



HAL
open science

Microstructure, oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl

Paul Ervé Tchoupe Ngnekou

► **To cite this version:**

Paul Ervé Tchoupe Ngnekou. Microstructure, oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2010. Français. NNT : 2010INPT0021 . tel-04272250

HAL Id: tel-04272250

<https://theses.hal.science/tel-04272250>

Submitted on 6 Nov 2023

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse
Discipline ou spécialité : *Sciences et Génie des Matériaux*

Présentée et soutenue par Paul Ervé TCHOUBE NGNEKOU
Le 29 Avril 2010

Titre : Microstructure, oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl

JURY

Alain COURET	Directeur de recherche, CEMES	FR	Président
Miroslav CIESLAR	Professeur Assistant, Charles University,	CZ	Rapporteur
Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Bourgogne	FR	Rapporteur
Ulrike HECHT	Ingénieur de Recherche, ACCES eV, Aachen	AL	Membre
Jacques LACAZE	Directeur de recherche, CNRS/ CIRIMAT	FR	Directeur de Thèse
Bernard VIGUIER	Professeur, INP Toulouse	FR	Codirecteur de thèse
Jean-Luc GROUSSEAU	Maître de Conférence/HDR, Université de la Rochelle	FR	Invité

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *CIRIMAT UMR 5085*
Directeur(s) de Thèse : *Jacques Lacaze et Bernard Viguié*

« C'est quoi une vie d'homme?... C'est une lutte entre l'espoir et le désespoir, entre la lucidité et la ferveur... Je suis du côté de l'espérance, mais d'une espérance conquise, lucide, hors de toute naïveté. »

Aimé Césaire

A mes parents, ainsi que mes frères et sœurs pour leur soutien sans faille et leurs encouragements permanents.

A Michèle Grison, sans qui cette aventure n'aurait jamais eu lieu.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen IMPRESS, au sein du laboratoire CIRIMAT basé à l'ENSIACET (Institut National Polytechnique de Toulouse) et je tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à sa réalisation.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Alain COURET du CEMES à Toulouse qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Messieurs Miroslav CIESLAR de la « Charles University » en République Tchèque et Sébastien CHEVALIER de l'Université de Bourgogne pour avoir accepté d'être rapporteurs et pour leur présence à la soutenance. Je remercie Madame Ulrike HECHT d'ACCES eV en Allemagne pour l'intérêt qu'elle a manifesté à l'égard de ce travail, pour les échanges très enrichissants sur les aspects de l'élaboration et la microstructure des alliages étudiés et pour sa présence dans le jury. Enfin, je souhaite également remercier Monsieur Jean-Luc GROUSSEAU POUSSARD de l'Université de La Rochelle pour les nombreuses discussions sur la caractérisation des couches oxydes après les analyses thermogravimétriques et pour avoir accepté de prendre part au jury.

Je ne sais comment remercier suffisamment Jacques LACAZE, mon directeur de thèse pour cette belle opportunité qu'il m'a offerte, pour la qualité de son encadrement scientifique, pour la convivialité qu'il a su instaurer, la confiance qu'il m'a accordée pour les différents travaux réalisés et enfin pour toute l'aide qu'il m'a également apportée sur le plan extra professionnel.

Je tiens également à remercier très profondément Bernard VIGUIER, mon co-directeur de thèse, avec qui travailler a été une expérience très enrichissante sur le plan scientifique.

Je ne saurais trouver les mots qu'il faut pour exprimer ma reconnaissance à Marie-Christine LAFONT et Lydia LAFFONT pour leurs apports respectifs en Microscopie Electronique en Transmission (MET) et en Spectrométrie de Perte d'Energie des Electrons (EELS). De même que Yannick THEBAULT pour son aide lors des observations au MEB-FEG. Je pense également à François SENOCQ pour les riches discussions en spectrométrie des rayons X, et à Jean Claude SALABURA toujours disponible pour la réalisation des plans d'usines d'éprouvettes.

Je ne saurais oublier l'ensemble des permanents et contractuels du CIRIMAT pour les moments agréables passés ensemble. Sans être exhaustifs, je pense ici à mes collègues de bureau (également thésards) à savoir Magaly HENRIQUEZ, Sylvain AMAND, Wolfgang PRIETO qui vont énormément me manquer, j'espère que l'on pourra se voir souvent. Je pense aussi à Mayerling MARTINEZ, Grégory BOISIER, Christel AUGUSTIN, Aliou NIANG, Ronan MAINGUI, Gêrôme ESVAN, Céline LARIGNON, Christophe BUIRETTE, et tous ceux qui ne figurent pas dans cette liste et qui savent très bien l'affection que j'ai à leur égard. Merci pour tout.

Je remercie bien sûr toutes celles et ceux dont rien de moins que le meilleur ne me satisferait, car leur amitié a été un soutien incommensurable aux différentes étapes de mon aventure estudiantine. Je pense ici en particulier à Richard HEUNA, Derrulex DJOUKWAI, Eric William PEFOUTE, Mireille LONTSI, Marie LEURENT, Ethel NGEN, Franck NDZEUKO, Brice Armand NGOUPEYOU et spécialement Christelle NOUBISSI pour sa présence et sa capacité hors du commun à toujours prêter main forte chaque fois que j'en ai eu besoin.

- Merci à tous -

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique.....	5
1.1. Généralités sur les intermétalliques à base de TiAl.....	7
1.1.1. Introduction.....	7
1.1.2. Intérêts des aluminures de titane.....	8
1.2. Diagramme d'équilibre du système binaire Ti-Al.....	9
1.3. Sections isoplètes à 8Nb et 8Ta des diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires Ti-Al-Ta et Ti-Al-Nb.....	11
1.3.1. Chemins de solidification.....	11
1.3.2. Les différentes phases à température ambiante.....	13
1.4. Microstructures usuelles.....	14
1.4.1. Microstructure lamellaire.....	14
1.4.2. Autres microstructures couramment rencontrées.....	15
1.5. Affinement de la microstructure.....	16
1.5.1. Affinement par ajout d'élément d'alliage : effet du bore.....	16
1.5.2. La transformation massive.....	18
1.6. Oxydation des intermétalliques à base de TiAl.....	19
1.6.1. Aspect généraux de l'oxydation haute température.....	19
1.6.2. Cinétique d'oxydation des alliages à base de TiAl.....	20
1.6.3. Influence des éléments d'addition sur la résistance à l'oxydation.....	22
1.6.4. Effet de l'environnement oxydant.....	24
1.6.5. Synthèse.....	26
1.7. Comportement mécanique des aluminures de titane.....	28
1.7.1. Influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques.....	28
1.7.2. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques.....	28
1.7.3. Propriétés en traction à température ambiante.....	28
1.7.4. Propriétés en traction des TiAl en fonction de la température.....	31
1.7.5. Modes de rupture.....	33
1.7.6. Fragilisation des TiAl.....	34
1.8. Intérêts à porter à la caractérisation des matériaux soumis à notre étude.....	35
Chapitre II. Matériaux étudiés et Techniques Expérimentales	37
2.1. Présentation des matériaux.....	39
2.2. Vérification des compositions chimiques.....	39
2.3. Moyens d'observations microscopiques.....	39
2.3.1. Microscopie Optique.....	39

2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
2.3.3. MEB avec canon à effet de champ (MEB FEG).....	40
2.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	41
2.3.5. Couplage microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) et spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS).....	42
2.4. Diffraction des rayons X.....	43
2.5. Etude du comportement à l'oxydation isotherme.....	45
2.5.1. Préparation des échantillons.....	45
2.5.2. Thermogravimétrie.....	46
2.6. Etude du comportement mécanique.....	47
2.6.1. Dispositif expérimental.....	47
2.6.2. Préparation des éprouvettes et protocole des essais.....	48
2.6.3. Protocole des essais.....	48
Chapitre III. Caractérisations microstructurales des alliages étudiés.....	51
3.1. Introduction.....	53
3.2. Traitements thermiques.....	54
3.2.1. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.....	54
3.2.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	54
3.3. Microstructures obtenues à l'état brut de coulée et après transformation massive..	54
3.4. Microscopies optiques des échantillons à l'état de réception.....	57
3.4.1. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.....	57
3.4.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	58
3.5. Analyses MEB des alliages reçus.....	59
3.6. Microscopie électronique en transmission (MET).....	61
3.6.1. Cas de l'alliage Ti-48Al-8Nb.....	61
3.6.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	63
3.7. Plans d'interface dans les zones lamellaires des grains convolutés.....	67
3.8. Conclusion.....	70
Chapitre IV. Comportement à l'oxydation à haute température des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta.....	71
4.1. Introduction.....	73
4.2. Cinétiques d'oxydation durant les 50 premières heures d'oxydation isotherme.	74
4.3. Structure de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage Ti-46Al-8Nb après oxydation sous air à 700°C.....	77
4.3.1. Etat de surface.....	77
4.3.2. Spectrométrie de rayons X.....	78
4.3.3. Analyse MET des sections transverses.....	79

4.3.4. Analyse EELS de l'interface oxyde – substrat des échantillons de Ti-46Al-8Nb oxydés sous air à 700°C.	86
4.4. Structure de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage Ti-46Al-8Ta après oxydation sous air à 700°C.....	93
4.4.1. Etat de surface.	93
4.4.2. Analyse MET de la section transverse après 50 h d'oxydation.	94
4.4.3. Analyse des sections transverses après 1000 h d'oxydation.	96
4.5. Résumé.	103
Chapitre V. Comportement mécanique de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	107
5.1. Introduction	109
5.2. Influence de la température sur les propriétés mécaniques en traction.....	110
5.2.1. Résultats expérimentaux.	110
5.2.2. Fractographie.....	112
5.3. Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques en traction.	120
5.3.1. Résultats expérimentaux.	120
5.3.2. Fractographie.....	122
5.4. Influence de l'environnement d'essai sur les propriétés de traction à chaud.....	123
5.5. Essais de fragilisation.....	124
5.5.1. Fragilisation à chaud sous contrainte.	124
5.5.2. Fragilisation par l'environnement oxydant.	128
5.5.3. Fragilisation par traitement de recuit à 700°C.	129
Chapitre VI. Discussion des résultats.....	133
6.1. Comportement à l'oxydation.....	135
6.1.1. Introduction.	135
6.1.2. Nature de la couche d'oxyde dans les stades initiaux de l'oxydation des alliages IMPRESS.	136
6.1.3. Evolution de la couche d'oxyde après l'étape de réaction chimique.	137
6.1.4. Cinétiques d'oxydation.	141
6.1.5. Déstabilisation de la phase α_2 -Ti ₃ Al.	144
6.2. Comportement mécanique de l'alliage Ti-46Al-8Ta.	145
6.2.1. Comparaison de l'allongement à la rupture avec les valeurs des alliages de microstructures usuelles.	145
6.2.2. Fragilisation de l'alliage IMPRESS.	146
Conclusions générales et perspectives	149
Références bibliographiques	152
Liste des figures	160
Liste des Tableaux.....	166

Introduction générale.

Le terme « intermétalliques » désigne la classe de matériaux obtenus par combinaison de plusieurs éléments métalliques et dont la structure cristalline est différente de celle des métaux qui le constituent. Pour désigner ces composés, de nombreux auteurs utilisent soit le terme d'« alliages intermétalliques », soit celui de « composés intermétalliques ». Ces composés se forment du fait des forces de liaison plus importantes entre atomes de natures différentes comparées à celles des liaisons entre atomes identiques [Sau. 95].

Parmi les composés intermétalliques, les alliages à base de γ -TiAl sont vite devenus l'objet d'attentions particulières et ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces 30 dernières années, visant leur développement pour des applications dans les turbines aéronautiques [Dim. 95]. Les pièces concernées incluent les aubes de compresseur axial, les aubes de turbine basse pression ainsi que les parties statiques de la chambre de combustion, l'objectif étant le remplacement des alliages à base de nickel couramment employés qui ont des densités comprises entre 8 et 8,5 par des matériaux plus légers (de densités comprises entre 4 et 7) [Las 06].

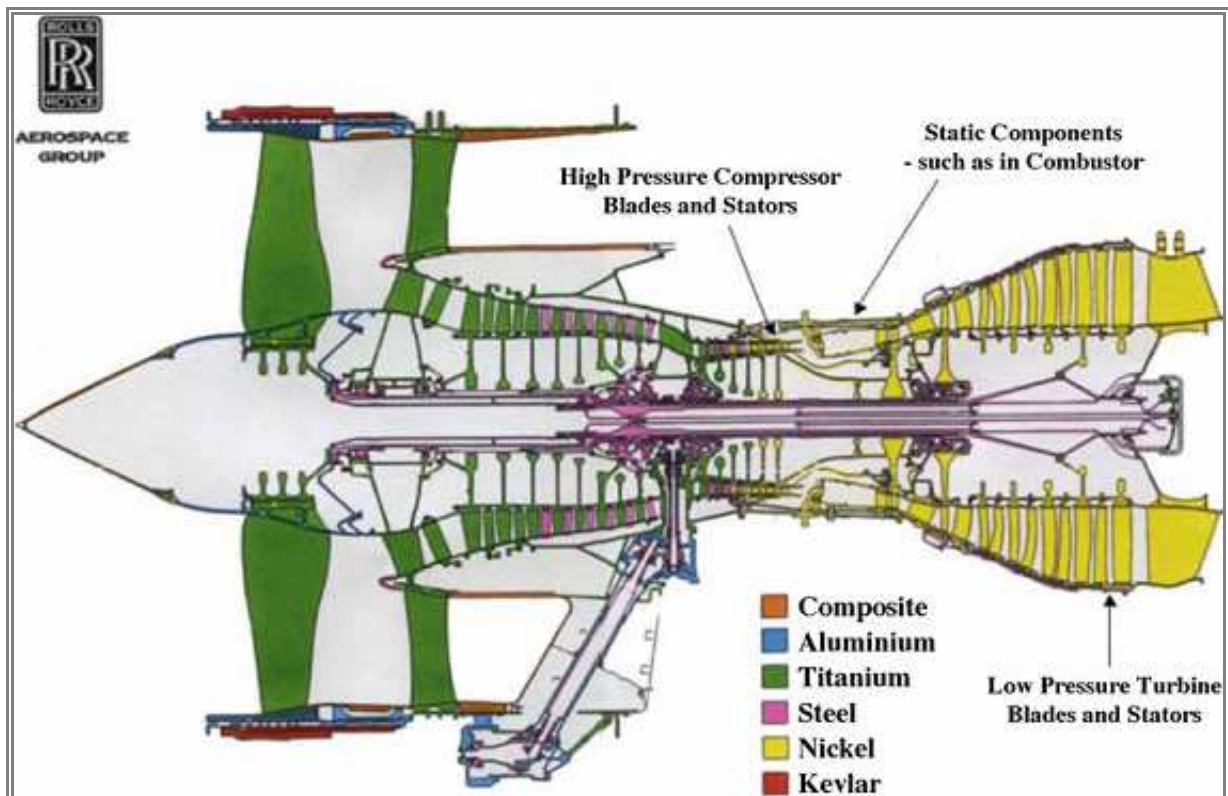


Figure 0- 1 : Section longitudinale d'un réacteur aéronautique de Rolls Royce plc U.K. Les flèches montrent les applications potentielles initialement envisagées des TiAl [Jar. 05].

Les avantages qui justifient l'intérêt pour les alliages intermétalliques à base de TiAl incluent :

- ✓ Leur faible densité comparée à celle des alliages à base de nickel.
- ✓ Leur résistance à l'oxydation (qui résulte de leur teneur en aluminium élevée comparée à celle des alliages de titane classique).
- ✓ Leur stabilité thermique, leur faible sensibilité aux surchauffes structurales ainsi que leur température de fusion élevée (associés à leurs structures stables et ordonnées).
- ✓ Leur bonne tenue au fluage.

Cependant, l'utilisation des TiAl dans l'industrie aéronautique est restée très limitée à cause de défauts tels que : leur forte sensibilité à la composition ; leur fragilité et leur faible ténacité qui limitent fortement la taille de défauts (fissures) acceptables à de très faibles valeurs ; leur résistance mécanique faible aux basses et moyennes températures couplée à leur faible ductilité comparativement à celle des alliages métalliques classiques; leur corrosion dans les domaines de températures intermédiaires (500 – 900°C) ; leur mise en œuvre difficile à cause de leur fragilité (ce qui rend difficile les procédés nécessitant un minimum de déformation tels que le forgeage et l'usinage), ou à cause de leur comportement en solidification (pour les procédés nécessitant la fusion tels que la fonderie, et le soudage) ; leur fragilisation après exposition même très brève à température élevée et enfin la dispersion de leurs propriétés mécaniques aux basses températures. Cette dispersion de propriétés peut être imputable non seulement à l'hétérogénéité des microstructures inhérente aux procédés d'élaboration et de mise en forme (exemple du forgeage qui produit des zones lamellaires étendues au milieu d'une structure à petits grains équiaxes), mais aussi à l'hétérogénéité des textures relative à l'orientation des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation mécanique [Inu. 92].

En résumé, les alliages à base de TiAl sont perçus comme étant des matériaux structuraux attractifs en raison de leurs bonnes propriétés spécifiques à chaud. Mis à part les raisons techniques et économiques qui rendent problématiques leur utilisation comme matériaux pour l'ingénierie, ils sont limités par leur faible ductilité à température ambiante ainsi que par leur faible résistance à l'oxydation aux températures supérieures à 800°C. Il a donc été suggéré que si ces alliages pouvaient être fabriqués de sorte qu'un équilibre acceptable puisse être obtenu entre bonne tenue à l'oxydation et bonne reproductibilité des propriétés mécaniques aux basses et hautes températures, ils seraient largement utilisés dans les applications automobiles et dans les turbines aéronautiques [Jar. 05]. Ceci passe entre autres par la mise en place de procédés permettant d'optimiser et de contrôler la microstructure des pièces produites. C'est dans ce cadre que s'est placé un des axes du projet européen IMPRESS¹ qui a permis le déroulement du présent travail de thèse. Il s'agit d'un vaste projet réunissant 40 partenaires (industries et laboratoires universitaires) dans 15 pays d'Europe autour de deux grands axes de recherche : le premier visant le développement, la mise en œuvre et la caractérisation d'un nouvel alliage à base de TiAl pour des applications dans les aubes de turbines de réacteurs de taille pouvant atteindre 40 cm de long ; et le second visant le développement de poudres catalytiques à base de NiAl pour des applications dans les

¹ IMPRESS : *Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification*
<http://www.spaceflight.esa.int/impress/>

piles à combustible d'hydrogène et dans les pots catalytiques pour les réactions d'hydrogénation.

Plus spécifiquement, l'objectif du présent travail de thèse a été non seulement de générer une base de données de propriétés mécaniques en traction des alliages développés au cours du projet IMPRESS, mais aussi d'établir un lien entre la composition et la microstructure finale de l'alliage, son comportement à l'oxydation isotherme et son comportement mécanique en traction.

Les résultats de ce travail sont présentés dans un manuscrit divisé en 6 chapitres. Le chapitre I est dédié à une brève revue bibliographique dans laquelle sont exposés tour à tour l'historique du développement des alliages à base de TiAl ainsi que les applications visées, les aspects importants des microstructures usuelles, leur comportement à l'oxydation isotherme et leur comportement mécanique en traction. Ensuite, dans le chapitre II, les différents matériaux étudiés ainsi que l'ensemble des moyens et techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude sont présentés. Le chapitre III aborde l'aspect microstructural de ces alliages, avec un accent sur l'agencement des différentes phases en présence. Un bref rappel des états microstructuraux aux stades antérieurs d'élaboration y est également inclus pour faciliter la compréhension de la microstructure finale des différents alliages. Le chapitre IV traite du comportement à l'oxydation isotherme à 700°C sous air à court et à long terme, avec pour objectif la caractérisation de la structure et de la composition de la couche d'oxyde formée sur les différents alliages. Puis, dans le chapitre V, l'ensemble des propriétés mécaniques obtenues lors des différents essais de traction et de fragilisation sur l'un des alliages est présenté. Enfin, dans le chapitre VI, une discussion de synthèse des différents résultats est faite, avec un accent sur la mise en relation de la microstructure observée avec les différents comportements en oxydation et en mécanique, la présentation des différentes conclusions et les perspectives de recherche.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1. Généralités sur les intermétalliques à base de TiAl.	7
1.1.1. Introduction.	7
1.1.2. Intérêts des aluminures de titane.	8
1.2. Diagramme d'équilibre du système binaire Ti-Al.	9
1.3. Sections isoplètes à 8Nb et 8Ta des diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires Ti-Al-Ta et Ti-Al-Nb.	11
1.3.1. Chemins de solidification.	11
1.3.2. Les différentes phases à température ambiante.	13
1.3.2.1. La phase α_2 -Ti ₃ Al.	13
1.3.2.2. La phase γ -TiAl.	13
1.4. Microstructures usuelles.	14
1.4.1. Microstructure lamellaire.	14
1.4.2. Autres microstructures couramment rencontrées.	15
1.5. Affinement de la microstructure.	16
1.5.1. Affinement par ajout d'élément d'alliage : effet du bore.	16
1.5.2. La transformation massive.	18
1.6. Oxydation des intermétalliques à base de TiAl.	19
1.6.1. Aspect généraux de l'oxydation haute température.	19
1.6.2. Cinétique d'oxydation des alliages à base de TiAl.	20
1.6.3. Influence des éléments d'addition sur la résistance à l'oxydation.	22
1.6.4. Effet de l'environnement oxydant.	24
1.6.4.1. Effet de l'azote.	24
1.6.4.2. Oxydation sous air.	24
1.6.4.3. Oxydation sous oxygène.	26
1.6.5. Synthèse.	26
1.7. Comportement mécanique des aluminures de titane.	28
1.7.1. Influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques.	28
1.7.2. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques.	28
1.7.3. Propriétés en traction à température ambiante.	28
1.7.3.1. La limite d'élasticité.	28
1.7.3.2. La déformation plastique.	31

1.7.4. Propriétés en traction des TiAl en fonction de la température.....	31
1.7.4.1. <i>La ductilité</i>	31
1.7.4.2. <i>La limite d'élasticité</i>	32
1.7.5. Modes de rupture.....	33
1.7.5.1. <i>Cas de la microstructure à grains équiaxes gamma</i>	33
1.7.5.2. <i>Cas de la microstructure duplexe</i>	33
1.7.5.3. <i>Cas des microstructures lamellaire et quasi complètement lamellaire</i>	34
1.7.6. Fragilisation des TiAl.....	34
1.8. Intérêts à porter à la caractérisation des matériaux soumis à notre étude.....	35

1.1. Généralités sur les intermétalliques à base de TiAl.

1.1.1. Introduction.

Les intermétalliques à base de titane et d'aluminium ont été découverts au début des années 1950 et sont très vite devenus des matériaux potentiels pour les industries aérospatiales, chimiques et énergétiques. L'ensemble des différentes propriétés des phases les plus étudiées de ces alliages est donné dans le *Tableau I- 1* (d'après *C. D. Jurner et G. Sauthoff*) [Sau. 95], en comparaison avec celles des alliages conventionnels à base de titane et des superalliages base-nickel.

Tableau I- 1 : Propriétés des alliages à base d'aluminures de titane (Ti_3Al , $TiAl$) comparées à celles des alliages de titane conventionnels et des superalliages base nickel [Sau. 95], [Jur. 89].

Propriété	Base Titane	Base Ti_3Al	Base $TiAl$	Superalliages base Ni
Structure cristallographique	H.c.p/c.c.	$D0_{19}$	$L1_0$	c.f.c./ $L1_2$
Densité (g/cm ³)	4,5	4,1 - 4,7	3,7 - 3,9	8,3
Point de fusion (°C)	~1600	1600	1460	~1400
Module d'élasticité à température ambiante (GPa)	96 - 110	110 - 145	176	206
Limite d'élasticité à température ambiante (MPa)	380 - 1150	700 - 990	400 - 650	800 - 1200
Résistance à la traction à température ambiante (MPa)	480 - 1200	800 - 1140	450 - 800	1250 - 1450
Allongement à la rupture à température ambiante (%)	10 - 25	2 - 7	1 - 5	3 - 50
Allongement à la rupture à température élevée (%)	12 - 50	10 - 20	10 - 60	8 - 125
Température limite au fluage (°C)	538 - 600	760 - 815	1000 - 1038	1090 - 1095
Résistance à l'oxydation (°C)	539 - 600	649 - 650	900 - 1038	1090 - 1095

La faible valeur des densités des composés intermétalliques à base de titane et d'aluminium a été le moteur principal des toutes premières recherches menées dans le but d'utiliser ces derniers dans les moteurs pour l'aérospatial en remplacement des superalliages à base de nickel [LeH. 99]. Du fait de leurs meilleures propriétés mécaniques en traction, les alliages à base de Ti_3Al ont été les premiers à être étudiés et ont suscité un intérêt particulier dans les années 1970. L'objectif de la plupart des travaux était alors l'augmentation du domaine de température d'utilisation des alliages à base de titane classiques limitée à 550°C. A partir des années 1980, les intérêts se sont orientés plutôt vers les alliages à base de $TiAl$ qui possèdent non seulement des propriétés en fluage meilleures comparées au Ti_3Al , mais aussi qui présentent une bien meilleure résistance à l'oxydation. Ces travaux ont permis de repousser les températures limites d'utilisation possible à environ 750°C. Par la suite, les recherches se sont portées vers des alliages comportant les deux phases, Ti_3Al (α_2) et $TiAl$ (γ), ceci dans le but d'obtenir des alliages combinant bonnes propriétés mécaniques (en traction et

fluage) et résistance à l'oxydation accrue. Ceci a restreint les études aux alliages ayant des teneurs en Al comprises entre 35 et 50 % at. Dans ce domaine, la microstructure est donc biphasée et les propriétés dépendent des fractions volumiques et de la morphologie de chacune des deux phases. Pour une technique de mise en œuvre donnée, les propriétés passent par un extremum quand la teneur en Al varie ainsi que l'illustre la *Figure I- 1* extraite des travaux de *Lasalmonie [Las. 06]*. Dans cette figure, la résistance mécanique et la ductilité des alliages de composition Ti-xAl-2Cr-2Nb ont été représentées en fonction de la teneur en Al. Aux alentours de 48 % at., la résistance mécanique à température ambiante est minimale et la ductilité est maximale.

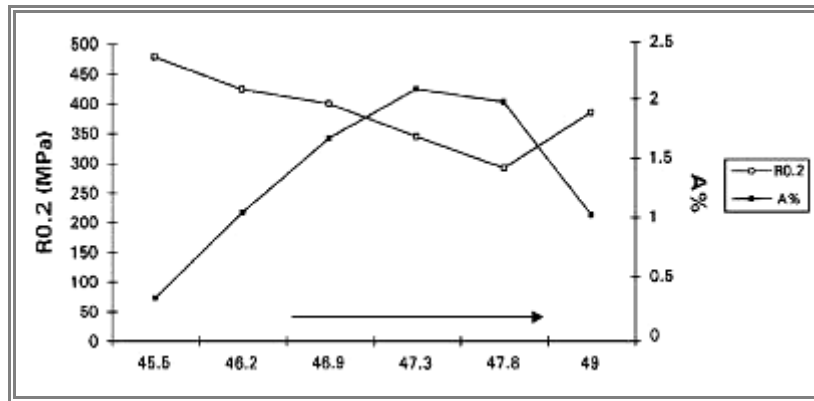


Figure I- 1 : Influence de la teneur en Al sur la résistance mécanique et la ductilité des alliages biphasés ($\alpha_2 + \gamma$) de composition Ti-xAl-2Cr-2Nb [Las. 06].

1.1.2. Intérêts des aluminures de titane.

Malgré le nombre des travaux de recherches entrepris dès la découverte des aluminures de titane, leurs applications réelles à la fin des années 1990 restent limitées. Pourtant les premières applications potentielles envisagées ont été les turbines des réacteurs, aussi bien les composantes statiques que les composantes en rotation [Rug. 99]. Ces alliages ont été néanmoins utilisés dans l'industrie automobile, notamment pour fabriquer les soupapes de moteurs à combustion [Har. 95], ainsi que les roues de turbo-chargeurs [Blu. 99]. Ces utilisations ont permis de réduire l'inertie de rotation et donc l'émission de substances nocives telles que les particules dans les gaz d'échappement. De nombreux efforts ont été accomplis avec succès dans le but d'augmenter la tenue à l'oxydation de ces pièces parfois exposés aux gaz d'échappement pouvant atteindre des températures proches de 850°C. Deux types d'alliages ont été alors grandement étudiés pour de telles applications : des alliages à faible teneur et à forte teneur en niobium (Nb). Les plus courants ont été les alliages Ti-47,3Al-0,4Nb-0,4Cr-0,6Si et Ti-45Al-7,1Nb-1Cr avec des revêtements céramiques en nitrures de silicium qui constituent des barrières thermiques et limitent de ce fait l'oxydation du métal sous-adjacent [Tet. 99].

Au début des années 1980, on commence à voir les premières applications intensives des intermétalliques à base de titane et d'aluminium dans les industries de l'aérospatial. Ils sont utilisés dans les turbines des moteurs pour les hélicoptères militaires, plus précisément dans les gaines de compresseurs des moteurs T700 de *General Electrics* (GE). Ces gaines sont produites à partir de l'alliage couramment appelé « Ti-48-2-2 » qui a pour formule : Ti-48Al-2Nb-2Cr. Au même moment GE développait des ailettes de turbine basses pressions fabriquées à partir du même matériau et ces dernières ont été testées pour la première fois en 1993 dans les moteurs GE90 [Aus. 93]. Ces moteurs ont utilisés pour la première fois dans les

avions de transport en 1995 [Aus. 95]. L'intérêt des gains de masse dans cette application était alors double et concernait non seulement la baisse du poids des ailettes conventionnelles en super-alliage de nickel, mais aussi la baisse du poids apparent de la turbine en fonctionnement. En effet, les ailettes de poids plus faible permettent d'abaisser les forces centrifuges exercées sur le disque en rotation, et donc les contraintes associées se trouvent réduites ce qui abaisse par conséquent le poids apparent du disque lui-même [Bar. 99].

Un regain d'intérêt pour les alliages à base de TiAl est apparu en 1997 lorsque la NASA en partenariat avec Boeing, General Electrics, ainsi que Pratt & Whitney, a lancé un vaste programme de développement dénommé « High Speed Research Program » s'étendant jusqu'en 2020 dans le but de développer de nouveaux propulseurs plus performants que ceux alors utilisés (à savoir le GE90 et le PW4000). Dans ce programme, le premier pilier de la feuille de route dédiée à la stratégie de développement du transport aéronautique et spatial repose sur la réduction des gaz d'échappement, la réduction des émissions sonores et l'augmentation de la sécurité civile. Les alliages à base de TiAl ont été alors envisagés dans les composants des tuyères d'échappement où les gains de masse estimés étaient substantiels. Les technologies de coulée se sont ensuite très vite améliorées à partir de ce programme, ce qui a permis d'envisager d'autres applications des TiAl pour les composants auxiliaires de la région de combustion. L'arrière structure de la chambre de combustion a ainsi été envisagée en TiAl, malgré la limitation du domaine de température d'utilisation de ces alliages fixé à environ 760°C [Bar 99].

1.2. Diagramme d'équilibre du système binaire Ti-Al.

Jusqu'en 1989, le diagramme de phase utilisé comme référence des diagrammes binaires Ti-Al est celui de Murray (Figure I- 2 ci dessous). Ce diagramme résulte de la confrontation entre résultats théoriques (calculs thermodynamiques) et résultats expérimentaux acquis depuis 1950 [Mur. 87], [Mur. 88].

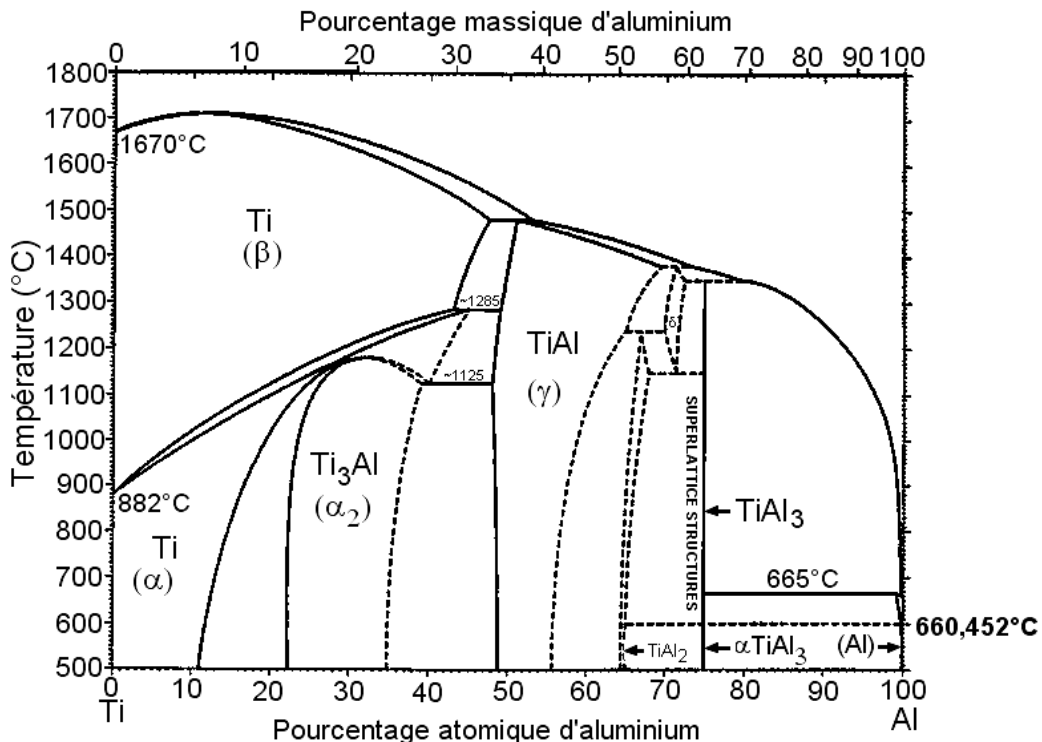


Figure I- 2 : Diagramme de phase binaire Ti-Al d'après Murray [Mur. 87], [Mur. 88].

Les alliages de notre étude ont des compositions en aluminium de 46 % at. c'est à dire correspondant à la partie centrale du diagramme de phase binaire de la figure *Figure I- 2*. Cette partie du diagramme est présentée dans la *Figure I- 3a*. Pendant de nombreuses années, elle a fait l'objet de nombreuses controverses jusqu'au début des années 1990, particulièrement sur la forme du domaine aux températures élevées. *McCullough et al.* [**Cul. 89**] ont proposé une version révisée (*Figure I- 3b*) qui a été par la suite confirmée à plusieurs reprises par *S. C. Huang et al.* [**Hua. 89**], *E. L. Hall et al.* [**Hal. 90**], ainsi que *Okamoto* [**Oka. 93**]. Dans le diagramme de *Mc Cullough*, deux paliers péritectiques $L + \beta \rightarrow \alpha$ et $L + \alpha \rightarrow \gamma$ remplacent le palier unique $L + \beta \rightarrow \gamma$ du diagramme de *Murray*. De ce fait, il n'existe plus de domaine où les phases β et γ sont en équilibre. Par ailleurs, le domaine de phase α s'étend désormais jusqu'aux plus hautes températures. Les études de *Jung et al.* [**Jun. 99**] visant à améliorer la forme du diagramme de *Mc Cullough* montrent que la transformation péritectique $L + \beta \rightarrow \alpha$ a lieu pour une concentration d'environ 46,7 % at. en Al, à une température d'environ 1491°C. Ceci signifie que pour les deux alliages que nous avons étudiés (Ti-46Al-8Ta et Ti-46Al-8Nb), la première phase à se solidifier est la phase β . Par ailleurs, *Jung et al.* [**Jun. 99**] confirment le fait que la phase γ reste stable jusqu'à la fusion, ce qui traduit le fait qu'il n'existe pas de phase désordonnée de structure cubique à face centrée. De même, *Jones et al.* [**Jon. 93**] confirment qu'une seule réaction eutectoïde $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ a lieu pour une concentration en Al de 40 % at. et que le palier eutectoïde est compris entre 1100 et 1125°C. A cause de la difficulté expérimentale à pouvoir obtenir cette transformation eutectoïde, ils n'ont pas pu déterminer avec plus de précision le palier de température correspondant à cette transformation.

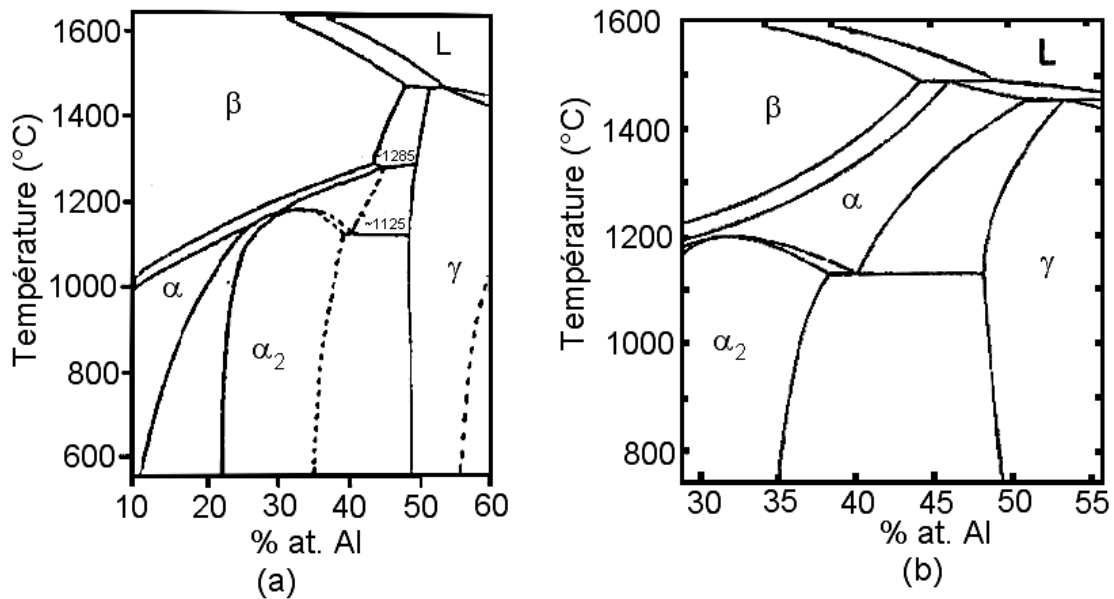


Figure I- 3 : (a) Partie centrale du diagramme de phase binaire selon *Murray et al.* [**Mur. 86**], [**Mur. 88**]. (b) Partie centrale du diagramme de phase binaire TiAl selon *Mc Cullough et al.* [**Cul. 89**].

Le diagramme de *Mc. Cullough* fait figure de référence depuis les années 1990, bien que plusieurs points restent encore l'objet de quelques controverses. Les principaux désaccords concernent la partie aux faibles teneurs en Al, ainsi que la représentation de l'extrémité du domaine monophasé α_2 . Pour les faibles concentrations en Al, *Veeraraghavan et al.* [**Vee. 98**] proposent un léger décalage du domaine biphasé ($\alpha + \beta$), de même qu'une

distorsion de l'extrémité du domaine de stabilité de la phase α_2 (Figure I- 4a). Kainuma et al. [Kai. 94] quant à eux suggèrent l'existence de deux paliers péritectoïdes $\beta + \alpha \rightarrow \alpha_2$ et $\beta + \alpha_2 \rightarrow \alpha$ respectivement à 1210°C et 1160°C (Figure I- 4b), ce qui implique l'extension du domaine de stabilité de la phase α_2 jusqu'au domaine β . Une étude thermodynamique menée par Zhang et al. [Zha. 97] permet de valider le diagramme de phase proposé par Kainuma et al. [Kai. 94]. Cependant, il faut noter que les deux diagrammes précédents ont été obtenus à partir d'échantillons ayant des teneurs de quelques centaines de ppm et de 2000 ppm d'oxygène respectivement. Ainsi, une étude plus récente d'Ohnuma et al. [Ohn. 00] sur des échantillons de haute pureté (%O \leq 400 ppm) a permis de valider plutôt le diagramme de Veeraraghavan, ce qui traduit le fait que ces différences pourraient être dues aux différences de teneurs en oxygène des échantillons étudiés dans chacun des deux cas. Hall et Huang [Hal. 90] ont en effet montré que l'oxygène augmente la fraction volumique de la phase α_2 en la stabilisant au détriment de la phase γ .

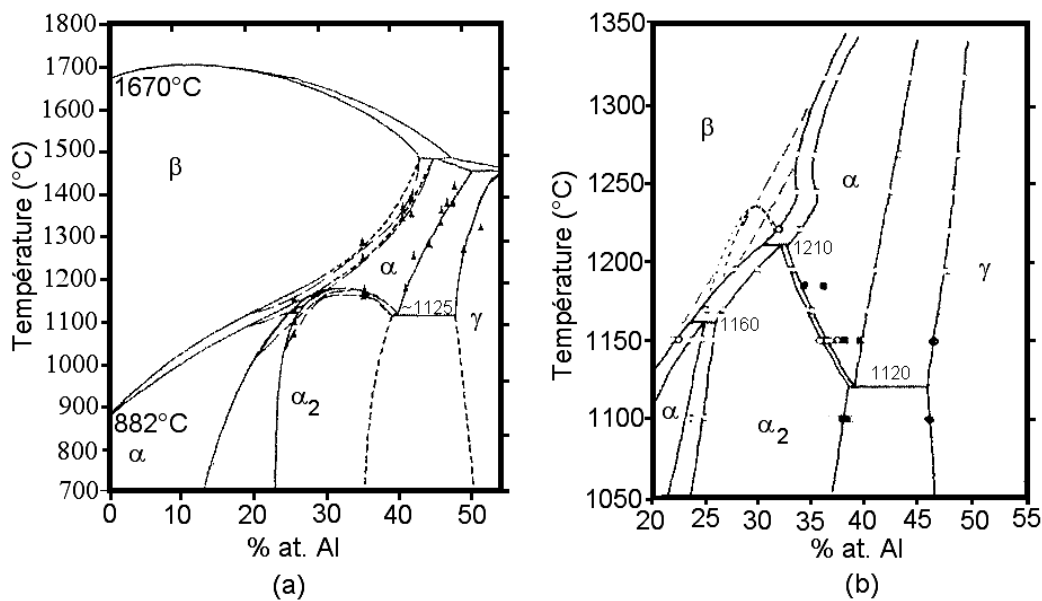


Figure I- 4 : (a) Partie centrale du diagramme de phase binaire Ti-Al proposé par Veeraraghavan et al. [Vee. 98]. (b) Diagramme proposé par Kainuma et al. [Kai. 94].

1.3. Sections isoplètes à 8Nb et 8Ta des diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires Ti-Al-Ta et Ti-Al-Nb.

1.3.1. Chemins de solidification.

Les diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires Ti-Al-Nb et Ti-Al-Ta ont été évalués au cours d'IMPRESS [IMP. 09]. Les sections de la partie centrale de ces diagrammes sont données dans la Figure I- 5 pour les teneurs de 8Nb et 8Ta qui correspondent aux alliages du projet. Il est admis que le niobium et le tantale stabilisent la phase β en la transformant en une phase β_2 plus stable. L'origine des microstructures pour la composition de 46% at. d'Al peut être assez bien comprise à partir de ces diagrammes, en considérant les traits en rouge qui correspondent à la teneur spécifiée d'Al.

D'après ces diagrammes, si l'on considère que la solidification se fait totalement en équilibre, la phase primaire de solidification est la phase β . Il a été démontré qu'ils subissent

en fait la réaction péritectique $L + \beta \rightarrow \alpha$ et que leur solidification s'achève dans le domaine monophasé α . La transformation totale de la phase primaire β en α se produit dès la fin de la solidification. On peut donc considérer que le premier état microstructural des alliages à 46% at. d'aluminium est constitué de grains monophasés α . Dans la suite du refroidissement, ils traversent le domaine biphasé $\alpha+\gamma$. La phase α s'ordonne ensuite et on rentre dans le domaine $\alpha_2+\gamma$. Dans la pratique, la phase τ n'apparaît pas lors du refroidissement depuis la solidification. Dans la pratique, les alliages étudiés présentent à l'état brut de solidification une structure lamellaire biphasée constituée des phases ordonnées α_2 et γ .

Le chemin de formation de la microstructure des alliages étudiés est donc donné par la séquence:

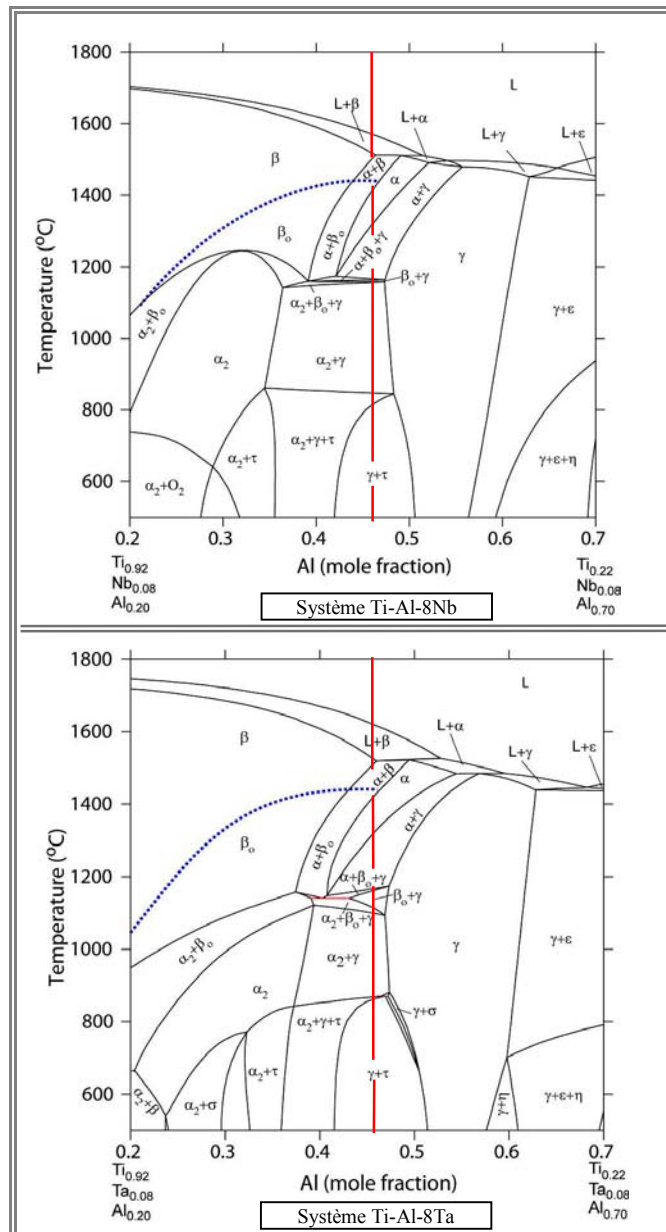
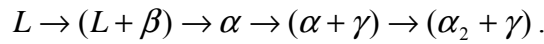


Figure I- 5 : Sections verticales aux compositions 8% at. (Nb) et 8% at. (Ta) des systèmes ternaires Ti-Al-Nb et Ti-Al-Ta [IMP. 09].

1.3.2. Les différentes phases à température ambiante.

1.3.2.1. La phase α_2 -Ti₃Al.

Selon la température, la phase α_2 apparaît pour des teneurs en Al comprises entre 12 et 48% at. d'aluminium [Yam. 95]. Elle résulte de la mise en ordre sur le réseau hexagonal compact (hc) de type A3 de la phase α en dessous de 1125°C. Dans la notation de *Strukturbericht*, cette structure hexagonale ordonnée est de type D0₁₉. La maille élémentaire contient au total 8 atomes, dont 2 d'aluminium et 6 de titane assemblés en 3 unités hexagonales. Les plans denses (0001) ont la composition Ti₃Al et le long d'une direction normale aux plans (11 $\bar{2}$ 0) la structure peut être définie comme un empilement de plans alternés de titane pur et de plans de composition TiAl (*Figure I- 6*). Les valeurs des paramètres de maille sont comprises entre 5,72 Å et 5,76 Å pour « a » et 4,60 Å et 4,64 Å pour « c ». Ces paramètres varient selon la composition de l'alliage.

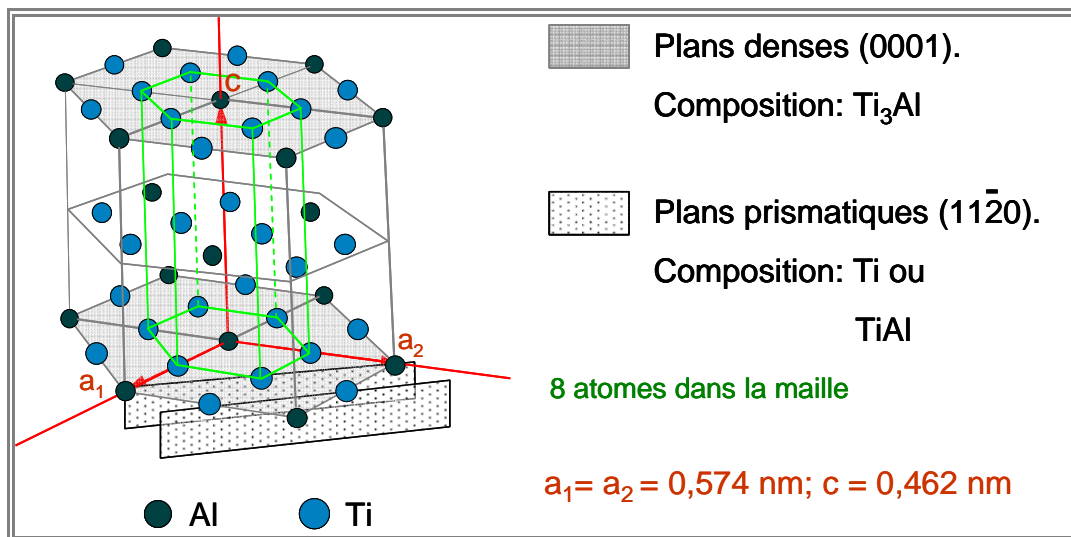
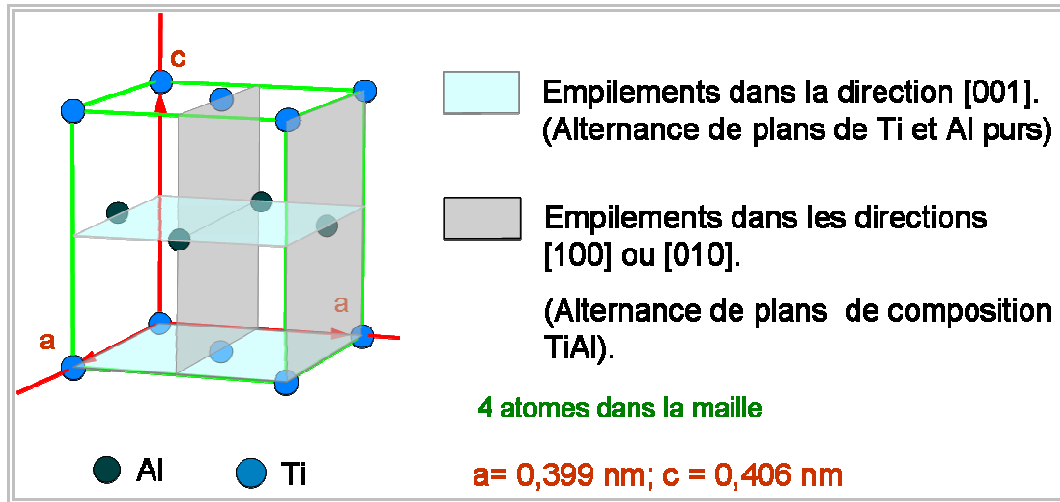


Figure I- 6 : Structure de la phase α_2 .

1.3.2.2. La phase γ -TiAl.

La phase γ apparaît pour des teneurs en aluminium comprises entre 48 et environ 68 % at. [Yam. 95]. Dans la notation de *Strukturbericht*, sa structure est de type L1₀. Il s'agit d'une surstructure du réseau cubique à faces centrées (cfc), de symétrie quadratique. La séquence d'empilement suivant l'axe « c » ([001]) est constituée par une alternance de plans purs de titane ou d'aluminium, alors que les séquences d'empilement suivant les deux directions [100] et [010] sont constituées d'une alternance de plans mixtes, de composition stoechiométrique TiAl. La perte de symétrie par rapport au réseau cfc est due à la position spécifique de chaque atome dans la maille élémentaire, et se traduit par un léger allongement de l'axe « c » (*Figure I- 7*). Les valeurs du paramètre de maille « a » varient entre 3,97 Å et 4,01 Å et ceux du paramètre « c » entre 4,04 Å et 4,08 Å, en fonction de la composition de la phase. Dans tous les cas, la tétragonalité de la maille (rapport c/a), reste proche de l'unité ($1,01 \leq c/a \leq 1,02$).

Figure I- 7 : Structure de la phase γ .

1.4. Microstructures usuelles.

1.4.1. Microstructure lamellaire.

A l'état brut d'élaboration, la microstructure des alliages de composition 46% at. d'Al est essentiellement constituée de grains lamellaires. La *Figure I- 8* montre des exemples de microstructures lamellaires obtenues à l'état brut de coulée des alliages Ti-46Al-8Nb [Hu 06-a] et Ti-46Al-8Ta [Saa. 09]. Ces micrographies montrent que dans un même grain, les lamelles possèdent une direction unique. Par ailleurs, les joints de grains présentent un aspect dentelé qui est caractéristique de la microstructure lamellaire.

Denquin et al. ont montré que, pour cette composition de 46 at. % d'aluminium, la formation de cette structure lamellaire peut se produire soit dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$, soit dans le domaine $\alpha_2+\gamma$ [Den. 95]. Ils ont supposé que lors du refroidissement relativement lent, la formation de la structure lamellaire débute dans le domaine $\alpha+\gamma$ et se poursuit jusque dans le domaine $\alpha_2+\gamma$. Dans sa thèse, A. Denquin a résumé les caractéristiques cristallographiques et morphologiques de la structure lamellaire en différents points principaux. Elle montre que les interfaces entre les lamelles sont du type γ/γ ou α_2/γ . De plus, elle montre que les plans denses $\{111\}$ de la phase γ et les plans denses $\{0001\}$ de la phase α_2 ainsi que les directions denses de ces deux phases sont parallèles [Den. 94]. Ces observations confirment les relations d'orientation mises en évidence par *Blackburn et al.* [Bla. 70] entre les phases α_2 et γ dans les alliages biphasés. Ces derniers avaient montré que les plans d'interface entre ces différentes phases sont constitués par les plans (0001) de α_2 et les plans du type $\{111\}$ de γ .

Pour obtenir une microstructure complètement lamellaire, il est nécessaire, lors de la coulée, de refroidir les échantillons suffisamment rapidement dès leur entrée dans le domaine biphasé ($\alpha+\gamma$) [Lee 99]. *Wu et al.* [Wu 04] ont montré que le refroidissement sous air permet généralement d'obtenir cette microstructure, avec des tailles de grains qui peuvent atteindre plusieurs centaines de microns.

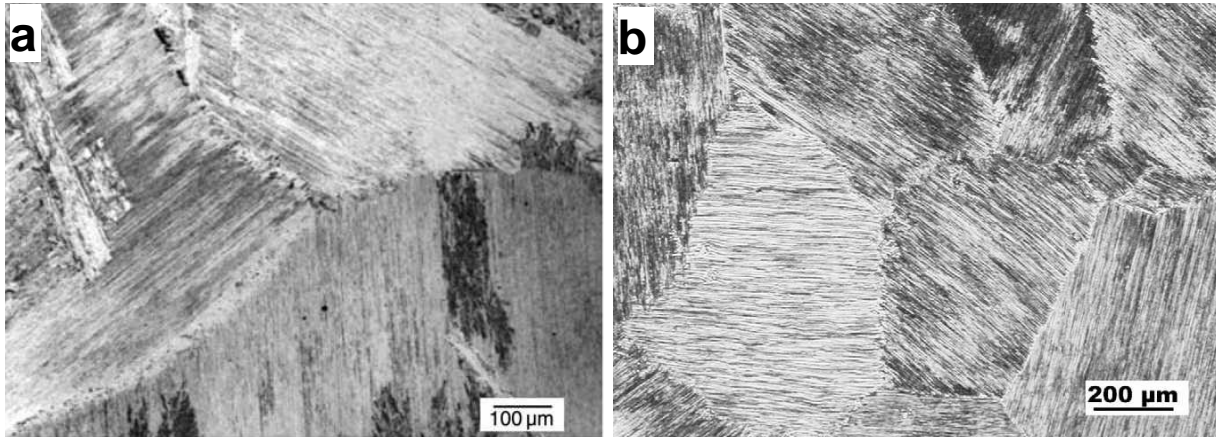


Figure I- 8 : Exemples de microstructures « complètement lamellaire ». (a) après solidification de l'alliage Ti-46-8Nb [Hu 06-a] ; et (b) après solidification de l'alliage Ti-46Al-8Ta [Saa. 09].

1.4.2. Autres microstructures couramment rencontrées.

Plusieurs autres types de microstructures sont couramment rencontrés lors des traitements thermiques des alliages à base d'aluminures de titane biphasés ($\alpha_2 + \gamma$). Par exemple, si lors du traitement thermique à partir du domaine monophasé α , les échantillons sont refroidis à vitesse assez réduite, on obtient une microstructure dite « quasi complètement lamellaire ». En effet, au cours de ce refroidissement, certains grains de la phase gamma ont le temps de se former et de croître au niveau des joints de grains de la phase α_2 . La fraction volumique des grains gamma par rapport aux grains lamellaires dépend donc de la vitesse de refroidissement.

Si les échantillons sont refroidis très lentement, on obtient une microstructure dite « duplexe », caractérisée par des grains fins de γ -TiAl et de α_2 -Ti₃Al. La fraction volumique de grains γ est égale à celle des grains α_2 . Ce type de traitement permet d'avoir des tailles de grains de l'ordre de quelques dizaines de microns. La Figure I- 9 présente des exemples de microstructure quasi complètement lamellaire et duplexe, obtenues suite au traitement thermique de l'alliage Ti-44Al-8Nb-1B.

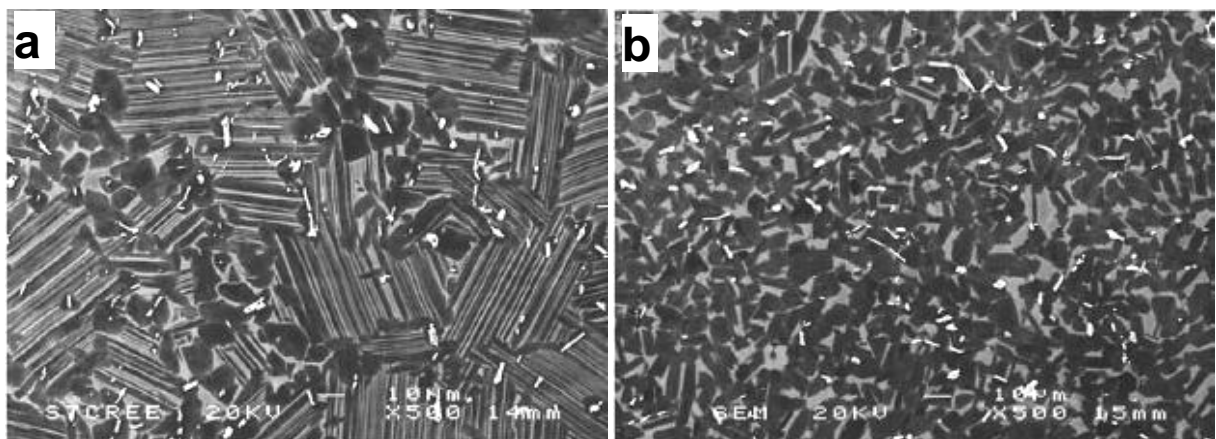


Figure I- 9 : Exemples de microstructures : (a) « quasi complètement lamellaire » ; (b) « duplexe », obtenues suite à différents traitements thermiques de l'alliage Ti-44Al-8Nb-1B [Hu 06-b].

1.5. Affinement de la microstructure.

Il a été prouvé que les alliages à base de TiAl de structure lamellaire présentent les meilleurs compromis entre propriétés mécaniques à chaud et à froid [Kim 95]. Cependant, leur ductilité est très faible à température ambiante comparativement à leurs homologues de microstructures duplexe ou quasi complètement lamellaire. Cette faible déformabilité a été attribuée à l'anisotropie plastique des grains lamellaires [Pyo 95], [Lin 95] ou encore à la taille de grains très grossiers pouvant atteindre 1000 μm dans certains cas [Kim 97]. Cette dernière observation a été également faite dans des travaux plus récents comme ceux de *Botten et al.* [Bot. 01], *Wu et al.* [Wu 01] ainsi que ceux de *D. Hu* [Hu 01]. De nombreuses études ont alors été entreprises pour affiner la taille des grains dans ces alliages en vue d'optimiser les propriétés mécaniques à froid.

Déjà en 1996, *Kim et al.* [Kim 96] ont développé un procédé de traitement thermique permettant d'affiner la microstructure des alliages à base de TiAl lamellaires. Cette méthode s'applique aux composés dont le chemin de solidification passe par le domaine biphasé ($\alpha+\beta$), c'est-à-dire de composition $\leq 44\%$ at. d'Al. Elle consiste à chauffer et à maintenir pendant un certain temps les alliages obtenus à l'état brut de coulée à une température correspondant au domaine ($\alpha+\beta$). La coexistence dans ce domaine des deux phases entraîne la formation de grains monophasés α et β de petite taille. Ensuite, le passage dans le domaine monophasé α s'effectue à une vitesse de refroidissement contrôlée permettant de limiter la croissance des grains α et la formation de la structure lamellaire.

D'autres techniques comme celles développées par *Salishchev et al.* [Sal. 99], *Wang et al.* [Wan. 00], ainsi que *Yand et al.* [Yan. 01] ont été mises au point. Elles concernent les alliages de composition $\geq 44\%$ at. d'Al. Ces techniques sont basées sur la combinaison de cycles de chauffage rapide, de maintien dans le domaine monophasé α suivi d'un refroidissement rapide. Les premiers auteurs ont montré pour l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb que le chauffage rapide ($\approx 1500^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) couplé à un maintien dans le domaine α pendant environ 5 min peut réduire la taille des colonies de lamelles à environ 80 μm . La technique de *Wang et al.* quant à elle consiste à appliquer plusieurs cycles de chauffage rapide et de refroidissement. Plus le nombre de cycles est important, plus la taille de grains finale est petite. La technique de *Yang et al.* en fin consiste en un maintien (pendant une durée assez longue) de l'alliage à une température proche du transus α suivi d'un bref passage dans le domaine monophasé ce qui permet d'obtenir des tailles de grains plus fins [Yan. 01].

Les problèmes liés à l'ensemble de ces techniques sont qu'ils nécessitent un contrôle précis de la température et il y a en plus apparition de contraintes résiduelles suite aux différents cycles de chauffage et de refroidissement rapide. Une seconde approche basée sur l'emploi d'éléments d'alliage tels que le bore pour affiner la microstructure a été privilégié au détriment des techniques précédentes.

1.5.1. Affinement par ajout d'élément d'alliage : effet du bore.

Les auteurs comme *Christodoulou et al.* ont démontré l'efficacité du bore pour l'affinement de la microstructure des alliages à base de TiAl, sans pour autant évaluer l'effet de l'ajout de ces éléments sur les propriétés mécaniques [Chr. 99]. Dans la même période, *Cheng et al.* [Che. 99] ont proposé différents mécanismes (en fonction de la teneur en bore) pour expliquer l'action de ce dernier sur la microstructure des alliages à base de TiAl. Ces mécanismes sont résumés dans la *Figure I- 10*. La concentration critique à partir de laquelle

l'ajout de bore permet d'affiner la microstructure a été établie comme étant autour de 0,5% at. D'après cette figure, si la concentration en bore dans l'alliage est négligeable par rapport à la concentration critique, les borures se forment après germination et croissance complète des dendrites, dans les espaces inter-dendritiques. Si l'on augmente la teneur bore tout en la gardant inférieure à la concentration critique, il y a germination des borures en avant du front de solidification des dendrites, mais ils sont ensuite repoussés dans les espaces inter-dendritiques lors de la croissance des dendrites. Enfin si la concentration de bore est supérieure ou égale à la concentration critique, la germination des borures survient peu après celle de l'alliage et ces particules qui croissent en même temps que les grains finissent par épinglez les joints de grain et empêchent ainsi leur croissance.

Si l'ajout de bore permet d'affiner la microstructure, il n'en demeure pas moins vrai que les précipités de ce dernier peuvent avoir des effets néfastes sur les propriétés mécaniques.

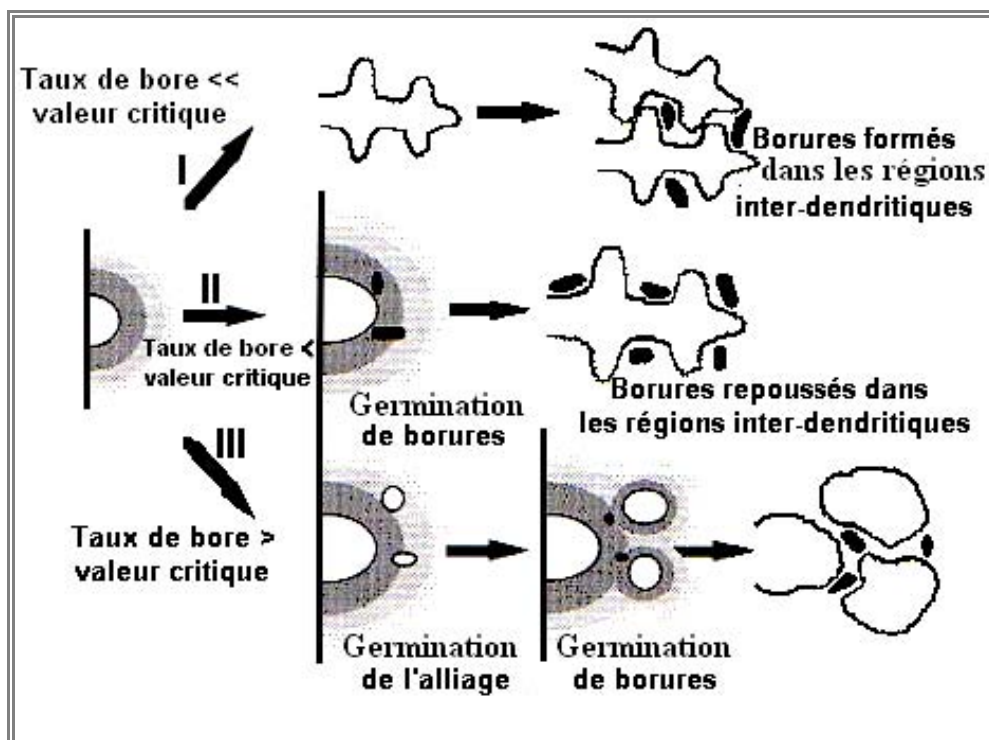


Figure I- 10 : Diagramme schématique illustrant les procédés possibles durant la solidification avec ajout de bore [Che. 99].

En 2002, D. Hu et al. [Hu 02-a] ont montré que l'accroissement de la ductilité à température ambiante (observé suite à l'affinage de la microstructure par l'ajout de bore) n'était pas toujours observé, même si la taille des grains à l'issue de la coulée et des traitements thermiques était sensiblement réduite. La même année, dans un travail complémentaire, D. Hu [Hu 02-b] montre que les précipités grossiers de borures de type TiB ou TiB₂ formés respectivement lors de la solidification des alliages de compositions 44-46% at. (Al) et 48% at. (Al) causent la rupture précoce des échantillons obtenus à l'état brut de coulée. Dans ces études, les auteurs montrent que les alliages avec des tailles de précipités suffisamment petites ont une meilleure ductilité à température ambiante, comparée à celle des alliages de composition similaire mais sans ajout de bore. Ils ont alors attribué l'augmentation observée de la ductilité à la taille moyenne des grains devenue plus petite. Cependant, dans le cas des composés fortement alliés comme les alliages de formule Ti-(44-46)Al-8(Nb, Hf)-xB,

ils relèvent que des bandes de borures de titane d'environ 200 μm de long se forment et malgré la faible taille moyenne des grains, la ductilité à température ambiante de ces alliages atteint à peine les 0,3%. Ils en concluent que les précipités de borures de titane sont à l'origine des ruptures précoces. Le mécanisme alors proposé est que ces derniers initient les fissures par décohéation des interfaces entre la matrice et les particules, ou alors par fissuration interne de ces dernières. Dans d'autres travaux, ces mêmes auteurs ont établi que les éléments réfractaires tels que le tungstène le tantale et dans une moindre mesure le niobium, réagissent avec le bore en phase liquide pour former des composés de type $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{W})\text{B}$ et par conséquent, réduisent l'efficacité du bore lors des processus d'affinage de la microstructure [Hu 01], [Hu 05]. Toutes ces études ont remis en question l'emploi de cet élément pour l'affinement de la taille des grains dans les alliages à base de TiAl.

Aux vues de toutes ces observations, la voie d'affinement de la microstructure par des traitements thermomécaniques a été ré-envisagée pour les alliages IMPRESS, en procédant via la transformation massive suivie d'un traitement thermique approprié.

1.5.2. La transformation massive.

La transformation massive est une transformation qui consiste en une conversion brutale de α en γ . Elle met en jeu un changement de structure cristalline sans diffusion et sans variation de composition avec changement dans la structure cristalline du matériau. Les grains massifs sont couramment équiaxes avec des joints très irréguliers [Den. 94]. Ce type de transformation a été rapporté pour la première fois dans les alliages à base de TiAl en 1992 par *Viswanathan et al.*[Vis 93].

La taille des grains initiaux de l'alliage à l'état brut de coulée est un facteur important à prendre à compte lors du traitement pour permettre la transformation massive. En effet dans une étude de l'effet du bore sur la transformation massive de l'alliage Ti-46Al-8Nb, *Hu et al.* [Hu 06-a] ont montré que le domaine de vitesses de refroidissement permettant une transformation massive totale lors de la trempe à partir du domaine α est plus petit dans le cas des alliages ayant des grains fins (avec des teneurs de plus en plus élevées en bore) par rapport aux alliages ayant des tailles de grains initiaux plus grossiers (alliage sans ajout de bore). Selon la vitesse de refroidissement, plusieurs structures peuvent être obtenues. A vitesse de refroidissement très lente, une structure lamellaire ($\alpha_2+\gamma$) se forme suite à la précipitation de la phase gamma sur les plans de α . Lors d'un refroidissement à vitesse modérée, il se forme une structure dite « *Widmanstätten* » caractérisée par la présence de très fines lamelles de α_2 réparties dans des grains γ . Si en revanche le refroidissement s'opère à vitesse élevée à partir du domaine α , on a la formation de la phase γ_m . Par contre, à vitesse trop élevée, il y a rétention d'une fraction de phase α dans la structure γ_m finale [Dey 09]. Cela signifie que pour un alliage donné, il existe un domaine de vitesses de refroidissement spécifique permettant d'obtenir une transformation totale de la phase alpha initiale en phase gamma massive [Hua. 06].

Saage et al. [Saa. 09] ont discuté l'utilisation pratique de la transformation massive pour affiner la microstructure de différents alliages à base de TiAl. Ils ont établi des relations empiriques entre les fractions volumiques des différentes phases formées dans ces alliages en fonction de la vitesse de refroidissement. Ces résultats sont présentés dans la *Figure I- 11*. On remarque que le refroidissement à l'air donne lieu à la transformation massive dans le cas de l'alliage contenant 8% at. de Ta. Au fur et à mesure que la teneur en Ta diminue au profit de l'augmentation de la teneur en Nb, des vitesses de refroidissement de plus en plus grandes

sont requises pour obtenir la transformation massive. Ils ont en outre montré que quelques grains lamellaires classiques ont été observés après recuit dans le domaine ($\alpha+\gamma$) dans le cas de l'alliage au Ta. Ces grains ont été associés aux ségrégations dans cet alliage qui empêchent la formation de la phase massive lors de l'étape de trempe.

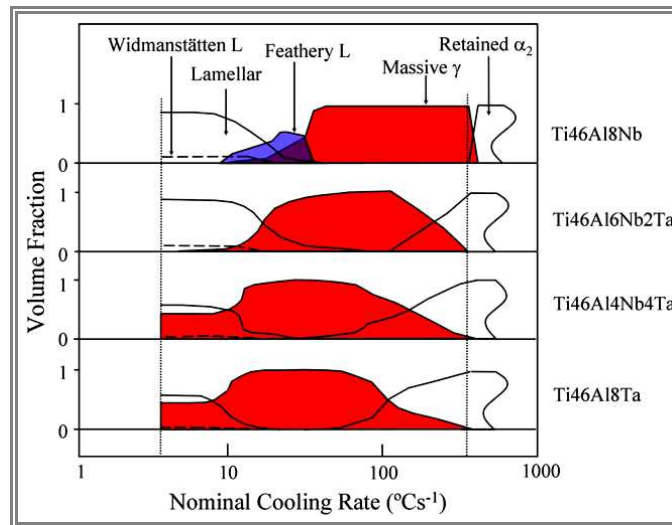


Figure I- 11 : Fractions volumiques des différentes phases lors du refroidissement après trempe à partir du domaine monophasé α pour différentes compositions d'alliages $Ti_{46}-Al_{46}-Nb_x-Ta_{(8-x)}$ [Saa. 09].

La valeur nominale de 180°C/s a été trouvée par *Hu et al.* [Hu 07] pour le cas de l'alliage Ti46Al8Nb. Pour des températures comprises entre 10 et environ 80°C/s, il y a équilibre entre les transformations contrôlées par la diffusion (donnant lieu aux structures lamellaire et Widmanstätten) et transformation sans diffusion (donnant lieu à la structure gamma massive). On a alors une structure dite « feathery lamelar » qui est une structure de type gamma massif avec une faible fraction de phases ayant des lamelles extrêmement fines. Pour l'alliage au tantale, la transformation massive est possible lors du refroidissement à l'air libre. L'alliage a ainsi été qualifié d'autotrempeant. Dans leur étude, ils montrent que les éléments lourds tels que le Nb et le Ta abaissent les vitesses de refroidissements nécessaires pour avoir la transformation massive. Ils proposent alors que la faible diffusivité de ces éléments retarde les transformations de phase contrôlées par la diffusion jusqu'à un point tel que la transformation massive qui ne nécessite pas de diffusion puisse avoir lieu.

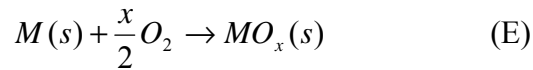
1.6. Oxydation des intermétalliques à base de TiAl.

Plusieurs travaux ont été publiés au sujet de la résistance à l'oxydation des alliages à base de TiAl, ainsi que l'amélioration de leur résistance à l'oxydation par ajout des éléments d'alliages.

1.6.1. Aspect généraux de l'oxydation haute température.

La résistance à l'oxydation aux températures élevées est essentielle pour les alliages développés pour être utilisés comme ailettes de turbines car ces dernières sont exposées à des conditions sévères d'oxydation. L'oxydation des métaux et alliages métalliques à haute température résulte de l'attaque du matériau par un gaz ou un mélange gazeux. Lors de

l'attaque par l'oxygène par exemple, les éléments qui constituent le substrat peuvent former un oxyde selon la réaction :



Au début de la réaction, le substrat est en contact direct avec le gaz oxydant et réagit avec ce dernier. Une fois la réaction démarrée, la pellicule d'oxyde formée à la surface du substrat le sépare du gaz oxydant et la réaction ne peut se poursuivre que s'il y a diffusion des espèces à travers cette couche d'oxyde. Dans le cas de l'équation écrite précédemment, la diffusion de l'oxygène (sous forme d'anions O^{2-}) vers le substrat est qualifiée de diffusion anionique. Si en revanche ce sont les cations métalliques (M^{2+}) qui diffusent vers l'extérieur on parle de diffusion cationique. Si les deux processus coexistent ensemble, on parle de croissance mixte de l'oxyde.

Des travaux anciens de *Tammann* [Tam. 20] et de *Pilling et al.* [Pil. 23] ont permis de définir une loi déterminant la cinétique des réactions d'oxydation étudiées par thermogravimétrie. Cette loi s'écrit sous la forme :

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 = k_p \cdot t.$$

Dans cette loi, $\frac{\Delta m}{S}$ est la variation de masse par unité de surface, à un instant « t », et « k_p » est la constante parabolique de vitesse d'oxydation. Cette loi parabolique est applicable uniquement à la formation d'une couche protectrice suite à l'oxydation haute température de quelques métaux et alliages. Elle présuppose que la croissance de la couche d'oxyde est uniquement gouvernée par la diffusion des espèces. Dans la pratique, une phase initiale de réaction chimique précède cette phase de croissance parabolique et correspond à la formation d'un oxyde moins protecteur. Dans cette phase la cinétique d'oxydation représentée en terme de gain de masse en fonction du temps suit une loi linéaire [Mon. 98].

1.6.2. Cinétique d'oxydation des alliages à base de TiAl.

De nombreux travaux ont été effectués dans le but de déterminer et de comprendre la cinétique d'oxydation des alliages à base de TiAl. Il a ainsi été mis en évidence la forte dépendance de cette dernière à la température, au milieu oxydant et aux éléments d'addition. Dans la littérature, il est quasi unanimement admis que la cinétique d'oxydation à haute température des alliages à base de TiAl dans l'air ou dans l'oxygène suit une loi quasi-parabolique et que la vitesse d'oxydation augmente avec la température. La *Figure I- 12* illustre l'effet de la température sur les courbes d'oxydation dans l'air de l'alliage Ti46AlNb1W.

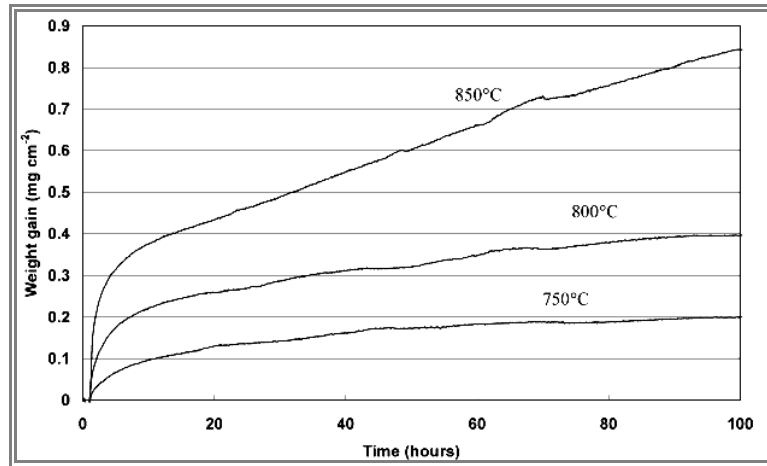


Figure I- 12 : Courbes typiques de gain de masse par unité de surface, en fonction du temps obtenues pour l'alliage Ti-46Al-5Nb-1W [Pat. 03].

Lors de leurs travaux sur l'oxydation de l'alliage Ti-46Al-8Nb dans l'air, *Godlewska et al.* [God. 07] ont montré que la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique quelques instants après le début de l'oxydation. L'allure linéaire des courbes de gain de masse en fonction de la racine carrée du temps présentées dans la Figure I- 13a traduit une cinétique gouvernée par la diffusion des espèces. De la courbe de la Figure I- 13b donnant la variation des « k_p » en fonction de la température, il a été déduit une énergie d'activation d'environ 210 kJ/mol. D'après les travaux de *Divinski* [Div. 06] et de *Herzig et al.* [Her. 99], [Her. 01] sur la diffusion des espèces dans les γ -TiAl, cette valeur d'énergie d'activation correspond à celle de la réaction du titane pur avec l'oxygène qui se situe entre 180-230 kJ/mol.

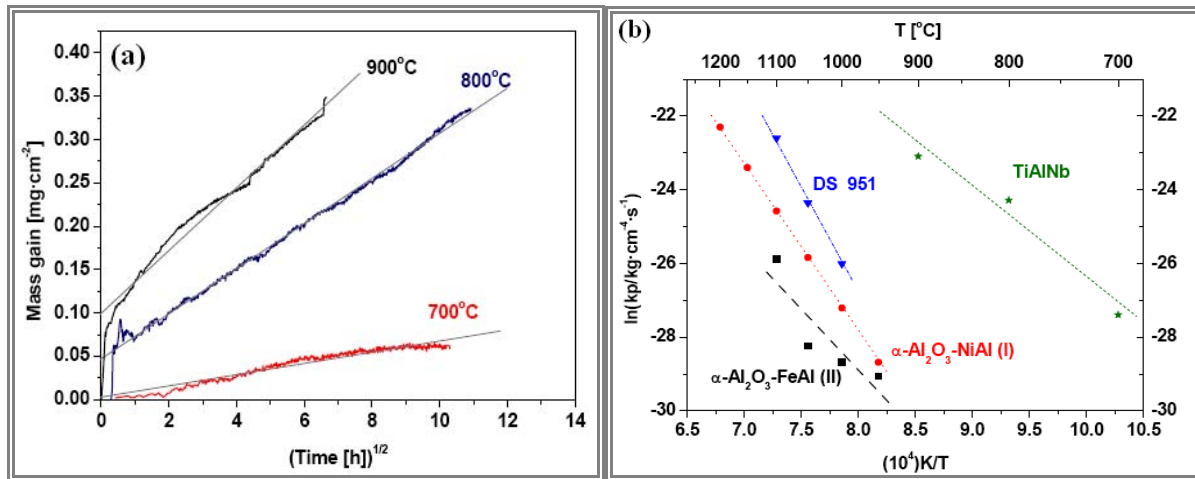


Figure I- 13 : (a) Gain de masse par unité de surface, en fonction du temps et de la température d'oxydation. (b) variation de la constante de vitesse d'oxydation du Ti46Al8Nb et d'autres alliages en fonction de la température.

Teng et al. [Ten. 07] ont obtenu pour le même alliage deux valeurs d'énergie d'activation, environ 250 kJ/mol pour des temps d'oxydation courts (600 secondes à 900-1000°C, 400 secondes à 1100°C et 150 secondes à 1200°C) correspondant comme précédemment à l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du titane pur dans l'oxygène. Pour des temps d'oxydation plus longs, ils ont obtenu environ 310 kJ/mol, ce qui correspond aux énergies d'autodiffusion du Ti et du Nb dans le TiAl-10Nb estimées respectivement à 304 ± 12 kJ/mol et 280 ± 16 kJ/mol pour des températures inférieures à 1571

K et 1609 K [Div. 06], [Her. 99]. Ces résultats leur ont permis de conclure que la cinétique d'oxydation de cet alliage dans l'air est gouvernée par la diffusion de ces espèces après des stades initiaux de quelques minutes qui sont eux gouvernés par les réactions chimiques.

Notons ici que la cinétique d'oxydation dépend non seulement des conditions d'expérimentation (température, temps atmosphère et mode d'oxydation), mais aussi d'autres facteurs comme la nature et la teneur en éléments d'alliage.

1.6.3. Influence des éléments d'addition sur la résistance à l'oxydation

De nombreux travaux de recherche ont eu pour but de déterminer les éléments d'addition qui permettraient d'augmenter la résistance à l'oxydation des alliages à base de TiAl. *Schaeffer et al.* ont étudié le comportement de près de 25 alliages binaires ternaires et quaternaires après plus de 500 h d'oxydation cyclique à 850°C et ont conclu que les éléments d'alliages tels que le Nb ou le Ta ajoutés à plus de 4 % at. ont un effet bénéfique pour la résistance à l'oxydation [Sch. 95]. D'autres travaux comme ceux de *Shida et al.* [Shi. 96], *Taniguchi et al.* [Tan. 96] ou encore *Lei et al.* [Lei 02] confirment cette tendance. *Yoshiara et al.* quant à eux montrent que l'augmentation de la résistance à l'oxydation des alliages contenant le Nb par rapport aux alliages binaires, peut s'expliquer par la suppression de la croissance du TiO₂ et la formation d'une couche continue d'Al₂O₃. Cependant, ils affirment que même pour des teneurs de l'ordre de 8-10% at. de niobium, la couche d'alumine n'est pas suffisamment compacte, ce qui entraîne la transformation de la couche protectrice initiale en une couche moins protectrice après plusieurs centaines d'heures d'oxydation cyclique à 870°C sous air [Yos. 99]. *Sunderkötter et al.* comparent deux alliages différents et montrent que l'effet bénéfique du niobium (comparé à celui Si) se traduit par des cinétiques d'oxydation plus faibles et par la formation d'une couche plus adhérente [Sun. 99].

La *Figure I- 14* extraite des travaux de *Taniguchi et al.* [Tan. 96] résume l'influence des éléments d'addition pour différents alliages à base de TiAl. En ordonnées dans cette figure, les gains de masse par unité de surface des substrats contenant un élément d'alliage donné sont rapportés au gain de masse de l'alliage de base sans ajout d'élément. Des valeurs inférieures à 1 traduisent donc un effet bénéfique de l'élément d'alliage et des valeurs ≥ 1 un effet néfaste ou neutre. D'après cette figure, à la concentration de 2% at. le niobium confère une résistance à l'oxydation à l'alliage de base oxydé à 900°C sous air, contrairement au Ta qui à la même teneur à un effet plutôt néfaste. La concentration de l'élément joue également un grand rôle sur les cinétiques d'oxydation. En prenant le cas du Hf par exemple, l'on constate qu'à la température de 1027°C sous oxygène, il confère à l'alliage une très bonne résistance à l'oxydation lorsqu'il est rajouté à l'alliage à une teneur d'environ 0,2% at. Au fur et à mesure que l'on augmente sa teneur, la résistance à l'oxydation de l'alliage est de plus en plus diminuée et cet effet bénéfique s'annule quasiment pour environ 5% at. d'Hf dans l'alliage.

Shida et al. [Shi. 96] ont globalement classé les éléments d'alliage en trois grands groupes. Les premiers ayant un effet néfaste sur la résistance à l'oxydation regroupent les éléments : V, Cr, Mn, Pd, Pt, et Cu. Dans la catégorie des éléments neutres, ils regroupent les éléments : Y, Zr, Hf, Ta, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Sn. Enfin dans la catégorie des éléments bénéfiques, ils regroupent les éléments tels que : Nb, Mo, W, Si, Al, C, et B. Notons tout de même que cette classification doit être considérée avec beaucoup de précautions, car non seulement elle a été faite à une température fixée (900°C), mais aussi du fait que les teneurs des éléments dans les différents alliages étaient très variables, allant de 0,6% at. pour l'étain par exemple à près de 3,6% at. pour les éléments tels que le chrome et le vanadium.

Les résultats de *Lei et al.* [Lei 02] confirment le fait que l'on ne peut pas donner une classification rigoureuse de l'effet d'un élément d'alliage sur le comportement à l'oxydation d'alliages à base de TiAl dans toutes les conditions possibles d'oxydation. En effet, dans leur étude réalisée entre 800°C et 1000°C sur des alliages dont les éléments ont été incorporés aux substrats par implantation ionique, ils montrent qu'à 800°C, l'implantation ionique du V a un effet néfaste sur la résistance à l'oxydation du Ti-50Al, alors que des effets neutres et bénéfiques ont été observés dans les cas respectifs de l'implantation d'Er, Y, et de Cr, Nb, et W. Aux températures plus élevées (900°C), les effets du Cr et du V deviennent neutres et seuls le Nb et le W gardent leur effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation.

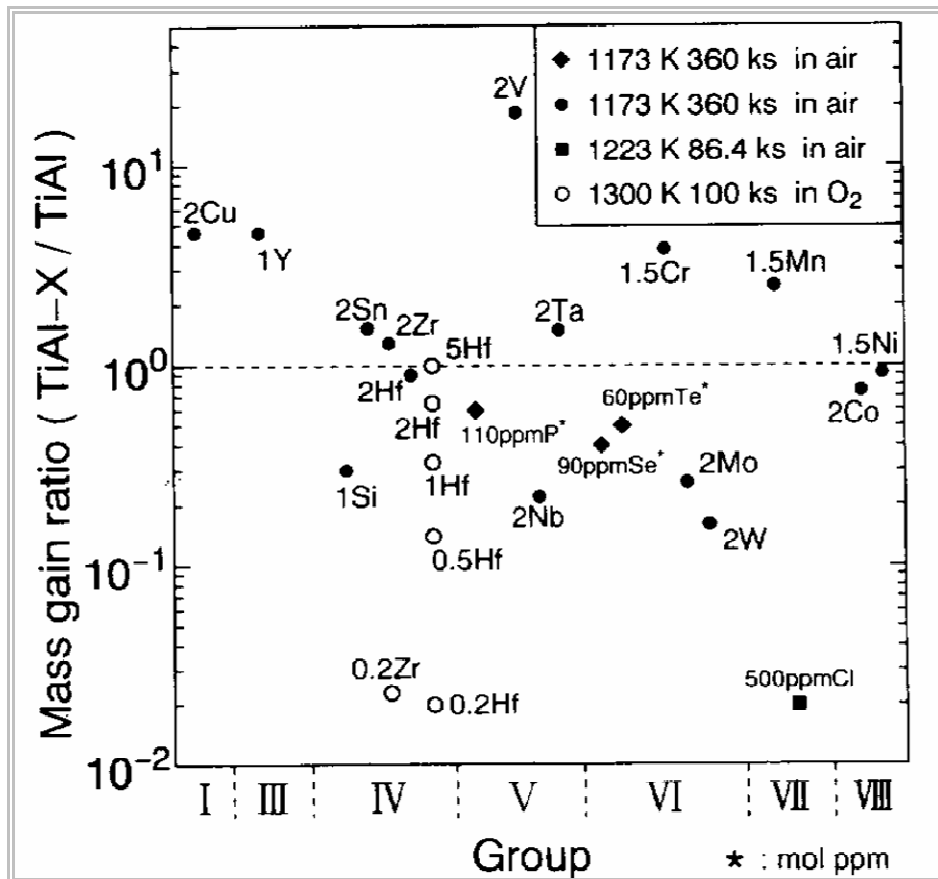


Figure I- 14 : Résumé de l'influence des éléments d'addition sur les gains de masse suite à l'oxydation des alliages à base de TiAl [Tan. 98].

Varma et al. [Var. 01] ont étudié plus en détail l'effet du Nb incorporé aux alliages à base de TiAl. Ils montrent dans leur étude que non seulement l'alliage binaire (Ti-44Al) est plus oxydé que ceux ternaires contenant du Nb, mais aussi que le Nb procure une résistance à l'oxydation qui augmente avec sa concentration dans l'alliage. *Jiang et al.* [Jia. 02] ont fait des études similaires et concluent en plus que le Nb augmente la résistance à l'oxydation en empêchant la diffusion dans le TiO₂. Par contre, lorsque la quantité de niobium devient trop importante (supérieure à environ 10 % atomique), les phases TiNb₂O₇ et/ou AlNbO₄ se forment dans la couche d'oxyde, ce qui déplace la réaction dans le sens de la formation de plus d'oxyde, d'où l'effet néfaste observé au delà d'un certain seuil de concentration. La Figure I- 15 résume l'effet de la concentration en Nb sur la vitesse d'oxydation de trois alliages différents. Il est mis en évidence dans cette figure que le minimum des « k_p » est atteint pour une concentration de Nb d'environ 10% at. pour l'alliage Ti-Nb, et 15 à 20 % atomique pour les alliages Ti₃Al-Nb et TiAl-Nb. Cette variation de « k_p » en fonction de la

concentration en Nb a été reliée à l'effet de la forme existante du niobium dans la couche d'oxyde : En effet, il a été admis par les auteurs que lorsque le Nb forme une solution solide avec le TiO_2 , il réduit le « kp » et lorsqu'au contraire il forme un/des oxyde(s) additionnels, il accroît la valeur de « kp », le minimum étant lié à la solution solide saturée de Nb dans TiO_2 .

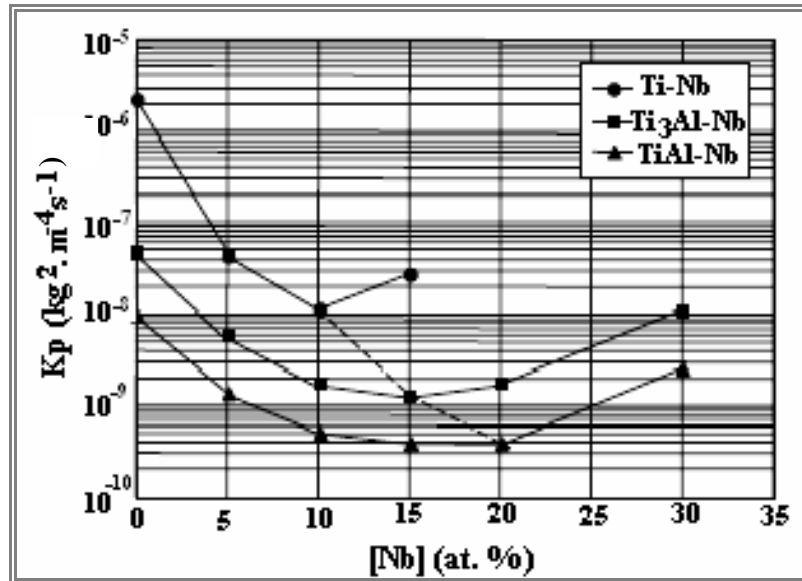


Figure I- 15 : Variation de la constante parabolique d'oxydation à 900°C avec la concentration en Nb de trois séries d'alliages [Jia. 02].

1.6.4. Effet de l'environnement oxydant.

1.6.4.1. Effet de l'azote.

L'effet de l'azote sur la cinétique d'oxydation des alliages à base de TiAl a été pour la première fois mis en évidence par Choudhury *et al.* [Cho 76] qui ont constaté que des couches protectrices d'alumine se forment sur les TiAl lorsqu'ils sont exposés sous oxygène à des températures allant jusqu'à 1000°C. Pourtant les mêmes alliages exposés sous les mêmes conditions de températures sous air développent une couche d'oxyde riche en TiO_2 . Cet effet a été confirmé par Rakowski *et al.* [Rak. 95] sur un alliage à 50% at. d'Al dans des domaines de température allant de 800 à 1200°C. Ces derniers auteurs montrent que sous atmosphère d'oxygène pur, la première étape d'oxydation est la formation d'une couche passivante d'alumine. En revanche, quand l'oxydation se fait sous air, la formation de TiN à l'interface oxyde/substrat accélère l'oxydation du titane en TiO_2 qui se mélange à l'alumine dans la couche d'oxyde. Ceci empêche donc la formation d'une couche continue d'alumine en début d'oxydation rendant l'effet de l'azote néfaste dans la suite du processus d'oxydation. Dettenwanger *et al.* [Det. 98] ont eux aussi observé cet effet de l'azote lors de l'oxydation d'un alliage γ -TiAl sous air et ont conclu que cet effet est dominant et entraîne l'incapacité de l'alliage à former une couche protectrice d'alumine sous air à 900°C.

1.6.4.2. Oxydation sous air.

L'étude détaillée des étapes initiales de l'oxydation d'un alliage TiAl à 900°C sous air a été réalisée par Lang *et Schütze* [Lan. 96]. Ces auteurs proposent différents mécanismes en fonction de la durée d'oxydation qui sont résumés dans la figure I-16. Dans cette figure, le gain de masse par unité de surface est représenté en fonction du temps d'oxydation.

Au cours des **phases I et II**, les cinétiques d'oxydation suivent des lois linéaires qui traduisent des cinétiques gouvernées par des successions de réactions chimiques. Le gain de masse très rapide observé dans la **phase I** a été attribué à la formation simultanée de TiO_2 et d' Al_2O_3 . La couche d'oxyde formée à la surface est un mélange de TiO_2 et d' Al_2O_3 .

La cinétique d'oxydation décroît ensuite dans la **phase II** lorsque la structure de la couche d'oxyde est formée. Elle est constituée alors par une couche externe de TiO_2 suivie d'une couche d'oxydes mixtes $TiO_2+Al_2O_3$, incluant une zone riche en Al_2O_3 et une zone poreuse à l'interface oxyde/substrat. Durant cette phase, le processus d'oxydation s'opère par une succession de 3 étapes. La première est la dissolution de phases métastables Al_2O_3 et / ou $Al-O-N$ suivie de la diffusion externe d' Al qui réagit avec l'oxygène pour former de l' Al_2O_3 stable. La deuxième est l'oxydation de TiN en TiO_2 au niveau des pores, suivi de l'augmentation de la pression partielle d'azote dans les cavités. La troisième étape enfin est la réaction de l'azote avec de nouveaux atomes de Ti pour former de nouvelles molécules de TiN , ce qui réinitialise le cycle, et aboutit à une oxydation interne à l'interface oxyde/substrat.

L'enrichissement progressif en Al_2O_3 dans la partie externe de la zone d'oxydes mixtes aboutit progressivement à la formation d'une barrière de diffusion lorsque les particules d'alumine coalescent et forment une couche continue. Cette phase de la cinétique correspond à la **phase III** de la *Figure I- 16*.

Après plusieurs centaines d'heures, la dissolution de cette barrière protectrice conduit à ce que les auteurs ont appelé le « breakaway » et à une détérioration rapide du matériau (**phase IV**).

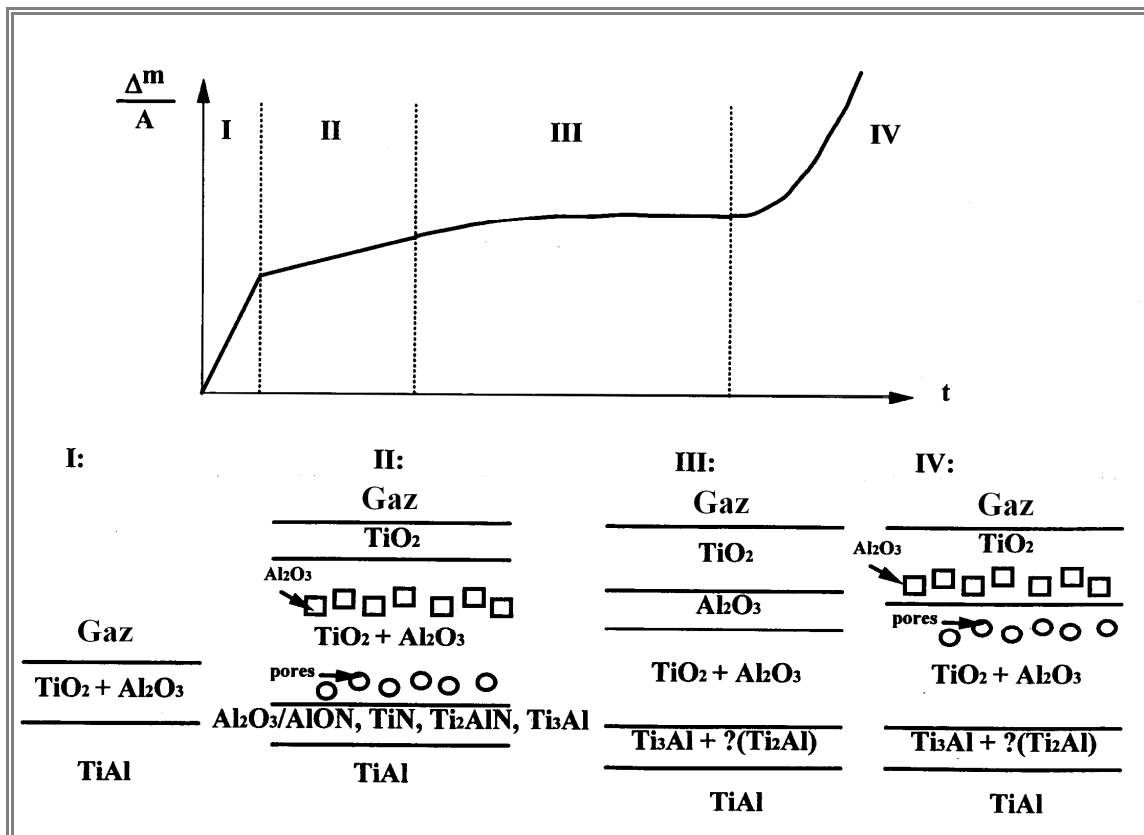


Figure I- 16 : Evolution dans le temps de la structure de la couche d'oxyde en relation avec la cinétique d'oxydation des $TiAl$ [Lan. 96].

1.6.4.3. Oxydation sous oxygène.

Dans leur étude, *Dettenwanger et al.* [Det. 98] ont explicité le mécanisme d'oxydation des γ -TiAl sous oxygène. Ils montrent que la préparation de surface a une influence sur le mécanisme d'oxydation, ce qui confirme les observations préalablement faites par *Choudhury et al.* [Cho. 76] qui avaient attribué ce phénomène à l'homogénéisation de la surface suite au polissage, mais qui n'avaient cependant proposé aucun mécanisme spécifique. *Dettenwanger et al.* [Det. 98] montrent que la couche d'oxyde formée sur les échantillons finement polis est comparable à celle formée sur les échantillons oxydés sous air, avec une couche d'oxydes mixtes de TiO_2 et d' Al_2O_3 après 5 min d'oxydation (*Figure I- 17a*). Une heure après, la couche d'oxyde mixte s'épaissit et il y a formation d'une phase X à l'interface oxyde / substrat qui correspond à une zone de déplétion d'Al. Dans le cas des échantillons polis grossièrement (*Figure I- 17b*), une couche de recristallisation est présente à la surface de l'échantillon après 5 min d'oxydation. La présence de cette couche favorise la formation d'une couche continue d'alumine en dessous d'une fine sous-couche externe d'oxydes mixte de TiO_2 et Al_2O_3). La présence d'une couche continue d'alumine dès les tout premiers stades de l'oxydation favorise l'apparition rapide de la zone de déplétion en aluminium.

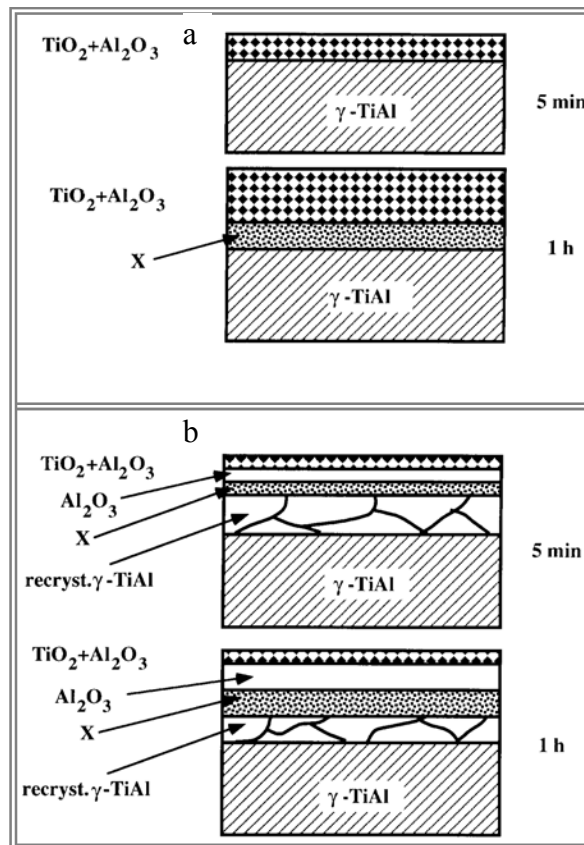


Figure I- 17 : Schématisation de la couche d'oxyde observée par Dettenwanger et al. au cours de l'oxydation du γ -TiAl sous air. (a) Échantillons polis au micron ; (b) échantillons polis $600 \mu\text{m}$ [Det. 98].

1.6.5. Synthèse.

Comme nous l'avons vu, le comportement à l'oxydation des alliages à base de TiAl dépend fortement de la composition de l'alliage, mais aussi des conditions d'oxydation, à savoir la température, la durée d'oxydation, et l'environnement oxydant. Ainsi, le mécanisme

général d'oxydation de ces alliages doit tenir compte de l'alliage spécifique étudié mais aussi des conditions de son oxydation. Cependant, il est admis que la structure globale de la couche d'oxyde lors de l'oxydation sous air peut être résumée par les schémas de la *Figure I- 18*. Elle est faite d'une succession de sous-couches dont la plus externe est le dioxyde de titane. En dessous, l'on trouve une sous-couche riche en alumine qui en fonction des éléments d'alliage, de la préparation de l'échantillon ou des conditions d'oxydation (durée ou environnement oxydant), peut être continue ou non. La formation de cette sous-couche confère une nature protectrice à la couche d'oxyde ce qui se traduit par des cinétiques de type paraboliques. A l'interface oxyde / substrat, on peut avoir une zone de déplétion en Al qui résulte de la diffusion externe de l'aluminium pour former l'alumine. Cette interface est également le lieu de phénomènes tels que la précipitation de nitrures des différents éléments d'alliage suivie de leur oxydation ce qui aboutit à l'oxydation interne du matériau. Dans le cas des alliages contenant du niobium, il peut y avoir également formation de zones de précipitation de phases riches en niobium à l'interface oxyde / substrat ou dans la zone d'oxydes mixtes.

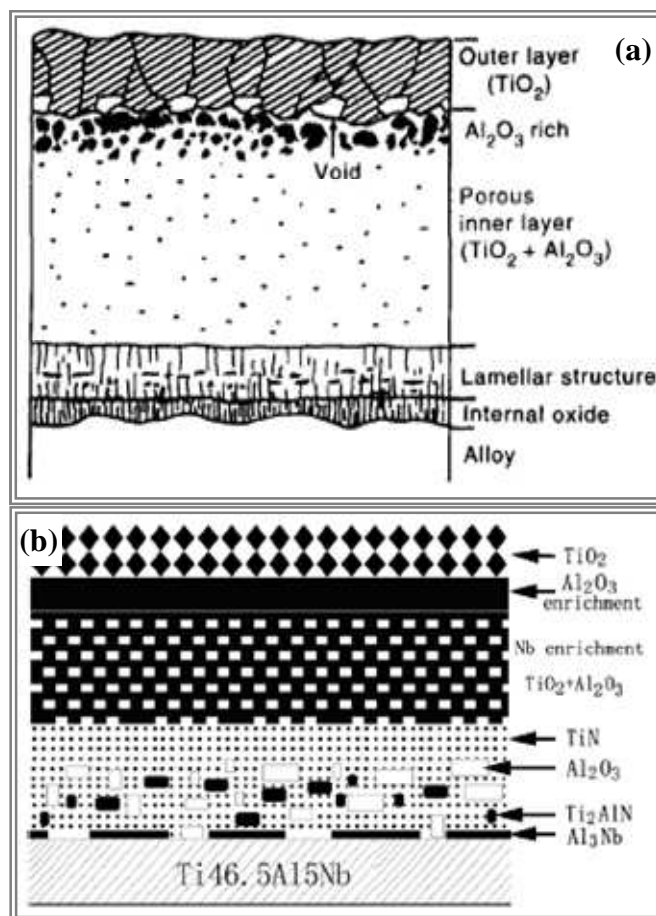


Figure I- 18 : (a) : Modèle de structure de la couche d'oxyde selon Taniguchi et al. [Tan. 96].
 (b) : Structure de la couche d'oxyde sur l'alliage Ti46.5Al15Nb oxydé à 900°C sous air [Bra. 97].

1.7. Comportement mécanique des aluminures de titane.

Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques des alliages de TiAl biphasés ($\alpha_2+\gamma$) dépendent non seulement de la composition de l'alliage mais aussi de la microstructure finale, des modes de déformations associés à chacune des deux phases, ou encore des transferts de glissement entre elles. Comme tous les matériaux fragiles, la déformation des alliages à base de γ -TiAl est contrôlée par la résistance à la propagation des fissures et donc, qui peut être connue par les essais de traction.

1.7.1. Influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques.

L'effet d'additions ternaires sur le comportement mécanique des alliages à base de TiAl a été déterminé empiriquement par différents auteurs tels que *Yamaguchi et al.* [Yam. 93], *Yang et al.* [Hua. 93], *Kawabata et al.* [Kaw. 93]. Il a été démontré que les éléments V, Mn, Mo, et Cr augmentent la ductilité. Par ailleurs, ces éléments tout comme le Ta et le Nb augmentent la résistance de la phase γ -TiAl à température ambiante. Les mêmes auteurs montrent que les éléments réfractaires tels que C, Ta, Mo, et W permettent d'augmenter la résistance mécanique à chaud. Cependant, *Tian et al.* [Tian 95] ont montré que l'effet bénéfique du carbone sur la résistance au fluage par exemple n'est effectif que s'il y a dispersion appropriée des carbures via des traitements thermiques adéquats.

1.7.2. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques.

Des études comme celles de *London et al.* [Lon. 93] ainsi que *Wagner et al.* [Wag. 95] montrent que les alliages de microstructure duplex ont une meilleure ductilité à température ambiante comparée à celle des alliages de même composition ayant des microstructures complètement lamellaire ou quasi-complètement lamellaire. Cependant, ladite microstructure entraîne également une très faible ténacité. Les mêmes auteurs montrent que les alliages de microstructure lamellaire fournissent de meilleures résistances au fluage comparées à celles de leurs homologues de structure duplexe ou quasi-complètement lamellaire ; cependant, leur ductilité est considérablement réduite. Cette baisse de la ductilité et donc des contraintes à la rupture a été associée non seulement à la taille des grains, mais aussi à l'anisotropie de déformation des différents grains dans la microstructure.

1.7.3. Propriétés en traction à température ambiante.

1.7.3.1. La limite d'élasticité.

D'après *Kim et al.* [Kim 92], la limite d'élasticité « σ_e » à température ambiante des alliages biphasés ($\alpha_2+\gamma$) est très variable. Ces auteurs ont montré qu'elle dépend fortement de la microstructure et de la taille des grains et ou des colonies de lamelles « d », et dans une moindre mesure de la composition chimique de l'alliage. La *Figure I- 19* extraite des travaux de *Kim et al.* [Kim 92] montre des exemples de courbes de traction obtenues pour deux alliages ayant subi différents traitements thermiques. Les courbes A, B, C et D ont été obtenues à partir de l'alliage Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb. Les courbes A, B, et C sont celles du matériau forgé ayant des microstructures complètement lamellaires et des tailles de grains de plus en plus petites (de 700-1200 μm à 250-500 μm) lorsque l'on passe de A à C. La courbe

D quant à elle a été obtenue sur le matériau traité de façon à avoir une microstructure quasi complètement lamellaire, avec des tailles de colonies comprises entre 70 et 140 μm et des tailles de grains gamma comprises entre 10 et 30 μm . La courbe E est obtenue par traction jusqu'à la rupture de l'alliage Ti-47Al-2Cr-0,2Si forgé ayant une microstructure presque totalement gamma. La courbe F enfin a été obtenue à partir du Ti-47Al-4(Mn,Cr,Nb,B,Si). Une droite correspondant à 0,2% de déformation plastique a été rajoutée sur la figure pour faciliter sa lecture.

On se rend bien compte que la limite d'élasticité du matériau polycristallin complètement lamellaire augmente d'environ 300 MPa à 500 MPa lorsque la taille des colonies de lamelles décroît. Cette observation qui avait par ailleurs déjà été faite dans le cas des alliages de microstructures duplexe et quasi-gamma par *Vasudevan et al.* [Vas. 89], *Huang et al.* [Hua. 90] puis *Koeppel et al.* [Koe. 93], a été interprétée par les auteurs en terme de la relation de Hall-Petch qui s'écrit :

$$\sigma_e = \sigma_0 + k_e d^{-1/n} .$$

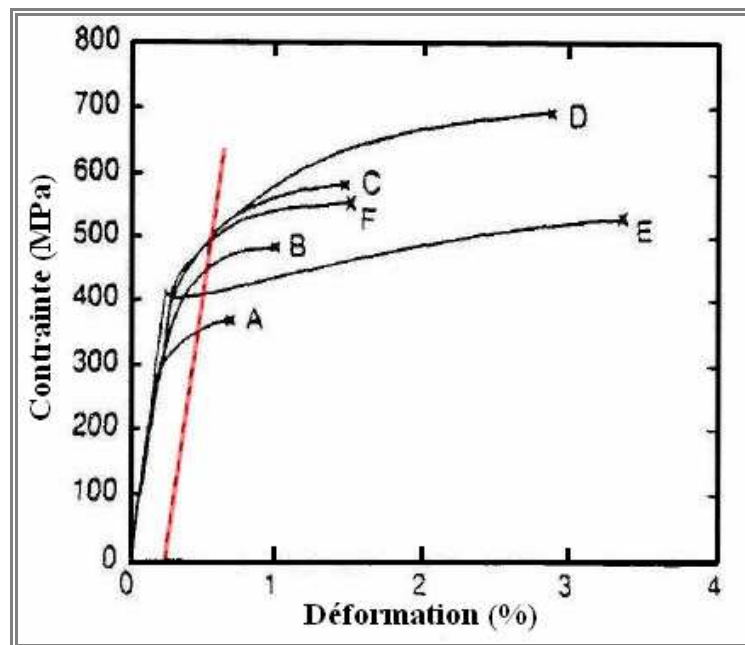


Figure I- 19 : Courbes de traction à la température ambiante d'un alliage biphasé Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb de microstructure modifiée par différents traitements thermiques [Kim 92].

Afin de mieux caractériser les propriétés mécaniques des alliages microstructure lamellaire, les monocristaux de structure lamellaire (encore couramment appelés PST : *Poly Synthetically Twinned*) ont été synthétisés par *Inui et al.* [Inu. 92-a], [Inu. 92-b]. Des mesures de limite d'élasticité effectuées sur ces matériaux montrent que la limite d'élasticité varie fortement suivant l'orientation des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation. La valeur maximale de limite d'élasticité a été obtenue dans le cas de lamelles orientées perpendiculairement par rapport à l'axe de sollicitation. Suivant cette orientation elle atteint 500 MPa. L'explication de ce phénomène a été associée aux interfaces entre les deux phases α_2 et γ en présence. *Appel et al.* [App. 99] ainsi que *Hu et al.* [Hu 99] ont montré que ces interfaces sont des obstacles forts qui empêchent le mouvement des dislocations. Dans leurs

études, ils ont montré que les interfaces α_2/γ sont plus difficiles à franchir que les interfaces γ/γ .

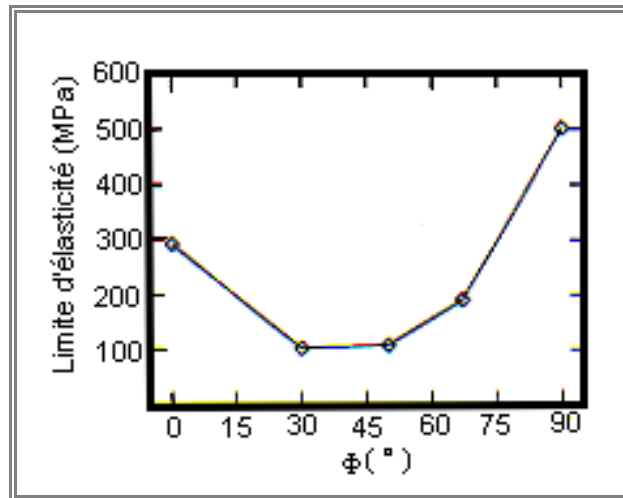


Figure I- 20 : Limite d'élasticité en fonction de l'orientation des lamelles, d'après Inui et al. [Inu. 92-a].

Dans la relation précédente, « k_e » est la constante de Hall-Petch et « d » est le paramètre de distance qui peut être soit la taille moyenne des grains, soit la distance interlamellaire « λ_L », soit enfin la taille des domaines « d_d ». Par ailleurs, $n = 1$ pour les grains de très petite taille et $n = 2$ pour tous les autres grains. Dans le cas de la microstructure presque totalement gamma, le paramètre « k_e » a été déterminé entre 0,9 et 1,4 ($MPa\sqrt{m}$). Dans le cas des matériaux complètement lamellaires et des matériaux PST, il existe des controverses sur le fait que la taille des colonies « d_L », l'espacement interlamellaire « λ_L » ou encore à la taille des domaines d'ordre dans les différentes lamelles « d_d » soit le facteur microstructural déterminant l'évolution de la limite d'élasticité (Figure I- 21).

En corrélant σ_e avec d_L , plusieurs auteurs, parmi lesquels Kim et al. [kim 94] ont obtenu une valeur inhabituellement élevée de k_e ($\sim 5 MPa\sqrt{m}$). Cette valeur a été corrigée plus tard par les mêmes auteurs à $\sim 2,5 MPa\sqrt{m}$ en associant plutôt la limite d'élasticité avec l'espacement interlamellaire λ_L [Kim. 98]. Ils rapportent alors que k_e augmente au fur et à mesure que λ_L diminue. Dans le cas des PST, Umakoshi et al. [Uma. 92], [Uma. 93] ont déterminé les valeurs de k_e à partir des corrélations des différentes contraintes d'écoulement (obtenues en fonction de l'orientation des lamelles « ϕ ») avec les espaces interlamellaire λ_L ou la taille des domaines d_d . Pour les orientations dites « molles » ($\phi = 30^\circ$) des valeurs inférieures à $0,27 MPa\sqrt{m}$ ont été obtenues. Dans le cas des orientations dites « dures » ($\phi = 0^\circ$ ou $\phi = 90^\circ$), des valeurs respectives d'environ 0,41 et 0,5 $MPa\sqrt{m}$ ont été obtenues. Un prolongement du segment de droite de corrélation obtenue pour l'orientation à 0° est superposé sur le graphe de la Figure I- 21b. Nous remarquons que ce type d'analyse à l'aide de la relation de Hall-Petch donnerait des valeurs négatives de σ_e pour des espaces interlamellaires en dessous d'environ $400 m^{1/2}$, ce qui n'a pas de sens physique.

Cette valeur non physique de σ_e aux faibles valeurs de λ_L (pour les PST orientés à 0°) autant que les valeurs trop élevées de k_e (pour les matériaux polycristallins de microstructure

lamellaire) génèrent des doutes sur l'emploi du paramètre microstructural unique de longueur pour expliquer l'augmentation de la limite d'élasticité observée en affinant la microstructure.

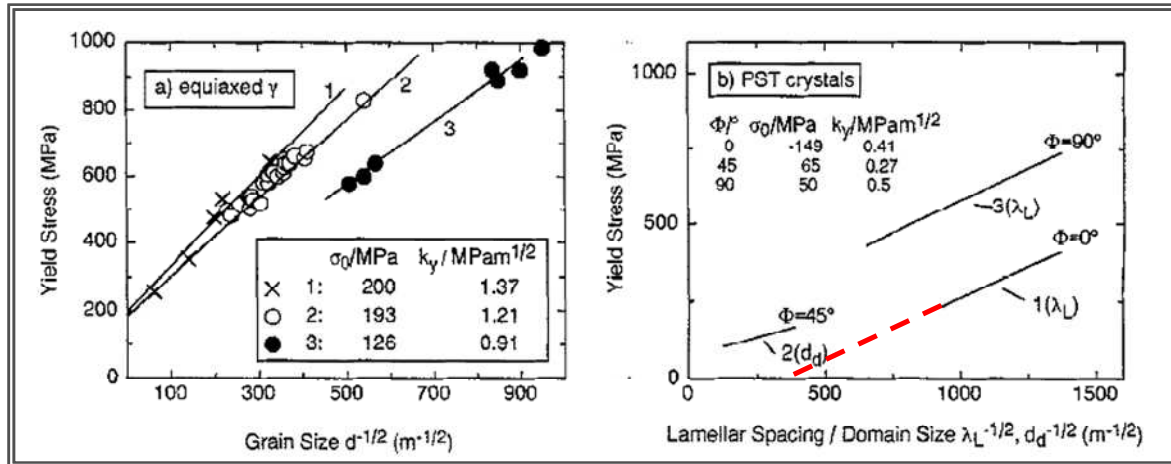


Figure I- 21 : (a) : Limite d'élasticité en fonction de la taille des grains dans le cas de 3 alliages de microstructure à grains équiaxes gamma; (b) : Limite d'élasticité en fonction de l'espacement interlamellaire et de la taille des domaines d'ordre suivant diverses orientations des lamelles dans le cas d'un alliage PST [App. 98].

Koeppe et Al. [Koe. 93] ont également trouvé une relation de type Hall-Petch en corrélant la contrainte à la rupture σ_r avec la taille de grains grossiers présents parmi les grains fins de la microstructure duplexe d'un alliage Ti-48Al-2Cr forgé. Grâce aux analyses des faciès de rupture, ils concluent que la rupture est amorcée par le clivage des gros grains gamma d'après la relation de Hall-etch, et le mécanisme de rupture se poursuit par la propagation intergranulaire de la fissure à travers les grains fins qui constituent l'essentiel de la microstructure du matériau. Ainsi, la contrainte de rupture est vite atteinte lorsque la concentration de contrainte dans un site dépasse la résistance théorique du matériau. Ceci signifie que les matériaux de microstructure duplex doivent être traités de façon à homogénéiser la taille des grains.

1.7.3.2. La déformation plastique.

A partir des courbes de la Figure I- 19, nous remarquons que la déformation à froid est fortement influencée par la taille des grains. Plus elle est petite, plus le matériau aura tendance à se déformer. On passe par exemple d'environ 0,7% de déformation à la rupture dans le cas du matériau de microstructure lamellaire avec une taille moyenne des grains comprise entre 700 et 1200 μm , à près de 1,6% de déformation à la rupture lorsque la taille moyenne des colonies de lamelles est réduite à environ le tiers de cette valeur, soit entre 250 et 500 μm .

1.7.4. Propriétés en traction des TiAl en fonction de la température.

1.7.4.1. La ductilité.

Kim [Kim 91], Yamaguchi [Yam. 93], Wagner [Wag. 95], Kumpfert [Kum. 95], Clemens [Cle. 96] et leurs collaborateurs ont montré que la ductilité des alliages γ -TiAl biphasés est caractérisée par un domaine de température ductile-fragile large qui se situe entre 620 et de 800°C en fonction de la microstructure, pour la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$

(Figure I- 22). Cette observation est mise en évidence par les changements de pente progressif des courbes de déformation en fonction de la température. Si l'on considère la température de transition ductile-fragile (TTDF) comme étant l'abscisse du point d'intersection entre deux droites superposées aux différents domaines de déformation, on se rend compte qu'elle décroît lorsqu'on passe de l'état brut de coulée (lamellaire avec ségrégation de γ) à un état microstructural présentant des grains plus affinés (microstructure duplexe). Dans le cas des structures lamellaires, la déformation reste dans le mode fragile jusqu'à environ 900°C. En dessous de la TTDF, la ductilité est presque constante pour tous les types de microstructure. Elle augmente rapidement après la TTDF et atteint près de 30% à 800°C et 900°C pour les matériaux de structure duplexe et pour celui à l'état brut de coulée (lamellaire avec ségrégation de γ).

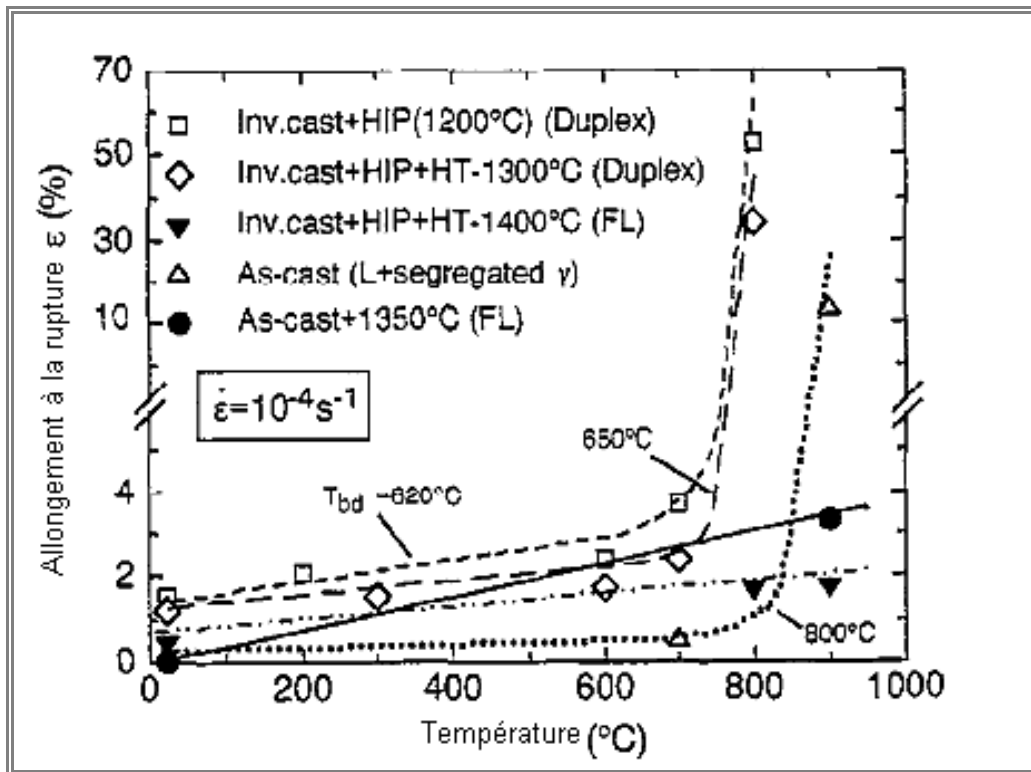


Figure I- 22 : Variation de la ductilité de matériaux de différentes microstructures avec la température [App. 98].

1.7.4.2. La limite d'élasticité.

Il a été démontré par les auteurs précédents qu'en dessous de la TTDF la limite d'élasticité dépend très peu de la température indépendamment de la microstructure du matériau (Figure I- 23). Au-delà de cette température, elle décroît rapidement, et la rétention de contrainte est plus marquée dans le cas des échantillons lamellaires par comparaison aux échantillons à grains équiaxes. Par ailleurs, ils ont montré l'effet durcissant des carbures sur ces alliages qui se traduit par des limites d'élasticité nettement plus importantes.

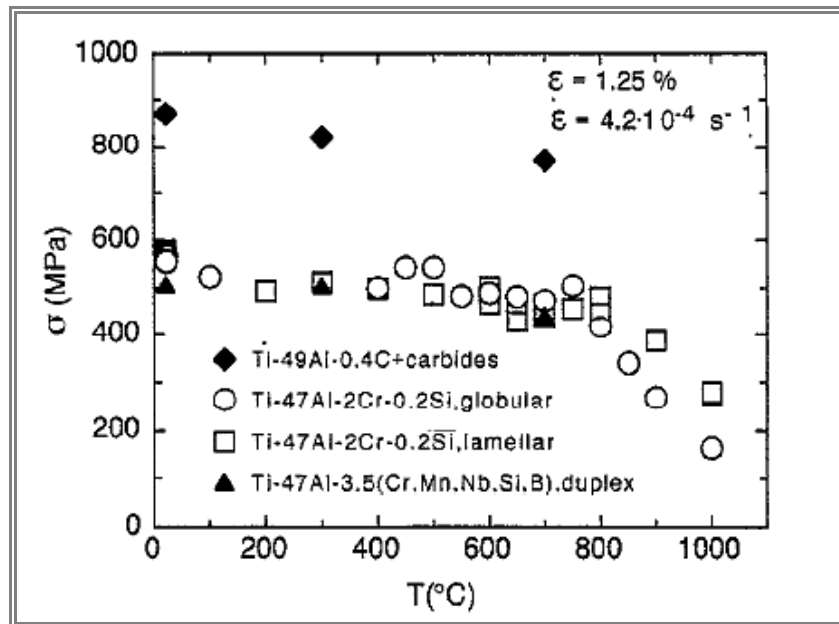


Figure I- 23 : Evolution de la limite d'élasticité de différents alliages possédants diverses microstructures en fonction de la température [App. 98].

1.7.5. Modes de rupture.

Le mode de rupture des alliages de différentes microstructures dépend du domaine de température dans lequel ils sont testés. Ces domaines de température sont classés en domaines de basse et de haute température selon que la température d'essai est respectivement inférieure ou supérieure à 600°C.

1.7.5.1. Cas de la microstructure à grains équiaxes gamma.

Appel *et al.* [App. 98] ont montré qu'à basse température, le mode de rupture des alliages de microstructure gamma est le clivage. Ce mode est le résultat de la propagation des fissures parallèlement aux plans denses {111}. Ils concluent à partir de leurs études que l'activité plastique qui se développe en tête de fissure contrôle son avancement et que l'effet d'augmenter la température limite sa progression. Seetharaaman *et Semiantin* [See 98] ont quant à eux montré qu'à 704°C, la rupture des matériaux de microstructure à grains équiaxes gamma se fait suivant un mode mixte regroupant la rupture fragile intergranulaire et la rupture ductile avec formation de cupules. Ils ont enregistré des ductilités atteignant 42% et ont conclu qu'à cette température, la montée des dislocations ordinaires est possible et les interfaces restent néanmoins fragiles et se rompent selon le mode fragile.

1.7.5.2. Cas de la microstructure duplexe.

Gao *et Nakamura* [Gao 02] ont montré que la rupture des matériaux de microstructure duplexe se fait également par clivage dans le domaine des températures proches de la température ambiante. Ils ont relevé qu'en augmentant la température tout en restant dans le domaine des températures inférieures ou égales à 600°C, le mode de rupture intergranulaire coexiste de plus en plus avec le clivage. A 815°C le mode de rupture est ductile avec formation de cupules qui sont présentes dans toute la section utile du matériau.

1.7.5.3. Cas des microstructures lamellaire et quasi complètement lamellaire.

Les modes de rupture des alliages lamellaires et quasi lamellaires ont été finement caractérisés du fait de la possibilité de synthèse des PST. Ces modes de ruptures ont ainsi pu être élucidés en fonction de l'orientation des lamelles. *Lu et al.* [Lu 98] ont montré que suivant le mode mou ($\phi = 45^\circ$), la propagation de la fissure se fait parallèlement aux interfaces, avec des changements brutaux de trajectoire en amont de la fissure. Ces changements de direction provoquent des accumulations de contraintes qui provoquent l'apparition de fissures secondaires au voisinage de la fissure principale, ce qui engendre une propagation en zigzags de la fissure. Ce phénomène apparaît sur les faciès sous forme de marches. Dans le cas des orientations dites dures ($\phi = 0^\circ$ ou $\phi = 90^\circ$), la fissuration du matériau est globale, avec des fissures à la fois parallèles et perpendiculaires aux lamelles. L'augmentation de la déformation dans ces cas correspond à une augmentation du nombre de fissures. La propagation locale de la fissure se fait alors soit dans les lamelles adjacentes soit aux interfaces entre lamelles, et c'est ce deuxième mode de propagation qui est le plus souvent observé [Lu 00].

Dans les domaines de températures élevées (typiquement 800°C), la rupture évolue vers une délamination qui se fait au niveau des interfaces. La déformation plastique associée à la déformation des lamelles forme des ligaments qui empêchent la propagation des fissures. Vers 1000°C , il y a apparition de recristallisation et de cavitation avec des cavités similaires à celles apparaissant dans la microstructure duplexe.

1.7.6. Fragilisation des TiAl.

Plusieurs auteurs ont étudié la fragilisation des alliages à base de TiAl suite à des expositions aux températures élevées. *Schütze et al.* sont parmi les pionniers à étudier l'interaction entre les chargements mécaniques et l'oxydation des alliages à base de TiAl. Ils ont montré dans leur étude que la fragilisation observée après oxydation est imputable à la fissuration de la couche d'oxyde en surface et que la propagation de la fissure à travers le substrat est facilitée par la formation de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ formée par appauvrissement d'Al à l'interface oxyde / substrat [Sch. 95]. D'autres travaux encore plus récents comme ceux de *Drapper et al.* [Dra. 03], *Li et al.* [Li 05] ainsi que *Maurice et al.* [Mau. 05] mentionnent également la couche appauvrie en Al à l'interface oxyde / substrat comme étant responsable de la fragilisation observée après oxydation. De plus, *Kameda et al.* ont noté un enrichissement local en oxygène au voisinage des fissures sur les éprouvettes de TiAl oxydés puis testés à chaud ou à froid. Ils en concluent que la fragilisation observée est due à la présence d'oxygène [Kam. 95]. Plus généralement, il est couramment admis que les alliages à base de TiAl perdent complètement leur ductilité après exposition même brève à température élevée. *Pather et al.* ont relevé que des échantillons de Ti-46Al-2W et de Ti-46Al-5Nb-1W perdent complètement leur ductilité après exposition même très brève (2h) à 700°C sous air [Pat. 03]. A l'aide d'observations au microscope électronique à balayage ils ont attribué cette perte de ductilité aux phénomènes d'oxydation en surface. Les mêmes observations ont été faites par *Draper et al.* [Dra. 05] sur des alliages de compositions différentes. Ils montrent que cette perte de ductilité est plus sévère dans les alliages à forte teneur en niobium. Néanmoins, tout comme les précédents auteurs, ils montrent que la ductilité de ces matériaux est restaurée après ré-usinage des échantillons pré-exposés, suggérant ainsi un problème lié à l'oxydation en surface. *Bacos* [Bac. 06] ainsi que *Thomas* [Tho. 06] font la même observation sur d'autres alliages. Ces derniers auteurs ont ré-usiné des éprouvettes dans des barreaux préalablement oxydés et montrent que ces derniers ne présentent pas de perte de ductilité.

Plusieurs autres interprétations sont proposées dans la littérature pour expliquer cette fragilisation des γ -TiAl. *Kabawata et al.* mentionnent les contaminations interstitielles [Kaw. 88]. Les auteurs comme *Liu et al.* [Liu 92], *Kelly et al.* [Kel. 94], *Brass et al.* [Bra. 99] ainsi que *Zeller et al.* [Zel. 02] mentionnent plutôt l'effet de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. D'autres enfin comme *Dettenwanger et al.* [Det. 98] ainsi que *Schumacher et al.* [Schu. 99] relèvent la formation de particules fragiles telles que les nitrures.

Il semble donc d'après cette revue de la littérature que les mécanismes de fragilisation des alliages à base de TiAl suite aux expositions à température élevée est associée aux phénomènes de surface, notamment la diffusion rapide de l'oxygène, la formation de la zone d'appauvrissement en Al ou des nitrures à l'interface oxyde / substrat.

1.8. Intérêts à porter à la caractérisation des matériaux soumis à notre étude.

Eu égard à ce qui précède, nous pouvons dire que la microstructure joue un rôle très important sur les propriétés mécaniques d'un alliage développé pour une application donnée. Un des axes qui émerge tout naturellement de cette revue est la caractérisation texturale et microstructurale des différents alliages soumis à notre étude, avec un accent sur la taille des grains ou des colonies de lamelles ainsi que leur répartition dans l'ensemble du matériau. Il est également important de comprendre la nature des interfaces entre les différentes phases en présence pour pouvoir expliquer les modes de déformation et de rupture lors des essais de traction.

Dans une certaine mesure, cette revue de la littérature montre que le comportement à l'oxydation des alliages à base de TiAl dépend très fortement de la composition de l'alliage, ce qui justifie naturellement l'étude faite pour caractériser les matériaux soumis à notre étude dans les conditions d'oxydation isotherme. Notons aussi ce point important relevé qui est que la plupart des études de la littérature couvre des domaines de température allant de 800 à 1200°C et très rarement 700°C, alors que cette température correspond à la température d'utilisation finale de ces matériaux dans les zones de réacteurs indiquées dans la *Figure I-24*. L'étude de l'oxydation isotherme des alliages IMPRESS a donc été faite en termes de détermination des cinétiques d'oxydation dans l'air à 700°C et de caractérisation fine de la structure de l'oxyde formé à la surface de chacun des matériaux, dans le but de relier la microstructure observée, le comportement à l'oxydation et le comportement mécanique.

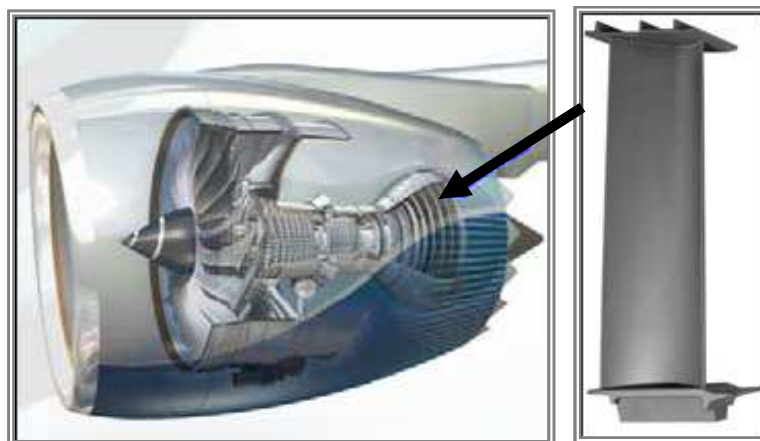


Figure I- 24 : Aube de turbine développée dans IMPRESS et zone d'application visée dans un réacteur de Rolls Royce plc.

Chapitre II. Matériaux étudiés et Techniques Expérimentales

Sommaire

2.1	Présentation des matériaux.....	39
2.2	Vérification des compositions chimiques.....	39
2.3	Moyens d'observations microscopiques.....	39
2.3.1	Microscopie Optique.....	39
2.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
2.3.3	MEB avec canon à effet de champ (MEB FEG).....	40
2.3.4	Microscopie électronique à transmission (MET).....	41
2.3.4.1	<i>Préparation des échantillons massifs</i>	41
2.3.4.2	<i>Préparation des sections transverses</i>	41
2.3.5	Couplage microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) et spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS).....	42
2.4	Diffraction des rayons X.....	43
2.5	Etude du comportement à l'oxydation isotherme.....	45
2.5.1	Préparation des échantillons.....	45
2.5.2	Thermogravimétrie.....	46
2.6	Etude du comportement mécanique.....	47
2.6.1	Dispositif expérimental.....	47
2.6.2	Préparation des éprouvettes et protocole des essais.....	48
2.6.3	Protocole des essais.....	48

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents moyens utilisés pour caractériser les matériaux étudiés. Dans un premier temps, nous présenterons les moyens d'observation microscopique ainsi que la diffraction des rayons X. Puis, dans un second temps, les moyens et techniques qui ont permis d'étudier le comportement à l'oxydation et le comportement mécanique des alliages étudiés.

2.1. Présentation des matériaux.

Deux alliages différents à base de TiAl ont été étudiés. Dans la phase initiale du projet IMPRESS, l'alliage sélectionné contenait du niobium comme élément d'addition et avait pour composition : Ti-46Al-8Nb (at. %). Cet alliage nous a été fourni par l'IRC (Interdisciplinary Research Center) de Birmingham en Grande Bretagne, partenaire du projet. Le second alliage de composition Ti-46Al-8Ta (at. %) nous a été fourni en début février 2008 par un autre partenaire du projet (ACCESS ev. à Aix-la-Chapelle, en Allemagne). Les échantillons nous ont été fournis sous forme de barreaux cylindriques de dimensions $\Phi = 20 \text{ mm} \times l = 70 \text{ mm}$ pour l'alliage au niobium, et respectives et $\Phi = 13 \text{ mm} \times l = 120 \text{ mm}$ pour l'alliage au tantale.

2.2. Vérification des compositions chimiques.

Des analyses chimiques (ICP : *Inductively Coupled Plasma* et IGA : *Instrumental Gas Analysis*) ont été effectuées dans le but de vérifier les compositions des différents alliages. Les résultats sont donnés dans le *Tableau II- 1*. Les compositions données par les différents fournisseurs y sont rappelées sur fond gris clair à titre comparatif. Dans l'ensemble, les valeurs obtenues sont similaires à celles annoncées. Cependant, on a respectivement 2000 et 1100 ppm (% m.) d'oxygène pour les alliages au niobium et au tantale contre 520 et 490 ppm attendus, avec en plus des traces d'azote, de carbone et d'hydrogène.

Tableau II- 1 : Composition chimique des alliages étudiés, en comparaison avec les données des fournisseurs.

Alliage	Pourcentage de l'élément							Unité
	Ti	Al	Nb/Ta	C (ppm)	H (ppm)	O (ppm)	N (ppm)	
TiAlNb	46,0	46,0	8,0					(% at.)
	52,7	29,6	17,7	-	-	510	-	(% m.)
	52,4	28,7	18,9	160	23	2000	53	
TiAlTa	46,0	46,00	8,0	-	-		-	(% at.)
	45,0	25,4	29,6	-	-	490	-	(% m.)
	45,7	24,6	29,7	66	22	1100	28	

2.3. Moyens d'observations microscopiques.

2.3.1. Microscopie Optique.

La microscopie optique a été principalement utilisée dans une étape préliminaire à la caractérisation complète de la microstructure des barreaux reçus. Elle a permis de déterminer les zones d'hétérogénéités microstructurales sur les sections transversales des barreaux. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque Olympus PMG3, et les micrographies ont été acquises grâce au logiciel d'analyse d'image « Aphélon ».

L'état de surface des éprouvettes de traction a été systématiquement vérifiée à la binoculaire avant les essais mécaniques afin de détecter la présence d'éventuelles fissures.

2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage utilisé dans notre étude est un appareil LEO 435 VP qui possède une résolution spatiale pouvant atteindre 4 nm. Ce microscope fonctionne avec un canon à électrons à filament de tungstène. Il possède deux types de détecteurs pour l'imagerie.

Un détecteur à électrons secondaires qui permet d'observer la topographie de surface et un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui permet d'obtenir des images en contraste chimique. Le fonctionnement en mode « *électrons secondaires* » a non seulement permis de révéler certaines inclusions dans le matériau après attaque électrolytique, mais aussi, de caractériser les faciès de rupture des éprouvettes après rupture en traction.

Pour les observations en mode « *rétrodiffusé* », les échantillons ont été préalablement polis au moyen de disques de SiC de différentes granulométries allant du 600 au 4000. Ensuite ils ont été finement polis (jusqu'au micron) à l'aide de disques de feutres et des suspensions diamantées. Enfin ils ont subi une attaque légère par polissage sur disque feutre imbibé d'une suspension colloïdale de d'OPS. Ceci a permis de mettre en évidence différents aspects de la microstructure de nos matériaux. Les phases riches en éléments lourds (Z élevé) apparaissent alors clairs tandis que celles constituées majoritairement d'éléments légers (Z faible) apparaissent plus sombres.

Cet appareil est en outre équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de marque « Priston Gamma Tech » qui permet des analyses quantitatives.

2.3.3. MEB avec canon à effet de champ (MEB FEG).

L'observation de l'état de surface des échantillons après oxydation a requis l'utilisation d'un microscope électronique à balayage à haute résolution pouvant mettre en évidence la présence éventuelle de cristallites à la surface. L'appareil utilisé est un microscope équipé d'un canon à effet de champ à cathode « froide » de marque JEOL JSM 6700F du *service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier à Toulouse*. Le principe de cet appareil est le même que celui d'un MEB classique. Cependant le MEB-FEG possède une cathode qui présente trois qualités majeures, à savoir, une source d'électrons pratiquement ponctuelle, une brillance beaucoup plus élevée et une dispersion d'énergie plus faible [Ebe. 89]. Ces différences au niveau de l'émission du faisceau d'électrons ainsi que celles au niveau de la colonne permettent d'améliorer significativement la résolution de l'appareil. En effet, l'émission de champ à cathode « froide » repose sur l'utilisation d'une pointe en tungstène très fine constituant la cathode métallique. Les électrons sont extraits de la pointe grâce à l'application d'une tension élevée entre la cathode (pointe) et l'anode ce qui permet la création d'un champ électrostatique très intense de l'ordre de 10^7 à 10^9 V.cm⁻¹. L'avantage est de fournir un faisceau dont la brillance théorique peut être cent à mille fois plus importante que celle des cathodes en tungstène utilisées dans les MEB classiques.

Dans les colonnes électroniques montées avec des canons à émission de champ, les différents éléments sont optimisés afin d'améliorer la stabilité du signal. Par ailleurs, pour augmenter la résolution, l'appareil a été conçu de manière à travailler à une distance échantillon / objectif très faible. Pour ce faire, un second détecteur à électrons secondaires est placé à l'intérieur de la colonne au niveau de la lentille objectif, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale de l'ordre de 1 nm (pour une tension d'accélération de 15 kV). Cet atout nous a permis de mieux apprécier la texture de surface des échantillons oxydés.

2.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET).

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée pour caractériser la microstructure fine des matériaux à l'état de réception ainsi que la structure et la composition des oxydes formés à leur surface après oxydation. Les observations ont été faites avec l'aide de *Marie Christine Lafont, Ingénieur de Recherche au CIRIMAT* et le microscope utilisé est un JEOL 2010 du *service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier à Toulouse*. Il fonctionne sous une tension de 200 kV et sa résolution peut atteindre 1,51 Å. Cet appareil est équipé d'un canon émetteur d'électrons dont la source est un cristal d'hexaborure de lanthane de très haute réactivité. Sa brillance est plus élevée que celle du filament de tungstène pour une température de fonctionnement plus basse. Le microscope est également couplé à un spectromètre d'analyse EDS ce qui permet d'effectuer des analyses de composition chimique.

Contrairement à l'imagerie en MEB où l'image est séquentielle et obtenue par réflexion, les images MET sont stigmatiques (c'est-à-dire formées en tout points par focalisation d'après les lois de l'optique) et obtenues par transmission. Il permet également l'acquisition de clichés en mode diffraction. Dans ce mode, c'est la diffraction des rayonnements par la matière qui nous intéresse. Si un morceau de matière suffisamment transparent est placé dans ce faisceau, chaque atome sera la source d'un rayonnement diffusé. Toutes les sources cohérentes sont donc susceptibles d'interférer. L'onde observée dans une direction donnée sera la résultante de la superposition des ondes élémentaires issues de chaque atome. L'onde résultante ne sera observable que s'il y a accord de phase entre les différentes ondes diffusées par chaque atome. Dans les matériaux où l'on a un arrangement ordonné des atomes (cristaux), cette condition d'accord peut être effective, et l'on a donc la possibilité d'obtenir des phénomènes de diffraction intenses avec les cristaux. Par contre, si les atomes sont répartis de façon désordonnée (dans les liquides ou les corps amorphes), cet accord ne peut être réalisé que partiellement, voir pas du tout. Dans ces cas, on n'obtient pas de phénomène de diffraction.

L'association de l'analyse chimique élémentaire et des renseignements obtenus lors des fonctionnements en « *mode diffraction* » et en « *mode image* » a permis d'effectuer une caractérisation de la structure et de la composition chimique en sections transverses des couches d'oxydes formées sur les échantillons oxydés.

2.3.4.1. Préparation des échantillons massifs.

L'étude de la morphologie des différentes phases des matériaux a été faite par observation des échantillons massifs. Les échantillons ont été amincis par polissage mécanique jusqu'à environ 100 µm d'épaisseur. Pour obtenir des zones transparentes aux électrons dans le MET, des disques de diamètre 3 mm ont été découpés puis amincis par polissage électrolytique dans un *TenuPol 5*, avec une solution constituée en pourcentage volumique de 60% de méthanol, 35% de butanol et 5% d'acide perchlorique, maintenue à -15°C sous une tension de 25V.

2.3.4.2. Préparation des sections transverses.

La caractérisation des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons au cours des différents traitements thermiques a été faite grâce à la réalisation de sections transverses. La préparation des échantillons consiste à coller deux parallélépipèdes oxyde contre oxyde puis à placer l'ensemble dans un tube de cuivre de diamètre 3 mm. Le tube est ensuite rempli par de la colle qui est polymérisée à l'étuve à 50°C pendant 15 h. Des rondelles de 250 µm

d'épaisseur sont ensuite découpées à la scie diamantée puis amincies par polissage mécanique jusqu'à environ 120 μm . Les lamelles obtenues sont amincies par cuvetage jusqu'à une épaisseur en fond de cuvette de l'ordre de 50 μm avant d'être exposées à un bombardement ionique d'argon jusqu'au perçage à l'aide d'un amincisseur ionique (PIPS).

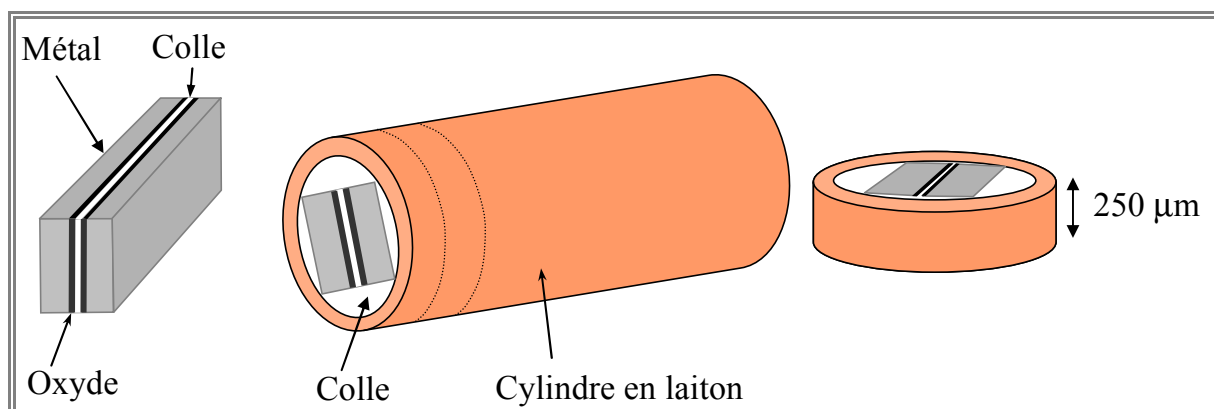


Figure II- 1 : Protocole de préparation des lames minces en section transverse.

2.3.5. Couplage microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) et spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS).

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons en abrégé EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) est une méthode d'analyse basée sur l'exploitation de l'interaction des électrons avec la matière. Un faisceau d'électrons de hautes énergies (E_0) pouvant varier entre 100 et 200 keV est focalisé sur un objet suffisamment mince et le traverse. Ces électrons incidents interagissent avec les atomes du matériau analysé selon différents processus durant lesquels ils transfèrent aux électrons de la matière une énergie ΔE et une quantité de mouvement q [Ebe. 89]. L'EELS consiste à collecter le faisceau d'électrons transmis et à mesurer grâce à un spectromètre les pertes subies par le faisceau incident. Cette technique est bien adaptée à l'étude localisée de la composition chimique avec une précision pouvant aller jusqu'à 0,1 nm pour les appareils les plus performants [Laf. 02].

Dans le but de caractériser l'interface oxyde /substrat des échantillons oxydés, les analyses EELS ont été également effectuées sur les échantillons préparés en section transverse avec l'aide de Lydia Laffont, Maître de conférences à l'INP - ENSIACET. Ces analyses ont été réalisées sur un microscope FEI TECNAI au Centre National de Microscopie Haute Résolution (*HREM : high resolution electron microscopy*) à l'Université Technologique de Delft aux Pays Bas. Ce microscope opère à une tension de 200 keV et est équipé d'un filtre en énergie « Gatan » de haute résolution (HR-GIF : high resolution Gatan imaging filter) et d'un détecteur de champ sombre annulaire à grand angle (HAADF : high angle annular dark field) pour l'imagerie en mode balayage en transmission.

Les mesures ont été effectuées avec une résolution de 0,5 eV, déterminée par la largeur à mi-hauteur du pic de pertes nulles.

Les spectres de référence du TiO_2 (rutile et anatase), de l' Al_2O_3 (alumine alpha et gamma) ainsi que du TiN ont été enregistrés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'analyse des échantillons à savoir une sonde de 1 nm de diamètre, un demi-angle d'éclairage de 1,9 mrd et un demi-angle de collection de 3,25 mrd.

La *Figure II- 2a* montre les spectres de référence des seuils du Ti-L_{2,3} de TiO₂ (rutile et anatase) ainsi que de TiN. Ils correspondent aux excitations des électrons de l'état fondamental 2p⁶3dⁿ du titane vers l'état excité 2p⁵3dⁿ⁺¹. Les deux caractéristiques principales de ces seuils sont les deux raies intenses L₃ et L₂ associées à la séparation de spin de l'orbitale 2p. Dans le cas du TiO₂, ces raies sont à nouveau divisées par le champ de ligands faiblement symétrique [Ruu. 97]. La détermination de la phase de TiO₂ présente dans l'échantillon c'est-à-dire rutile ou anatase est possible car les pics A et C du rutile sont décalés vers les pertes d'énergie plus faibles comparés à ceux de l'anatase, tandis que le pic B est décalé vers les pertes plus élevées. La forme du pic peut aussi jouer un rôle important dans la caractérisation de la phase en présence ; ainsi le pic B est asymétrique et cette asymétrie n'est pas la même pour les deux phases. Notons que cette asymétrie peut être résolue en deux pics par spectrométrie d'absorption des rayons X à haute résolution [Ruu. 97]. Par ailleurs, dans la *Figure II- 2a*, les pics des seuils du Ti-L_{2,3} dans le composé TiN sont différents de ceux dans les oxydes de titane qui sont définis par deux raies larges correspondants aux raies blanches L₃ et L₂. Le seuil N-K dans le composé TiN représenté dans la *Figure II- 2b* a quant à lui une structure fine spécifique qui dépend de la stoechiométrie (TiN_x) de la phase en présence [Mir 04]. En suivant l'évolution des seuils Ti-L_{2,3} en différents endroits d'analyse, on peut conclure sur la présence ou non de nitrures de titane et des différentes formes du dioxyde de titane.

Des analyses similaires ont été faites en suivant les seuils L_{2,3} de l'aluminium pour les différentes formes de l'alumine (α et γ).

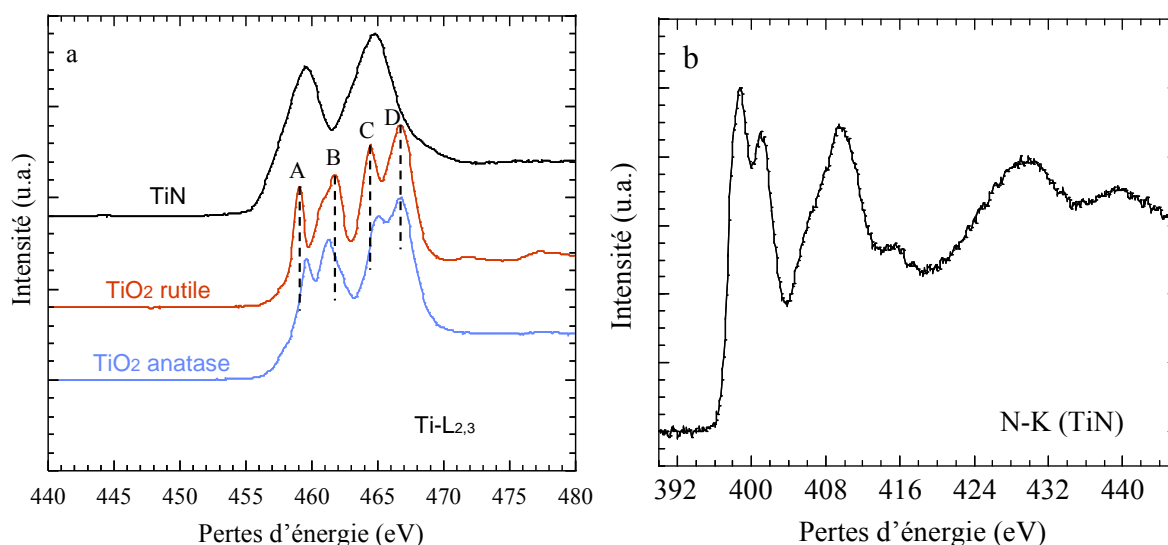


Figure II- 2 : (a) Spectres de référence des seuils Ti-L_{2,3} du TiN, TiO₂ rutile et TiO₂ anatase. (b) Spectre de référence du seuil N-K du TiN.

2.4. Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les matériaux étudiés à l'état de réception et après les traitements thermiques. Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un appareil SEIFFERT 3000TT, doté d'une anticathode de cuivre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). Pour l'étude des couches d'oxydes qui se sont développées en surface, les mesures ont été effectuées en mode rasant avec des angles d'incidence variables allant de 1° à 10°.

En accord avec le schéma de la *Figure II- 3* et en se plaçant dans une approximation de signal non atténué, la loi de Beer Lambert suivant les deux trajets x_1 et x_2 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{I'}{I_0} = EXP\left(-\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x_1 \quad (1) ; \text{ et } \frac{I}{I'} = EXP\left(-\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x_2 \quad (2)$$

Dans ces expressions, les x_i sont donnés par: $x_1 = \frac{e}{\sin \theta}$ et $x_2 = \frac{e}{\sin \theta}$. μ/ρ et e représentent respectivement le coefficient d'absorption linéaire spécifique et l'épaisseur de la couche analysée, θ est l'angle d'incidence du faisceau et I l'intensité du faisceau transmis (qui arrive au détecteur).

Au delà d'une certaine distance d , les rayons X sont trop absorbés et ne contribuent plus au signal. Cette distance est choisie par convention comme celle donnant 90% du signal. Le rayon incident parcourt la distance x_1 pour atteindre la profondeur e , puis parcourt la distance x_2 et atteint le détecteur. La couche d'atomes localisée à la profondeur e contribue donc de façon significative au signal si $x_1 + x_2 \leq d$. Ce qui signifie:

$$e\left(\frac{2}{\sin \theta}\right) \leq d$$

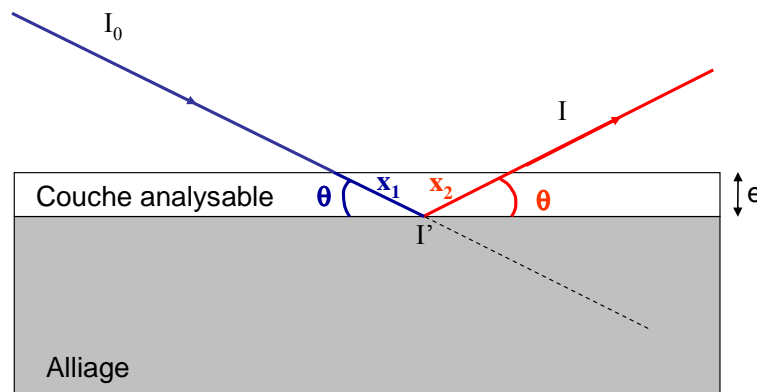


Figure II- 3 : Schémas correspondant aux conditions de diffraction des rayons X

En prenant le cas limite où l'on est à la valeur minimum significative de I pouvant contribuer à un signal donné ($I = I_0 \times 10\%$) et en supposant que la couche analysée est homogène, l'épaisseur de la couche analysable est donnée par :

$$e = \frac{2,30 \times \sin \theta}{2 \times \mu}$$

Si l'on a une idée de la nature de l'oxyde formé à la surface (et donc son coefficient d'absorption) on peut estimer la profondeur sondée par le faisceau qui arrive sur l'échantillon sous un angle d'incidence donné.

La tentative d'utiliser la série d'essais RX aux incidences variables (allant de 1° à 10°) pour l'étude des couches d'oxydes qui se sont développées en surface s'est avérée infructueuse. En effet, dès les premiers enregistrements sous incidences de 1° , les pics du substrat sont déjà apparents ce qui traduit le fait que le rayonnement incident traverse toute la couche d'oxyde sous ces conditions d'analyse et on parvient à sonder le substrat. L'estimation

de l'épaisseur analysée en supposant les couches d'oxydes homogènes et constituées de monocouches de TiO_2 et d' Al_2O_3 est reportée dans le *Tableau VI- 1*.

L'absorption des différents composés est donnée pour chaque atome en termes de coefficient d'absorption spécifique (μ/ρ). Pour les composés à plusieurs constituants A, B dont les fractions massiques sont w_A et w_B , le coefficient d'absorption spécifique est calculé par la relation :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{AB} = w_A \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A + w_B \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B$$

Tableau VI- 1 : Estimation de l'épaisseur analysable des couches d'oxyde homogène de TiO_2 et Al_2O_3 , sous incidence de 1° .

Elément / Composé	Masse atomique ($g.mol^{-1}$)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	μ/ρ % CuK α $cm^2.g^{-1}$	Epaisseur minimale sondée sous 1° d'incidence (μm)
Ti	47,867	4,54	208	10
Al	26,867	2,70	48,6	73
O	15,999	$1,43 \times 10^{-3}$	11,5	-
TiO_2	79,865	4,95	129,4	15
Al_2O_3	101,961	3,90	31,2	80

L'épaisseur minimale sondée par le rayonnement K α du cuivre arrivant avec un angle d'incidence de 1° sur un échantillon de TiO_2 et Al_2O_3 est de 15 μm et 80 μm respectivement.

2.5. Etude du comportement à l'oxydation isotherme.

L'étude du comportement à l'oxydation isotherme a été menée par analyse thermogravimétrique pour des durées allant jusqu'à 50 h et par oxydation au four pour des durées plus longues de 1000 h. Dans les deux cas, les conditions et protocoles d'essais ont été exactement les mêmes.

L'enceinte contenant les échantillons a été dans un premier temps évacuée puis remplie par de l'argon à 99,995 % trois fois de suite pour éliminer des éventuelles traces de gaz indésirables (notamment de vapeur d'eau). Elle a été ensuite remplie d'air synthétique (20% O_2 et 80% N_2) et le débit a été maintenu constant à $0,4 l.h^{-1}$ pendant toute la durée des essais pour un renouvellement continu de l'environnement oxydant. Les échantillons ont été portés à la température d'essai ($700^\circ C$) par chauffage continu à la vitesse de $1^\circ C.s^{-1}$ et ont été maintenus à cette température pendant toute la durée des essais. A la fin, ils ont été refroidis au four jusqu'à la température ambiante à la vitesse de $1^\circ C.s^{-1}$ avant d'être récupérés pour les différentes analyses.

2.5.1. Préparation des échantillons.

Les éprouvettes pour les essais d'oxydation ont été préparées en découpant des parallélépipèdes d'environ $10 \times 10 \times 1 mm^3$ dans les barreaux fournis. Leurs 6 faces ont été ensuite polies à l'aide de papiers au carbure de silicium (SiC) jusqu'au grade 4000. Puis les échantillons ont été soigneusement rincés dans un bac à ultrasons contenant de l'acétone et enfin rincés avec de l'éthanol.

2.5.2. Thermogravimétrie.

La thermogravimétrie permet de déterminer les cinétiques de croissance de couches d'oxydes sur des substrats métalliques. Elle consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique donné sous une atmosphère contrôlée. On peut ainsi obtenir de façon continue et instantanée, les gains de masse des échantillons qui correspondent au transfert d'éléments oxydants vers le substrat au cours du temps. Dans notre étude, ces essais d'oxydation ont été réalisés à l'aide d'une thermobalance *SETARAM TAG 24* représentée dans la *Figure II- 4*.

Cette thermobalance est constituée de deux fours symétriques. L'échantillon est placé dans l'un d'eux et dans l'autre, on place un contre-échantillon inerte qui subit exactement le même traitement thermique que l'échantillon à analyser. Ce type de système « *deux fours symétriques* » permet de s'affranchir de l'influence de la poussée d'Archimède qui constitue une source d'erreurs assez importante lors de l'enregistrement des prises de masse avec les thermobalances classiques à un seul four. Le système de chauffage du four est fait d'une résistance de graphite qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1600°C. Les chambres d'analyse sont isolées par des tubes en alumine. Le pilotage de la température est assuré par un système de thermocouples placés au cœur du four ce qui permet un contrôle précis de la température d'oxydation. Ces thermocouples sont connectés à un module de contrôle puis à un ordinateur. L'échantillon et le contre-échantillon sont maintenus par des crochets en platine, eux-mêmes suspendus à des tiges de platine. Le système de mesure de la prise de masse est fait d'une microbalance connectée à une unité de contrôle puis à un ordinateur. L'ensemble permet un enregistrement du gain de masse de façon continue avec une précision atteignant 1 µg.

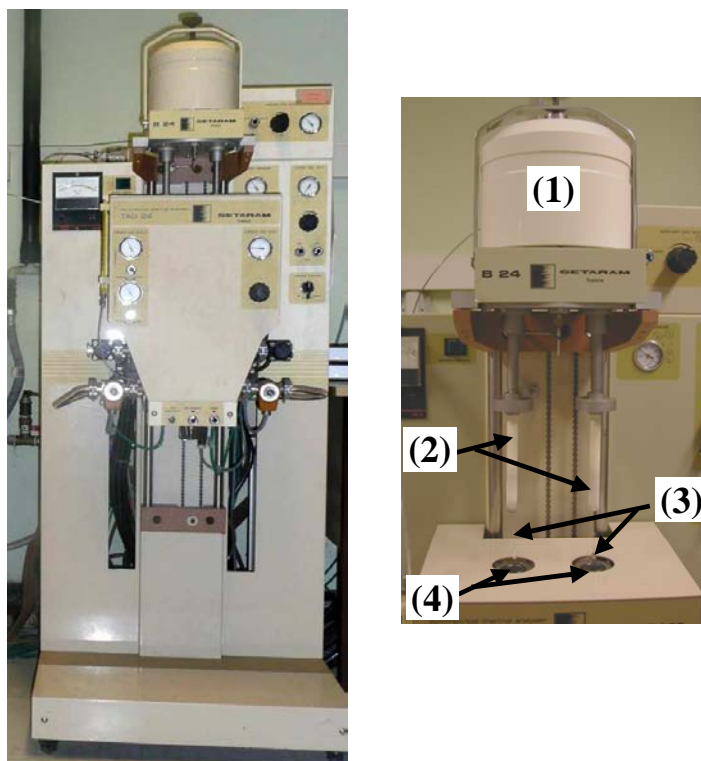


Figure II- 4 : Thermobalance SETARAM TAG 24. (1) : Cloche recouvrant la micro balance ; (2) : tubes d'alumine ; (3) : fil et crochet en platine ; (4) : entrée des fours.

2.6. Etude du comportement mécanique.

2.6.1. Dispositif expérimental.

La machine utilisée pour les essais mécaniques de traction et de fluage est une machine servo-hydraulique MTS 810 dont une vue d'ensemble est présentée dans la *Figure II- 5*. Cette machine possède une capacité de chargement maximale de 100 kN et a une très bonne capacité de réponse dynamique.

Cette machine est équipée d'un four à lampes de 3 zones, qui permet un chauffage très homogène des échantillons lors des essais à température élevée. La température maximale du four peut atteindre 1000 à 1100°C lors de son utilisation au maximum de puissance des lampes. Cette température est gérée par un ensemble de 3 régulateurs « *Eurotherm* » qui contrôlent chacun les lampes d'une zone du four. Par ailleurs, deux plaques de quartz placées de part et d'autre sur les faces latérales permettent d'isoler l'enceinte du four et de travailler sous différents environnements contrôlés y compris sous vide (jusqu'à 10^{-6} mbar). Le contrôleur MTS *FlexTest SE* couplé à un PC exécutant le logiciel MTS 793 permet d'assurer le contrôle et l'acquisition de données.

La mesure des déformations est assurée par un extensomètre (pour les essais à basse température) ou par un système de LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*) pour les essais à température élevée.

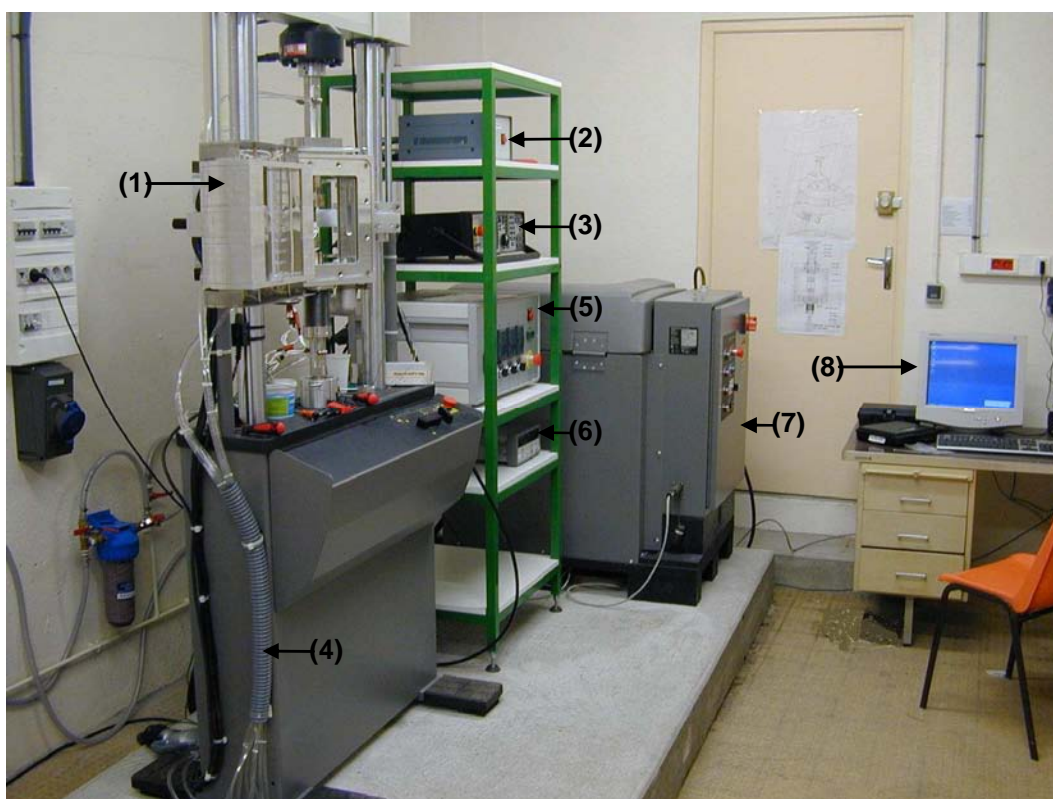


Figure II- 5 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental : la MTS 810. (1) : Four à lampe ; (2) : manomètre ; (3) : Contrôleur MTS Flextest SE ; (4) : conduits d'eau de refroidissement ; (5) : panneau de contrôle Eurotherm ; (6) système d'acquisition Eurotherm ; (7) : Pompe à huile ; (8) : Ordinateur.

2.6.2. Préparation des éprouvettes et protocole des essais.

Des essais de traction ont été planifiés sur des éprouvettes plates avec des rapports surface / volume suffisamment importants pour pouvoir corréliser les comportements mécaniques et les différents phénomènes de surface observés aux températures élevées. Ces essais se sont avérés impossibles à réaliser du fait de l'usinabilité difficile de ce type d'éprouvette, résultant en une rupture systématique au niveau des trous de fixation dans les têtes. Par ailleurs, lors des essais à chaud, nous avons enregistré des ruptures précoces au niveau des points de soudure des thermocouples. Ces essais nous ont permis, au mieux, de définir un protocole de mesure de la température qui ne nécessite pas le soudage des thermocouples et qui a été ensuite utilisé pour les essais sur les éprouvettes cylindriques. Le changement de type d'éprouvettes correspond (dans le projet IMPRESS) au passage de l'alliage au Nb à l'alliage au Ta. Les plans d'usinage des différentes éprouvettes cylindriques sont présentés dans la *Figure II- 6*. Elles sont appelées par la suite « éprouvettes M12 » et « éprouvettes M10 », selon que le diamètre des têtes soit de 12 mm (avec une zone utile de diamètre 8 mm) ou bien de 10 mm (avec une zone utile de 6 mm de diamètre). Le choix de la deuxième géométrie d'éprouvette ayant pour seul but l'augmentation du nombre d'éprouvettes compte tenu du nombre de barreaux mis à notre disposition.

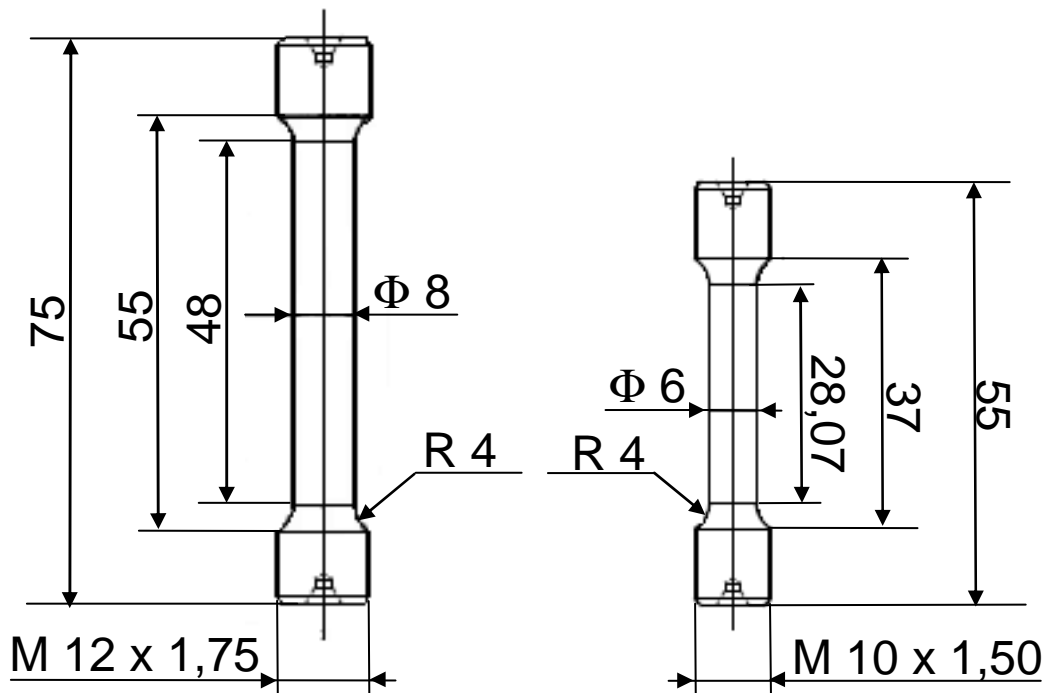


Figure II- 6 : Les deux géométries des éprouvettes cylindriques utilisées.

2.6.3. Protocole des essais.

La surface des éprouvettes testées a été systématiquement observée à la binoculaire afin de s'assurer qu'aucune fissure apparente n'est présente. Ces éprouvettes ont été testées dans leur état de réception après usinage sans pré-polissage. La mesure des déformations lors des essais de traction à température ambiante a été réalisée à l'aide d'un extensomètre fixé aux deux extrémités de la zone utile des éprouvettes à l'aide de ressorts munis de crochets. Pour les essais aux températures élevées, elle a été possible grâce au système de LVDT qui permet de mesurer les déplacements relatifs de deux capteurs reliés à deux couteaux fixés chacun à une extrémité de la zone utile de l'éprouvette à l'aide d'un ressort plat. Afin de

mesurer l'évolution thermique le long des éprouvettes lors des essais à température élevée, les fils de thermocouples ont été soudés sur des morceaux de feuillards en FeCrAl qui ont été par la suite plaqués et maintenu contre la surface des éprouvettes à l'aide de fils métalliques. Ces précautions ont permis d'éviter les ruptures précoces dues aux hétérogénéités de structure au niveau des points de soudure. Les protocoles d'essais thermomécaniques sont résumés dans *Figure II- 7*. Dans cette figure, nous avons superposé deux procédures, l'une (en rouge) correspond à la procédure d'un essai de traction à chaud et l'autre (en bleu) à la procédure d'un essai de fluage déformation suivi par un essai de traction à froid.

En début d'essai, les éprouvettes sont légèrement chargées à 1000 N et maintenues sous ce chargement durant le chauffage. Les vitesses de chauffage appliquées dans chaque cas ont été fixées à 10°C/min. Cette phase de chauffage a été suivie par une phase de maintien à la température souhaitée pendant 10 à 20 min pour permettre l'homogénéisation de la température dans le four. Ensuite, en fonction des essais à réaliser, ces éprouvettes ont subi soit des essais de traction jusqu'à la rupture soit des essais de fluage interrompus sous différents chargements, suivis de traction jusqu'à rupture à la température ambiante. La décharge du segment [BC] permet de tarer le système de mesure des déformations, ceci dans le but de s'affranchir des déformations liées à la dilatation thermique de l'éprouvette. Les segments [CD] et [DE] correspondent aux charge et décharge permettant d'aligner parfaitement l'éprouvette et la ligne de traction avant l'essai proprement dit. Deux gammes de vitesses de déplacement de la traverse ont été imposées lors des essais de traction, à savoir $\dot{\varepsilon}_1 = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\varepsilon}_2 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. En fin, pour les essais de fluage, différents chargements constants (segment [O'G']) ont été appliqués pendant 120 h et au bout de cette période, les éprouvettes ont été déchargées avant le refroidissement pour éviter les concentrations de contraintes liées à la rétractation de l'éprouvette lors du refroidissement, qui pourraient endommager le matériau.

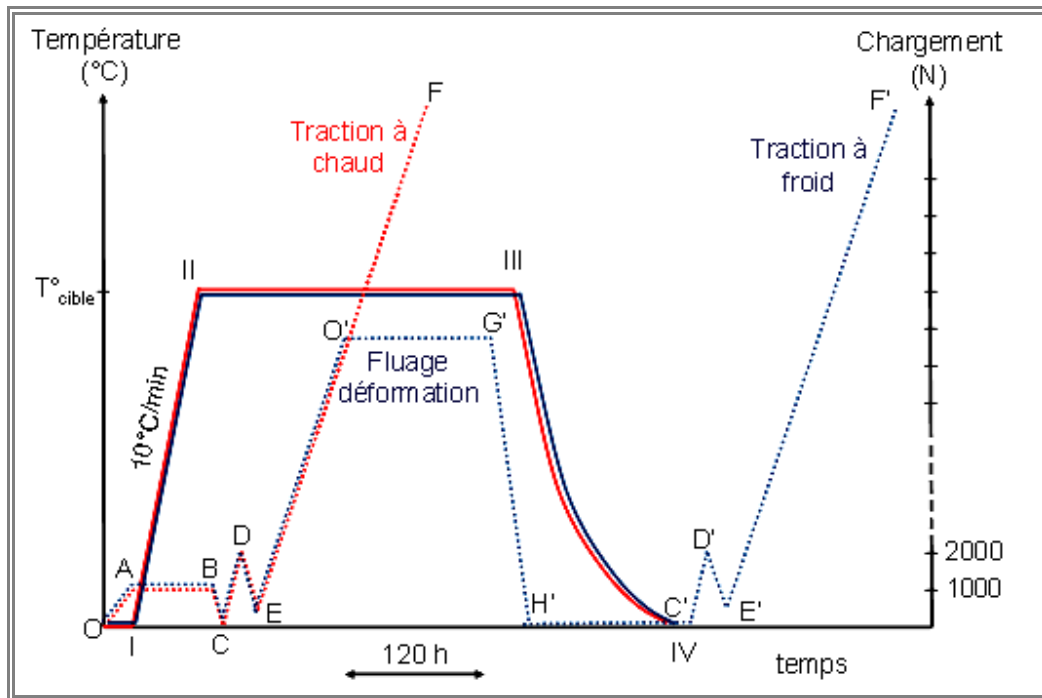


Figure II- 7 : Schématisation des procédures d'essais mécaniques.

Chapitre III. Caractérisations microstructurales des alliages étudiés

Sommaire

3.1. Introduction.....	53
3.2. Traitements thermiques.....	54
3.2.1. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.....	54
3.2.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	54
3.3. Microstructures obtenues à l'état brut de coulée et après transformation massive..	54
3.4. Microscopies optiques des échantillons à l'état de réception.....	57
3.4.1. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.....	57
3.4.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	58
3.5. Analyses MEB des alliages reçus.....	59
3.6. Microscopie électronique en transmission (MET).....	61
3.6.1. Cas de l'alliage Ti-48Al-8Nb.....	61
3.6.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	63
3.7. Plans d'interface dans les zones lamellaires des grains convolutés.....	67
3.8. Conclusion.....	70

3.1. Introduction.

La caractérisation de la microstructure d'un matériau est une étape très importante pour la compréhension de ses propriétés et son optimisation pour une application souhaitée. Ainsi, les mécanismes de croissance des couches d'oxyde et la cinétique de croissance de ces dernières sont étroitement liés non seulement à la composition du substrat mais aussi à son mode d'élaboration. Par ailleurs l'un des paramètres majeurs à contrôler afin d'optimiser les propriétés mécaniques d'un matériau en fonction d'un usage prescrit reste le contrôle de la microstructure. Les défauts inhérents à l'élaboration de ladite microstructure (plus couramment des fluctuations locales de composition chimique) doivent être compris et contrôlés, ainsi que leurs répercussions sur les propriétés mécaniques. Il est par exemple connu que des variations significatives des propriétés mécaniques des alliages à base de TiAl peuvent être obtenues en faisant varier le type de microstructure, (*à grains équiaxes, duplexe, quasi lamellaire* ou *complètement lamellaire*). Selon les propriétés désirées, ces différentes microstructures peuvent être générées par ajouts d'éléments d'alliage (exemple du bore pour l'affinement des grains), ou alors par des traitements thermiques et/ ou thermomécaniques bien définis qui permettent la précipitation des phases souhaitées.

La microstructure des alliages développés au cours du projet IMPRESS a été caractérisée dans leur état de réception à l'aide d'observations au microscope optique, au microscope électronique à balayage ainsi que par microscopie électronique en transmission. L'objet de ce chapitre est de présenter pour chacun des deux alliages étudiés (Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al8Ta), les différentes observations faites sur les sections des barreaux reçus. Dans une troisième partie, nous ferons une synthèse des aspects de la microstructure de ces alliages en comparaison avec ceux des microstructures conventionnelles des alliages à base de TiAl de la littérature.

3.2. Traitements thermiques.

La mise en œuvre et les traitements thermiques appliqués aux alliages étudiés ont été effectués par les partenaires de *l'Interdisciplinary Research Center (IRC) in Materials for High Performance Applications* à Birmingham au Royaume Uni, et la compagnie *ACCESS* en Allemagne. Les échantillons nous ont été délivrés sous forme de barreaux cylindriques ayant subi différents traitements thermiques en fonction de la composition de l'alliage.

3.2.1. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.

Deux barreaux de 20 mm de diamètre et 70 mm de longueur ont été reçus de *l'IRC*. Ces barreaux ont été coulés par fusion plasma à l'arc de lingots de composition 46% at. Ti, 46% at. Al, 8% at Nb et 430-510 ppm-massique d'oxygène. Les barreaux obtenus ont ensuite subi une trempe inverse (*up quenching*) qui consiste à un chauffage rapide jusqu'à 1360°C pendant 1 h. A la fin de la trempe, ils ont été refroidis en bain d'huile à température contrôlée pour permettre la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$ puis ont subi un premier recuit à 1280°C sous pression isostatique (HIPping) de 150 MPa pendant 2 h pour permettre la précipitation de la phase α et la formation de la microstructure convolutive. Enfin, ils ont subi un deuxième recuit au four à la même température pendant 4h pour éliminer les contraintes internes.

3.2.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.

Pour ce qui est de l'alliage au tantale, 15 barreaux de 13 mm de diamètre et 120 mm de longueur ont été reçus de la compagnie *ACCESS* en Allemagne. Les lingots utilisés pour couler ces barreaux ont été fournis par *l'IRC de Birmingham* et ont été obtenus par fusion plasma des métaux constituant l'alliage, dans les proportions telles que l'alliage final contienne 46 % at. de Ti, 46% at. d'Al, et 8% at. de Ta. Les barreaux ont été ensuite coulés dans des moules en céramique par la technique de coulée centrifuge. Ils ont subi dans un premier temps un traitement d'homogénéisation de 4h à 1260°C sous pression isostatique de 200 MPa, suivi d'un refroidissement à une vitesse inférieure à 10°C/min. Ensuite, ils ont subi comme précédemment une trempe inverse à 1360 °C pendant 1h suivie d'un refroidissement cette fois ci à l'air pour permettre la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma_m$. Le refroidissement à l'air (contrairement au bain d'huile à température contrôlée dans le cas de l'alliage au niobium) représente une économie importante dans le processus d'élaboration de l'alliage au Ta. Après, les barreaux ont été recuits pendant 4 h à 1250°C sous pression isostatique de 200 MPa pour permettre la formation de la microstructure convolutive. Un deuxième recuit de 2 h à la même température sous pression isostatique de 150MPa suivi d'un refroidissement au four à la vitesse de 5 K/min a été par la suite appliqué pour éliminer les contraintes résiduelles.

3.3. Microstructures obtenues à l'état brut de coulée et après transformation massive.

Des exemples de microstructures à l'échelle du microscope optique et du MEB en mode rétro-diffusé obtenues à l'état brut de coulée et après transformation massive des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta sont donnés dans les *Figure III- 1* et *Figure III- 2* respectivement. Ces micrographies ont été complètement décrites par U. Hecht et ses collaborateurs dans le dans un rapport interne de IMPRESS [**IMPRESS D5-4**]. Elles sont

rappelées ici pour aider à la compréhension des microstructures lors des traitements thermiques et donc de la microstructure finale du matériau étudié.

Les *Figure III- 1a et b* illustrent respectivement les microstructures couramment obtenues après l'étape de coulée des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta. Une microstructure quasi complètement lamellaire est obtenue avec des tailles de colonies dépassant 100 μm . Dans le cas de l'alliage au Ta, les microségrégations dendritiques sont plus prononcées que dans le cas de l'alliage au Nb. Ces microségrégations sont observables dans les images avec des zones claires au cœur des dendrites et des zones gris sombre dans les régions inter-dendritiques. Les zones claires ont été identifiées comme étant riches en tantale (17-18 %at.) et appauvries en aluminium (37 %at.). Les zones sombres quant à elles ont été identifiées comme étant enrichies en aluminium (jusqu'à 52 %at.) et fortement appauvries en tantale (à peine 2-3 % at.). Les *Figure III- 1c et d* montrent les microstructures gamma massives, obtenues respectivement dans le cas de l'alliage au Nb et de l'alliage au Ta.

S. R. Dey et al. ont montré que la germination de la phase γ_m se fait aux joints de grains, soit aux interfaces entre deux grains, soit aux points de jonction triple. Au cours de cette germination, les plans de type $\{111\}$ de γ_m sont parallèles aux plans (0002) de la phase α initiale. La croissance se fait ensuite dans les direction de propagation des macles de première génération puis de seconde génération et ainsi de suite, ce qui permet de traverser les joints de grains et aussi de donner à la structure gamma massive une texture complètement désorganisée et avec des joints de grains entremêlés [**Dey 06**], [**Dey. 09**].

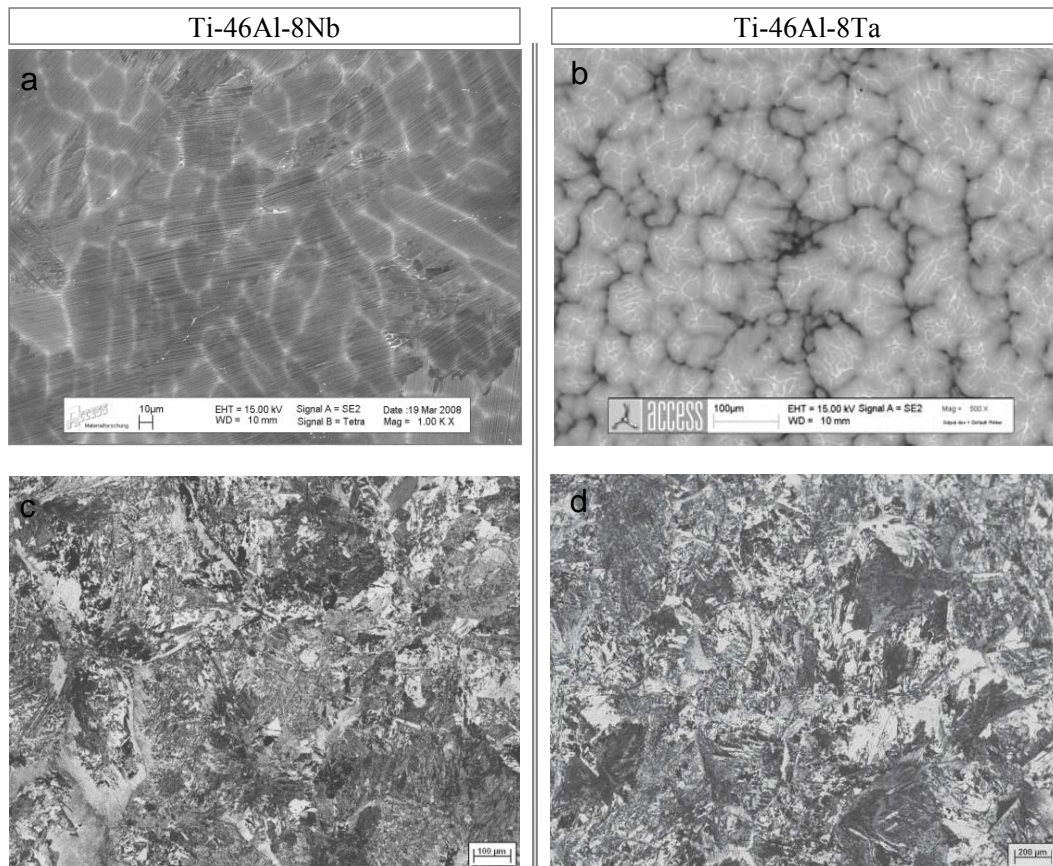


Figure III- 1 : (a et b) Images MEB en mode rétrodiffusé obtenues sur l'état brut de coulée des alliages Ti-46Al-8Nb Ti-46Al-8Ta; (c et d) images en microscopie optique après traitement de transformation massive [Ima. 08].

L'observation au MEB en mode rétro-diffusé des échantillons après transformation massive révèle la présence localisée de zones résiduelles de ségrégation ce qui signifie que le traitement d'homogénéisation ne les a pas complètement éliminées. La présence de zones locales qui apparaissent en contraste sombre sur l'image de la *Figure III- 2* traduit l'existence de régions encore légèrement enrichies en Al.

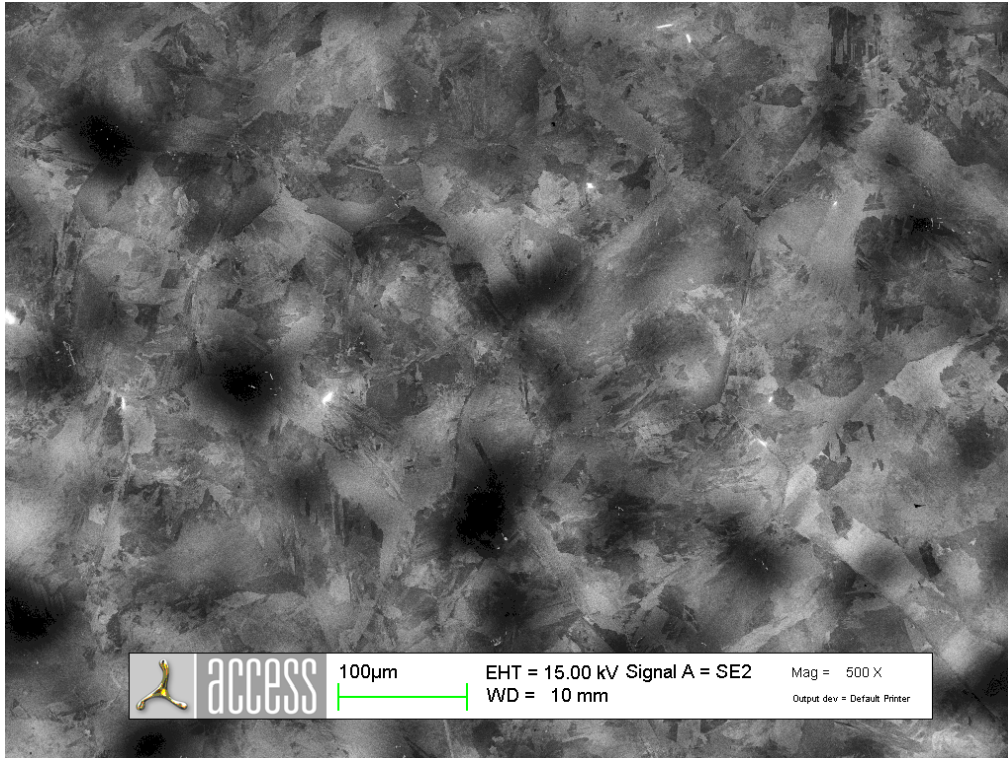


Figure III- 2 : Image MEB en mode rétrodiffusé de l'alliage Ti-46Al-8Ta [Hecht Communication privée].

Le degré de micro-ségrégation initial (à l'état brut de coulée) et résiduel (après transformation massive) a été également évalué par Hecht et al [Hec. 09]. Cette étude a été réalisée en faisant une étude statistique de la distribution des compositions des éléments Al et Ta obtenues après différentes analyses suivant des grilles de 1 mm² de surface et des pointés d'analyses espacés de 30 µm les uns des autres. Dans les histogrammes de la *Figure III- 3*, l'amplitude des microségrégations de Ta et d'Al a été trouvée plus importante dans l'alliage à l'état brut de coulée, comparativement à l'alliage après transformation massive. En effet, dans le cas des analyses faites après transformation massive, si on élimine les données avec des intensités proches de zéro c'est-à-dire celles ayant des teneurs en Al inférieurs à 44% at. et en Ta supérieures à 10,3% at. on se rend compte que l'amplitude des microségrégations résiduelles sont assez réduites et se traduisent par une diminution de la largeur des histogrammes. Le domaine d'inhomogénéité de la structure gamma massive (γ_m) s'étend entre 44,5 et 48% at. pour l'aluminium et entre 4,5 et 9,5% at. pour le tantale.

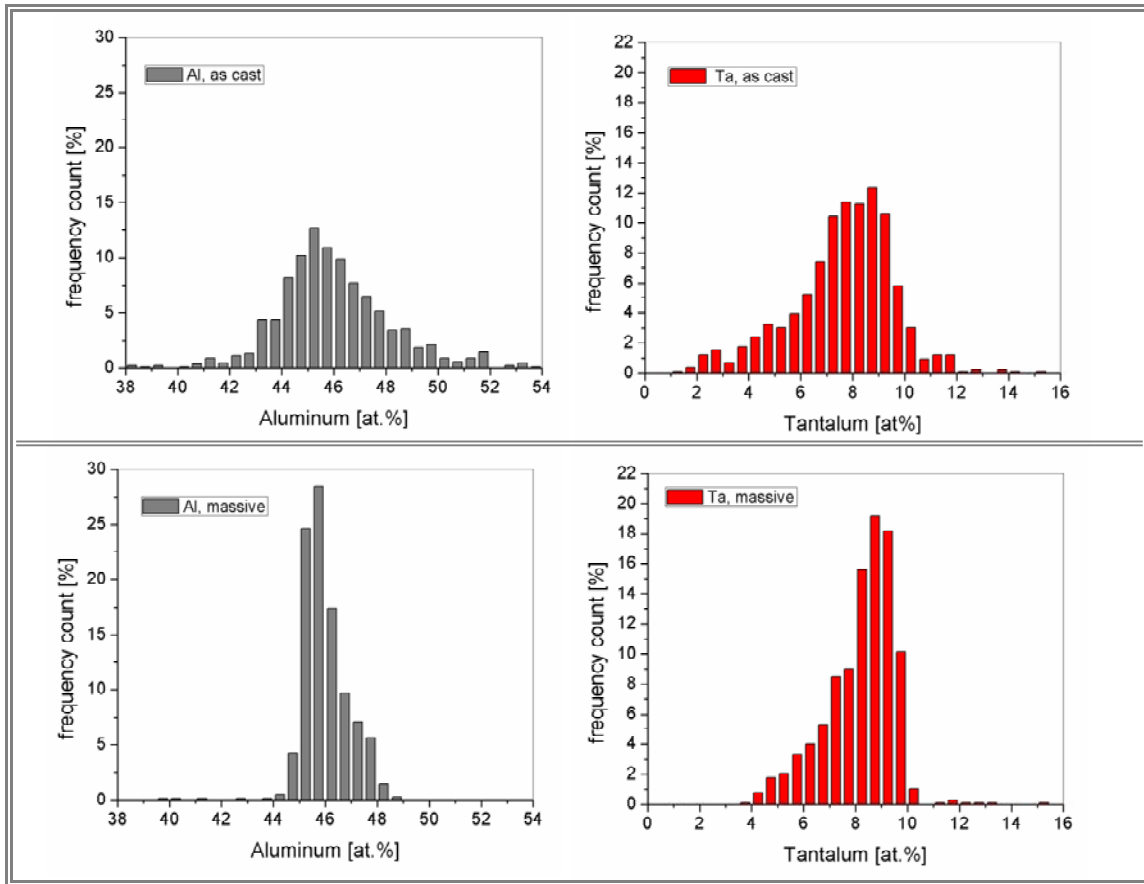


Figure III- 3 : Distribution d'Al et de Ta dans un échantillon à l'état brut de coulée et dans un échantillon de structure gamma massif [Hec. 09].

3.4. Microscopies optiques des échantillons à l'état de réception.

3.4.1. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.

L'image de la *Figure III- 4* présente une portion de la vue au microscope optique de la section transverse d'un barreau de l'alliage au niobium. Elle est obtenue par reconstitution d'images à partir de plusieurs photographies prises à partir de la périphérie vers le centre du barreau. Afin de mieux révéler cette microstructure, l'image a été prise après polissage fin de l'échantillon (jusqu'au micron), suivi par une attaque chimique par une solution « *KROLL* » constituée de 44% vol. H₂O, 5% vol. HNO₃ et 1% vol. HF. Une microstructure complexe peut être observée au cœur du barreau. En évoluant vers l'extérieur, on trouve une couche d'environ 500 μm à certains endroits, constituée de gros grains lamellaires. Cette hétérogénéité de microstructure dans cette zone limitée à la surface du barreau peut être associée non seulement au gradient de température à travers la section transverse lors du processus de traitement thermique, mais aussi au phénomène d'inter-diffusion des espèces suite à la formation de la couche externe. En effet, la surface du barreau présente une couche d'environ 100 à 150 μm d'épaisseur qui est probablement constituée d'oxydes ainsi que d'impuretés issus du creuset en céramique ayant servi pour la coulée.

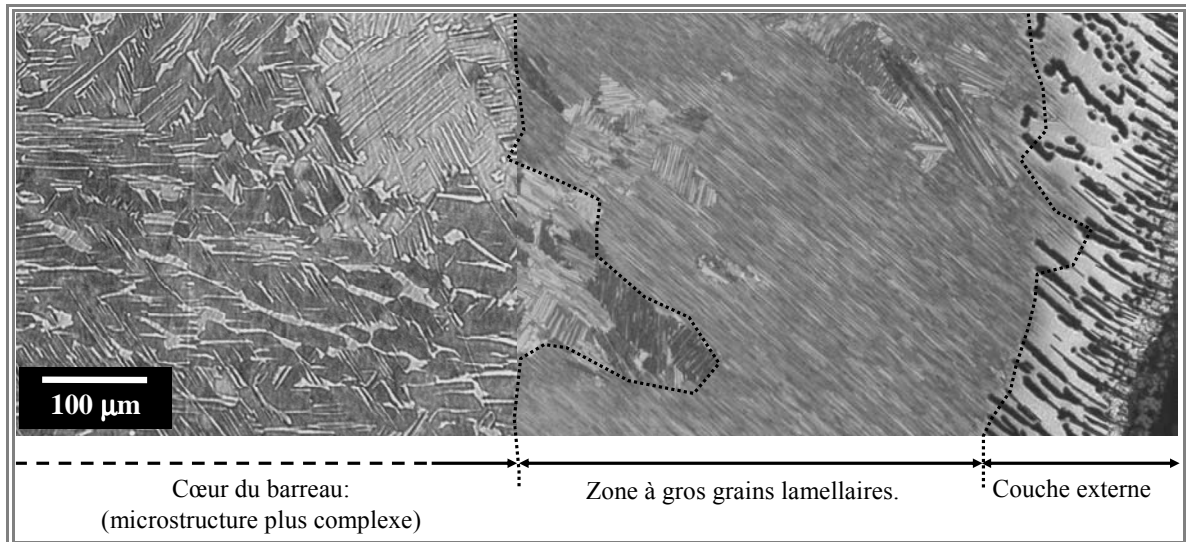


Figure III- 4 : Micrographie optique de la section transversale d'un barreau de Ti-46Al-8Nb.

3.4.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.

La Figure III- 5 présente l'aspect général de la section transversale d'un barreau de l'alliage au tantale. Comme précédemment, l'image a été obtenue par reconstruction d'images à partir de plusieurs micrographies acquises grâce au logiciel aphelion après polissage et attaque chimique. Une zone d'environ 300 µm à partir de la surface externe du barreau est également observable, cette zone est faite de gros grains lamellaires et comme précédemment, elle a été attribuée aux gradients de température et/ou aux phénomènes de diffusion suite à l'oxydation et à la contamination par les éléments du creuset en céramique lors du processus de coulée. La microstructure dans le reste de la partie centrale est plus complexe.

Cette zone centrale des deux alliages a été par la suite caractérisée par MEB car les éprouvettes des différents essais d'oxydation ont été prélevées au cœur des barreaux. De plus, lors de l'usinage des différentes éprouvettes de traction utilisées, des zones de 500 µm et de 1,5 mm d'épaisseur à partir de la surface des barreaux ont été éliminées dans le cas des éprouvettes M12 et des éprouvettes M10 respectivement ce qui justifie notre intérêt particulier pour cette zone.

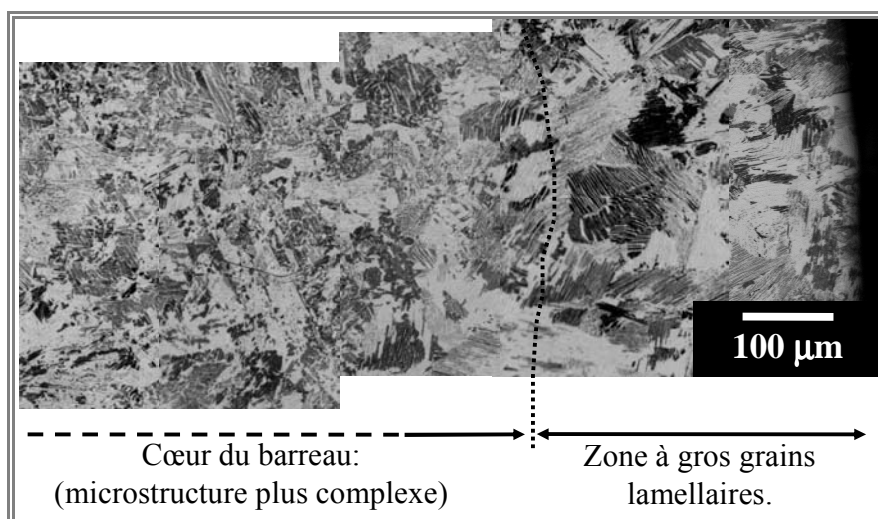


Figure III- 5: Micrographie optique de la section transversale d'un barreau de Ti-46Al-8Ta.

3.5. Analyses MEB des alliages reçus.

La *Figure III- 6* présente les micrographies des deux alliages étudiés obtenues par MEB en mode rétrodiffusé. Sur ces micrographies, la phase apparaissant en gris correspond à la phase γ -TiAl, celle avec un contraste plus clair correspond à la phase α_2 -Ti₃Al. La première caractéristique de ces micrographies est la difficulté à identifier les joints de grains, ce qui est imputable en partie à l'irrégularité des contours des grains « parents » γ_m . Des contours d'ex-grains gamma ont pu être identifiés, ils sont marqués par des traits interrompus courts dans les deux micrographies. Dans ces grains, 3 orientations possibles des colonies de lamelles sont identifiables, ces directions d'orientation sont indiquées par les flèches dans les différentes images. Enfin, le long des contours de ces ex-grains gamma, il y a comme un début de globularisation de la phase α_2 . Ceci est mieux observé dans les micrographies à plus fort grandissement présentées dans la *Figure III- 7*.

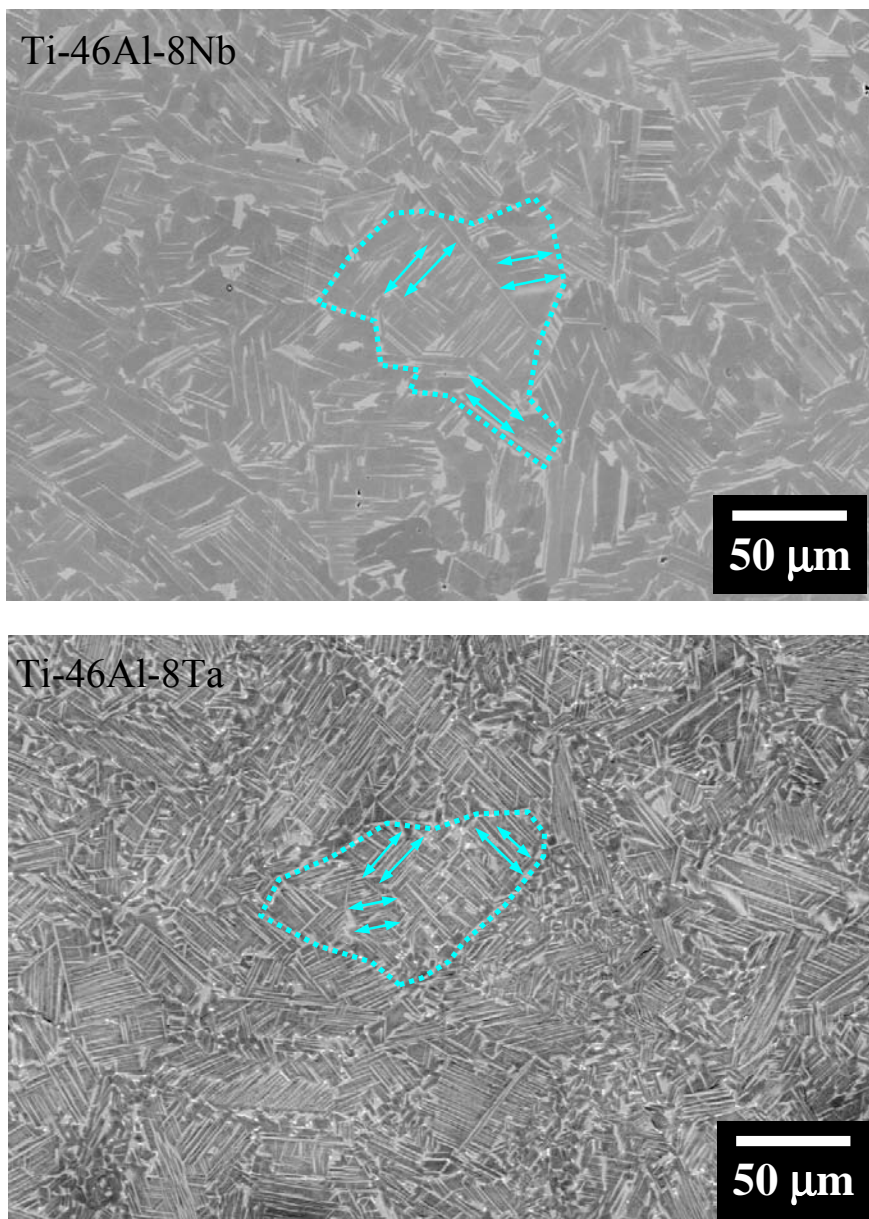


Figure III- 6 : Microstructure caractéristique des alliages étudiés : la microstructure convolutive.

Des zones avec des grains de α_2 de morphologie globulaire et/ou facettées sont entourées pour faciliter la lecture des images. Dans la majorité des cas, 2 ou 3 et rarement 4 directions de colonies de lamelles de α_2 sont observables dans un ex-grain γ_m . Ceci peut être dû tout simplement à l'orientation spatiale de ces colonies qui permettrait difficilement leur observation simultanée dans un même plan, ou encore à leur croissance préférentielle le long des dislocations dans les grains γ_m formés durant la transformation massive. Notons également ici que les colonies de lamelles de α_2 dans l'alliage au tantale sont légèrement plus épaisses que dans le cas de l'alliage au niobium, ce qui laisse penser que la fraction de α_2 dans l'alliage au tantale est plus importante que dans l'alliage au niobium. En supposant que les transformations ne sont pas effectuées parfaitement à l'équilibre, ceci laisse des possibilités d'optimisation des microstructures en jouant sur les vitesses de refroidissement ou sur les températures de recuit dans le domaine $(\alpha+\gamma)$.

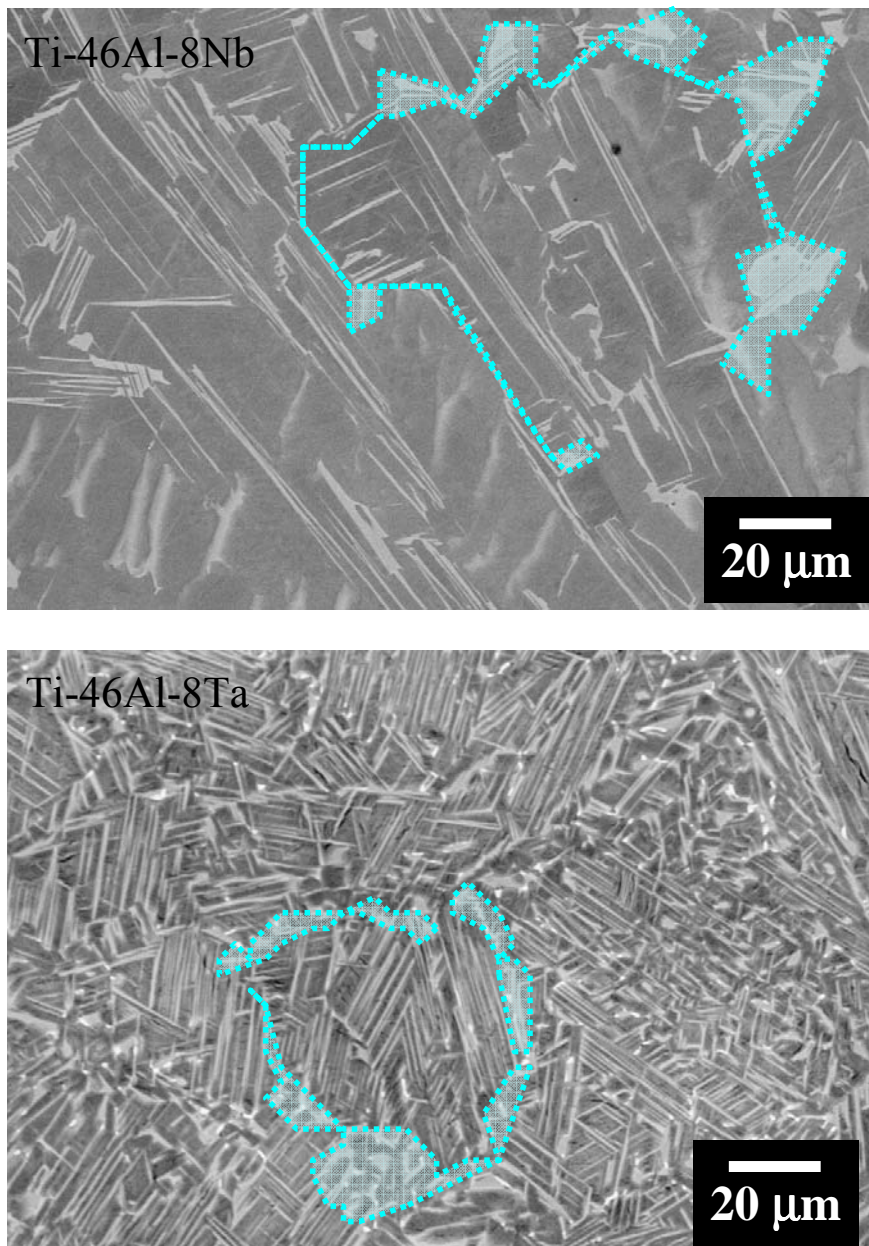


Figure III- 7 : Zones aux joints des ex-grains γ_m caractérisées par des grains de α_2 de morphologie globulaire ou facettées.

3.6. Microscopie électronique en transmission (MET).

3.6.1. Cas de l'alliage Ti-48Al-8Nb.

Deux types de zones ont été identifiées lors des observations au MET. La majeure partie de la microstructure dans une même colonie de lamelles est faite de lamelles parallèles larges alternées avec d'autres lamelles plus fines. Elle correspond à une zone lamellaire d'un grain convoluté. Ces zones lamellaires alternent avec des zones à grains équiaxes. Les détails de ces microstructures sont présentés dans la *Figure III- 8*. Les pointés d'analyse ont été réalisés aux positions indiquées dans les images et les résultats ont été regroupés en deux séries qui correspondent a priori aux deux phases de l'alliage. La première série de composition atomique 37,5% Al, 49% Ti et 13,58% Nb (pointés 1-2-4-9) correspond à la phase α_2 -Ti₃Al et la seconde série de composition 48% Al, 39% Ti et 13% Nb (pointés 3-5-7-8) correspond à la phase γ -TiAl. Les valeurs élevées des teneurs en niobium obtenues dans les deux phases traduisent des incertitudes sur les mesures, ce qui implique de ne les considérer qu'à titre comparatif. Notons que durant nos analyses, aucune interface $\alpha_2//\alpha_2$ n'a été observée sauf quelques fois entre petits grains équiaxes (grain 1) et lamelle α_2 (lamelle 4). Ces zones à grains équiaxes correspondent certainement aux grains formés aux joints des ex-grains γ_m . Nous pouvons également noter la présence de nombreux défauts dans les lamelles de la phase γ certainement été hérités des défauts contenus dans la phase gamma massive.

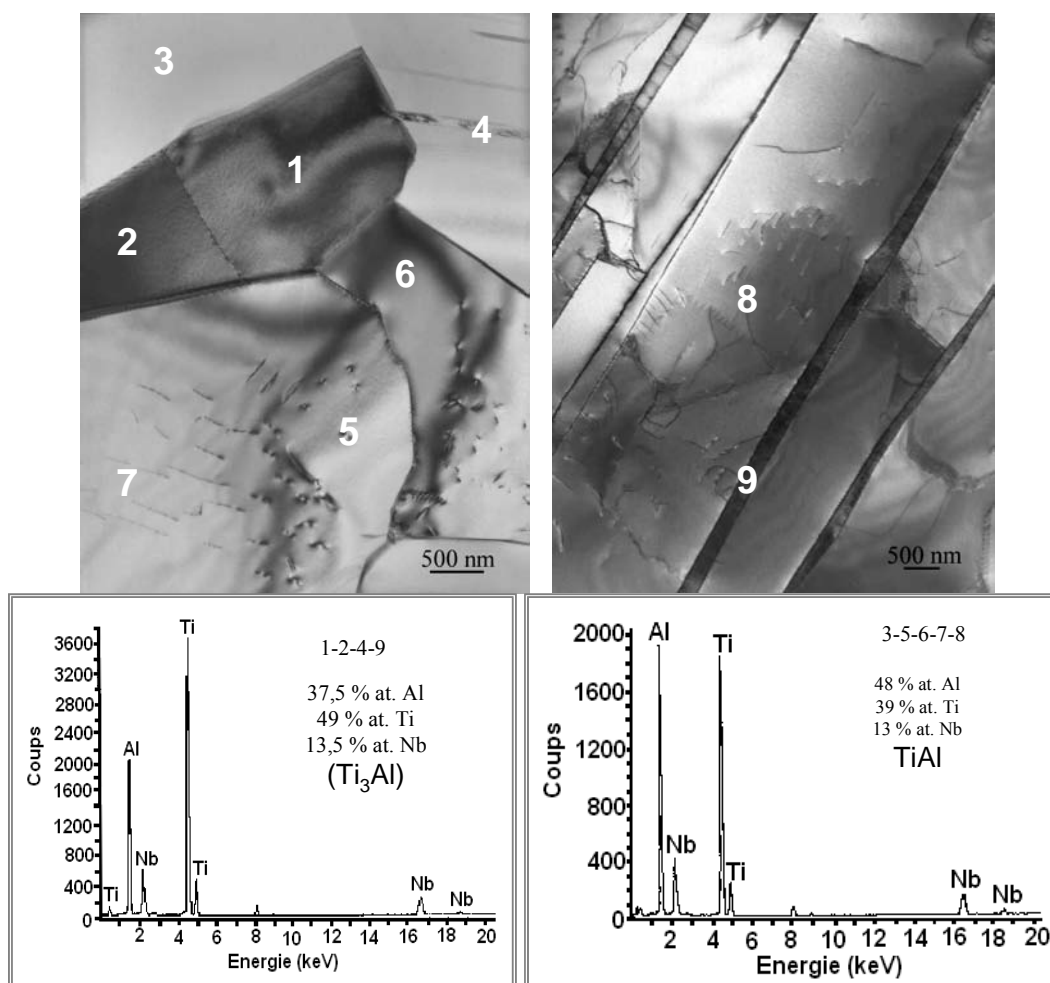


Figure III- 8 : Détails de la microstructure dans différentes zones et résultats d'analyses EDX correspondant aux positions indiquées sur les images.

Les clichés de diffraction obtenus en sélectionnant les grains « 1 » et « 7 » sont présentés respectivement dans la *Figure III- 9* respectivement en (a) et (b). Les taches du diffractogramme en *a* ont été indexées en accord avec les plans de la phase Ti_3Al orientée suivant l'axe de zone $[011]$ et celles du diffractogramme en *b* ont été indexées en accord avec les plans de la phase $\gamma-TiAl$ orientée suivant l'axe de zone $[112]$.

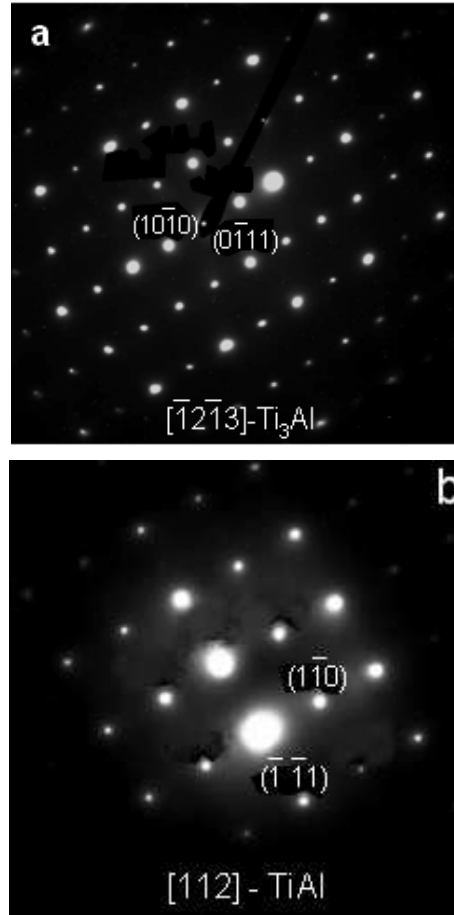


Figure III- 9 : Clichés de diffraction obtenus aux points « 1 » (a) et au point « 8 » (b) dans les images précédentes.

Le cliché de la *Figure III- 10* (a) a été obtenu à partir dans une autre zone où l'on a une alternance de lamelles α_2-Ti_3Al et $\gamma-TiAl$. Le cliché de diffraction de la *Figure III- 10* (b) a pu être obtenu en sélectionnant uniquement une lamelle sombre. Il a été identifié par la suite comme étant une coupe de diffraction dans l'axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$ de Ti_3Al . Par ailleurs, le cliché de diffraction obtenu en sélectionnant plutôt une lamelle claire (*Figure III- 10* (d)) a été identifié comme étant le cliché de diffraction dans l'axe de zone $[011]$ de $TiAl$. Dans un même réseau de lamelles, en se déplaçant d'une lamelle de phase donnée à une autre du même type sans changer d'angle de tilt, on obtient exactement le même cliché de diffraction. Enfin, le cliché de diffraction obtenu en sélectionnant une zone correspondant aux deux lamelles donne une parfaite superposition des deux réseaux de diffraction, ce qui traduit des orientations en axes de zone. Par ailleurs, certains plans des deux réseaux se confondent, ces plans ont été entourés dans le diffractogramme de la *Figure III- 10* (c). Les clichés ainsi présentés montrent donc une relation d'épitaxie entre les deux phases, donnée par:

$$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\gamma // (0002)\alpha_2 ; [011]\gamma // [2\bar{1}\bar{1}0]\alpha_2 .$$

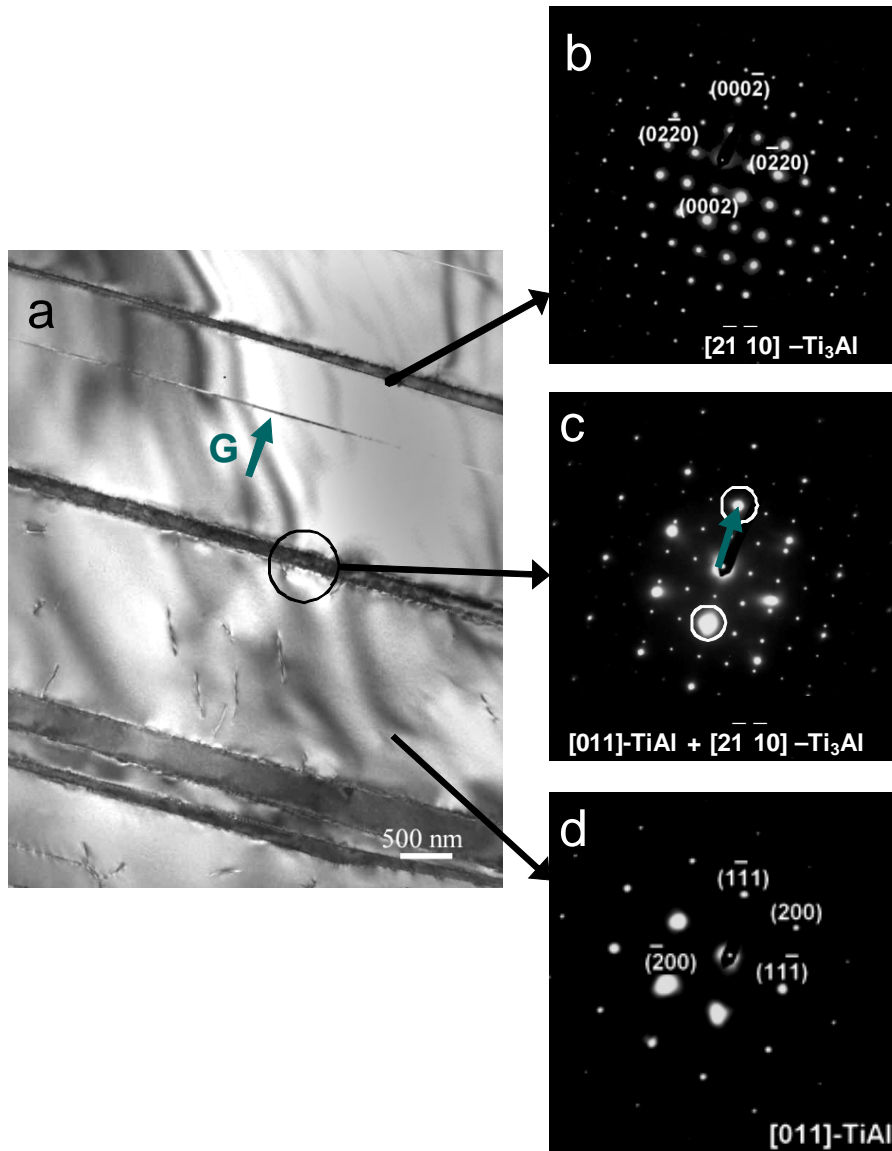


Figure III- 10 : (a) Image MET obtenue dans la zone lamellaire; (b) clichés de diffraction obtenu à partir d'une lamelle fine et sombre, (d) Cliché de diffraction obtenu à partir d'une lamelle large et claire ; (c) Cliché de diffraction obtenu en sélectionnant les lamelles des deux phases.

3.6.2. Cas de l'alliage Ti-46Al-8Ta.

La Figure III- 11 présente à l'échelle du MET, une zone lamellaire dans un grain convoluto. Cette image a été obtenue par reconstruction à partir de différents clichés pris dans la même zone. La texture de la microstructure convolutoe peut être notée avec des deux directions différentes des lamelles représentées par les directions des deux flèches incluses dans la figure. Dans une même colonie, la longueur et l'épaisseur des différentes lamelles d'une même phase sont très variables.

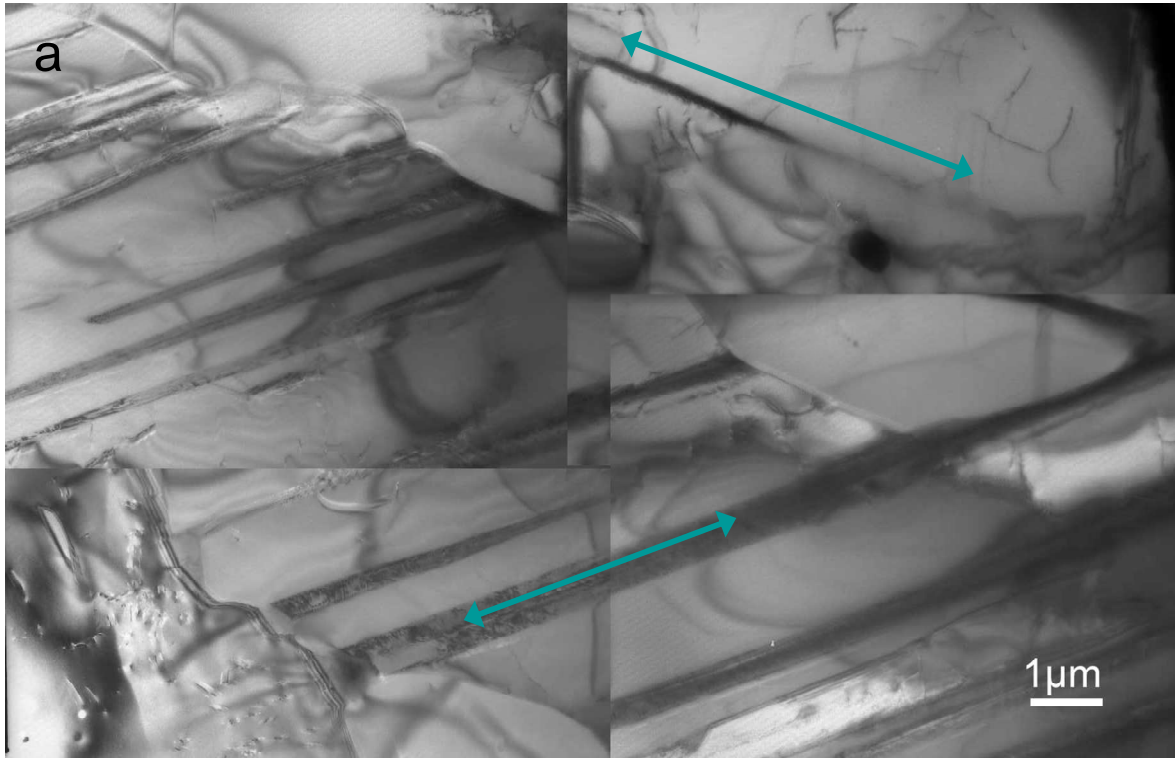


Figure III- 11 : Vue d'ensemble d'une zone lamellaire d'un grain convoluté avec deux orientations des lamelles.

Par endroits dans la matrice nous avons également trouvé des précipités de phase α_2 de forme globulaire ou plus rarement aciculaires. Ils sont présentés dans la Figure III- 12. Leur nature a été déterminée par analyse EDX puis confirmée par diffraction des électrons. Les taches de diffraction obtenus des clichés correspondants respectivement à la diffraction des précipités pointés dans les Figure III- 12a et b ont été indexés en accord avec les plans de diffraction du Ti_3Al orienté suivant les axes de zone $[211]$ et $[100]$.

Certaines zones avec des grains équiaxes ont pu également être mises en évidence aux joints de grains. Des exemples typiques sont donnés dans la Figure III- 13a. De même, une zone d'interface entre une colonie de lamelles sombres (avec de fines lamelles claires) et une lamelle de gamma classique a été observée et est présentée dans la Figure III- 13b. La densité de lamelles sombres est très élevée au niveau de cette colonie, contrairement aux observations courantes ; on est donc typiquement au joint entre une colonie de lamelles riche en α_2 et une lamelle plutôt riche en γ . Des analyses EDX ont été effectuées aux différents endroits indiqués par les pointés dans cette figure et les résultats ont été regroupés en deux catégories qui correspondent aux différentes phases à température ambiante de l'alliage étudié. Le graphe de la Figure III- 13c fournit des spectres EDX de la phase α_2-Ti_3Al pour les pointés sur les grains en « 1 » et en « 5 », ainsi que les lamelles sombres (exemple lamelle « 7 »). Ceux enregistrés lors des pointés « 2 », « 3 », « 4 », « 6 » donnent des compositions plutôt typiques de la phase $\gamma-TiAl$ (Figure III- 13d).

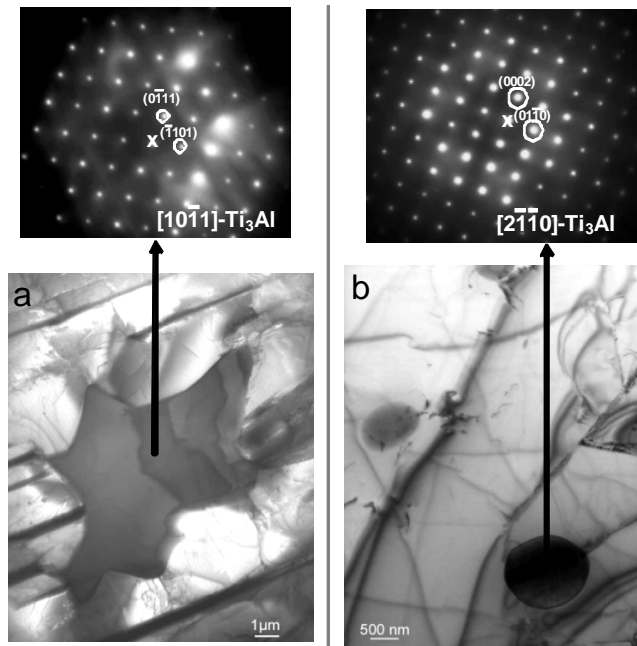


Figure III- 12 : Précipités aciculaires et globulaire de la phase α_2 et diffractogrammes correspondants.

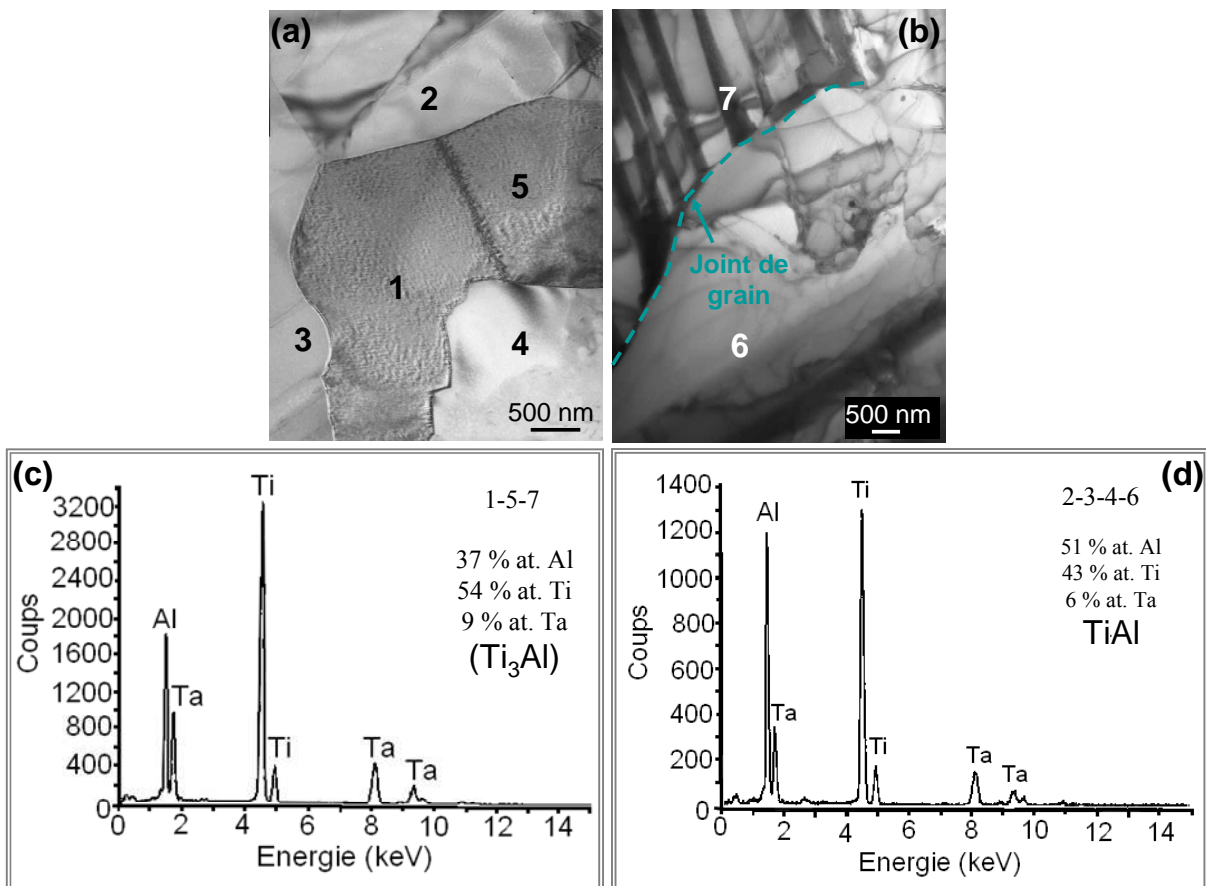


Figure III- 13 : (a) Image d'un joint de grain avec des grains équiaxes de α_2 . (b) Image à l'interface entre zone lamellaire d'un grain convoluté et d'un grain équiaxe. (c) et (d) Spectres EDX donnant les compositions aux endroits indiqués dans les images.

De même que dans le cas du niobium, des clichés de diffraction ont été obtenus à partir d'une zone où il y a alternance entre les lamelles des deux phases de l'alliage. Le cliché de la *Figure III- 14b* a été obtenu en sélectionnant uniquement une lamelle claire. Les taches dans ce cliché ont été par la suite identifiées comme étant les plans de diffraction du TiAl en axe de zone [011]. De même, le cliché de diffraction obtenu en sélectionnant uniquement une lamelle sombre est présenté dans la *Figure III- 14d*. Les taches de diffraction ainsi obtenues ont été indexées en accord avec les plans de diffraction du Ti₃Al orienté suivant l'axe de zone [100]. De la même façon que précédemment, lorsque l'on se déplace d'une lamelle de phase donnée à une autre de même type sans changer d'angle de tilt, on obtient exactement le même cliché de diffraction, ce qui traduit une orientation similaire des lamelles de même type dans une même colonie de lamelles. Enfin, le cliché de diffraction obtenu en sélectionnant une zone correspondant aux deux lamelles donne une parfaite superposition des deux réseaux de diffraction, ce qui traduit des orientations en axes de zone. Par ailleurs, certains plans des deux réseaux se confondent, ces plans ont été entourés dans le diffractogramme de la *Figure III- 14c*. Les clichés ainsi présentés montrent donc une relation d'épitaxie entre les deux phases, donnée par : $(\bar{1}\bar{1}1)\gamma // (000\bar{2})\alpha_2$; $[011]\gamma // [2\bar{1}\bar{1}0]\alpha_2$.

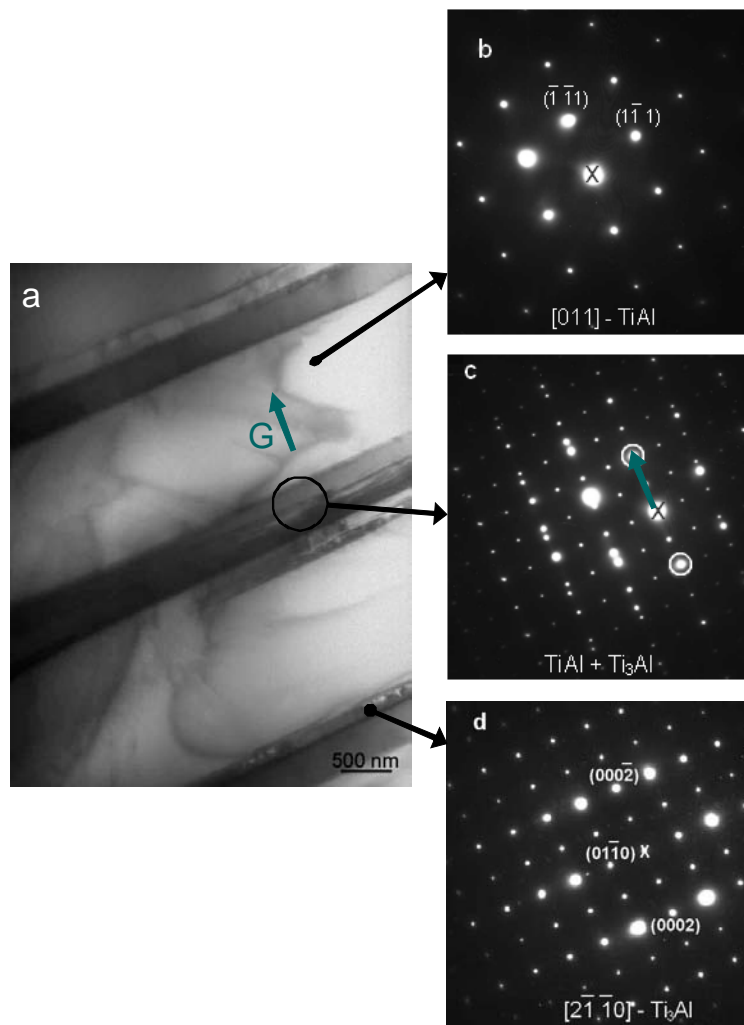


Figure III- 14 : (a) Image MET obtenue dans la zone lamellaire d'un grain convoluté; (b) cliché de diffraction en axe de zone [011] d'une lamelle de phase γ -TiAl. (d) cliché de diffraction en axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$ d'une lamelle de phase Ti₃Al. (c) cliché de diffraction obtenu en sélectionnant les lamelles des deux phases.

Ces observations sont en accord avec celles faites par *Sankaran et al.* [San. 09] qui ont étudié les mécanismes d'évolution microstructurale durant la formation de la microstructure convolutive dans le cas de l'alliage Ti-48Al-2Nb-2Cr. Ils ont montré dans leur étude que deux types de précipités de la phase α_2 se développent lors du traitement thermique dans le domaine $(\alpha+\gamma)$ du matériau de structure γ_m .

Des précipités intergranulaires de type globulaires qui présentent toujours des relations d'orientation de Blackburn avec un des grains adjacents γ et des précipités aciculaires intragranulaires qui sont en relation d'orientation de Blackburn avec leur grain parent gamma. En plus, au sein d'un grain gamma, ils ont mis en évidence quatre variantes de colonies de lamelles alpha associées aux quatre plans équivalents $\{111\}$ de la phase gamma lors des stades initiaux de germination et croissance de la phase α au sein des grains γ_m . Au cours du refroidissement, ils montrent que ces précipités α deviennent biphasés $(\alpha_2+\gamma)$ avec des structures lamellaires et que chaque orientation α peut donner lieu à deux orientations possibles de γ , l'une de ces deux orientations étant la même que celle du grain gamma initial mais l'autre étant une nouvelle orientation. Ce qui signifie que pour un grain donné γ_m , quatre orientations nouvelles de la phase γ seront générées en fonction de ce mécanisme qui est représenté schématiquement dans la *Figure III- 15*.

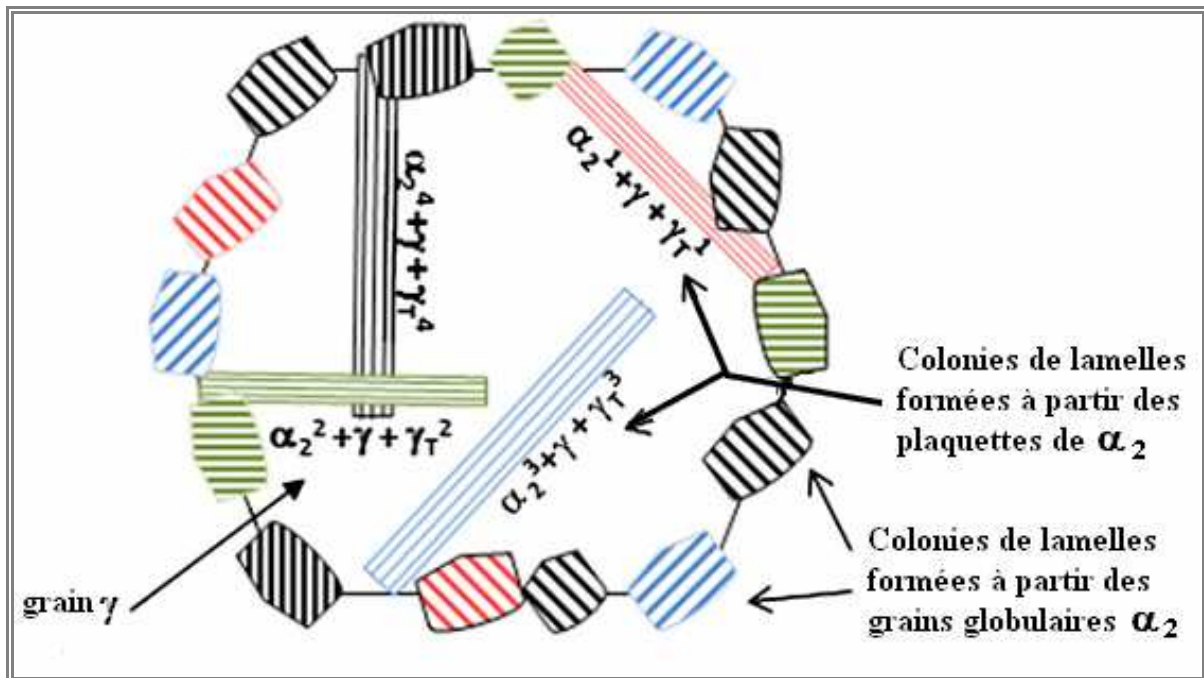


Figure III- 15 : Mécanisme de formation de la microstructure convolutive d'après Sankaran et al. [San 09].

3.7. Plans d'interface dans les zones lamellaires des grains convolutés.

Si l'on admet que les plans d'interface entre les deux phases α_2 et γ pour une colonie de lamelles sont parallèles au faisceau d'électrons et donc aux directions des axes de zone $[2\bar{1}10]$ de la phase α_2 et $[011]$ de la phase γ . Les plans communs aux deux phases dans ces orientations correspondent donc aux plans d'interface entre les deux phases des alliages

étudiés. Il s'agit donc pour les observations sur l'alliage au niobium des plans $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou $(1\bar{1}\bar{1})$ de la phase γ et des plans (0002) ou $(000\bar{2})$ de la phase α_2 . De même, pour l'alliage au tantale, il s'agit des plans $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou $(1\bar{1}\bar{1})$ de la phase γ et des plans $(000\bar{2})$ ou (0002) de la phase α_2 . Ces plans sont représentés dans la *Figure III- 16* où ils ont été superposés aux mailles de ces différentes phases.

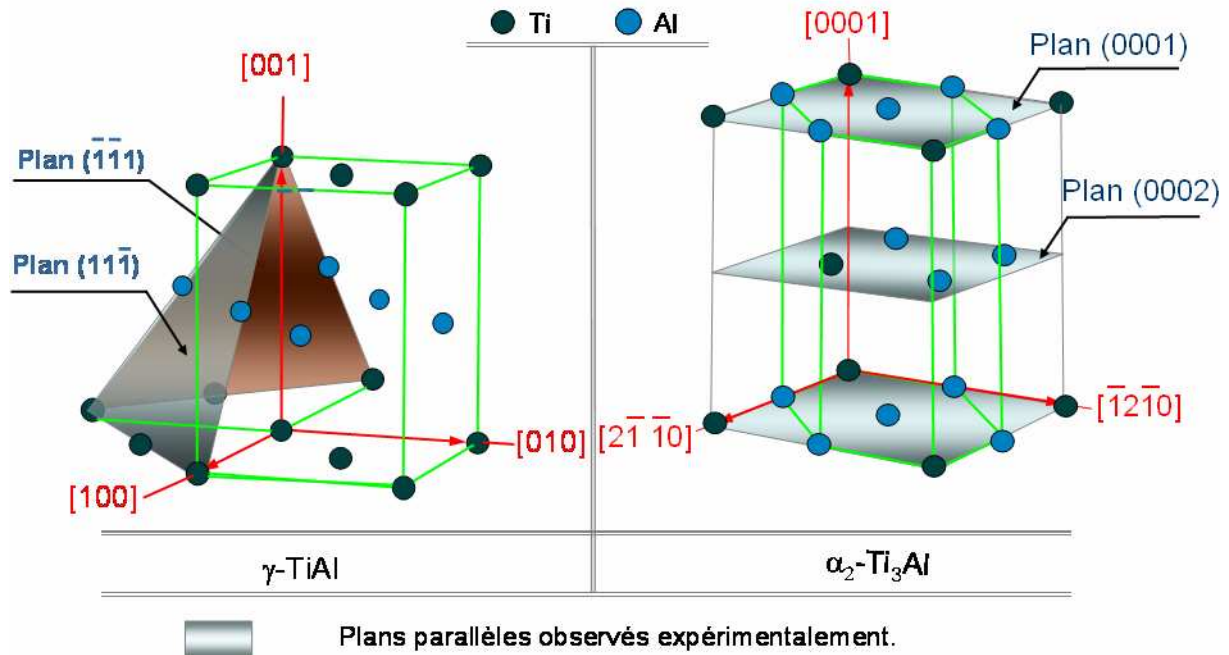


Figure III- 16 : Plans d'interfaces observés expérimentalement entre la phase α_2 -Ti₃Al et la phase γ TiAl dans le cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.

Deux plans de γ ont été identifiés comme étant plans d'interface avec les plans de α_2 . Il existe en réalité 4 plans possibles, qui correspondent à la famille de plan $\{111\}$. Les orientations dans les zones lamellaires des grains convolutés satisfont donc les observations de Blackburn dans les structures lamellaires classiques, à savoir le parallélisme des plans (0001) de α_2 et des plans de type $\{111\}$ de γ . Dans un plan de type $\{111\}$, il existe trois directions denses de type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ par rapport à une direction dense fixée de la phase α_2 . Il s'agit des différents vecteurs obtenus en permutant les trois indices et en prenant les opposés. Nous avons considéré par exemple le plan dense $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de gamma observé expérimentalement pour établir les 6 différentes orientations possibles par rapport au plan de base de la phase α_2 . Ces orientations sont données dans la *Figure III- 17*. Dans la structure de la phase gamma (structure $L1_0$), les directions $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ qui ont des arrangements atomiques de même type, ne sont pas équivalentes aux directions $\langle 10\bar{1} \rangle$ et $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ qui ont des compositions équiatomiques.

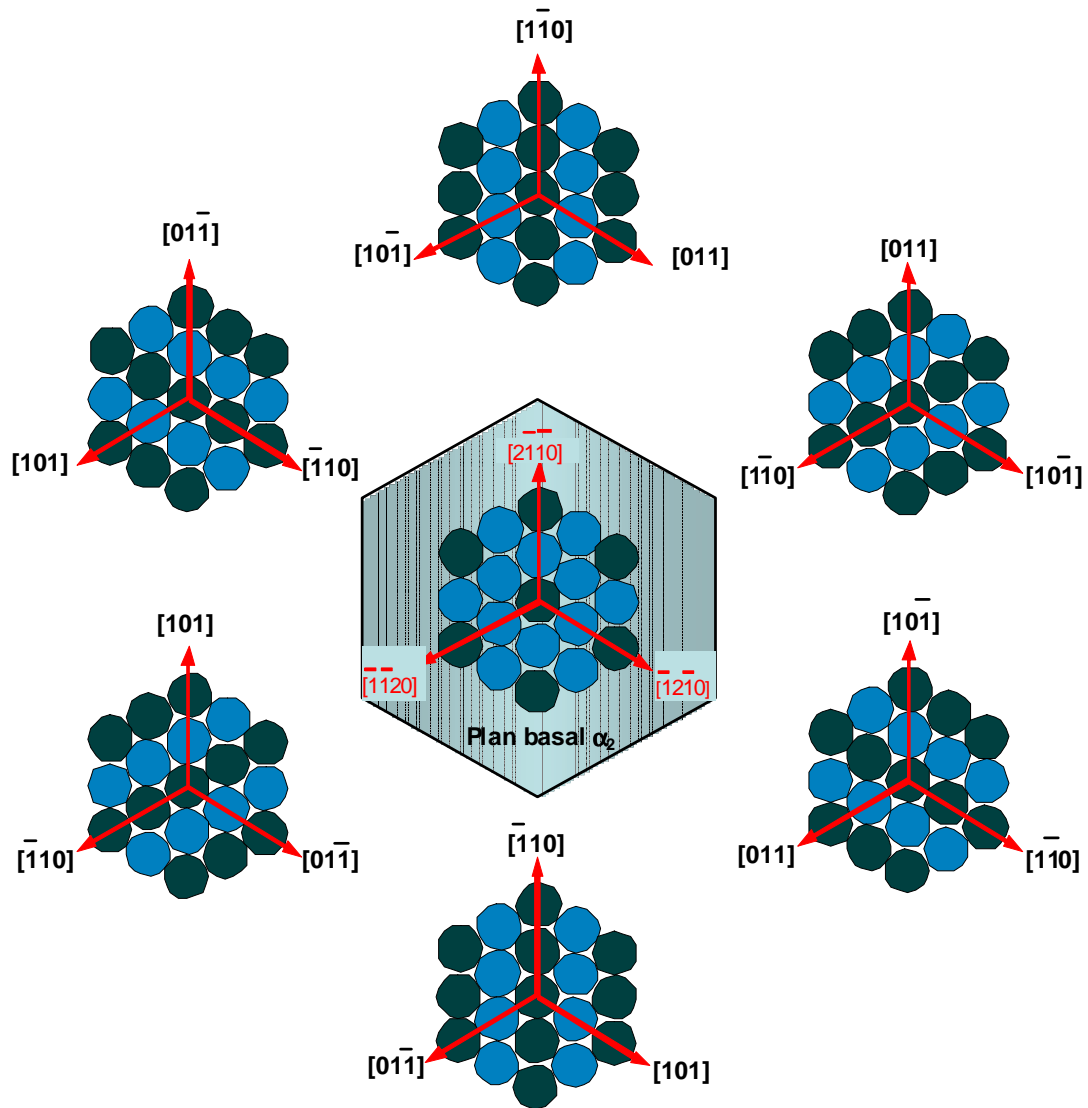


Figure III- 17 : Orientations possibles du plan $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de la phase γ par rapport au plan basal de la phase α_2 .

3.8. Conclusion.

La microstructure des alliages développés au cours du projet IMPRESS a été caractérisée du point de vue de leur texture et de la morphologie des différentes phases présentes.

Elle est caractérisée par une structure dite convolutive. La texture générale de cette microstructure est composée de grains de tailles réduites (comparées aux tailles de grains de structure lamellaire aux compositions équivalentes).

Les contours de ces grains sont très aléatoires, et ceci est probablement hérité de la structure des grains parents gamma massifs.

Par ailleurs, ces grains sont biphasés ($\alpha_2 + \gamma$) avec différentes orientations possibles des colonies de lamelles au sein de chaque grain. Les différentes orientations sont héritées des orientations possibles des plans de précipitation de la phase α_2 sur les plans de la phase γ_m (obtenue après transformation massive). Deux ou trois de ces orientations, mais jamais les 4 différentes, ont été mises en évidence lors des observations au MEB ou au MET.

Il a été montré que chacune des colonies de lamelles dans un même grain satisfait les relations d'orientation de Blackburn dans la structure lamellaire classique avec les plans $\{111\}$ de γ parallèles aux plans (001) de α_2 .

En plus de cette structure lamellaire, des grains de α_2 de structure globulaire ou plus aciculaires ont été observés dans la matrice en juxtaposition aux colonies de lamelles précédentes. De mêmes des anneaux constitués par des grains riches en phase α_2 sont présents sur les contours des ex-grains γ_m .

Ces différents alliages ont été par ailleurs soumis à des tests d'oxydation isotherme et les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre IV. Comportement à l'oxydation haute température des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta

Sommaire

4.1	Introduction	73
4.2	Cinétiques d'oxydation lors des 50 premières heures d'oxydation isotherme.....	74
4.3	Structure de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage Ti-46Al-8Nb après oxydation sous air à 700°C.....	77
4.3.1	Etat de surface.....	77
4.3.2	Diffraction des rayons X.....	78
4.3.3	Analyse MET des sections transverses.....	79
4.3.4	Analyse EELS de l'interface oxyde – substrat des échantillons de Ti-46Al-8Nb oxydés sous air à 700°C.....	86
4.4	Structure de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage Ti-46Al-8Ta après oxydation sous air à 700°C.....	93
4.4.1	Etat de surface.....	93
4.4.2	Analyse MET des sections transverses après 50 h d'oxydation.....	94
4.4.3	Analyse des sections transverses après 1000 h d'oxydation.....	96
4.5	Résumé.....	103

4.1. Introduction

Ainsi que mentionné au *chapitre I*, plusieurs travaux récents publiés dans la littérature ont porté sur le comportement à l'oxydation des alliages à base de TiAl à des températures supérieures à 800°C, alors que ces alliages sont pressentis pour des utilisations dans des domaines de températures comprises entre 600 et 800°C. D'autre part, pour la partie « *mécanique* » de notre étude, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés des différents alliages IMPRESS, durant ou après leur exposition à des températures représentatives de leur température d'utilisation (notamment 700°C). Ceci justifie le choix de cette température pour l'étude du comportement à l'oxydation des dits alliages avec en premier objectif de coupler les résultats obtenus avec les résultats d'essais mécaniques, et dans un tout autre objectif non moins négligeable, de fournir une base de données cinétiques et structurales déterminant le comportement à l'oxydation de ces alliages à la température précédemment citée.

Nous présenterons dans ce chapitre le comportement à l'oxydation isotherme sous air synthétique à 700°C des différents alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta. Dans un premier temps, nous exposerons de façon comparative leurs cinétiques d'oxydation durant les 50 premières heures d'oxydation, puis nous présenterons séparément les résultats de caractérisation des produits formés à leur surface après 50 h et 1000 h d'oxydation. La discussion des résultats sera faite en même temps que celle des essais mécaniques dans un chapitre séparé pour une meilleure compréhension des liens établis entre comportements à l'oxydation et comportements mécaniques.

4.2. Cinétiques d'oxydation durant les 50 premières heures d'oxydation isotherme.

Deux échantillons de chaque alliage ont été testés sous conditions isothermes. Les gains de masse par unité de surface enregistrés sont présentés dans la *Figure IV- 1a*. Nous pouvons remarquer que les courbes sont parfaitement reproductibles pour des deux essais effectués sur chaque alliage. Tout au long des 50 h d'essais, les prises de masse sont plus importantes dans le cas de l'alliage au tantale comparativement à celui au niobium. Au bout de 50 h d'oxydation, on a enregistré $2,6 \pm 0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour l'alliage au tantale contre $1,5 \pm 0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour l'alliage au niobium ce qui montre que le niobium augmente la résistance à l'oxydation de façon plus importante que le tantale.

Dans le but de déterminer le type de cinétique associé à la croissance des couches d'oxyde à la surface des différents alliages durant les 50 premières heures d'oxydation isotherme, les courbes précédentes ont été ensuite tracées dans une représentation parabolique où le carré des gains de masse par unité de surface est reporté en fonction du temps (*Figure IV- 1b*). Dans cette représentation, une évolution linéaire traduirait une cinétique parabolique gouvernée par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde.

On voit que pour un alliage donné, les courbes présentent les mêmes caractéristiques et les gains de masse à la fin des deux expériences réalisés dans chaque cas sont bien comparables.

Dès le début des expériences, jusqu'à environ 30 min, on peut noter que le gain de masse augmente très rapidement dans le cas de l'alliage au niobium ce qui est en accord avec les résultats obtenus *Teng et al. [Ten. 07]* sur le même alliage. Ils ont examiné cette étape initiale de l'oxydation de l'alliage Ti-46Al-8Nb et ont montré qu'il s'agit d'une étape contrôlée par les réactions chimiques à la surface du matériau. Ils ont remarqué que la durée de cette étape augmente de 150 s (à 1200°C) à 600 s (à 900°C). Les résultats actuels confirment cette tendance avec une période de réaction chimique beaucoup plus longue qui est d'environ 1800 s à 700°C. La phase de réaction chimique est plus longue dans le cas de l'alliage au Ta comparativement à l'alliage au Nb. Ainsi dans la *Figure IV- 1b*, on remarque que la cinétique devient parabolique après environ 12 h pour les essais réalisés sur l'alliage au Ta. L'allure générale des 4 courbes de la *Figure IV- 1a* après environ 10 h d'essai est la même, ce qui traduit le fait que le gain de masse plus élevé obtenu dans le cas de l'oxydation de l'alliage au Ta est tributaire de la phase initiale de cinétique gouvernée par les réactions chimiques.

Après cette période initiale, les courbes de gain de masse dans la représentation parabolique présentent 3 segments de droite respectivement entre 1-10 h, 10-35 h et 35-50 h d'essais dans le cas de l'alliage au Nb. Les changements de pente surviennent après des temps d'oxydation semblables, ce qui semble indiquer une bonne reproductibilité des phénomènes mis en jeu. Dans le cas de l'alliage au Ta, cette représentation présente deux segments de droites avec des limites de domaine moins bien reproductibles. Dans l'un des essais, le premier segment de droite est représenté entre environ 12 h et 33 h d'oxydation et le deuxième segment entre 33 h et 50 h. Par ailleurs, dans l'autre essai, les deux segments de droite sont respectivement entre 12-35 h et 35-50 h. La cinétique d'oxydation suit donc un régime parabolique après environ 30 minutes et 12 heures d'essai dans le cas des alliages Ti-

46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta respectivement et la constante parabolique de vitesse (k_p) diminue progressivement. Cette diminution des valeurs de k_p par paliers pourrait traduire une stratification de la couche d'oxyde en surface avec des diffusions différentes des espèces en fonction des différentes sous-couches.

L'ensemble des valeurs de k_p déterminées dans chaque cas est donné dans le *Tableau IV- 1*. Dans ce tableau, les données obtenues pour un alliage donné sont représentées en fonction des domaines identifiés dans les courbes de gain de masse et celles issues d'un même essai sont représentées sur un fond de couleur donné (gris ou clair). Les valeurs de k_p obtenues lors des deux essais sur chaque alliage ont été par la suite moyennées en fonction des domaines identifiés précédemment. On obtient ainsi $(4,5\pm0,5) \times 10^{-15}$, $(1,8\pm0,3) \times 10^{-15}$, et $(1,4\pm0,2) \times 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement entre 0,5 – 10 h, 10 – 35,5 h et 35,5 – 50 h pour l'alliage au niobium et, $(7,0\pm0,2) \times 10^{-15}$ et $(4,1\pm0,3) \times 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement entre 12 ~ 34 h puis ~34 - 50 h pour l'alliage au tantale.

Tableau IV- 1 : Valeur de la constante de vitesse parabolique k_p à 700°C en fonction des différents domaines mis en évidence sur la Figure IV-1b pour les alliages Ti-46Al-8Ta et Ti-46Al-8Ta.

Alliage	Durée (h)	k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	Moyenne de k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	Nature du processus gouvernant la cinétique
Ti-46Al-8Nb	0 – 0,5	- -	-	Réactions chimiques
	0,5 - 10	$5,2 \times 10^{-15}$ $3,9 \times 10^{-15}$	$(4,6\pm0,7) \times 10^{-15}$	Diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde
	10 – 35,5	$2,07 \times 10^{-15}$ $1,59 \times 10^{-15}$	$(1,8\pm0,3) \times 10^{-15}$	
	35,5 - 50	$1,54 \times 10^{-15}$ $1,20 \times 10^{-15}$	$(1,4\pm0,2) \times 10^{-15}$	
Ti-46Al-8Ta	0 – 12,3	- -	-	Réactions chimiques
	12,3 – 32,8	$7,2 \times 10^{-15}$	$(2,6\pm0,4) \times 10^{-15}$	Diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde
	12,3 – 35,3	$6,8 \times 10^{-15}$		
	32,8 - 50	$4,3 \times 10^{-15}$	$(1,2\pm0,1) \times 10^{-15}$	
35,3 - 50	$3,8 \times 10^{-15}$			

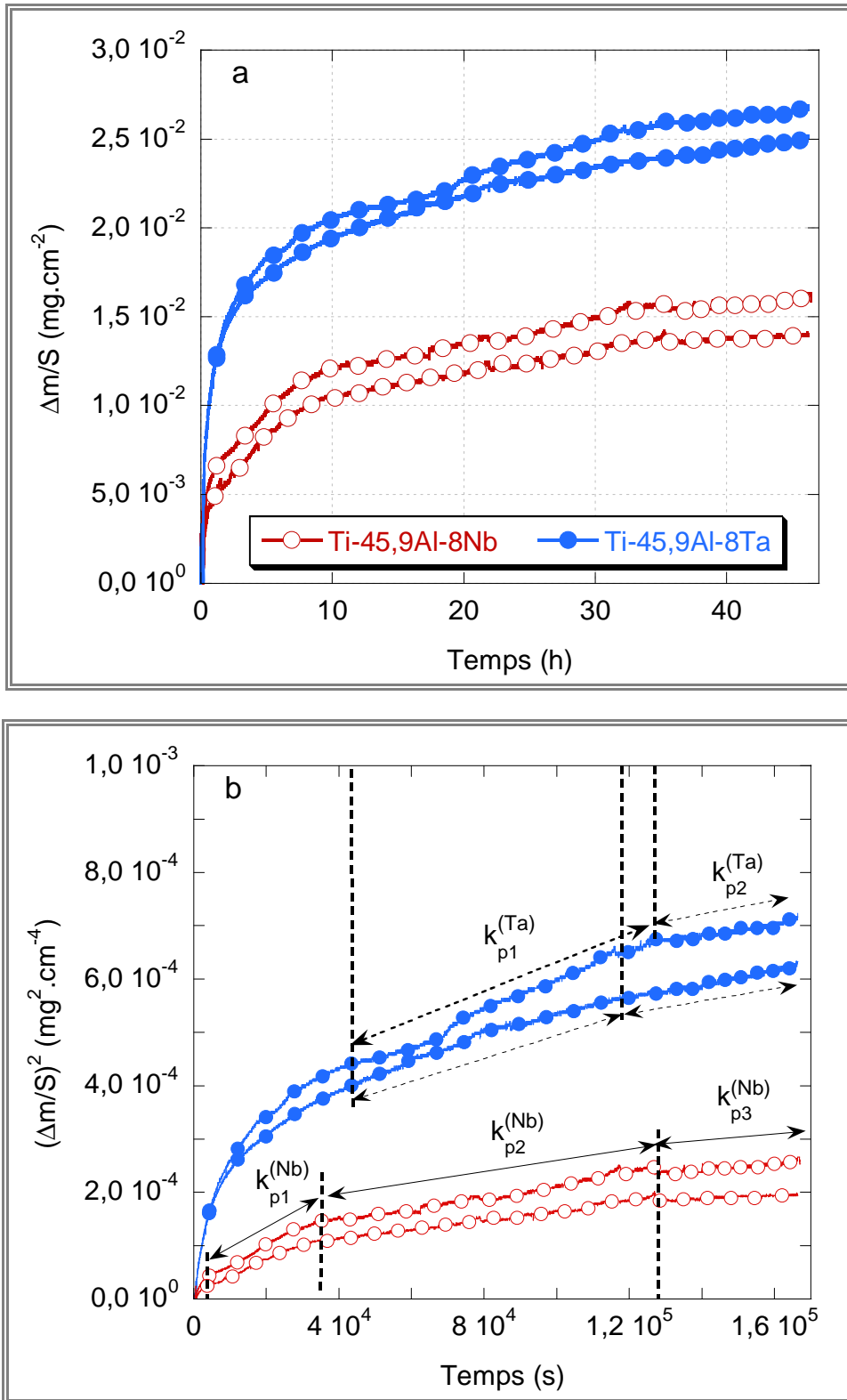


Figure IV- 1 : (a) Gains de masse par unité de surface en fonction du temps les 50 premières heures d'oxydation isotherme des alliages. (b) Représentation parabolique des gains de masse obtenus.

4.3. Structure de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage Ti-46Al-8Nb après oxydation sous air à 700°C.

4.3.1. Etat de surface.

La *Figure IV- 2* présente des micrographies réalisées au MEB-FEG des échantillons oxydés pendant 50 h et 1000 h. Après 50 h d'oxydation à 700°C sous air, la surface est couverte par un film d'oxyde qui en se refroidissant se détache du substrat. A fort grandissement, la surface de l'échantillon a un aspect diffus avec localement des bandes qui présentent des signes de cristallisation. Un examen détaillé montre que le film diffus couvre néanmoins la surface totale de l'échantillon. Au bout de 1000 h d'oxydation, la surface de l'échantillon est entièrement recouverte de petits grains.

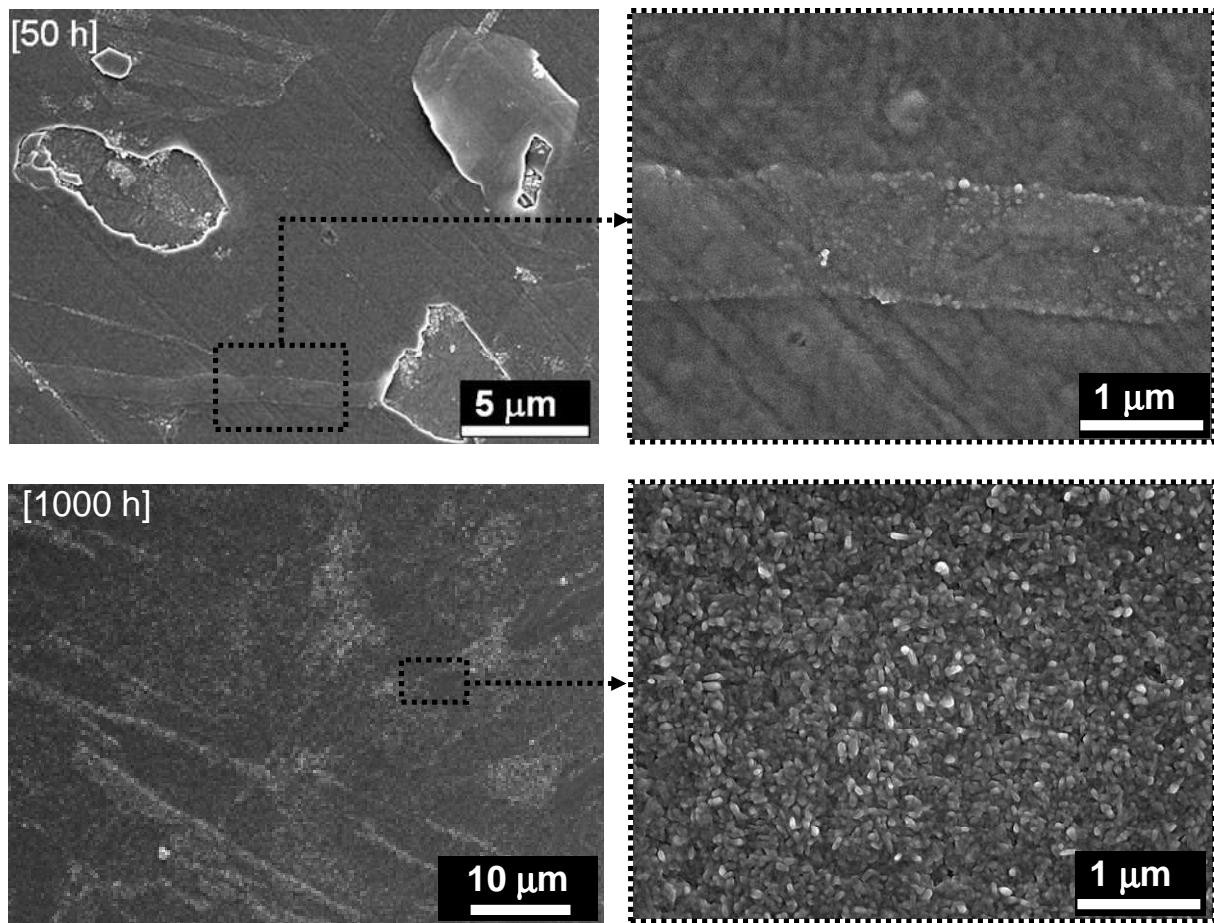


Figure IV- 2 : Micrographies MEB-FEG de la surface des échantillons oxydés à 700°C sous air, pendant 50 h et 1000 h.

Dans le but de caractériser la morphologie des oxydes formés sur l'alliage au cours des différents paliers observés précédemment (0,5-10 h, 10-35 h, et 35-50 h), des essais supplémentaires d'oxydation isotherme ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment mais interrompus après 5 h d'oxydation ou après 25 h. Les surfaces des échantillons ont été également examinées au MEB-FEG. Au bout de 5 h et de 25 h d'oxydation, la surface de l'échantillon est entièrement couverte par un film diffus qui forme des cloques, et se détachent du substrat en se refroidissant. Contrairement à l'état de surface après 50 h d'oxydation, il n'y a aucune trace de bandes présentant des signes de cristallisation.

Quelques signes de cristallisation commencent néanmoins à se deviner localement après 25 h d'oxydation et apparaissent avec un contraste clair sur la micrographie de la *Figure IV- 3*.

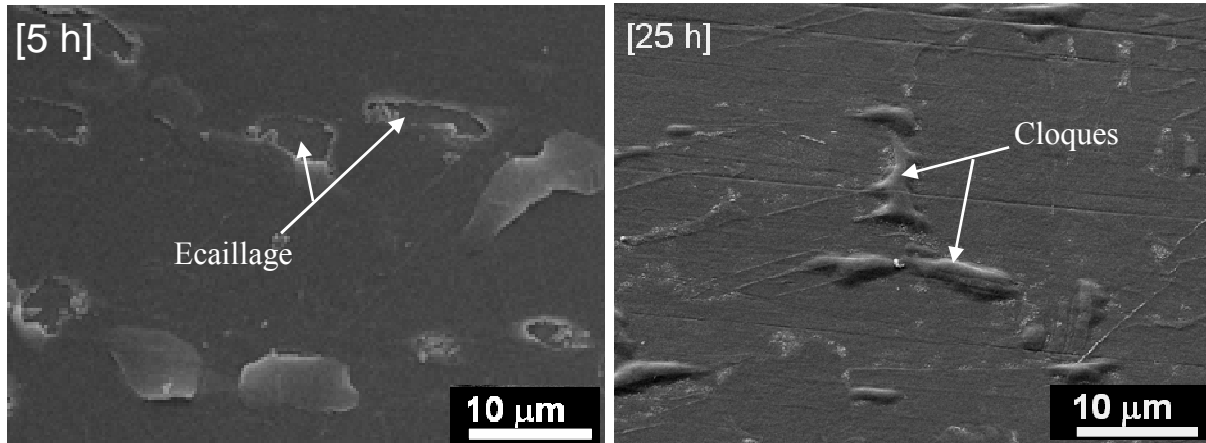


Figure IV- 3 : Images MEB-FEG de la surface des échantillons oxydés à 700°C sous air pendant 5 et 25 h, montrant un film d'oxyde qui forme des cloques et s'écaille lors du refroidissement.

4.3.2. Diffraction des rayons X.

Les analyses RX à faible angle d'incidence ont été effectuées sur les échantillons oxydés 50 et 1000 h et les résultats ont été comparés aux analyses faites sur le matériau à l'état de réception. Tous les essais ont été réalisés avec un balayage 2θ compris entre 20 et 90°. Dans le cas des échantillons à l'état de réception et ceux oxydés pendant 50 h, l'analyse a été effectuée avec une incidence $\omega = 4^\circ$. Pour les échantillons oxydés pendant 1000 h, des enregistrements avec des angles d'incidence allant de 1 à 8° ont été réalisés par pas de 1°. La *Figure IV- 4* présente les résultats de DRX pour l'échantillon oxydé 1000 h, avec les enregistrements obtenus sous incidences $\omega = 2, 4$ et 8°. La tentative d'utiliser des incréments de 1° d'angle d'incidence pour déterminer la composition des différentes sous-couches s'est avérée infructueuse.

Tous les diffractogrammes montrent essentiellement les pics associés aux différentes phases du substrat (α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl) dont les pics sont marqués respectivement par des carreaux et des ronds pleins. En comparant les enregistrements sur le matériau à l'état de réception et sur l'échantillon oxydé pendant 50 h, cinq pics additionnels de faible intensité peuvent être mis en évidence sur ce dernier. Deux de ces pics ($2\theta = 42,6^\circ$ et $62,7^\circ$) pourraient être associés au nitrure de titane (TiN), ils sont indiqués dans la figure par des carreaux creux. Les 3 autres pics ($2\theta = 27,8 ; 54,3$ et 62°) pourraient être associés au rutile (TiO₂), ils sont indiqués dans la figure par des losanges pleins. Il a été vérifié par ailleurs que les pics attribués à ces composés ne peuvent être indexés par aucun des pics des différentes formes possibles de l'alumine (eta, gamma, thêta ou alpha).

Indépendamment de l'angle d'incidence, trois autres pics supplémentaires à des valeurs de $2\theta = 34,8^\circ, 36,9^\circ$ et $40,1^\circ$ sont observés sur les diffractogrammes des échantillons oxydés pendant 1000 h. Ces pics ont été indexés par l'alumine gamma (γ -Al₂O₃), ils sont indiqués dans la figure par des croix.

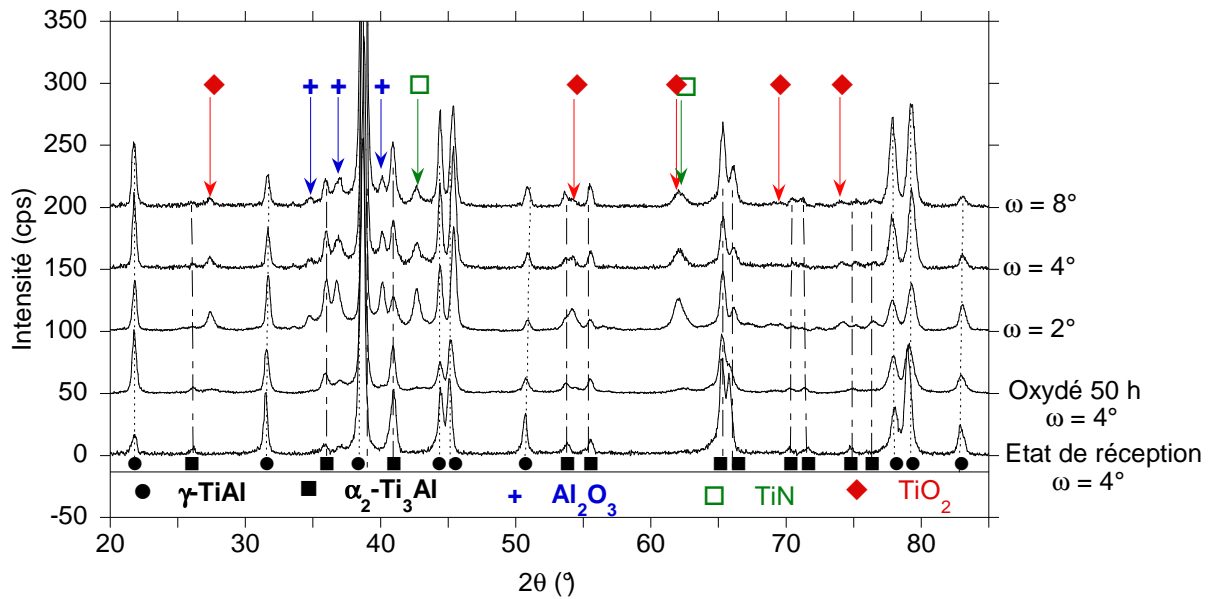


Figure IV- 4 : Spectres RX des échantillons oxydés 50 h et 1000 h comparés à celui du matériau à l'état de réception.

4.3.3. Analyse MET des sections transverses.

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser les sections transverses préparées à partir des échantillons oxydés 50 et 1000 h.

4.3.3.1. Analyse après 50 h d'oxydation.

La Figure IV- 5 montre une image MET d'un échantillon oxydé pendant 50 h ainsi que 4 clichés de diffractions numérotés de 1 à 4. Les différents clichés de diffraction correspondent aux zones marquées par les cercles en traits interrompus sur la micrographie. Ces zones ont été sélectionnées en utilisant le plus petit diaphragme de sélection d'aires disponible sur le JEOL 2010 de diamètre 250 nm.

La couche d'oxyde a une épaisseur totale de 250 nm avec deux sous-couches, l'une externe très claire d'épaisseur environ 100 nm et l'autre interne d'épaisseur environ 150 nm, également claire mais renfermant en plus de nombreuses petites cristallites de tailles variant entre 10 et 50 nm et qui apparaissent sombres sur l'image. En dessous de cette couche, une zone de composition différente de celle du substrat, a été mise en évidence ; elle est nommée ici « zone intermédiaire ».

Le cliché de diffraction #1 obtenu en sélectionnant uniquement la couche externe de l'oxyde ne présente aucun spot, traduisant ainsi le fait que la couche externe de l'oxyde est amorphe. Le cliché #2 a été obtenu en sélectionnant la zone contenant à la fois la sous-couche externe et la sous-couche interne de l'oxyde. Ce cliché montre des spots organisés sous forme d'anneaux concentriques, indiquant une cristallisation fine dans la sous-couche interne de l'oxyde. Ces anneaux ont été identifiés comme ceux du rutile (TiO₂) tétragonal avec les paramètres de maille a=b=0,45933 nm et c=0,29592 nm [Vill. 97] en utilisant le logiciel CaRine Crystallography [Car. 89-10]. Dans la Figure IV- 6 les anneaux du rutile ont été modélisés et superposés au cliché #2. Ces anneaux ont été représentés avec des intensités variables en fonction de l'intensité des pics de diffraction selon CaRine. On constate que les

anneaux du modèle se superposent parfaitement à ceux du cliché expérimental et que l'atténuation de la luminosité correspond bien. Les plus intenses (1, 2 et 4) dans la *Figure IV-6* correspondent aux plans (110), (101) et (121) du rutile tétragonal. Comme dans le cas du cliché #1, aucune trace d'alumine cristallisée n'a pu être trouvée dans ce diffractogramme. Le cliché #3 montre la superposition des spots en forme d'anneaux (obtenus par diffraction des fines cristallites de la sous-couche interne de l'oxyde) avec les spots du substrat. Enfin, le cliché #4 fait apparaître uniquement les spots correspondant à la phase γ -TiAl du substrat.

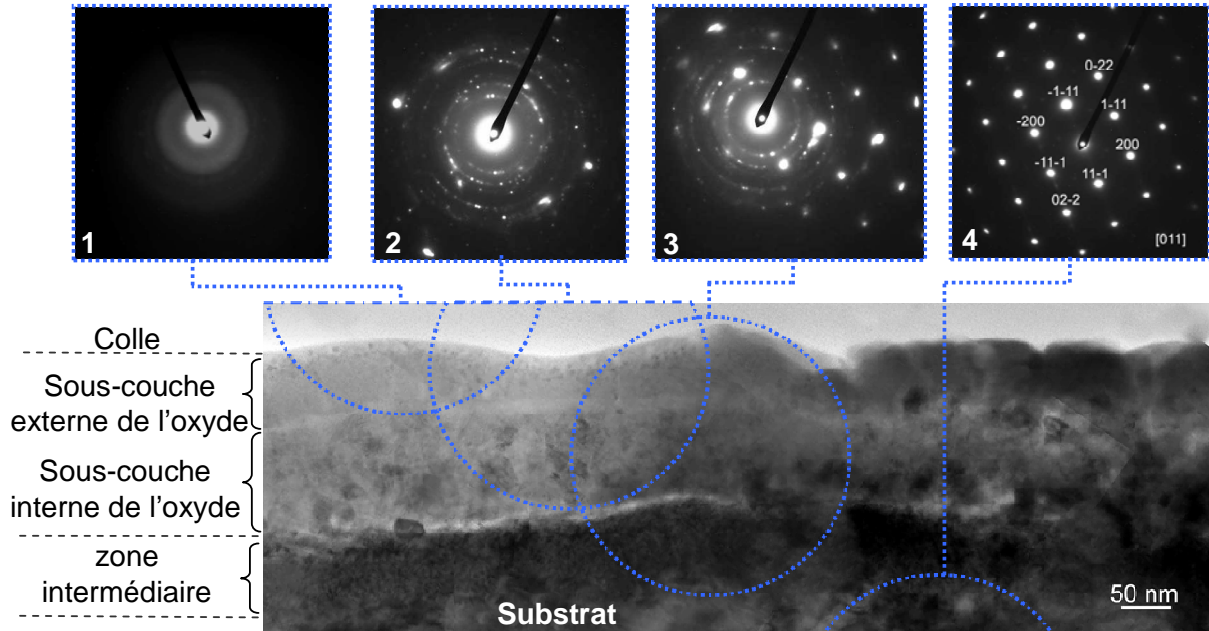


Figure IV- 5 : Image MET en champ clair de la section transverse de la couche d'oxyde après 50 h d'oxydation. 4 clichés de diffraction labellisés de 1 à 4 obtenus à différents endroits marqués par les cercles superposés sur l'image sont également présentés.

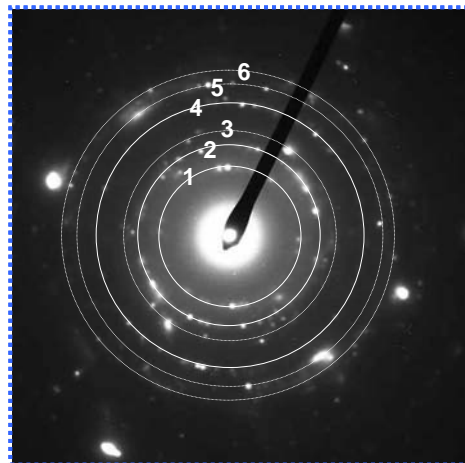


Figure IV- 6 : Indexation des spots de diffraction de la sous-couche interne de l'oxyde (cliché #2).

La *Figure IV- 7* montre la couche dans une autre zone où la sous-couche externe a été abrasée par polissage ionique mettant ainsi à nu la sous-couche interne de l'oxyde. Dans la *Figure IV- 7a*, cette sous-couche interne présente les mêmes caractéristiques que précédemment avec de nombreuses petites cristallites sombres. L'amincissement supplémentaire permet de réaliser la diffraction sur une cristallite bien définie en positionnant le diaphragme de sélection d'aire comme lors de la réalisation du cliché #1 de la *Figure IV- 6*. Le cliché obtenu et présenté dans la *Figure IV- 7b* a été indexé en accord avec la diffraction des plans du rutile tétragonal selon l'axe de zone [111]. La réflexion du plan (1 $\bar{1}$ 0) a été ensuite utilisée pour obtenir l'image en champ sombre de la *Figure IV- 7c*. Plusieurs cristallites sont ainsi éclairées, traduisant une orientation similaire qui pourrait résulter d'une germination suivie d'une croissance en épitaxie avec une lamelle particulière d'une des phases du substrat.

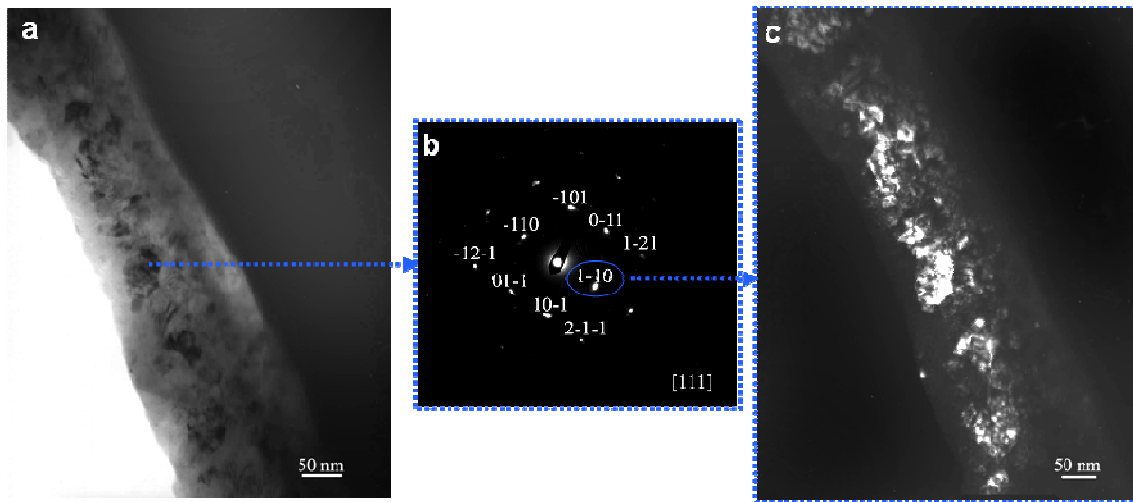


Figure IV- 7 : Image en champs clair (a) et en champs sombre (c) de la couche d'oxyde dans une autre zone, après 50 h d'oxydation. Cliché de diffraction sur une cristallite bien définie (b).

Des analyses semi quantitatives ont été par la suite réalisées à travers la section transverse de l'ensemble de la couche d'oxyde pour estimer la composition des différentes sous-couches. La sélection des zones à analyser a été faite de façon à obtenir à chaque fois au moins deux séries de données pour chaque zone apparemment similaire. Le *Tableau IV- 2* liste les valeurs moyennes obtenues en fonction de la sous-couche analysée. Il est important de noter ici que l'analyse du matériau massif a donné des compositions en Ti, Al et Nb qui diffèrent notablement des compositions nominales de l'alliage. Ceci signifie, qu'au mieux, ces résultats pourront être utilisés pour des comparaisons qualitatives. La couche externe de l'oxyde apparaît riche en aluminium. Les mesures effectuées sur les cristallites sombres dans la sous-couche interne de l'oxyde donnent des valeurs élevées en Ti, comparativement à l'Al, confirmant l'indexation de ces cristallites comme étant des cristallites de rutile. Toujours dans cette sous-couche, l'analyse des zones claires donne des compositions plutôt riches en Al. Ceci signifie que les cristallites de la couche interne sont « noyées » dans une matrice amorphe riche en aluminium. Dans la zone intermédiaire, certaines zones apparemment enrichies en Nb ont pu être observées, mais la majeure partie de cette zone apparaît légèrement appauvrie en aluminium et respectivement enrichie en titane, en comparaison avec les phases α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl de l'alliage à l'état de réception.

Tableau IV- 2 : Analyses EDS semi-quantitatives de la section transverse de la couche d'oxyde et de la zone intermédiaire.

Elément zone	O	Al	Ti	Nb	Observation
Sous-couche externe de l'oxyde	62	20	14	4	Oxyde riche en Al
Sous-couche interne de l'oxyde	59	23	14	4	Zones claires : Zones riches en Al
	50	16	28	6	Cristallites sombres: riches en Ti.
Zone intermédiaire	--	28	55	17	Phase α_2 -Ti ₃ Al appauvrie en Al (et / ou enrichie en Ti) avec un enrichissement apparent en Nb.
	--	43	41	16	Phase γ -TiAl appauvrie en Al (et / ou enrichie en Ti) avec un enrichissement apparent en Nb.
Matériau à l'état de réception	--	38	49	13	Lamelle de phase α_2 -Ti ₃ Al
	--	48	39	13	Lamelle de phase γ -TiAl

4.3.3.2. Analyses après 1000 h d'oxydation

La section transverse des échantillons oxydés pendant 1000 h sous air à 700°C a été également caractérisée par MET. La *Figure IV- 8* montre une vue globale de cette section transverse avec une couche d'oxyde nettement plus épaisse que celle observée au bout de 50 h d'oxydation dans les mêmes conditions. Elle atteint maintenant une épaisseur d'environ 600 nm contre 250 nm après 50 h. Cependant, elle comporte toujours deux sous-couches qui sont désormais totalement cristallisées et qui présentent des traces de porosités. Par ailleurs, la taille des cristallites de la sous-couche interne de l'oxyde est passée de quelques dizaines de nanomètres à environ 100 nm et la zone intermédiaire ne présente toujours pas de signe de cristallisation apparente, même après 1000h d'oxydation. Cette zone apparaît sombre sur l'image et son épaisseur a également augmenté.

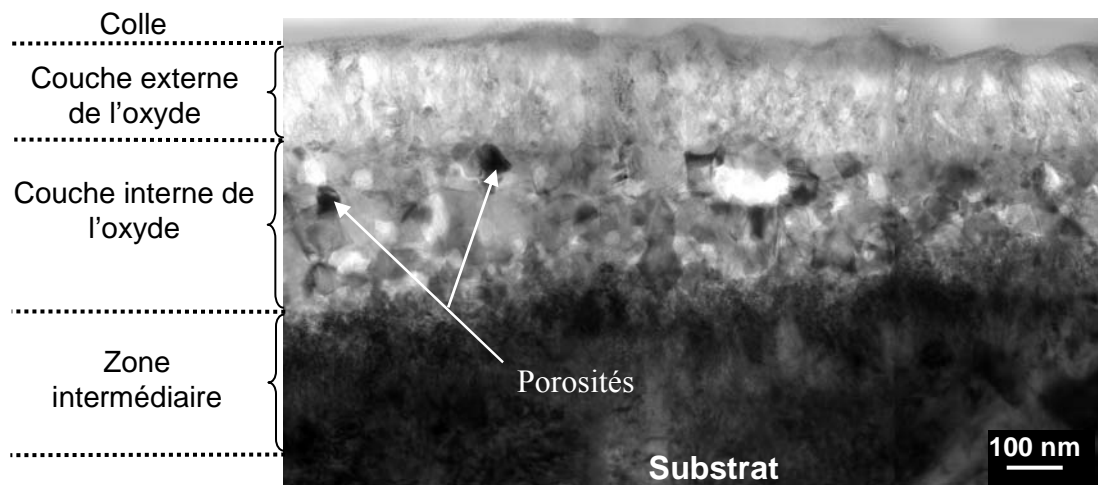


Figure IV- 8 : Image MET en champ clair de la section transverse de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation.

Les clichés de diffraction ont été pris dans le but de différencier les sous-couches interne et externe de l'oxyde. La *Figure IV- 9* présente un fort grandissement de la couche externe après 1000 h d'oxydation. Cette image a été obtenue en tiltant l'échantillon de façon à ce que les cristallites soient bien orientées. La diffraction des électrons a été réalisée en utilisant le diaphragme de sélection d'aire de 250 nm sous faisceau parallèle au niveau de la zone marquée par le cercle en trait interrompu. Le cliché ainsi obtenu est celui inclus dans l'image et il a été indexé en accord avec l'axe de zone [121] de l'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) cubique, de paramètre de maille $a= 0,79 \text{ nm}$ [Vil. 97]. Dans le diffractogramme agrandi de la figure, les taches correspondant à celles de la simulation d'après le logiciel CaRine Crystallography sont entourées par des cercles pour faciliter la lecture.

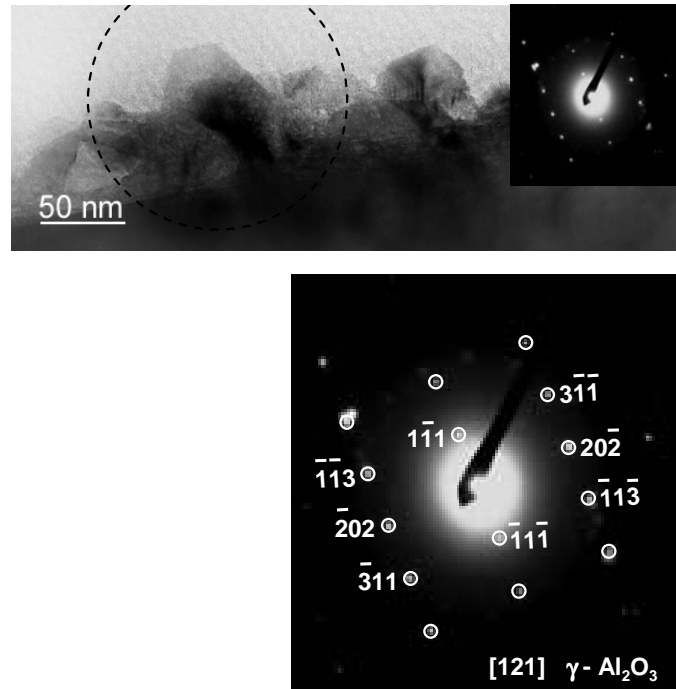


Figure IV- 9 : Image à fort grandissement de la couche externe de l'oxyde après 1000 h d'oxydation, avec un cliché de diffraction obtenu à partir d'une cristallite bien orientée (encerclée dans l'image). L'indexation présentée dans le diffractogramme agrandi a été faite en accord avec l'axe de zone [121] de l'alumine gamma ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)

La *Figure IV- 10* donne un exemple d'image à fort grandissement de la couche interne de l'oxyde après 1000 h d'oxydation. Le cliché de diffraction inclus dans cette image a été obtenu comme précédemment avec le diaphragme de sélection d'aire de 250 nm de diamètre au niveau de la zone marquée par le cercle en trait interrompu. De la même manière que dans le cas de l'oxydation pendant 50 h, certaines tâches de diffraction sont arrangées en anneaux concentriques, indiquant la présence de nombreuses cristallites fines. Ces anneaux ont été indexés dans le diffractogramme agrandi suivant la structure du rutile tétragonal. Toutefois, dans le cas présent, il est également possible d'identifier un cliché du rutile orienté suivant l'axe de zone [010]. Les taches correspondantes à celles de la simulation ont été entourées par de petits cercles blancs pour faciliter la lecture. Les cristallites étant plus grosses et mieux définies, il a été possible d'identifier de tels clichés uniquement dans le cas de l'oxydation pendant 1000 h et non dans le cas de l'oxydation pendant 50 h. Notons enfin que tous les clichés de diffraction réalisés à différents endroits de la sous-couche interne de l'oxyde ont été identifiés en accord avec la phase rutile.

L'ensemble de ces observations montre que la sous-couche externe de l'oxyde après 1000 h d'oxydation est constituée par de petits cristaux d'alumine gamma tandis que la sous-couche interne est constituée par de petits cristaux de rutile.

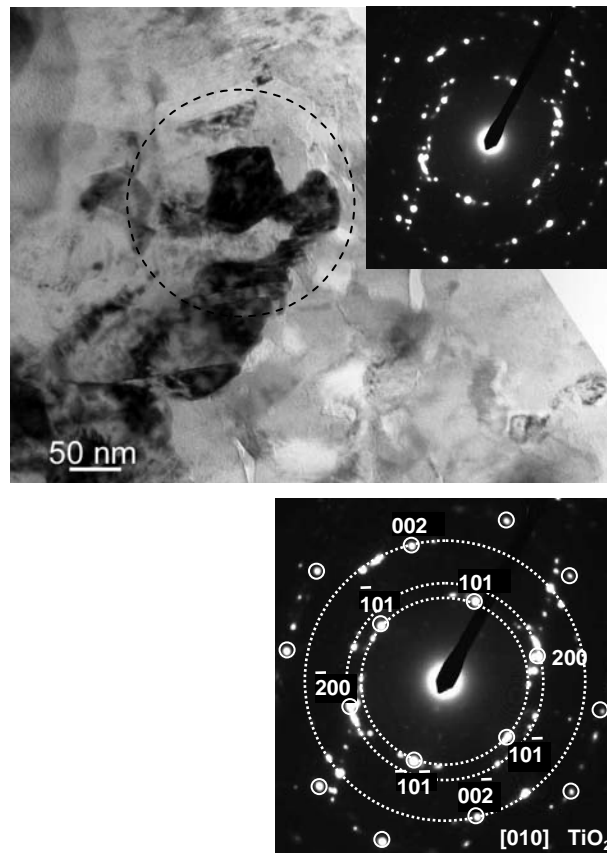


Figure IV- 10 : Image à fort grandissement de la sous-couche interne de l'oxyde, avec le cliché de diffraction obtenu sur la zone entourée. Indexation en accord avec l'axe de zone [010] du rutile dans le cliché élargi.

Contrairement au cas des échantillons oxydés pendant 50 h sur lesquels seules quelques analyses EDS discrètes avaient pu être faites sur la section transverse de l'oxyde, les profils de composition des éléments Ti, Al, Nb et O ont ici été enregistrés pour deux séries de pointés d'analyse sur une profondeur d'environ 1 μm avec des pas d'environ 50 nm entre deux pointés successifs. La Figure IV- 11 montre une image de section transverse de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation ainsi que deux profils de composition des quatre éléments. Les compositions sont représentées dans le graphe avec des symboles pleins ou vides, pour différencier la première série d'analyses de la deuxième. Il apparaît sur ce graphe que les deux profils présentent des allures similaires. La couche externe de l'oxyde présente (sur environ 200 nm d'épaisseur) de fortes teneurs en aluminium et en oxygène, avec des traces de titane et pas du tout de niobium. En prenant en compte les résultats précédents (Figure IV- 2, et Figure IV- 9) ces mesures permettent de conclure que la couche externe de l'oxyde est bel et bien constituée uniquement d'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). A l'interface entre cette sous-couche externe et la sous-couche interne, sur environ 50 nm, la composition en titane augmente rapidement et se stabilise entre 39 et 45% at. Pendant ce temps, la teneur en aluminium décroît rapidement et reste stable à des valeurs très faibles autour de 5 et 6% at. sur environ 350 nm. Cette sous-couche contient également du niobium à environ 5 à 7% at. et le pourcentage d'oxygène reste similaire à celui de la couche externe (48%). En prenant en

compte les résultats précédents de diffraction des électrons (*Figure IV- 10*), ces mesures permettent de conclure que la sous-couche interne de l'oxyde est constituée de cristallites de rutile (TiO_2). L'interface entre les deux sous-couches est constituée d'une zone de mélange d'oxydes TiO_2 et Al_2O_3 sur une épaisseur d'environ 50 nm.

La transition entre l'oxyde et la zone intermédiaire est caractérisée par une chute de la teneur en oxygène et un saut de la teneur en aluminium sur une épaisseur d'environ 200 nm (entre 600 et 800 nm dans la *Figure IV- 11*). Dans cette région, une nette augmentation de la teneur en titane est observée de même qu'une légère augmentation de la teneur en niobium. Dans l'ensemble, cette zone de transition est donc constituée essentiellement de précipités riches en titane, probablement les nitrures observés aux RX. Sur les 100 premiers nanomètres elle s'inter-mixte avec les oxydes de titane dont la fraction décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la couche de rutile.

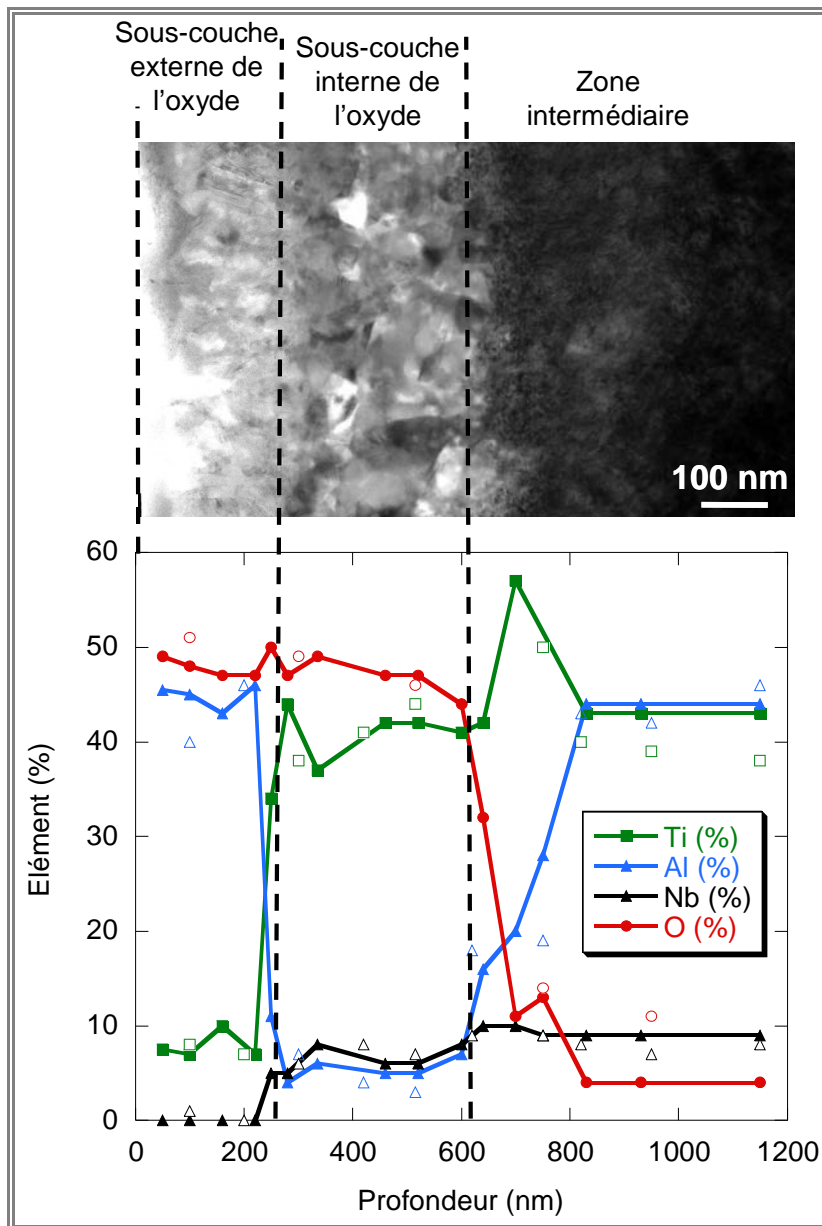


Figure IV- 11 : Vue en section transverse et profil des teneurs des éléments Ti, Al, Nb, et O le long de deux séries de pointés d'analyse.

4.3.4. Analyse EELS de l'interface oxyde – substrat des échantillons de Ti-46Al-8Nb oxydés sous air à 700°C.

Aucun grain bien défini permettant de caractériser la zone intermédiaire par diffraction des électrons au MET n'a pu être mis en évidence. Par ailleurs puisque l'azote ne peut être analysé par spectroscopie d'analyse en dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) a été utilisée pour caractériser globalement la structure de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ti-46Al-8Nb, plus précisément la zone intermédiaire à l'interface oxyde / substrat. Le couplage STEM-EELS permet de sonder à l'échelle nanométrique les seuils des différents éléments présents dans les différentes sous-couches et de les comparer par la suite à leurs seuils enregistrés en analysant des composés de référence.

4.3.4.1. Analyse après 50 h d'oxydation.

La *Figure IV- 12* représente une image STEM HAADF de la couche d'oxyde sur un échantillon oxydé pendant 50 h. L'image a été prise le plus près possible du trou dans une zone garantissant la transparence aux électrons non seulement de l'oxyde en surface, mais aussi de l'interface oxyde / substrat. Dans cette zone (partie gauche de l'image), l'épaisseur maximale de la couche d'oxyde avoisine 160 nm, ce qui signifie qu'une partie de la sous-couche externe a été abrasée suite au polissage. A d'autres endroits en revanche (partie droite de l'image), la quasi-totalité de la couche d'oxyde a disparue. Plusieurs séries d'analyses ont été réalisées en positionnant la sonde aux endroits indiqués par les spots numérotés sur l'image. Les pointés 1 et 2 correspondent donc à des analyses au milieu de la couche d'oxyde, plus exactement dans la sous-couche interne précédemment identifiée au MET, et les analyses 3 et 4 correspondent à des analyses de zones à l'interface oxyde/substrat.

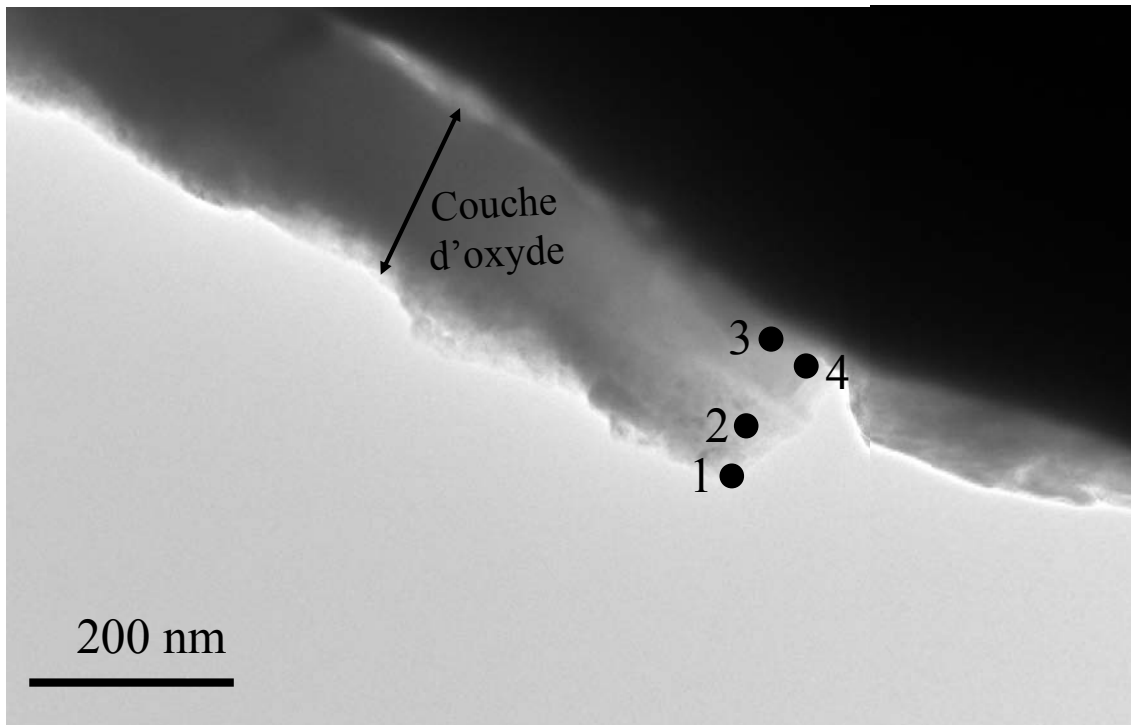


Figure IV- 12 : Image STEM HAADF d'un échantillon oxydé 50 h. Les disques pleins indiquent la position des différents pointés d'analyse EELS qui ont été réalisés.

La *Figure IV- 13* montre différents spectres aux seuils $L_{2,3}$ du titane (a), et K de l'oxygène (b) pour le TiO_2 et pour le TiN, enregistrés aux points 1 et 2. Les raies L_3 et L_2 de la *Figure IV- 143a* se présentent sous forme de pics dédoublés ce qui signifie que l'on est en présence de l'une des deux phases possibles du dioxyde de titane, à savoir le rutile ou bien l'anatase. Ces raies dédoublées renseignent également sur l'absence de nitrures dans les zones analysées car les seuils $L_{2,3}$ du titane dans TiN se présentent sous forme de simple pic [Mir04]. La comparaison des positions des différents pics dans la *Figure IV- 13a* indique que le seuil $L_{2,3}$ du titane correspond au composé TiO_2 rutile. En effet, le deuxième pic de l'anatase est légèrement décalé vers la gauche, tandis que le troisième est plutôt décalé vers la droite. Bien qu'il ne permette pas de différencier laquelle des phases est présente aux points d'analyse, le seuil K de l'oxygène dans la *Figure IV- 13b* confirme que l'on est bien en présence de dioxyde de titane.

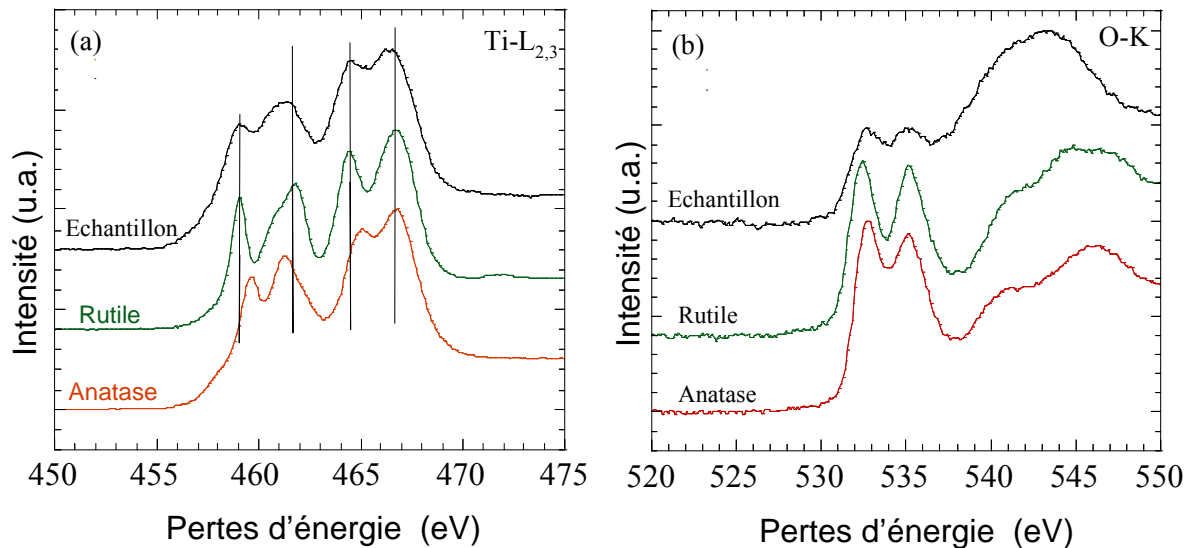


Figure IV- 13 : Spectres EELS enregistrés aux points 1 et 2 dans la Figure IV- 12, pour les seuils $L_{2,3}$ du titane (a) et K de l'oxygène (b). Ces spectres sont comparés à ceux des seuils équivalents des composés de référence (rutile et anatase).

Le spectre EELS aux seuils $L_{2,3}$ de l'aluminium pour l'alumine a été également enregistré aux points 1 et 2. Ce spectre est présenté dans la *Figure IV- 14* en comparaison avec les spectres EELS aux mêmes seuils des alumines gamma et alpha. Les différents pics associés à l'alumine ont la même forme que ceux de l'alumine gamma [Bou. 03]. Cependant, ces pics sont plus larges dans le cas de notre étude, et cet étalement pourrait être dû à la nature amorphe de la matrice.

Ces résultats sont en accord avec les résultats MET montrant pour la sous-couche interne de l'oxyde, la présence de cristallites de rutile, dans une matrice d'oxyde riche en aluminium, probablement l'alumine amorphe.

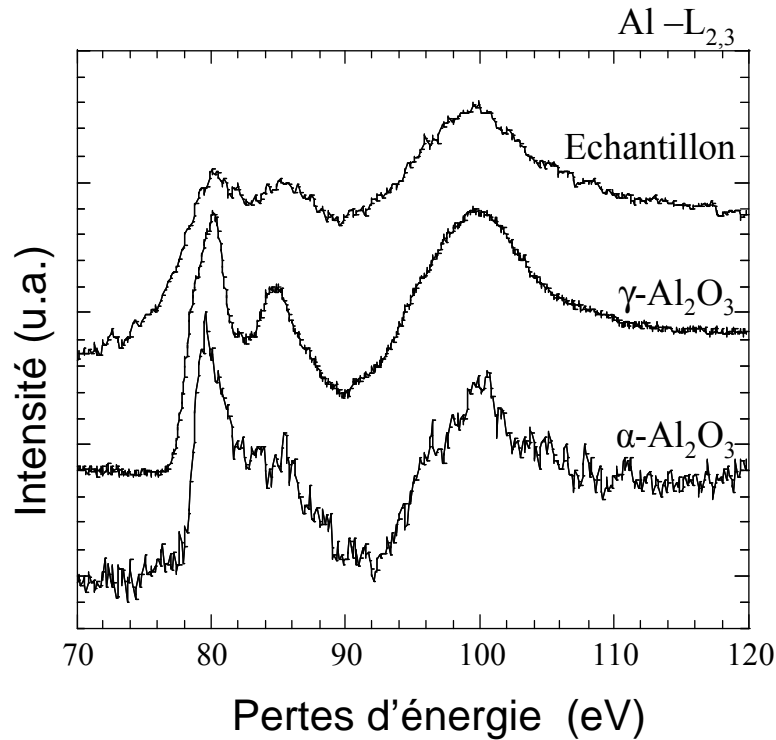


Figure IV- 14 : Spectre EELS enregistré au point 1 de la Figure IV- 12, aux seuils $L_{2,3}$ de l'aluminium pour l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Ce spectre est comparé à ceux des seuils équivalents des composés de référence (alumine gamma et alumine alpha).

Les spectres réalisés aux points 3 et 4 dans la Figure IV- 12 sont représentés dans la Figure IV- 15. Les spectres aux seuils $L_{2,3}$ du titane et de l'aluminium sont représentés dans la Figure IV- 15a et la Figure IV- 15c et comparés à ceux des seuils équivalents du titane et de l'aluminium pour les composés TiN, TiO_2 (rutile) et TiO_2 (anatase) d'une part, Al_2O_3 (gamma), et Al_2O_3 (alpha) d'autre part. Les spectres aux seuils K de l'azote (pour le TiN) et de l'oxygène (pour l'alumine) sont également présentés respectivement dans les Figure IV- 15b 15d et comparés à ceux des seuils équivalents des différents composés de référence.

La position et la forme des pics aux seuils $L_{2,3}$ du titane indiquent la présence du TiN et non plus de TiO_2 . Bien que le seuil K de l'azote soit très bruité (et ce dû certainement aux faibles quantités de cette phase aux endroits analysés), il est bien en accord avec le spectre au seuil K de l'azote pour le TiN de référence. Cette région correspond aux régions d'enrichissement en Ti observées lors des analyses EDX au MET. En complément des résultats d'analyses RX précédents, ces derniers résultats confirment la présence de traces de TiN à l'interface oxyde / substrat après 50 h d'oxydation isotherme.

Par ailleurs, notons qu'aucune trace de rutile n'a été trouvée dans cette région de la couche d'oxyde et qu'en revanche, des traces d'alumine ont été également détectées, indiquant la présence simultanée d'inclusions de TiN et d' Al_2O_3 à l'interface, dans la zone intermédiaire. Ceci est démontré par les concordances de formes et de position des pics aux seuils respectifs $L_{2,3}$ et K de l'aluminium et de l'oxygène pour l'échantillon analysé et l'alumine de référence (gamma).

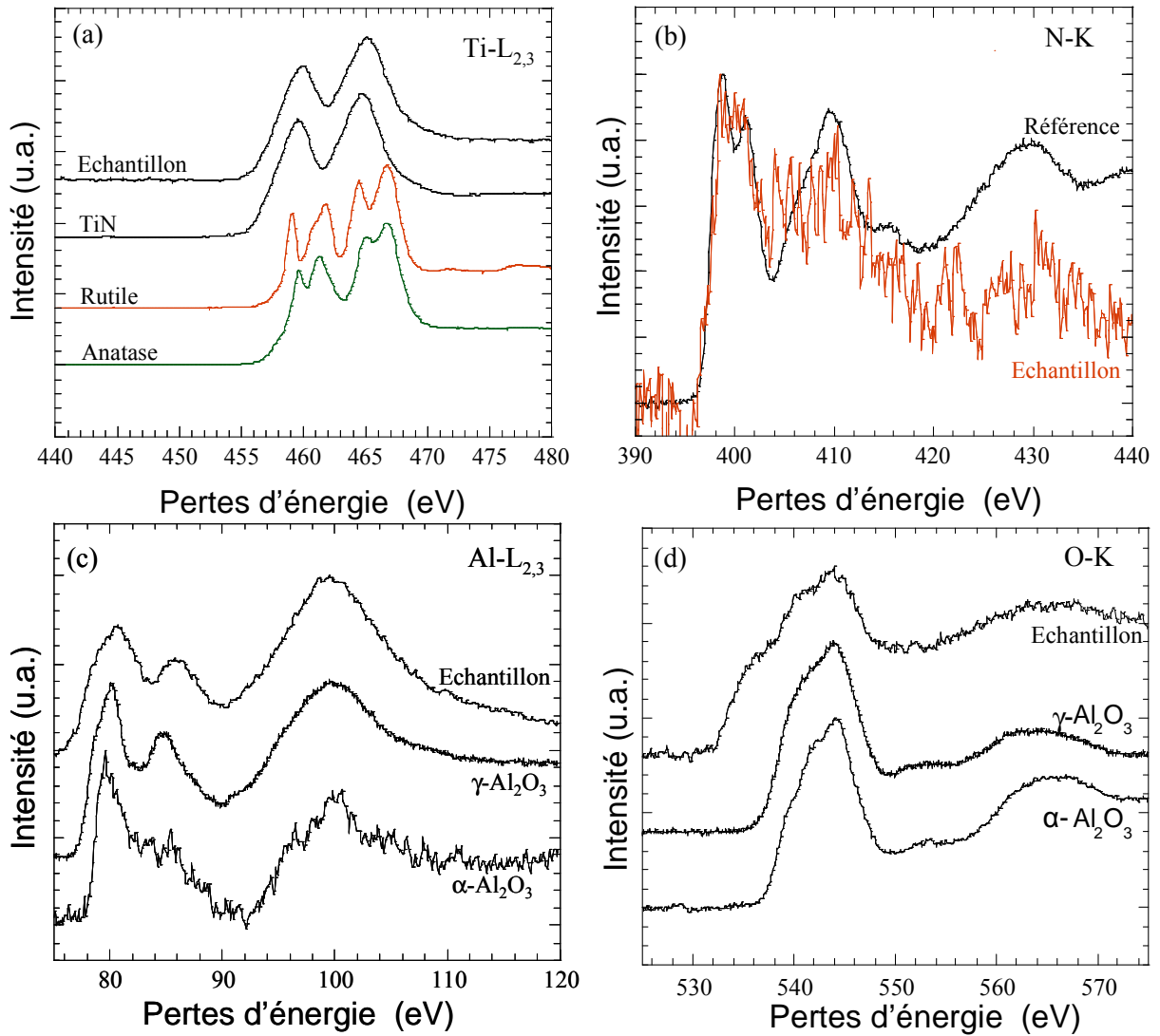


Figure IV- 15 : Spectres EELS lors des pointés d'analyses « 3 » et « 4 » de la Figure IV- 12 aux seuils $L_{2,3}$ du Ti (a), K de l'azote (b), $L_{2,3}$ de l'aluminium (c), et K de l'oxygène (d) pour les différents composés (TiO_2 , TiN , Al_2O_3). Les différents spectres sont représentés en comparaison avec les spectres des seuils équivalents des composés de référence.

Des analyses similaires ont été réalisées sur la section transverse de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation, dans le but de comprendre l'évolution de la zone intermédiaire et de la sous-couche interne de l'oxyde après des temps d'oxydation plus longs.

4.3.4.2. Analyses après 1000 h d'oxydation

La *Figure IV- 16* montre une image STEM HAADF de la couche d'oxyde sur un échantillon oxydé pendant 1000 h. L'image a été prise également dans une zone proche du trou de polissage garantissant ainsi la transparence aux électrons à la fois de l'oxyde en surface et de l'interface oxyde / substrat. Dans cette zone la couche externe de l'oxyde est clairement identifiable et elle mesure environ 200 nm. Il s'agit de la sous-couche d'alumine gamma précédemment identifiée par MET. Deux séries d'analyses ont été effectuées en positionnant la sonde telle qu'indiquée par les cercles vides dans la figure. La première partie de la zone intermédiaire, a été également sondée de différentes manières, par des pointés d'analyses (5 pointés aux endroits matérialisés par les cercles pleins) et par une série d'acquisitions en mode ligne le long du segment de droite de la figure avec pour origine le point « 0 ».

Pour les spectres en ligne, 50 spectres ont été successivement réalisés avec un temps d'acquisition maximum de 2 minutes dans le but de minimiser les effets de contamination, d'irradiation et de stabilité.

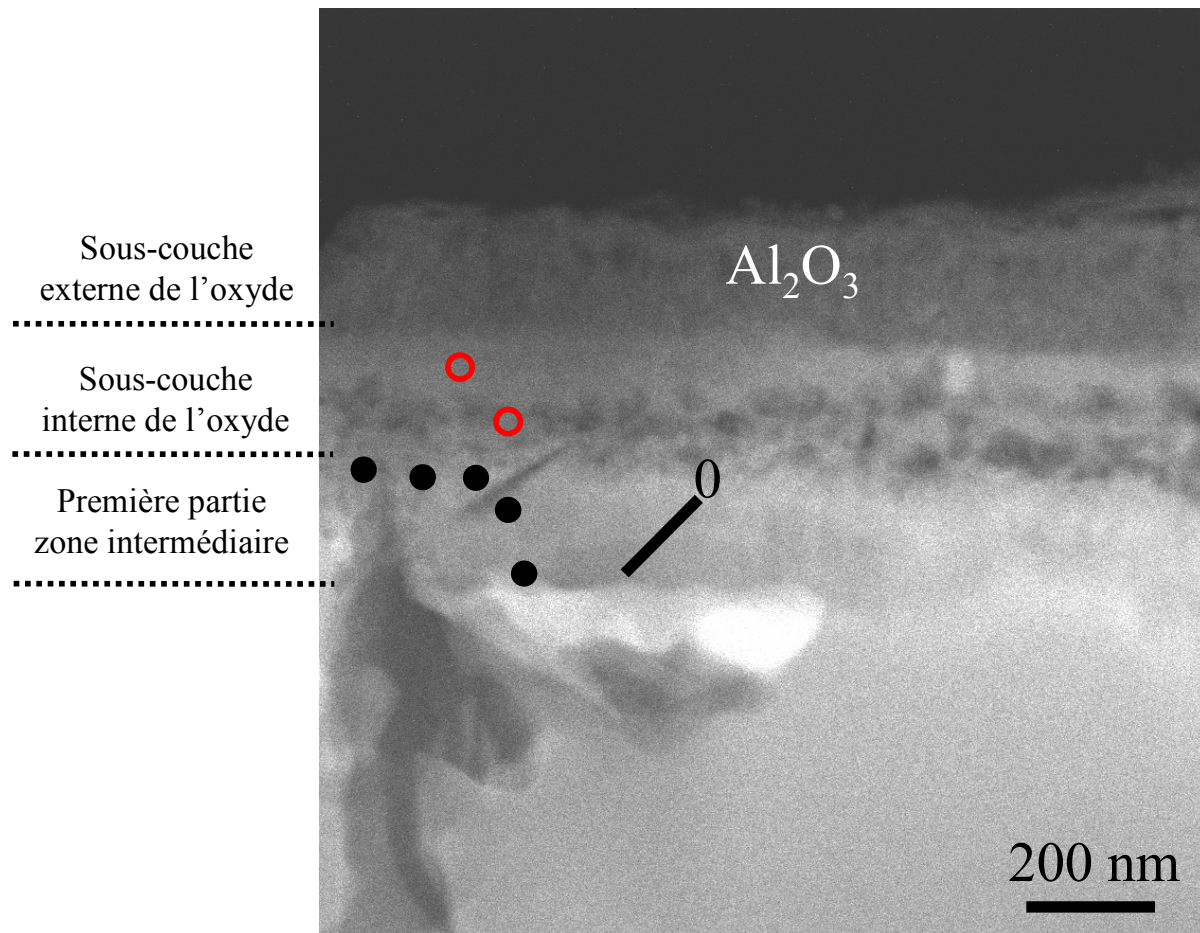


Figure IV- 16 : Image STEM HAADF d'un échantillon oxydé 1000 h avec différentes zones d'analyse EELS. Les positions de la sonde lors de l'analyse de la sous-couche interne de l'oxyde sont indiquées par les cercles vides ; les positions de la sonde lors des pointés d'analyse de la première partie de la zone intermédiaire sont indiquées par des cercles pleins. Les spectres ligne ont été obtenus le long du segment marqué ayant pour origine le point 0.

La première série de spectres donnant les résultats des différents pointés d'analyses dans la sous-couche interne de l'oxyde est présentée dans la *Figure IV- 17*. Les spectres aux seuils K de l'azote et $L_{2,3}$ du titane sont présentés ensemble dans le graphe de la *Figure IV- 17a*. Aucun pic caractéristique n'apparaît dans le domaine de pertes compris entre 400 et 440 eV ce qui exclut a priori la présence d'azote dans les différentes zones analysées. Par ailleurs, dans le domaine de pertes correspondant aux seuils du titane les raies L_3 et L_2 apparaissent sous forme de pics dédoublés ce qui confirme la présence d'oxyde de titane dans les zones sondées, avec aucune trace de nitrures.

Des analyses plus fines ont été ensuite réalisées dans le domaine de pertes compris entre 440 et 480 eV dans le but de préciser la phase de TiO_2 présente dans ces zones. Les résultats sont donnés dans la *Figure IV- 17b* où un spectre typique au seuil $L_{2,3}$ du titane obtenu expérimentalement est tracé en fonction des spectres aux seuils similaires de titane pour l'anatase et le rutile. Les positions des 4 différents pics obtenus sont alignées en accord avec celles du rutile, les deuxième et troisième pics de l'anatase étant respectivement décalés vers la gauche et vers la droite. Ceci montre que la phase de TiO_2 présente dans la sous-couche interne de l'oxyde est le rutile.

De nouveau, ces résultats confirment les résultats d'analyse MET qui ont révélé la présence d'une sous-couche continue de rutile en dessous de la sous-couche externe d'alumine après 1000 h d'oxydation isotherme à 700°C sous air.

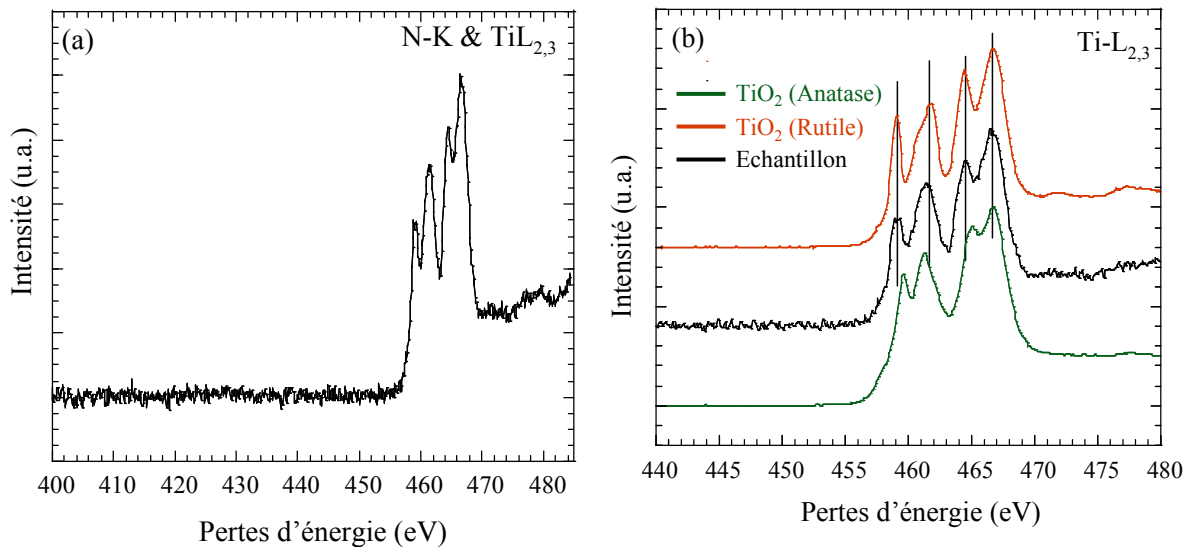


Figure IV- 17 : (a) Spectres aux seuils K et $L_{2,3}$ respectifs de l'azote et du titane pour le TiN dans la sous-couche interne de l'oxyde. (b) Superposition du spectre au seuil $L_{2,3}$ du titane dans les différentes zones sondées marquées par les cercles pleins avec les seuils équivalents du rutile et de l'anatase.

Un spectre typique aux seuils K de l'azote et $L_{2,3}$ du titane enregistré lors des pointés d'analyse dans la première partie de la zone intermédiaire est donné dans la *Figure IV- 18a*. Contrairement aux analyses précédentes, dans les domaines de pertes correspondants au seuil K de l'azote, différents pics caractéristiques sont identifiables. En parallèle, les pics aux seuils du titane apparaissent cette fois sous forme de simple pic caractéristique du nitrure de titane (TiN). Les zones analysées sont donc constituées de TiN .

Dans le but de vérifier le caractère continu ou non de cette zone de nitrures de titane à l'interface oxyde / substrat, une série de 50 spectres a été réalisée et les résultats sont donnés dans la *Figure IV- 18b*. L'évolution des seuils K de l'azote et L_{2,3} du titane d'un spectre à l'autre est similaire et les caractéristiques de ces spectres sont celles de l'échantillon TiN de référence. Et tout comme précédemment, aucune trace d'oxyde de titane (rutile ou anatase) n'est observée dans toute la zone sondée.

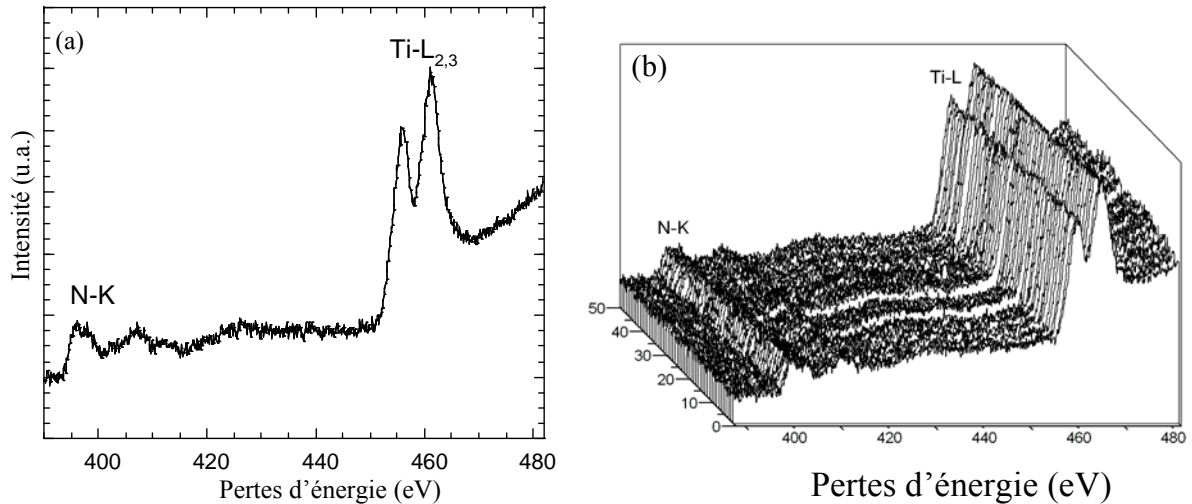


Figure IV- 18 : (a) Spectres typiques montrant les signatures du Ti-L_{2,3} et du N-K lors des pointés d'analyse dans la première partie de la zone intermédiaire. (b) Superposition des différents spectres obtenus lors de l'analyse le long du segment de droite indiqué sur la Figure IV- 16.

L'ensemble de ces observations montre que la couche enrichie à l'interface oxyde / substrat après oxydation isotherme à 700°C sous air est une zone de précipitation de nitrure de titane (TiN). Elle est discrète au bout de 50 h d'oxydation et est continue le long de l'interface après 1000 h d'oxydation.

4.4. Structure de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage Ti-46Al-8Ta après oxydation sous air à 700°C.

4.4.1. Etat de surface.

La *Figure IV- 19* présente des micrographies réalisées au MEB-FEG de la surface des échantillons de l'alliage au tantale oxydés pendant 50 h à 700°C sous air. La surface des échantillons est différente de celle observée dans le cas de l'alliage au niobium. A fort grandissement, l'observation fait apparaître 3 types de zones : 1) dans les zones équivalentes à la zone marquée « a », le film est diffus (probablement constitué d'alumine amorphe observée précédemment) avec quasiment pas de cristallites ; 2) dans les zones marquées « b », apparaissent des îlots fortement cristallisés ; 3) enfin dans les zones marquées « c », on a des bandes de cristallites qui émergent d'un film d'oxyde diffus. Nous pouvons supposer que ces zones fortement cristallisées se sont formées à partir de l'oxydation de l'une des phases du substrat (certainement la phase α_2 -Ti₃Al). La surface des échantillons après 1000 h (*Figure IV- 20*) d'oxydation est identique à celle de l'alliage au Nb oxydé dans les mêmes conditions, avec de petites cristallites qui couvrent la totalité de la surface.

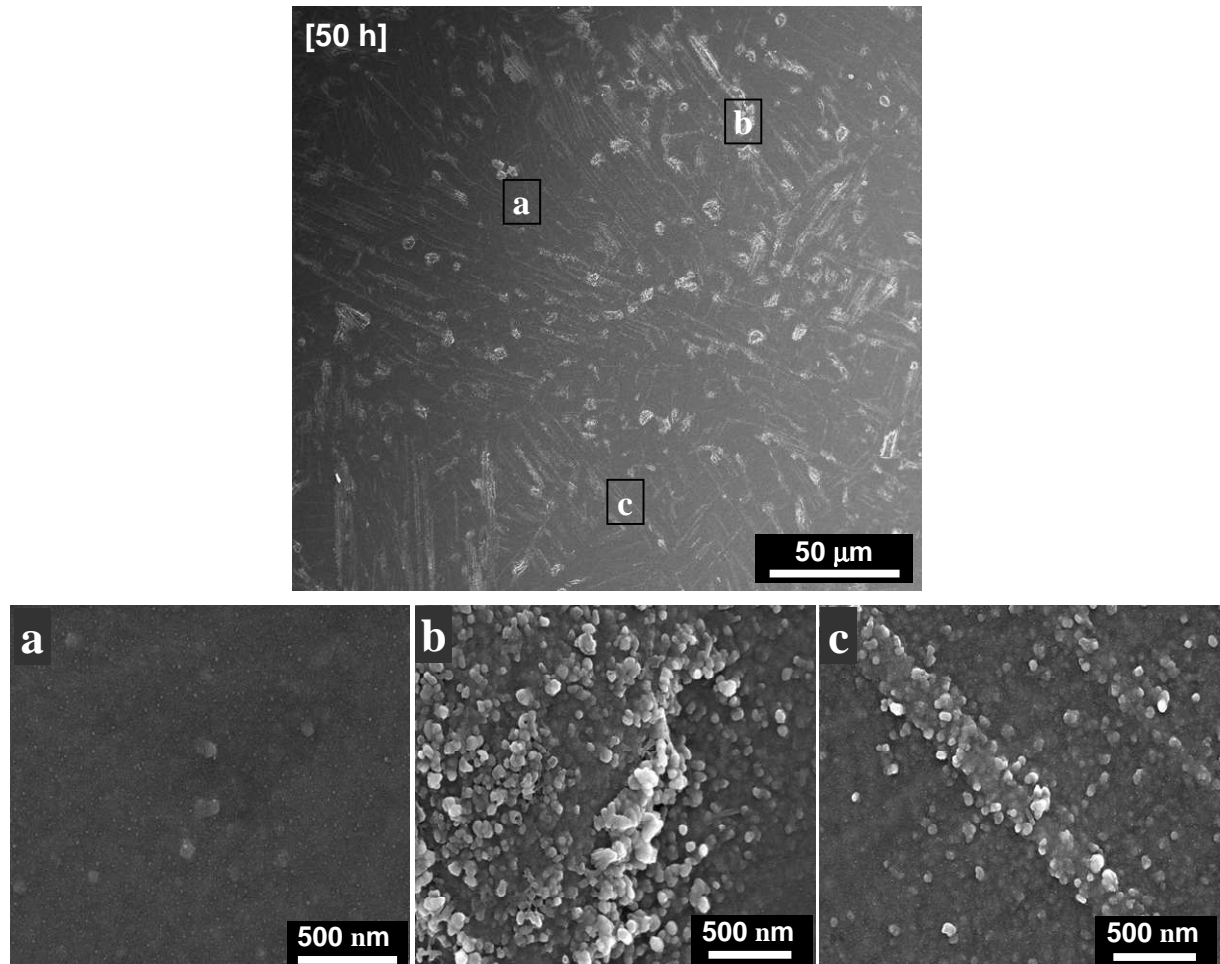


Figure IV- 19 : Image MEB-FEG de la surface des échantillons Ti-46Al-8Ta oxydés sous air pendant 50 h. (a, b, et c) : Images à fort grandissement aux différents endroits marqués dans la figure.

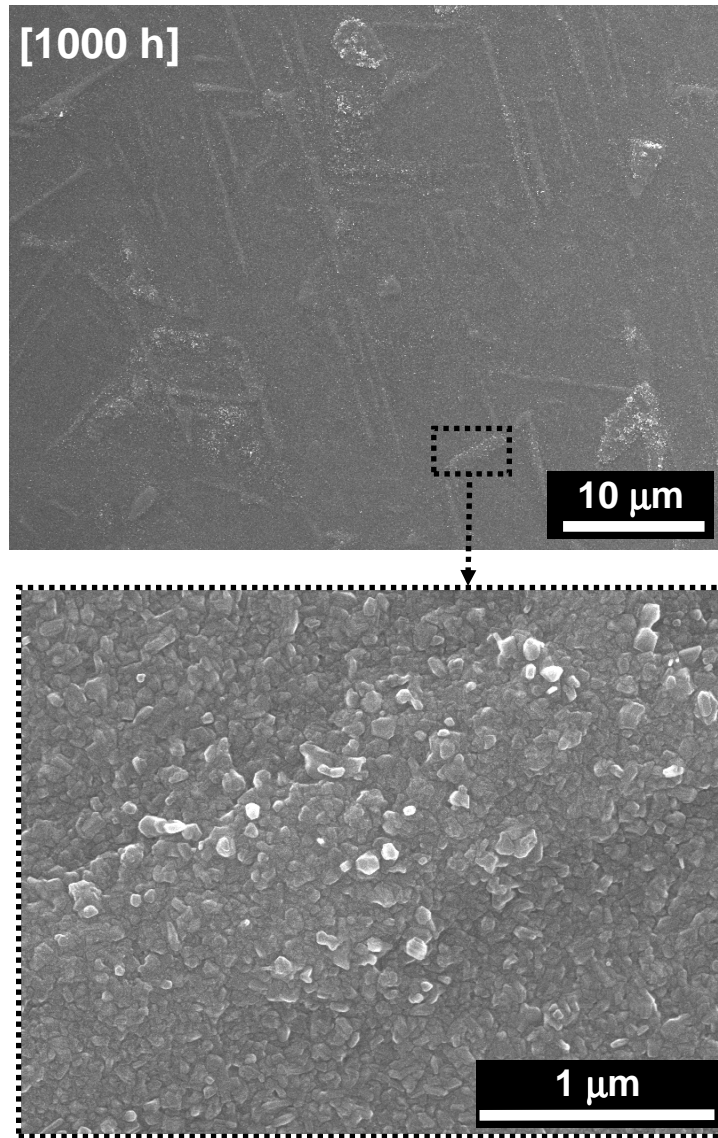


Figure IV- 20 : Micrographies MEB-FEG de la surface des échantillons Ti-46Al-8Ta oxydés sous air pendant 1000 h.

Des échantillons oxydés pendant 50 et 1000 h ont été également analysées au MET avec pour but de mettre en évidence les similitudes et les différences avec les observations faites sur l'alliage Ti-46Al-8Nb.

4.4.2. Analyse MET de la section transverse après 50 h d'oxydation.

La section transverse de la couche d'oxyde après 50 h d'oxydation de l'alliage Ti-46Al-8Ta à 700°C sous air est présentée sur la Figure IV- 21. Deux clichés de diffraction marqués « 1 » et « 2 » y sont également reportés ; ils ont été réalisés en sélectionnant l'extérieur et la totalité de la couche d'oxyde ainsi qu'indiqué par les cercles en traits interrompus. La couche d'oxyde a une épaisseur moyenne similaire à celle obtenue après 50 h d'oxydation de l'alliage au niobium dans les mêmes conditions. Cependant, elle ne présente plus un aspect multicouche et l'épaisseur est moins homogène que précédemment. De nombreuses cristallites sombres sont présentes, qui sont réparties à travers toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Ces cristallites se raréfient près de l'interface oxyde / substrat. L'interface oxyde / substrat est cette fois très marquée et elle s'étend du côté du substrat en contraste sombre, cette zone a été appelée « zone intermédiaire ».

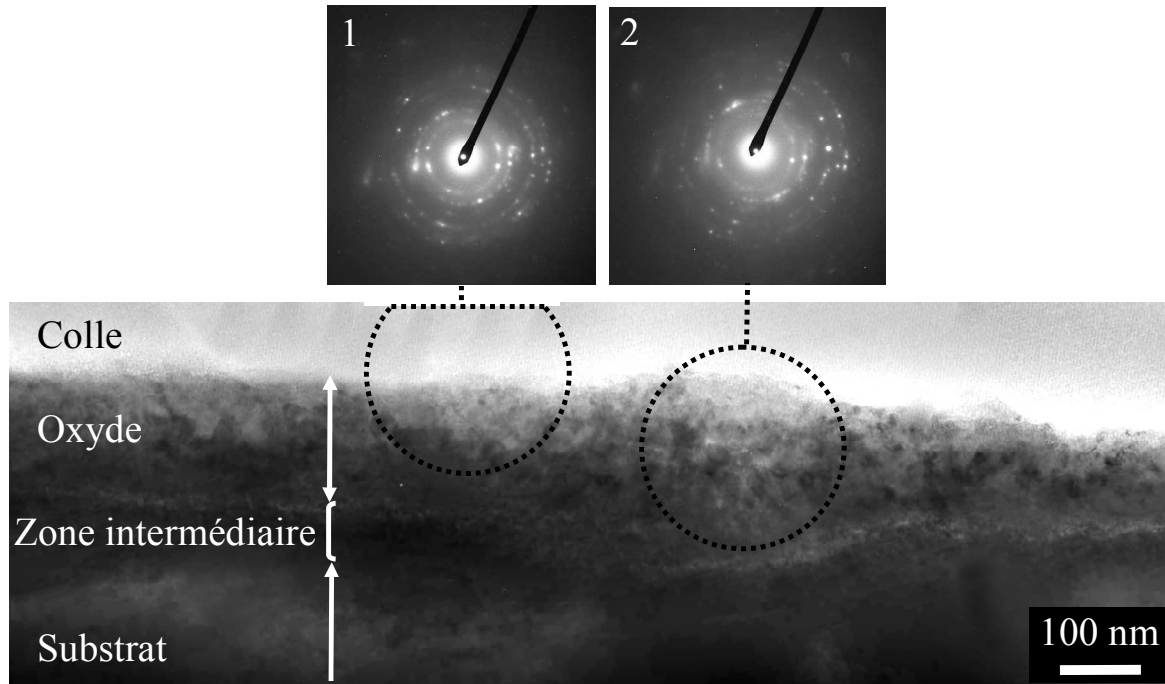


Figure IV- 21 : Structure générale de la couche d'oxyde de l'alliage Ti-46Al-8Ta après 50 h d'oxydation à l'air. Clichés de diffraction labellisés 1 et 2 obtenus en sélectionnant respectivement l'extérieur et la totalité de la couche d'oxyde.

Les clichés de diffraction obtenus en sélectionnant l'extérieur et la totalité de la couche d'oxyde présentent des spots organisés sous forme d'anneaux concentriques, indiquant comme précédemment une fine cristallisation. Les anneaux obtenus dans ces deux clichés de diffraction ont tous été indexés comme les anneaux de diffraction du rutile (Figure IV- 22). Dans cette figure, les anneaux du rutile modélisés se superposent de façon très satisfaisante sur les anneaux expérimentaux.

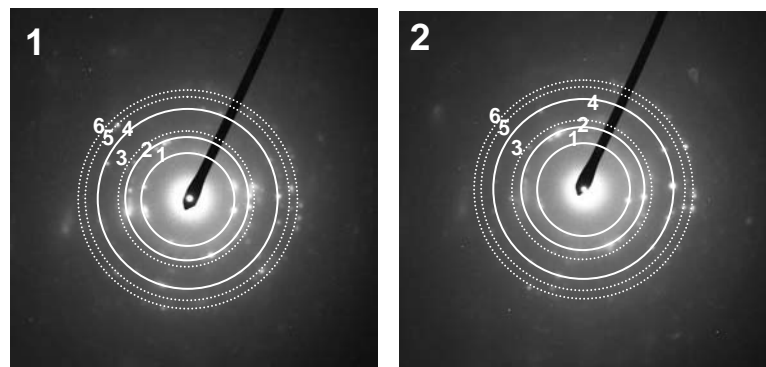


Figure IV- 22 : Indexation des spots de diffraction obtenus vers l'extérieur (1) et sur toute l'épaisseur (2) de la couche d'oxyde.

Une image en champs clair a été prise (Figure IV- 23a) et un cliché de diffraction a été enregistré sur la couche d'oxyde autour d'un cristal bien défini. Les anneaux présents sur ce cliché ont été également indexés en accord avec ceux du rutile. Dans le but de mettre en évidence les cristallites, une image en champs sombre a été réalisée, elle est présentée sur la Figure IV- 23c. La tâche de diffraction pointée dans le cliché a été utilisée pour réaliser

l'image en champs sombre. Sur cette image, la grosse cristallite de rutile a une taille d'environ 50 nm. Plusieurs autres, plus fines, sont éclairées et traduisent une orientation similaire.

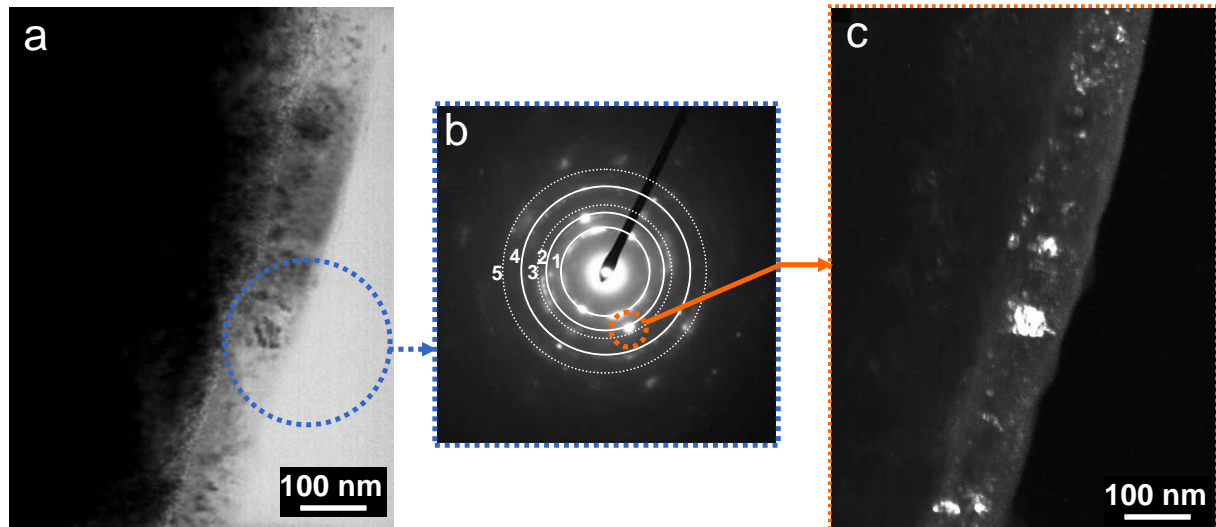


Figure IV- 23 : (a) Image en champs clair de la couche d'oxyde dans une autre zone.
 (b) Cliché de diffraction sur la couche d'oxyde, autour du plus gros cristal
 (c) Image en champ sombre de la couche dans la même zone.

4.4.3. Analyse des sections transverses après 1000 h d'oxydation.

La Figure IV- 24 présente l'allure générale de la couche d'oxyde à la surface de l'échantillon Ti-46-8Ta oxydé pendant 1000 h à 700°C sous air. Cette image a été obtenue par reconstitution à partir de 6 clichés d'images MET dans une zone transparente de près de 8 μm de long. Une partie de la couche d'oxyde s'est décrochée du substrat suite au polissage ionique et est restée accrochée à la colle. Dans l'ensemble, cette couche est continue sur toute la zone analysée et présente des renflements aux niveaux des lamelles de la phase α_2 -Ti₃Al qui affleuraient à la surface. Une sous-couche externe de 100 nm d'épaisseur est visible et est homogène indépendamment de la phase α_2 ou γ du substrat. En dessous de cette sous-couche, il y a une deuxième sous-couche de 150 nm d'épaisseur d'aspect différent qui est également homogène. La troisième sous-couche est plus épaisse au niveau des lamelles de phase α_2 ce qui est à l'origine du renflement observé.

L'interface oxyde / substrat (côté métal) a un aspect qui diffère de celui du matériau en volume. Cette zone a été appelée « zone intermédiaire ». A certains endroits, du côté substrat, il présente de nombreuses hétérogénéités.

Des zones très hétérogènes ont également été observées à l'interface oxyde / substrat à certains endroits qui, a priori, sont des joints de grains.

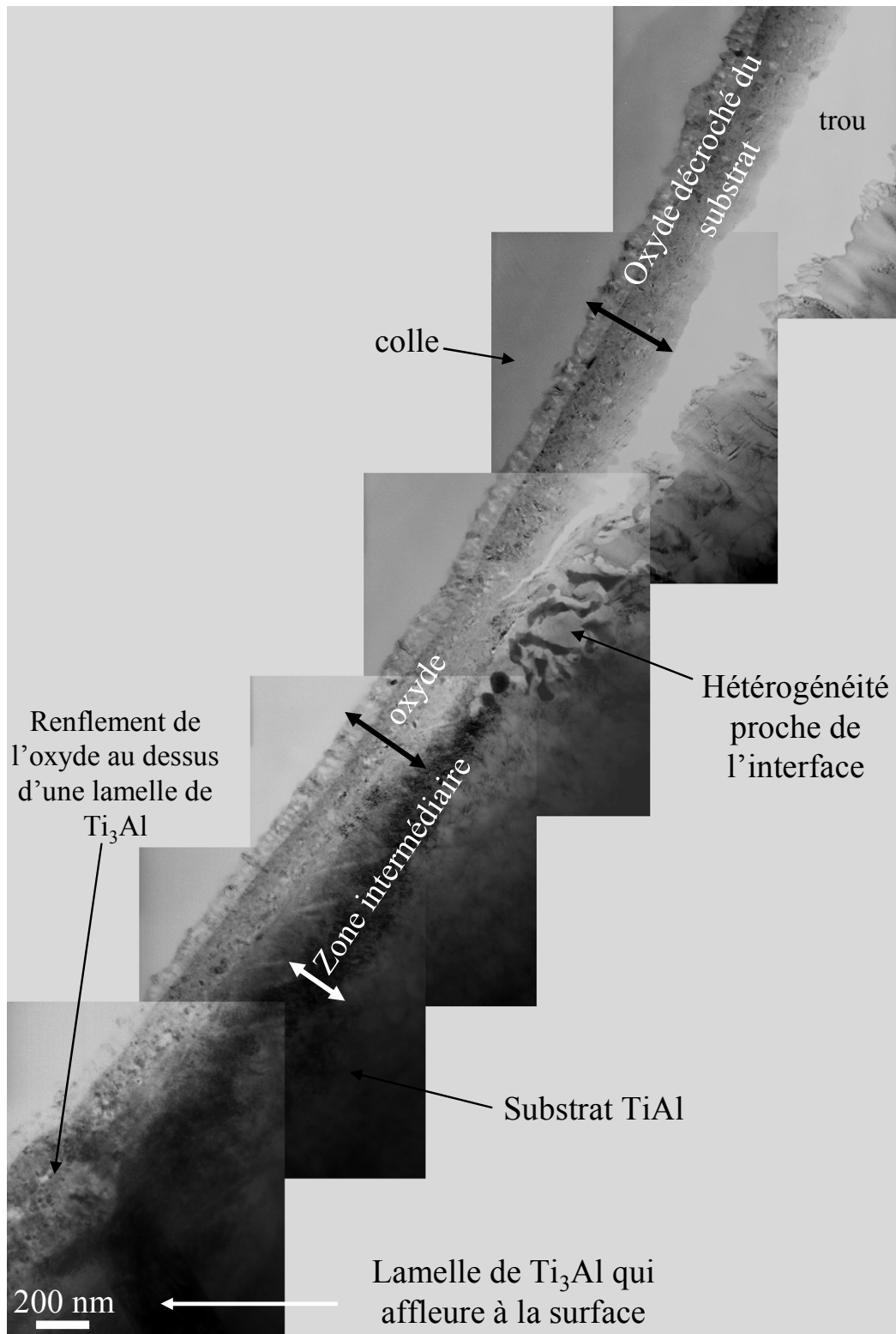


Figure IV- 24 : Structure générale de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation de l'alliage Ti-46Al-8Ta sous air à 700°C.

Plusieurs séries d'analyses EDX de la composition en Ti, Al, Ta et O ont été réalisées à différents endroits à travers la couche d'oxyde ainsi qu'au niveau des renflements observés précédemment. La Figure IV- 25 montre une image de la couche ainsi que deux profils des différents éléments enregistrés. Pour chacun de ces profils, deux séries de pointés ont été effectuées à la même profondeur pour vérifier leur reproductibilité.

La teneur en oxygène s'annule entre 400 et 500 nm ou entre 550 et 630 nm lorsque les pointés sont réalisés respectivement en suivant la phase γ -TiAl ou la phase α_2 -Ti₃Al. Ce qui signifie que la couche affectée par l'oxydation est plus épaisse lorsqu'elle est adjacente aux lamelles de la phase α_2 -Ti₃Al. D'autre part, ces profils de compositions sont similaires (indépendamment de la nature du substrat) lorsque les pointés d'analyse sont réalisés à travers les 100 premiers nanomètres, dans la sous-couche externe de l'oxyde. Cette sous-couche est essentiellement constituée d'aluminium et d'oxygène, avec à peine 2% at. de titane et aucune trace de tantale. Il s'agit donc d'une couche d'alumine.

Le pourcentage d'aluminium chute ensuite brutalement et atteint valeurs inférieures 10 % at. Cette baisse s'accompagne d'un saut de composition en titane qui atteint des valeurs comprises entre 43 et 46 % at. sur une épaisseur d'environ 130 nm. La teneur en oxygène reste elle aussi relativement constante alors que celle du tantale passe de 0 à environ 4 à 6 at. %. Ceci montre que la sous-couche d'oxyde d'environ 130 nm directement en contact avec la sous-couche d'alumine externe est une couche continue d'oxyde de titane contenant des traces de tantale et un tout petit peu d'aluminium.

Au-delà de 230 nm, la composition en titane baisse de nouveau rapidement au profit d'une augmentation rapide de la teneur en aluminium. Elle se stabilise ensuite à environ 25 % at. dans l'oxyde adjacent à la lamelle de phase γ -TiAl et à environ 30% at. au dessus de la lamelle de phase α_2 -Ti₃Al. Dans le même temps, la teneur en aluminium se stabilise respectivement à environ 30 et 25 % at. Par ailleurs, cette sous-couche a une épaisseur d'environ 100 nm lorsqu'on est au droit de la phase γ elle atteint 150 nm au droit de la phase α_2 . Cette sous-couche est donc constituée d'un mélange d'oxydes d'aluminium et de titane qui est plus épaisse et plus riche en oxyde de titane au droit de la phase α_2 de l'alliage.

Après cette troisième sous-couche de mélange d'oxydes, on note essentiellement un enrichissement en titane à l'interface oxyde / substrat dans le cas de l'analyse au droit de la phase γ -TiAl. Il s'agit certainement des nitrures précédemment mis en évidence lors de l'analyse de la composition de la zone intermédiaire formée au cours de l'oxydation de l'alliage au niobium sous les mêmes conditions. Au droit de la phase α_2 en revanche, après la troisième sous-couche d'oxyde mixte, il y a à nouveau un saut de la composition en titane accompagné d'une baisse rapide de la teneur en aluminium. Il s'agit de l'oxyde de titane qui s'étendent sur une épaisseur de près de 150 à 200 nm. Comme dans le cas précédent, l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat dans ces zones est également caractérisée par un pic en titane qui correspond là aussi certainement aux nitrures de titane.

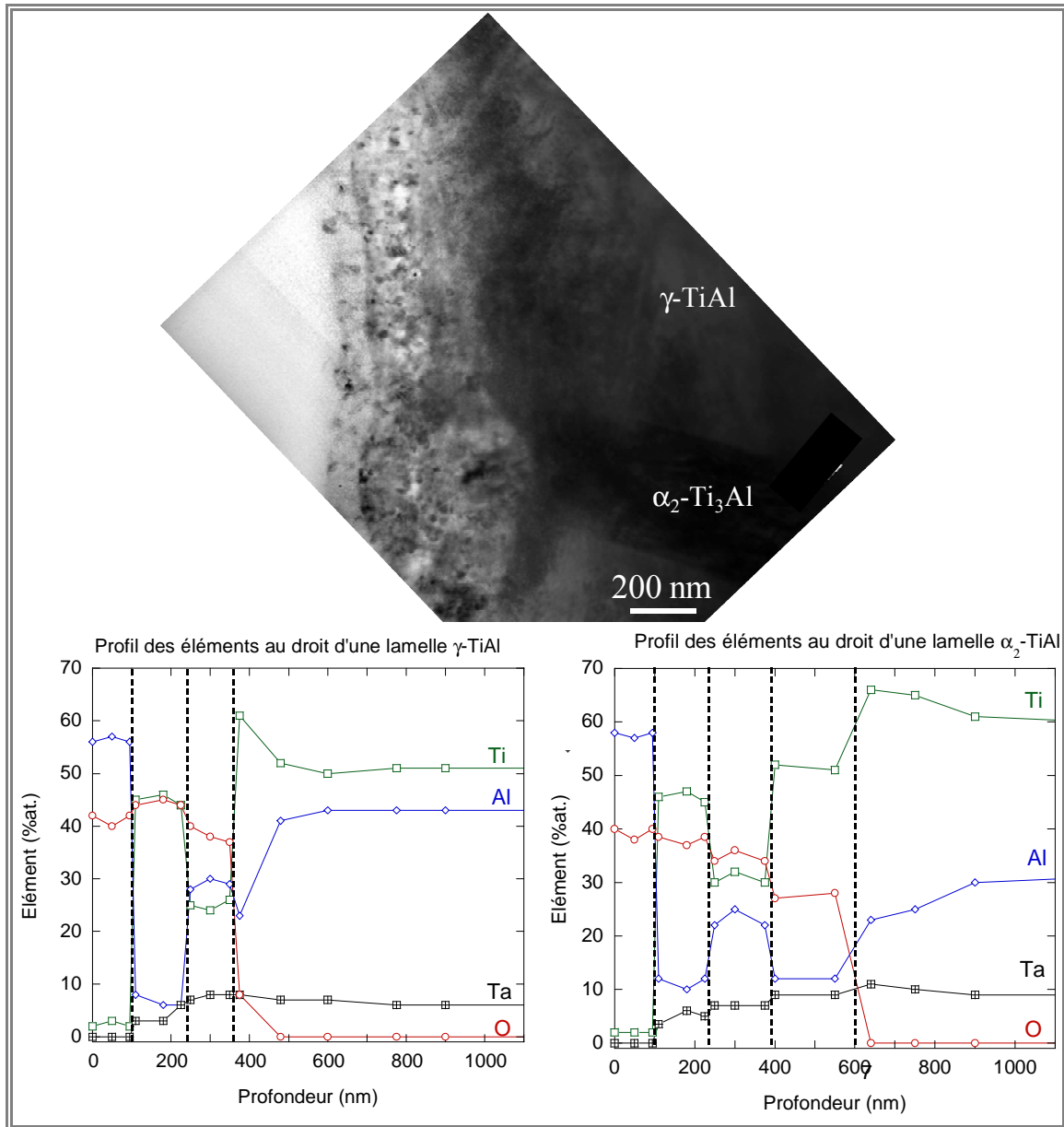


Figure IV- 25 : Vue en section transverse et profil de composition des éléments Ti, Al, Ta et O à travers l'oxyde formé en surface des lamelles des différentes phases α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl du substrat.

Dans le but d'identifier les différentes phases correspondant aux oxydes trouvés dans chaque sous-couche, plusieurs clichés de diffraction ont été réalisés à différents endroits et les résultats sont présentés dans la Figure IV- 26. Dans le cliché de diffraction « b » obtenu en faisant diffracter une cristallite de la sous-couche externe (Figure IV- 26a), les plans cristallographiques ont pu être identifiés et indexés en accord avec les plans de l'alumine gamma orientés suivant l'axe de zone [121]. Plusieurs autres taches sont également présentes et sont organisées en anneaux concentriques, ce qui traduit une cristallisation fine. En tenant compte des résultats précédents, nous pouvons donc dire que la sous-couche continue de 100 nm à la surface des échantillons de Ti-46Al-8Ta oxydés pendant 1000 h à 700°C sous air est une sous-couche d'alumine gamma. Le cliché de diffraction « d » a été obtenu en faisant diffracter une cristallite de la deuxième sous-couche (Figure IV- 26c). Pour ce faire, l'image a été orientée de façon à obtenir la diffraction telle que présentée sur le cliché. Ces plans ont été

par la suite indexés par les plans cristallographiques du rutile tétragonal orienté suivant l'axe de zone [110]. Par ailleurs, bien que peu intenses, de nombreuses autres tâches apparaissent et sont organisées en anneaux concentriques, traduisant la présence de fines cristallites. La deuxième sous-couche continue de l'oxyde est donc une sous-couche de rutile. Il n'a pas été possible de réaliser des clichés exploitables dans les couches plus profondes, mais la troisième sous-couche est probablement d'une couche mixte de rutile et d'alumine gamma, plus riche en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lorsque le substrat en dessous est la phase $\gamma\text{-TiAl}$ et plus riche en rutile lorsque le substrat est la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. Dans ce dernier cas, la quatrième sous-couche formée dans les creux juste avant la zone de précipitation des nitrures est constituée de rutile.

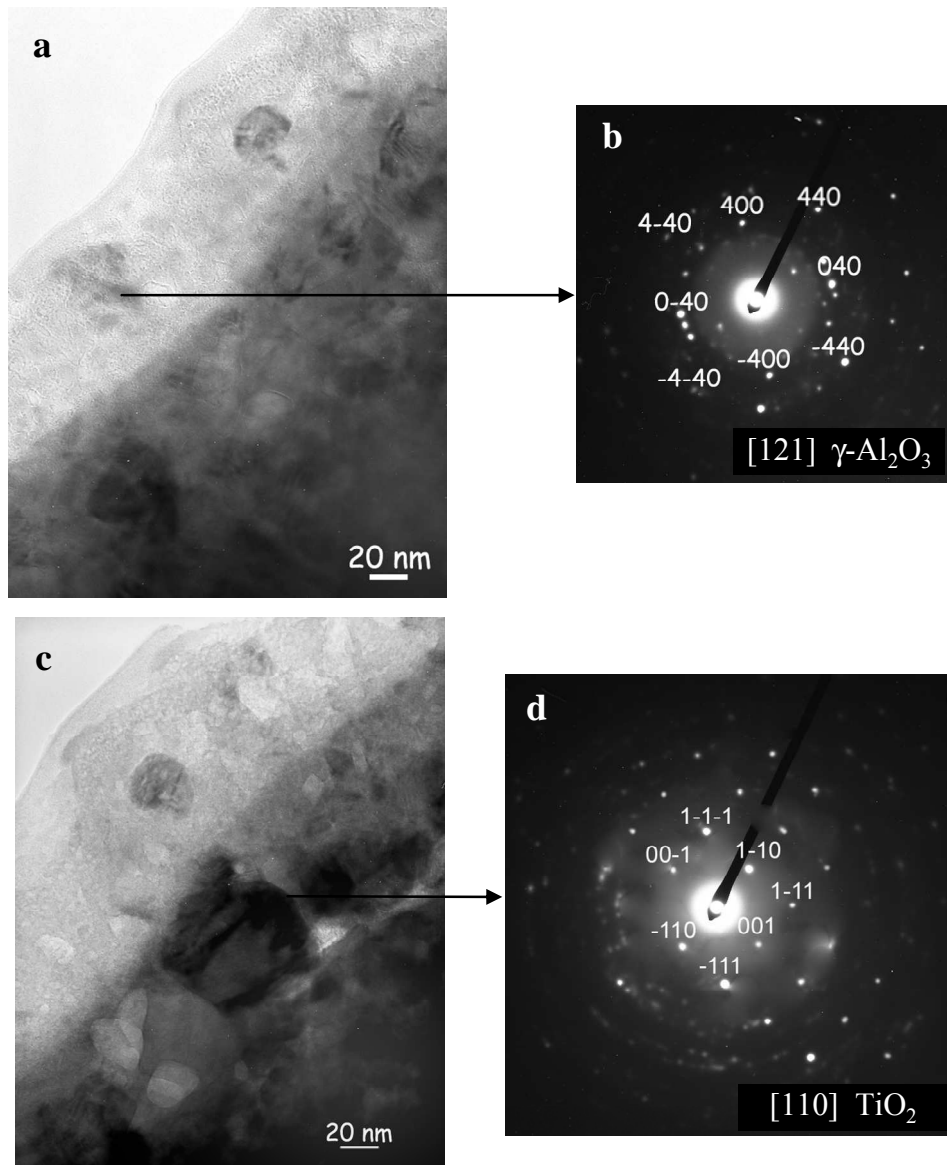


Figure IV- 26 : (a) Image MET à fort grandissement prise de façon à ce que la cristallite pointée soit bien orientée selon un axe de zone; (b) cliché de diffraction correspondant. (c) Image MET à fort grandissement prise de façon à bien orienter le cristallite indexé dans la deuxième sous-couche; (d) cliché de diffraction correspondant.

La tentative de caractérisation des zones hétérogènes aux joints de grain par diffraction s'est avérée infructueuse en raison soit de leur mauvaise orientation, soit de leur

non transparente. Toutefois, plusieurs séries de pointés d'analyse ont été effectués et un exemple est donné dans la *Figure IV- 27*. Cette figure a été reconstruite à partir de 3 clichés d'images MET et les pointés ont été réalisés sur les zones présentant des contrastes différents. Les résultats d'analyse EDX sont reportés dans le *Tableau IV- 3*. D'après ces résultats, les zones sombres (pointés 1, 2, et 5) ont des teneurs très élevées en Ta qui peuvent atteindre 41 % at. En revanche, les zones plus claires renferme à peine 1 % at. de Ta et ont des compositions de α_2 -Ti₃Al appauvri en Al.

Ces zones hétérogènes à l'interface oxyde / substrat au droit de joints de grains sont donc constituées par une phase très riche en Ta (avec des compositions d'environ 40% at.) qui se forme suite au rejet du Ta par la phase α_2 -Ti₃Al.

L'analyse du joint de grain a révélé la présence d'un oxyde riche en aluminium avec à peine 7% at. de titane, ce qui signifie qu'il y a également oxydation intergranulaire lorsque le joint de grain affleure la surface. De part et d'autre de ce joint, les résultats d'analyses ont donné des compositions similaires à celles des deux phases du substrat.

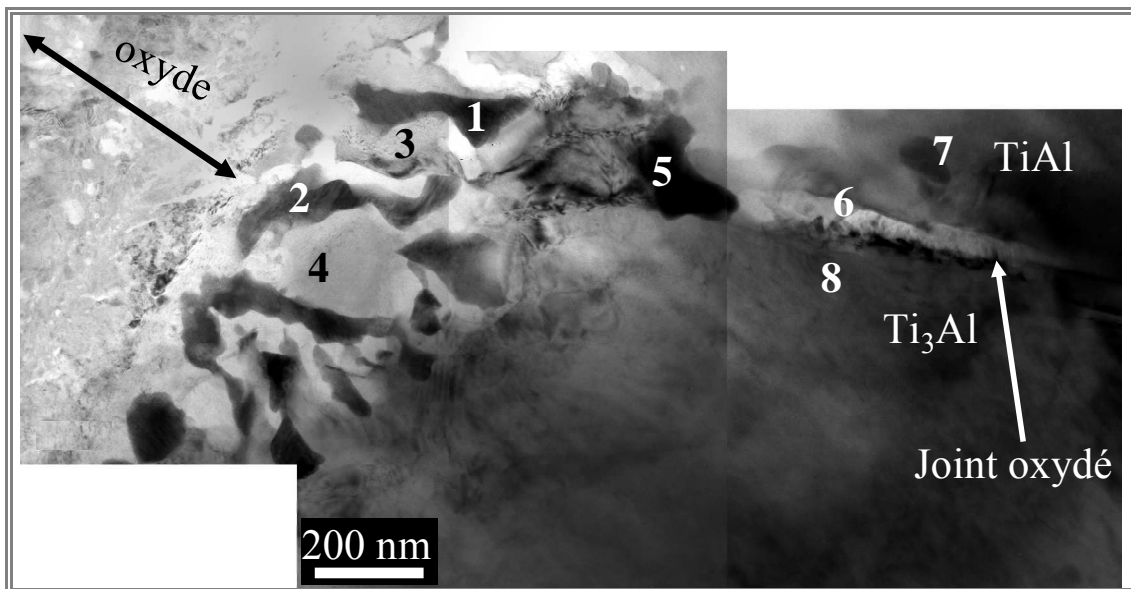


Figure IV- 27 : Vue à fort grandissement sur la zone de phases hétérogènes et pointés d'analyses EDX.

Tableau IV- 3 : Tableau récapitulatif des différents pointés d'analyse effectués dans la figure.

Zone analysée	Pourcentage des éléments (% at.)				Observations
	Ti	Al	Ta	O	
1-2-5	29	30	41	-	Phase riche en Ta
3-4	74	25	1	-	Ti ₃ Al appauvri en Ta
6	7	69	1	23	Alumine au joint de grain
7	48	44	8	-	TiAl
8	59	32	9	-	Ti ₃ Al

La *Figure IV- 28* présente un joint de grain proche de la surface d'un échantillon oxydé pendant 1000 h. L'analyse le long de la ligne marquée par un trait interrompu a donné des teneurs en aluminium oxygène et titane de 62%at., 30%at. et 7% at. respectivement. Ces résultats confirment la présence d'alumine aux joints de grains affleurant la surface. L'analyse des précipités sombres long de ce joint (2, 3, 4) a donné des teneurs en Ti, Al et Ta de 47% at., 32% at. et 14% at. Il s'agit donc d'une phase riche en Ta.

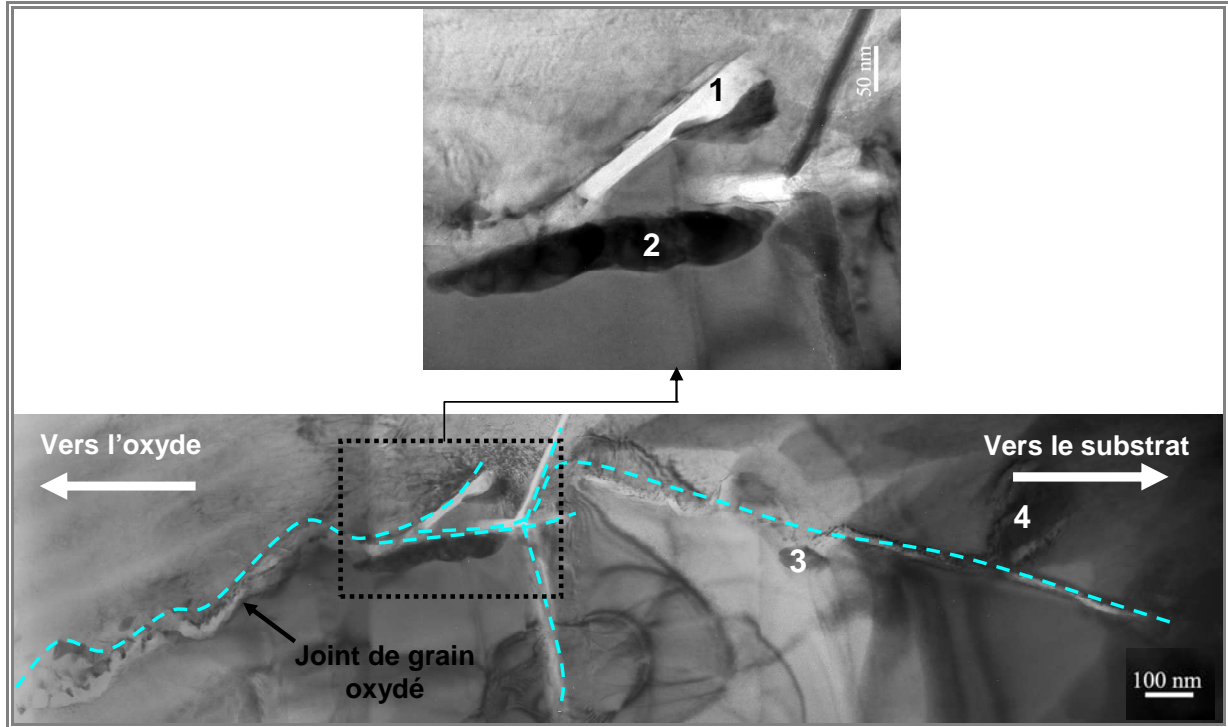


Figure IV- 28 : Joint de grain oxydé proche de la surface de l'échantillon.

Au cours du polissage ionique au PIPS, certaines zones du substrat au voisinage de la couche d'oxyde ont été également amincies jusqu'à la transparence et ont été analysées. Des exemples d'images MET de ces zones sont présentés dans la *Figure IV- 29*. Le cliché « a » montre une série alternée de lamelles α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl, tel qu'il avait été précédemment montré lors de l'analyse du matériau à l'état de réception. Cependant, dans ce cas, il y a en plus une précipitation d'une phase riche en Ta aux joints de lamelles, avec des tailles comprises entre quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres.

La *Figure IV- 29b* montre un cliché dans une autre zone où les précipités sont légèrement plus gros et dont l'orientation a permis de réaliser le cliché de diffraction de la *Figure IV- 29c*. L'analyse de ces précipités donne des compositions en Ta de 16 à 17 % at., contre 7 % environ mesuré dans les grains. Les tâches du cliché de diffraction obtenu en sélectionnant l'aire matérialisée par le cercle en traits interrompus ont été indexées en accord avec les plans de diffraction d'une phase TiAlTa tétragonale centrée de paramètre de maille $a=b=0,3845$ nm et $c=0,8577$ nm.

Ceci montre qu'en plus de la précipitation aux joints de grains, une autre phase enrichie en Ta de structure tétragonale centrée se forme également aux joints de lamelles α_2 -Ti₃Al / γ -TiAl, dans le substrat, près de l'interface oxyde / substrat.

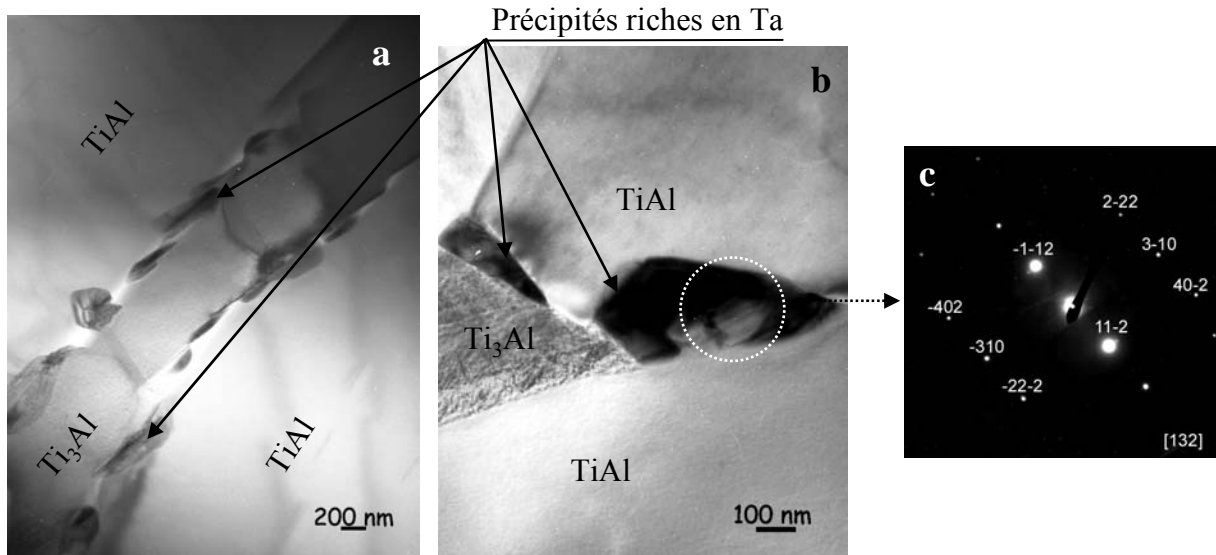


Figure IV- 29 : (a et b) : Clichés MET montrant la formation de précipités riches en Ta aux joints de lamelles. (c) : Cliché de diffraction sur un gros précipité dans une zone inter lamellaire.

4.5. Résumé.

Au cours de l'oxydation isotherme à 700°C sous air des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta la croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique après une étape initiale de cinétique gouvernée par les réactions chimiques qui durent à peine 30 minutes dans le cas de l'alliage au Nb et qui atteint 12 heures dans le cas de l'alliage au Ta. Au cours de cette période initiale le gain de masse augmente très rapidement ce qui résulte en des prises de masses plus importantes dans le cas de l'alliage au Ta comparativement à l'alliage au Nb. Dans les deux cas, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde après cette période initiale suit une loi parabolique avec une réduction progressive par paliers de la constante parabolique de vitesse. Cette vitesse de croissance de la couche d'oxyde est comparable pour les deux alliages même si elle reste légèrement plus élevée dans le cas de l'alliage au Ta comparée à l'alliage au Nb durant les 50 premières heures d'oxydation.

Au bout de 50 h d'oxydation, la couche d'oxyde en surface est constituée de deux sous-couches à la surface de l'alliage au Nb. La sous-couche externe est riche en alumine amorphe et la sous-couche interne est constituée d'alumine amorphe renfermant de nombreuses petites cristallites de rutile. Dès les 50 premières heures d'oxydation de l'alliage au Ta, l'oxyde en surface présente des débuts de cristallisation plus marqués que dans le cas de l'alliage au Nb, avec néanmoins une localisation préférentielle sur l'une des phases du substrat (la phase α_2 -Ti₃Al). L'ensemble de ces cristallites reste noyé dans une matrice amorphe qui est manifestement l'alumine amorphe précédemment décrite. A l'interface oxyde/ substrat, cette sous-couche présente des zones locales de précipitation de nitrure de titane au sein de la matrice d'alumine amorphe. L'ensemble des observations faites sur les deux alliages est résumé par les schémas de la Figure IV- 30.

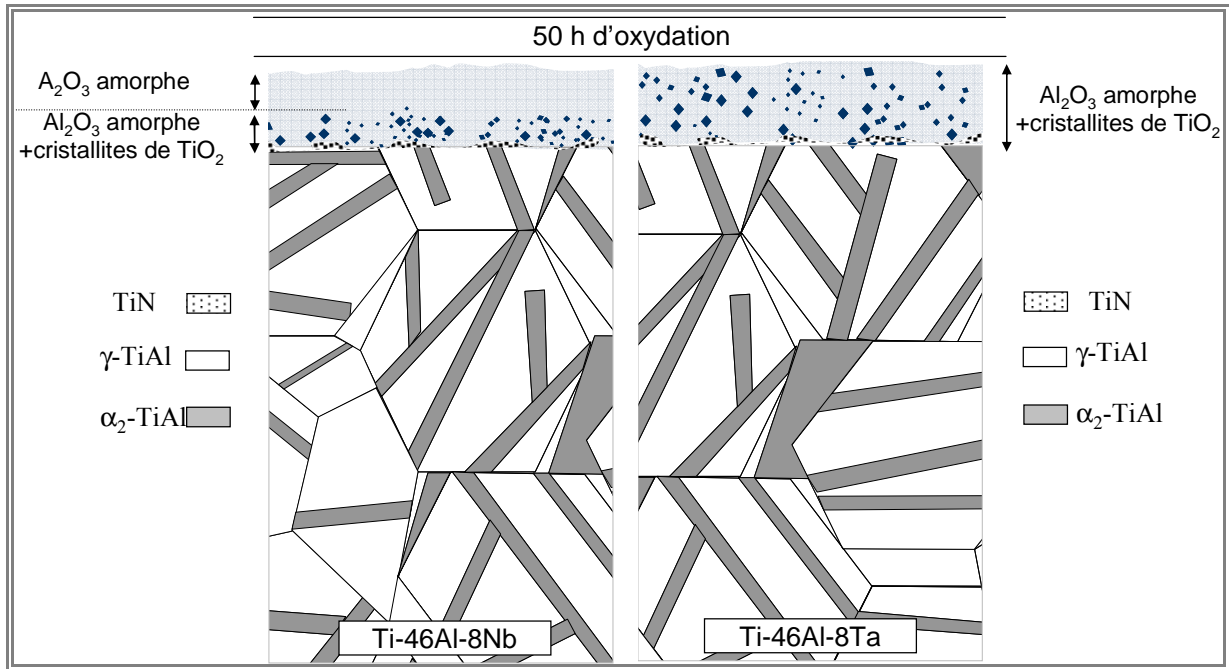


Figure IV- 30 : Modèles de structure de la couche d'oxyde après 50 h d'oxydation isotherme des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta.

Après 1000 h d'oxydation, la couche d'oxyde à la surface de l'alliage au Nb est toujours formée de deux sous-couches. Cependant, elle est plus épaisse et la sous-couche externe est désormais complètement cristallisée et constituée de fines cristallites d'alumine gamma (γ - Al_2O_3) sur une épaisseur moyenne d'environ 200 nm. A ce stade, la sous-couche interne est entièrement constituée de cristallites de rutile (TiO_2) et la transition entre les deux sous-couches est une zone de mélange des oxydes TiO_2 et Al_2O_3 sur une épaisseur d'environ 50 nm. Il a été également démontré que la première partie de la zone intermédiaire à l'interface oxyde / substrat après 1000 h d'oxydation est constituée d'une couche continue de nitrure de titane (TiN). L'autre partie, en contact direct avec le substrat apparaît globalement légèrement appauvrie en Al. Cependant, aucune trace de Ti_3Al n'a été observée dans les zones analysées de la sous-couche, ce qui traduit le fait que l'appauvrissement en Al dans la phase γ -TiAl n'est pas suffisamment prononcé pour former une telle phase.

Dans le cas de l'alliage au Ta, la structure de la couche d'oxyde est plus complexe et est liée à la nature de la phase oxydée du substrat. Après 1000 h d'oxydation, elle est également complètement cristallisée, et est constituée aussi de plusieurs sous-couches. Quelle que soit la nature du substrat sous jacent, la sous-couche externe est constituée de petits cristallites d'alumine gamma et a une épaisseur uniforme d'environ 100 nm. En dessous de cette sous-couche, se trouve une sous-couche de rutile qui s'étend sur une épaisseur d'environ 150 nm. Les deux sous-couches se mélangent sur une épaisseur d'environ 20 à 30 nm. Ensuite apparaît une sous-couche d'oxydes mixtes de rutile et d'alumine gamma qui est légèrement plus épaisse et plus riche en rutile lorsque le substrat en dessous est la phase α_2 - Ti_3Al . La zone d'oxyde mixte est la dernière sous-couche d'oxyde au dessus du substrat de type γ -TiAl avant la zone d'enrichissement en précipités de Ti qui sont probablement des précipités de TiN à l'interface oxyde / substrat. En revanche, au dessus du substrat de type α_2 - Ti_3Al , il y a en plus des sous-couches riches en oxyde de titane d'épaisseur pouvant aller jusqu'à 200 nm, juste avant la zone de précipitation des nitrures à l'interface entre le substrat et l'oxyde.

De nettes différences de structure de la couche d'oxyde et dans une certaine mesure du substrat sous-jacent lors de l'oxydation des deux alliages concernent également les joints de grains et les joints de lamelles proches de la surface d'oxydation. En effet, dans le cas de l'alliage au Ta, il y a également de l'oxydation inter granulaire avec formation d'un oxyde riche en aluminium (probablement l'alumine), et la profondeur de pénétration de l'oxyde peut dépasser le micromètre après 1000 h d'oxydation. Cette oxydation du joint de grain s'accompagne en outre de la précipitation le long de l'oxyde d'une phase enrichie en tantale. Au niveau de ces joints, à l'interface oxyde / substrat, la phase riche en tantale se forme consécutivement au rejet de cet élément et à l'appauvrissement de la phase α_2 -Ti₃Al. En plus, dans le substrat proche des zones oxydées, il y a également précipitation interlamellaire de la phase riche en tantale, avec des compositions égales à celles trouvée dans les précipités le long des joints de grains oxydés. Lesdits précipités sont à priori des précipités de la phase TiAlTa de structure tétragonal centrée. L'ensemble des observations faites sur les deux alliages après 1000 h d'oxydation est résumé par les schémas dans la *Figure IV- 31*.

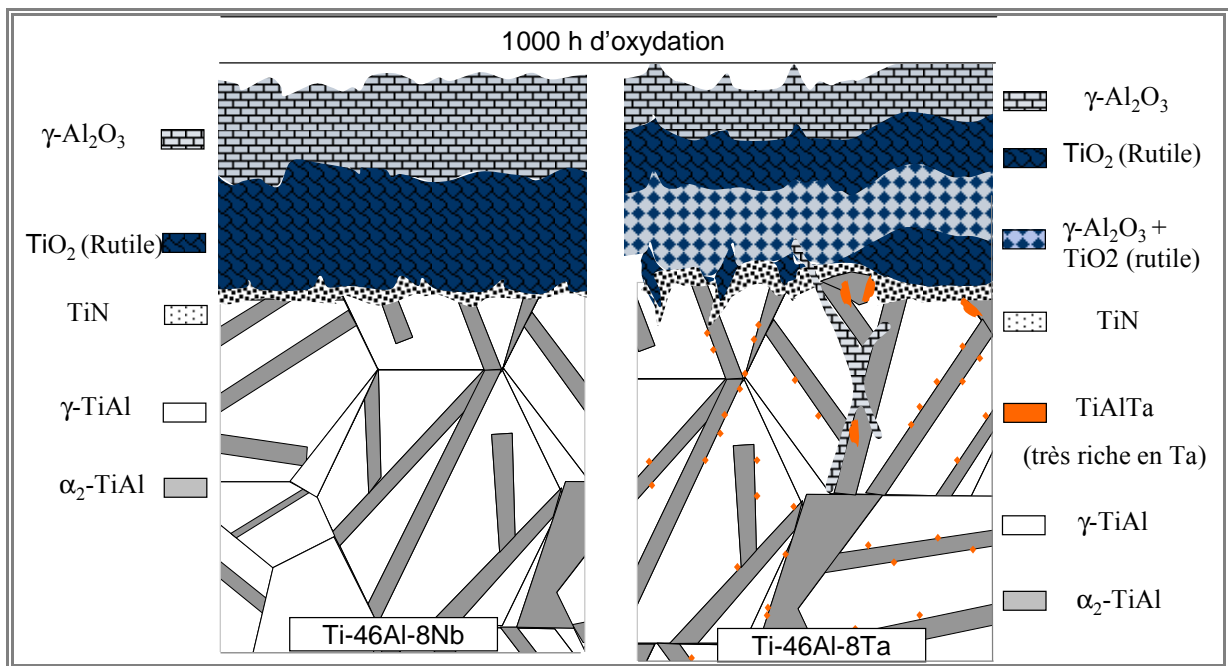


Figure IV- 31 : Modèles de structure de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation isotherme des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta.

Chapitre V. Comportement mécanique de l'alliage Ti-46Al-8Ta

Sommaire

5.1	Introduction	109
5.2	Influence de la température sur les propriétés mécaniques en traction.....	110
5.2.1	Résultats expérimentaux.	110
5.2.2	Fractographie.....	112
5.2.2.1	<i>Aspect généraux.</i>	112
5.2.2.2	<i>Détail des faciès de rupture.</i>	114
5.3	Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques en traction.	120
5.3.1	Résultats expérimentaux.	120
5.3.2	Fractographie.....	122
5.4	Influence de l'environnement d'essai sur les propriétés de traction à chaud.....	123
5.5	Essais de fragilisation.....	124
5.5.1	Fragilisation à chaud sous contrainte.	124
5.5.1.1	<i>Essais préliminaires de fluage.</i>	124
5.5.1.2	<i>Essais de traction sur éprouvettes pré-fluées.</i>	126
5.5.2	Fragilisation par l'environnement oxydant.	128
5.5.3	Fragilisation par traitement de recuit à 700°C.	129

5.1. Introduction

Pour les raisons évoquées au chapitre II, nous présenterons ici uniquement les résultats des essais mécaniques sur l'alliage Ti-46Al-8Ta. L'ensemble des résultats a été obtenu à partir d'essais réalisés sur des éprouvettes de géométries « M12 » et « M10 ». La première série d'essais de traction en fonction de la température a été faite sur des éprouvettes de géométrie M12. A la fin de cette série de tests, certaines variations de propriétés ont été observées. Ces dernières ont été attribuées aux fissures observées sur certains barreaux à l'état de réception qui ont des profondeurs de pénétration pouvant aller jusqu'à 2 mm dans certains cas. Nous avons donc planifié la suite des essais mécaniques avec des éprouvettes de géométrie M10, ce qui présentait le double avantage de doubler le nombre d'éprouvettes possibles par barreau (et donc d'augmenter les possibilités d'essais) et d'éviter les fissures préexistantes ayant des profondeurs de pénétration allant jusqu'à 1,5 mm.

Avec cette nouvelle géométrie d'éprouvette, nous avons étudié la variation des propriétés en traction de l'alliage Ti-46Al-8Ta en fonction de la vitesse de déformation. Les résultats de ces essais ont été par la suite utilisés pour définir les paramètres d'essais de fluage à 700°C sous air laboratoire dans le but d'étudier les possibles couplages entre comportement à l'oxydation et propriétés mécaniques de l'alliage au Ta. Avant ces essais de fluage, il a été jugé nécessaire d'étudier l'effet de l'environnement oxydant sur les propriétés en traction à 700°C. Certaines éprouvettes ont été alors testées sous argon (à 99,99%) et sous vide (5×10^{-5} mbar) et les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus sous air. Des essais de fragilisation ont été également effectués, en fluant certains échantillons et en exposant d'autres à 700°C durant 120 h sous différents environnements, puis en les testant en traction à température ambiante et à 700°C. Les résultats des essais sur les éprouvettes ainsi pré-exposées à chaud avec ou sans charge ont été comparés à ceux des éprouvettes usinées dans le matériau à l'état de réception.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter l'évolution des propriétés en traction de l'alliage Ti-46Al-8Ta en fonction de la température. Puis nous poursuivrons par l'étude de l'effet des vitesses de déformation sur ces propriétés mécaniques à température ambiante, ainsi qu'à 700°C. Ensuite nous présenterons l'effet de l'environnement d'essais sur ces propriétés en traction à 700°C avant de terminer par les résultats des différents essais de fragilisation effectués.

5.2. Influence de la température sur les propriétés mécaniques en traction.

5.2.1. Résultats expérimentaux.

Le *Tableau V- 1* résume les propriétés mécaniques en traction en fonction de la température obtenues pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$. Des barreaux issus de deux coulées différentes et ayant subi le même traitement thermique ont été testés. Dans ce tableau, les résultats obtenus à partir des barreaux de la première coulée sont représentés sur fond gris. Ceux de la deuxième coulée sont représentés sur fond blanc et pour cette deuxième série de tests, selon que l'on ait utilisé respectivement les éprouvettes de géométrie M12 ou celles de géométrie M10, les résultats sont présentés sur fond clair ou sur fond hachuré.

Tableau V- 1 : Récapitulatif des essais de traction à $10^{-4} s^{-1}$ en fonction de la température.

Temp. (°C)	Coulée / Géométrie	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	ϵ_p (%)	Localisation rupture
25	N°2/M12	145,2	-	407,4	0,26	-	filets
		143,1	-	523,3	0,42	-	filets
	N°2/M10	161,4	-	602,5	0,44	0,07	zone utile
		170,5	616,7	619,6	0,60	0,22	zone utile
200	N°1/M12	150,4	558,2	640,3	1,59	1,18	zone utile
	N°2/M12	153,7	536,3	593,6	1,13	0,83	Filets
400	N°1/M12	151,5	545,0	618,0	0,98	0,77	zone utile
	N°2/M12	148,1	542,4	644,0	1,60	1,19	zone utile
600	N°1/M12	143,9	533,0	606,0	1,40	1,04	zone utile
	N°2/M12	124,8	534,4	595,0	1,32	0,84	zone utile
700	N°1/M12	-	550	595	-	-	filets
	N°2/M12	120,9	537,9	628,8	1,60	1,03	zone utile
		120,2	548,2	650,6	1,35	0,81	zone utile
	N°2/M10	123,8	552,4	653,6	1,51	1,00	Zone utile
750	N°1/M12	122,5	519,0	569	1,10	0,6	zone utile
	N°2/M12	111,2	461,1	524,9	1,59	1,13	zone utile
	N°2/M10	131,2	501,6	590,4	1,12	0,61	zone utile
800	N°2/M12	100,19	476,5	573,8	3,88	3,34	zone utile
900	N°1/M12	-	-	422	-	-	zone utile
		76,0	376,0	416	22,63	22,17	zone utile
	N°2/M12	86,7	377,8	423,3	23,87	22,49	zone utile

La rupture des deux éprouvettes de géométrie M12 testées à température ambiante ainsi que deux autres de la même géométrie testées à 200°C et à 700°C s'est faite de manière précoce au niveau des filets dans les têtes d'amarrage, rendant ces essais difficilement exploitables. Ces ruptures précoces ont été attribuées aux fissures précédemment mentionnées.

La variation du module d'Young et de la limite conventionnelle d'élasticité (définie comme la contrainte à 0,2% de déformation plastique) en fonction de la température sont illustrées par les courbes de la *Figure V- 1*. Les modules d'Young obtenus à partir des essais sur les deux éprouvettes rompues précocement à température ambiante sont reportés dans le graphe avec des marqueurs pleins en rouge. Ces valeurs sont faibles comparés à celles

obtenues à partir des éprouvettes rompues dans la zone utile, les éprouvettes étaient probablement endommagées avant le test. L'ensemble de ces résultats montre que le module d'Young et la limite d'élasticité diminuent avec l'augmentation de la température d'essai. Dans le cas de la limite d'élasticité, nous pouvons noter une diminution importante de la température ambiante jusqu'à 200°C, une décroissance est plus faible entre 200°C et 750°C, inter-lamellaire une forte chute au-delà de 750°C indiquant un changement des modes de déformation du matériau.

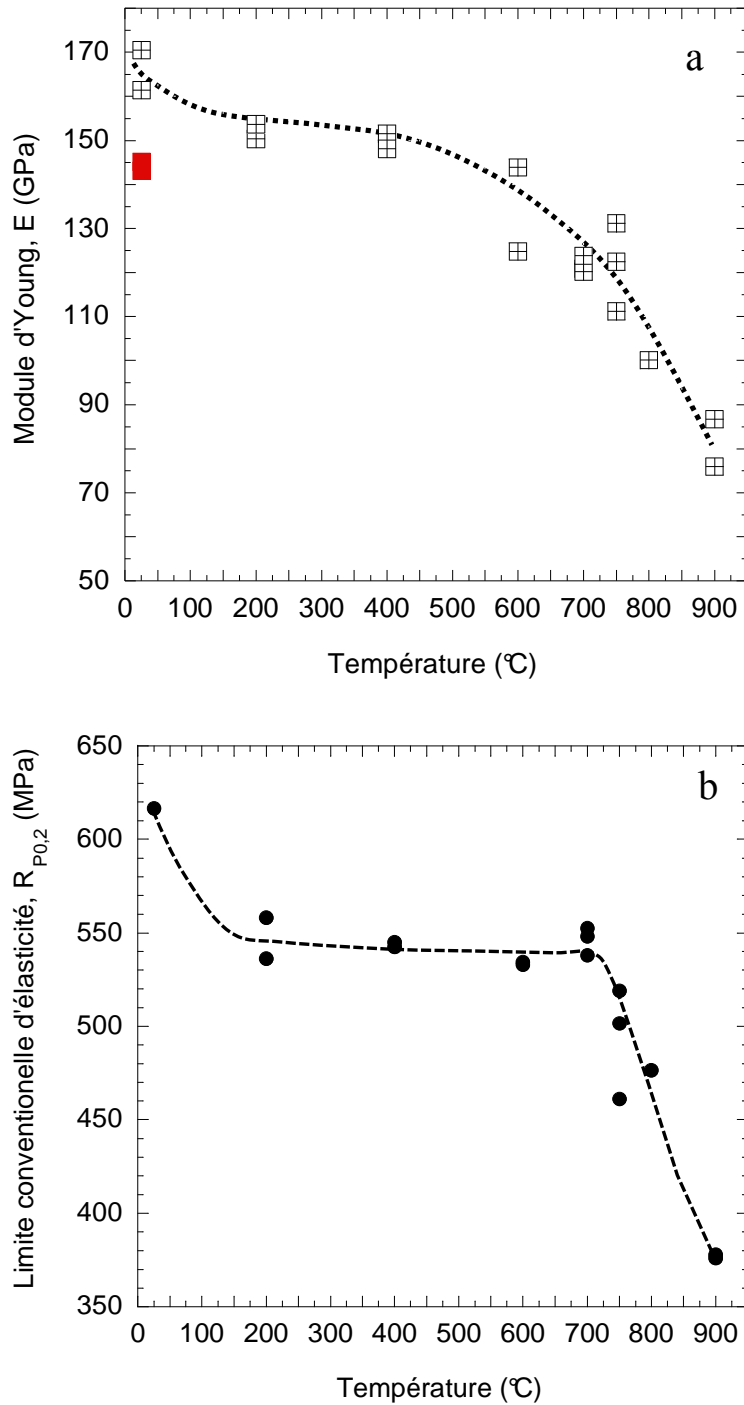


Figure V- 1 : Influence de la température sur le module d'Young (a) et sur la limite d'élasticité (b).

La variation de la déformation totale à la rupture est présentée dans la *Figure V- 2*. A basse température, elle est faible et atteint à peine 0,5%. Puis, elle augmente progressivement avec la température et passe d'environ 0,5% à température ambiante à environ 1,5% à 750°C. Au-delà de cette température, l'augmentation s'accélère et atteint 24% à 900°C. Ceci traduit le fait qu'entre 750°C et 800°C, le matériau est passé d'un comportement de type quasiment fragile à un comportement clairement ductile. La température de transition ductile fragile se situe donc dans ce domaine de température pour la vitesse de déformation imposée à savoir 10^{-4}s^{-1} .

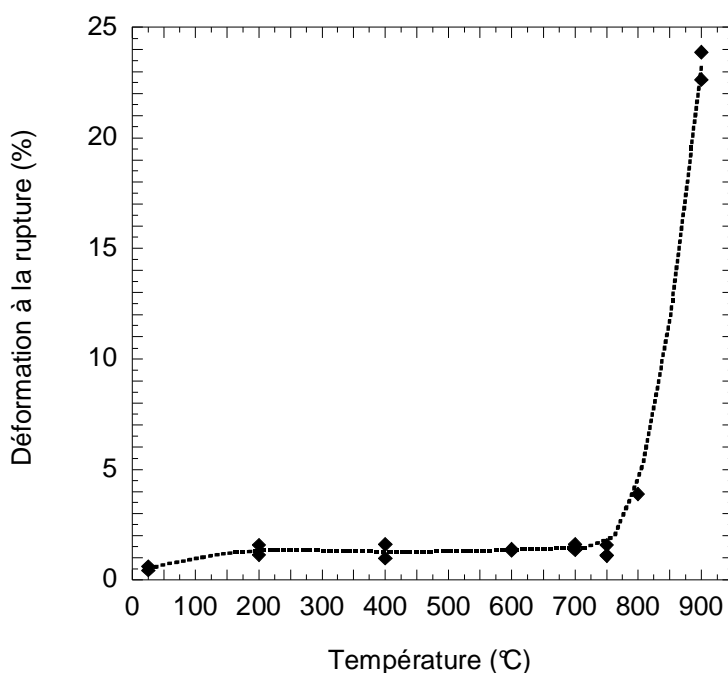


Figure V- 2 : Influence de la température sur la déformation totale à la rupture.

5.2.2. Fractographie.

5.2.2.1. Aspect généraux.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le but de déterminer les caractéristiques des faciès de rupture, et donc de préciser les mécanismes ayant conduit à leur formation. Dans un premier temps, nous avons réalisé des images à faible grandissement pour vérifier l'homogénéité du mode de rupture sur l'ensemble du faciès. Ces images sont présentées à la *Figure V- 3*.

Les micrographies après rupture à température ambiante et à 200°C présentent des faciès plans, peu rugueux, dans un plan perpendiculaire à l'axe de traction. Au fur et à mesure que la température augmente, ces faciès présentent des reliefs de plus en plus marqués, signe de l'apparition progressive d'une certaine ductilité. Pour les températures intermédiaires (700°C et 750°C) on aperçoit des signes de décohérence de grains (et / ou de lamelles) marquées par la présence de plusieurs fissures secondaires en dehors du plan de rupture. A 800°C, en plus des détails observés aux températures plus basses, on commence à voir de petites cavités témoignant d'un amorçage de la rupture suivant un mode ductile. Par ailleurs, la surface de l'éprouvette présente de nombreuses irrégularités qui indiquent un début de striction. A 900°C, le faciès est très marqué et ne présente plus de signe de clivage. La

présence de nombreuses cavités sur toute la surface de rupture traduit une rupture complètement ductile. Par ailleurs, la striction est désormais évidente.

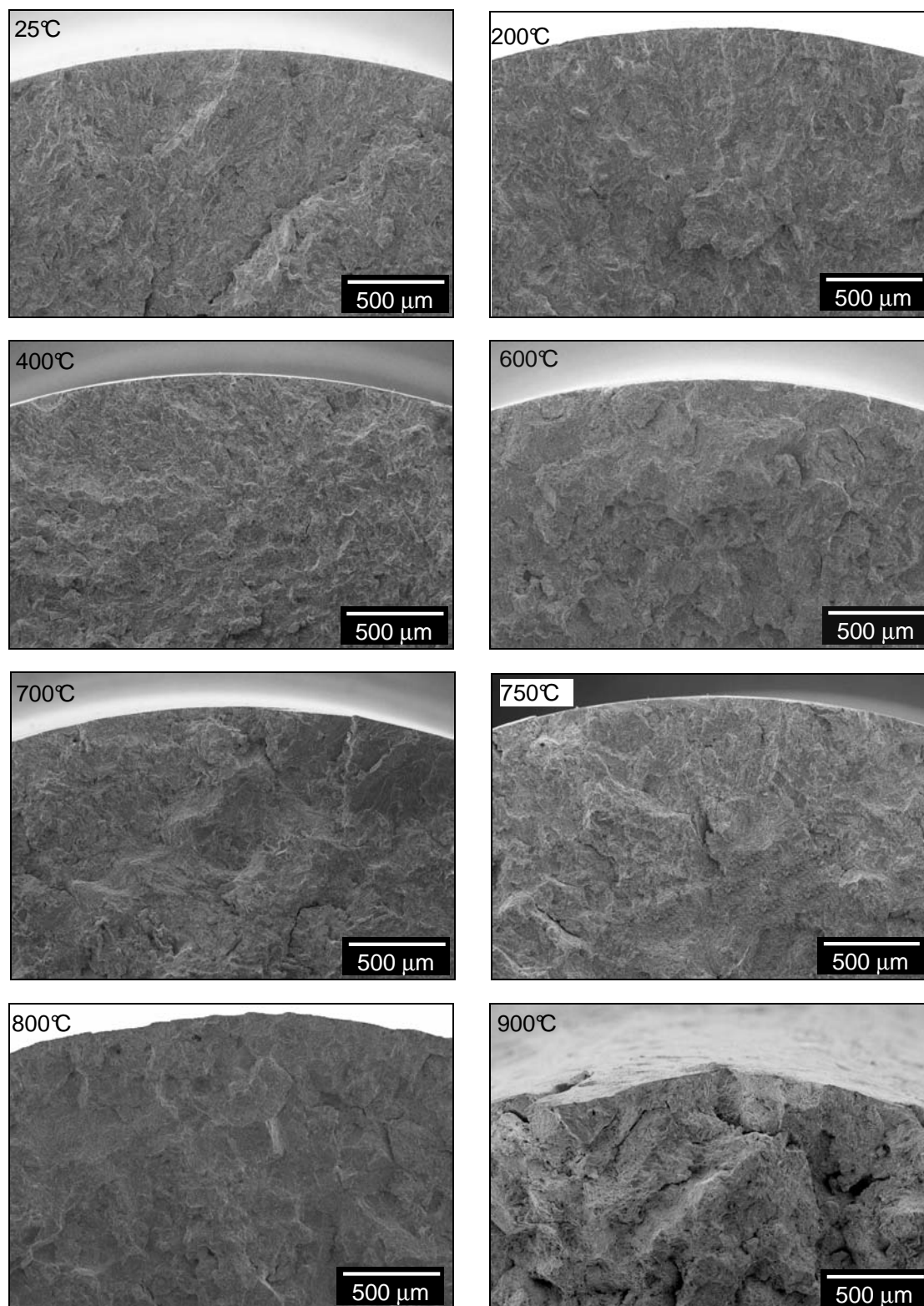


Figure V- 3: Micrographies obtenues au MEB en électrons secondaires des faciès de rupture des échantillons en fonction de la température.

Les faciès de rupture ont été ensuite examinés en détails à plus fort grossissement dans le but de préciser les mécanismes ayant entraîné les ruptures lors de chaque essai.

5.2.2.2. Détail des faciès de rupture.

A température ambiante, les détails du faciès de rupture après traction à $10^{-4} s^{-1}$ indiquent la présence de nombreuses feuilles de clivages (*Figure V- 4*). Ces surfaces ont un aspect brillant et les différentes feuilles de clivage laissent apparaître des rivières dont la convergence indique le sens de propagation de la fissure. Cette propagation se fait localement d'un grain à l'autre à travers le joint de grains sans changement de la direction de propagation. En somme, la rupture du matériau à température ambiante est fragile et la propagation de la fissure entraînant cette rupture est de type transgranulaire.

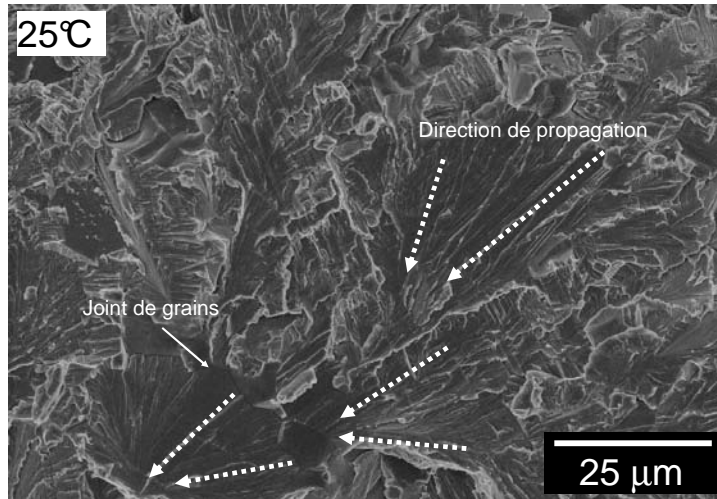


Figure V- 4 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à la vitesse de $10^{-4} s^{-1}$ à température ambiante.

A 200°C, le faciès de rupture n'est plus aussi plan qu'à 25°C, bien qu'il présente toujours les feuilles de clivage caractéristiques d'une rupture fragile. A la différence du faciès obtenu après rupture à température ambiante, le faciès de rupture à 200°C présente en plus des déchirures locales traduisant l'existence de fissures secondaires en dehors du plan de propagation de la fissure principale. Le gain de ductilité apparent observé entre la température ambiante et 200°C est donc dû à l'apparition des fissures secondaires.

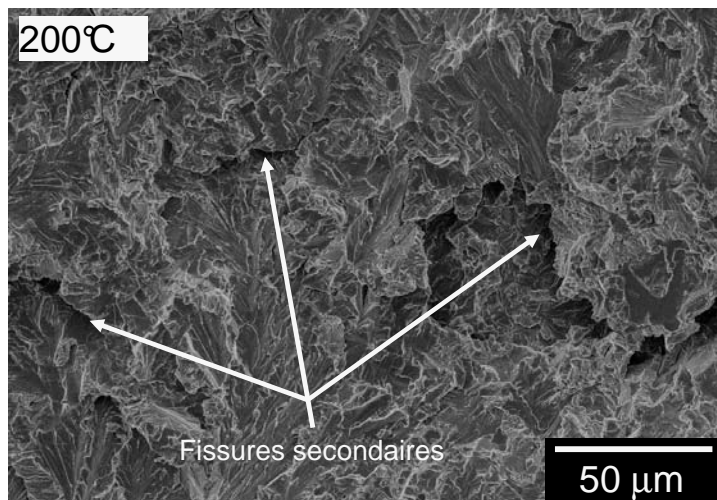


Figure V- 5 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et 200°C.

A 400°C, le faciès de rupture reste couvert de feuilles de clivage, même si ces dernières ne sont plus aussi planes qu'à température ambiante. Le mode de rupture reste transgranulaire et, comme précédemment, la rupture s'est faite de façon brutale par clivage. Le faciès de rupture présente une multiplication du nombre de fissures secondaires, en dehors du plan de la rupture. Ceci apporte un élément d'explication à l'augmentation de la rugosité de la surface observée lorsque la température d'essai augmente dans le domaine fragile. En effet, la multiplication de ces fissures secondaires proches du plan de rupture favorise les changements locaux de direction de propagation de la rupture principale.

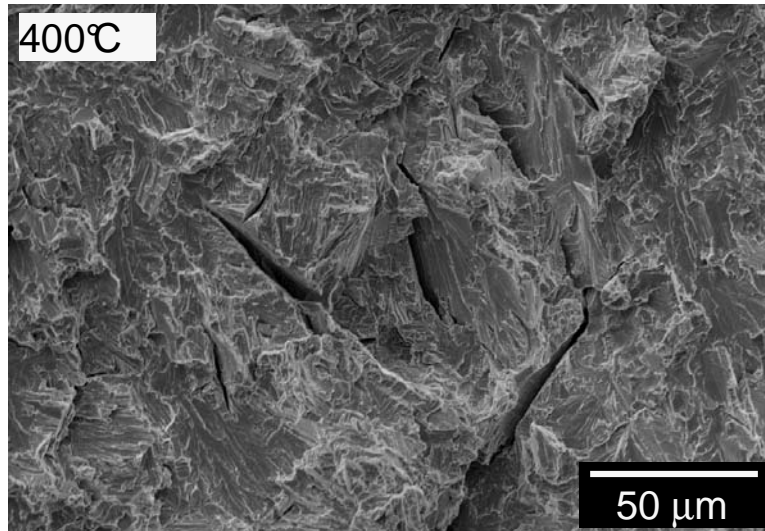


Figure V- 6 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4}s^{-1}$ et 400°C.

A 600°C, les feuilles de clivage observées précédemment aux températures plus basses restent présentes mais sont moins nombreuses. On note l'apparition de quelques facettes qui traduisent des décohésions de joints de grains. La rupture du matériau à 600°C reste donc fragile et la propagation des fissures se fait en modes intragranulaire et intergranulaire. Ces observations permettent de montrer que lorsque la température augmente, les joints semblent fragilisés.

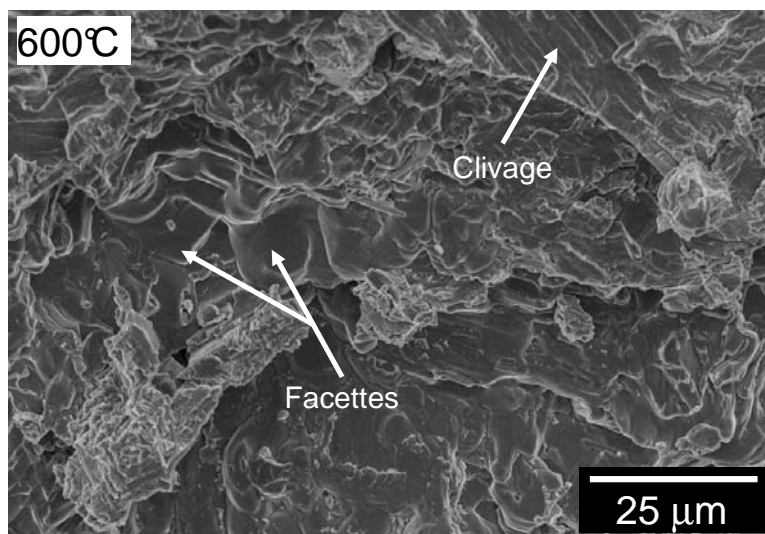


Figure V- 7 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4}s^{-1}$ et 600°C.

Le faciès de rupture à 700°C présente un aspect bien particulier. En fond des macro-crevasses similaires à celles observées précédemment (*Figure V- 3*), on peut remarquer d'après la *Figure V- 8a* que la fraction surfacique de facettes a augmenté par rapport au faciès à 600°C. Cependant, les zones de rupture intragranulaires restent majoritaires par rapport aux décohésions intergranulaires. Par ailleurs, on peut aussi noter une décohésion des lamelles parallèles à l'axe de sollicitation, signe d'une rupture inter-lamellaire. La rupture brutale du matériau survient suite à une propagation par clivage intragranulaire. Les directions de propagation de la rupture par clivage (*Figure V- 8b*) indiquent que cette dernière est amorcée au niveau des facettes (donc des joints de grains). La rupture du matériau à 700°C est donc de type fragile avec des modes de propagation intergranulaire, intragranulaire et inter-lamellaire.

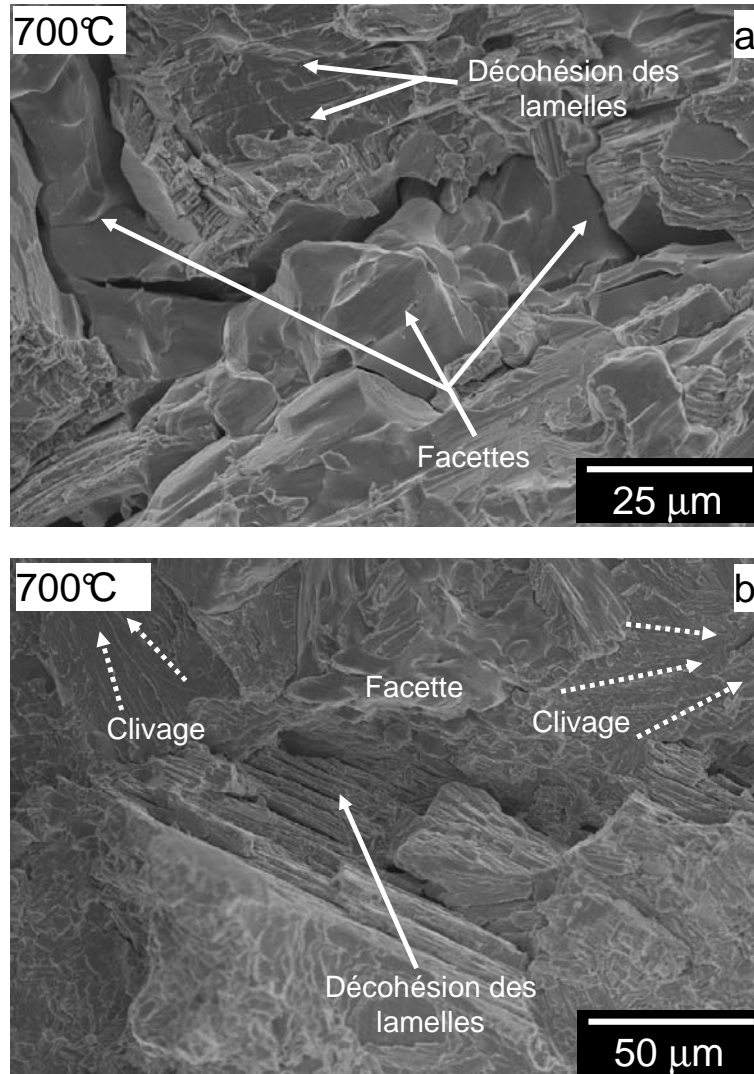


Figure V- 8 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et 700°C.

Pour la vitesse de déformation étudiée, la déformation à la rupture enregistrée à 750°C reste du même ordre que celle à 700°C. Le faciès de rupture présente également les mêmes caractéristiques que précédemment. Le mode de rupture reste fragile avec 3 modes de propagation des fissures, à savoir intergranulaire, intragranulaire et inter-lamellaire. La décohésion des lamelles en fond de crevasses est cependant plus importante que précédemment et est marquée par des espacements inter-lamellaires plus importants. On note en outre la présence de nombreuses marches de hauteurs variables qui assurent la jonction

entre des plans de clivage, ou qui raccordent des plans de clivages avec d'autres plans cristallographiques. Ces marches bien marquées sont le signe d'une forte décohésion des lamelles. Un exemple en est donné par la micrographie de la *Figure V- 9*. A 750°C on est toujours en dessous de la température de transition ductile fragile du matériau pour la vitesse de $10^{-4} s^{-1}$.

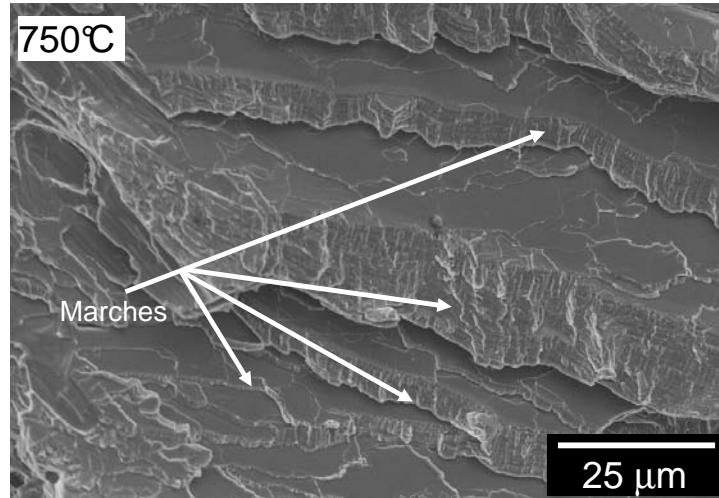
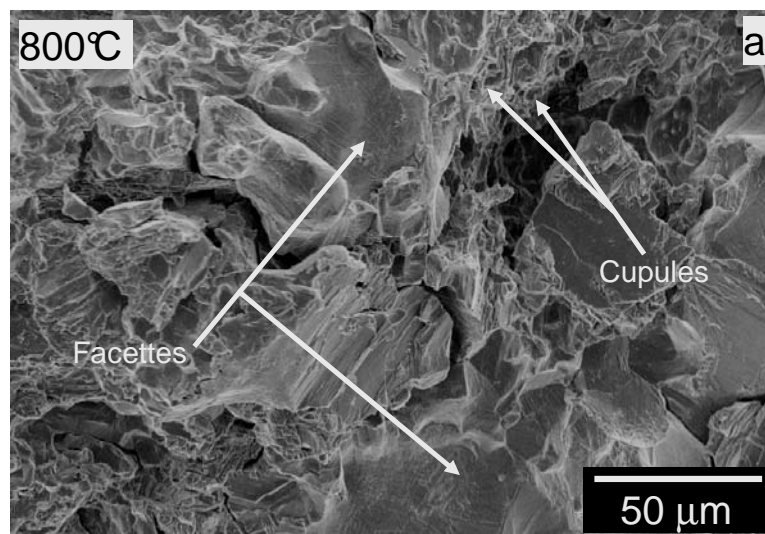


Figure V- 9 : Décohésion prononcée des lamelles en fond de crevasses du faciès de rupture après traction à 750°C et $10^{-4} s^{-1}$.

A partir de 800°C, on enregistre un saut des déformations lors de la traction à $10^{-4} s^{-1}$, elle a triplé comparativement à la déformation enregistrée à 750°C. On observe toujours des facettes qui témoignent d'une amorce de la rupture au niveau des joints de grains qui ne sont plus aussi lisses que ceux observés aux températures plus basses, ce qui indique une rupture ductile intergranulaire. Par ailleurs, la majeure partie de la surface au voisinage de ces facettes renferme de nombreuses cupules (*Figure V- 10a*) qui montrent que la propagation de la rupture selon un mode ductile. De même, les lamelles formées suite à la décohésion interlamellaire et orientées parallèlement à la direction de sollicitation sont très fortement distordues (*Figure V- 10b*). Cette forte déformation des lamelles confirme la ductilité du matériau à cette température, ce qui signifie qu'à 800°C le matériau est au-delà de la température de transition ductile fragile du matériau pour la vitesse de déformation de $10^{-4} s^{-1}$.



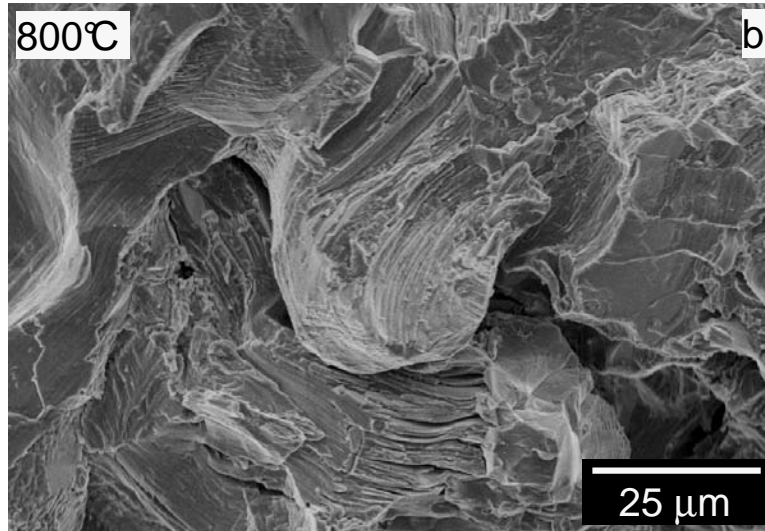


Figure V- 10 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4}s^{-1}$ et 800°C.

A 900°C, la ductilité du matériau augmente considérablement et on atteint près de 24% de déformation à la rupture. La micrographie de la Figure V- 11 montre les détails du faciès obtenu après rupture du matériau à 900°C. Il est entièrement couvert de cupules qui témoignent d'une rupture ductile, et l'on n'observe plus de facettes brillantes ni de feuilles de clivage caractéristiques d'une rupture suivant un mode fragile. A cette température, de nombreuses cavités se sont formées et se sont allongées progressivement dans le sens de la déformation. Elles se sont ensuite rejointes par striction du matériau pour produire la rupture. Nous ne pouvons cependant pas préciser si ces cupules se sont formées à partir d'inclusions ou de précipités, par décohésion de l'interface particule/matière : la présence de produits d'oxydation formés après la création des surfaces de rupture et couvrant entièrement ces dernières ne permettent pas les analyses chimiques.

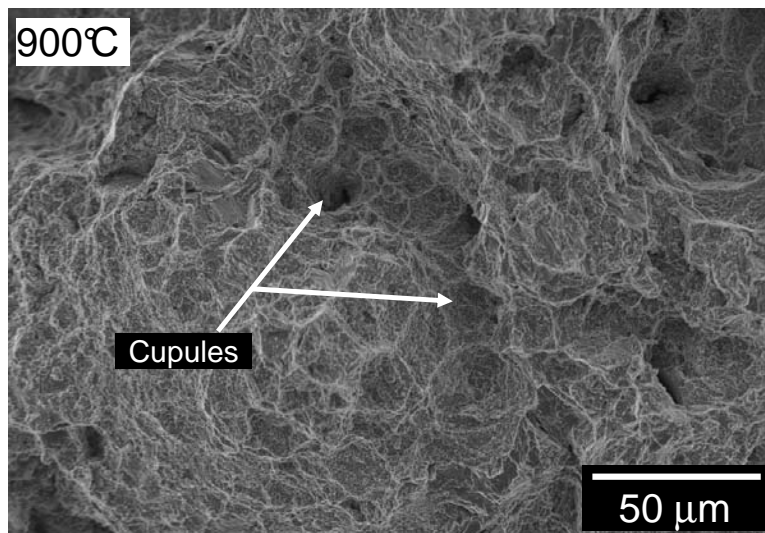


Figure V- 11 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4}s^{-1}$ et à 900°C.

Le *Tableau V- 2* résume l'ensemble des caractéristiques des faciès précisant les modes de ruptures en fonction de la température de sollicitation à la vitesse de 10^{-4}s^{-1} .

Tableau V- 2 : Evolution des modes de rupture avec la température de sollicitation.

Température (°C)	Mode de rupture	
25	Fragile	Transgranulaire
200	Fragile	transgranulaire + petites fissures secondaires
400	Fragile	Transgranulaire + nombreuses fissures secondaires
600	Fragile	Transgranulaire + traces intergranulaires
700	Fragile	Transgranulaire + Intergranulaire + début inter-lamellaire
750	Fragile	Intergranulaire + inter-lamellaire + transgranulaire
800	Ductile	Intergranulaire + distorsion des lamelles
900	Ductile	Cupules

L'évolution des modes de rupture avec la température d'essai se déroule donc en 4 étapes :

- Aux basses températures (températures inférieures à 600°C), la rupture du matériau est **transgranulaire fragile** avec multiplication des fissures secondaires au fur et à mesure que la température augmente.
- Entre 600 et 700°C la rupture reste **fragile transgranulaire**, avec multiplication progressive des sites d'**amorçage intergranulaires** et des débuts de délamination.
- Entre 700 et 750°C la rupture est **fragile intergranulaire** et **intragranulaire** et il y a intensification progressive de la **décohésion des lamelles** parallèles à la direction de traction.

Le domaine de transition ductile fragile est compris entre 750°C et 800°C

- A partir de 800°C, la **rupture est ductile** avec des distorsions de grains et de lamelles aux températures proches de 800°C et la formation de cupules aux températures encore plus élevées (à 900°C).

5.3. Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques en traction.

5.3.1. Résultats expérimentaux.

Pour étudier l'influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques en traction, trois températures différentes ont été choisies et les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes de géométrie M10 pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-5} s^{-1}$. Les résultats sont reportés dans le *Tableau V- 3* sur fond clair et les résultats obtenus à la vitesse de déformation plus élevée de Les résultats obtenus avec cette nouvelle vitesse de $10^{-4} s^{-1}$ y sont rappelés sur fond gris.

Des valeurs de déformation plastique d'environ 0,6-0,9% sont enregistrées à température ambiante à faible vitesse de déformation contre 0% de déformation plastique à vitesse plus élevée. Un gain de ductilité similaire a été observé à 700°C où des déformations plastiques de 2,5-2,7% ont été enregistrées à la vitesse de $10^{-5} s^{-1}$ contre seulement 0,8-1% de déformation plastique à la même température et à une vitesse de déformation dix fois plus importante. Notons également que ces gains de ductilité sont accompagnés dans chaque cas d'une augmentation de la contrainte maximale à la rupture. Pour la température de 750°C nous avons enregistré des valeurs comparables de déformation plastique quelle que soit la vitesse de déformation. Bien que la rupture de l'éprouvette ait eu lieu dans la zone utile, ce résultat traduirait la présence de défauts au sein de l'éprouvette testée qui auraient entraîné sa rupture précoce. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour valider ce résultat.

Inter-lamellaire, il est important de noter qu'en abaissant la vitesse de déformation de $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ à $\dot{\epsilon} = 10^{-5} s^{-1}$ les valeurs de module d'Young restent comparables à chaque température d'essai.

Tableau V- 3 : Récapitulatif des essais de traction à $10^{-5} s^{-1}$.

Température	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	ϵ_p (%)	Géométrie/ Rupture
RT	10^{-4}	161,4	-	602,5	0,44	0,07	M10/zone utile
		170,5	616,7	619,6	0,60	0,22	M10/zone utile
	10^{-5}	171	556	614,5	0,92	0,60	M10/zone utile
		176,4	549	643,4	1,22	0,88	M10/zone utile
700°C	10^{-4}	120,9	537,9	628,8	1,60	1,03	M12/zone utile
		120,2	548,2	650,6	1,35	0,81	M10/zone utile
		123,8	552,4	653,6	1,51	1,00	M10/Zone utile
	10^{-5}	118	524	659	3,30	2,71	M10/zone utile
		126,8	546	677	3	2,5	M10/zone utile
750	10^{-4}	122,5	519,0	569	1,10	0,6	M12/zone utile
		111,2	461,1	524,9	1,59	1,13	M12/zone utile
		131,2	501,6	590,4	1,12	0,61	M10/zone utile
	10^{-5}	128,84	524,75	597,52	1,1	0,64	M10/zone utile

Les courbes rationnelles de traction enregistrées à température ambiante et à 700°C sont représentées dans la *Figure V- 12*. Elles permettent non seulement de mieux comparer les gains de ductilité enregistrés en déformant le matériau plus lentement, mais aussi renseignent

sur la baisse de la limite d'élasticité lorsque le matériau est déformé plus lentement. En effet, en définissant le taux d'érouissage comme étant la pente des différentes courbes de traction évaluée entre 0,5% et 1% de déformation plastique, nous notons qu'à température ambiante il n'est pas mesurable à $10^{-4} s^{-1}$ et que des valeurs d'environ 12000 MPa sont obtenues pour la vitesse de déformation de $\dot{\epsilon} = 10^{-5} s^{-1}$. De même il passe d'environ 8000 MPa à environ 7000 MPa à 700°C pour la même variation de la vitesse de déformation.

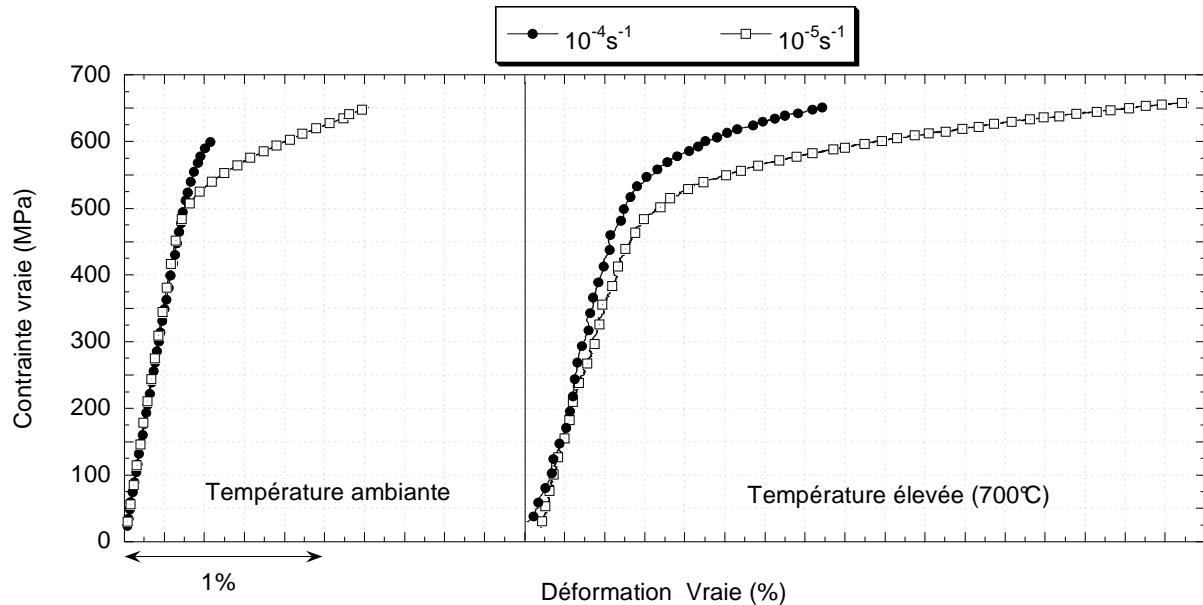


Figure V- 12 : Courbes de traction rationnelles obtenues à température ambiante et à 700°C pour les deux vitesses de déformation.

En somme, le passage d'une vitesse de déformation de $10^{-4} s^{-1}$ à une vitesse 10 fois plus faible résulte en une augmentation nette des taux de déformation. A température ambiante on enregistre près de 1 % de déformation plastique à $10^{-5} s^{-1}$ contre 0% à $10^{-4} s^{-1}$; de même, à 700°C le taux de déformation plastique est presque triplé et atteint 2,7% à $10^{-5} s^{-1}$ contre à peine 1% lorsque le matériau est déformé 10 fois plus rapidement.

Vu le nombre limité d'éprouvettes à notre disposition, nous n'avons pas balayé pour cette vitesse de déformation plus faible tout le domaine de température précédemment étudié. Un des intérêts d'une pareille étude aurait été de déterminer le sens de déplacement de la température de transition ductile fragile précédemment déterminé entre 750°C et 800°C.

5.3.2. Fractographie.

Des micrographies typiques montrant les faciès obtenus après rupture des éprouvettes à température ambiante lors des essais de traction à 10^{-4} s^{-1} et à 10^{-5} s^{-1} sont présentés dans la *Figure V- 13*. Il est difficile de mettre en évidence d'éventuelles différences au niveau de ces faciès. En effet, tous les deux présentent uniquement des plans de clivage et la rupture s'est faite dans les deux cas de façon nette dans un plan perpendiculaire à l'axe de traction.

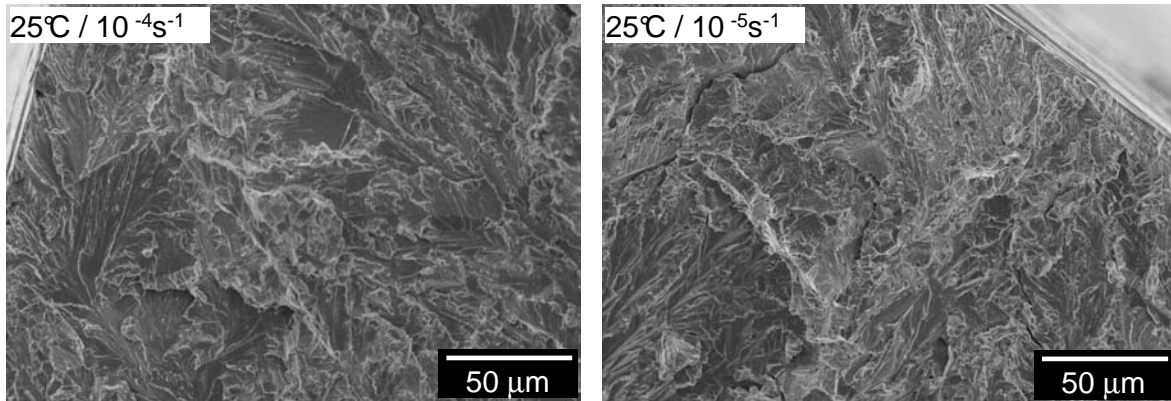


Figure V- 13 : Faciès après rupture à température ambiante et à vitesses différentes.

Quelle que soit la vitesse de déformation, les faciès de rupture à 700°C (*Figure V- 14*) ne présentent pas de signes de ductilité. Les ruptures par clivage et par décohésion intergranulaire sont les modes de rupture observés dans les deux cas. Cependant, à 10^{-5} s^{-1} , la décohésion intergranulaire est plus marquée dans le cas des vitesses de déformation élevées.

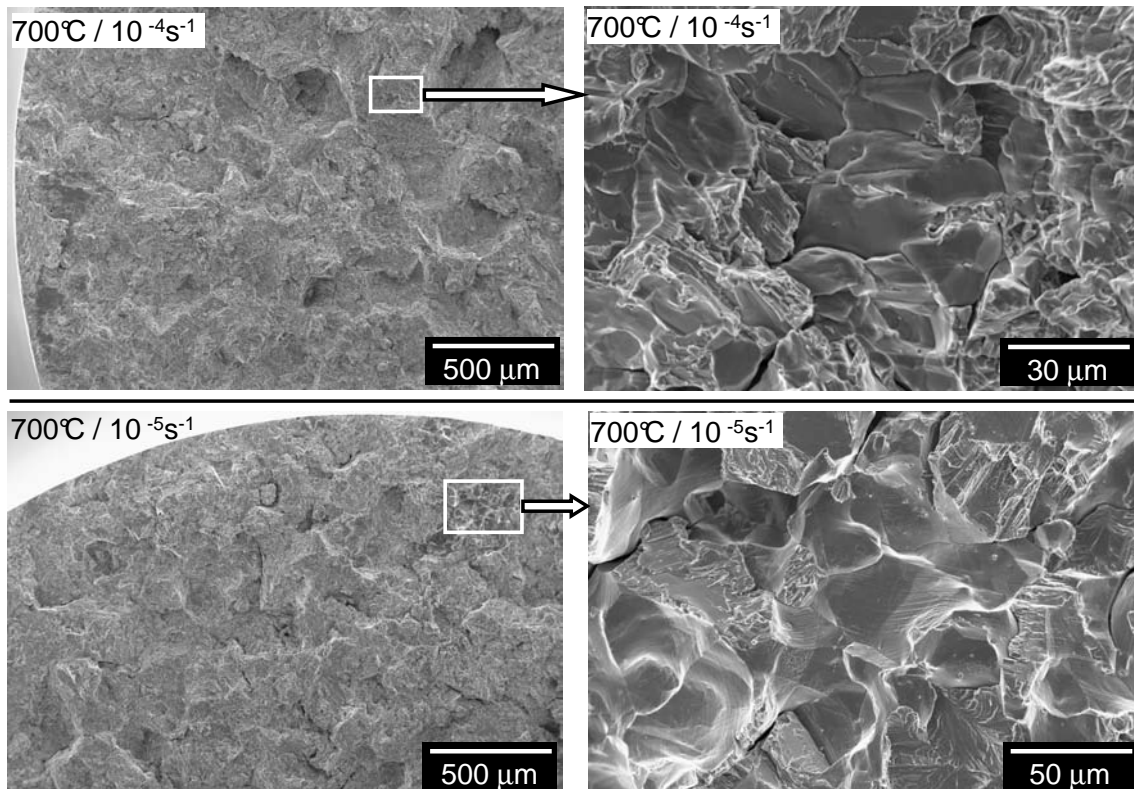


Figure V- 14 : Faciès après rupture à 700°C et à vitesses différentes.

Avec l'accroissement de la ductilité observé pour la vitesse de 10^{-5}s^{-1} , il apparaît concevable d'étudier les effets de fragilisation. Ainsi, cette vitesse de déformation a été sélectionnée pour la suite des essais de traction. Au préalable il s'est avéré nécessaire d'examiner l'effet de l'environnement des essais sur les propriétés mécaniques à chaud.

5.4. Influence de l'environnement d'essai sur les propriétés de traction à chaud.

Deux échantillons ont été testés à 700°C sous argon et deux autres sous vide (5×10^{-5} mbar) et les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus sous air. Les courbes de traction rationnelles sont présentées dans la *Figure V- 15*, et l'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le *Tableau V- 4*.

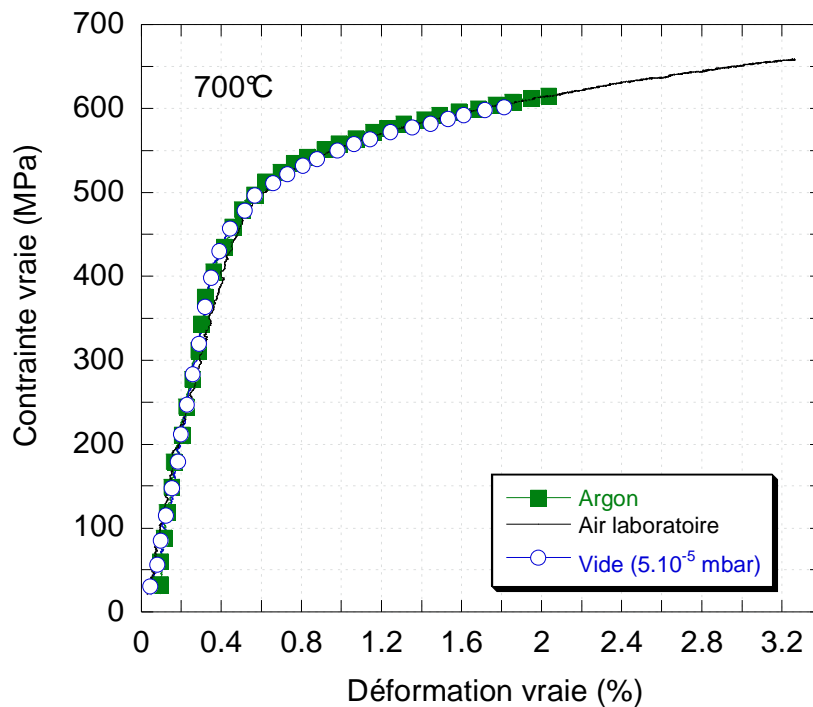


Figure V- 15 : Courbes de traction rationnelles obtenues à 700°C sous différents environnements.

Tableau V- 4 : Récapitulatif des essais de traction à chaud en fonction de l'environnement d'essai.

Température	Environnement	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	ϵ_p (%)	Localisation rupture
700°C	Air laboratoire	118	524	659	3.30	2.71	zone utile
		126.8	546	677	3	2.5	zone utile
	Argon	144.6	480	602.5	1.97	1.39	zone utile
		144.6	518	618.2	2.12	1.63	zone utile
	Vide (5.10^{-5} mbar)	130.5	506.4	605.4	1.94	1.44	zone utile
		130.5	551.4	679.7	2.17	1.63	zone utile

Il est assez surprenant de remarquer que les essais sous argon et sous vide présentent nettement moins de ductilité que les essais sous air laboratoire. Nous avons enregistré

respectivement des valeurs de déformation plastique comprises entre 1,39% et 1,63% sous argon et sous vide, ce qui représente une perte d'environ 40% de la ductilité enregistrée sous air. Par ailleurs, il est important de noter que la contrainte d'écoulement n'est pas affectée par l'environnement d'essai et la perte de ductilité sous argon et sous vide résulte en une diminution apparente de la contrainte maximale à la rupture. Les mécanismes responsables de cette perte de ductilité sous environnements « inertes » ou moins oxydants que l'air restent non élucidés. Cependant, une hypothèse pour tenter d'expliquer ce phénomène serait que les oxydes formés en surface des échantillons testés sous air gommant les aspérités de la surface des éprouvettes qui ont été induites par l'usinage et retardent de ce fait l'amorçage des fissures initiées au niveau de ces défauts de surface.

5.5. Essais de fragilisation.

La fragilisation de l'alliage a été étudiée en effectuant 3 types d'essais. Dans un premier temps, des essais de pré-fluage ont été réalisés à 700°C sous air laboratoire et sous argon avec des chargements de 350 et 400 MPa (équivalents à environ 65% et 75% de la limite d'élasticité obtenue à cette même température et à 10^{-5} s^{-1}). Ces éprouvettes ont été ensuite testées en traction jusqu'à la rupture à 700°C et à température ambiante à la vitesse de 10^{-5} s^{-1} . Dans un second temps, dans le but de dissocier la fragilisation mécanique et la fragilisation induite uniquement par les produits d'oxydation en surface des éprouvettes, une deuxième série d'éprouvettes a été pré-exposée au four sous différentes atmosphères puis ces éprouvettes ont été testées en traction jusqu'à la rupture à froid et à la même vitesse de déformation que précédemment. En fin, pour dissocier la fragilisation induite par des variations microstructurales lors de l'exposition à 700°C des autres mécanismes possibles de fragilisation, une dernière série d'éprouvettes a été recuite au four dans un environnement inerte puis les éprouvettes ont été testées en traction jusqu'à la rupture à 10^{-5} s^{-1} . Le traitement de recuit utilisé a consisté à envelopper ces dernières éprouvettes dans des feuillets de FeCrAl avant de les placer dans un four à 700°C pendant 120 h. Par la suite l'environnement du four a été évacué puis rempli 3 fois de suite par de l'argon ultra pur (99,99%) pour s'assurer qu'il n'y ait plus de molécules d'air dans l'enceinte. Enfin, pour garantir une surface des éprouvettes parfaitement métallique (complètement non oxydée) après le traitement de recuit, un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar a été créé et maintenu durant toute la procédure de recuit (montée en température, maintien à 700°C pendant 120 h et refroidissement jusqu'à la température ambiante). Les éprouvettes alors recuites ont été à leur tour testées en traction dans les mêmes conditions et les résultats obtenus sont comparés à ceux des éprouvettes issues du matériau à l'état de réception testées à température ambiante.

5.5.1. Fragilisation à chaud sous contrainte.

5.5.1.1. Essais préliminaires de fluage.

Les résultats de l'ensemble des essais de fluage effectués sont reportés dans le *Tableau V- 5*. Au cours de certains essais, des lampes du four se sont grillées entraînant un chauffage dissymétrique de l'éprouvette et donc des erreurs dans la mesure des déformations. Ces essais sont reportés dans le tableau sur fond gris. Les résultats enregistrés pour les autres essais conduits sans problème sont représentés sur fond clair. Pour ces essais, des valeurs de déformation totale d'environ 0,5% et 1% ont été respectivement enregistrées durant les fluages sous 350 MPa et 400 MPa. Par ailleurs, l'essai réalisé sous argon et ceux réalisés sous air dans les mêmes conditions sont assez similaires, suggérant que pour ces chargements et

ces temps de fluage, il n'est pas nécessaire d'envisager d'étudier l'effet de l'environnement sur la déformation au fluage. Il s'est donc avéré inutile de doubler cet essai.

Tableau V- 5 : Résumé des essais de fluage effectués

Température. (°C)	Durée (h)	Milieu	Chargement (MPa)	ϵ_{tot} (%)	ϵ_{flu} (%)
700.	120	Air laboratoire	350	0,72	0,52
			350	0,4	0,3
			350	0,68	0,48
			350	0,41	0,24
			400	1,38	1,03
			400	-	~0,8
		Argon	350	0,6	0,4

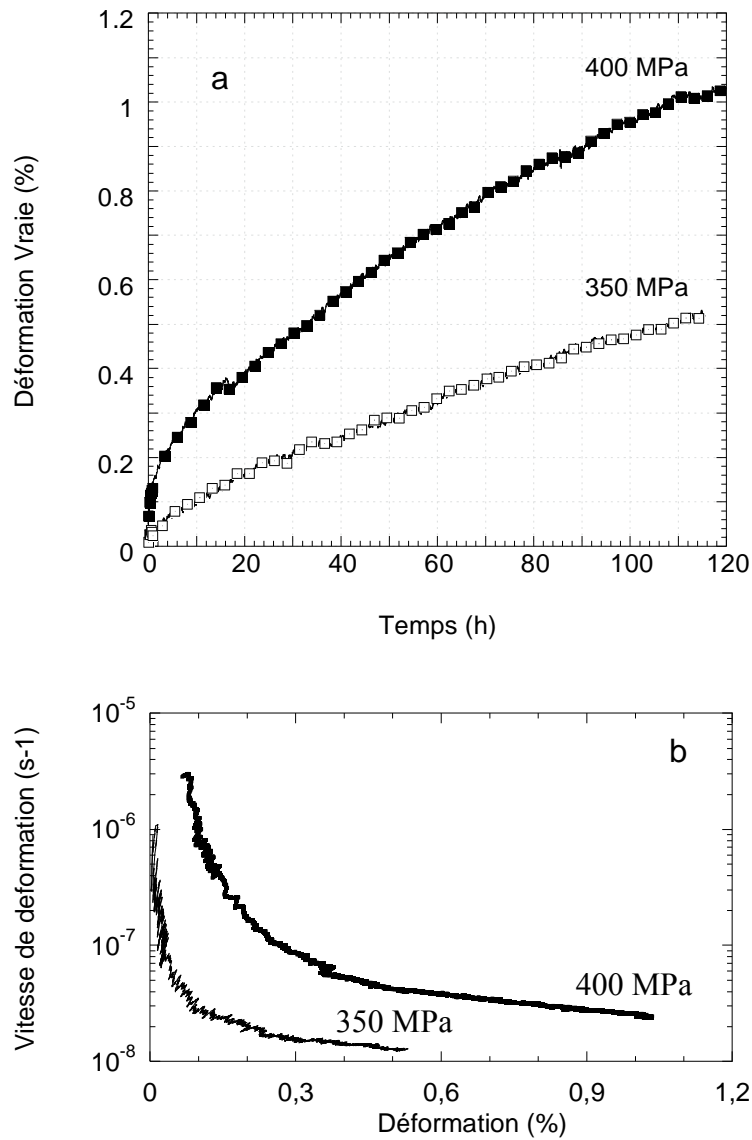


Figure V- 16 : Courbes typiques de fluage à 700°C après 120 h d'essai.

Les courbes de fluage obtenues sous les chargements de 350 MPa et 400 MPa sont présentées dans la *Figure V- 16*. Les déformations de fluage sont représentées dans un premier temps en fonction du temps de fluage (*Figure V- 16a*). Les deux courbes présentées ont la même forme mais la déformation enregistrée sous 400 MPa est à chaque instant supérieure à celle enregistrée sous 350 MPa. Lorsqu'elles sont représentées sous la forme de la vitesse de déformation en fonction de la déformation (*Figure V- 16b*), ces courbes montrent que les essais de fluage sont encore dans le domaine de fluage primaire lorsque les essais sont interrompus après 120 h. En effet, durant ces essais, la vitesse de fluage décroît en fonction de la déformation dans les deux cas de chargement (sous 350 et 400 MPa).

5.5.1.2. Essais de traction sur éprouvettes pré-fluées.

Les résultats d'essais de traction réalisés sur les éprouvettes pré-fluées sont donnés dans le *Tableau V- 6* et les courbes de traction sont représentées dans la *Figure V- 17*. Ces essais ont été conduits à température ambiante et à 700°C à la vitesse de 10^{-5} s^{-1} et les résultats sont comparés à ceux du matériau à l'état de réception testé dans les mêmes conditions. Les valeurs moyennes des propriétés précédemment obtenues sont mentionnées sur fond gris. Un test additionnel à 10^{-4} s^{-1} sur un échantillon pré-flué a également été effectué dont les résultats sont donnés dans le tableau sur fond hachuré.

Tableau V- 6 : Résultats des essais de traction sur échantillons pré-flués, comparés aux résultats obtenus sur le matériau à l'état de réception (fond grisé).

Pré-traitement	température / Vitesse de déformation	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	ϵ_p (%)	Zone de rupture
Matériau à l'état de réception	RT / 10^{-5} s^{-1}	173.8	552.5	629	1.07	0.75	Zone utile
	700°C / 10^{-5} s^{-1}	122.4	535	668	3.15	2.61	
	700°C / 10^{-4} s^{-1}	121	563	653	1.45	0.92	
Flué 350 MPa; 120 h	700°C / 10^{-4} s^{-1}	129	640	611.5	0.94	0.72	Zone utile
	700°C / 10^{-5} s^{-1}	127	560	668.8	2.36	1.93	
	RT / 10^{-5} s^{-1}	170.4	-	590	0.4	-	congé tête
		163.7	-	498	0.3	-	
Flué 400 MPa; 120 h	RT / 10^{-5} s^{-1}	168.6	-	611.4	0.41	-	Zone utile

A 700°C, la déformation plastique obtenue à vitesse de déformation élevée sur l'échantillon pré-flué est de 0,72%, comparé à la valeur de 0,92% obtenue pour le matériau à l'état de réception testé sous les mêmes conditions. Cette baisse représente environ 20% de perte de ductilité suite au pré-fluage. Pour les faibles vitesses de déformation à la même température, nous avons enregistré 1,93% de déformation plastique pour l'échantillon pré-flué, au lieu d'environ 2,61% de déformation plastique pour l'échantillon à l'état de réception ; ce qui représente une perte d'environ 25% de la ductilité initiale à 700°C à la vitesse de 10^{-5} s^{-1} .

Dans le cas des échantillons testés à température ambiante, nous pouvons noter dans un premier temps que la limite d'élasticité a fortement augmenté pour les échantillons pré-flués. Cette augmentation de la limite d'élasticité est probablement due au durcissement du matériau suite au léger écrouissage lors de la déformation de pré-fluage. Par ailleurs, la perte de ductilité de ces échantillons pré-flués est impressionnante: aucune déformation plastique n'a pu être enregistrée pour aucun des échantillons testés à température ambiante. Un des

échantillons s'est rompu dans les filets et l'autre au niveau du congé de raccordement, à une valeur de contrainte maximale à la rupture légèrement plus élevée.

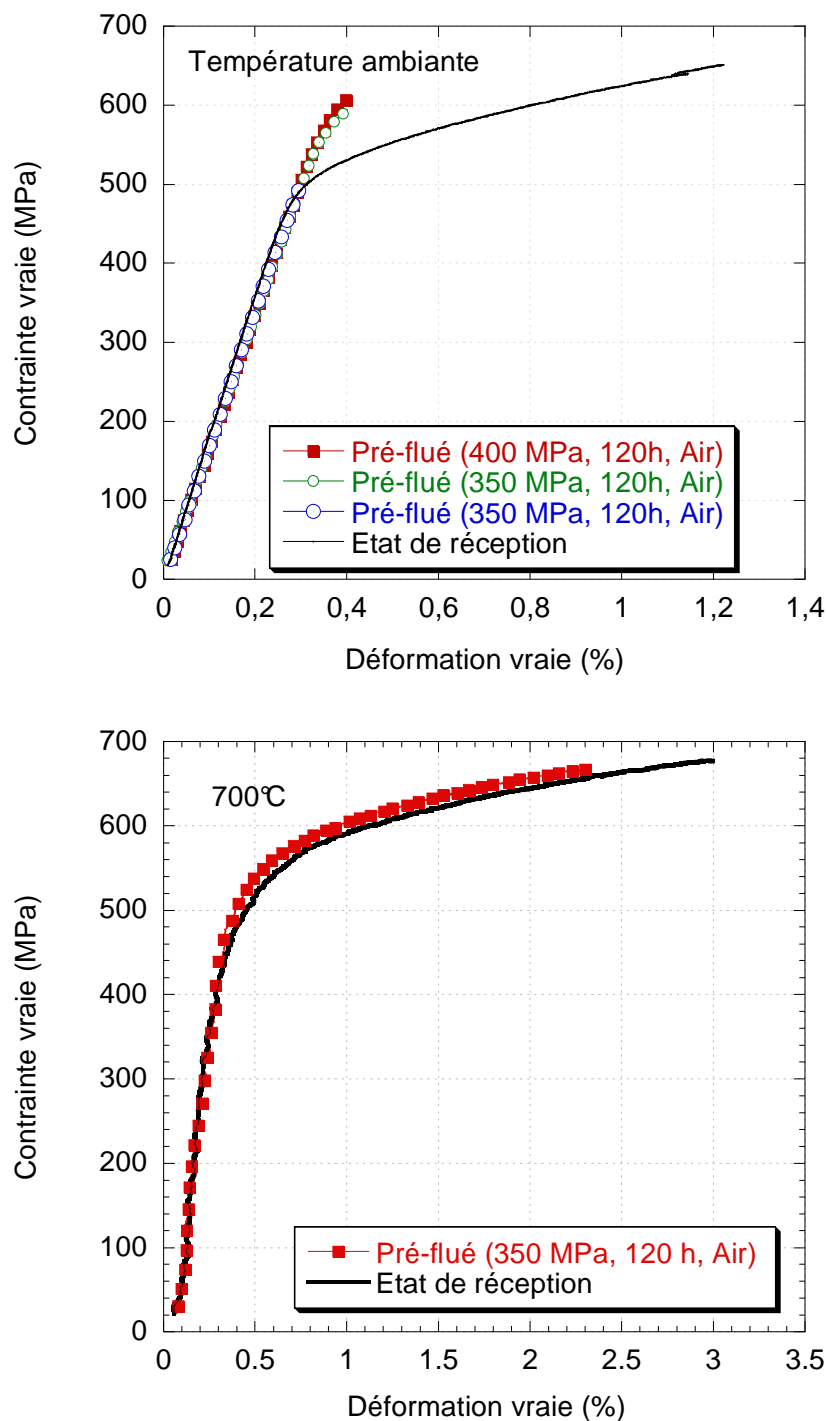


Figure V- 17 : Courbes rationnelles de traction à température ambiante et à 700°C obtenues pour différents échantillons pré-flués, en comparaison avec les courbes de traction du matériau à l'état de réception.

La perte de ductilité observée suite à des tests de traction à température ambiante sur les éprouvettes pré-fluées est donc plus prononcée que la perte de ductilité subie par ces

échantillons testés à température élevée, suggérant ainsi que la température ambiante convient le mieux à l'étude de la fragilisation de l'alliage Ti-46Al-8Ta après les traitements à chaud. Cette fragilisation peut être induite par les dommages mécaniques causés par les charges de fluage, et / ou par les produits d'oxydation formés à la surface des échantillons durant le fluage, ou encore, par les variations microstructurales subies par le matériau durant l'exposition à chaud.

5.5.2. Fragilisation par l'environnement oxydant.

Pour comprendre et dissocier l'influence de chacun des paramètres cités précédemment sur la fragilisation observée, une deuxième série d'éprouvettes a été oxydée sous air laboratoire à 700°C pendant 120 h. Ensuite, elles ont été testées en traction simple à la vitesse de 10^{-5} s^{-1} et les résultats obtenus sont comparés à ceux du matériau à l'état de réception testé à température ambiante. Cette série d'essais permet de dissocier la fragilisation induite par les chargements mécaniques de fluage, des autres formes de fragilisation.

Le *Tableau V- 7* résume les résultats de traction à température ambiante des échantillons pré-oxydés au four, en comparaison avec ceux du matériau à l'état de réception. Les courbes de traction rationnelles associées sont présentées à la *Figure V- 18*.

Tout comme précédemment, une perte totale de ductilité est observée après pré-oxydation pendant 120. Les éprouvettes se sont rompues encore plus précocement que celles pré-fluées à environ 0,26 % de déformation élastique. Contrairement au cas des échantillons pré-flués, les courbes de traction ne présentent pas d'augmentation de la limite d'élasticité, preuve qu'elle était due au durcissement induit par l'écroutissage suite à la déformation de fluage. Ces derniers résultats suggèrent que la fragilisation observée est soit due aux produits d'oxydation en surface des éprouvettes pré-exposées à chaud, soit induite par les changements microscopiques lors de ces traitements. L'étape suivante a donc été de dissocier l'effet de ces deux facteurs en effectuant différents traitements thermiques sous environnements « inertes », suivis de traction à froid sous les mêmes conditions que précédemment.

Tableau V- 7 : Résultats des essais de traction à température ambiante sur les échantillons pré-oxydés au four, en comparaison avec les résultats des échantillons à l'état de réception.

Pré-traitement	température / Vitesse de déformation	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	ϵ_p (%)	Zone de rupture
Etat de réception	RT / 10^{-5} s^{-1}	173.8	552.5	629	1.07	0.75	Zone utile
Pré-oxydé 120 h au four	RT / 10^{-5} s^{-1}	171.4	-	463.4	0.28	-	Congé
		168.7	-	426.4	0.24	-	Tête

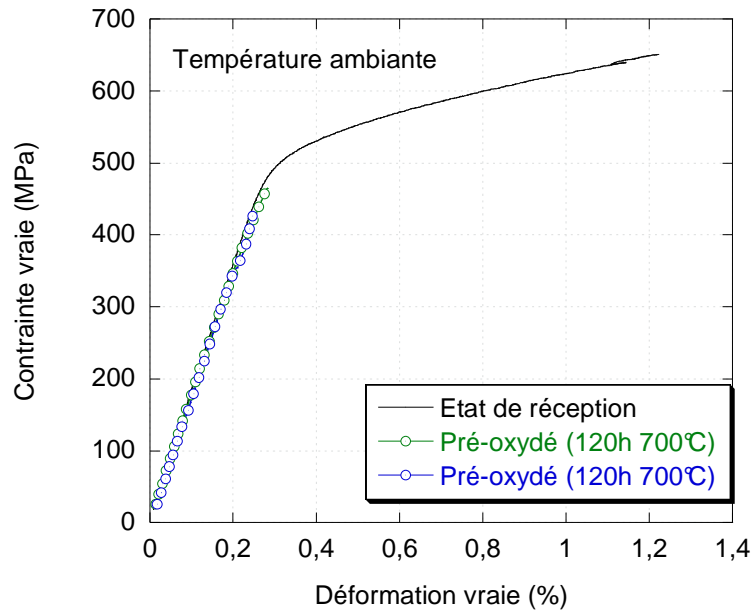


Figure V- 18 : Courbes de traction à température ambiante obtenues pour les échantillons pré-oxydés au four, en comparaison avec celle du matériau à l'état de réception.

5.5.3. Fragilisation par traitement de recuit à 700°C.

Le procédé de recuit utilisé dans cette partie de notre étude est constitué de deux séries d'essais. Dans la première, le traitement thermique a été effectué dans un four préalablement rempli puis évacué 3 fois de suite par de l'argon ultra pur (à 99,99%). Par la suite, un flux d'argon a été maintenu durant tout le traitement thermique. Au bout des 120 h de recuit, les échantillons présentent un aspect légèrement coloré, traduisant une certaine oxydation de leur surface, bien que cette dernière soit très légère. Une seconde série de traitements de recuit a consisté à envelopper d'autres éprouvettes dans des feuillets en FeCrAl avant de les placer dans le four pour 120 h de traitement thermique. Avant la phase de chauffage, le four a été également rempli puis évacué 3 fois de suite pour éliminer les traces d'air. Ensuite, un vide de 10^{-6} mbar a été créé et maintenu pendant toute la durée du recuit. Le fait d'envelopper les éprouvettes dans les feuillets de FeCrAl permet d'oxyder préférentiellement les feuillets plutôt que les éprouvettes au cas où il resterait des traces d'air dans le milieu.

A la fin de cette deuxième série de traitement thermique, la surface des éprouvettes est parfaitement métallique, preuve qu'elles n'ont pas subi d'oxydation.

Les échantillons recuits ont été par la suite testés en traction sous les mêmes conditions que précédemment et les résultats obtenus sont comparés à ceux du matériau à l'état de réception. Ces résultats sont détaillés dans le *Tableau V- 8*, et les différentes courbes de traction tracées dans la *Figure V- 19*. Les courbes des échantillons recuits sous flux d'argon sont représentées dans la *Figure V- 19a* et celles des échantillons recuits sous vide dans un environnement préalablement évacué avec de l'argon ultra pur sont représentées dans la *Figure V- 19b*. Tout comme précédemment, ces courbes sont à chaque fois comparées à celle obtenue lors de la traction du matériau dans son état de réception à température ambiante.

Tableau V- 8 : Résultats d'essais de traction à température ambiante sur les échantillons recuits, comparés aux résultats de traction sur le matériau à l'état de réception.

Pré-traitement	température / Vitesse de déformation	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	ϵ_p (%)	Zone de rupture
Etat de réception	RT / $10^{-5} s^{-1}$	173.8	552.5	629	1.07	0.75	Zone utile
Vieillis sous argon	RT / $10^{-5} s^{-1}$	175	-	395	0.22	-	Tête
		179	-	430	0.25	-	Congé
Enveloppés et vieillis sous vide	RT / $10^{-5} s^{-1}$	174	-	439	0.25	-	Congé
		171	-	496	0.30	-	Tête
		168	-	447	0.27	-	Tête

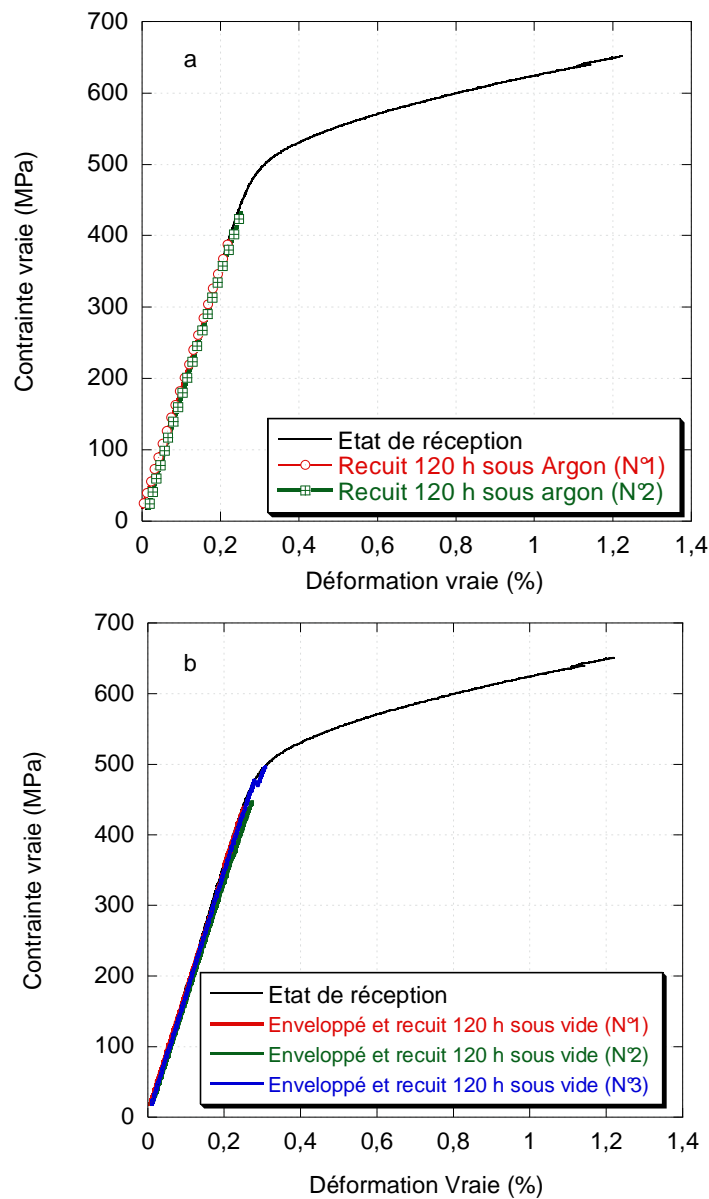


Figure V- 19 : Courbes d'essais de traction à température ambiante sur les échantillons recuits, comparés aux résultats de traction à l'ambiante sur le matériau à l'état de réception.

Tous les échantillons recuits se sont rompus de manière précoce dans le domaine élastique avec des déformations totales comprises entre 0,2 et 0,5%. En prenant en compte les résultats précédents, ces nouveaux résultats traduisent le fait que la fragilisation observée après les différents prétraitements ne peut être attribuée ni aux contraintes mécaniques appliquées lors des essais de pré-fluage, ni aux produits d'oxydation formés en surface des éprouvette lors de leur exposition à 700°C, mais qu'elle est due soit aux changements locaux de la microstructure du matériau suite au maintien à chaud pendant 120h, soit à l'oxydation interne du matériau par l'oxygène présents sous forme d'impureté.

Pour lever ce dernier doute, certains échantillons enveloppés, recuits et testés à froid ont été découpés le long de leur axe de traction à environ $\frac{1}{4}$ de leur rayon. Les sections longitudinales obtenues ont été ensuite préparées pour des observations métallographiques au MEB en mode rétrodiffusé dans le but de corrélérer l'évolution de la microstructure durant le traitement de recuit à chaud avec la fragilisation observée. Les micrographies typiques de ces sections longitudinales sont présentées dans la *Figure V- 20*.

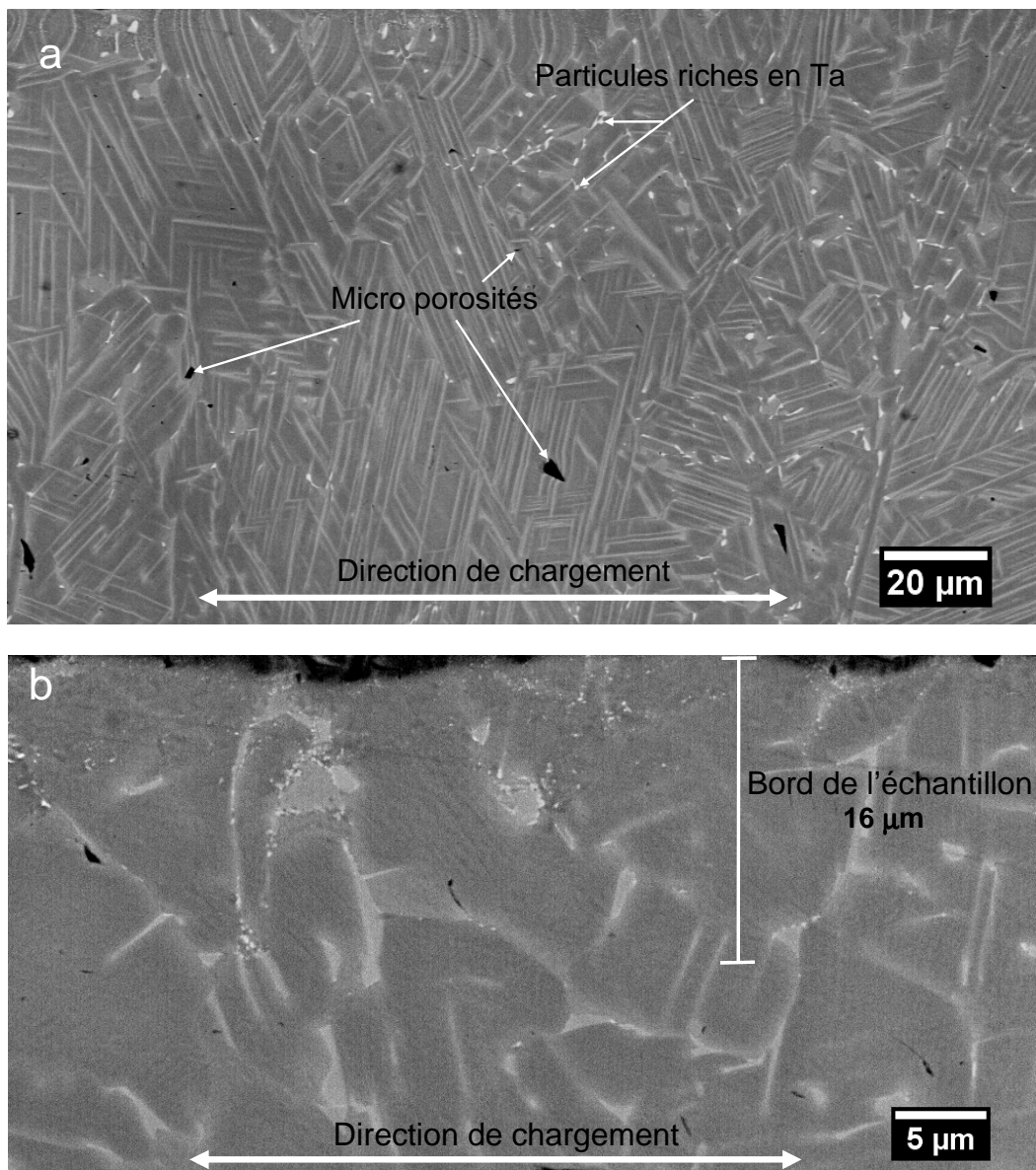


Figure V- 20 : Micrographies obtenues au MEB de la section longitudinale d'une éprouvette enveloppée dans du FeCrAl et recuite 120 h au four sous vide.

La *Figure V- 20a* met en évidence les aspects typiques de la microstructure du matériau à l'état de réception à savoir celles correspondant à la microstructure convolutive. On observe en plus de nombreuses microporosités ainsi que des particules très claires qui sont probablement des particules riches en tantale. A plus fort grossissement la micrographie de la *Figure V- 20b* met en évidence une fine précipitation de particules claires aux joints de grains, ainsi qu'à certaines interfaces entre colonies de lamelles. Plus important encore, ces précipités sont en nombre très important préférentiellement localisés sur une épaisseur d'environ 16 μm en bordure de l'éprouvette. De plus les porosités apparaissent préférentiellement dans les joints de grains présentant cette précipitation de phase riche en Ta.

Aux vues de cette étude, il apparaît que la fragilisation de l'alliage est associée à la précipitation de la phase riche en tantale aux joints de grains et à l'interface inter lamellaire. La corrélation de ces résultats d'essais de fragilisation avec ceux d'oxydation est discutée au chapitre VI.

Chapitre VI. Discussion des résultats.

Sommaire

6.1	Comportement à l'oxydation.....	135
6.1.1	Introduction.....	135
6.1.2	Nature de la couche d'oxyde dans les stades initiaux de l'oxydation des alliages IMPRESS.....	136
6.1.3	Evolution de la couche d'oxyde après l'étape de réaction chimique.	137
6.1.4	Cinétiques d'oxydation.....	141
6.1.5	Déstabilisation de la phase α_2 -Ti ₃ Al.....	144
6.2	Comportement mécanique de l'alliage Ti-46Al-8Ta.....	145
6.2.1	Comparaison de l'allongement à la rupture avec les valeurs des alliages de microstructures usuelles.....	145
6.2.2	Fragilisation de l'alliage IMPRESS.....	146

6.1. Comportement à l'oxydation.

6.1.1. Introduction.

La résistance à l'oxydation des alliages à base de TiAl est un facteur limitant leur application en tant que matériau de structure aux températures élevées. Ceci à cause de l'oxydation simultanée du Ti et de l'Al dans l'oxygène qui empêche la formation d'une couche continue protectrice d'alumine [Mei. 96]. Dans les toutes premières études sur l'oxydation des alliages à base de γ -TiAl, il est couramment admis que la formation d'une couche protectrice d'alumine n'est possible que pour les alliages ayant une teneur en Al supérieure à environ 50% at. Cette affirmation était supportée par les calculs thermodynamiques de *Rahmel et al.* [Rah. 91] ainsi que *Luthana et al.* [Lut. 91]. Ces auteurs avaient en effet montré que dans le cas des métaux purs, la pression partielle à laquelle le métal (Ti ou Al) et l'oxyde (TiO ou Al_2O_3) existent pour les systèmes Ti/TiO et Al/ Al_2O_3 est similaire si les activités des métaux et oxydes correspondants sont prises égales à l'unité (*Figure VI- 1*). Dans cette figure, on remarque que les pressions partielles d'oxygène correspondant à la formation du TiO ou de l' Al_2O_3 sont similaires, indépendamment de la température.

Dans le cas de l'oxydation des alliages, ils ont montré que la détermination correcte de la stabilité relative des différents oxydes doit prendre en compte l'activité des différents éléments métalliques dans le système étudié. De plus, ils ont établi les domaines de stabilité des oxydes de titane en fonction de l'activité du titane et de l'inverse de la température absolue, ce qui leur a permis de montrer que, pour une température donnée, l'activité du titane pour la réaction d'équilibre entre le Ti et le TiO_2 est inférieure à celle du titane pour la réaction d'équilibre avec les différents oxydes instables (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 et TiO), ce qui explique la stabilité plus importante du dioxyde de titane par rapport aux autres oxydes de titane.

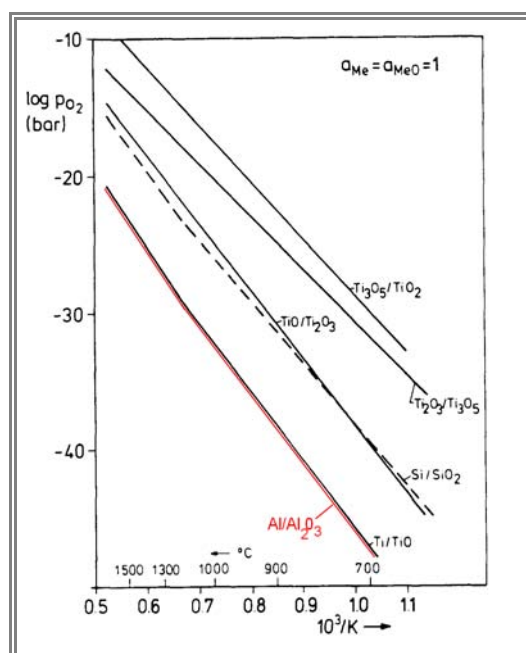
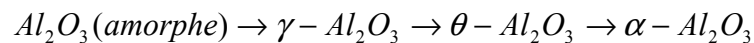


Figure VI- 1 : Pression partielle d'équilibre de l'oxygène dans différents systèmes métal / oxyde purs [Rah. 91].

Tel que mentionné au *Chapitre I*, il a été rapporté par *Taniguchi et al.* [**Tan. 96**] que la résistance à l'oxydation pouvait être améliorée par ajout d'éléments d'alliage (exemple le Nb et le Ta) à des teneurs suffisantes. Dans cette partie de notre discussion, nous allons donc nous intéresser à l'effet de ces différents éléments d'alliages sur les comportements observés.

6.1.2. Nature de la couche d'oxyde dans les stades initiaux de l'oxydation des alliages IMPRESS.

Dans les deux cas de l'alliage au Nb et de l'alliage au Ta oxydés à 700°C pendant 50 h, l'oxyde amorphe identifié est riche en alumine et contient du Ti. Le fait que le titane soit présent dans l'alumine a été déjà rapporté dans la littérature, e.g. par *Lu et al.* [**Lu 07**]. Par ailleurs, la formation d'un oxyde amorphe sur les alliages IMPRESS oxydés à 700°C sous air pendant 50 h peut paraître surprenante, mais une telle observation a toutefois été rapportée par plusieurs auteurs. Dans leur étude, *Lu et al.* [**Lu 07**] ont rapporté qu'après 5 minutes d'oxydation, la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ti-46,5Al-5Nb est constituée de cristallites de TiO₂ et d'alumine amorphe qui se transforme dans les étapes ultérieures de l'oxydation en alumine kappa (κ-Al₂O₃). De même, *Guo et al.* [**Guo 07**] ont également mentionné la formation d'une couche d'alumine amorphe durant les stades initiaux de l'oxydation de l'alliage Ti₄₂Al₄₈Cr₈Ag₂ à 900°C. Dans ce cas ils ont observé la formation d'une couche externe constituée de cristallites de TiO₂ suivie par une sous-couche interne d'alumine amorphe et enfin d'une sous-couche de nitrures de titane et d'aluminium. L'alumine amorphe a été également observée dans le cas de l'oxydation d'un grand nombre d'alliages. *Podgursky et al.* [**Pod. 07**] ainsi que *Rose et al.* [**Ros.05**] ont ainsi montré de façon détaillée la séquence de transformation de l'alumine à la surface d'un alliage CoAl exposé sous oxygène. Ces derniers auteurs ont rapporté que l'oxydation par recuit à partir de la température ambiante entraîne une transition de phase à partir de l'amorphe vers un oxyde cristallisé à environ 727°C. Cette séquence de transformation de phase est donnée par:



De même, *Haerig et al.* [**Hae. 98**] ainsi que *Shimizu et al.* [**Shi. 98**] ont relevé la présence d'un oxyde amorphe riche en Al₂O₃ durant les stades initiaux de l'oxydation sous air de l'alliage Ni₃Al à 500°C et à 700°C, ainsi que lors de l'oxydation de l'alliage Al-0,5(%m)Mg à 450°C et à 500°C.

Le film d'oxyde observé sur les échantillons de Ti-46Al-8Nb après 5 h d'oxydation traduit l'oxydation sélective de l'aluminium en début de réaction. De même, l'analyse des sections transverses après 50 h d'oxydation a révélé la présence d'une zone globalement appauvrie en Al à l'interface oxyde/substrat, du côté substrat. Il peut donc être admis que les éléments d'alliage diminuent l'activité du Ti ce qui favorise la formation d'un film riche en alumine dans l'étape initiale d'oxydation gouvernée par les réactions chimiques. La consommation préférentielle de l'aluminium pour former ce film entraîne un léger appauvrissement en Al du substrat juste en dessous de l'oxyde et donc l'apparition d'un gradient de concentration en Al qui constitue par la suite la force motrice pour la diffusion rapide de l'Al vers la surface. Ceci est représenté par le schéma de la *Figure VI- 2*.

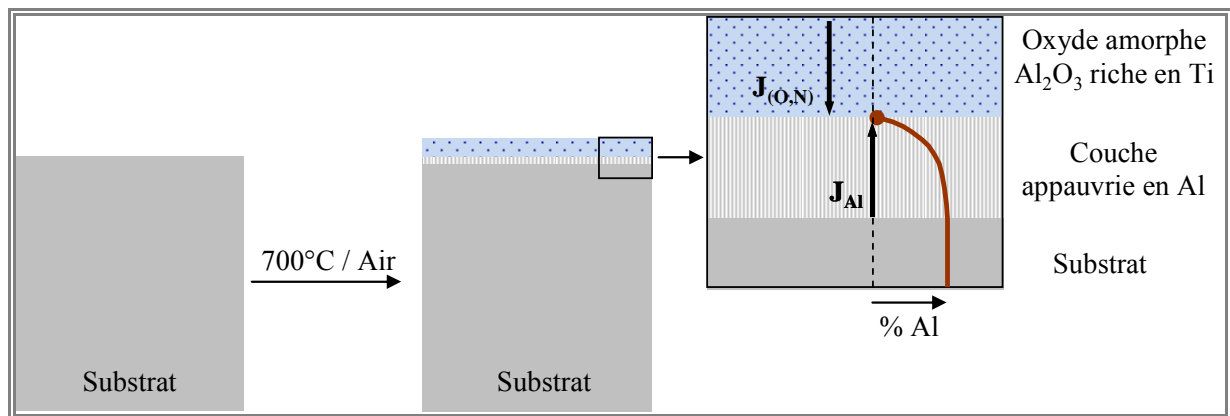


Figure VI- 2 : Schéma de la formation du film d'oxyde initial sur les alliages étudiés.

6.1.3. Evolution de la couche d'oxyde après l'étape de réaction chimique.

Dans leur travail de pionniers, *Choudhury et al.* [Cho. 76] ont noté que les alliages à base de TiAl forment une couche d'alumine externe lorsqu'ils sont oxydés sous oxygène et forment plutôt une couche externe de rutile lorsqu'ils sont oxydés sous air à 950°C. Ces auteurs ont attribué ce comportement sous air à la présence d'azote. De même, *Zheng et al.* [Zhe. 95] ainsi que *Shemet et al.* [She. 97-a] ont observé la formation d'une couche d'alumine externe lors de l'oxydation sous oxygène d'alliages à base de TiAl ayant des teneurs en Al allant de 45% at. à 50% at. Dans ces cas, il a été démontré que la zone d'appauvrissement en Al à l'interface oxyde/substrat est constituée non pas de la phase α_2 -Ti₃Al, mais plutôt d'une phase que *Zheng et al.* ont appelé « phase Z » et qui a pour formule Ti₅Al₃O₂. Ces auteurs ont identifié la structure de cette phase Z comme étant cubique, avec un paramètre de maille $a = 6,9 \text{ nm}$, ce qui a été confirmé peu de temps après par *Shemet et al.* [She. 97-b].

En dehors de ces conditions particulières, il est couramment admis que l'oxydation des alliages à base de TiAl sous air débute par la formation d'un mélange d'Al₂O₃ et de TiO₂, et, à cause de la diffusion rapide du titane, il s'en suit le développement d'une couche externe de TiO₂ et d'une sous-couche interne constituée d'un mélange en différentes proportions de grains de TiO₂ et d'Al₂O₃. Plusieurs travaux de la littérature comme ceux de *Rahmel et al.* [Rah. 95], *Becker et al.* [Bec. 92] ainsi que *Gil et al.* [Gil 93] montrent qu'au début d'oxydation l'alumine et non pas l'oxyde de titane est l'oxyde en équilibre avec le substrat sur des alliages ayant des teneurs en Al comprises dans le domaine d'alliages à base de γ -TiAl ainsi que certains alliages biphasés ($\alpha_2 + \gamma$). Cependant, dans la suite du processus d'oxydation, la couche d'alumine qui se forme est localisée dans une sous-couche interne et non pas en sous-couche externe. La raison de cette formation d'une sous-couche interne riche en alumine a été attribuée à la formation dans l'air de la phase α_2 -Ti₃Al dans la zone d'appauvrissement en Al à l'interface oxyde/alliage. *Li et al.* [Li 92] ont montré que la formation de cette phase entraîne une solubilisation plus grande de l'oxygène à l'interface oxyde/alliage, ce qui empêche la formation d'une couche continue d'alumine.

Dettenwanger et al. [Det. 98] ont également relevé le comportement particulier à l'oxydation des alliages TiAl binaires riches en Al qui forment une couche continue d'alumine sous air à température élevée (1100-1350°C) et sous oxygène à température plus faible (800°C) et non pas à température élevée.

Dans l'étape qui suit la phase de cinétique gouvernée par les réactions chimiques, nous avons montré que l'oxyde amorphe cristallise. Durant cette étape, tout se passe comme si l'alumine formée rejetait le Ti vers l'intérieur de la couche d'oxyde pour former une sous-couche externe dense et constituée exclusivement d'alumine gamma après des durées d'oxydation plus longues. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'évolution observée de la couche d'oxyde dans les stades ultérieurs de l'oxydation.

Premièrement, on peut considérer que l'oxyde amorphe observé après les 50 premières heures d'oxydation cristallise pour former l'alumine gamma et que le rutile croît en dessous de cette couche. Le moteur de la croissance d'une couche de rutile serait l'augmentation de l'activité du Ti dans la zone d'appauvrissement en Al. Cette hypothèse n'est pas très plausible car elle ne permet pas d'expliquer l'épaisseur plus importante de la couche d'alumine externe observée dans le cas de l'alliage au Nb, de même que l'absence totale de cristallites de rutile dans la sous-couche externe après 1000 h d'oxydation. De plus, dans le cas de l'alliage au Ta, elle ne permet pas d'expliquer la formation de la couche externe exclusivement constituée d'alumine, alors qu'elle est constituée par un mélange d'oxyde Al_2O_3 et TiO_2 après les 50 premières heures d'oxydation. On aurait observé une couche de mélange d'oxyde de TiO_2 et Al_2O_3 cristallisée après 1000 h d'oxydation, ce qui n'est pas le cas.

Dans une deuxième hypothèse, on peut considérer que le Nb et le Ta ajoutés à la teneur de 8% at. permettent non seulement de baisser l'activité du titane mais aussi de diminuer son coefficient de diffusion. L'aluminium et le titane diffuseraient donc vers l'extérieur à travers la couche d'oxyde amorphe initiale, la diffusion du titane étant moins rapide que celle de l'aluminium. De ce fait, des sous-couches distinctes d'alumine et de rutile se forment après des durées suffisamment longues d'oxydation. L'état de la couche d'oxyde après 50 h d'oxydation correspond donc à une phase où les différentes sous-couches ne se sont pas encore clairement différenciées. Les cristallites de rutile commencent à se former et à grossir mais l'alumine est encore amorphe et renferme encore des traces de Ti dans la sous-couche externe de l'alliage au Nb. Ce mécanisme est représenté dans la *Figure VI- 3*. Les vecteurs densité de flux des atomes de Ti et Al y sont représentés avec des différences de taille suffisamment marquées pour représenter les diffusions respectives de ces différents éléments. Ce modèle très simplifié ne prend pas en compte la diffusion des anions oxydants qui se déplacent à travers la couche d'oxyde initiale vers le substrat. A partir d'un certain moment, l'activité de l'aluminium devient trop faible à l'interface oxyde/substrat et le titane devient l'élément préférentiellement oxydé. La formation de TiO_2 à cette étape se ferait donc de la même manière que celle décrite par *Choudhury et al.* [Cho. 76], avec une succession de réactions de formation de TiN, oxydation de TiN en TiO_2 suivie de la précipitation de l'azote puis à nouveau formation de TiN pour un nouveau cycle ; ce qui aboutit à une croissance interne de la couche d'oxyde. C'est également ce qui explique la couche continue de TiN observée après 1000 h d'oxydation. Dans tous les cas, lors des différentes analyses effectuées sur les sections transverses des échantillons de cet alliage, aucune trace de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ formée par appauvrissement du substrat à l'interface n'a été détectée traduisant ainsi le fait que l'appauvrissement en Al n'est pas suffisamment prononcé pour former une pareille phase ce qui garantit une stabilité de la couche d'alumine formée dans les stades initiaux de l'oxydation. De même, aucune trace de la *phase Z* décrite précédemment n'a été détectée ce qui signifie que cette phase qui avait été identifiée par *Shemet et al.* [She. 97-b] comme étant liée à la formation de la couche continue d'alumine sous oxygène n'est pas impliquée dans le mécanisme de formation de la sous-couche externe d'alumine observée dans la présente étude.

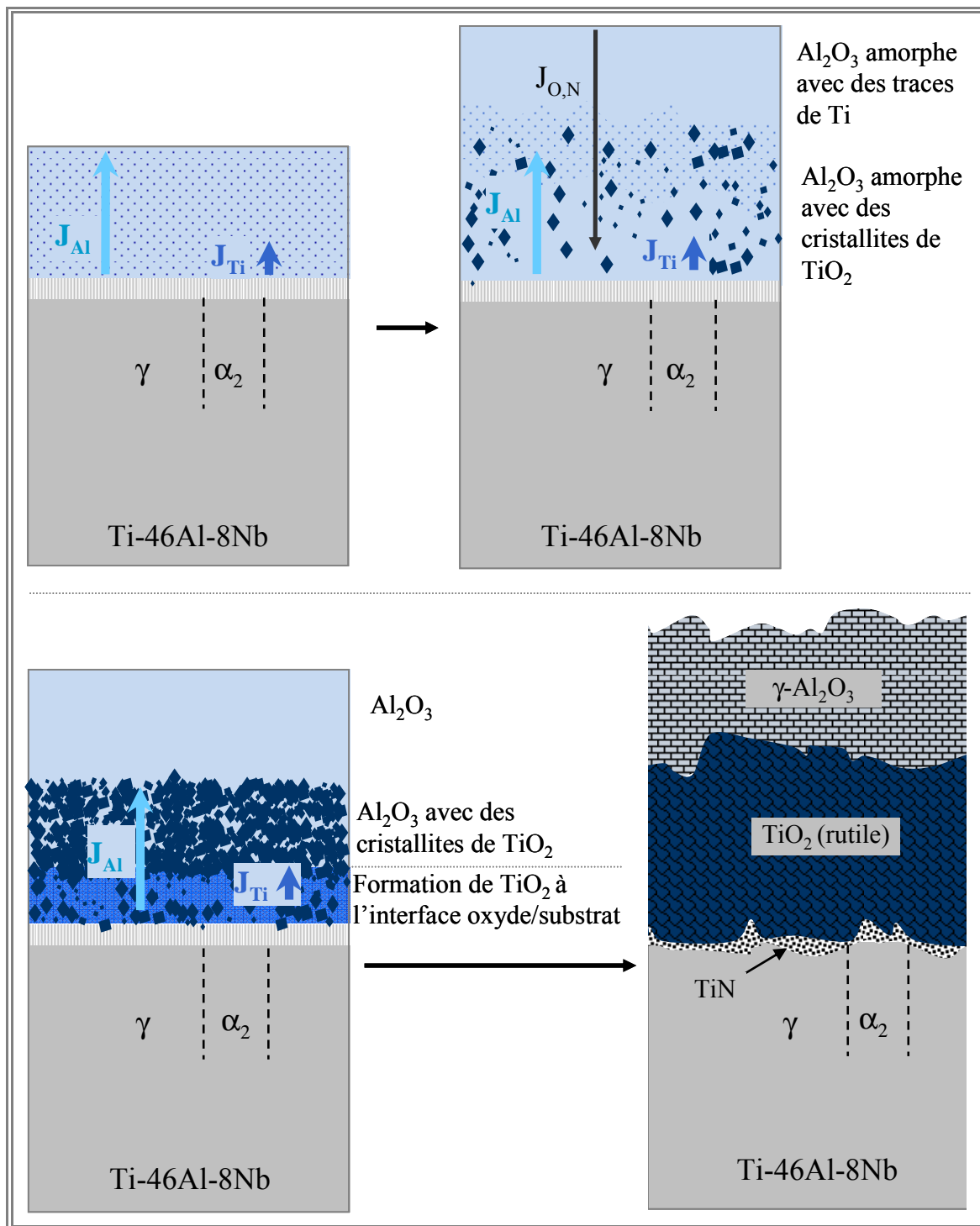


Figure VI- 3 : Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur l'alliage Ti-46Al-8Nb.

L'hypothèse selon laquelle le Ta n'abaisse pas autant l'activité du Ti que le Nb dans la phase de réaction chimique permet de comprendre que les cristallites soient présentes dans toute la couche d'oxyde après les 50 premières heures d'oxydation. De même, la diffusion supposée plus rapide de l'aluminium comparée à celle du titane suite à l'ajout de cet élément d'alliage permet d'expliquer la formation des deux premières sous-couches d'alumine et de dioxyde de titane. Pour l'alliage au Ta, la suite de l'oxydation se ferait par la réaction du titane et de l'aluminium pour former le mélange d'oxydes TiO_2 et Al_2O_3 en dessous de la couche de rutile. On peut penser que l'appauvrissement en Al n'est pas suffisamment

prononcé au niveau du substrat et donc que les activités des deux éléments à ce stade de l'oxydation permettent la réaction de l'aluminium pour former l'alumine et celle du titane pour former le TiO_2 d'après le mécanisme proposé par *Choudhury et al.* [Cho. 76]. Au droit des lamelles de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, en revanche, l'activité du titane devient très importante et l'on a la formation de la quatrième sous couche de TiO_2 avant la couche de nitrures.

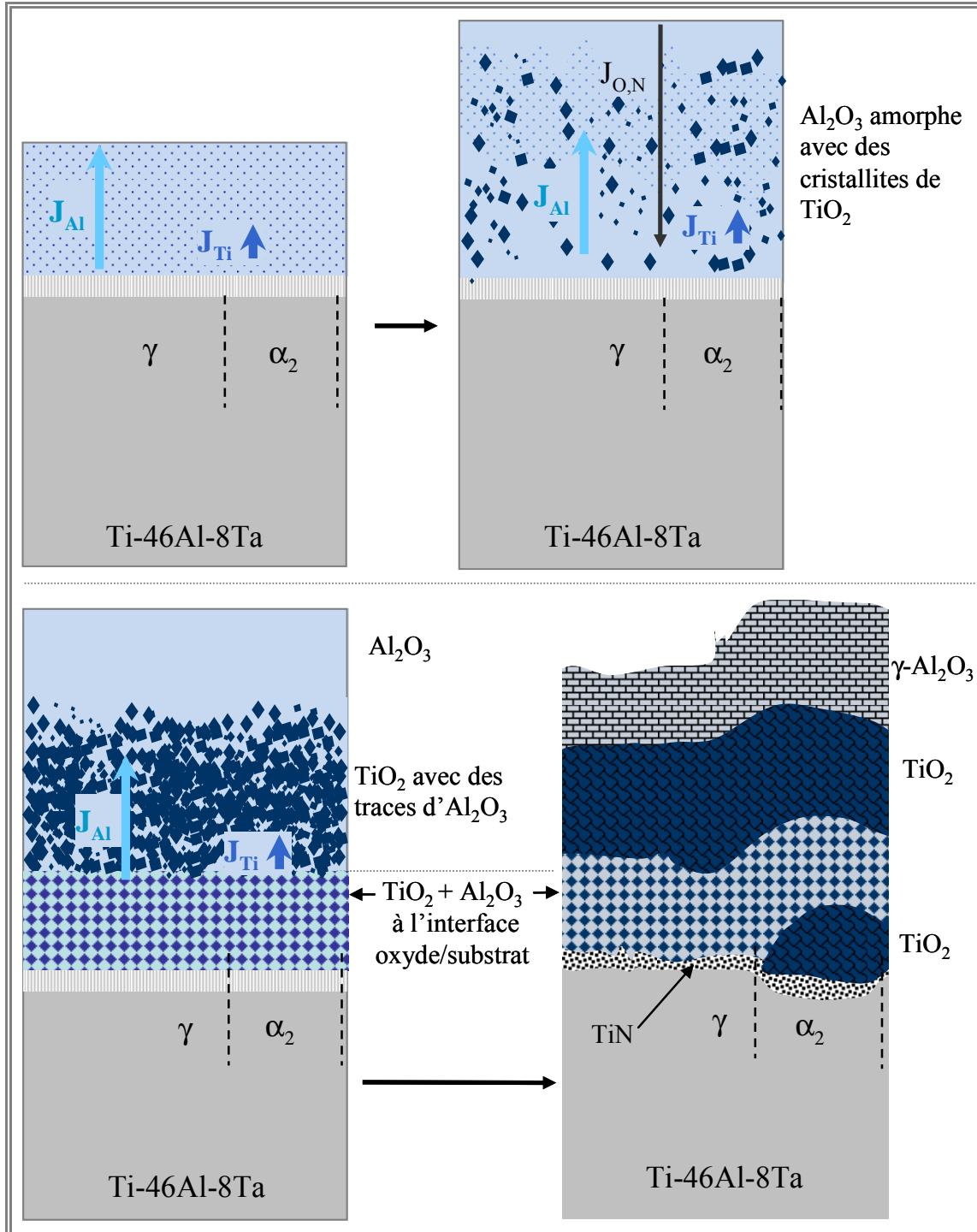


Figure VI- 4 : Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur l'alliage Ti-46Al-8Ta.

Plusieurs études menées sur l'alliage au niobium ont également mentionné la formation d'une sous-couche externe d'alumine. *Godlewska et al.* [God. 07] l'on observé

pour des courtes durées d'oxydation à 800°C sous air. De même, *Teng et al.* [Ten. 07] l'ont également mentionné dans le cadre de leur étude à des températures allant de 900°C à 1200°C sous air. Cependant, dans le cas de l'alliage Ti-45,5Al-5Nb *Lu et al.* [Lu 07] ainsi que *Godlewska et al.* [God. 07] ont observé la formation d'une couche externe riche en TiO₂ et d'une sous-couche intermédiaire enrichie en Al₂O₃ contenant les nitrures et les précipités riches en Nb après exposition longue sous air. Les résultats ci-dessus suggèrent que l'efficacité du Nb sur la résistance à l'oxydation des alliages à base de TiAl est accrue pour des teneurs supérieures à 5 at% lorsqu'il entraîne la formation d'une sous-couche continue d'alumine.

Nous pouvons donc dire que lorsqu'ils sont rajoutés en quantité suffisante, le Nb et le Ta favorisent la formation d'une couche externe d'alumine au cours de l'oxydation sous air à 700°C. Au bout de 50 h, l'alumine est amorphe et se transforme en alumine cristallisée gamma après des durées d'oxydation plus longues. Par ailleurs au cours de cette transformation, des sous-couches distinctes d'alumine et de rutil se forment ce qui peut être attribué à la diffusion externe plus rapide de l'aluminium comparée à celle du titane. Cela signifie qu'à la concentration de 8% at., le Nb et le Ta favorisent la diffusion externe des cations d'aluminium au détriment de la diffusion des cations de titane. La baisse de l'activité du Ti par le Nb est plus importante que la baisse provoquée par l'ajout de Ta, car au bout de 50 h d'oxydation, la structure multicouche de l'oxyde sur l'alliage au Nb est déjà définie alors que cette structure ne se distingue qu'après des durées plus longues dans le cas de l'alliage au Ta. Ces observations complètent utilement celles de *Taniguchi et al.* qui ont démontré que le Nb favorise plus la résistance à l'oxydation que le Ta pour les teneurs de 2% at. [Tan. 98].

6.1.4. Cinétiques d'oxydation.

Dans la représentation parabolique des cinétiques d'oxydation au cours des 50 premières heures d'oxydation isotherme à 700°C (chapitre IV), les courbes de gain de masse enregistrés dans les cas de l'alliage au Nb et l'alliage au Ta présentent respectivement 3 et 2 domaines de cinétique de croissance de la couche d'oxyde gouvernée par la diffusion des espèces à travers le film d'oxyde amorphe formé en début de l'oxydation au cours de l'étape de réaction chimique.

Monceau et al. [Mon. 98] ont démontré que cette représentation ne prend pas en compte les phénomènes qui se déroulent durant les étapes initiales de l'oxydation et qu'en réalité, il est plus convenable d'écrire

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p(t + t_0)$$

Si on différencie cette expression par rapport au temps, on obtient :

$$d\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 / dt = k_p$$

Cette dernière expression permet d'obtenir des valeurs plus exactes de k_p car la dérivation permet de s'affranchir du terme $k_0 t_0$ qui correspond à l'apparition d'un film continu d'oxyde à la surface du substrat dans l'étape initiale d'oxydation.

Dans la représentation de la **Figure VI- 5**, les valeurs de k_p instantané diminuent avec le temps et les paliers horizontaux donnent les valeurs de k_p observées dans les domaines précédents. Des lignes horizontales sont incluses pour aider à la lecture. Les valeurs des constantes paraboliques de vitesse ainsi déterminées correspondent à celles déterminées dans le **Tableau IV- 4**, ce qui confirme les domaines de cinétique parabolique déterminés au chapitre IV.

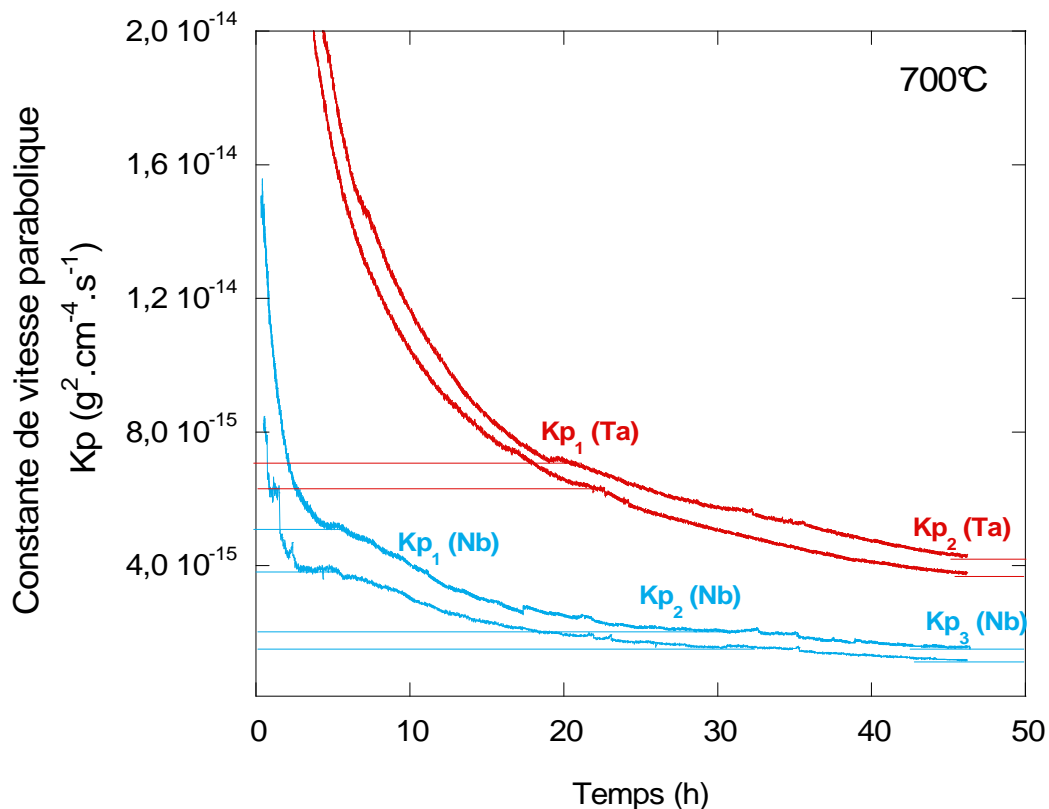


Figure VI- 5 : Variation de la constante parabolique instantanée des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta durant les 50 premières heures d'oxydation à 700°C sous air.

Dans l'étude de *Godlewska et al* [**God. 07**], les expériences sur l'alliage au Nb ont été faites à 700°C, 800°C, et 900°C sous air. Les valeurs de k_p sont calculées pour des temps d'oxydation de 100 h à 700°C et 800°C et d'environ 50 h à 900°C. La variation de ces valeurs de k_p données dans une représentation d'Arrhenius peut être interpolée par une droite. Elles sont représentées dans la **Figure VI- 6** avec des traits interrompus courts et des marqueurs en forme de carrés vides. Les valeurs de k_p obtenues par ces auteurs y sont comparées à celles obtenues sur les alliages aluminifères dans la littérature, en se basant sur les travaux de *Brumm et Grapke* [**Bru. 92**] ainsi que ceux *Huang et al.* [**Hua. 05**]. Les premiers auteurs ont travaillé sur l'oxydation du NiAl et les lignes correspondants aux différentes phases d'alumine sont représentées dans la figure avec des symboles pleins; et les seconds auteurs ont établi la ligne correspondant à la formation de l'alumine alpha sur le super-alliage base nickel « *DSC 951* » ; cette ligne est représentée dans la figure avec les symboles en forme de cercles vides.

Les valeurs de constante parabolique de vitesse obtenues au cours de la présente étude sont représentées dans la **Figure VI- 6** avec des marqueurs en forme de losange plein ou vide respectivement pour le cas de l'alliage au Nb et de l'alliage au Ta. La comparaison de ces

valeurs de k_p avec celles obtenues par les auteurs précédents montre qu'elles sont comparables à celles correspondant à la formation d'alumine sur les alliages aluminifères. Ces valeurs obtenues après 50 h d'oxydation à 700°C sont inférieures aux valeurs de k_p obtenues par *Godlewska et al.* [God. 07] à la même température après 100 h d'oxydation. On pourrait donc penser que la diffusion des espèces dans l'oxyde amorphe est plus faible que dans l'oxyde cristallisé. On pourrait également imaginer que l'alumine amorphe observée au bout de 50 h d'oxydation se transforme en alumine gamma avec une augmentation des cinétiques d'oxydation (et donc de k_p) et que cette augmentation des k_p correspond en majeure partie à l'apparition des cristallites. Cette hypothèse est d'autant plus probable que la valeur de k_p obtenue pour l'alliage au Ta qui contient de nombreuses cristallites sur toute l'épaisseur de l'oxyde initial est supérieure à celle de l'alliage au Nb qui en contient nettement moins. Cette évolution de la constante parabolique de vitesse est représentée dans la figure par la flèche en trait interrompu.

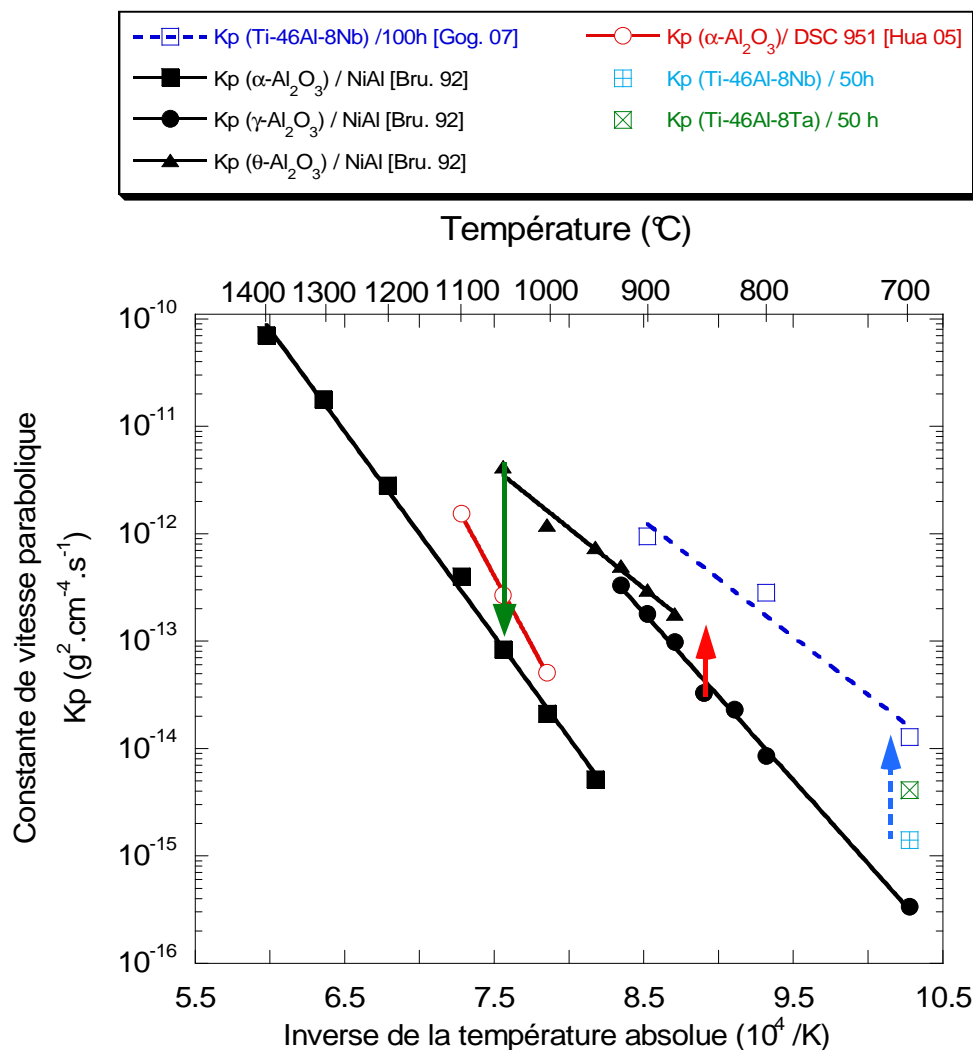


Figure VI- 6 : Représentation d'Arrhenius des constantes de vitesse paraboliques obtenues sur l'alliage au Nb, en comparaison avec les k_p de deux autres alliages aluminifères.

Il est connu qu'au cours de l'oxydation des alliages aluminifères, l'alumine apparaît sous différentes phases, notamment pour les températures comprises entre 800°C et 950°C et/ou aux stades initiaux de l'oxydation où l'on observe des oxydes métastables γ -

Al_2O_3 , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et pour les températures supérieures ou égales à 1000°C où l'on observe plutôt l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). *Doychak et al.* [Doy. 89-a], [Doy. 89-b] ont montré que les oxydes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont les oxydes principalement formés sur l'alliage NiAl dopé au Zr oxydé à 800°C . Après environ 10 h d'oxydation à 900°C , ces oxydes se transforment en alumine théta ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) puis en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ après plusieurs centaines d'heures.

De plus, les hypothèses précédentes sont soutenues par l'étude de *Brumm et Grapke* [Bru. 92] qui ont montré que deux transformations de phase de l'alumine s'opèrent au cours de l'oxydation de l'alliage NiAl. La première se fait de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en entraînant une légère augmentation de k_p ainsi que le montre la flèche rouge en trait fort dans l'image et la deuxième se fait de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en entraînant plutôt une forte diminution du k_p ainsi que le montre la flèche verte en trait fort. Par ailleurs, ces auteurs ont attribué l'augmentation de la cinétique d'oxydation (augmentation des valeurs de k_p) lors de la transformation $\gamma \rightarrow \theta$ à deux phénomènes possibles qui sont la diffusion plus lente des espèces dans l'alumine gamma en comparaison à la diffusion dans l'alumine théta, et aussi l'apparition d'aiguilles d'oxyde à la surface du matériau.

6.1.5. Déstabilisation de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$.

Une autre différence marquante au cours de l'oxydation des deux alliages étudiés concerne le substrat métallique dans la zone proche de l'interface oxyde/substrat. En effet, tel que présenté dans les *Figures IV. 27-29* après 1000 h d'oxydation de l'alliage Ti-46Al-8Ta, des précipités de TiAlTa tétragonale centrée se forment aux joints de grains et aux joints de lamelles α_2/γ . L'analyse de la phase α_2 au voisinage de ces précipités a donné des pourcentages en Ta plus faibles que les compositions nominales de l'alliage à l'état de réception, alors que celle de la phase γ reste inchangée. La formation de cette phase riche en Ta a été dans un premier temps associée à la décomposition de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ pour former l'alumine aux joints de grains et donc à l'absorption de l'oxygène par cette phase durant le processus d'oxydation. Le schéma de cette décomposition est présenté dans la *Figure VI- 7*.

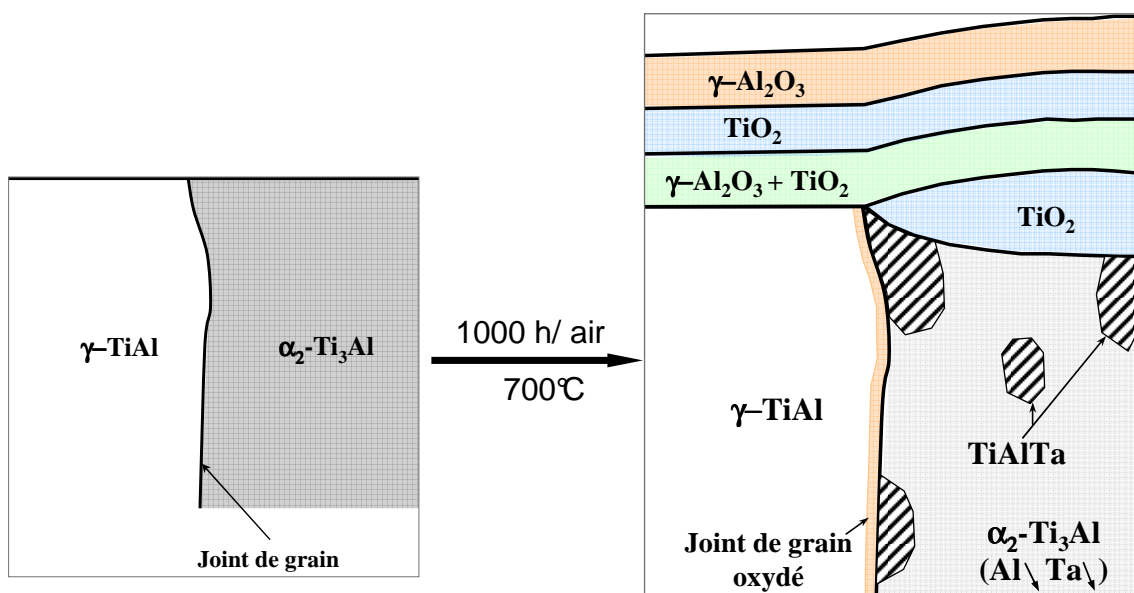


Figure VI- 7 : Schéma de la couche d'oxyde et de la décomposition de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ à un joint de grain de l'alliage Ti-46Al-8Ta oxydé à 700°C pendant 1000 h.

Cependant, l'analyse du substrat dans une zone ne présentant pas de trace d'oxyde a également révélé la décomposition des lamelles de la phase α_2 -Ti₃Al selon le schéma de la *Figure VI- 8* pour former des précipités riches en Ta. La suite des travaux présentés dans la deuxième partie de cette discussion a montré que cette décomposition de la phase α_2 pourrait être à l'origine de la fragilisation observée de l'alliage Ti-46Al-8Ta.

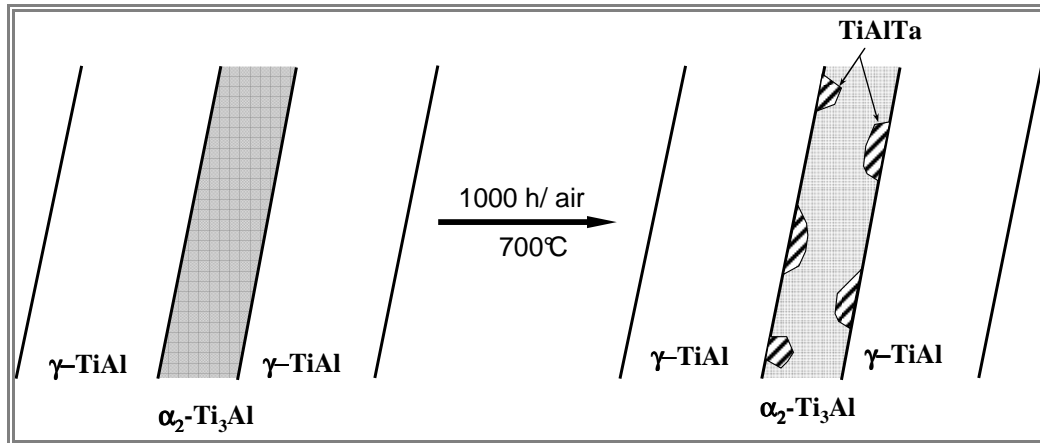


Figure VI- 8 : Schéma de la décomposition d'une lamelle α_2 -Ti₃Al dans la zone du substrat proche de la surface de l'alliage Ti-46Al-8Ta oxydé à 700°C pendant 1000 h.

6.2. Comportement mécanique de l'alliage Ti-46Al-8Ta.

Le but de cette partie est de déterminer si la microstructure convolutive permettrait de garder le compromis entre propriétés mécaniques à chaud et à froid observé pour les alliages de structures lamellaires tout en résolvant le problème de faible déformabilité à froid ou alors celui de l'anisotropie plastique des grains lamellaires classiques.

6.2.1. Comparaison de l'allongement à la rupture avec les valeurs des alliages de microstructures usuelles.

La courbe donnant l'allongement à la rupture de l'alliage Ti-46Al-8Ta de microstructure convolutive en fonction de la température est présentée dans la *Figure VI- 9* en comparaison avec celles de l'alliage Ti-48Al-2Cr de différentes microstructures d'après les travaux de *Appel et al [App. 98]*. A froid, la déformation à la rupture est proche de 1%, ce qui est supérieur aux valeurs proches de zéro couramment obtenues pour les alliages de microstructure lamellaire classique. De plus, même si ces valeurs de déformation à la rupture restent légèrement inférieures à celles de l'alliage Ti-48Al-2Cr de microstructure duplex, l'alliage IMPRESS semble avoir une température de transition ductile fragile légèrement plus élevée ce qui augure une meilleure résistance au fluage. Ainsi, on peut dire que l'alliage IMPRESS se comporte mieux à froid que les alliages de structures lamellaires et mieux à chaud que les alliages de structures duplex.

Un des points critiques quant aux potentielles applications de cet alliage reste le problème de la fragilisation à basse température induite par une exposition même très brève à 700°C.

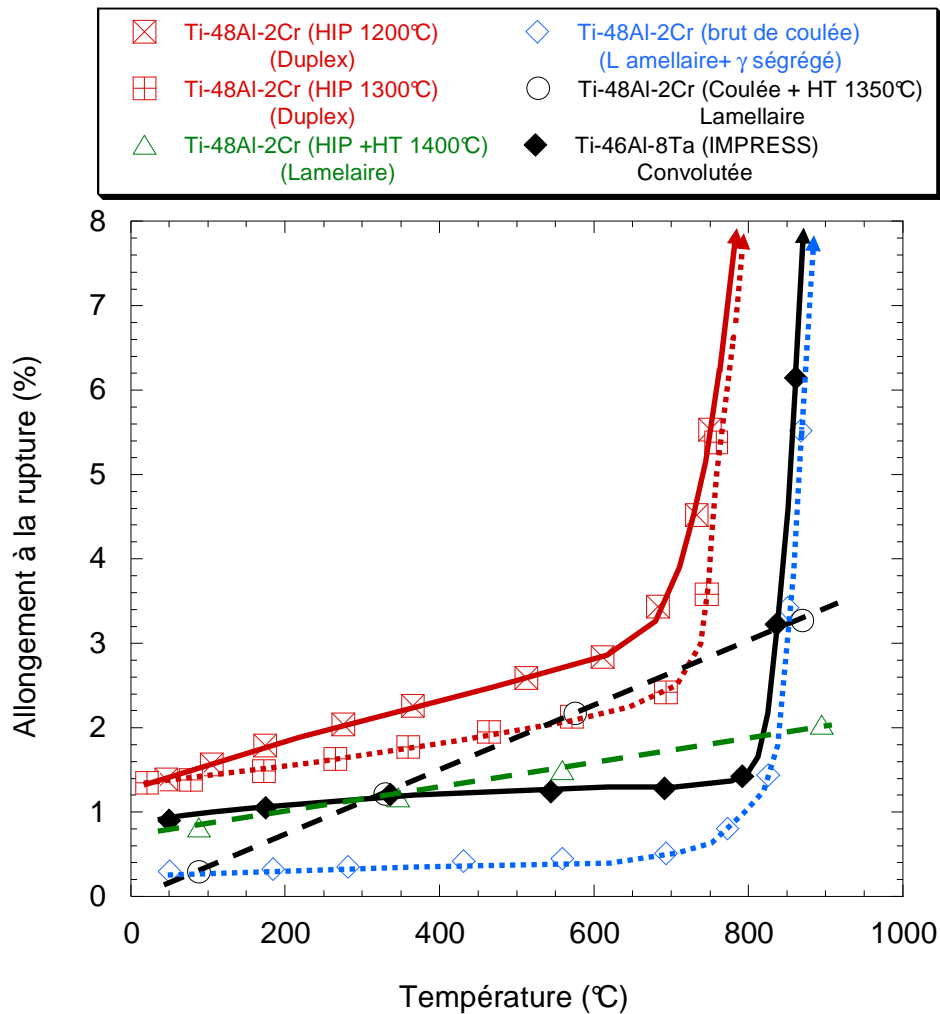


Figure VI- 9 : Allongement à la rupture de l'alliage IMPRESS Ti-46Al-8Ta en comparaison avec les valeurs de différents alliages de la littérature.

6.2.2. Fragilisation de l'alliage IMPRESS.

La revue de la littérature présentée au *Chapitre I* montre que la fragilisation des alliages à base de TiAl semble liée à la formation de particules fragiles, et surtout à l'oxydation de surface. Dans le cadre de la présente étude, la fragilisation a été observée après des traitements thermiques même après protection contre l'oxydation à haute température.

Ces résultats sont en accord avec les résultats récents sur la fragilisation de l'alliage au Ta. *Godlewska et Lapin [God. 09]* ont étudié la fragilisation des éprouvettes revêtis soit par un dépôt électrolytique de nickel, soit par pulvérisation cathodique de CrSi_2 . Dans les deux cas, ils ont observé une perte totale de ductilité après quelques heures d'exposition sous air à 700°C. Même si l'on peut émettre des hypothèses sur les effets néfastes des différents revêtements utilisés, ces études montrent que l'atmosphère (azote, hydrogène, oxygène, vapeur d'eau, etc.) n'est pas nécessairement impliquée dans la fragilisation observée. De plus, après vieillissement à 700°C des éprouvettes sans revêtement, ces auteurs observent une perte totale de ductilité qui est partiellement restaurée après polissage des échantillons vieillis.

Enfin, pour les échantillons usinés à partir d'un barreau recuit pendant 2000 h sous air à 700°C, *Lapin et al. [Lap. 09]* rapportent une baisse de la limite d'élasticité, de la contrainte

à la rupture et de la déformation totale d'environ 20 à 22% ce qui traduit des évolutions microstructurales au cœur des barreaux traités thermiquement. Puisque la perte de ductilité n'est pas totale, ces résultats traduisent également la formation de phases fragilisantes préférentiellement à la surface des échantillons recuits.

Les résultats de notre étude complètent utilement ceux précédemment cités et suggèrent que la décomposition de la phase α_2 -Ti₃Al pour former la phase tétragonale centrée aux joints de grains et aux joints de lamelles pourrait être impliquée dans la fragilisation observée. La *Figure V-20* montre que la précipitation de cette phase riche en Ta est plus abondante proche de la surface des échantillons oxydés à 700°C y compris ceux vieillis dans les conditions garantissant l'absence de phénomène d'oxydation. La précipitation est plus marquée en surface, sur une épaisseur d'environ 15 μm . Aucune explication claire de cette précipitation préférentielle en surface n'apparaît pour l'instant. Ces résultats sont cohérents avec les effets d'usinage invoqué par *Godlewka et Lapin* [God. 09], et de moindre fragilisation en cœur relevé par *Lapin et al.* [Lap. 09].

De plus, à l'aide d'observations MEB couplés aux analyses par spectroscopie des rayons X, *Lupinc et al.* [Lup. 09] ainsi que *Lapin et al.* [Lap. 09] ont également observé à 750°C, la précipitation le long des joints d'une phase riche en Ta de composition Ti-38Al-13Ta. Ces auteurs l'ont appelé « *phase ζ -TiAlTa* » et ont attribué son apparition à l'appauvrissement en Ta de l'alliage aux joints de grains, sans pour autant préciser la phase réellement impliquée dans sa formation. Ils ont admis que la structure de cette phase *phase ζ -TiAlTa* est similaire à la structure hexagonale de type ($B8_2$) de la phase ternaire Ti₄Al₃Nb mentionnée par *Witusiewicz et al.* [Wit. 08] dans le cas de l'alliage au Nb. La phase TiAlTa observée dans notre cas est différente de celle mise en évidence par ces auteurs de par sa structure qui est tétragonale centrée, sa localisation à la fois aux joints de grains et aux interfaces entre lamelles α_2 et γ , et en fin de par leur temps de précipitation car elle est visible après seulement 120 h de recuits à 700°C alors que la phase *phase ζ -TiAlTa* apparaîtrait après environ 1000 h de fluage sous 300 MPa. Notons que la mise en évidence de la phase tétragonale centrée TiAlTa, que nous avons reportée requiert des observations au MET.

Toutefois, le rôle de la surface sur la fragilisation est indiscutable et inclut les phénomènes d'oxydation, plus généralement l'interaction avec les gaz environnants, et la précipitation prépondérante de la phase riche en Ta en surface des éprouvettes testés.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'établir un lien entre microstructure, oxydation et propriétés mécaniques des alliages développés au cours du projet IMPRESS. Pour les deux alliages considérés, plutôt que d'étudier l'effet des différentes microstructures possibles sur les comportements en oxydation et en mécanique, nous avons caractérisé leur microstructure à l'état de réception, déterminé leur comportement à l'oxydation isotherme à une température représentative de leur température d'utilisation, généré une base de données de propriétés mécaniques en traction et déterminé les variations locales au niveau de la microstructure susceptibles d'affecter ces propriétés mécaniques après une exposition à chaud.

Le cheminement suivi tout au long de ces travaux de thèse a été étroitement lié aux différentes étapes marquantes du projet global et les principales conclusions que l'on peut tirer sont les suivantes:

❖ La microstructure dite convolutive a été systématiquement mise en évidence pour tous les échantillons observés au MEB et au MET. Elle est caractérisée par des grains lamellaires de taille réduite par rapport à la taille de grains dans les échantillons à l'état brut de coulée. Les joints de grains sont peu marqués, et ce à cause de la forme des grains parents γ_m obtenus après transformation massive. Dans chaque grain convoluté, il y a plusieurs orientations possibles des colonies de lamelles, ce qui limite fortement l'anisotropie de comportement mécanique des grains lamellaires classiques. Par ailleurs, des chapelets de petits grains α_2 sont présents sur les contours des colonies de lamelles. L'analyse MET des zones lamellaires des grains convolutés montre une alternance de lamelles des phases α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl, les lamelles d'une phase donnée ayant la même orientation, ce qui signifie qu'il existe un seul variant de la phase considérée dans une même colonie de lamelles. Par ailleurs, chacune des colonies de lamelles dans un même grain satisfait les relations d'orientation de Blackburn avec les plans {111} de γ parallèles aux plans (001) de α_2 .

❖ Le comportement à l'oxydation isotherme des différents matériaux a été étudié sous air et à 700 °C pour différentes durées d'oxydation.

- Nous avons montré que la croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique après une étape initiale de cinétique gouvernée par les réactions chimiques qui dure à peine 30 minutes dans le cas de l'alliage au Nb, et 12 heures dans le cas de l'alliage au Ta. Le gain de masse augmente très rapidement au cours de cette période initiale ce qui résulte en des prises de masse plus importantes dans le cas de l'alliage au Ta comparativement à l'alliage au Nb. La croissance de la couche d'oxyde dans les deux cas est par la suite gouvernée par une loi parabolique avec une réduction progressive par paliers de la constante parabolique de vitesse. Cette vitesse de croissance de la couche d'oxyde est comparable pour les deux alliages même si elle reste très légèrement plus élevée dans le cas de l'alliage au Ta comparée à l'alliage au Nb durant les 50 premières heures d'oxydation.
- Nous avons par ailleurs montré que la couche d'oxyde après 50 h d'oxydation de l'alliage au Nb est constituée de deux sous-couches, avec une sous-couche externe riche en alumine amorphe et une sous-couche interne constituée d'alumine amorphe avec de nombreuses petites cristallites de rutile. Dans le cas de l'alliage au Ta en

revanche, la couche d'oxyde après 50 h est unique et constituée de petites cristallites de rutiles noyés dans une matrice amorphe. De plus, la formation des cristallites de TiO_2 est plus abondante au droit des lamelles de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$.

- Nous avons également montré que l'alumine amorphe cristallise dans les stades ultérieurs de l'oxydation en rejetant le titane vers l'intérieur de la couche. On observe pour les deux alliages une sous-couche externe homogène d'alumine gamma après 1000 h d'oxydation. Dans le cas de l'alliage au Nb, on a une seule deuxième sous-couche interne de rutile sur toute la surface du matériau. Alors que pour l'alliage au Ta, on a 2 ou trois sous-couches internes en fonction de la nature du substrat. Au droit des lamelles $\gamma\text{-TiAl}$, on a deux sous-couches, l'une constituée exclusivement de rutile et l'autre constituée par un mélange d'oxyde (TiO_2 et Al_2O_3). Au niveau des lamelles $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ en revanche, on a une dernière sous-couche supplémentaire, ce qui entraîne des protubérances locales de la couche d'oxyde au droit de cette phase.
 - La formation de la couche externe d'alumine a été associée à l'effet des éléments d'alliage, notamment la baisse de l'activité du titane dans les tous premiers stades de l'oxydation ce qui favorise la formation du film d'oxyde amorphe riche en aluminium, et la baisse du coefficient de diffusion du titane, ce qui favorise la formation de la sous-couche externe d'alumine au détriment du rutile.
 - De plus, dans la zone intermédiaire (à l'interface oxyde / substrat), une couche continue de nitrure de titane est présente après 1000 h d'oxydation, pourtant ces nitrures sont très localisés après 50 h d'oxydation. L'autre partie de cette zone intermédiaire, en contact direct avec le substrat apparaît globalement légèrement appauvrie en Al après 50 h d'oxydation.
 - Une autre différence notable entre les comportements à l'oxydation des deux alliages est l'oxydation intergranulaire et la décomposition de la phase α_2 aux joints de grains et aux interfaces inter-lamellaires pour former une phase riche en Ta (de structure tétragonale centrée) et une phase α_2 appauvrie en tantale observée dans le cas de l'alliage au Ta et qui n'a pas été observée dans le cas de l'alliage au Nb.
- ❖ L'influence des évolutions microstructurales durant les expositions à chaud sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage au Ta a été également étudiée. Il est très rapidement apparu qu'on ne comprendrait pas ces variations de propriétés sans au préalable appréhender le comportement en traction du matériau à l'état de réception, notamment l'évolution de la limite d'élasticité, la déformation plastique en fonction de la température, la vitesse de déformation et l'environnement d'essais.
- Nous avons ainsi montré que pour la vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} , la température de transition ductile fragile se situe entre 750°C et 800°C . Bien que l'origine de la rupture à basse température ($< 750^\circ\text{C}$) et à haute température ($> 800^\circ\text{C}$) n'ait pas été clairement identifiée, l'observation des faciès de rupture nous a permis de montrer que la résistance des joints de grains et des interfaces entre lamelles jouent un rôle important dans le mécanisme de déformation et la rupture à basse température. Ceci se traduit par l'évolution d'un mode de rupture transgranulaire fragile à partir de la température ambiante jusqu'à environ 600°C , suivi de l'apparition progressive du mode de rupture intergranulaire entre 600 et 700°C , puis de la décohésion des lamelles

entre 700 et 750°C. A haute température, la plasticité devient importante et se traduit par la distorsion des lamelles et la formation des cupules à 900°C.

- Par ailleurs, il a été montré que plus le matériau est déformé lentement, plus les mécanismes de déformation sont activés, ce qui a suggéré l'utilisation des faibles vitesses de déformation pour étudier la fragilisation de l'alliage.
 - Par rapport à ce dernier point, nous avons montré que le matériau est fragilisé même après brève exposition à 700°C avec ou sans charge appliquée. L'interprétation de la fragilisation observée lors du recuit thermique a été faite en rapport avec la précipitation observée de la phase riche en Ta suite à la décomposition de la phase α_2 aux joints de grains et aux joints de lamelles.
- ❖ Plusieurs points pourraient être approfondis.
- En ce qui concerne l'oxydation, il serait intéressant d'étudier l'étape de germination et de croissance des oxydes à 700 °C sous air, de même que les transformations de phase de l'alumine amorphe en alumine cristallisée, ce qui permettrait de proposer un mécanisme complet d'oxydation des alliages étudiés.
 - En ce qui concerne le comportement mécanique, aucune explication claire n'a été donnée au fait qu'à 700°C le taux de déformation soit plus important sous air que sous argon ou sous vide ; ce point mérite plus d'éclaircissements. Par ailleurs, pour compléter la première partie du chapitre dédié au comportement mécanique des alliages IMPRESS, une étude des mécanismes de déformations dans la microstructure convolutive, notamment les mécanismes qui gouvernent les déformations à froid et à chaud serait d'une grande utilité; ceci implique de s'intéresser à l'étude des dislocations pour éventuellement proposer un modèle qui permettrait d'expliquer les comportements plastiques des différentes phases.
 - Enfin, outre les mécanismes de fragilisation couramment rencontrés dans les TiAl, un autre mode de fragilisation a été identifié et une étude comparative entre la fragilisation induite par la pénétration de l'oxygène dans le matériau et la fragilisation induite par la décomposition des lamelles de la phase α_2 pourrait aider à identifier et à comprendre le mode le plus endommageant pour le matériau.

Références bibliographiques

- [App. 98] F. Appel, R. Wagner; *Materials Science and Engineering* **R22** (1998); 187-268.
- [App. 99] F. Appel, & U. Christoph; *Intermetallics* **7** (1999); 1173-1182.
- [Aus. 93] C. M. Austin and T. J. Kelly; in: R. Darolia J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle and M.V. Nathal (Eds); *Structural Intermetallics*; TMS, Warrendale, PA; (1993); p. 143.
- [Aus. 95] C. M. Austin and T. J. Kelly; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi Edidors; *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); p 21.
- [Bac. 06] M.-P. Bacos, A. Morel, S. Naveos, A. Bachelier-locq, P. Josso, M. Thomas; *Intermetallics* **14** (2006) 102–113.
- [Bar. 99] P. A. Bartolotta, and D. L. Krause; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale PA; (1999); p 3.
- [Bec. 92] S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schütze; *Oxidation of Metals*; **38** (1992); 425-464.
- [Bla. 70] M. J. Blackburn; in: R.I. Jaffee et N. E. Promisel (Eds); *The Science, Technology and Applications of Titanium*, Pergamon Press, Oxford; (1970) 633.
- [Blu. 99] M. Blum, A. Choudhury, H. Scholz, G. Jarczyk, S. Pleier, P. Busse, G. Frommeyer, S. Knippscheer; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; TMS, Warrendale PA; *Gamma Titanium Aluminides* (1999); p.35.
- [Bra. 97] M. P. Brady, J. L. Smialek, D. L. Humphrey, J. Smith; *Acta materialia*; **45** (1997); p. 2371-2382.
- [Bra. 99] A. M. Brass, J. Chêne; *Materials Science and Engineering*; **A272** (1999); 269-278.
- [Bru. 92] M.W. Brumm and H.J. Grabke; *Corrosion Science*; **33** (1992); 1677-1690.
- [Bot. 01] R. Botten, X. Wu, D. Hu and M. H. Loretto; *Acta Materialia*; **49** (2001) 1687–1691.
- [Bou. 89] C. Boudias et D. Monceau ; « *CaRIne Cristallographie* » ; <http://www.materials-science-software.com>; 1989 – 2010.
- [Bou. 03] D. Bouchet and C. Colliex ; *Ultramicroscopy* ; **96** (2003); 139–152.
- [Che. 99] T. T. Cheng; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1999) 389.
- [Chr. 99] J. A. Christodoulou and H. M. Flower; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale PA; (1999); p.315.
- [Cho. 76] S. Choudhury, H. C. Graham, and J. W. Hinze; *Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys*; The Electrochemical Society, Princeton, NJ, (1976); p. 668.
- [Cle. 96] H. Clemens, W. Glatz, F. Appel, *Scripta Materialia*; **35** (1996); 429-434.
- [Cul. 89] C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian; *Acta Metallurgica*; **37** (1989); 1321-1336.
- [Den. 94] A. Denquin; Thèse de Doctorat, *Université des Sciences et Technologies de Lille* ; 1994.

- [Den. 95] A. Denquin and S. Naka; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); p. 141.
- [Det. 98] F. Dettenwanger, E. Schumann, M. Rühle, J. Rakowski, G. H. Meier; *Oxidation of Metals*; **50** (1998); 269-305.
- [Dey. 06] S. R. Dey, E. Bouzy and A. Hazotte; *Intermetallics*; **14** (2006); 444-449.
- [Dey. 09] S. R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy; *Intermetallics*; **17** (2009); 1052-1064.
- [Dim. 95] D. M. Dimiduk; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); P 3.
- [Div. 06] S. Divinski, F. Hisker, C. Klinkenberg, C. Herzig; *Intermetallics*; **14** (2006); 792-799.
- [Doy. 89-a] J. Doychak and M. Rühle; *Oxidation of Metals*; **31** (1989); 431-452.
- [Doy. 89-b] J. Doychak, J. L. Smialek and T. E. Mitchell; *Metallurgical and Materials Transactions A*; **20** (1989); 499-518.
- [Dra. 03] S. L. Draper, G. Das, I. Locci, J. D. Whittenberg, B. A. Lerch, H. Kestler ; in : Y. W. Kim, H. Clemens, A. H. Rosenberger (eds); *Gamma Titanium Aluminides* Warrendale, PA, TMS; (2003) p. 207.
- [Dra. 05] S. L. Draper, B.A. Lerch, I.E. Locci, M. Shazly, V. Prakash; *Intermetallics* **13** (2005); 1014–1019.
- [Ebe. 89] J. Eberhart; *Analyse structurale et chimique des matériaux*; Ed. Bordas, Paris, (1989).
- [Gao. 02] K. W. Gao & M. Nakamura; *Materials Science and Engineering A*; **325** (2002); 66-72.
- [Ger. 95] G. Sauthoff; *Intermetallics* 1995.
- [Gil. 93] A. Gil, H. Hoven, E. Wallura and W.J. Quadackers; *Corrosion Science*; **34** (1993); 615-630.
- [God. 07] E. Godlewska, M. Mitoraj, F. Devred and B. E. Nieuwenhuys; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; **88** (2007); 225-230.
- [God. 09] E. Godlewska & J. Lapin; in: *IMPRESS deliverable D5-5*; (2009); 7-9.
- [Guo 07] C. Guo, C. Zhang, W. Lu, L. He, Y. Xi and F. Wang; *Oxidation of Metals*; **68** (2007); 65–76.
- [Hae. 98] M. Haerig and S. Hofmann; *Applied Surface Science*; **125** (1998); 99-114.
- [Hal. 90] E. L. Hall and Shyh-Chin Huang; *Acta Metallurgica and Materialia*; **38** (1990); 539-549.
- [Har. 95] S. E. Hartfield-Wunsch, A. A. Sperling, R. S. Morrison, W. E. Dowling and J. E. Allison in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); p 41.
- [Her. 99] C. Herzig, T. Przeorski, Y. Mishin; *Intermetallics*; **7** (1999); 389-404.
- [Her. 01] C. Herzig, T. Przeorski, M. Friesel, F. Hisker, S. Divinski; *Intermetallics*; **9** (2001); 461-472.
- [Hu 99] D. Hu and M. Loretto; *Intermetallics*; **7** (1999); 1299-1306.
- [Hu 01] D. Hu; *Intermetallics*; **9** (2001) 1037-1043.
- [Hu 02-a] D. Hu, J.F. Mei, M. Wickers, R.A. Harding; *Scripta Materialia*; **47** (2002); 273.

- [Hu 02-b] D. Hu; *Intermetallics*; **10** (2002); 851-858.
- [Hu 05] D. Hu; X. Wu, M.H. Loretto; *Intermetallics*; **13** (2005); 914-919.
- [Hu 06-a] D. Hu, A. J. Huang, D. Novovic, X. Wu; *Intermetallics*; **14** (2006); 818-825.
- [Hu 06-b] D. Hu, A. Huang, H. Jiang, N. Mota-Solis, X. Wu; *Intermetallics*; **14** (2006); 82-90.
- [Hu 07] D. Hu, H. J. Huang, X. Wu; *Intermetallics*; **15** (2007); 327-332.
- [Hua. 89] S. C. Huang and P. A. Siemers; *Metallurgical Transactions*; **20A** (1989); 1899-1906.
- [Hua. 90] S. C. Huang, D. S. Shih; in: Y. W. Kim, R. R. Boyer (Eds); *Titanium Aluminides and Alloys*; TMS, Warrendale, PA; (1990) p. 105.
- [Hua. 93] S.-C. Huang, in: R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal (Eds.), *Structural Intermetallics*, TMS, Warrendale, PA, (1993); p. 299.
- [Hua. 05] L. Huang, X. F. Sun, H. R. Guan and Z. Q. Hu; *Oxidation of Metals*; **64** (2005); 303-318.
- [Hua. 06] A. Huang, M. H. Loretto, D. Hu, K. Liu, X. Wu; *Intermetallics* **14** (2006); 838-847.
- [Ima. 08] V. Imayev, T. Khismatullin, T. Oleneva, R. Imayev, R. Valiev, R. Wunderlich, A. Minkow, U. Hecht and H.-J. Fecht; *Advanced Engineering Materials*; **10** (2008); 1095-1100.
- [IMP. 09] “Thermodynamic databases for IMPRESS” (private communication); *IMPRESS D6*; (2009).
- [Inu. 92-a] H. Inui, M.H. Oh, A. Nakamura, M. Yamaguchi; *Acta Metallurgica et Materialia*; **40** (1992); 3095.
- [Inu. 92-b] H. Inui, A. Nakamura, M. H. Oh, & M. Yamaguchi; *Philosophical Magazine-A*; **66** (1992); 557-573.
- [Jar. 05] D. J. Jarvis, D. Voss; *Materials Science and Engineering*; **A 413-414** (2005); 583.
- [Jia. 02] H. Jiang, M. Hirohasi, Y. Lu, H. Imanari; *Scripta Materialia*; **46** (2002); 639-643.
- [Jon. 93] S. A. Jones and M. J. Kaufman; *Acta Metallurgica and Materialia*; **41** (1993); 387-398.
- [Jun. 99] I. -S. Jung, M. -C. Kim, J. H. Lee, M. -H. Oh and D. -M. Wee; *Intermetallics* **7** (1999); 1247.
- [Jur. 89] C. D. Jurner, *Acta Metallurgica et Materialia*; **37**(1989); p 155.
- [Kai. 94] R. Kainuma, M. Palm & G. Inden; *Intermetallics* **2** (1994); 321-332.
- [Kam. 95] J. Kameda, C. R. Gold, E. S. Lee, T. E. Bloomer and M. Yamaguchi; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS Warrendale, PA; (1995); p 637
- [Kaw. 88] T. Kawabata, M. Tadano, O. Izumi; *Scripta Metallurgica*; **22** (1988); 1725-1730.
- [Kaw. 93] T. Kawabata, T. Tamura, O. Izumi; *Metallurgical and Materials Transactions A*; **24A** (1993); 141.
- [Kel. 94] T. J. Kelly, C. M. Austin, P. J. Fink, J. Schaeffer; *Scripta Metallurgica et Materialia*; **30** (1994); 1105-1110.

- [Kim. 91] Y. M. Kim, D. M. Dimiduk, *Journal of Metals*; **43** (1991); 40.
- [Kim 92] Y. -W. Kim; *Acta Metallurgica et Materialia*; **40** (1992) 1121.
- [Kim. 94] Y.-W. Kim, *Journal of Metals* **46** (1994); 30.
- [Kim. 95] Y-W. Kim; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); P 637.
- [Kim. 96] Y-W. Kim, *International workshop on Gamma alloy* (The University of Birmingham); 1996.
- [Kim. 97] Y. -W. Kim, D.M. Dimiduk in: *Structural Intermetallics*; 1997; p. 531.
- [Kim. 98] Y. -W. Kim; *Intermetallics*; **6** (1998); 623-628.
- [Koe. 93] C. Koeppe, A. Bartels, J. Seeger, H. Mecking, *Metallurgical and Materials Transactions A*; **24A** (1993); 1795.
- [Kum. 95] J. Kumpfert, Y.-W. Kim, D.M. Dimiduk, *Materials Science and Engineerig*; **A192/193** (1995); p 465.
- [Laf. 02] L. Laffont ; *Thèse de Doctorat, CEMES Toulouse* ; (2002).
- [Lan. 96] C. Lang and M. Schütze; *Oxidation of Metals*; **46** (1996); 255-285.
- [Lap. 09] J. Lapin; in: *IMPRESS deliverable D5-5*; (2009); p 9-11.
- [Las. 06] A. Lasalmonie; *Intermetallics*; **14** (2006); 1123-1129.
- [Lee 99] H. N. Lee, D. R. Johnson, H. Inui, M. H. Oh, D. M. Wee and M. Yamaguchi; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; *Gamma Titanium Aluminides*; TMA, Warrendale, PA; (1999); p309.
- [LeH. 99] R. LeHolm, H. Clemens, and H. Kestler; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; *Gamma Titanium Aluminides*; TMA, Warrendale, PA; (1999); p25.
- [Lei. 02] M. K. Lei, X. P. Zhu, and X. J. Wang; *Oxidation of Metals*; **58** (2002); 361-374.
- [Li 92] X. L. Li, R. Hillel, F. Teyssandier, S. K. Choi and F. J. J. Van Loo ; *Acta Metallurgica et Materialia*; **40** (1992); 3149-3157.
- [Li 05] X. Y. Li, S. Taniguchi ; *Intermetallics* ; **13** (2005); 683-693.
- [Lin. 95] T. L. Lin, M. Chen; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); p 323.
- [Liu 92] C. T. Liu, Y. W. Kim; *Scripta Metallurgica et Materialia*; **27(5)** (1992); 599-603.
- [Lon. 93] B. London, D. E. Larsen, D. A. Wheeler, P. R. Aimone, in: R. Darolia, J. J. Lewanowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, M. V. Nathal (Eds); *Structural Intermetallic*; TMS, Warrendale, P.A. (1993); p 151.
- [Lu 98] Y. H. Lu, Y. G. Zhang, and C. Q. Chen, *Scripta Materialia*; **39** (1998); 1243-1248.
- [Lu 00] Y. H. Lu, Y. G. Zhang, L. J. Qiao, Y. B. Wang, C. Q. Chen and W. Y. Chu; *Intermetallics*; **8** (2000); 1443-1445.
- [Lu 07] W. Lu, C. Chen, Y. Xi, C. Guo, F. Wang and L. He; *Intermetallics*; **15** (2007); 989-998.
- [Lup. 09] V Lupinc, G. Onofrio, G. Angella; in: *IMPRESS deliverable D10-5*; (2009); p 36.
- [Lut. 91] K. L. Luthra; *Oxidation of Metals*; **36** (1991); 475-490.
- [Mau. 05] V. Maurice, G. Despert, S. Zanna, P. Josso, M. P. Bacos, P. Marcus ; *Surface Science* ; **596** (2005); 61-73.

- [Mei. 96] G. H. Meier, F. S. Pettit ; *Microstructural Science*; **24** (1996); 155–165.
- [Mir. 04] C. Mirguet ; *Thèse de Doctorat, CEMES Toulouse* ; (2004).
- [Mur. 87] J. L. Murray; (ed.) “Phase Diagram of Binary Titanium Alloys”; *ASM Int. Metal Park, Ohio (USA)*; 1987; p 12-24.
- [Mur. 88] J. L. Murray; *Metallurgical and Materials Transactions*; **19** (1988); 243.
- [Mon. 98] D. Monceau and B. Pieraggi; *Oxidation of metals*; **50** (1998); 516.
- [Ohn. 00] I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma and K. Ishida; *Acta Materialia*; **48** (2000); 3113-3123.
- [Oka. 93] H. Okamoto, *Journal of Phase equilibria*; **14** (1993) 120.
- [Pat. 03] R. Pather, W. A. Mitten, P. Holdway, H. S. Ubhi, A. Wisbey, and J. W. Brooks; *Intermetallics*; 2003; **11**: 1015-1027.
- [Pil. 23] N. B. Pilling and R. E. Bedworth; *Japanese Institute of Metals*; **29** (1923); 529.
- [Pod. 07] V. Podgursky, V. Rose, J. Costina, R. Franchy; *Surface Science*; **601** (2007); p 3315
- [Pyo. 95] S. G. Pyo and N. J. Kim; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); p. 315.
- [Rah. 91] A. Rahmel and P. J. Spencer; *Oxidation of Metals*; **35** (1991); 53-68.
- [Rah. 95] A. Rahmel; W. J. Quadakkers, and M. Schütze; *Werkstoffe und Korrosion* ; **46** (1995); 271-286.
- [Rak. 95] J. M. Rakowski, F. S. Pettit, and G. H. Meier; *Scripta Metallurgica et Materialia*; **33(6)**; 1995; 997-1003.
- [Ros. 05] V. Rose, V. Podgursky, I. Costina, R. Franchy, H. Ibach; *Surface Science*; **577** (2005); p 139.
- [Rug. 99] D. Rugg; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; *Gamma Titanium Aluminides*; TMA, Warrendale, PA; (1999); 11-15.
- [Ruu. 97] R. Ruus, A. Kikas, A. Saar, A. Ausmees, E. Mommiste, J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, I. Martinson. *Solid State Communications* **104** (1997) 199-203.
- [Saa. 09] H. Saage, A. J. Huang, D. Hu, M. H. Loretto, X. Wu; *Intermetallics*; **17** (2009); 32-38.
- [Sal. 99] G.A. Salishchev, R.M. Imayev, A.V. Kuznetsov, M.R. Shagiev, V.M. Imayev, O.N. Senkov; in: Y.-W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale PA; (1999) ; p 291.
- [San. 09] A. Sankaran, E. Bouzy, M. Humbert and A. Hazotte; *Acta Materialia*; **57** (2009); 1230-1242.
- [Sau. 95] G. Sauthoff; *Intermetallics* 1995.
- [Scha. 95] J. C. Schaeffer, C. M. Austin and F. Kaempfer; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); P 71.
- [Schü. 95] M. Schütze and M. Schmitz-Niederau; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); p 637.

- [Schu. 99] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, U. Hornauer, E. Richter, E. Wieser and W. Möller; *Intermetallics*; **7** (1999); 1113-1120.
- [Schu. 00] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, A. Iberl, D. Reil; *Oxidation of Metals*; **54** (2000); 317-337.
- [See. 98] V. Seetharaman and S. -L. Semiantin; *Materials Science and Engineering-A*; **29** (1998); 1991-1999.
- [She. 97-a] V. Shemet, H. Hoven, W. J. Quadackers; *Intermetallics*; **5** (1997); 311-320.
- [She. 97-b] V. Shemet, P. Karduck, H. Hoven, B. Grushko, W. Fischer, W. J. Quadackers; *Intermetallics*; **5** (1997); 271-280.
- [Shi. 96] Y. Shida and H. Anada; *Oxidation of Metals*; **45** (1996) 197-219.
- [Shi. 98] K. Shimizu, G. M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood; *Corrosion Science*; **40** (1998); p 557.
- [Sun. 99] J. D. Sunderkötter, W. Knabl, H. P. Martinz, H. Clemens, M. F. Stroosnijder; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; (Warrendale PA: TMS) *Gamma Titanium Aluminides* (1999); p769.
- [Tam. 20] T. G. Tammann, *Zeitschrift für anorganische Chemie*. **111** (1920); 78.
- [Tan. 96] S. Taniguchi & T. Shibata; *Intermetallics*; **4** (1996); S85-S93.
- [Tan. 98] S. Taniguchi, H. Juso, and T. Shibata; *Oxidation of metals*; **49** (1998); 314.
- [Ten. 07] L. Teng, D. Nakatomi, and S. Seetharaman; *Metallurgical and Materials Transactions*; **38** (2007); 477-484.
- [Tet. 99] T. Tetsui; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; (Warrendale PA: TMS) *Gamma Titanium Aluminides* (1999); 15-23.
- [Tia. 95] W. H. Tian, M. Nemoto, in: Y. W. Kim, R. Wagner, M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*, TMS, Warrendale, PA; (1995); p. 689.
- [Tho. 06] M. Thomas, O. Berteaux, F. Popoff, M.-P. Bacos, A. Morel, B. Passilly, V. Ji; *Intermetallics* **14** (2006) 1143-1150.
- [Uma. 92] Y. Umakoshi, T. Nakano, T. Yamane; *Materials Science and Engineering A*; **A152** (1992) 81.
- [Uma. 93] Y. Umakoshi, T. Nakano, *Acta Metallurgica et Materialia*; **41** (1993) 1155.
- [Var. 01] S. K. Varma, Alvaro Chan, and R. N. Mahapatra; *Oxidation of Metals*; **55** (2001); 5-6.
- [Vas. 89] V.K. Vasudevan, S.A. Court, P. Kurath, H.L. Fraser; *Scripta Metallurgica*. **23** (1989) 467.
- [Vee. 98] D. Veeraghavan, U. Pilchowski, B. Natarajan and V. K. Vasudevan; *Acta Materialia*, **46** (1998), 405-421.
- [Vil. 97] P. Villars, Pearson's handbook, ASM International, 1997.
- [Vis. 93] G. B. Viswanathan and V. K. Vasudevan; *Material Research Society Symposium Proceeding*; **288** (1993); 787.
- [Wag. 95] R. Wagner, F. Appel, B. Dogan, P. J. Ennis, U. Lorenz, J. Müllauer, H. P. Nicolai, W. Quadackers, L. Singheiser, W. Smarsly, W. Vaidya, K. Wurzwallner, in: Y. W. Kim, R. Wagner, M. Yamaguchi (Eds); *Gamma Titanium Aluminides*, TMS, Warrendale, PA; (1995); p.387.

- [Wan. 00] J.N. Wang, K. Xia; *Intermetallics*; **8** (2000); 545.
- [Wu 01] X. Wu, D. Hu, R. Botten and M. H. Loretto *Acta materialia*; **49** (2001) 1693–1699.
- [Wu 04] X. Wu, D. Hu, M. H. Loretto; *Journal of Material Science*; **39** (2004); 3935-3940.
- [Yam. 95] Y. Yamabe, M. Takeyama and M. Kikuchi; in: Y-W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Eds) *Gamma Titanium Aluminides*; TMS, Warrendale, PA; (1995); P 111.
- [Yam. 93] M. Yamaguchi, H. Inui; in: R. Darolia, J. J. Lewanowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, M. V. Nathal (Eds); *Structural Intermetallics*, TMS, Warrendale, P.A. (1993); p 387.
- [Yan. 01] J. Yang, J.N. Wang, Y. Wang, Q. Xia, B. Zhang; *Intermetallics*; **9** (2001).
- [Yos. 99] M. Yoshihara and Y.-W. Kim; in: Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto; (Warrendale PA: TMS) *Gamma Titanium Aluminides* (1999); p753.
- [Zha. 97] F. Zhang, S. L. Chen, Y. A. Chang & U. R. Kattner; *Intermetallics*; **5** (1997) 471-482.
- [Zel. 02] A. Zeller, F. Dettenwanger, M. Schütze ; *Intermetallics* ; **10** (2002) ; 33-57.
- [Zhe. 95] N. Zheng, W. J. Quadakkers, A. Gil and H. Nickel; *Oxidation of Metals*; **44** (1995); 477-499.

Liste des figures

Figure 0- 1 : Section longitudinale d'un réacteur aéronautique de Rolls Royce plc U.K. Les flèches montrent les applications potentielles initialement envisagées des TiAl [Jar. 05].	1
Figure I- 1 : Influence de la teneur en Al sur la résistance mécanique et la ductilité des alliages biphasés ($\alpha_2 + \gamma$) de composition Ti-xAl-2Cr-2Nb [Las. 06].	8
Figure I- 2 : Diagramme de phase binaire Ti-Al d'après Murray [Mur. 87], [Mur. 88].	9
Figure I- 3 : (a) Partie centrale du diagramme de phase binaire selon Murray et al. [Mur. 86], [Mur. 88]. (b) Partie centrale du diagramme de phase binaire TiAl selon Mc Cullough et al. [Cul. 89].	10
Figure I- 4 : (a) Partie centrale du diagramme de phase binaire Ti-Al proposé par Veeranraghan et al. [Vee. 98]. (b) Diagramme proposé par Kainuma et al. [Kai. 94].	11
Figure I- 5 : Sections verticales aux compositions 8% at. (Nb) et 8% at. (Ta) des systèmes ternaires Ti-Al-Nb et Ti-Al-Ta [IMPRESS D6].	12
Figure I- 6 : Structure de la phase α_2 .	13
Figure I- 7 : Structure de la phase γ .	14
Figure I- 8 : Exemples de microstructures « complètement lamellaire ». (a) après solidification de l'alliage Ti-46-8Nb [Hu 06-a] ; et (b) après solidification de l'alliage Ti-46Al-8Ta [Saa. 09].	15
Figure I- 9 : Exemples de microstructures : (a) « quasi complètement lamellaire » ; (b) « duplexe », obtenues suite à différents traitements thermiques de l'alliage Ti-44Al-8Nb-1B [Hu 06-b].	15
Figure I- 10 : Diagramme schématique illustrant les procédés possibles durant la solidification avec ajout de bore [Cha. 99].	17
Figure I- 11 : Fractions volumiques des différentes phases lors du refroidissement après trempe à partir du domaine monophasé α pour différentes compositions d'alliages $Ti_{46}Al_{46}Nb_xTa_{(8-x)}$ [Saa. 09].	19
Figure I- 12 : Courbes typiques de gain de masse par unité de surface, en fonction du temps obtenues pour l'alliage Ti-46Al-5Nb-1W [Pat. 03].	21
Figure I- 13 : (a) Gain de masse par unité de surface, en fonction du temps et de la température d'oxydation. (b) variation de la constante de vitesse d'oxydation du Ti46Al8Nb et d'autres alliages en fonction de la température.	21
Figure I- 14 : Résumé de l'influence des éléments d'addition sur les gains de masse suite à l'oxydation des alliages à base de TiAl [Tan. 98].	23
Figure I- 15 : Variation de la constante parabolique d'oxydation à 900°C avec la concentration en Nb de trois séries d'alliages [Jia. 02].	24
Figure I- 16 : Evolution dans le temps de la structure de la couche d'oxyde en relation avec la cinétique d'oxydation des TiAl [Lan. 96].	25
Figure I- 17 : Schématisation de la couche d'oxyde observée par Dettenwanger et al. au cours de l'oxydation du γ TiAl sous air. (a) Echantillons polis au micron ; (b) échantillons polis 600 μm [Det. 98].	26

Figure I- 18 : (a) : Modèle de structure de la couche d'oxyde selon Shigeji Taniguchi et al. [Tan. 96]. (b) : Structure de la couche d'oxyde sur l'alliage Ti46.5Al5Nb oxydé à 900°C sous air [Bra. 97].	27
Figure I- 19 : Courbes de traction à la température ambiante d'un alliage biphasé Ti-47Al-1Cr-1V-2,5Nb de microstructure modifiée par différents traitements thermiques [Kim 92].	29
Figure I- 20 : Limite d'élasticité en fonction de l'orientation des lamelles, d'après Inui et al. [Inu. 92].	30
Figure I- 21 : (a) : Limite d'élasticité en fonction de la taille des grains dans le cas de 3 alliages de microstructure à grains équiaxes gamma; (b) : Limite d'élasticité en fonction de l'espacement interlamellaire et de la taille des domaines d'ordre suivant diverses orientations des lamelles dans le cas d'un alliage PST [App. 98].	31
Figure I- 22 : Variation de la ductilité de matériaux de différentes microstructures avec la température [App. 98].	32
Figure I- 23 : Evolution de la limite d'élasticité de différents alliages possédants diverses microstructures en fonction de la température [App. 98].	33
Figure I- 24 : Aube de turbine développée dans IMPRESS et zone d'application visée dans un réacteur de Rolls Royce plc.	35
Figure II- 1 : Protocole de préparation des lames minces en section transverse.	42
Figure II- 2 : (a) Spectres de référence des seuils Ti-L _{2,3} du TiN, TiO ₂ rutil et TiO ₂ anatase. (b) Spectre de référence du seuil N-K du TiN.	43
Figure II- 3 : Schémas correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.	44
Figure II- 4 : Thermobalance SETARAM TAG 24. (1): Cloche recouvrant la micro balance ; (2) : tubes d'alumine ; (3) : fil et crochet en platine ; (4) : entrée des fours. .	46
Figure II- 5 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental : la MTS 810. (1) : Four à lampe ; (2) : manomètre ; (3) : Contrôleur MTS Flextest SE ; (4) : conduits d'eau de refroidissement ; (5) : panneau de contrôle Eurotherm ; (6) système d'acquisition Eurotherm ; (7) : Pompe à huile ; (8) : Ordinateur.	47
Figure II- 6 : Les deux géométries des éprouvettes cylindriques utilisées.	48
Figure II- 7 : Schématisation des procédures d'essais mécaniques.	49
Figure III- 1 : (a et b) Images MEB en mode rétrodiffusé obtenues sur l'état brut de coulée des alliages Ti-46Al-8Nb Ti-46Al-8Ta; (c et d) images en microscopie optique après traitement de transformation massive [Ima. 08].	55
Figure III- 2 : Image MEB en mode rétrodiffusé de l'alliage Ti-46Al-8Ta [Hecht Communication privée].	56
Figure III- 3 : Distribution d'Al et de Ta dans un échantillon à l'état brut de coulée et dans un échantillon de structure gamma massif [Hec. 09].	57
Figure III- 4 : Micrographie optique de la section transversale d'un barreau de Ti-46Al-8Nb.	58
Figure III- 5 : Micrographie optique de la section transversale d'un barreau de Ti-46Al-8Ta.	58
Figure III- 6 : Microstructure caractéristique des alliages étudiés : la microstructure convolutive.	59
Figure III- 7 : Zones aux joints des ex-grains γ_m caractérisées par des grains de α_2 de morphologie globulaire ou facettées.	60

<i>Figure III- 8 : Détails de la microstructure dans différentes zones et résultats d'analyses EDX correspondant aux positions indiquées sur les images.</i>	<i>61</i>
<i>Figure III- 9 : Clichés de diffraction obtenus aux points « 1 » (a) et au point « 8 » (b) dans les images précédentes.</i>	<i>62</i>
<i>Figure III- 10 : (a) Image MET obtenue dans la zone lamellaire; (b) clichés de diffraction obtenu à partir d'une lamelle fine et sombre, (d) Cliché de diffraction obtenu à partir d'une lamelle large et claire ; (c) Cliché de diffraction obtenu en sélectionnant les lamelles des deux phases.</i>	<i>63</i>
<i>Figure III- 11 : Vue d'ensemble d'une zone lamellaire d'un grain convoluté avec deux orientations des lamelles.</i>	<i>64</i>
<i>Figure III- 12 : Précipités aciculaires et globulaire de la phase α_2 et diffractogrammes correspondants.</i>	<i>65</i>
<i>Figure III- 13 : (a) Image d'un joint de grain avec des grains équiaxes de α_2. (b) Image à l'interface entre zone lamellaire d'un grain convoluté et d'un grain équiaxe. (c) et (d) Spectres EDX donnant les compositions aux endroits indiqués dans les images.</i>	<i>65</i>
<i>Figure III- 14 : (a) Image MET obtenue dans la zone lamellaire d'un grain convoluté; (b) clichés de diffraction en axe de zone [001] d'une lamelle de phase g-TiAl. (d) Cliché de diffraction en axe de zone [100] d'une lamelle de phase Ti₃Al. (c) Cliché de diffraction obtenu en sélectionnant les lamelles des deux phases. ..</i>	<i>66</i>
<i>Figure III- 15 : Mécanisme de formation de la microstructure convolulée d'après Sankaran et al. [San 09].....</i>	<i>67</i>
<i>Figure III- 16 : Plans d'interfaces observés expérimentalement entre la phase α_2-Ti₃Al et la phase γ-TiAl dans le cas de l'alliage Ti-46Al-8Nb.</i>	<i>68</i>
<i>Figure III- 17 : Orientations possibles du plan $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de la phase γ par rapport au plan basal de la phase α_2.</i>	<i>69</i>
<i>Figure IV- 1 : (a) Gains de masse par unité de surface en fonction du temps les 50 premières heures d'oxydation isotherme des alliages. (b) Représentation parabolique des gains de masse obtenus.</i>	<i>76</i>
<i>Figure IV- 2 : Micrographies MEB-FEG de la surface des échantillons oxydés à 700°C sous air, pendant 50 h et 1000 h.</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV- 3 : Micrographies MEB-FEG de la surface des échantillons oxydés à 700°C sous air pendant 5 et 25 h.</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV- 4 : Spectres RX des échantillons oxydés 50 h et 1000 h comparés à celui du matériau à l'état de réception.</i>	<i>79</i>
<i>Figure IV- 5 : Image MET en champ clair de la section transverse de la couche d'oxyde après 50 h d'oxydation. 4 clichés de diffraction labellisés de 1 à 4 obtenus à différents endroits marqués par les cercles superposés sur l'image sont également présentés.</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV- 6 : Indexation des spots de diffraction de la sous-couche interne de l'oxyde (cliché #2).....</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV- 7 : Image en champs clair (a) et en champs sombre (c) de la couche d'oxyde dans une autre zone. Cliché de diffraction sur une cristallite bien définie (b).....</i>	<i>81</i>

<i>Figure IV- 8 : Image MET en champ clair de la section transverse de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation.</i>	82
<i>Figure IV- 9 : Image à fort grandissement de la couche externe de l'oxyde après 1000 h d'oxydation, avec un cliché de diffraction obtenu à partir d'une cristallite bien orientée (encerclée dans l'image). L'indexation présentée dans le diffractogramme agrandi a été faite en accord avec l'axe de zone [121] de l'alumine gamma (γ-Al₂O₃).</i>	83
<i>Figure IV- 10 : Image à fort grandissement de la sous-couche interne de l'oxyde, avec le cliché de diffraction obtenu sur la zone entourée. Indexation en accord avec l'axe de zone [010] du rutile dans le cliché élargi.</i>	84
<i>Figure IV- 11 : Vue en section transverse et profil des teneurs des éléments Ti, Al, Nb, et O le long de deux séries de pointés d'analyse.</i>	85
<i>Figure IV- 12 : Image STEM HAADF d'un échantillon oxydé 50 h. Les disques pleins indiquent la position des différents pointés d'analyse EELS qui ont été réalisés.</i>	86
<i>Figure IV- 13 : Spectres EELS enregistrés aux points 1 et 2 dans la Figure IV- 12, pour les seuils L_{2,3} du titane (a) et K de l'oxygène (b). Ces spectres sont comparés à ceux des seuils équivalents des composés de référence (rutile et anatase).</i>	87
<i>Figure IV- 14 : Spectre EELS enregistré au point 1 de la Figure IV- 12, aux seuils L_{2,3} de l'aluminium pour l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Ce spectre est comparé à ceux des seuils équivalents des composés de référence (alumine gamma et alumine alpha).</i>	88
<i>Figure IV- 15 : Spectres EELS lors des pointés d'analyses « 3 » et « 4 » de la Figure IV- 12 aux seuils L_{2,3} du Ti (a), K de l'azote (b), L_{2,3} de l'aluminium (c), et K de l'oxygène (d) pour les différents composés (TiO₂, TiN, Al₂O₃). Les différents spectres sont représentés en comparaison avec les spectres des seuils équivalents des composés de référence.</i>	89
<i>Figure IV- 16 : Image STEM HAADF d'un échantillon oxydé 1000 h avec différentes zones d'analyse EELS. Les positions de la sonde lors de l'analyse de la sous-couche interne de l'oxyde sont indiquées par les cercles vides ; les positions de la sonde lors des pointés d'analyse de la première partie de la zone intermédiaire sont indiquées par des cercles pleins. Les spectres ligne ont été obtenus le long du segment marqué ayant pour origine le point 0.</i>	90
<i>Figure IV- 17 : (a) Spectres aux seuils K et L_{2,3} respectifs de l'azote et du titane pour le TiN dans la sous-couche interne de l'oxyde. (b) Superposition du spectre au seuil L_{2,3} du titane dans les différentes zones sondées marquées par les cercles pleins avec les seuils équivalents du rutile et de l'anatase.</i>	91
<i>Figure IV- 18 : (a) Spectres typiques montrant les signatures du Ti-L_{2,3} et du N-K lors des pointés d'analyse dans la première partie de la zone intermédiaire.</i>	92
<i>Figure IV- 19 : Image MEB-FEG de la surface des échantillons Ti-46Al-8Ta oxydés sous air pendant 50 h. (a, b, et c) : Images à fort grandissement aux différents endroits marqués dans la figure.</i>	93
<i>Figure IV- 20 : Micrographies MEB-FEG de la surface des échantillons Ti-46Al-8Ta oxydés sous air pendant 1000 h.</i>	94

<i>Figure IV- 21 : Structure générale de la couche d'oxyde de l'alliage Ti-46Al-8Ta après 50 h d'oxydation à l'air. Clichés de diffraction labellisés 1 et 2 obtenus en sélectionnant respectivement l'extérieur et la totalité de la couche d'oxyde. .</i>	<i>95</i>
<i>Figure IV- 22 : Indexation des spots de diffraction obtenus vers l'extérieur (1) et sur toute l'épaisseur (2) de la couche d'oxyde.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure IV- 23 : (a) Image en champs clair de la couche d'oxyde dans une autre zone.</i>	<i>96</i>
<i>Figure IV- 24 : Structure générale de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation de l'alliage Ti-46Al-8Ta sous air à 700°C.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure IV- 25 : Vue en section transverse et profil de composition des éléments Ti, Al, Ta et O à travers l'oxyde formé en surface des lamelles des différentes phases α_2-Ti₃Al et γ-TiAl du substrat.</i>	<i>99</i>
<i>Figure IV- 26 : (a) Image MET à fort grandissement prise de façon à ce que la cristallite pointée soit bien orientée selon un axe de zone; (b) cliché de diffraction correspondant. (c) Image MET à fort grandissement prise de façon à bien orienter le cristallite indexé dans la deuxième sous-couche; (d) cliché de diffraction correspondant.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure IV- 27 : Vue à fort grandissement sur la zone de phases hétérogènes et pointés d'analyses EDX.</i>	<i>101</i>
<i>Figure IV- 28 : Joint de grain oxydé proche de la surface de l'échantillon.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure IV- 29 : (a et b) : Clichés MET montrant la formation de précipités riches en Ta aux joints de lamelles. (c) : Cliché de diffraction sur un gros précipité dans une zone inter lamellaire.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure IV- 30 : Modèles de structure de la couche d'oxyde après 50 h d'oxydation isotherme des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta.</i>	<i>104</i>
<i>Figure IV- 31 : Modèles de structure de la couche d'oxyde après 1000 h d'oxydation isotherme des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta.</i>	<i>105</i>
<i>Figure V- 1 : Influence de la température sur le module d'Young (a) et sur la limite d'élasticité (b).</i>	<i>111</i>
<i>Figure V- 2 : Influence de la température sur la déformation totale à la rupture.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure V- 3: Micrographies obtenues au MEB en électrons secondaires des faciès de rupture des échantillons en fonction de la température.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure V- 4 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à la vitesse de $10^{-4} s^{-1}$ à température ambiante.</i>	<i>114</i>
<i>Figure V- 5 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et 200°C.</i>	<i>114</i>
<i>Figure V- 6 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et 400°C.</i>	<i>115</i>
<i>Figure V- 7 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et 600°C.</i>	<i>115</i>
<i>Figure V- 8 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et 700°C.</i>	<i>116</i>
<i>Figure V- 9 : Décohésion prononcée des lamelles en fond de crevasses du faciès de rupture après traction à 750°C et $10^{-4} s^{-1}$.</i>	<i>117</i>
<i>Figure V- 10 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et 800°C.</i>	<i>118</i>
<i>Figure V- 11 : Fractographie de l'alliage Ti-46Al-8Ta déformé à $10^{-4} s^{-1}$ et à 900°C.</i>	<i>118</i>

<i>Figure V- 12 : Courbes de traction rationnelles obtenues à température ambiante et à 700°C pour les deux vitesses de déformation.</i>	121
<i>Figure V- 13 : Faciès après rupture à température ambiante et à vitesses différentes.</i>	122
<i>Figure V- 14 : Faciès après rupture à 700°C et à vitesses différentes.</i>	122
<i>Figure V- 15 : Courbes de traction rationnelles obtenues à 700°C sous différents environnements.</i>	123
<i>Figure V- 16 : Courbes typiques de fluage à 700°C après 120 h d'essai.</i>	125
<i>Figure V- 17 : Courbes rationnelles de traction à température ambiante et à 700°C obtenues pour différents échantillons pré-flués, en comparaison avec les courbes de traction du matériau à l'état de réception.</i>	127
<i>Figure V- 18 : Courbes de traction à température ambiante obtenues pour les échantillons pré-oxydés au four, en comparaison avec celle du matériau à l'état de réception.</i>	129
<i>Figure V- 19 : Courbes d'essais de traction à température ambiante sur les échantillons recuits, comparés aux résultats de traction à l'ambiante sur le matériau à l'état de réception.</i>	130
<i>Figure V- 20 : Micrographies obtenues au MEB de la section longitudinale d'une éprouvette enveloppée dans du FeCrAl et recuite 120 h au four sous vide.</i>	131
<i>Figure VI- 1 : Pression partielle d'équilibre de l'oxygène dans différents systèmes métal / oxyde purs [Rah. 91].</i>	135
<i>Figure VI- 2 : Schéma de la formation du film d'oxyde initial sur les alliages étudiés.</i>	137
<i>Figure VI- 3 : Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur l'alliage Ti-46Al-8Nb.</i>	139
<i>Figure VI- 4 : Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur l'alliage Ti-46Al-8Ta.</i>	140
<i>Figure VI- 5 : Variation de la constante parabolique instantanée des alliages Ti-46Al-8Nb et Ti-46Al-8Ta durant les 50 premières heures d'oxydation à 700°C sous air.</i>	142
<i>Figure VI- 6 : Représentation d'Arrhenius des constantes de vitesse paraboliques obtenues sur l'alliage au Nb, en comparaison avec les k_p de deux autres alliages aluminifères.</i>	143
<i>Figure VI- 7 : Schéma de la couche d'oxyde et de la décomposition de la phase α_2-Ti₃Al à un joint de grain de l'alliage Ti-46Al-8Ta oxydé à 700°C pendant 1000 h.</i>	144
<i>Figure VI- 8 : Schéma de la décomposition d'une lamelle α_2-Ti₃Al dans la zone du substrat proche de la surface de l'alliage Ti-46Al-8Ta oxydé à 700°C pendant 1000 h.</i>	145
<i>Figure VI- 9 : Allongement à la rupture de l'alliage IMPRESS Ti-46Al-8Ta en comparaison avec les valeurs de différents alliages de la littérature.</i>	146

Liste des Tableaux

<i>Tableau I- 1 : Propriétés des alliages à base d'aluminures de titane (Ti₃Al, TiAl) comparées à celles des alliages de titane conventionnels et des superalliages base nickel [Sau. 95], [Jur. 89].</i>	7
<i>Tableau II- 1 : Composition chimique des alliages étudiés, en comparaison avec les données des fournisseurs.</i>	39
<i>Tableau IV- 1 : Valeur de la constante de vitesse parabolique k_p à 700°C en fonction des différents domaines mis en évidence sur la Figure IV-1b pour les alliages Ti-46Al-8Ta et Ti-46Al-8Ta.</i>	75
<i>Tableau IV- 2 : Analyses EDS semi-quantitatives de la section transverse de la couche d'oxyde et de la zone intermédiaire.</i>	82
<i>Tableau IV- 3 : Tableau récapitulatif des différents pointés d'analyse effectués dans la figure.</i>	101
<i>Tableau V- 1 : Récapitulatif des essais de traction à $10^{-4}s^{-1}$ en fonction de la température.</i>	110
<i>Tableau V- 2 : Evolution des modes de rupture avec la température de sollicitation.</i>	119
<i>Tableau V- 3 : Récapitulatif des essais de traction à $10^{-5}s^{-1}$.</i>	120
<i>Tableau V- 4 : Récapitulatif des essais de traction à chaud en fonction de l'environnement d'essai.</i>	123
<i>Tableau V- 5 : Résumé des essais de fluage effectués.</i>	125
<i>Tableau V- 6 : Résultats des essais de traction sur échantillons pré-flués, comparés aux résultats obtenus sur le matériau à l'état de réception (fond grisé).</i>	126
<i>Tableau V- 7 : Résultats des essais de traction à température ambiante sur les échantillons pré-oxydés au four, en comparaison avec les résultats des échantillons à l'état de réception.</i>	128
<i>Tableau V- 8 : Résultats d'essais de traction à température ambiante sur les échantillons recuits, comparés aux résultats de traction sur le matériau à l'état de réception.</i>	130