.1	Composition chimique de l'alliage S12.	34
2.2	Tableau d'isovaleurs t_{10} , t_{50} , t_{90}	48
2.3	Fractions massiques des différentes phases dans les échantillons T ₄ -24h et T ₄ -5min	51
2.4	Fractions de phases de différents échantillons obtenues par DRX.	52

Introduction générale

Dans le domaine de l'aéronautique, l'efficacité des avions civils ou militaires dépend de plusieurs facteurs inter-connectés comme l'aérodynamique, le rendement énergétique, ou la résistance des structures. Fabriquer des avions répondant à des critères écologiques et économiques plus sévères revient à réduire leurs masses globales en jouant sur la résistance spécifique des structures (rapport propriété /densité). La densité donc joue un rôle critique dans le choix des matériaux utilisés. Mais pas seulement, la résistance aux hautes températures est également considérée comme un critère clé pour fabriquer les pièces dans les zones les plus chaudes dans les moteurs à réacteurs (Jet Engines).

Les alliages de titane et les superalliages sont les plus exploités pour les applications hautes températures de fonctionnement. Bien que les superalliages base nickel sont plus performants à hautes températures que les alliages de titane, ils restent des alliages lourds (dans certains cas, la densité est le double par rapport à celle des alliages de titane). Donc le développement d'alliages de titane qui résistent aux hautes températures devient un enjeu majeur pour l'industrie de la construction des moteurs d'avions.

On distingue, les alliages de titane conventionnels qui sont utilisés jusqu'à une température de 600°C [1]. Au-delà de cette température la stabilité microstructurale et l'équilibre des phases n'est plus assuré (notamment de la phase α). Cependant, Les alliages à base des intermétalliques α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl et O-Ti₂AlNb sont communément appelés les aluminures de titane (En Anglais : Titanium Alumindes). Ces composés présentent de bonnes propriétés pour les applications à hautes températures ($T > 600$ °C). A 1100 °C, la phase α_2 -Ti₃Al subit une transformation d'ordre-désordre et commence à se décomposer en phase β à 1150 °C, γ -TiAl dissout à 1450 °C [2]. Comparant cette dernière classe avec les alliages conventionnels il est clair que les intermétalliques résistent mieux aux hautes températures. Malheureusement, ces composés intermétalliques sont très fragiles et donc moins tenaces. Le tableau 1 présente une comparaison entre les alliages conventionnels, alliages à base de α_2 , γ et les superalliages de nickel. (Les alliages de titane utilisés dans le domaine aéronautique seront détaillés dans la section 3).

Les caractéristiques principalement recherchées dans ces alliages pour l'aéronautique sont la résistance mécanique (tout en conservant la ductilité), la résistance au fluage et à la fatigue et la résistance à l'oxydation. Ces propriétés sont étroitement liées à la composition chimique, traitements thermomécaniques et la microstructure. Cette dernière dépend fortement de la gamme de traitement ther-

momécanique et plusieurs études démontrent que la déformation subite par l'alliage pendant les traitements conduit à des évolutions microstructurales comme la recristallisation et des transformations de phases ($\alpha_2 \rightarrow \gamma$ dans [3] et $\beta \rightarrow \alpha$ dans [4]).

Tab. 1 : Comparaison entre les propriétés des alliages de titane, les aluminures de titane et les superalliages à base de nickel [1].

Propriété	A base de titane	A base de Ti_2Al	A base de $TiAl$	Superalliages de Ni
Densité ($g.cm^{-3}$)	4.5	4.2 - 4.7	3.7 - 3.9	7.9 - 8.5
Limite élastique (MPa)	380 - 1150	700 - 990	350 - 600	800 - 1200
Résistance à la traction (MPa)	480 - 1200	800 - 1140	440 - 700	1250 - 1450
Ténacité à température ambiante ($MPa.\sqrt{m}$)	12 - 50	13 - 30	12 - 35	30 - 100
T de début de sensibilité au fluage ($^{\circ}C$)	600	750	750 - 950	800 - 1090
T de début sensibilité à l'oxydation ($^{\circ}C$)	600	650	800	870

Par exemple différentes études [5], [6] sur l'alliage de titane Ti17 ont porté sur la modélisation de recristallisation ainsi que sur les cinétiques de transformations de phases au cours de traitements thermiques et thermomécaniques. Ces travaux montrent l'importance de la maîtrise des connaissances sur les différents mécanismes permettant de contrôler la formation des microstructures survenant au cours de ces traitements. La figure 1 ci-dessous montre des traitements thermomécaniques typiques appliqués sur les alliages de titane dans différents états métallurgiques.

La connaissance antérieure des phases existantes et des microstructures de l'alliage étudié permet de déterminer la gamme de traitements thermomécaniques la plus appropriée à la microstructure finale souhaitée. Il est donc important d'établir les diagrammes temps-température-transformation TTT et le diagramme de transformations en refroidissement continu TRC de l'alliage. Ces diagrammes peuvent servir avant les opérations de mise en forme ainsi que pour les conditions de traitements thermiques. La figure 2 montre l'utilité du diagramme TTT pour l'étude des effets de traitements thermomécaniques appliqués sur des échantillons de l'alliage Ti-6246, le schéma du traitement a été superposé sur le diagramme TTT [4].

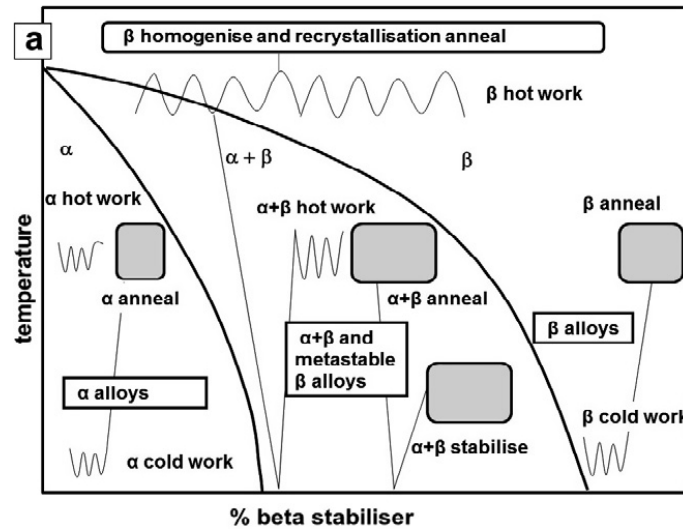


Fig. 1 : Traitement thermomécaniques typiques des alliages de titane [7].

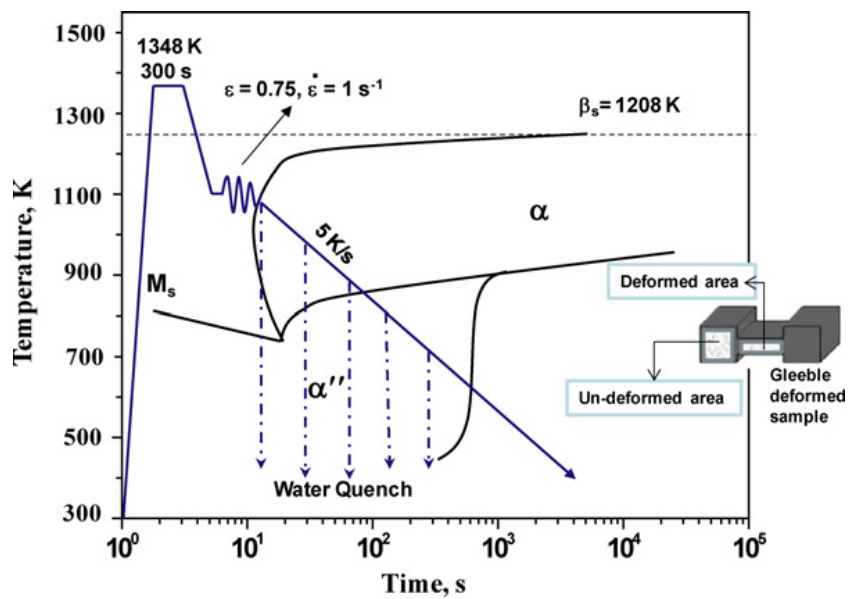


Fig. 2 : Traitement thermomécanique superposé sur le diagramme TTT de l'alliage Ti-6246 [4].

Contexte industriel

Pour développer un nouvel alliage plus résistant aux conditions de fonctionnement des moteurs aéronautiques, SAFRAN a commencé des études, il y a une vingtaine d'années, sur des alliages de Ti à base de composé orthorhombique O-Ti₂AlNb. Ceci a conduit à la définition d'un alliage optimisé dénommé S12 qui présente de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une excellente résistance à l'oxydation dans le domaine des hautes températures.

Pour arriver à l'industrialisation de cet alliage, des études préliminaires sont nécessaires pour définir la gamme de traitements thermomécaniques qui permettront d'obtenir la microstructure visée.

Dans ce contexte, le présent stage a pour objectif d'étudier les cinétiques de transformations de phases de l'alliage S12 dans le but d'établir le diagramme TTT afin de déterminer les domaines de températures de formation des différentes phases de cet alliage. Ce diagramme sera ensuite utilisé pour optimiser les traitements thermomécaniques. Ces optimisations font l'objet d'une partie de la thèse de MALLICK Robin qui étudie l'effet des traitements thermomécaniques sur la microstructure et la recristallisation du même alliage.

Plusieurs traitements thermiques seront réalisés au cours desquels la résistivité sera mesurée in situ. Des analyses microstructurales en microscopie électronique à balayage et en transmission ainsi que des analyses par diffraction des rayons X apporteront des informations complémentaires sur la morphologie, la cristallographie voir la fraction des phases présentes pour chaque maintien isotherme. Ces analyses permettront de définir les transformations de phase qui sont à l'origine des variations observées sur la courbe de résistivité et donc délimiter les domaines de stabilité de chacune des phases. Ces travaux seront effectués principalement à l'institut Jean Lamour à Nancy et plus ponctuellement au Centre des Matériaux à Évry (notamment pour des analyses en microscopie électronique en transmission).

Cette étude bibliographique constitue un point de démarrage des travaux de ce stage, la section 3 est dédiée à une présentation générale des alliages de titane utilisés dans le domaine de l'aéronautique pour positionner l'alliage S12 par rapport aux autres classes d'alliages.

La section 4 contient une présentation spécifique sur les alliages de Ti à base de composé orthorhombique O-Ti₂AlNb en abordant l'équilibre entre phases et l'alliage S12 en détails.

La section 5 portera sur la méthode de résistivité électrique et sa sensibilité aux transformations de phases. Enfin une conclusion donnera un plan de travail du stage.

Chapitre 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Différentes familles d'alliages de titane dans l'aéronautique

Depuis les années 1950, les alliages de titane ont été exploités étroitement dans l'aéronautique grâce à une combinaison de propriétés rarement trouvées dans un autre type d'alliage. D'après [1], en 1990, la masse des pièces en alliage de titane constituait 31% de la masse totale des moteurs d'avion par rapport à 3% en 1950.

Ces dernières années, d'autres domaines comme le domaine médical (prothèse de hanche) et l'industrie chimique et sidérurgique (échangeurs de chaleur) commencent à exploiter les alliages de titane grâce leurs propriétés bien spécifiques comme la biocompatibilité ou la résistance à l'oxydation. Cependant, l'aéronautique reste le domaine qui bénéficie le mieux de l'ensemble des propriétés des alliages de titane. Il se trouve dans les composants des moteurs d'avions, caissons de voilure, fuselage, train d'atterrissage. À titre d'exemple de ces propriétés [8], on mentionne :

- La résistance spécifique (strength to weight ratio) : la densité de Ti est 40% plus faible que la densité de l'acier.
- Résistance aux hautes températures : certains alliages maintiennent leurs propriétés jusqu'à une température de 600 °C. (alliages conventionnels de titane).
- Haute conductivité thermique : la grande quantité de chaleur produite dans les moteurs d'avion exige l'évacuation rapide cette chaleur.
- Faible coefficient de dilatation : possibilité de le combiner avec les céramiques, les composites et le verre.
- Résistance à la corrosion : formation de film d'oxyde permettant de protéger les structures des environnements agressifs et empêcher la cavitation et les abrasions due à l'air dense pendant le vol donc moins d'opérations de maintenance.
- Bonne soudabilité : en évitant l'assemblage par des attaches mécaniques qui sont beaucoup utilisées dans les alliages d'aluminium.

Dans ce qui suit, les deux grandes familles des alliages de titane seront présentées avec des exemples des alliages les plus utilisés dans l'aéronautique.

1.1.1 Les alliages de titane

Le titane c'est un élément chimique de densité $\rho = 4.507 \text{ g.cm}^{-3}$, il subit une transformation allotropique à une température de 882.5 °C appelée transus β d'une phase hexagonale α à une phase cubique centrée β [2]. Les éléments chimiques quand ils sont dissous dans le titane provoquent un changement du transus β soit en augmentant la température ou en la diminuant. Donc les éléments chimiques sont classés selon ce critère respectivement en deux catégories :

- Les alphas (α -stabilizers) : comme l'Aluminium Al et l'Oxygène O.
- Les bêtas (β -stabilizers) : comme le Molybdène Mo et le Vanadium V, en général sont des métaux de transition.

1.1.2 Classification des alliages de titane

Les alliages de titane dans l'aéronautique sont souvent des alliages constitués de plus de 2 éléments d'alliage qui peuvent être des éléments alphas et betas dans différentes proportions. Pour cela, on peut les classer selon les proportions de phases qui sont stable à température ambiante en : alliages α , alliage $\alpha+\beta$, alliages β (figure 1.1). Dans la littérature, on définit deux indicateurs Al_{eq} (Equivalent Aluminium Content) et Mo_{eq} (Equivalent Molybdenum Content) pour pouvoir classer les alliages de titane en ces catégories [2] : $[X]$ est le % massique de élément X.

$$Al_{eq} = [Al] + \left[\frac{Zr}{6}\right] + \left[\frac{Sn}{3}\right] + 10[O] \quad (1.1)$$

$$Mo_{eq} = [Mo] + \left[\frac{Ta}{6}\right] + \left[\frac{Nb}{3.6}\right] + \left[\frac{W}{2.5}\right] + \left[\frac{V}{1.5}\right] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] \\ + 1.7[Co] + 2.5[Fe] \quad (1.2)$$

Le rapport entre ces deux indicateurs peut donner une idée sur les phases présentes dans l'alliage à température ambiante. La figure ?? présente un diagramme pseudo-binaire montrant l'influence des éléments d'alliag sur le type d'alliage.

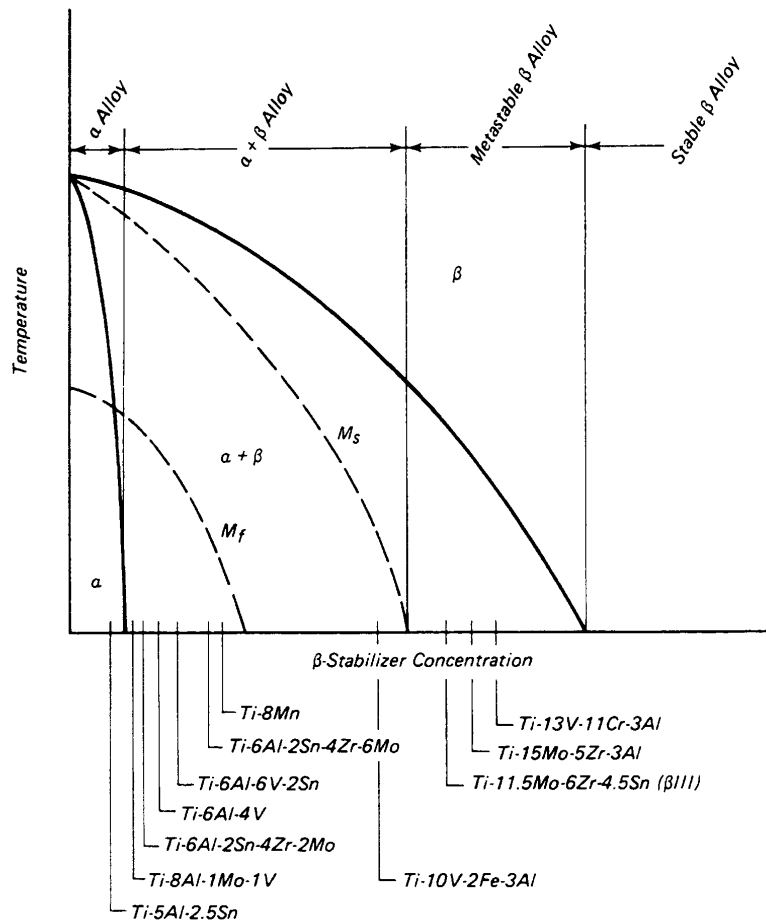


Fig. 1.1 : Un diagramme pseudo-binaire correspondant aux alliages de titane avec des exemples classés selon leurs catégories [2].

1.1.2.1 Alliages α

La seule phase qui existe à température ambiante pour les alliages α est la phase α , les alliages α présentent de bonnes propriétés de résistance mécanique, résistance au fluage et soudabilité ainsi qu'une stabilité microstructurale à haute température (la transformation $\alpha/\alpha+\beta$ s'effectue à haute température en le comparant aux alliages $\alpha+\beta$ comme le montre la figure ??) mais ils présentent de mauvaise aptitude au formage à froid. On donne l'exemple de l'alliage TA5E qui a un indicateur $Mo_{eq} = 0$ [6].

L'Addition de l'Al augmente la résistance mécanique et en même temps la densité de l'alliage démunie. L'utilisation de Zr au-dessus de 6 % mass peut diminuer la ductilité et la résistance au fluage [1].

Cependant, il existe une limite à ces éléments d'alliage au-delà desquels la phase α se décompose pour former des précipités de la phase fragile α_2 -Ti₃Al. Une équation (3) empirique donne cette limite comme suivant [1] :

$$Al_{eq} = [Al] + \left[\frac{Zr}{6}\right] + \left[\frac{Sn}{3}\right] + 10[O+C+2N] \leq 9 \quad (1.3)$$

1.1.2.2 Alliages $\alpha+\beta$

Les alliages $\alpha+\beta$ sont constitués d'un mélange de deux phases α et β à température ambiante avec différentes fractions volumiques, ils peuvent subir une transformation martensitique au cours d'une trempe depuis le domaine monophasé β . L'alliage TA6V4 est un alliage $\alpha+\beta$.

1.1.2.3 Alliages β -métastables

Dans le cas où le Mo_{eq} dépasse une certaine limite, la transformation martensitique ne pourra pas avoir lieu pendant une trempe depuis le domaine β . cette catégorie d'alliage est dénommée β métastable ou pseudo béta. Par contre, ce type d'alliage présente une transformation martensitique induite par déformation [5]. L'alliage Ti17 et Ti-10V-2Fe-3Al sont des alliages β métastable. La figure 1.2 montre une bonne combinaison de la ténacité avec la résistance mécanique pour les alliages métastables, ceci montre pourquoi ils sont préférés pour les applications structurales.

1.1.2.4 Alliages β

Les alliages β présentent une phase β stable à température ambiante, ils contiennent une grande quantité d'éléments betagènes par rapport aux éléments alphas, comme le Mo, V, Nb et Fe. Le Mo a été utilisé comme un élément principal pour les alliages β . Le Si a un effet remarquable sur la résistance au fluage. Ces alliages ont une bonne réponse au traitement thermique ainsi qu'une bonne formabilité à froid. On donne l'exemple de l'alliage : Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn qui est un alliage commercial de la famille β .

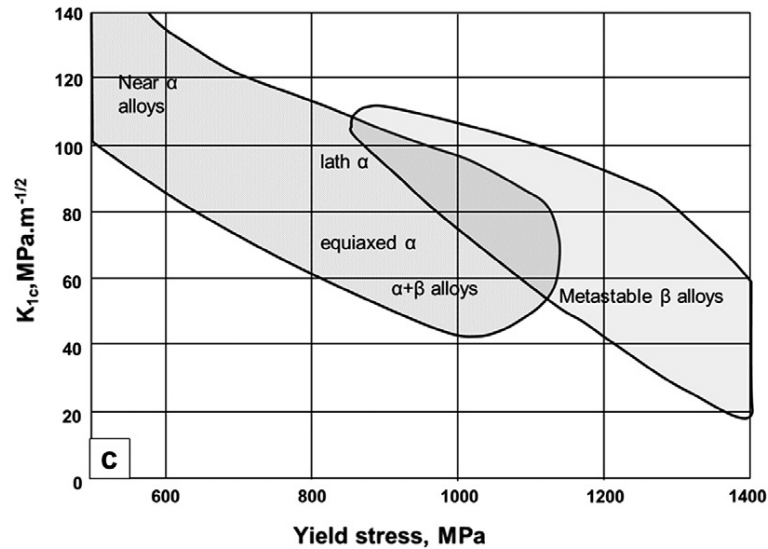


Fig. 1.2 : Corrélation entre la ténacité des alliages de titane et la limite élastique [7].

1.2 Les alliages de titane à base de système Ti-Al-Nb

Les alliages de titane abordés dans la section précédente sont appelés dans la littérature "les alliages de titane conventionnels". Pourtant que les alliages conventionnels ont remplacé les aciers, ils présentent encore des inconvénients comme par exemple la faible température de service qui ne dépasse généralement pas $0.4T_f$ par rapport à $0.8T_f$ (T_f c'est la température de fusion) pour les alliages à base de Nickel [1]. Cela est principalement dû au fait que la stabilité métallurgique est régie par la transformation $\beta \longleftrightarrow \alpha + \beta$ et de l'effet de la forte oxydation à partir de hautes températures. Plusieurs tentatives de développement de nouveaux alliages basés sur l'introduction des précipités intermétalliques fins dans des matrices α et $\alpha + \beta$ ont montré des difficultés dans les processus de leurs élaborations.

Une autre famille d'alliage basée sur le system Ti-Al-Nb et Ti-Al a connu son développement dès le début des années 1990. Les alliages de cette famille dénommés les aluminures de titane sont basés sur des composés intermétalliques α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl et O-Ti₂AlNb.

1.2.1 Alliages à base de α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl

1.2.1.1 Diagramme de phases binaire Ti-Al

Les alliages à base α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl sont décrits principalement sur la partie centrale du diagramme binaire Ti-Al Figure 1.3. Dans cet intervalle de concentration, les phases qui peuvent apparaître sont :

- phases désordonnées : Liquide, α (Structure hexagonale compacte), β (cubique centrée)
- les phases intermétalliques ordonnées (Figure 1.4) :
 - la phase α_2 -Ti₃Al de structure D0₁₉
 - la phase γ -TiAl de structure L1₀

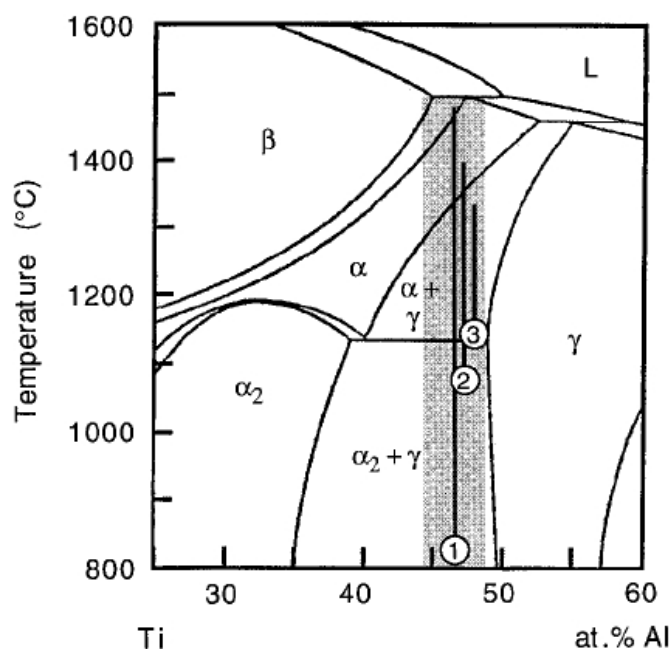


Fig. 1.3 : La partie centrale du diagramme Ti-Al. La zone grise représente la fenêtre de composition pour les alliages à base de γ -TiAl avec des indications pour les températures de traitements thermomécaniques ((1) : traitement thermique, (2) : forgeage et extrusion, (3) : pression isostatique) [9].

La phase γ -TiAl se forme dans les alliages Ti-Al de grande concentration d'Al soit $> 50\%$ at à 800 °C et La phase α_2 se forme à partir d'une concentration supérieure à 15% at d'Al. Pour des alliages avec de moyennes concentrations d'aluminium, les deux phases coexistent. Par exemple, pour l'alliage Ti-(45-49)Al, sous un

refroidissement lent une microstructure lamellaire est formée, elle est constituée des plaquettes fines parallèles de α_2 et γ [9]. Cette dernière se forme à partir des deux transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\alpha_2 \rightarrow \gamma$.

Ces alliages sont les meilleurs candidats pour des applications à hautes températures qui demandent une bonne résistance mécanique spécifique, une faible densité et de bonne rigidité. Néanmoins, les alliages basés sur α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl ne peuvent pas remplacer les superalliages à base de Nickel à cause de leur fragilité.

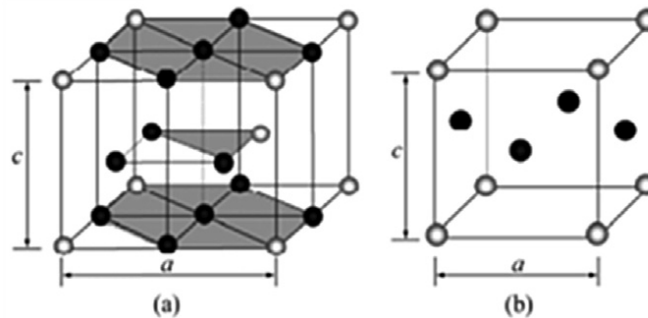


Fig. 1.4 : Structures cristallines des composés : (a) α_2 -Ti₃Al et (b) γ -TiAl [10].

1.2.2 Les alliages à base du composé orthorhombique O-Ti₂AlNb

1.2.2.1 Composition

Pour surpasser les défauts des aluminures de titane à base de α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl, l'ajout d'autres éléments d'alliage a été effectué et l'effet de ces éléments a été défini [11]. L'addition d'un troisième élément modifie les domaines de stabilité des phases existantes et la génération d'autres phases est possible. Par exemple, l'ajout du Mo dans les alliages Ti-Al avec des teneurs en Al > 25 at % conduit à l'apparition de la phase ordonnée Ti₂AlMo [12] et l'ajout de Nb conduit à l'apparition de la phase O-Ti₂AlNb. Cette dernière présente une ductilité meilleure que les composées intermétalliques α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl.

Le niobium Nb a été observé comme l'élément d'alliage qui a plus d'effets sur le diagramme de phases du système Ti-Al. Il améliore la ductilité de ces alliages en changeant les systèmes de glissement de dislocations de la phase α_2 et stabilise la phase ordonnée B2 (les autres éléments betagènes comme Mo, V ont le même effet). L'effet de Nb sur l'apparition de la phase (ordonnée) orthorhombique O-Ti₂AlNb dans la littérature n'est pas très bien précis. Dans [1], il est considéré que la phase

O apparaît si la teneur en Nb dans l'alliage dépasse 12 %. Mais récemment, il a été montré dans un alliage de composition Ti-42Al-8.5Nb % at l'existence de la phase O malgré la faible concentration en Nb. L'alliage étudié est un alliage à base de composé intermétallique γ (vu le pourcentage élevé d'aluminium) avec une phase minoritaire α_2 à partir duquel la phase O est obtenue [13]. Tandis que la phase O dans les alliages à base de α_2 est détectée dans l'alliage Ti-25Al-12.5Nb at % depuis les années 1980 [12]. Donc une différence claire entre les alliages à base de α_2 et à base de γ en ce qui concerne l'apparition de la phase O-Ti₂AlNb.

La composition chimique de l'alliage a un grand effet sur les propriétés mécaniques : une bonne résistance à l'oxydation nécessite un rapport Al/Nb (en % at) élevée. Plus le pourcentage de l'Al est élevé plus l'allongement à rupture à température ambiante est faible. La ductilité et la résistance au fluage diminuent avec la diminution du teneur en Nb. Le Zr améliore la résistance à l'oxydation. Le Mo, Zr et Si améliorent la résistance au fluage [11].

Cette coupe verticale à 22 % at d'aluminium du system Ti-Al-Nb (Figure ??) donne une idée sur les phases stables à haute et à basse température pour différentes compositions de Nb superposées avec des résultats des analyses de l'étude [14]. On peut revenir sur cette figure quand l'alliage S12 sera abordé (concentration en Al pour l'alliage S12 est 23 % at).

1.2.2.2 Phases

Les alliages à base d'aluminures de titane sont tous les alliages qui peuvent avoir la phase α_2 ou γ dans une fenêtre de température pendant le refroidissement. Comme il a été montré dans la section précédente, à cause des éléments d'alliage plusieurs phases peuvent apparaître comme la phase O ou B2.

D'après les études [13], [15], on peut conclure que :

Dans un alliage à base de γ de composition Ti-42Al-8,5Nb et un alliage à base de α_2 de composition Ti-24.3Al-24.8Nb-1Zr-1.4V-0.6Mo-0.3Si, les phases qui peuvent exister en fonction de la température sont : la phase γ -TiAl de structure L1₀, phase α_2 de structure D019, la phase β de structure B2, la phase β désordonnée de structure CC et la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb. Cette dernière phase peut prendre deux formes : la phase O1-Ti₂AlNb c'est une phase désordonnée de structure orthorhombique et la phase O2-Ti₂AlNb c'est phase ordonnée de structure orthorhombique où les atomes de niobium Nb prennent des sites spécifiques dans la maille [13].

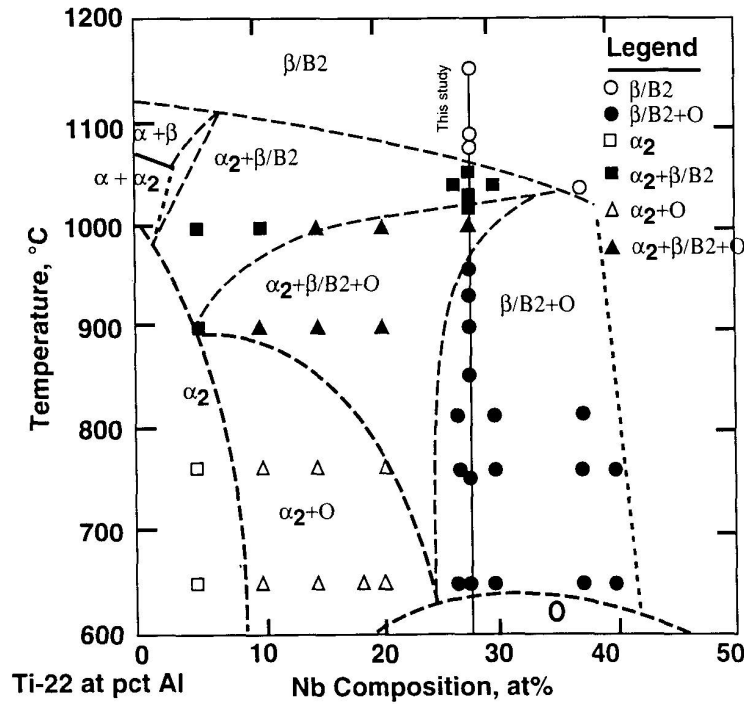


Fig. 1.5 : Coupe isoplète Ti-22Al [14].

Chacune de ces phases confère certaines propriétés mécaniques au matériau. La phase O ; par exemple, augmente la résistance au fluage mais elle présente une faible ténacité et ductilité à température ambiante. La phase β augmente la ductilité de l'alliage et la phase α_2 diminue la résistance au fluage [14].

Il faut noter que la phase B2 peut influencer sur la ductilité de certains alliages à cause de sa structure ordonnée. La température de transition ordre-désordre de la phase β reste discutable entre les chercheurs. Il a été supposé par un groupe de chercheurs que la température de transition pour les alliages de composition proche de la composition Ti-25Al-(25-40)Nb est entre 700 et 875 °C [15]. Comparons maintenant les domaines de stabilité des phases de deux alliages à composé orthorhombique O :

Le premier c'est l'alliage : Ti-24.3Al-24.8Nb-1Zr-1.4V-0.6Mo-0.3Si [15].

Le deuxième alliage est : Ti-23Al-27Nb [14].

Ces deux tableaux donnent une idée sur les phases qui apparaissent dans différents domaines de température et l'ordre de leur apparition ainsi que la différence entre les deux alliages. Le deuxième alliage présente une phase ordonnée B2 à $T > 875$ °C donc des propriétés différentes à celle la phase β .

Tab. 1.1 : Phases stable dans les différents domaines de température dans l’alliage 1.

T (°C)	T _{amb} -750	800-950	1000	1050
Phases	β +O	β +O+ α_2	β + α_2	β

Tab. 1.2 : Phases stables dans les différents domaines de température dans l’alliage 2.

T (°C)	T _{amb} -875	875-975	975-1010	1010-1070	>1070
Phases	β +O	B2+O	B2+O+ α_2	B2+ α_2	B2

1.2.2.3 Traitements thermiques et microstructures

Pour obtenir la microstructure qui donne les meilleures propriétés mécaniques, des traitements thermiques sont nécessaires. La microstructure finale dépend de la température et du temps de traitement.

Pour les alliages de titane à base de composé orthorhombique O-Ti₂AlNb, la phase O peut se former par différents mécanismes :

- La transformation : $\alpha_2 \rightarrow O$

La phase O précipite par un mécanisme de diffusion sous forme de lamelles fines dans la matrice : α_2 sans passer par des phases métastables [16].

- La transformation : B2 \rightarrow O La phase O se forme par mise en ordre d’une phase intermédiaire B19 selon la transformation : B2 \rightarrow B19 (orthorhombique) \rightarrow O [17]. Dans l’alliage Ti-42Al-8.5Nb de microstructure lamellaire $\alpha_2 + \gamma$, la transformation $\alpha_2 \rightarrow O$ a eu lieu par migration des atomes dans la direction $\langle 11-20 \rangle$ de la phase hexagonale α_2 [13].

Dans le cas de Ti-23Al-27Nb, cet alliage présente différentes morphologies après la trempe selon la température de traitement. Si le traitement se fait à une température de 875 °C ou plus, la microstructure résultante sera une microstructure équiaxe. Sinon, sous 875 °C, la phase B2 se décompose en phase O et une phase de structure CC, ce mélange présente une morphologie lenticulaire [14]. Ci-dessus (figure 1.6), des microstructures de l’alliage Ti-25Al-12.5Nb [12].

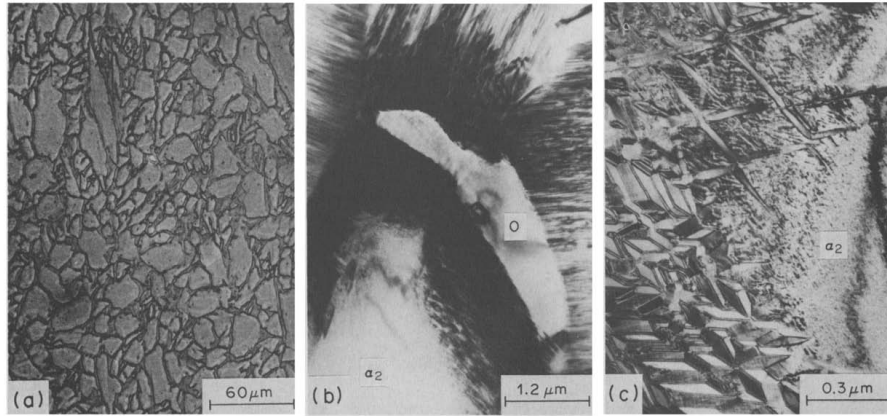


Fig. 1.6 : Microstructures de l’alliage Ti-25Al-12.5Nb refroidi à partir de 1100 °C. (a) micrographie optique des grains de α_2 avec une autre phase dans les joints de grains (b) micrographie sous MET de la phase α_2 au centre et la phase O au joint de grain (c) zone de transition entre la phase α_2 et la phase O [12].

1.2.2.4 Alliage S12 étudié

Dans le cadre de la présente étude, les cinétiques des transformations de phases dans un alliage à composé intermétallique O-Ti₂AlNb, appelé S12 seront étudiées. La composition de cet alliage est Ti-23Al-21,5Nb-1,5Mo-1,3Zr-0,25Si (% at.). Il possède une densité de 5.1 g.cm^{-3} et présente une résistance à l’oxydation meilleure que les alliages de titane conventionnels Ti-64, Ti6242 [18].

Il a été obtenu par VAR (vaccum arc remelting) puis subit un traitement thermomécanique résultant en microstructure constituée de 3 phases : β , α_2 , O (Figure 1.7).Le traitement thermomécanique passe par les étapes suivantes :

- Extrusion à chaud dans le domaine de stabilité de la phase β .
- Forgeage dans le domaine de stabilité de $\alpha_2+\beta$.
- Traitement thermique réalisé en 3 étapes (mise en solution, formation de lattes primaires de la phase O et puis des lattes secondaires).

D’autres échantillons ont été obtenus par le procédé PAM (Plasma Arc Melting) qui présentent un état microstructural différent.

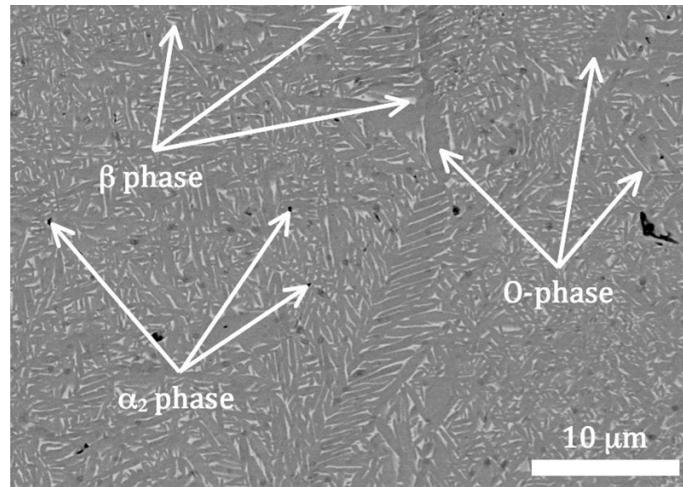


Fig. 1.7 : Microstructure finale de l'alliage S12 après élaboration par procédé VAR et le traitement thermique ci-dessus [18]

1.3 Résistivité électrique : un moyen d'étude des transformations de phase dans les alliages métalliques

Comme il a été évoqué dans la section 2, le but du présent travail est d'étudier les cinétiques des transformations de phases dans l'alliage S12 qui est un alliage de titane à composé orthorhombique O-Ti₂AlNb. Les résultats de cette étude doivent mener à l'établissement du digramme TTT.

Il existe plusieurs méthodes expérimentales d'étude des cinétiques de transformations [19] :

- **Méthodes directes** : elles permettent de suivre en temps réel les évolutions microstructurales au cours d'un traitement thermique / thermomécanique. Elles peuvent être semi-qualitatives [20] car la relation entre la propriété étudiée et l'avancement de transformation n'est pas linéaire. Comme par exemple : la dilatométrie, la calorimétrie, la résistivité électrique. D'autres permettent des mesures quantitatives en temps réels accessible sur les grands instruments comme la diffraction des rayons X haute énergie (synchrotron) ou la diffraction des neutrons.
- **Méthodes indirectes** : ce sont des méthodes qui permettent de caractériser l'état microstructural après l'essai et ainsi d'en déduire les transformations

de phases qui se sont produites. On donne l'exemple de la diffraction des rayons X, l'analyse métallographique des surfaces.

Dans le cadre de ce travail la technique de la résistivité électrique (méthode quatre points) est envisagée pour l'étude des cinétiques des transformations de phases. Le principe est de faire circuler un courant électrique dans l'échantillon à l'aide de deux fils soudés aux extrémités et une différence de potentiel sera mesurée par deux autres fils situés entre les fils amenant le courant.

Dans le cas des alliages de titane, cette méthode est meilleure que la méthode de dilatométrie qui est beaucoup plus utilisée pour étudier les aciers parce que la variation de volume induite par la transformation $\alpha \longleftrightarrow \beta$ est faible, rendant l'exploitation des résultats délicate. En plus, des études sur des alliages de Ti ont montré qu'une relation linéaire entre la résistivité et la cinétique de formation de la phase α peut exister [21].

1.3.1 Influence de l'état physico-chimique sur la résistivité

En général, la résistivité électrique est liée à la circulation des électrons qui assurent le passage du courant électrique dans le matériau. Plus l'état structural est perturbé plus la résistivité est grande. On peut résumer les facteurs influençant la résistivité en :

- Température : plus la température est élevée, plus la vibration thermique des atomes du réseau est importante et plus le passage des électrons de conduction est freiné.
- Solution solide et défauts cristallins : la perturbation du réseau cristallin entraîne une augmentation de la résistivité.
- La Résistivité est fonction de la/les structure(s) cristallographique(s) étudiées.
- Etat d'ordre et désordre des phases existantes dans l'échantillon.
- Pression : en général, la résistivité augmente avec la pression sauf quelques exceptions pour les métaux alcalins et alcalino-terreux [21], [22]. La variation est significative dans le cas des grandes variations de pression.

Chapitre 2

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

2.1 Introduction

En 1987, Banerjee et al [12] ont découvert une nouvelle phase dans l’alliage Ti-25%Al-12.5%Nb (%.at), c’est la phase orthorhombique O-Ti₂AlNb. Beaucoup de recherches ont été menés à l’issue de cette découverte pour investiguer les propriétés de ce composé et les propriétés qui les confère aux alliages. C’est le cas du travail de Rowe [23], qui a prouvé que les alliages à base de la phase O présentent une combinaison de propriétés qui n’est pas trouvée dans les alliages à base des composés α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl. Ces propriétés répondent bien aux exigences de l’industrie aéronautique comme par exemple la stabilité métallurgique à hautes températures, la ténacité et la résistance à l’oxydation.

Dans ce contexte, SAFRAN a développé une série d’alliages à base du composé O-Ti₂AlNb dont les éléments chimiques principaux sont : le Titane Ti, l’Aluminium Al et le Niobium Nb avec d’autres éléments d’alliages comme le Mo, Zr et le Si. Cette étude antérieure a permis de choisir une nuance optimisée appelée S12. Pour industrialiser cet alliage, plusieurs études ont été réalisées ou sont en cours de réalisation ; et dans ce cadre que s’inscrit mon stage. l’objectif principal de mon travail est d’étudier les cinétiques des transformations de phases au cours des traitements thermiques isothermes de l’alliage S12 et d’établir ensuite son diagramme TTT (temps-température-transformation).

Mon stage a été effectué à l’Institut Jean Lamour à Nancy en collaboration avec le Centre Des Matériaux à Évry où plusieurs techniques et moyens ont été utilisés. La matière de l’alliage a été fourni par le Centre des Matériaux sous forme de petits échantillons cylindriques, ces derniers ont subi des traitements thermiques isothermes à différentes températures au cours desquels la résistivité électrique a été mesurée. Pour ce faire, je me suis servi du Dilatomètre à Cycle Rapide (DCR) pour contrôler la température de l’échantillon et une unité de source et mesure d’électricité (combinant source de courant et mesure de tension) pour contrôler l’intensité du courant qui passe à travers l’échantillon et mesurer la résistance. Ensuite, L’échantillon est observé au Microscope électronique à balayage (MEB) et les données de la résistivité sont analysées. Plusieurs échantillons ont été sélectionnées pour faire la diffraction des rayons X à 4 cercles à fin de connaître les phases présentes dans l’échantillon et leurs fractions. Aussi, la technique de calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) a été utilisée pour définir la température du transus β et confirmer les conditions de mise en solution.

Dans ce que suit, je vais, d'abord, présenter les moyens expérimentaux utilisés durant mon stage.

Dans la section 3, j'aborderai le matériau S12 : méthode d'élaboration et la caractérisation à l'état de réception. Puis dans la section 4, je présenterai les résultats de mon stage à savoir les différentes températures de traitements thermiques, les courbes de résistivité obtenues, les micrographies correspondantes et l'établissement du diagramme TTT.

La section 5, comportera les discussions des résultats en essayant d'apporter des explications théoriques.

Finalement, une conclusion de mon travail avec les points qui reste à éclaircir dans le futur.

2.2 Techniques expérimentales pour l'étude des transformations de phases

Dans cette section, je présente les techniques et moyens expérimentaux utilisés pendant le stage.

2.2.1 Résistivité électrique et dilatomètre à cycle rapide

Pour suivre la résistivité électrique pendant les traitements thermiques des échantillons, une unité de source et de mesure SMU série graphique 2400, KEITHLEY a été utilisée. Elle fournit des tensions et des courants de précision et permet d'effectuer des mesures en même temps. Un courant électrique commute de 1 A et -1 A et circule dans l'échantillon à l'aide de deux fils électriques en platine soudés par point aux extrémités de l'échantillon. La tension est mesurée en continu par deux autres fils de platine aussi. Cette méthode de mesure s'appelle la méthode 4 points. Pour éviter tout contact entre les fils, des perles en alumine couvrent les fils. voir Figure 2.1.

Ce système est relié à un dilatomètre à cycle rapide qui permet de faire des traitements thermiques contrôlés en température pour différentes vitesses de chauffage ou de refroidissement. Pour faire cela, un thermocouple de type S (Platine-10% Rhodium/ platine, fonctionne pour un usage continu entre 0 °C et 1550 °C) est soudé à mi-hauteur de l'échantillon et un système de régulation PID reçoit la température mesurée par le thermocouple et réagit de telle façon que la température soit égale à la température de consigne. Le chauffage se fait par rayonnement à l'aide de 4 lampes halogènes situées aux 4 coins du four où la température peut atteindre 1200 °C. Par contre, le refroidissement se fait soit par une baisse de la puissance des lampes (ou par extinction) ou par introduction de gaz (He, Ar, N₂, air comprimé) dans le four dans le cas du refroidissement très rapide (trempe). L'échantillon est fixé par deux tiges de silice dont la supérieure est en contact avec un capteur LVDT (Linear Variable Differential Transformer) qui permet de mesurer la déformation. Le traitement thermique est appliqué sous vide secondaire (pression peut atteindre des valeurs de 10⁻⁴ à 10⁻⁵ mbar). Vu la grande affinité des alliages de titane à l'oxygène, une purge à l'hélium est réalisée dans l'enceinte du four avant d'arriver au vide dynamique secondaire pour éliminer le maximum d'oxygène.

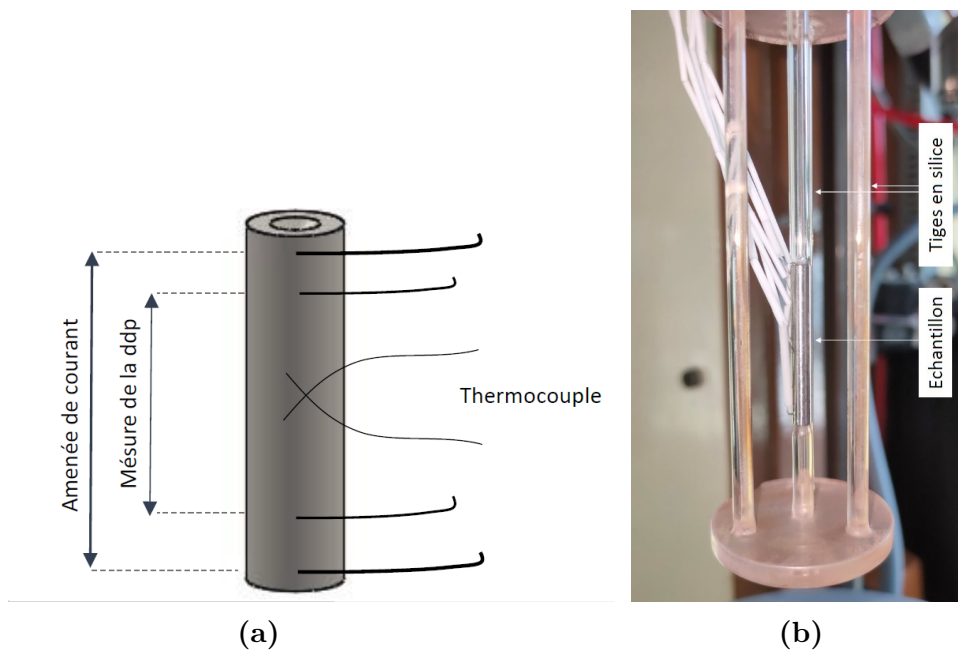


Fig. 2.1 : (a) Schéma de 4 fils électriques et un thermocouple soudés sur un échantillon . (b) Emplacement de l'échantillon dans le support du DCR.

2.2.2 Préparation métallographique et observation sous microscope

Après les traitements thermiques, les échantillons sont préparés pour l'observation sous microscope selon les étapes suivantes :

- Le découpage d'un cylindre de l'échantillon d'épaisseur 3 mm en utilisant la microtrancheuse STRUERS SECOTOM 50 à une vitesse de rotation de 3000 tr/min et une vitesse d'avancement de 0.35 mm/s.
- Enrobage à chaud.
- Polissage mécanique en utilisant des papiers abrasifs de grade 1200, 2400 et 4000 avec la polisseuse TEGRAPOL 31.
- Polissage mécanique de finition avec de la silice colloïdale + 10% de H_2O_2 sur un feutre de polissage fin.

2.2.2.1 Microscope optique

Le microscope optique sert comme un moyen d'observation préliminaire ou rapide mais n'est pas essentiel. Le microscope utilisé est AXIOPALN 2 de ZEISS

(pour les grossissement inférieur à $\times 1000$). Dans le cas de son utilisation, l'échantillon est attaqué chimiquement par un réactif Kroll de composition 78% H_2O , 9% HF et 13% HNO_3 .

2.2.2.2 Microscope électronique à balayage

Durant mon stage, le microscope électronique à balayage Quanta 650 FEG de FEI a été le moyen principal utilisé pour la caractérisation microstructurale des échantillons. Il est équipé de deux détecteurs classique SE (Secondary Electrons) et BSE (Back Scattered Electrons) et un système EDS permettant de faire des analyses chimiques. On peut faire des micrographies permettant d'observer des microstructures pouvant atteindre une taille de quelques centaines de nanomètres.¹

2.2.3 Diffraction de rayons X

Les expériences ont été réalisées à température ambiante sur le diffractomètre Bruker D8 Advance, avec une longueur d'onde $\text{Cu } K\alpha_1$ de de 1,78897 Å. C'est un diffractomètre 4 Cercles qui permet de repositionner l'échantillon par rapport au faisceau incident des rayons X, et de faire diffracter plus de plans et de grains. Ensuite, les diffractogrammes obtenues sont sommés et une analyse de Rietveld est réalisée sur la somme de tous les diffractogrammes.

2.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage

Cette technique permet de faire une analyse thermique et de quantifier la chaleur échangée par rapport à un échantillon de référence (Alumine Al_2O_3 : 60 mg pour le cas de nos analyses). L'appareil Netzsch 224223 Jupiter du Centre Des Matériaux a été utilisé pour délimiter les domaines d'existence des différentes phases et d'avoir des signes des transformations de phases endothermiques et exothermiques. Un échantillon de 90 mg a subi des cycles de chauffage et de refroidissement à différentes vitesses sous une atmosphère d'Argon α_1 .

¹D'autres MEBs ont été utilisés à l'IJL et au CDM.

2.3 Matériau étudié

L’alliage S12 c’est un alliage de titane composé de plusieurs éléments d’alliages (Table 2.1) alphas comme Al et Zr et bêta comme de Nb et Mo. Dans les conditions d’équilibre thermodynamique, les phases présentes dans la microstructure sont [24], [25] :

- La phase β : phase de structure cubique centré (stable au dessus de la température du transus et peut être ordonnée selon la structure B2).
- La phase α_2 -Ti₃Al : phase de structure D0₁₉.
- La phase O-Ti₂AlNb : phase de structure L1₀.

Tab. 2.1 : Composition chimique de l’alliage S12.

Élément	Ti	Al	Nb	Mo	Zr	Si
(%at)	Bal	23	21.5	1.5	1.3	0.25

Au dessous de la température du transus, La microstructure du S12 peut avoir plusieurs combinaisons de phases : O+ β , O+ β + α_2 ou encore β + α_2 . En général, la phase α_2 se forme au niveau des joints de grains et puis dans la matrice β sous forme de précipités équiaxes. La phase O prend la forme des lattes au joints de grains et dans la matrice. La phase β est très importante pour les propriétés mécaniques de l’alliage S12 puisqu’elle présente une meilleure ductilité (cette ductilité dépend des éléments d’alliages bêta comme [11]) alors que les phases O-Ti₂AlNb et α_2 -Ti₃Al sont des phases très dures. Une étude qui a été menée par Dadé et Al [26] sur la résistance à l’oxydation de l’alliage S12 a montré qu’il est plus résistant que les alliages conventionnels et d’autres alliages à base de Ti₂AlNb.

2.3.1 Procédé d’élaboration

La matière reçue à l’IJL a été élaborée par le procédé PAM (Plasma Arc Melting). Ce procédé consiste à fusionner la matière première sous atmosphère de gaz inerte (He) à l’aide de 3 torches de plasma qui opère dans 3 zones différentes : la zone de fusion de la matière première, zone d’homogénéisation et zone de production du lingot, Figure 2.2. Les alliages élaborés selon ce procédé présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés VAR (Vacuum Arc Remelting) ou EBM (Electron Beam Melting) ; comme par exemple, la composition nominale de

l'alliage correspond bien à la composition en matière première puisque l'évaporation des éléments légers (Al) pendant l'élaboration est quasiment nulle et les défauts dus au positionnement de la matière première (électrode verticale dans le cas du VAR) sont évités [27]. Le lingot obtenu à la fin de l'élaboration a un diamètre de 20 cm. Des barreaux de 1.4 cm de diamètre sont usinés dans ce lingot transversalement et traités à 1100 °C pendant une heure, puis par procédés d'usinage d'électro-érosion et de précision, des échantillons cylindriques de 3 cm de hauteur et de 0.4 cm de diamètre sont obtenus (Figure 2.3). Les échantillons

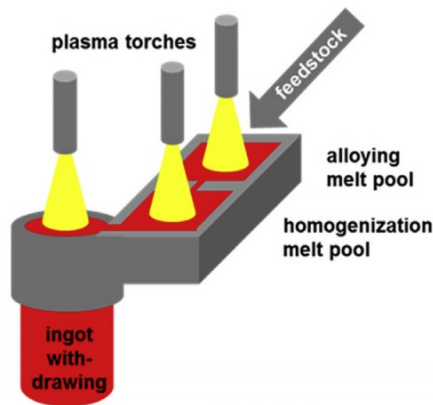


Fig. 2.2 : Procédé d'élaboration PAM [28].

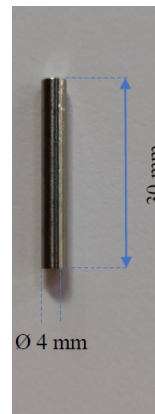


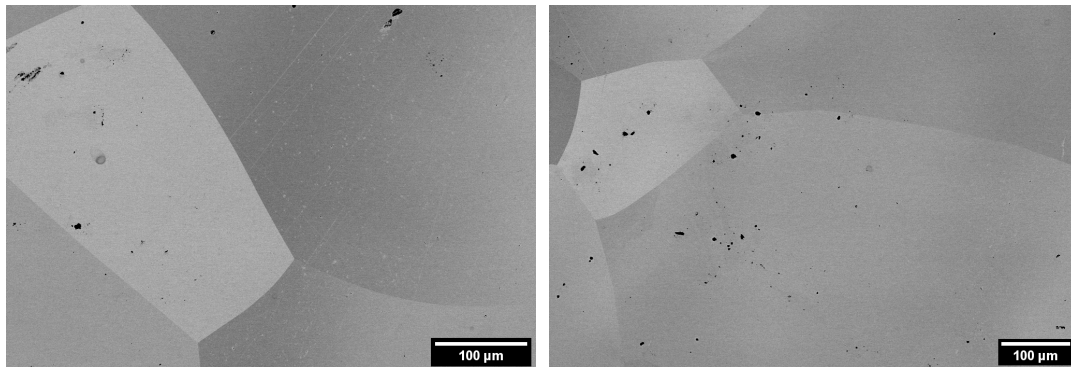
Fig. 2.3 : Exemple d'un échantillon réceptionné.

reçus n'ont pas été organisés de telle façon qu'ils viennent tous de la même zone du lingot et donc c'est possible qu'il y a quelques hétérogénéités en composition chimique. Pour éviter les problèmes qui en résultent nous avons envisagé de prendre plus de vigilance pour les essais décisifs comme les essais de définition des conditions de mise en solution.

2.3.2 Caractérisation de l'état de réception

Une caractérisation microstructurale au MEB a été faite sur l'un des échantillons réceptionnés. La figure 2.4 ci-dessous montrent la microstructure.

Cette microstructure est monophasée. Elle est constituée des grains grossiers de la phase β qui sont plus ou moins équiaxes de diamètre comprise entre 0.5 mm et 2 mm. Ceci peut être attribué au procédé d'élaboration PAM et au traitement thermique à haute température (1100 °C) pendant une heure. Je tiens à noter que ces échantillons n'ont pas subi un traitement thermomécanique. Dans [24], le même alliage a été élaboré selon le procédé VAR et a subi plusieurs traitements thermiques dont le dernier est un maintien à 1020 °C pendant une heure. La



(a) Micrographie 1

(b) Micrographie 2

Fig. 2.4 : Micrographies MEB (BSE) de l'alliage S12 à l'état de réception.²

microstructure est constituée de grains beaucoup plus petits que ceux observés pour notre échantillon (diamètre inférieure à $400\ \mu\text{m}$). Les grains de l'échantillon sont différenciés par leurs contrastes non homogènes qui est dû aux orientations cristallographiques différentes. Une analyse chimique en EDS a été réalisée, elle montre que la composition est la même pour deux grains voisins de contrastes différents.

2.4 Résultats de l'étude expérimentale

2.4.1 Étude de la mise en solution

L'étude de la mise en solution de l'alliage est une étape très importante pour l'étude des transformations de phases. Pour définir les conditions de mise en solution, il faut définir la température du transus T_β . C'est la température à partir de laquelle seule la phase β est stable. Une étude précédente de l'alliage S12 (élaboré par VAR), au Centre Des Matériaux, a montré que la température du transus est de $1005\ ^\circ\text{C}$. Pour s'assurer de cette température, plusieurs techniques ont été envisagées : la résistivité électrique couplée avec l'observation métallographique et l'analyse thermique différentielle (DSC).

2.4.1.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique est sensible aux transformations de phases, plusieurs études montrent cela [5], [29], [30].

²Sur les micrographies, il y a des taches noires, ce sont des saletés de polissage (éventuellement de la suspension OP-S).

2.4.1.1.1 Essai 1

Le traitement thermique suivant a été réalisé : un chauffage à une vitesse de $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ jusqu'à 1020°C et un maintien à cette température pendant 30 min (différence de 15°C à la température du transus $T_{\beta} = 1005^{\circ}\text{C}$) suivi d'une trempe à gaz et à air. Les micrographies de cette échantillon sont montrées dans la Figure 2.5.

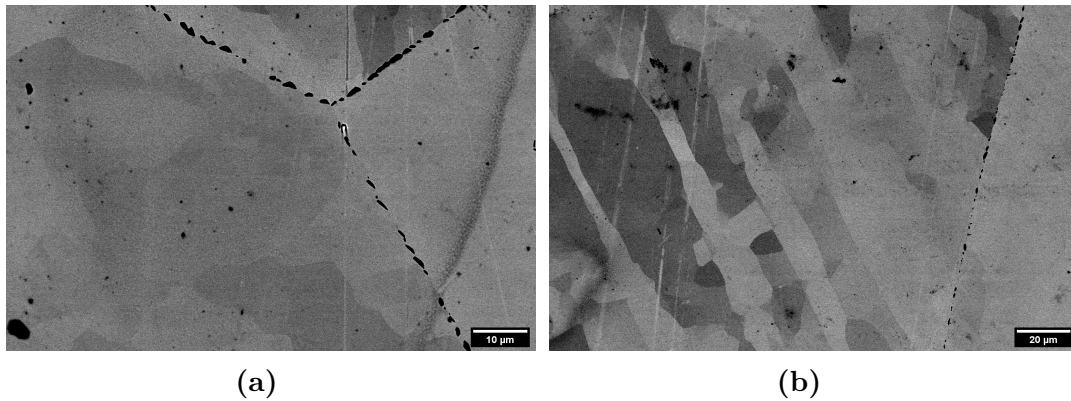


Fig. 2.5 : Micrographie MEB (BSE) de l'échantillon traité à 1020°C pendant 30 min puis trempé à température ambiante.

Sur la Figure 2.5, la microstructure est constituée d'une phase majoritaire (la matrice) qui correspond à la phase β et une phase minoritaire qui correspond à la phase α_2 [25]. Cette dernière décore les joints de grains comme on voit sur le joint triple de la Figure 2.5a. Donc, c'est très clair que la microstructure est biphasée contrairement à la microstructure monophasée qui caractérise un échantillon traité à une température supérieure à la température du transus T_{β} . Plusieurs essais de chauffage et de maintien au même température pendant 5 min ont été réalisés avant cet essai et ils ont montré que la microstructure est aussi biphasée (précipités au niveau des joints de grains). Cet essai vient confirmer que la température du transus est différente de 1005°C et même réfuter l'hypothèse qui dit que la présence des précipités au niveau des joints de grain après ce traitement est dûe aux cinétiques lentes de dissolution de la phase α_2 puisque le maintien est de 30 min.

2.4.1.1.2 Essai 2 : conditions de mise en solution

Pour définir les conditions de mise en solution, nous avons essayé de définir la température du transus T_β à partir de la courbe de résistivité en réalisant l'essai suivant : L'échantillon est chauffé à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{s}$ jusqu'à 1050°C + un maintien à cette température pendant 30 min et puis une trempe à température ambiante. La courbe de résistivité est montrée dans la Figure 2.6 et 2.7. Les micrographies au MEB obtenues après la trempe à température ambiante sont présentées dans la Figure 2.8.

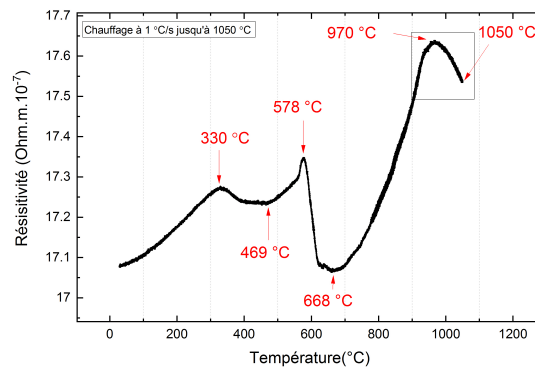


Fig. 2.6 : Courbe de résistivité pendant de température ambiante jusqu'à 1050°C .

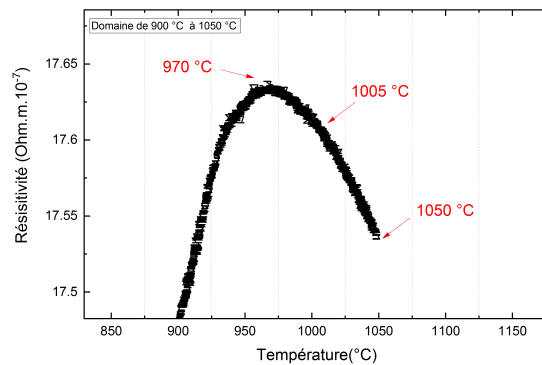


Fig. 2.7 : Courbe partielle de résistivité au cours du chauffage de 900°C à 1050°C .

Dans un premier temps, on va se placer dans le domaine de température de 1005 °C à 1050 °C³ (Figure 2.7). La courbe de résistivité ne montre aucun signe de transition entre deux domaines de stabilité de phases qui est dans ce cas la transition $\beta + \alpha_2 \rightarrow \beta$. Ceci suggère que la température du transus n'est pas encore atteinte ou que cette transition est peu marquée en résistivité électrique. Ce traitement a été réalisé 2 fois pour s'assurer des résultats obtenus. Les micrographies ci-dessous montrent que la microstructure est monophasée dans les deux échantillons traités suivant le même cycle thermique. En conclusion, il est possible de dire que la transition $\beta + \alpha_2 \rightarrow \beta$ n'est pas marquée en résistivité électrique et malgré que la température du transus n'a pas été déterminée, les conditions de ce traitement thermique correspondent bien aux conditions de mise en solution de l'alliage S12.

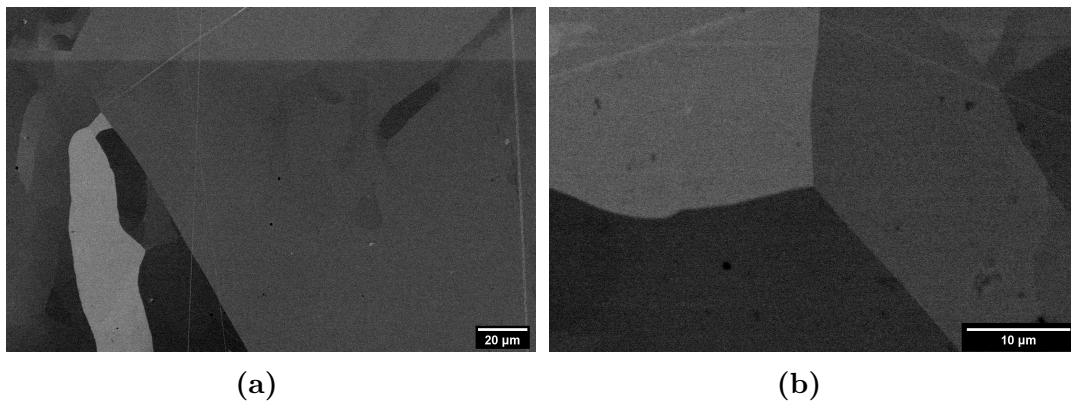


Fig. 2.8 : Micrographies MEB (BSE) de l'échantillon traité à 1050 °C pendant 30 min.

2.4.1.2 Température du transus : Analyse thermique différentielle

Dans la section 2.4.1.1, il a été montré qu'il n'est pas possible de déterminer la température du transus à partir des courbes de résistivité. Une autre technique qui est sensible aux transformations de phases est : l'analyse thermique différentielle.

Deux essais d'analyse thermique ont été réalisés. L'échantillon est chauffé jusqu'à la température 1150 °C et puis refroidi jusqu'à 400°C avec deux vitesses différentes : 5 °C/min et 10 °C/min . La courbe a été corrigée par rapport à la courbe de référence. j'ai présenté que la courbes de vitesse 5 °C/min puisque c'est la vitesse la plus faible donc la plus proche aux conditions d'équilibre (Figure 2.9).

³La courbe sera décrite entièrement dans la partie discussion des résultats

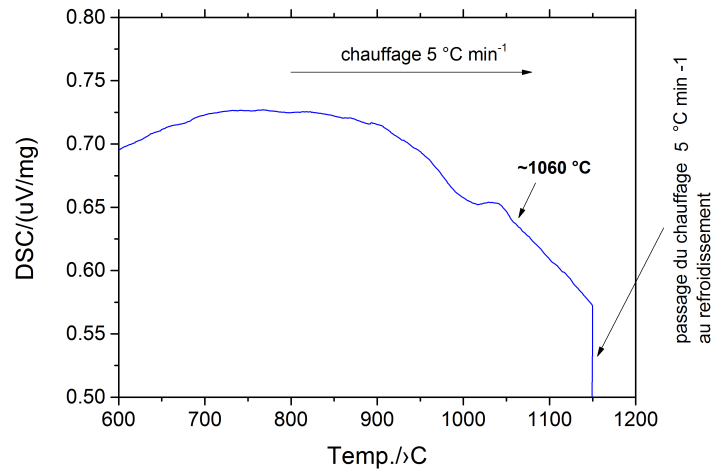


Fig. 2.9 : Courbe d'analyse thermique différentielle de l'échantillon pendant le chauffage à 5 °C/min.

La courbe d'analyse thermique différentielle comporte plusieurs pics endothermiques et exothermiques à basses températures et à hautes températures qui correspondent aux différentes transformations de phases pendant le chauffage. A haute température ($T > 950$ °C), une forte diminution de la chaleur échangée suivi d'un pic endothermique et un autre exothermique indiquant plusieurs transformations successifs dans un domaine de température de 110 °C (de 950 °C à 1060 °C). La dernière transformation commence à 1020 °C et se termine 1060 °C. Puisque cet essai, est un essai de chauffage continu ce qui veut dire qu'on n'est pas complètement dans les conditions d'équilibre ; Les températures délimitant les domaines de stabilité des phases tendent à être décalées vers les hautes températures. La même chose pour la température du transus qui est selon cette analyse est égale à 1060 °C et donc on attend que T_{β} soit inférieure à 1060 °C.

Cependant cette méthode a donné de bons résultats pour l'étude des transformations de phases dans plusieurs cas [31], [32], il n'est pas encore évident de déterminer T_{β} à partir de ces courbes.

2.4.2 Conclusion partielle

A partir de cette première partie, il est possible de conclure les résultats suivants :

- Contrairement à ce qui a été trouvé précédemment, la température du Transus T_β est différente de 1005 °C. En plus, elle est supérieure à 1020 °C et inférieure à 1050 °C ($1020\text{ °C} < T_\beta < 1050\text{ °C}$).
- Les conditions de mise en solution sont : un chauffage à une vitesse de 1 °C/s jusqu'à 1050 °C et puis un maintien à cette température pendant 30 min. Comme il a été montré, ces conditions permettent d'avoir une microstructure monophasée (phase β) avant de maintenir l'échantillon à la température de traitement thermique isotherme pour l'étude des cinétiques des transformations de phases.
- La résistivité est peu sensible à la transition $\alpha_2 + \beta \longrightarrow \beta$ contrairement aux transformations de formation et de dissolution à basses températures qui sont bien marquées.
- La transition $\alpha_2 + \beta \longrightarrow \beta$ est mieux révélée par la technique d'analyse thermique différentielle surtout avec des vitesses de chauffage et de refroidissement proches aux conditions d'équilibre.

2.4.3 Traitements thermiques isothermes : Micrographies et cinétiques des transformations de phases

L'établissement du diagramme TTT nécessite l'étude des cinétiques des transformations de phases à différentes températures constantes. Nous avons réalisé des traitements thermiques isothermes dans le domaine des hautes températures pour des durées allant de 2 min jusqu'à 40 h. Avant de lancer le traitement thermique, l'échantillon est préparé en soudant les 6 fils nécessaires pour l'acquisition des données puis installé dans l'appareil. Le traitement thermique est composé de deux étapes principales consécutives. voir Figure 2.10 :

1. La mise en solution : cette étape consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à 1050 °C avec une vitesse de 1 °C/s et le maintenir à cette température pendant 30 min.
2. La mise en température de traitement thermique : un refroidissement rapide à partir de 1050 °C jusqu'à la température du traitement isotherme suivi d'un maintien pendant une durée et finalement, une trempe à l'hélium et à l'air jusqu'à la température ambiante pour figer la microstructure obtenue à la fin du maintien et arrêter la transformation.

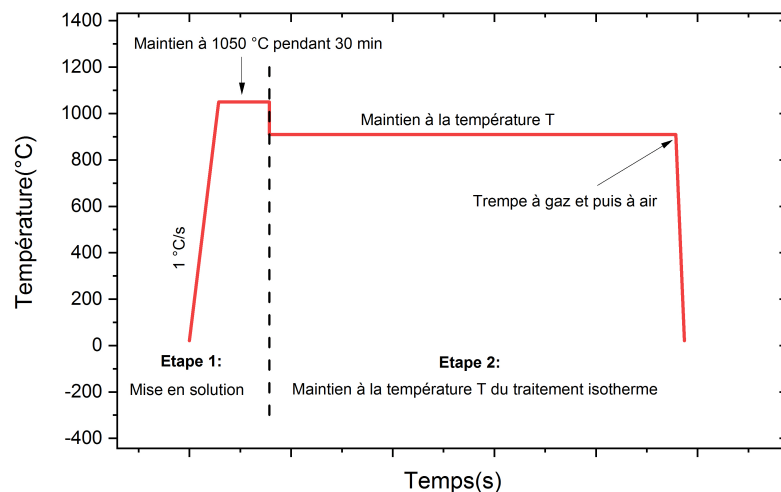
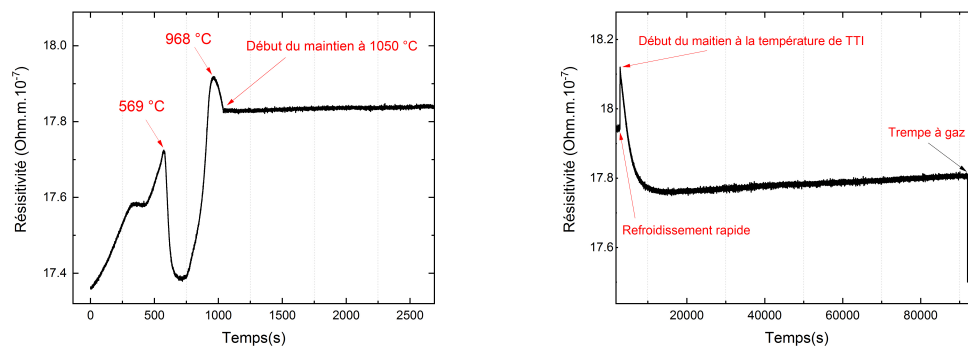


Fig. 2.10 : Traitement thermique typique pour l'étude des cinétiques des transformations de phases.

Description de la forme générale des courbes de résistivité :

La première étape du traitement est la "mise en solution". Pendant le chauffage, la résistivité augmente jusqu'à une température entre 500 °C et 600 °C où elle diminue brutalement et puis commence à augmenter encore une fois jusqu'à une température entre 900 °C et 1000 °C. A partir de cette température la résistivité diminue jusqu'au début du maintien à 1050 °C. Pendant ce maintien elle demeure constante. A la fin de cette étape, l'échantillon est refroidi rapidement avec une vitesse moyenne comprise entre 2 °C/s et 12.5 °C/s (ceci dépend de la température du maintien) Par extinction des lampes jusqu'à la température du maintien. Durant ce refroidissement la résistivité augmente et dès que la température atteint la température du maintien isotherme, elle commence à diminuer et après un certain temps elle commence à augmenter. On croit que cette augmentation est due a la formation d'une couche extérieure de la phase α_{case} (Figure 2.11).



(a) Étape 1 : mise en solution.

(b) Étape 2 : maintien à la température de traitement isotherme.

Fig. 2.11 : Allure générale de la courbe de résistivité pendant un traitement thermique isotherme (courbe de traitement à la température T_6).

Le choix des températures de traitements a été fait en se référant à un calcul sur Thermocalc des fractions de phases présentes dans l'alliage S12 en fonction de la température et les résultats cités dans [24]. La simulation montre qu'il y a 4 domaines de stabilité de phases (Figure 2.12) :

- $T > 1040$ °C : la phase stable est B2 qui, selon la simulation, veut dire que la température du transus est 1040 °C.
- 945 °C $< T < 1040$ °C : les phases stables sont B2 + α_2 .

- $600\text{ °C} < T < 945\text{ °C}$: les phases stables sont $B2 + \alpha_2 + O$.
- $T < 600\text{ °C}$: les phases stables sont $B2 + O$.

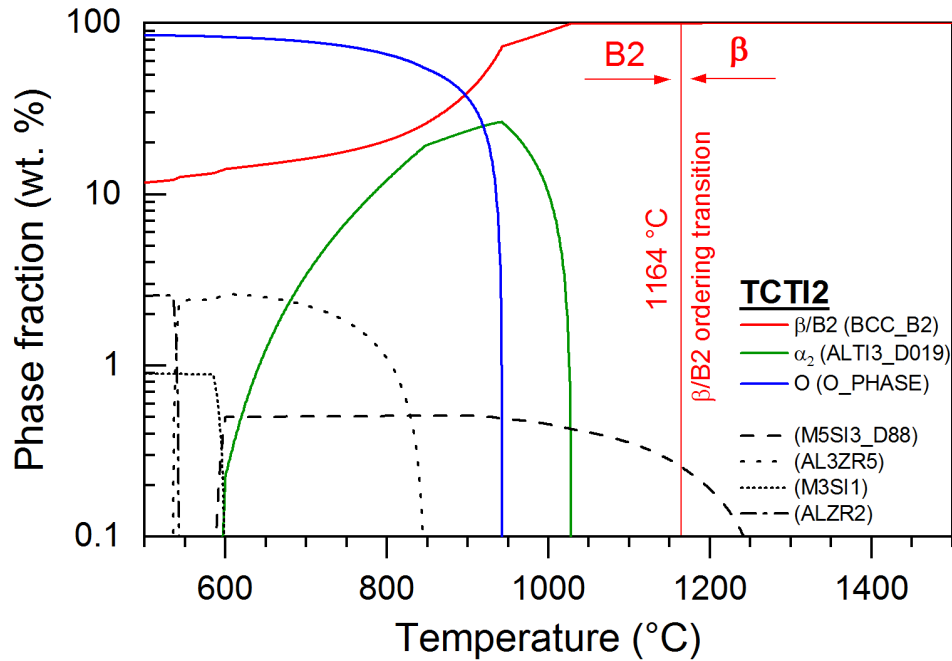


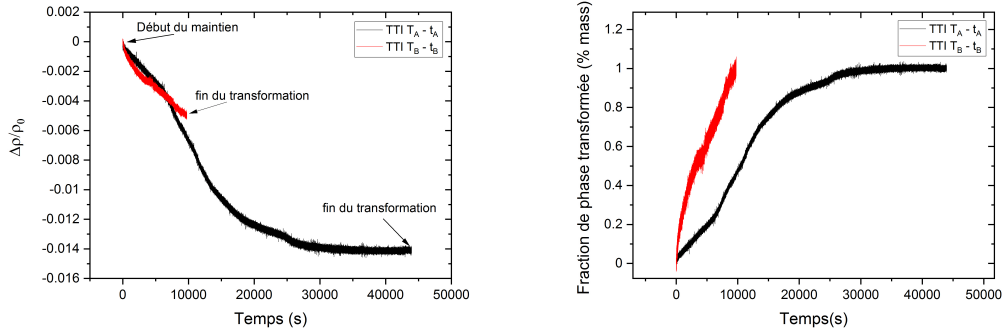
Fig. 2.12 : Simulation par Thermocalc des fractions de phases de l'alliage S12 en fonction de la température [24].

Après le traitement thermique, une observation sous MEB est réalisée et une analyse DRX 4 cercles est réalisée quand les phases observées au MEB nécessite une analyse plus poussée (présence de 3 phase, fraction de phase à l'équilibre ...). Dans la suite, les courbes de résistivité liées aux différents traitements thermiques seront présentées avec les micrographies au MEB et les cinétiques des transformations obtenues après le dépouillement des courbes de résistivités selon 2 domaines.

2.4.3.1 Domaine de 945 °C à 1040 °C

Dans ce domaine, 2 traitements ont été réalisés à différentes températures T_A pendant t_A et T_B pendant t_B ($T_A > T_B$) voir Figure 2.13. La microstructure est biphasé : la matrice correspond à la phase β et les précipités, selon la simulation Thermocalc correspondent à la phase α_2 . Ils sont trouvés au niveau des joints de grains mais aussi intragranulairement sous une forme cuboïdale (Figure 2.14). La

fraction de la phase α_2 observée est moins importante à T_A qu'à T_B .



(a) Variation relative de la résistivité pendant les transformations.

(b) Évolution de la fraction de la phase transformée (%mass).

Fig. 2.13 : Variation relative de la résistivité et la fraction de la phase transformée pendant les traitements thermiques à T_A et T_B .

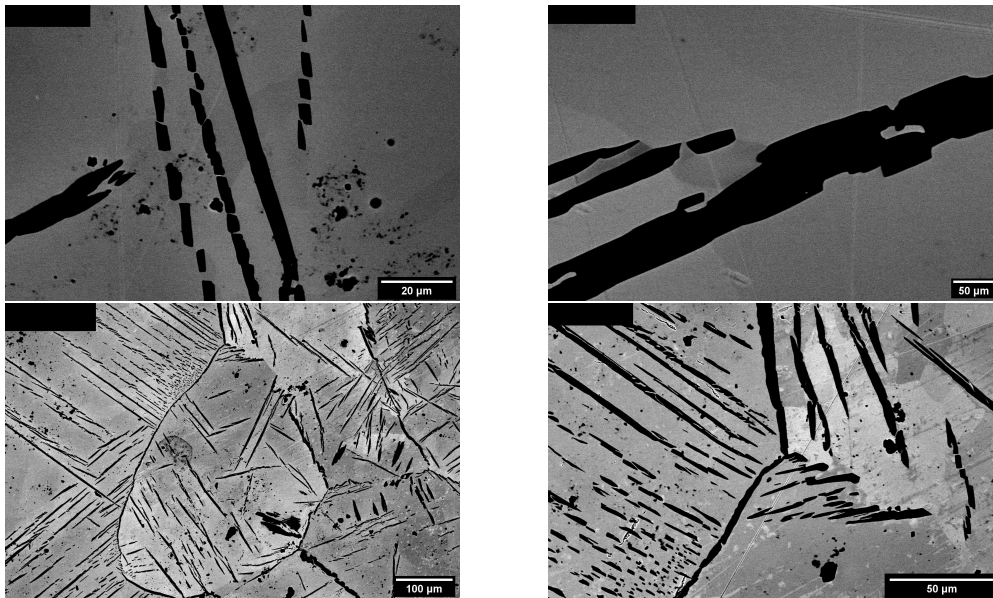
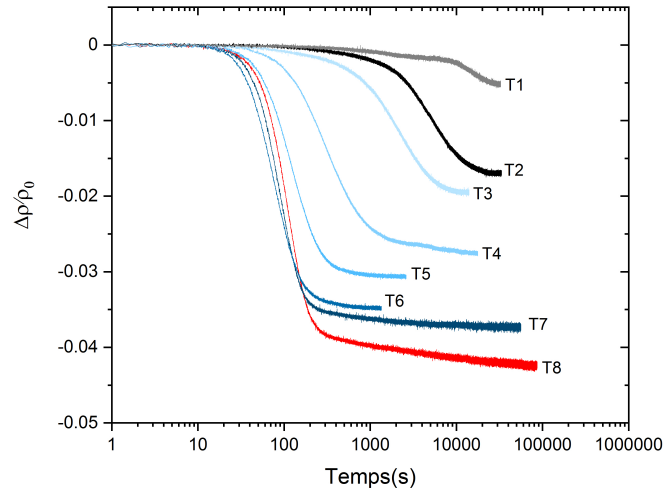


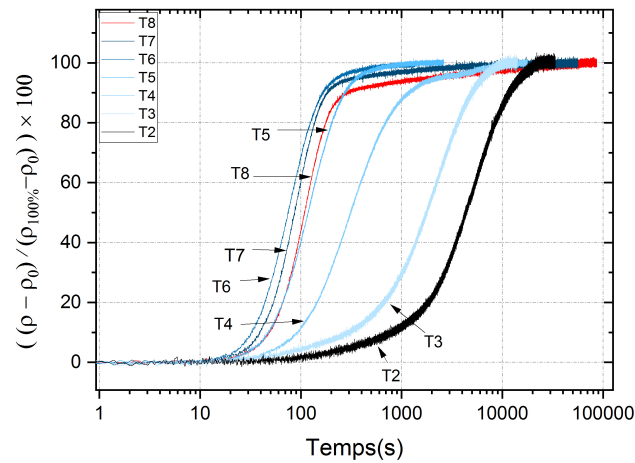
Fig. 2.14 : Micrographies au MEB (BSE) des échantillons traités à T_A (deux micrographies en haut) et T_B (deux micrographies en bas).

2.4.3.2 Domaine de 760 °C à 945 °C

Dans ce domaine, 8 traitements thermiques isothermes ont été réalisés : T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 , T_6 , T_7 , T_8 tel que $T_i > T_{i+1}$. Ci-dessous les cinétiques des transformations et les micrographies correspondantes.



(a) Variation relative de la résistivité pendant les transformations.



(b) Évolutions de la fraction de la phase transformée (%mass).

Fig. 2.15 : Variation relative de la résistivité et la fraction de la phase transformée pendant les traitements thermiques du domaine 760 °C à 945 °C.

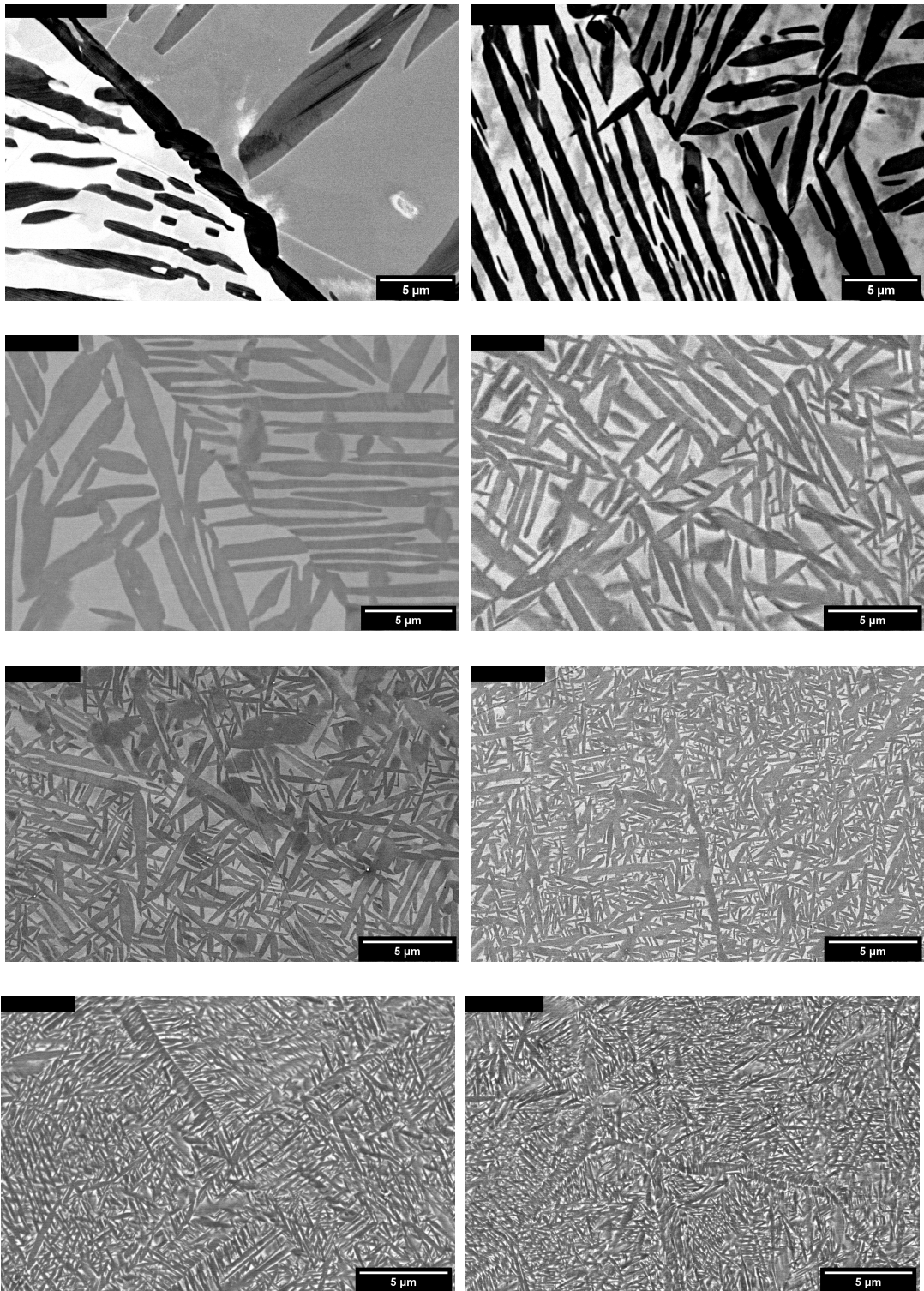


Fig. 2.16 : Micrographies au MEB (BSE) des échantillons traités entre 760 °C et 945 °C (de droite à gauche et de haut en bas : de T₁ jusqu'à T₈).

Les courbes des fractions de phases transformées présentent des cinétiques sont plus ou moins rapides en fonction de la température du maintien avec une allure sigmoïdale connue pour les courbes d'avancement des transformations de phases. Les microstructures aussi présentent différentes tailles de précipités en fonction de la température. La microstructure la plus fine est celle de l'échantillon de T_8 et plus la température est supérieure plus la taille des précipités est grande. La valeur de ρ_0 pris en compte dans les calculs correspond à la valeurs de la résistivité au début du maintien.

2.4.3.3 Établissement du diagramme Temps-Température-Transformation TTT

Le dépouillement des courbes de résistivité, nous a permis de déduire l'avancement des transformations de phases à chaque températures en fonction du temps. A partir des cinétiques des transformations de phases, le diagramme TTT est obtenu en traçant les courbes d'isovaleurs t_{10} , t_{50} , t_{90} qui correspondent respectivement au temps nécessaires pour atteindre 10% , 50% et 90 % de l'avancement de la transformation observée par résistivité électrique. Le tableau 2.2 résume ces temps avant de tracer les courbes d'isovaleurs.

Tab. 2.2 : Tableau d'isovaleurs t_{10} , t_{50} , t_{90} .

T (°C)	t_{10} (s)	t_{50} (s)	t_{90} (s)
T_8	49	109	290
T_7	40	87	184
T_6	32	75	165
T_5	48	118	272
T_4	92	313	1186
T_3	298	1778	5000
T_2	813	4357	11806
T_1	496	11217	23589

Je tiens à noter que les températures T_A et T_B , n'ont pas été incluses dans le diagramme vu qu'ils ont montré une reproductibilité faible en terme de courbe de résistivité. Grandes différences ont été remarqués entre des courbes de résistivité des échantillons traités suivant les mêmes conditions à T_B .

Le diagramme présente une courbe en C. Le nez de cette courbe est atteint à une température autour de T_6 où les cinétiques sont les plus rapides (transforma-

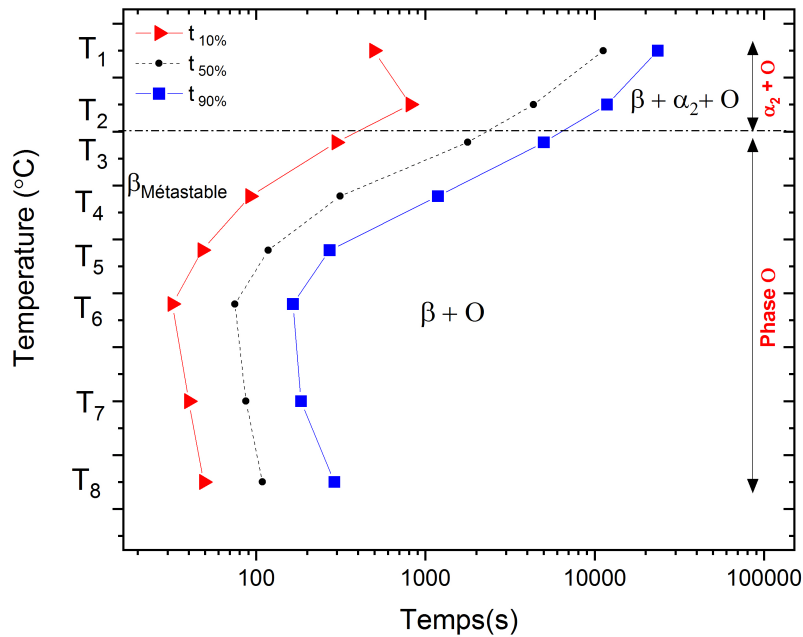


Fig. 2.17 : Diagramme TTT expérimental de l'alliage S12 obtenu à partir de la résistivité électrique.

tion complète au bout de 165 s). Plus on s'éloigne de cette température plus les cinétiques deviennent lentes.

2.4.4 Traitements thermiques interrompus

Deux traitements thermiques interrompus correspondant à 50% de la transformation pour la température T_5 et T_4 ont été réalisés. D'après les cinétiques des transformations de phases présentées dans la Figure 2.15. A T_4 , 50% de la phase transformée serait atteinte au bout de 5 min et 2 min pour la température T_5 . La figure 2.18 présente les micrographies des traitements interrompus comparés avec les micrographies des transformations complètes de la même température. Les échantillons des traitements interrompus présentent une matrice moins dense en précipités dans les deux cas que les échantillons où la transformation est complète. En plus les précipités sont plus fins dans les échantillons des traitements interrompus.

Un autre résultat intéressant, c'est qu'on a observé au niveau des joints de

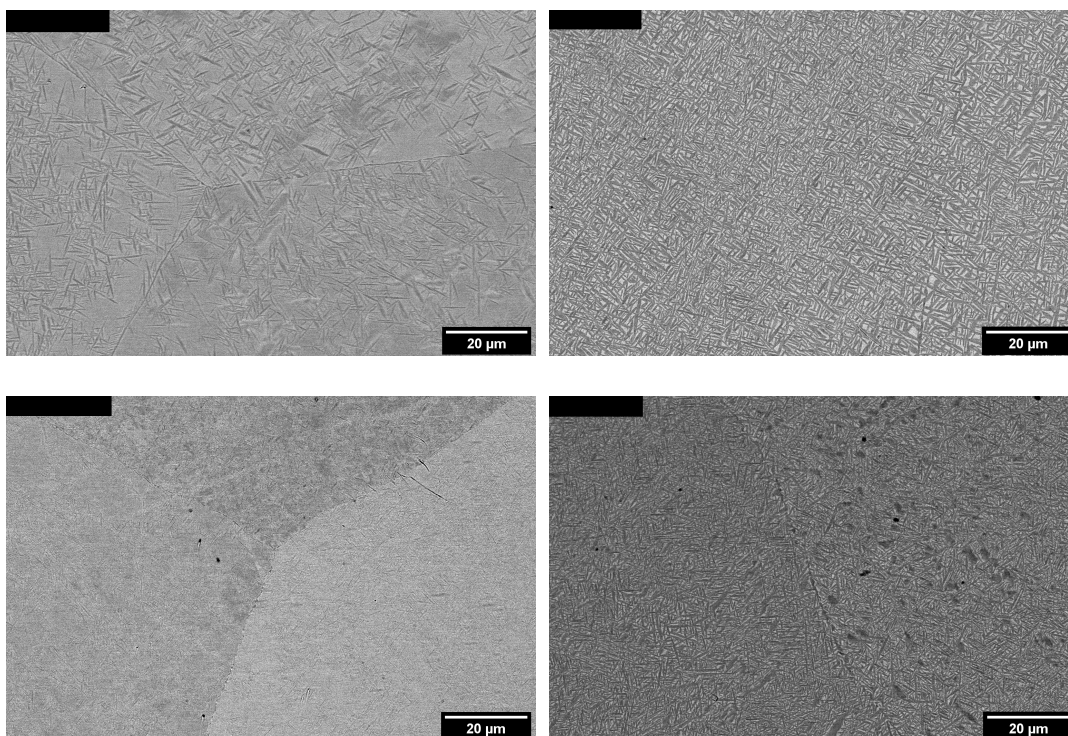


Fig. 2.18 : Micrographies MEB (BSE) des traitements interrompus comparés avec les traitements des transformations complètes (en haut : à droite T₄-24h et à gauche T₄-5min, en bas : à droite T₅-18h et à gauche T₅-2min).

grains des échantillons de traitements interrompus 3 contrastes de phases contrairement aux échantillons à transformations complètes où il n'y avait que deux contrastes de phases (Figure 2.19). Les échantillons T₄- 5 min et T₄- 24 min ont subi des analyses en DRX 4 cercles et le dépouillement des diffractogrammes a donné les résultats concernant la composition en phases dans la Table 2.3.

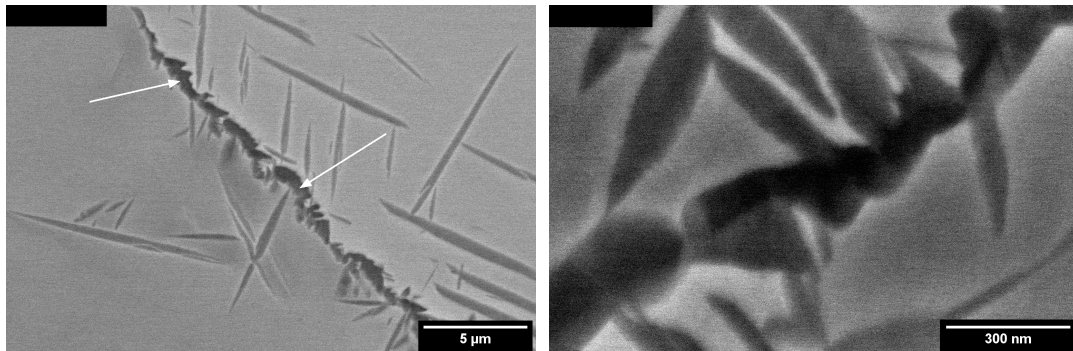


Fig. 2.19 : Micrographies MEB (BSE) des échantillons de traitements interrompus focalisées sur les joints de grains.(à gauche T₄-5min et à droite T₅-2min)

Tab. 2.3 : Fractions massiques des différentes phases dans les échantillons T₄-24h et T₄-5min

Échantillon	β (%mass)	α_2 (%mass)	O (%mass)
T ₄ - 24 h	27	0	73
T ₄ - 5 min	48,38	6	45.62

Au début du maintien de l'échantillon, la microstructure est monophasée donc il n'y a pas de phase α_2 dans l'échantillon. Et puis, 6% (mass) de l'échantillon représente α_2 à mi-transformation et disparaît à la fin de la transformation.

2.4.5 Analyse en DRX 4 cercles

Plusieurs échantillons ont été analysés en DRX 4 cercles, les résultats sont résumés dans le tableau 2.4

Tab. 2.4 : Fractions de phases de différents échantillons obtenues par DRX.

	Échantillon	β (%mass)	α_2 (%mass)	O (%mass)
1	1020 °C-5 min	98	2	0
2	1020 °C-5 min- refroidissement- T_A - 4 h	84	16	0
3	1020 °C-5 min- refroidissement- T_2 - 4 h	46.74	4.05	49.21
4	1050 °C-30 min- refroidissement- T_3 - 48h	30	0	73
5	1050 °C-30 min- refroidissement- T_4 - 24h	27	0	70
6	1050 °C-30 min- refroidissement- T_4 - 5 min	48,38	6	45.62

Le premier échantillon (Tableau 2.4) confirme le résultat déduit dans la section 2.4.1 qui dit que la température du transus est différente de 1005 °C vu la présence de la phase α_2 dans l'échantillon (2%). Ceci est en accord avec la simulation de thermocalc (Figure 2.12).

L'échantillon 2 a été mis en solution à 1020 °C et puis maintenu à T_A pendant 4 h, on remarque la présence de 16 % de la phase α_2 (> 2%) ce qui veut dire que cette phase a été formée au cours du maintien à T_A . Donc cette température appartient à un domaine de stabilité de la phase α_2 . Selon la simulation Thermocalc le domaine $\alpha_2 + \beta$ est étendu jusqu'à la température 945 °C. Les micrographies de l'échantillon T_A et T_B (Figure 2.14) partagent le même contraste de la phase précipitée et la même morphologie ce qui nous mène à dire que la simulation Thermocalc présente bien la réalité. Par conséquent, les deux températures T_A et T_B appartient au même domaine de stabilité $\alpha_2 + \beta$.

L'analyse de l'échantillon 3 montre la présence de 49.21% de la phase O. Ce résultat est aussi en cohérence avec la simulation thermocalc puisqu'elle indique la co-existence des phases α_2 , β et O. Dans les micrographies, on remarque 3 contrastes : la matrice en contraste claire, la phase O en gris et finalement la phase α_2 en contraste noire foncé au niveau des joints de grains (Figure 2.16). L'échantillon traité à T_1 a la même morphologie et le même nombre de contrastes. On considère que ces deux températures, T_1 et T_2 appartient au domaine de stabilité α_2 , β et O.

A partir des analyses des échantillons 4 et 5 on peut dire qu'il y a un autre

domaine de stabilité de T_4 jusqu'à T_3 . Ce domaine peut être étendu jusqu'à T_8 en se basant sur la microstructures des échantillons traités dans ce domaine. Contrairement au domaine précédent, on voit que deux contrastes de phases β et O. Même si la phase α_2 a été détectée dans l'échantillon mi-transformé (échantillon 6), on n'en trouve aucune trace à la fin de la transformation (échantillon 5). Par contre, la simulation thermocalc montre la présence de la phase α_2 jusqu'à 600 °C (Figure 2.12).

Donc les analyses DRX, ont montré l'existence de 3 domaines de stabilité :

- de T_B °C à T_A : stabilité de α_2 et β .
- de T_2 à T_1 : stabilité de α_2 , β et O.
- de T_8 à T_3 : stabilité de β et O.

2.5 Discussion des résultats

2.5.1 Variation de la résistivité au cours du chauffage jusqu'à 1050 °C

Dans la suite, on va interpréter la variation de la résistivité au cours du chauffage d'un échantillon chauffé jusqu'à 1050 °C.

La résistivité c'est une grandeur physique qui augmente avec la température et qui est sensible aux transformations de phases aussi. Au cours du chauffage de l'échantillon, la résistivité augmente jusqu'à une température de 330 °C où elle commence à diminuer. Selon [24], la résistivité diminue pendant la formation de la phase O donc il est possible que la phase O commence à se former à partir de 330 °C et elle dissout durant la montée de résistivité entre 469 °C et 578 °C. Encore une fois, la résistivité diminue fortement entre 578 °C et 668 °C. Ce domaine correspond à la formation de la phase O et elle dissout pendant la montée de 668 °C à 970 °C. Puis une forte descente qui correspond à la formation de la phase α_2 . On voit que les domaines indiqués dans cette description sont décalés par rapport aux domaines indiqués dans la section 2.4.5 ; ceci revient à la vitesse de chauffage (1°C/s) qui est assez rapide. La température du transus n'est pas révélée par la résistivité et même en analyse thermique différentielle il reste difficile de la déterminer.

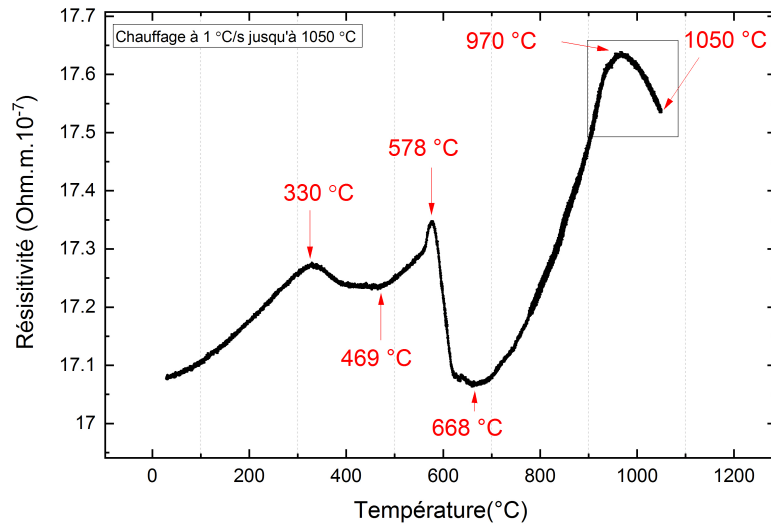


Fig. 2.20 : Courbe de résistivité pendant le chauffage de température ambiante jusqu'à 1050°C

2.5.2 Cinétiques des transformations

Le diagramme TTT montre des courbes d'isovaleurs sous forme de C. Cette forme est bien la forme qui caractérise les diagrammes TTT, elle s'explique par l'équilibre entre la force motrice de la transformation et le phénomène de diffusion qui dépend de la température. Plus la température est haute (supérieure à la température où se trouve le nez de la courbe $T = T_6$) plus la diffusion est rapide et plus l'écart à l'équilibre est faible donc des cinétiques lentes. Pour des températures inférieure à $T = T_6$, plus la température est faible plus les cinétiques sont lentes. Au niveau de la température T_6 , les deux facteurs de (diffusion et force motrice) sont faiblement opposés qui fait que les cinétiques sont les plus rapides. Ceci on peut le remarquer dans la Figure 2.15. L'effet de la force motrice est clairement remarqué dans les micrographies des traitement (Figure 2.16) qui montrent des microstructures de plus en plus fines en abaissant la température du maintien du fait que la force motrice est plus grande donc une germination forte des précipités (avec une diffusion plus faible).

2.5.3 Traitements thermiques interrompus

On a trouvé que la phase α_2 est présente dans l'échantillon mi-transformé T_4 °C. Par contre dans un échantillon complètement transformé à la même température

les phases qui sont présentes sont β et O (pas de α_2). La phase α_2 de l'échantillon mi-transformé a été formée au cours du maintien et pas pendant le refroidissement, puisque un traitement thermique a été réalisé en suivant les mêmes conditions de refroidissement de 1050 °C jusqu'à T_4 sans maintien. La microstructure observée est monophasée (Figure 2.21). Ceci dit qu'il est possible que la phase O se forme en deux étapes en passant par la phase α_2 qui est dans ce cas une phase métastable.

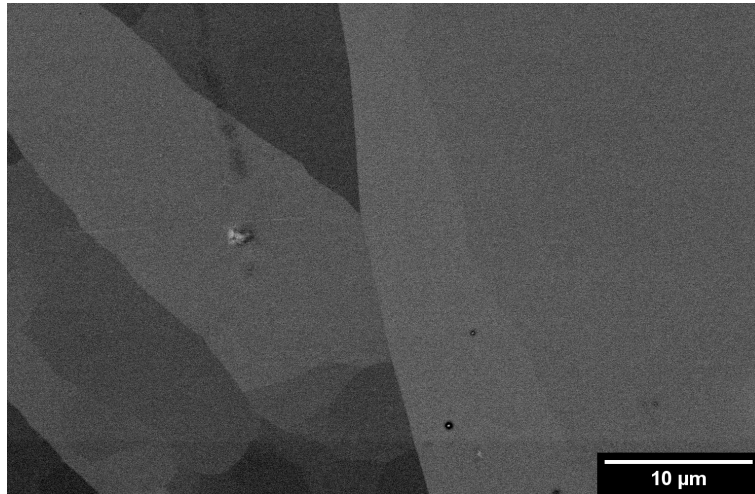


Fig. 2.21 : Micrographie d'un échantillon refroidi de 1050 °C (après mise en solution) jusqu'à T_4 et trempé directement sans maintien.

2.6 Conclusion

Dans ce stage, les cinétiques des transformations de phases de l'alliage S12 ont été étudiées, on peut résumer les résultats suivants :

- La température du transus est différente de 1005 °C. Elle est incluse dans le domaine [1020 °C - 1050 °C].
- les domaines de stabilité des phases β , α_2 et O sont délimités comme suivant :

Domaine	$T_8 - T_3$	$T_2 - T_1$	$T_B - 1020 \text{ °C}$
Phases stables	$\beta + O$	$\beta + O + \alpha_2$	$\beta + \alpha_2$

- Établissement du diagramme Temps-Température- Transformation de l'alliage S12 dans le domaine de température [$T_8 - T_1$].
- La phases α_2 se forme pendant le maintien à T_4 et se transforme ensuite pour former une microstructure biphasé O + β .
- La transition $\beta + \alpha_2 \rightarrow \beta$ est moins marquée en résistivité.

2.7 Perspectives

Suite aux résultats de ce travail, il serait intéressant aussi de :

- Étudier encore mieux les transformations de phases dans le domaine de température [$T_B - T_A$] et la stabilité de la phase α_2 pendant des traitements thermiques longs.
- Faire de l'analyse DRX-HE in situ pendant le traitement thermique isotherme d'un échantillon à T_4 pour définir les phases qui se forment dans l'échantillon avant d'arriver à la fin de la transformation.
- Caractériser la stabilité thermique des phases dans différents domaines de température puisque cet alliage est destiné aux applications de hautes températures de l'industrie aéronautique.

Bibliographie

- [1] A. GOGIA, « High-temperature titanium alloys, » *Defence Science Journal*, t. 55, n° 2, p. 149, 2005.
- [2] G. WELSCH, R. BOYER et E. COLLINGS, *Materials properties handbook : titanium alloys*. ASM international, 1993.
- [3] C. CHEN, W. LU, D. SUN, L. HE et H. YE, « Deformation-induced $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ phase transformation in TiAl alloys, » *Materials characterization*, t. 61, n° 11, p. 1029-1034, 2010.
- [4] A. DEGHAN-MANSHADI et R. J. DIPPENAAR, « Strain-induced phase transformation during thermo-mechanical processing of titanium alloys, » *Materials Science and Engineering : A*, t. 552, p. 451-456, 2012.
- [5] J. DA COSTA TEIXEIRA, « Étude expérimentale et modélisation des évolutions microstructurales au cours des traitements thermiques post forgeage dans l'alliage de titane Ti17, » Theses, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, avr. 2005. adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01749978>.
- [6] L. PALLOT, « Thermomechanical processing of alloy Ti-17. Experimental investigation and modeling of dynamic recrystallization in the Beta range., » Theses, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, déc. 2012. adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00849211>.
- [7] D. BANERJEE et J. WILLIAMS, « Perspectives on titanium science and technology, » *Acta Materialia*, t. 61, n° 3, p. 844-879, 2013.
- [8] P. SINGH, H. PUNGOTRA et N. S. KALSI, « On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications, » *Materials today : proceedings*, t. 4, n° 8, p. 8971-8982, 2017.
- [9] F. APPEL, R. WAGNER et V. KUMAR, « Intermetallics : Titanium Aluminides , » in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017, ISBN : 978-0-12-803581-8. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02542-X>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012803581802542X>.

- [10] M. MATHABATHE, A. BOLOKANG, G. GOVENDER, R. MOSTERT et C. SIYASIYA, « Structure-property orientation relationship of a β /Ti₅Si₃ in as-cast Ti-45Al-2Nb-0.7Cr-0.3Si intermetallic alloy, » *Journal of Alloys and Compounds*, t. 765, p. 690-699, 2018, ISSN : 0925-8388. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.265>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818323867>.
- [11] L. GERMANN, D. BANERJEE, J. GUÉDOU et J.-L. STRUDEL, « Effect of composition on the mechanical properties of newly developed Ti₂AlNb-based titanium aluminide, » *Intermetallics*, t. 13, n° 9, p. 920-924, 2005, 2nd IRC International TiAl Workshop, ISSN : 0966-9795. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.12.003>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979504003620>.
- [12] D. BANERJEE, A. GOGIA, T. NANDI et V. JOSHI, « A new ordered orthorhombic phase in a Ti₃AlNb alloy, » *Acta Metallurgica*, t. 36, n° 4, p. 871-882, 1988, ISSN : 0001-6160. DOI : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90141-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90141-1). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616088901411>.
- [13] H. GABRISCH, U. LORENZ, F. PYCZAK, M. RACKEL et A. STARK, « Morphology and stability of orthorhombic and hexagonal phases in a lamellar Ti-42Al-8.5Nb alloy-A transmission electron microscopy study, » *Acta Materialia*, t. 135, p. 304-313, 2017, ISSN : 1359-6454. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.067>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645417304561>.
- [14] C. BOEHLERT, « The phase evolution and microstructural stability of an orthorhombic Ti-23Al-27Nb alloy, » *Journal of phase equilibria*, t. 20, n° 2, p. 101, 1999.
- [15] A. POPOV, A. ILLARIONOV, S. GRIB, S. DEMAKOV, M. KARABANALOV et O. ELKINA, « Phase and structural transformations in the alloy on the basis of the orthorhombic titanium aluminide, » *The Physics of Metals and Metallography*, t. 106, n° 4, p. 399-410, 2008.
- [16] N. V. KAZANTSEVA, S. L. DEMAKOV et A. A. POPOV, « Microstructure and plastic deformation of orthorhombic titanium aluminides Ti₂AlNb. IV. Formation of the transformation twins upon the $\alpha_2 \rightarrow O$ phase transformation, » *The Physics of Metals and Metallography*, t. 103, p. 388-394, avr. 2007, ISSN : 1555-6190.
- [17] —, « Microstructure and plastic deformation of orthorhombic titanium aluminides Ti₂AlNb. III. Formation of transformation twins upon the B₂→O phase transformation, » *The Physics of Metals and Metallography*, t. 103, n° 4, p. 378-387, 2007.

- [18] M. DADÉ, V. A. ESIN, L. NAZÉ et P. SALLOT, « Short-and long-term oxidation behaviour of an advanced Ti₂AlNb alloy, » *Corrosion Science*, t. 148, p. 379-387, 2019.
- [19] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRÉCHET et P. COMBRADE, *Métallurgie. Du minerai au matériau*, French. Paris : Dunod, 2013, OCLC : 864539939, ISBN : 978-2-10-059754-3 978-2-10-006313-0.
- [20] S. MALINOV, P. MARKOVSKY, W. SHA et Z. GUO, « Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08 Si alloys, » *Journal of alloys and Compounds*, t. 314, n° 1-2, p. 181-192, 2001.
- [21] E. AEBY-GAUTIER, F. BRUNESSEAU, J. D. C. TEIXEIRA, B. APPOLAIRE, G. GEANDIER et S. DENIS, « Microstructural formation in Ti alloys : in-situ characterization of phase transformation kinetics, » *JOM*, t. 59, n° 1, p. 54-58, 2007.
- [22] *Résistivité des métaux et alliages*, fr, Library Catalog : www.techniques-ingenieur-fr.bases-doc.univ-lorraine.fr. adresse : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42336210-proprietes-electriques-et-electrochimiques/download/k710/resistivite-des-metaux-et-alliages.html> (visité le 05/04/2020).
- [23] R. G. ROWE, *Tri-titanium aluminide alloys containing at least eighteen atom percent niobium*, US Patent 5,032,357, juil. 1991.
- [24] V. ESIN, R. MALLICK, M. DADE, L. NAZE, P. SALLOT et J. DELFOSSE, « Combined synchrotron X-ray diffraction, dilatometry and electrical resistivity in situ study of phase transformations in a Ti₂AlNb alloy, »
- [25] A. HALKOUM, « Étude bibliographique : transformation de phases dans un alliage à base du composé Ti₂AlNb pour application aéronautique, »
- [26] « Short- and long-term oxidation behaviour of an advanced Ti₂AlNb alloy, » *Corrosion Science*, 2019. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.036>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X18314033>.
- [27] M. BLACKBURN et D. MALLEY, « Plasma arc melting of titanium alloys, » *Materials Design*, 1993. DOI : [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(93\)90041-S](https://doi.org/10.1016/0261-3069(93)90041-S). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026130699390041S>.
- [28] V. GÜTHER, M. ALLEN, J. KLOSE et H. CLEMENS, « Metallurgical processing of titanium aluminides on industrial scale, » *Intermetallics*, 2018. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.09.006>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979518305326>.

- [29] A. SETTEFRATI, « Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de [alpha] dans les alliages de titane [bêta]-métastable, » thèse de doct., Université de Lorraine, 2012.
- [30] F. BRUNESSEAU, E. AEBY-GAUTIER, G. GEANDIER, J. DA COSTA TEIXEIRA, B. APPOLAIRE, P. WEISBECKER et A. MAURO, « In situ characterizations of phase transformations kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction, » *Materials Science and Engineering : A*, t. 476, n° 1, p. 60-68, 2008, ISSN : 0921-5093. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.072>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509307007356>.
- [31] J. YANG, Q. CAI, Z. MA, Y. HUANG, L. YU, H. LI et Y. LIU, « Effect of W addition on phase transformation and microstructure of powder metallurgic Ti-22Al-25Nb alloys during quenching and furnace cooling, » *Chinese Journal of Aeronautics*, 2019. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cja.2018.08.009>. adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1000936118302747>.
- [32] Y. ZHANG, Q. CAI, Y. LIU, Q. GUO et H. LI, « Precipitation of Carbides and Dissolution of Widmanstätten Structure for Enhanced Hardness in Ti 2 AlNb-Based Alloys, » *Journal of Materials Engineering and Performance*, t. 28, n° 3, p. 1892-1901, 2019.

Annexe

Méthode de dépouillement des courbes de résistivité

Pour avoir le taux d'avancement à partir des courbes de résistivité, on considère que la résistivité de l'alliage suit une loi de mélange et la résistivité de chaque phases ne dépends ρ_{phase} que de la température donc :

$$\rho_{alliage}(t) = \rho_{phase1}(t)f(t) + \rho_{phase2}(t)(1 - f(t)) \quad (2.1)$$

$f(t)$ représente la fraction massique de la phase₁ à une instant t .

À $t=0$, $\rho_{alliage}=\rho_0$ ρ_0 est la valeur de la résistivité au début du maintien.

À $t=t_{fin}$, $\rho_{alliage}=\rho_{fin}$ ρ_{fin} est la valeur de la résistivité à la fin du transformation.

Donc, la fraction massique de phase₁ s'écrit comme suivant :

$$F(t) = \frac{f(t)}{f(t_{fin})} = \frac{\rho_{alliage}(t) - \rho_0}{\rho_{fin} - \rho_0} \quad (2.2)$$