



HAL
open science

Réparation et rechargement par brasage-diffusion des alliages intermétalliques gamma TiAl au moyen de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi: aspect microstructural et mécanique des assemblages

Sandrine Tarral-Basle

► **To cite this version:**

Sandrine Tarral-Basle. Réparation et rechargement par brasage-diffusion des alliages intermétalliques gamma TiAl au moyen de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi: aspect microstructural et mécanique des assemblages. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000. Français. NNT: . tel-00005686

HAL Id: tel-00005686

<https://pastel.hal.science/tel-00005686>

Submitted on 5 Apr 2004

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.



THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

Présentée et soutenue publiquement par

Sandrine TARRAL-BASLÉ

Le 12 décembre 2000

**RÉPARATION ET RECHARGEMENT PAR BRASAGE-DIFFUSION DES ALLIAGES
INTERMÉTALLIQUES γ -TIAL AU MOYEN DE MÉLANGES DE POUDRES TIAL/TICUNI :
ASPECT MICROSTRUCTURAL ET MÉCANIQUE DES ASSEMBLAGES**

Directeurs de thèse : *Yves Bienvenu et Christophe Colin*

Jury

Mr. F. DELANNAY, Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique	Président
Mr. G. LESOULT, Professeur, École des Mines de Nancy	Rapporteur
Melle C. SERVANT, Directeur de recherche, CNRS, Orsay	Rapporteur
Mr. J.P. FERTÉ, Ingénieur, SNECMA Corbeil	Examineur
Mr. M. THOMAS, Directeur de recherche, ONERA	Examineur
Mr. Y. BIENVENU, Professeur, École des Mines de Paris	Examineur
Mr. C. COLIN, Chargé de recherche, École des Mines de Paris	Examineur

**Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'École des Mines de Paris,
B.P. 87, 91003 Evry Cedex**

Table des Matières

INTRODUCTION

1

PARTIE A : LES INTERMÉTALLIQUES γ -TiAl, LEURS PROCÉDÉS D'ASSEMBLAGE ET DE RÉPARATION

Chapitre I : Les alliages intermétalliques γ -TiAl

7

I Diagramme de phase binaire Ti-Al et structure cristallographique de certains composés intermétalliques

I-9

I.1 Le composé α_2 -Ti₃Al

I-11

I.2 Le composé γ -TiAl

I-11

II Transformations de phases et microstructurales

I-13

III Propriétés physiques et mécaniques

I-17

III.1 Propriétés physiques

I-17

III.2 Propriétés mécaniques

I-17

III.3 Influence des éléments d'addition et des impuretés

I-21

IV Procédés d'élaboration et de mise en forme des alliages γ -TiAl

I-23

IV.1 La filière fonderie

I-23

IV.2 Les procédés de corroyage

I-23

IV.3 La filière métallurgie des poudres (MdP)

I-24

V Les alliages de seconde génération

I-25

V.1 Transformations de phases

I-26

V.2 Microstructure et procédés d'élaboration

I-26

V.3 Propriétés mécaniques

I-27

Résumé

I-28

Références bibliographiques

I-28

Chapitre II : Procédés d'assemblage appliqués aux alliages intermétalliques γ -TiAl

29

I Soudage par fusion

II-32

I.1 Soudage à l'arc sous flux gazeux (TIG)

II-32

I.2 Soudage par bombardement électronique (Electron beam welding),

II-33

I.3 Soudage laser

II-34

I.4 Soudage Plasma

II-34

II Soudage en phase solide

II-34

II.1 Soudage par friction

II-35

II.2 Soudage-diffusion

II-35

III Brasage et brasage diffusion

II-41

III.1 Définition du brasage

II-41

III.2 Définition du brasage-diffusion

II-41

III.3 Brasage-diffusion appliqué aux alliages intermétalliques γ -TiAl

II-42

Résumé

II-53

<i>Références bibliographiques</i>	II-53
------------------------------------	-------

Chapitre III : Techniques de réparation et de rechargement par brasage-diffusion 55

<i>I Le rechargement par brasage-diffusion (RBD)</i>	III-57
<i>I.1 Principe du RBD</i>	III-57
<i>II Exemples d'application des techniques de réparation</i>	III-59
<i>II.1 Les superalliages à base de Ni</i>	III-61
<i>II.2 Les procédés de brasage-diffusion des intermétalliques γTiAl</i>	III-63
<i>Résumé</i>	III-65
<i>Références bibliographiques</i>	III-65

PARTIE B : ÉLABORATION DE PRÉFORMES PAR FRITTAGE RÉACTIF EN PHASE LIQUIDE

Chapitre IV : Présentation des poudres 69

<i>A la poudre de métal de base : Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.)</i>	IV-71
<i>I Procédé d'élaboration des poudres : l'atomisation au gaz</i>	IV-71
<i>II Composition</i>	IV-73
<i>III Morphologie</i>	IV-73
<i>IV Observations métallographiques</i>	IV-75
<i>V Structure cristallographique</i>	IV-75
<i>V.1 Remise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$</i>	IV-77
<i>VI Transformations de phases</i>	IV-79
<i>VI.1 Passage de l'état métastable à un état plus stable</i>	IV-79
<i>VI.2 Réaction eutectoïde</i>	IV-81
<i>VI.3 Transus α</i>	IV-81
<i>VI.4 Températures de solidus et de liquidus</i>	IV-81
<i>VI.5 Solidification et homogénéisation</i>	IV-84
<i>VII Traitements thermiques</i>	IV-84
<i>VII.1 Microstructures génériques obtenues après recuit</i>	IV-84
<i>VII.2 Proportion des phases γ/α_2</i>	IV-85
<i>B La poudre de métal d'apport Ti-15Cu-15Ni (%mass.)</i>	IV-87
<i>I Diagramme de phase</i>	IV-87
<i>II Composition</i>	IV-89
<i>III Morphologie</i>	IV-89
<i>IV Observations métallographiques</i>	IV-91
<i>V Transformations de phases</i>	IV-91
<i>V.1 Passage d'un état métastable à un état stable</i>	IV-93
<i>V.2 Réactions invariantes</i>	IV-93
<i>V.3 Solidification</i>	IV-93
<i>V.4 Interaction TiCuNi / Al₂O₃</i>	IV-93

VI Traitements thermiques	IV-95
C La poudre de métal d'apport Ti-30Ni (%mass.)	IV-97
I Diagramme de phase	IV-97
II Morphologie	IV-97
III Observations microstructurales	IV-99
IV Structure cristallographique	IV-99
V Transformations de phases	IV-99
Résumé	IV-102
Références bibliographiques	IV-103

Chapitre V : Formation de la microstructure au cours du frittage réactif en phase liquide des préformes TiAl/TiCuNi **105**

I Procédures expérimentales pour la réalisation de préformes frittées dans un four semi-industriel	V-107
II Procédures expérimentales des essais de frittage suivis par ATD	V-109
III Utilisation d'un diagramme d'équilibre ternaire équivalent	V-111
III.1 Considérations relatives aux liquidus	V-113
III.2 Comparaison entre les thermogrammes des mélanges TiAl/TiCuNi et TiAl/TiNi	V-117
IV Détermination des transformations de phase des mélanges TiAl/TiCuNi au cours de cycles thermiques	V-119
IV.1 Réactions invariantes au cours du premier chauffage	V-119
IV.2 Réactions à variance non nulle au cours des cycles successifs	V-123
Résumé	V-143
Références bibliographiques	V-145

Chapitre VI : Caractérisation des préformes TiAl/TiCuNi **141**

A Synthèse bibliographique	VI-149
I Frittage en phase liquide (FPL)	VI-149
I.1 Description phénoménologique du FPL "classique"	VI-151
I.2 Conclusions sur le FPL	VI-160
II Le frittage en phase liquide transitoire (FPLT)	VI-160
III Le frittage activé	VI-161
IV Le frittage supersolidus	VI-161
V Le frittage réactif en phase liquide ou frittage-réaction (FRPL)	VI-161
B Étude du FRPL du mélange TiAl/TiCuNi	VI-162
I Étude de la densification	VI-162
I.1 Élimination de la porosité au cours du FRPL	VI-162
I.2 Morphologie des pores	VI-171
I.3 Densité des préfrittés	VI-171
I.4 Formation des "cous" au cours du FRPL	VI-175
I.5 Cinétique de densification des préfrittés	VI-177

<i>II Grossissement des particules au cours du FRPL</i>	<i>VI-189</i>
<i>II.1 Influence de la température sur la taille des grains</i>	<i>VI-191</i>
<i>II.2 Influence du temps de palier isotherme sur la taille des grains</i>	<i>VI-191</i>
<i>II.3 Mécanisme de grossissement des grains métallurgiques au cours du frittage</i>	<i>VI-191</i>
<i>III Proportion de phase intergranulaire dans les préformes TiAl/TiCuNi</i>	<i>VI-193</i>
<i>III.1 Estimation de la proportion de phase intergranulaire des préfrittés</i>	<i>VI-193</i>
<i>III.2 Estimation de la proportion de phase liquide à différentes températures de frittage</i>	<i>VI-195</i>
<i>Résumé</i>	<i>VI-196</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>VI-198</i>

PARTIE C : LE BRASAGE-DIFFUSION ET LE RECHARGEMENT BRASAGE-DIFFUSION

Chapitre VII : L'assemblage par brasage-diffusion au moyen d'un feuillard TiCuNi 203

<i>I Assemblage avec le métal d'apport TiCuNi</i>	<i>VII-205</i>
<i>I.1 Réalisation d'éprouvettes "coins"</i>	<i>VII-205</i>
<i>I.1 Observations microstructurales</i>	<i>VII-205</i>
<i>I.2 Evolution de l'épaisseur du joint</i>	<i>VII-207</i>
<i>I.3 Profil de concentration à travers le joint</i>	<i>VII-209</i>
<i>I.4 Comportement mécanique des assemblages réalisés par brasage-diffusion</i>	<i>VII-214</i>
<i>II Assemblage avec le métal d'apport TiNi</i>	<i>VII-215</i>
<i>II.1 Observation microstructurales</i>	<i>VII-217</i>
<i>II.2 Evolution de l'épaisseur du joint a</i>	<i>VII-217</i>
<i>II.3 Profil de concentration à travers le joint</i>	<i>VII-219</i>
<i>II.4 Profil de microdureté</i>	<i>VII-219</i>
<i>Résumé</i>	<i>VII-220</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>VII-220</i>

Chapitre VIII : Le rechargement brasage-diffusion à l'aide de préforme TiAl/TiCuNi 221

<i>I Simulation du brasage-diffusion par ATD</i>	<i>VIII-223</i>
<i>I.1 Présentation des conditions opératoires</i>	<i>VIII-223</i>
<i>I.2 Observations microstructurales</i>	<i>VIII-223</i>
<i>I.3 Réactions communes observées avec des creusets TiAl et Al₂O₃</i>	<i>VIII-225</i>
<i>II Simulation du brasage-diffusion par dilatométrie</i>	<i>VIII-239</i>
<i>II.1 Présentation des conditions opératoires</i>	<i>VIII-239</i>
<i>II.2 Observations microstructurales</i>	<i>VIII-241</i>
<i>II.3 Comparaison de la densité relative des préfrittés seuls avec ceux au contact du TiAl massif</i>	<i>VIII-241</i>
<i>II.4 Influence de l'épaisseur initiale des préfrittés</i>	<i>VIII-243</i>
<i>II.5 Brasage-diffusion à l'aide de préformes denses</i>	<i>VIII-245</i>
<i>III Formation de la couche de réaction</i>	<i>VIII-249</i>
<i>IV La maturation du grain métallurgique dans le joint au contact du TiAl massif</i>	<i>VIII-251</i>
<i>IV.1 Joints brasés 15 minutes</i>	<i>VIII-251</i>
<i>IV.2 Joints brasés-diffusés 4 heures</i>	<i>VIII-251</i>
<i>V Propriétés mécaniques</i>	<i>VIII-251</i>

<i>V.1 Essais de traction à 750°C</i>	VIII-251
<i>V.2 Essais de fluage-rupture à 750°C</i>	VIII-255
<i>Résumé</i>	VIII-257
<i>Références bibliographiques</i>	VIII-257

CONCLUSIONS GÉNÉRALES **259**

ANNEXES

<i>ANNEXE 1 : Diffraction des rayons X</i>	3
<i>ANNEXE 2 : Détermination des raies de surstructure de la phase α_2</i>	4
<i>ANNEXE 3 : Calcul de la densité théorique des poudres TiAl et TiCuNi</i>	6
<i>ANNEXE 4 : Principe de base de l'Analyse Thermique Différentielle</i>	8
<i>ANNEXE 5 : Microstructure type d'un mélange RBD TiAl/50TiCuNi fritté à 1150°C pendant 15 minutes sous vide secondaire à 20°C/min</i>	10
<i>ANNEXE 6 : Microstructure type d'un mélange RBD TiAl/40TiCuNi fritté à 1200°C pendant 15 minutes sous vide secondaire à 20°C/min</i>	11
<i>ANNEXE 7 : Microstructure type d'un mélange RBD TiAl/30TiCuNi fritté à 1200°C pendant 15 minutes sous vide secondaire à 20°C/min</i>	12
<i>ANNEXE 8 : Principe de la Trempe d'un mélange RBD TiAl/50TiCuNi réalisée dans un gradient de température contrôlé</i>	13
<i>ANNEXE 9 : Méthode des trois pesées</i>	15
<i>ANNEXE 10 : Principes de l'analyse d'images</i>	17
<i>I Principes de base</i>	17
<i>II Application de la notion de covariogramme et de coefficient de variation aux préfrittés</i>	18
<i>ANNEXE 11 : comparaison des valeurs de porosité obtenues par la méthode des trois pesées et l'analyse d'images</i>	24
<i>ANNEXE 12 : Influence de la vitesse de chauffe sur la microstructure du mélange TiAl/50TiCuNi fritté à 1200°C-30min, <63μm, sous vide secondaire</i>	28
<i>ANNEXE 13 : Influence de la granulométrie sur la microstructure du mélange TiAl/50TiCuNi fritté à 1200°C-30min, sous vide secondaire à 20°C/min</i>	29
<i>ANNEXE 14 : Influence de l'atmosphère de frittage sur la microstructure du mélange TiAl/40TiCuNi fritté à 1250°C-15min, <63μm, 20°C/min.</i>	30
<i>ANNEXE 15 : Influence du temps de maintien isotherme et de la température de frittage sur la microstructure des préfrittés TiAl/50TiCuNi, frittés à 20°C/min,</i>	

<i>sous vide secondaire, <63μm</i>	31
<i>ANNEXE 16 : Influence du temps de maintien isotherme et de la température de frittage sur la microstructure des préfrittés TiAl/40TiCuNi, frittés à 20°C/min, sous vide secondaire, <63μm</i>	34
<i>ANNEXE 17 : Influence de la température de frittage sur la microstructure des préfrittés TiAl/30TiCuNi, frittés 15 minutes à 20°C/min, sous vide secondaire, <63μm</i>	36
<i>ANNEXE 18 : Influence du temps de maintien isotherme sur la microstructure des préfrittés TiAl/30TiCuNi, frittés à 1250°C, sous vide secondaire, <63μm</i>	38
<i>ANNEXE 19 : La dilatométrie</i>	39
<i>ANNEXE 20 : Calcul de la densité théorique à partir de la dilatométrie</i>	41
<i>ANNEXE 21 : Géométrie des éprouvette de traction et de fluage-rupture</i>	44

INTRODUCTION

Un numéro récent de "L'Usine Nouvelle" (28 Sept. 2000) portant sur la réparation des moteurs aéronautiques souligne l'importance grandissante économiquement parlant, des services après-vente que doivent proposer les motoristes à leurs clients. On estime souvent que le chiffre d'affaire de la réparation dépassera prochainement celui des moteurs neufs. D'ailleurs, dans les contrats récents, vente et réparation sont liées.

Snecma Services au sein du groupe SNCEMA rassemble les moyens et compétences en maintenance et réparation de moteurs civils et militaires. Cette filiale propose en effet à ses clients une large gamme de prestations : réparation en atelier, interventions sur site, assistance technique, location de moteurs et formation du personnel de maintenance. La réparation est un service qui passe nécessairement par la maîtrise d'un grand nombre de savoir-faire techniques tels que le décapage chimique, les contrôles non destructifs, le brasage-diffusion (BD) ou le rechargement brasage-diffusion (RBD), ou encore les techniques de dépôt.

Le procédé de réparation par brasage-diffusion ou sa variante RBD (breveté SNECMA en 1981), est une technique utilisée par SNECMA à l'heure actuelle, pour entre autres, les pièces en superalliages à base de Nickel. Les applications de ces procédés sont diverses :

- Réparation de criques sur pièces de turbine : ailettes, distributeurs, chambres de combustion, carters...
- Reconstruction aux dimensions voulues de zones détériorées par impacts et par usures, sur brides, sommets d'ailettes...
- Renforcement de tôles.

Les principales causes de dégradation en service des composants statiques de moteurs aéronautiques ont différentes origines : dégradations par corrosion et/ou oxydation, les fissurations par fatigue, fatigue-corrosion et chocs thermiques, ou les dégradations par érosion. Néanmoins, les fissurations sont les dégradations majeures des composants des parties chaudes.

Un autre enjeu économique de taille est l'allègement des moteurs afin de réduire les consommations de carburant. La mise en service de matériaux aussi performants et fiables que les superalliages à base de Nickel tout en étant plus légers, permettrait aux constructeurs de réaliser une véritable innovation.

Le "TiAl" est actuellement un des intermétalliques les plus prometteurs pour remplir cette fonction. En effet, il présente un bon compromis entre les propriétés

d'emploi à haute température et sa densité. Néanmoins, il est d'ores et déjà important avant même de déterminer la mise au point de cet intermétallique, de savoir si les procédés d'assemblage et de récupération de pièces neuves hors cotes ou de réparation de pièces usagées seront applicables à ce matériau.

Aussi, l'objectif de cette thèse est, d'adapter les procédés de brasage-diffusion et RBD aux alliages γ -TiAl. Pour ce faire, deux étapes ont été considérées: la première a permis d'étudier le procédé de fabrication des préformes par frittage-réaction en phase liquide afin de déterminer les conditions opératoires optimales qui permettent d'utiliser ces préformes dans le processus de brasage-diffusion. Après cette étape il est nécessaire d'étudier les phénomènes qui régissent le brasage-diffusion d'une préforme frittée entre deux pièces massives en TiAl afin de déterminer les paramètres qui fournissent des joints brasés avec des propriétés mécaniques acceptables.

Cette étude est divisée en **trois parties A, B et C**, comportant chacune respectivement 3 chapitres (I, II, III) pour la partie A, 3 autres chapitres (IV, V, VI) pour la partie B, puis enfin 2 chapitres (VII et VIII) pour la partie C.

La première partie (partie A) est consacrée à une étude bibliographique permettant de faire connaissance avec les alliages intermétalliques γ -TiAl et les différentes techniques d'assemblage utilisées ou en voie de développement, pour ces alliages. Ainsi, le **chapitre I** présente l'alliage intermétallique γ -TiAl et ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques ainsi que ses propriétés de mise en œuvre. Les propriétés relatives aux techniques d'assemblage de cet alliage, telles que le soudage et ses variantes, ou bien encore le brasage et le brasage-diffusion font l'objet du **chapitre II**. Le procédé RBD, et certaines techniques de réparation développées par différents motoristes, sont quant à eux présentés dans le **chapitre III**.

La **partie B** est consacrée entièrement à l'étude des préformes qui viendront s'insérer entre les pièces massives à assembler de TiAl lors du processus de brasage-diffusion. Ces préformes sont réalisées à partir d'un mélange de poudres, l'une dite métal de base (poudre TiAl), l'autre dite métal d'apport ou fondant (poudre TiCuNi). Le **chapitre IV** s'emploie à caractériser séparément ces poudres. En effet, leur mode d'élaboration, leur granulométrie, leur morphologie, leur structure cristallographique, leur microstructure, leur transformation de phase après un recuit, sont autant de paramètres entrant en compte dans l'optimisation de ces préformes. Ces poudres après leur mélange dans des proportions massiques différentes (TiAl/50TiCuNi, TiAl/40TiCuNi et TiAl/30TiCuNi) sont amenées à subir un frittage réactif en phase liquide. En effet, le fondant TiCuNi après son passage à l'état liquide réagit au contact des poudres solides de TiAl conduisant à la formation de phases intermétalliques. L'apparition de ces nouvelles phases solides contribue à faire varier la quantité initiale de liquide et ainsi affecte la densification des mélanges. Le **chapitre V** tente alors d'expliquer les différentes réactions qui

surviennent au cours du frittage en phase liquide, afin de maîtriser la formation de la microstructure des préformes à l'issue d'un tel traitement thermique et de mieux cerner les conditions opératoires optimales de la densification. **Le chapitre VI** traite principalement de la densification des mélanges et de leur évolution microstructurale associée, après quelques brefs rappels théoriques sur le frittage en phase liquide et ses variantes. L'étude de l'influence sur la densification de paramètres opératoires, tels que la température de frittage, le temps de palier isotherme, l'atmosphère de frittage, ou encore la vitesse de chauffe, et de paramètres matériaux tels que la taille des grains et la proportion de fondant dans les mélanges est présentée. L'accent est mis en particulier sur l'évolution de la porosité et de la taille des grains métallurgiques au cours du processus de frittage en phase liquide.

La dernière partie (**partie C**), ne comporte que deux chapitres et sont plutôt consacrés à l'assemblage par brasage-diffusion de pièces massives en TiAl au moyen de préformes frittées ou de feuillards de fondant. **Le chapitre VII** concerne l'assemblage avec des feuillards ou des pâtes de métal d'apport (TiCuNi ou TiNi). Ces essais permettent d'une part d'évaluer le remplissage par capillarité d'un jeu donné et d'en déduire le jeu maximal, et d'autre part de remonter aux interactions entre fondant et TiAl massif semblables à celles opérant entre les poudres de TiAl et de TiCuNi dans les préformes frittées. **Le chapitre VIII** traite, quant à lui, du brasage-diffusion à l'aide de préformes frittées et optimisées. La détermination des réactions par ATD intervenant au cours du cycle de brasage-diffusion est présentée. Ce chapitre se poursuit par une étude de la densification de préformes non denses au contact de pièces massives en TiAl afin de savoir s'il est possible de faire deux opérations en une, à savoir: la densification des préformes et leur brasage-diffusion. En effet, jusqu'à maintenant, il était fortement suggéré de partir de préformes denses. Enfin, la dernière partie de ce chapitre s'achève sur les résultats de la caractérisation mécanique en traction et en fluage dont ont fait l'objet quelques joints brasés avec des microstructures optimales, comparée à celle des pièces massives en TiAl.

PARTIE A : LES INTERMETALLIQUES γ -TiAl, LEURS PROCÉDES D'ASSEMBLAGE ET DE REPARATION

CHAPITRE I : LES ALLIAGES INTERMETALLIQUES γ -TiAl

CHAPITRE II : PROCÉDES D'ASSEMBLAGE APPLIQUES AUX ALLIAGES INTERMETALLIQUES γ -TiAl

CHAPITRE III : TECHNIQUES DE REPARATION ET DE RECHARGEMENT PAR BRASAGE-DIFFUSION

SNECMA étudie depuis quelques années la possibilité d'utiliser les matériaux prometteurs que sont les intermétalliques γ -TiAl dans certaines parties chaudes des moteurs civils ou militaires. En effet, ces alliages intermétalliques à base de TiAl constituent une nouvelle classe de matériaux structuraux qui allie à température élevée résistance et malléabilité. Ainsi, du fait de leur faible densité comparée aux superalliages à base de Ni et aux alliages à base de Ti, et de leur bonne tenue en température, ces aluminures de titane sont en voie de développement dans toute l'industrie aéronautique.

Dans cette première partie, divisée en trois chapitres, nous présentons, dans le premier, les transformations microstructurales, les propriétés mécaniques et les procédés d'élaboration des aluminures de titane et plus précisément des alliages intermétalliques γ -TiAl biphasés. Ensuite, le second chapitre correspond à une synthèse bibliographique des différents procédés d'assemblage tels que le soudage ou le brasage, appliqués à ces intermétalliques. L'effet des paramètres opératoires sur la microstructure obtenue et les propriétés mécaniques des assemblages sera discuté. Une amélioration des propriétés mécaniques par des traitements thermiques sera également regardée. Enfin, le dernier chapitre est consacré à la présentation des techniques de réparation et de rechargement utilisées dans le domaine aéronautique et plus particulièrement la technique envisagée pour les alliages γ -TiAl, déjà utilisée par SNECMA pour les superalliages à base de Nickel : le Rechargement Brasage Diffusion (RBD).

CHAPITRE I : LES ALLIAGES INTERMETALLIQUES γ -TiAl

<i>I Diagramme de phase binaire Ti-Al et structure cristallographique de certains composés intermétalliques</i>	I-9
<i>I.1 Le composé α_2-Ti₃Al</i>	I-11
<i>I.2 Le composé γ-TiAl</i>	I-11
<i>II Transformations de phases et microstructurales</i>	I-13
<i>III Propriétés physiques et mécaniques</i>	I-17
<i>III.1 Propriétés physiques</i>	I-17
<i>III.2 Propriétés mécaniques</i>	I-17
<i>III.3 Influence des éléments d'addition et des impuretés</i>	I-21
<i>IV Procédés d'élaboration et de mise en forme des alliages γ-TiAl</i>	I-23
<i>IV.1 La filière fonderie</i>	I-23
<i>IV.2 Les procédés de corroyage</i>	I-23
<i>IV.3 La filière métallurgie des poudres (MdP)</i>	I-24
<i>V Les alliages de seconde génération</i>	I-25
<i>V.1 Transformations de phases</i>	I-26
<i>V.2 Microstructure et procédés d'élaboration</i>	I-26
<i>V.3 Propriétés mécaniques</i>	I-27
<i>Résumé</i>	I-28
<i>Références bibliographiques</i>	I-28

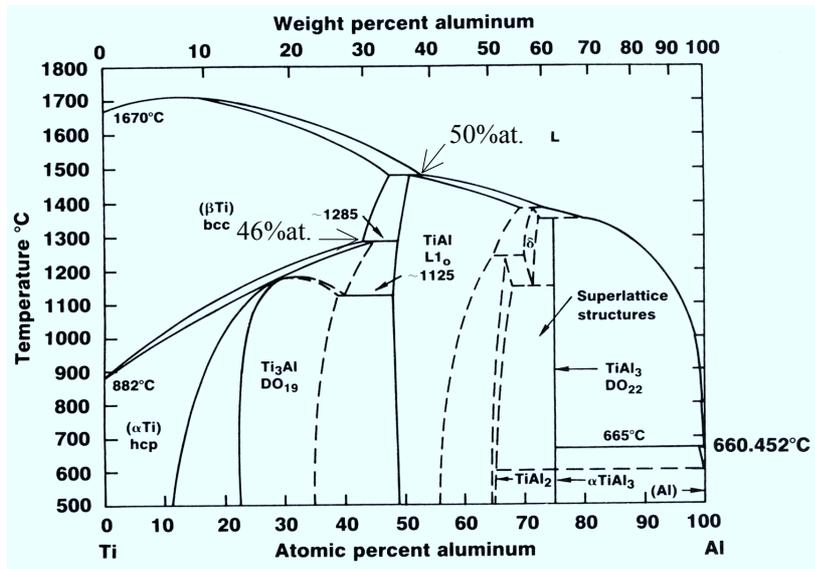


figure I.1: Diagramme de phase Ti-Al d'après J.L. Murray [1].

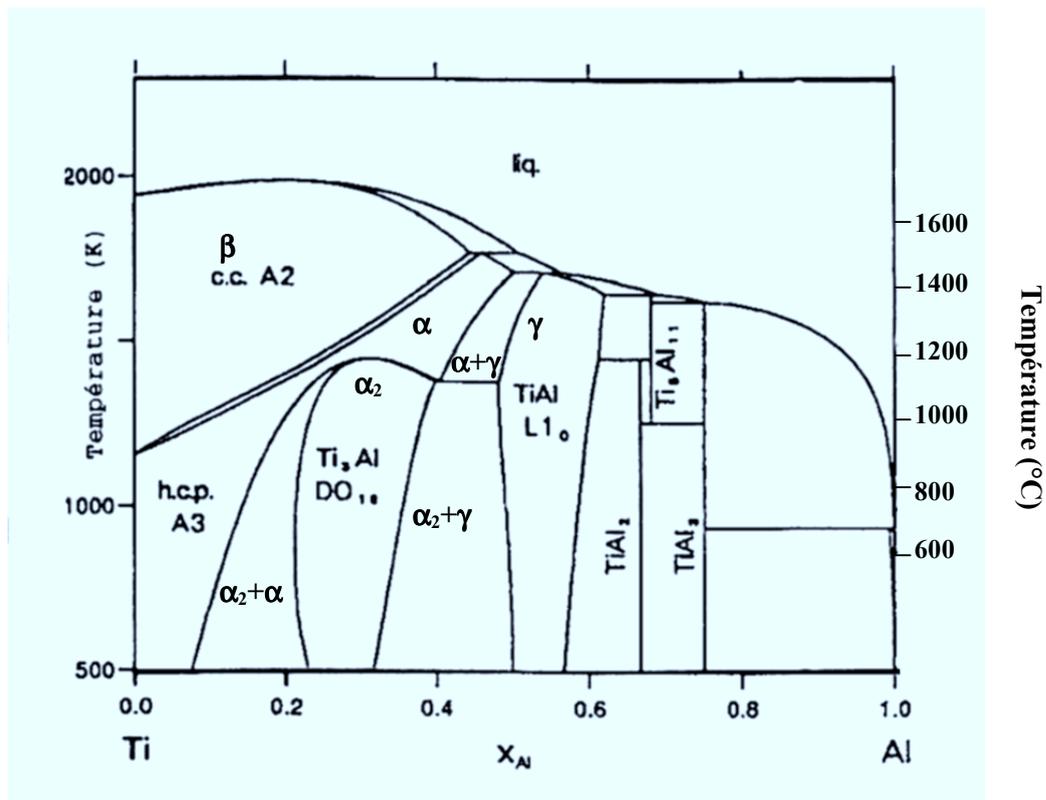


figure I.2 : Diagramme de phase Ti-Al d'après Ansara [2].

Les alliages gamma-TiAl (plus souvent notés γ -TiAl) sont des alliages intermétalliques car ils résultent d'une combinaison de deux éléments métalliques, et leur structure cristallographique diffère de celle des éléments d'origine [3]. En effet, l'alliage intermétallique γ -TiAl, situé au centre du diagramme de phase Ti-Al présenté dans la première partie de ce chapitre, est de structure quadratique alors que le titane est hexagonal et l'aluminium cubique à faces centrées. La deuxième partie présente les différentes microstructures obtenues avec ces alliages intermétalliques, et les propriétés mécaniques qui en découlent. Enfin, le contexte industriel de notre étude, ainsi que les difficultés rencontrées généralement lors de la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux, nous amènent à consacrer une dernière partie aux procédés d'élaboration et de mise en forme.

I Diagramme de phase binaire Ti-Al et structure cristallographique de certains composés intermétalliques

Durant des années, le tracé du diagramme d'équilibre binaire Ti-Al a été à l'origine de nombreuses controverses. La partie riche en Ti, et surtout l'existence d'un domaine biphasé (β Ti+ γ -TiAl) aux hautes températures, a été longtemps discutée.

Les travaux de J.L. Murray en 1986 et 1988 [4, 5] suivis de ceux de J.C. Mishurda et J.H. Perepezko [6] en 1991, présentaient un diagramme binaire comportant un domaine α Ti étendu vers le domaine α + γ , limité par une réaction péritectoïde $\beta + \gamma \leftrightarrow \alpha$, à 1285°C. Au delà de cette température, ils proposaient un domaine $\beta + \gamma$, et une réaction péritectique $L + \beta \leftrightarrow \gamma$ vers 1480°C (figure I.1).

McCullough et col. [7] en 1989, considéraient qu'il n'y avait pas de réaction péritectoïde à 1285°C, mais seulement une réaction eutectoïde $\alpha \leftrightarrow \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al} + \gamma$ à 1125°C. Ainsi, selon eux, le domaine $\beta + \gamma$ n'existait pas. De plus, ils proposaient deux réactions péritectiques au lieu d'une :



Leurs travaux ont été confirmés en 1992 par les calculs de U.R. Kattner [8], et largement acceptés depuis. Ainsi, le diagramme de phase Ti-Al publié en 1998 par I. Ansara [2] (figure I.2), présente aussi ces réactions. Ce diagramme comporte quatre composés intermétalliques stables en dessous de 1150°C qui constituent la famille des aluminures de titane : Ti_3Al , TiAl, TiAl_2 , et TiAl_3 .

Historiquement, c'est le composé $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ qui a fait l'objet des premières recherches en vue d'applications industrielles, mais l'intérêt qu'on lui portait a rapidement diminué au cours des années 80. En effet, des avancées conséquentes sur les alliages intermétalliques γ -TiAl ont montré dans certains cas qu'ils présentaient de meilleures propriétés physiques et mécaniques que l'intermétallique Ti_3Al dont la température limite d'application est 650°C.

On parle d'alliages γ -TiAl au pluriel, car il s'agit en fait aussi bien de composés dont la composition à température ambiante appartient au domaine monophasé γ que de composés biphasés appartenant au domaine $\alpha_2+\gamma$.

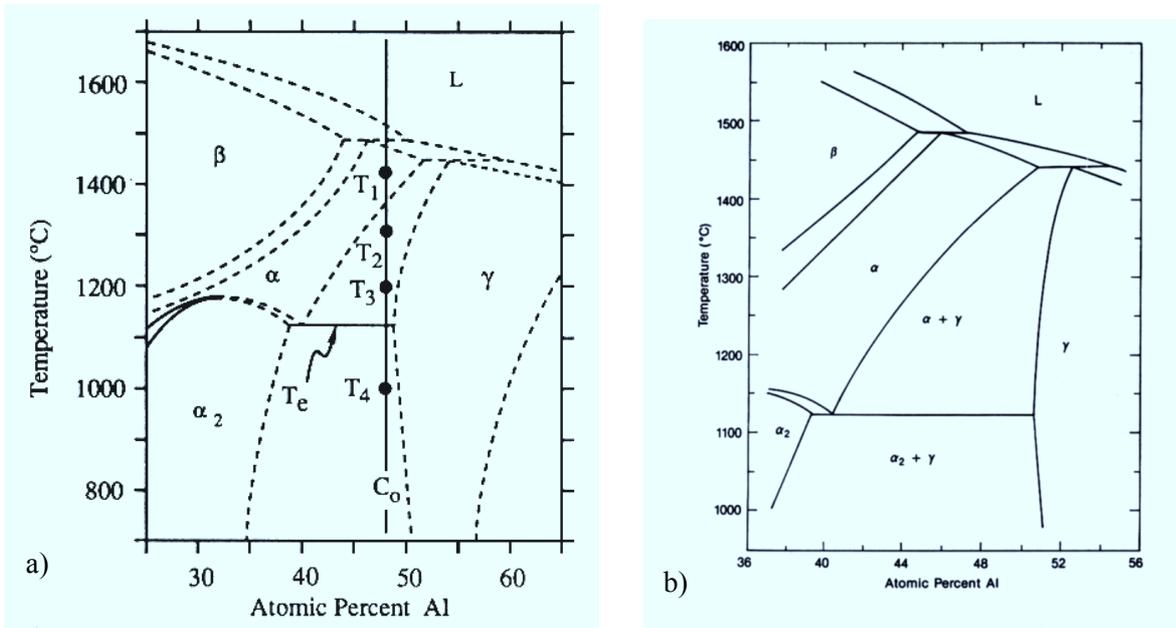


figure I.3: Partie centrale du diagramme de phase Ti-Al d'après Y.W. Kim [11] (a) et d'après S.C. Huang [12] (b).

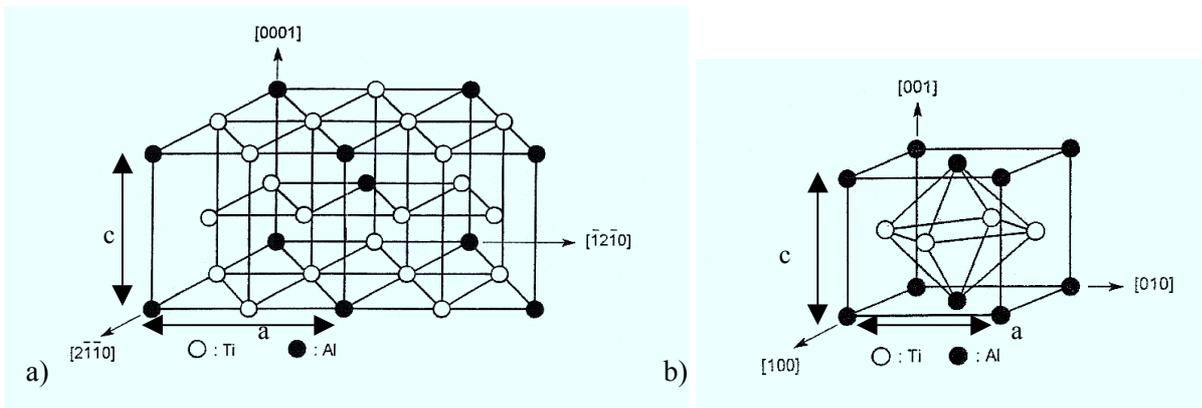


figure I.4: Structure hexagonale du composé α_2 -Ti₃Al ($a=5.77 \text{ \AA}$ et $c=4.62 \text{ \AA}$, $c/a=0,801$) (a) et structure tétragonale du composé γ -TiAl ($a=4 \text{ \AA}$, $c=4.06 \text{ \AA}$, $c/a=1.015$) (b) d'après Y.W. Kim [9].

Même si l'essentiel des recherches s'est concentré sur ces composés intermétalliques γ -TiAl et α_2 -Ti₃Al, d'autres aluminures de titane tels que TiAl₃ et TiAl₂ sont de plus en plus candidats à des applications hautes températures.

La partie centrale du diagramme de phase binaire Ti-Al, intéressante pour notre étude, a été particulièrement sujette à des polémiques [7,10]. Vers le début des années 1990, de nombreux auteurs proposaient comme on vient de le voir, des diagrammes de phase différents pour des compositions d'alliages comprises entre 40 et 55 %at.Al. A ces divergences, pour une même succession de réactions, s'ajoute une incertitude sur la largeur des domaines d'existence des phases, différente d'un article à l'autre. Aussi, **pour une même composition nominale proche de 50%at.Al, plusieurs chemins de solidification sont possibles. A l'heure actuelle, le diagramme de phase binaire Ti-Al, tel que celui proposé par Y.W. Kim [11] dès 1989 (figure I.3a), et légèrement modifié par S.C. Huang [12] en 1993 (figure I.3b) semble faire l'unanimité.** De plus, entre 55 et 75%at. Al, le diagramme binaire de phase Ti-Al, n'est pas encore expérimentalement bien établi [13], pour des températures supérieures à 1200°C. Les relations entre phases pour le système partiel TiAl-TiAl₃ ne sont pas parfaitement déterminées [14] en raison de l'observation dans un certain domaine de composition de plusieurs raies de sur-structures de type cubique à faces centrées.

I.1 Le composé α_2 -Ti₃Al

Le composé α_2 -Ti₃Al (figure I.4a) présente une structure cristalline hexagonale compacte ordonnée (hP8) de groupe d'espace P6₃/mmc. C'est un composé stable sur un large domaine de composition à température ambiante : de 22 à 36%at.Al (figure I.2) lequel s'élargit de 22 à 39%at.Al avec la température. Ainsi le paramètre de maille a_{α_2} varie entre 5,783Å et 5,640Å et c_{α_2} entre 4,760Å et 4,619Å [3]. **La phase α_2 -Ti₃Al correspond en fait à une sur-structure ordonnée du réseau hexagonal compact de la phase α Ti, dont les paramètres de maille sont liés entre eux par les relations suivantes : $a_{\alpha_2} \sim 2a_{\alpha}$ et $c_{\alpha_2} \sim c_{\alpha}$.** **A la température congruente de 1180°C, il s'opère une transformation ordre-désordre $\alpha_2 \leftrightarrow \alpha$,** et un peu plus haut en température, la phase α se transforme à son tour en β (structure cubique centrée, cc).

I.2 Le composé γ -TiAl

Le composé γ -TiAl présente une structure cristalline tétragonale à faces centrées (tP4) de groupe d'espace P4/mmm (figure I.4b) qui reste ordonnée jusqu'aux alentours de 1450°C, où il disparaît à la chauffe par une réaction péritectique $\gamma \leftrightarrow L + \alpha$. Il est composé d'un arrangement d'atomes de Ti et d'atomes d'Al en alternance sur les plans (002) d'un cubique à faces centrées [15]. Il présente aussi un assez grand domaine d'existence à température ambiante : de 49 à 57%at. Al (figure I.2), lequel s'élargit de 48 à 69,5%at. Al avec la température.

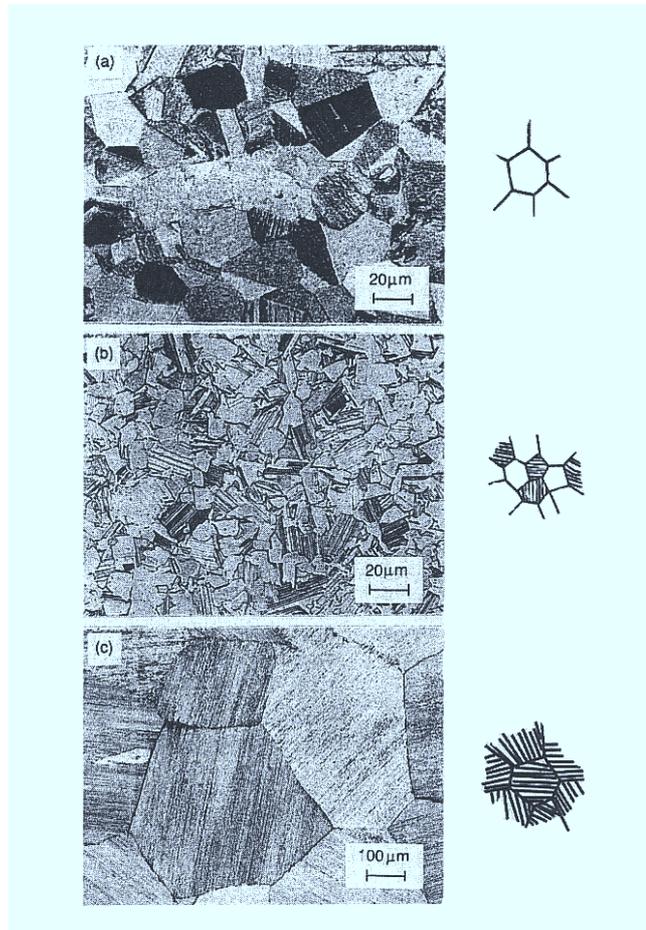


figure I.5: Microstructures types d'un alliage forgé à base γ -TiAl d'après Huang [12].

Type	Définition	Remarques
Proche γ (NG)	grains équiaxes γ + fines particules de α_2 + petits grains γ .	Grains équiaxes non uniformes, obtenus par un chauffage au-dessus de l'eutectoïde (1125°C).
Duplex (D)	grains équiaxes γ + grains de lamelles $\alpha_2 + \gamma$ et des particules α_2 .	Taille des grains de 10 à 40 μm pour les alliages forgés. Structure obtenue après un recuit dans le domaine $\alpha + \gamma$ où la proportion volumique des phases α et γ est égale.
Proche lamellaire (NL)	grains équiaxes γ + gros grains lamellaires $\gamma + \alpha_2$	Après un recuit d'une heure, proche du transus α .
Entièrement lamellaire (FL)	Gros grains lamellaires $\gamma + \alpha_2$ (400 μm) + grains γ aux joints de grains	Après un recuit de 10 minutes, au-delà du transus α .

tableau I.1: Classification de la microstructure des alliages γ -TiAl [16].

Les paramètres de maille varient en conséquence : de 4,015Å à 3,957Å pour a et de 4,062Å à 4,097Å pour c.

Un alliage γ -TiAl est susceptible de se solidifier suivant plusieurs réactions, en formant les phases β , α ou γ primaire, selon sa composition nominale. C. McCullough et col. [7], ont néanmoins montré qu'au cours d'une solidification rapide, une poudre de composition parfaitement stoechiométrique Ti-50Al(%at) se solidifie en formant une phase α primaire.

II Transformations de phases et microstructurales

Dans les alliages γ -TiAl, il existe suivant les auteurs trois [12] ou quatre [10] types de microstructures différentes, fonctions d'une part de la concentration en aluminium, et d'autre part de la température de recuit isotherme. On s'intéressera ici plus particulièrement à la microstructure des alliages biphasés qui reste majoritairement γ à température ambiante.

S.C. Huang [12] propose une classification selon trois types de microstructure (figure I.5), définie comme suit :

- %at. Al > 52 + recuit dans le domaine monophasé $\gamma \Rightarrow$ **structure " gamma" (G)** à température ambiante formée de gros grains équiaxes γ ;
- 46 < %at. Al < 50 + recuit dans le domaine biphasé $\alpha + \gamma$ à une température où, pour une composition donnée, la proportion de α est égale à celle de $\gamma \Rightarrow$ **structure "duplex" (D)** ou "bimodale" à température ambiante, formée de grains équiaxes γ et de grains lamellaires constitués alternativement de lamelles α_2 et γ , résultant de la transformation eutectoïde ($\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$) de la phase α ;
- %at. Al < 46 + recuit dans le domaine monophasé α , au-dessus du transus α correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma \Rightarrow$ **structure "entièrement lamellaire" (FL)** (pour "fully lamellar"). Cette microstructure est formée de gros grains lamellaires $\alpha_2 + \gamma$. Les phases α_2 et γ possèdent entre eux une relation d'orientation cristallographique bien définie.

Y.W. Kim et D.M. Dimiduk [10] en 1991 complètent cette classification, en définissant plus précisément la microstructure des alliages biphasés. Ainsi, en plus des microstructures FL et D, on peut rencontrer dans les alliages biphasés deux autres types de microstructures (comme indiqué dans le tableau I.1).

- Une structure de type **"proche gamma" (NG)** (pour "nearly gamma") ou "duale", obtenue après un recuit dans le domaine biphasé $\alpha + \gamma$ et plutôt proche de la phase γ , juste au-dessus de la température eutectoïde $T_e = 1125^\circ\text{C}$. Elle est constituée, à température ambiante, de gros grains équiaxes γ parsemés de fines particules de phase α_2 et de petits grains γ .

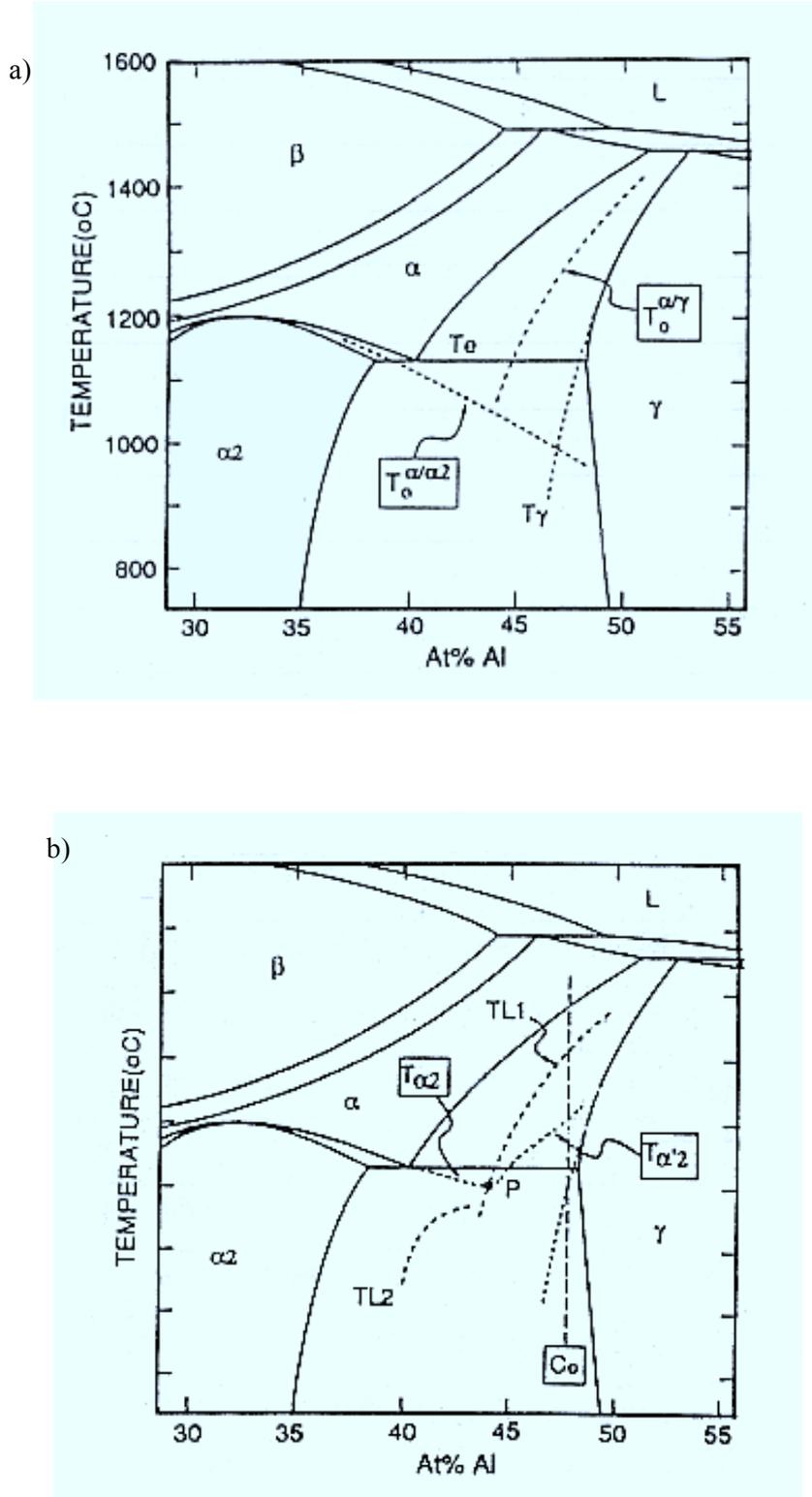
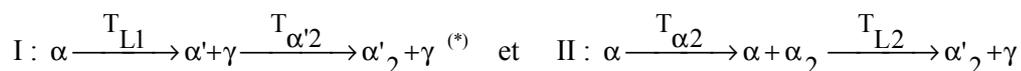


figure I.6 : Partie centrale du diagramme de phase binaire Ti-Al comportant les lignes T_o de transformations massives caractéristiques d'une vitesse de refroidissement rapide (a) ou hors d'équilibre caractéristiques d'une vitesse de refroidissement moins rapide (b) d'après Y.W.Kim [17].

- Et une structure de type "**proche lamellaire**" (**NL**) (pour "nearly lamellar"), obtenue avec un recuit dans le domaine biphasé $\alpha+\gamma$ à une température proche de la température de transus α . Cette microstructure est caractérisée par de gros grains lamellaires à l'intersection desquels on observe de fins grains γ .

Enfin, Y.W Kim [17] étudie par analyse thermique différentielle (ATD) la formation de la structure lamellaire $\gamma+\alpha_2$, et détermine trois processus réactionnels différents (types I,II et III) suivant la composition et la vitesse de refroidissement utilisée. Les deux premières structures lamellaires (I et II) se forment lors du refroidissement à partir de la phase α à haute température, suivant deux schémas réactionnels différents :



Le type I a lieu pour une vitesse de refroidissement plus lente qu'une trempe mais toujours hors d'équilibre, à une température T_{L1} (lignes en pointillé sur la figure I.6 b). La transformation qui s'y produit entraîne la précipitation de la phase γ sous forme de lamelles, liée, d'après Y.W. Kim à un mécanisme de fautes d'empilement. Ensuite, une remise en ordre de la phase α' s'opère à la température $T_{\alpha'2}$. Ces lamelles de type I sont observées pour les alliages γ -TiAl biphasés qui ont une forte concentration d'Al (44-48%at.). Pour ces mêmes alliages, **si la vitesse de refroidissement est extrêmement plus rapide, la transformation à T_{L1} n'aura pas lieu, et sera remplacée par une transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma$ à une température notée $T_0^{\alpha/\gamma}$ qui transformera totalement α en γ** (figure I.6 a).

Le type II concerne en fait les alliages biphasés dont la concentration en Al est comprise entre 40 et 44%at. La première transformation que l'on rencontre, au cours du refroidissement lent, est une remise en ordre d'une partie de la phase α à une température $T_{\alpha2}$. La réaction eutectoïde à plus basse température T_{L2} permet de former les lamelles γ .

Ces deux schémas réactionnels mènent néanmoins à la même microstructure constituée alternativement de lamelles α_2 et γ , orientées suivant des relations cristallographiques préférentielles :

$(111)\gamma // (0001)\alpha_2, \langle 110 \rangle \gamma // \langle 11 \bar{2} 0 \rangle \alpha_2$ [10]. Les proportions relatives des deux phases dépendent de la teneur initiale en aluminium : la fraction volumique de α_2 , et l'épaisseur des lamelles seront d'autant plus faibles que la concentration en aluminium est élevée. Les microstructures entièrement lamellaires FL et proche lamellaires NL décrites précédemment sont de type I. Le type II est typiquement lié à une microstructure duplex D.

(*) Les phases comportant des primes correspondent à des phases au sein desquelles des fautes d'empilement se sont formées au cours de ces réactions [11].

Propriétés	Base Ti	α_2 -Ti ₃ Al	γ -TiAl	Base Ni [18]
Structure	A ₃ /A ₂	hcp (D0 ₁₉)	fcc (L1 ₀)	fcc (L1 ₂)
Densité (g/cm ³)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	7,9-8,5
Module d'Young (GPa)	96-100	100-145	160-176	206
Limite d'élasticité à 20°C (MPa)	380-1150	700-990	400-650	800-1200
Résistance à la rupture à 20°C (MPa)	480-1200	800-1140	450-800	1250-1450
Ductilité à 20°C (%)	20	2-10	1-4	3-25
Ténacité à 20°C (MPa \sqrt{m})	12-50	13-30	12-35	30-100
Température limite au fluage (°C)	600	760	1000	800-1090
Température limite de résistance à l'oxydation (°C)	600	650	900	870-1090

tableau I.2: Propriétés des alliages à base de Ti, TiAl, Ti₃Al, et des superalliages à base de Ni [19]

Il faut de plus noter que les températures T_{L1} et T_{L2} sont les températures auxquelles les lamelles γ se forment et pour lesquelles les cinétiques sont très lentes en raison de la difficulté des processus diffusifs à ces niveaux de température.

Le type III se forme quant à lui à partir d'un alliage biphasé préalablement mis en forme à chaud puis recuit dans le domaine $\alpha+\gamma$, où naissent des lamelles α sur différents plans cristallographiques d'un grain γ . On obtient ainsi après refroidissement une alternance de lamelles α_2 et γ qui présentent entre elles les relations cristallographiques usuelles, mais dont les lamelles γ ont les mêmes orientations cristallographiques que dans les grains γ résiduels.

Ainsi, comme on peut le constater, les transformations de phase qui s'opèrent dans la partie centrale du diagramme de phase binaire Ti-Al sont assez complexes. La transition $\alpha \leftrightarrow \gamma$ est très importante pour les alliages γ -TiAl biphasés, puisqu'elle conditionne la microstructure finale et donc les propriétés mécaniques de ces alliages.

III Propriétés physiques et mécaniques

III.1 Propriétés physiques

Le tableau I.2 établi par F.H. Froes [16] en 1996, présente de façon non exhaustive certaines propriétés physiques et mécaniques des alliages à base de Ti, TiAl, Ti₃Al, et des superalliages à base de Ni.

De plus, les alliages à base de γ -TiAl présentent les propriétés physiques suivantes :

- un haut point de fusion (>1400°C) lié aux fortes liaisons covalentes entre atomes d'espèces différentes ;
- une bonne conductivité thermique (22W/m.°C) ;
- sont amagnétiques ;
- sont moins sensibles au feu titane (*) que les alliages α_2 ou à base de Ti.

III.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des alliages γ -TiAl dépendent énormément de la microstructure comme le montre la figure I.7. Néanmoins, à l'exception de la ténacité et de la résistance au fluage, les variations des autres propriétés mécaniques en fonction de la microstructure semblent moins prononcées. En fait, **toutes les propriétés mécaniques, autres que celles relatives à la traction sont améliorées avec la structure entièrement lamellaire (FL).**

(*) inflammation brutale et catastrophique de l'alliage lorsque celui-ci est soumis à une subite élévation de la température résultant d'un frottement à haute température sous forte pression d'air.

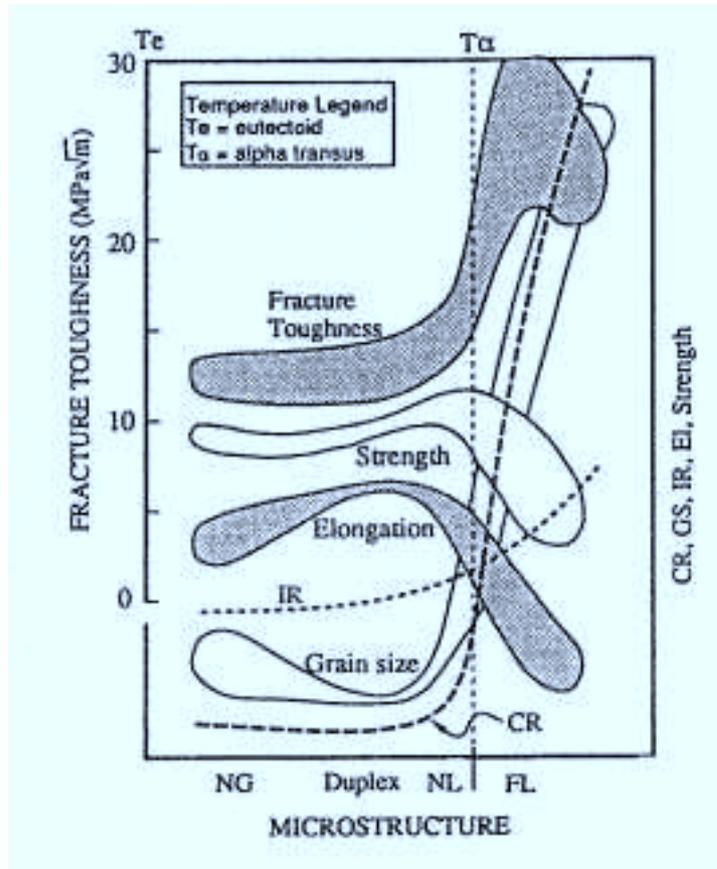


figure I.7 : Représentation schématique des relations entre microstructures et propriétés mécaniques (NG=proche γ , NL=proche lamellaire, FL=entièrement lamellaire, CR=résistance au fluage, IR=résistance à l'impact, GS=taille de grain, El=élongation) d'après Y.W.Kim et D.M. Dimiduk[10].

- A température ambiante, les propriétés en traction des alliages monophasés γ sont inférieures à celles des alliages biphasés $\gamma+\alpha_2$. **Pour les alliages biphasés, les propriétés sont directement liées à la proportion et à la morphologie de la phase α_2 .** Par exemple, la limite d'élasticité des alliages à base de γ -TiAl peut varier de 350 à 650MPa, et la résistance maximale de 400 à 720MPa, suivant le type de structure lamellaire [10].
- **La ductilité** est plus importante lorsque la concentration en Al est comprise entre 46 et 50%at. et **est maximale pour 48%at.** (le rapport des fractions volumiques des phases α_2/γ vaut alors entre 0,05 et 0,15). **Le concept du multiphasage** qui consiste à modifier la composition en ajoutant des éléments d'alliage apparaît comme une des méthodes les plus efficaces pour améliorer la ductilité du TiAl. En effet, un choix approprié d'éléments d'addition permet d'ajuster les fractions volumiques des différentes phases en présence.
- La ténacité K_{IC} varie selon que la microstructure du TiAl est composée de grains monophasés γ ou de lamelles α_2 et γ . Par exemple, pour une microstructure majoritairement γ , $K_{IC}=11 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, alors que pour une microstructure constituée à 70% de grains lamellaires, $K_{IC}=14 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. De plus, une structure entièrement lamellaire présente une ténacité élevée, $20 < K_{IC} < 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, fonction de la taille des grains lamellaires (figure I.7).

Enfin, on peut remarquer (figure I.7) que **pour chaque microstructure, la ductilité et la ténacité sont antagonistes** ce qui ne facilite pas le choix de celle-ci : une microstructure duplex présente une forte ductilité et une faible ténacité et inversement pour la microstructure lamellaire.

- **La tenue au fluage des alliages TiAl est excellente**, au point de concurrencer les superalliages à base de Ni. La température limite de fluage se situe vers 900°C. La résistance au fluage est meilleure pour les microstructures duplex jusqu'à 650°C, alors qu'à plus haute température, c'est la microstructure lamellaire qui l'emporte. En effet, la structure lamellaire est constituée de gros grains dont la taille peut facilement atteindre dix fois celle des grains observée dans d'autres microstructures [12], et concerne une plus grande fraction volumique de phase α_2 qui joue le rôle de renfort comme des fibres dans un composite [19].
- La connaissance du comportement des alliages TiAl en **fatigue oligocyclique** est importante car ce type de sollicitation permet de les caractériser dans des conditions proches de l'utilisation. En effet, on peut faire subir à des aubes des mises en charge en nombre égal à celui que connaissent les moteurs d'avions au cours de leurs démarrages et arrêts successifs. La microstructure duplex présente une durée de vie plus longue en fatigue oligocyclique en dessous de 850°C que la structure entièrement lamellaire [19]. Pour ce qui est de la fatigue à grand nombre de cycles, c'est encore la microstructure duplex qui présente les meilleures propriétés à basse température, mais ceci s'inverse lorsqu'on passe à des hautes températures [19].

Eléments	Effets
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • l'ajout de 1 à 3%at. augmente la ductilité des alliages duplex en permettant d'accroître l'activité du glissement et du maclage. • l'addition au-delà de 2%at. augmente la superplasticité. • l'addition au-delà de 8%at. améliore de façon importante la résistance à l'oxydation.
Fe	<ul style="list-style-type: none"> • augmente la possibilité de fissuration à chaud.
Mn	<ul style="list-style-type: none"> • l'ajout de 1 à 3%at. augmente la ductilité des alliages duplex.
Mo	<ul style="list-style-type: none"> • augmente la ductilité et la résistance à la rupture des matériaux à grains fins. • améliore la résistance à l'oxydation.
Nb	<ul style="list-style-type: none"> • améliore la résistance à l'oxydation. • améliore légèrement la résistance au fluage.
Ta	<ul style="list-style-type: none"> • améliore la résistance à l'oxydation et la résistance au fluage.
V	<ul style="list-style-type: none"> • l'ajout de 1 à 3%at. augmente la ductilité des alliages duplex, mais réduit la résistance à l'oxydation.
Cr+Nb	<ul style="list-style-type: none"> • l'ajout simultané de 2%at. de chacun de ces éléments améliore fortement la ductilité en même temps que la tenue à l'oxydation.

tableau I.3: Effets des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques des alliages γ -TiAl [12].

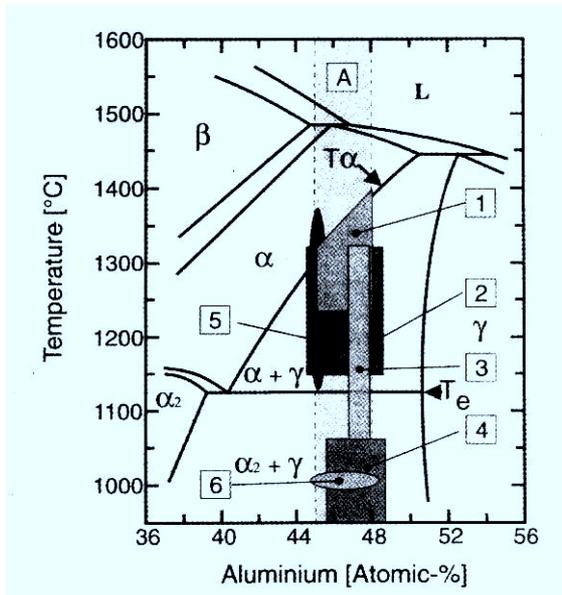
- γ -TiAl présente une **bonne résistance à l'oxydation** jusqu'à la température critique de 800°C [19]. Les premiers stades de l'oxydation se caractérisent par la formation d'une couche mince d'alumine avec à l'interface oxyde/TiAl une sous-couche appauvrie en aluminium qui conduit à la formation locale de α_2 . Etant donnée **la plus grande mobilité des atomes de titane par rapport aux atomes d'aluminium dans la phase α_2** , les atomes de Ti du TiAl diffusent à travers la phase α_2 . Au delà de 800°C [19], une partie d'entre eux réagissent avec l'oxygène de l'alumine pour former TiO_2 , tandis que les autres diffusent à travers la couche d'alumine pour former TiO_2 en surface libre [3]. Pour améliorer la résistance à l'oxydation des alliages γ -TiAl, l'ajout de certains éléments ou l'utilisation d'un traitement de surface [19] adéquat sont couramment employés pour stabiliser la couche d'alumine.

III.3 Influence des éléments d'addition et des impuretés

Comme on vient de le voir, le concept du multiphasage est très important pour améliorer certaines propriétés mécaniques des alliages à base de TiAl. Dans le tableau I.3 proposé par S.C. Huang [12], les effets de quelques éléments d'addition sur les propriétés mécaniques des alliages γ -TiAl sont présentés. De plus, pour mieux comprendre ces effets, de nombreuses études ont été effectuées, et sont interprétées en terme de variation de paramètres de maille [20], de tétragonalité [21], d'occupation de sites [22], de changement de structure électronique [23], et du caractère alphasène, bêtagène ou gammagène.

En ce qui concerne les impuretés interstitielles, il ne faut pas négliger leur influence. En effet, de relativement faibles quantités d'impuretés, telles que l'oxygène (élément alphasène), l'azote, le bore ou le carbone, peuvent dégrader les propriétés mécaniques des alliages [24]. Par exemple, un alliage de composition atomique Ti-48Al contenant 800ppm d'oxygène aura une ductilité de 2%, contre 2,7% pour 370ppm. Traditionnellement, les éléments interstitiels sont conservés au-dessous de 0,1% en masse pour ne pas risquer de réduire la ductilité [3].

On constate, d'après le tableau I.3, une influence positive de certains éléments sur les propriétés en traction qui se révèle négative au regard d'autres propriétés, telles que la résistance à l'oxydation ou la tenue au fluage. Ceci pose donc des problèmes quant à l'optimisation des alliages à base de TiAl en fonction des applications visées. Des compromis doivent être nécessairement opérés. **L'obtention d'un compromis entre la ductilité à froid et les propriétés mécaniques à chaud (résistance à l'oxydation, tenue au fluage) a incité la communauté scientifique à étudier plus précisément les alliages du type $Ti_{45-52}-Al_{45-48}-(Cr, Mn, V)_{1-3}-(Nb, Ta, Mo, W)_{2-4}$.**



- 1 : extrusion.
- 2 : laminage.
- 3 : forgeage.
- 4 : formage superplastique et formage conventionnel pour l'élaboration de tôles.
- 5 : traitements à chaud avec
 - $T > T_\alpha$: microstructure FL,
 - $T > T_e$ mais très proche de T_e : microstructure NG,
 - $T_e < T < T_\alpha$: microstructure D.
- 6 : traitement à chaud pour amincir les tôles après le laminage.

figure I.8 : Partie centrale du diagramme de phase binaire Ti-Al. Les zones grisées représentent les domaines d'élaboration de l'alliage γ -TiAl biphasé en fonction des filières de mise en forme, d'après H. Clemens [25].

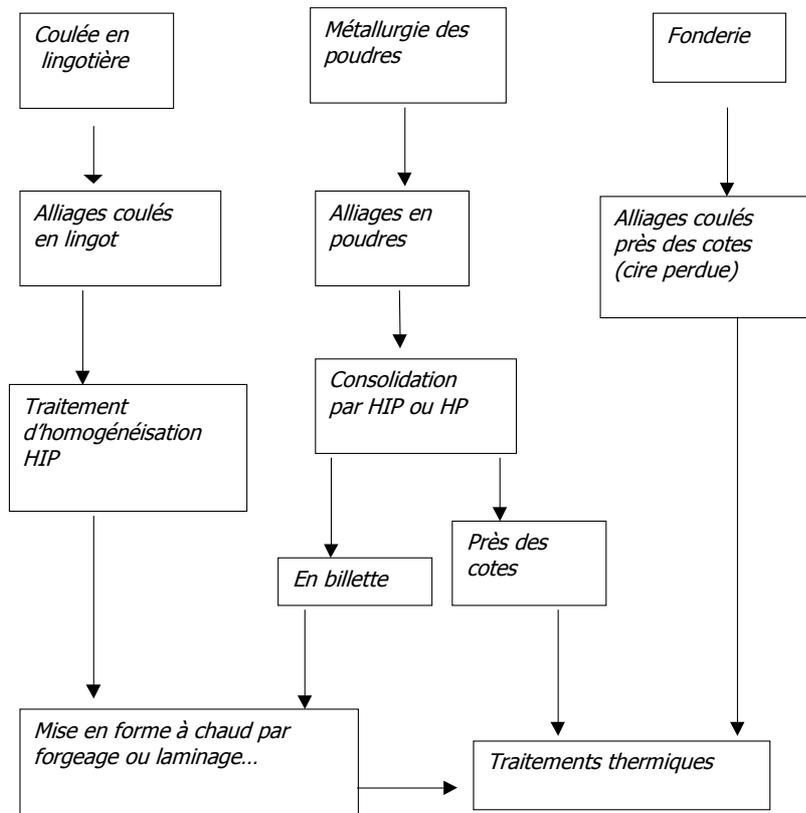


figure I.9: Procédés d'élaboration des alliages γ -TiAl (HIP = hot isostatic pressing, HP = hot pressing) [10].

IV Procédés d'élaboration et de mise en forme des alliages γ -TiAl

Les alliages γ -TiAl biphasés peuvent être élaborés suivant différents procédés thermomécaniques qui opèrent chacun dans un domaine approprié de température-composition comme le montre la figure I.8. Les trois filières les plus répandues actuellement en cours de développement sont le corroyage à partir de lingots de coulée (Ingot metallurgy I/M), la fonderie ou moulage (casting), et la métallurgie des poudres (powder metallurgy P/M). S. Naka et M. Thomas [3] ont synthétisé tous ces procédés appliqués aux alliages γ -TiAl. Y.W. Kim et D. Dimiduk [10] résument simplement ces différentes méthodes d'élaboration sous forme d'un schéma synoptique, qui regroupe les techniques nécessaires à chaque méthode (figure I.9).

IV.1 La filière fonderie

La fonderie offre l'avantage d'une grande flexibilité au niveau de la taille et de la complexité des pièces à réaliser par rapport aux autres procédés d'élaboration et notamment les procédés de corroyage qui nécessitent un usinage. Ce procédé constitue la voie la moins onéreuse pour la réalisation de pièces de turbomachines aéronautiques telles que les carters, les redresseurs ou les aubes [3].

Plusieurs techniques font appel à ce procédé, telles que l'élaboration de lingots de première fusion (vacuum arc melting, induction skull melting), le moulage en coquille ou à la cire perdue. Dans le cas des alliages γ -TiAl, un certain nombre d'éléments d'addition tels que le Fe et le Si sont recommandés pour améliorer leur coulabilité lors des procédés de moulage. La microstructure obtenue après de telles élaborations par moulage est une structure de type lamellaire. Mais, aucune de ces méthodes ne garantit l'obtention de pièces sans porosités. Aussi, une opération de compactage isostatique à chaud (CIC ou HIP) à une température supérieure à 1200°C est alors nécessaire permettant par ailleurs d'homogénéiser la microstructure.

IV.2 Les procédés de corroyage

Dans la filière corroyage sont inclus des procédés comme le forgeage, le laminage et le filage. L'intérêt majeur de ces opérations consistent à affiner la microstructure afin d'obtenir une plus faible dispersion de la ductilité et une meilleure résistance en fatigue oligocyclique.

- Dans le cas du forgeage, le procédé isotherme est recommandé pour ces matériaux, avec des vitesses de déformation classiques de 10^{-3}s^{-1} , des taux de réduction compris entre 70 et 85% et des températures comprises entre 1000 et 1300°C à savoir nécessairement au-dessous du transus α pour éviter l'accroissement exagéré du grain métallurgique. Le forgeage isotherme est préféré à celui anisotherme en raison d'une faible déformabilité des aluminures de titane et des contraintes

d'écoulement élevées à haute température. Les microstructures obtenues après un forgeage, sont constituées de grains fins γ recristallisés, avec une dispersion de particules α_2 . Parfois, quelques grains lamellaires survivent à la déformation à chaud.

- Le laminage en plusieurs passes successives est un procédé particulièrement délicat à contrôler dans le cas des alliages γ -TiAl. Les microstructures résultantes sont composées de grains γ et α dont la taille est comprise généralement entre 10 et 30 μm .
- Les températures de filage appliquées aux alliages TiAl se situent principalement entre 1100 et 1350°C. Quant aux vitesses de filage, elles se situent dans l'intervalle 5 à 50mm/s. En raison du manque de déformabilité à chaud de la phase γ , les rapports de filage ne dépassent guère 1:10. Lorsque le filage est réalisé vers le haut du domaine $\alpha+\gamma$, la microstructure obtenue est composée de grains fins recristallisés des deux phases.
- Des études sont en cours pour développer dans le cas des alliages γ -TiAl, la combinaison des techniques de formage superplastique et de soudage-diffusion, déjà utilisée pour les alliages Ti-6Al-4V[26]. Pour les alliages γ -TiAl, la superplasticité caractéristique d'une grande déformation se produit à une température minimale dépendant essentiellement de la taille de grains. Une taille de grains de 10 μm présente un comportement superplastique dès 800°C, contre 1100°C pour 30 μm [27]. Les microstructures superplastiques des alliages à base de TiAl sont très fines et composées de grains équiaxes γ , α_2 et parfois β inférieurs à 10 μm . L'imbrication des grains de ces trois phases joue probablement un rôle pour inhiber la croissance de ceux-ci.

IV.3 La filière métallurgie des poudres (MdP)

Dans l'état actuel des connaissances, les microstructures obtenues par métallurgie des poudres sont généralement plus fines et exemptes de macroségrégations par rapport à celles obtenues par les procédés classiques de fonderie. L'utilisation d'étapes coûteuses de corroyage n'est ainsi plus requise pour affiner la microstructure de coulée. En outre, la MdP permet de s'affranchir des problèmes de texture inhérente aux faibles vitesses de solidification. En revanche, l'inconvénient classique de la MdP réside dans les risques de contamination superficielle des grains de poudres par l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Ces risques augmentent avec une diminution de la taille des grains de poudres.

Dans cette filière, on utilise soit un mélange de poudres élémentaires, soit des poudres préallées. Le mélange de poudres élémentaires de Ti et d'Al de compositions différentes permet d'élaborer de nouveaux alliages. En revanche, en partant des poudres élémentaires pour arriver au produit final désiré, les teneurs en oxygène peuvent être assez importantes en raison du grand nombre d'étapes successives (mélange, déformation, frittage). Les deux techniques les plus répandues pour la production des poudres préallées d'intermétalliques sont le procédé d'atomisation au gaz et le procédé de l'électrode tournante [28]. L'avantage de l'atomisation à l'argon comparé à l'électrode tournante est

une meilleure fusion (absence d'infondus), une plus grande maîtrise du taux d'oxygène, d'azote et d'hydrogène, une plus grande vitesse de refroidissement et une plus grande quantité de matière disponible.

La métallurgie des poudres nécessite une consolidation du matériau (cru) soit par frittage près des cotes, soit sous forme de billettes et dans ce dernier cas une mise en forme à chaud (telle que le filage) est nécessaire. La consolidation par frittage est réalisée soit par pressage uniaxial à chaud sous vide, soit par CIC sous gaz inerte. D'autres procédés de densification ont été recensés dans la littérature à savoir : la mécanosynthèse et le frittage réactif.

Plusieurs procédés de densification à l'état solide sont connus : la mécanosynthèse, le frittage réactif, le compactage isostatique à chaud ou le filage. La mécanosynthèse a été appliquée aux alliages TiAl à partir des poudres de Ti et d'Al mélangées et broyées mécaniquement à froid pendant plus de 100h. La microstructure obtenue est extrêmement fine avec des grains de quelques dizaines de nanomètres.

Le frittage réactif à partir de poudres élémentaires de Ti et d'Al nécessite un précompactage à chaud engendrant une forte déformation pour briser les couches d'oxydes à la surface des poudres, les oxydes constituant une barrière à l'interdiffusion. Le frittage réactif peut être réalisé en phase liquide ce qui s'avère le plus rapide, ou en phase solide. Dans le cas du TiAl, la compaction isostatique à chaud (CIC) est utilisée comme étape ultime pour fermer les porosités et ainsi obtenir un matériau dense. La transformation des poudres de Ti et d'Al en TiAl produit des phases intermédiaires transitoires telles que $TiAl_3$ et $TiAl_2$, les deux intermétalliques les plus riches en Al du diagramme de phase binaire Ti-Al. Aussi, l'obtention du seul intermétallique TiAl demande bien souvent un recuit d'homogénéisation.

V Les alliages de seconde génération

Les alliages dits de seconde génération sous-stoechiométriques en Al et dopés légèrement en éléments réfractaires tels que **Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.)** et **Ti-48Al-2Mn-2Nb(%at.)**, qui sont les matériaux de base de notre étude, illustrent bien les compromis qui ont été faits en vue d'applications industrielles. Au cours des années 1980, après de nombreuses études réalisées entre autres par General Electric Aircraft Engines, les alliages Ti-48Al-2Nb-M (M= Cr, Mn, V) ont été retenus comme **présentant le meilleur compromis entre ductilité, résistance en traction et résistance au fluage** [9]. En effet, comme on l'a vu précédemment, la ductilité pour l'alliage TiAl est maximale lorsque la concentration d'Al atteint 48%at, et augmente encore avec l'ajout de Cr (tableau I.3) à condition de ne pas dépasser des teneurs de l'ordre de 2%at. Le Nb, élément alphasène permet quant à lui d'améliorer la résistance à l'oxydation et la résistance au fluage des alliages TiAl sans effet néfaste sur la ductilité.

V.1 Transformations de phases

Rappelons tout d'abord, que **les limites des domaines de phase ($\alpha+\gamma$) et γ du diagramme de phase binaire Ti-Al deviennent très imprécises lorsqu'on ajoute un troisième élément dans les alliages γ -TiAl [11].** En effet, d'après les calculs effectués par C. Servant avec Thermo-Calc dans le cadre de la thèse de M.L. Dupont-Hosotte [29], l'ajout de Nb semble, encore plus que le Cr (à caractère gammagène), décaler la limite du domaine biphasé $\alpha+\gamma$ vers une concentration en Al plus forte.

Pour l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, les températures de liquidus et de solidus sont données respectivement par G.E. Fuchs [30] à 1462°C et 1451°C.

Certains auteurs [31, 32] indiquent, que la solidification pour les deux alliages de seconde génération (2Mn-2Nb et 2Cr-2Nb), débute par la précipitation de la phase α primaire sous forme de grains colonnaires, dont une partie se décompose en lamelles γ . Des essais ATD montrent qu'au chauffage la décomposition à l'état solide de la phase γ est représentée par un très large pic qui s'étend entre la température de **la réaction eutectoïde (1125°C) et la température du transus α (1360~1370°C)**. Ceci traduit le fait que la cinétique de dissolution de la phase γ par diffusion à l'état solide est très lente même en présence des éléments Mn, Cr, Ta et W qui tendraient à l'accélérer [32].

La température du transus α déterminée par G.E. Fuchs pour le Ti-48Al-2Cr-2Nb homogène, c'est-à-dire après décomposition complète de la phase γ , est 1364°C. Mais si l'alliage n'a pas subi de traitements thermiques d'homogénéisation à l'issue de sa solidification, à une température supérieure à T_{α} , il reste hors d'équilibre et sa température de transus α est alors plus faible que 1364°C et augmente au cours de traitements thermiques ultérieurs à des températures de plus en plus hautes.

La réaction eutectoïde à 1125°C n'est pas observée sur les courbes ATD de l'alliage Ti-48Al-2Mn-2Nb présentées par McQuay [32] pour des vitesses de chauffage/refroidissement de 10 ou 30°C/min. T. Ahmed et col. [33] précisent par ailleurs qu'aucune transformation à l'état solide n'a lieu au-dessous de 1200°C.

De plus, T. Ahmed et col. montrent par diffraction X **qu'une interaction avec le creuset ATD en alumine** s'opère puisque des pics relatifs à la phase Al_2O_3 sont visibles **dès 1100°C**. Aussi, un minimum de précaution doit être pris pour l'élaboration de tels alliages.

V.2 Microstructure et procédés d'élaboration

Dans la plupart des cas, l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb est élaboré par fonderie avec des moules spéciaux dans lesquels se forme sous vide une carapace de TiAl qui atténue son interaction avec le creuset céramique ("vacuum induction skull melting"). Ensuite, l'alliage est mis en forme par forgeage isotherme ou extrusion, mais la ségrégation et la porosité résiduelle de solidification sont souvent importantes. De plus, les éléments réfractaires au point de fusion élevé tels

que Nb, Ta et W accentuent cette ségrégation qui persiste après le travail à chaud. Pour éliminer ces problèmes, un traitement d'homogénéisation par CIC à 1260°C pendant 4h avec une pression de 172MPa avant le forgeage s'avère efficace. La microstructure obtenue est de type duplex, et un recuit final à 1400°C dans le domaine α pendant 2h est souvent réalisé afin de conduire à une microstructure de type entièrement lamellaire.

T. Ahmed et col. [33] montrent par des essais de diffraction X, que l'alliage Ti-48-Al-2Cr-2Nb%at. élaboré par cette technique, constitué de lamelles et de quelques zones contenant des fins grains γ , présente en fait trois phases en proportion décroissante : γ , β , et α_2 . G.E. Fuchs [30] confirme la présence de la phase β pour le même alliage élaboré dans les mêmes conditions et homogénéisé à 1200°C pendant 96h. Cette phase n'étant pas observée pour l'alliage comprenant 2%at.Mn, sa présence est attribuée au Cr qui stabilise la phase β .

La filière métallurgie des poudres est aussi très étudiée et semble, d'après de nombreux auteurs, plus intéressante car elle ne nécessite pas de traitements d'homogénéisation à haute température [34,35]. Elle permet de plus, d'éliminer un certain nombre d'étapes de mise en forme, et la microstructure obtenue est plus uniforme et plus fine que celle obtenue avec d'autres procédés.

V.3 Propriétés mécaniques

Plusieurs études comparent les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.) élaboré suivant différents traitements thermomécaniques. Ainsi, l'étude réalisée par G.E. Fuchs [36] relative aux alliages Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.) compare les résultats des essais de traction et de fluage menés à différentes températures (20°C, 600°C et 850°C) sur plusieurs alliages élaborés soit par fonderie soit par métallurgie des poudres (MdP). Il est intéressant de noter que **les valeurs obtenues ne diffèrent que très peu en fonction des procédés mais diminuent avec la température des essais quelle que soit la microstructure**: $R_{0,2}=631\text{MPa}$ à 20°C et **432MPa à 850°C** pour la microstructure duplex. De plus, G.E. Fuchs [36] présente une microstructure de type FL appelée "RFL" (Refined Fully Lamellar) dont les grains lamellaires sont plus fins que ceux observés dans une microstructure de type FL (inférieure à 100 μm). Cette microstructure RFL est obtenue par extrusion à 1400°C suivie d'une trempe à l'air. Elle présente des propriétés en traction et en fluage supérieures à celles de la microstructure duplex et cela d'autant plus que la température est élevée : à 850°C, $R_{0,2}=548\text{MPa}$ et $R_m=660\text{MPa}$ pour RFL contre $R_{0,2}=432\text{MPa}$ et $R_m=494\text{MPa}$ pour D.

Ainsi, la microstructure RFL correspondrait au meilleur compromis du point de vue des propriétés mécaniques puisqu'elle présente une meilleure tenue au fluage que la microstructure duplex D ou proche lamellaire NL, et une meilleure résistance à la rupture que celle entièrement lamellaire FL. C'est pourquoi la mise au point des alliages de troisième génération basée sur le développement de la structure lamellaire, permet, en changeant la composition chimique et en contrôlant la taille des grains

et l'espacement lamellaire tout au long du processus d'élaboration, d'augmenter la température limite d'utilisation des intermétalliques γ -TiAl.

RESUME

De très nombreuses études ont été réalisées ces vingt dernières années afin de mettre au point de nouveaux matériaux à faible densité susceptibles de remplacer, dans des cas bien précis, les alliages de titane ou les superalliages à base de nickel. Les alliages intermétalliques γ -TiAl apparaissent alors comme de très bons candidats pour des applications à hautes températures. Ces intermétalliques sont néanmoins assez complexes du point de vue de la microstructure, qui diffère énormément suivant le pourcentage en aluminium, les traitements thermomécaniques, ainsi que la vitesse de refroidissement utilisée. De ce fait, les propriétés mécaniques peuvent varier et il est donc primordial de contrôler tous ces paramètres pour engendrer le meilleur alliage intermétallique possible pour les applications aéronautiques visées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MURRAY J.L. Calculation of the titanium-aluminium phase diagram. *Metall. Trans.*, 1988, vol. 19A, n°2, p243-247.
- [2] *Thermochemical database for light metal alloys*, Ed. I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, 1998, vol. 2, p89, EUR 18499 EN.
- [3] NAKA S., THOMAS M. chap. 4.11 Matériaux Intermétalliques. *Pratique des Matériaux Industriels*, DUNOD, 1999.
- [4] MURRAY J.L. In : *Binary Alloy Phase Diagram*, Ed. T.B. Massalski. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1986, p173.
- [5] MURRAY J.L. *Metall. Trans.*, 1988, vol. 19A, p243.
- [6] MISHURDA J.C., PEREPEZKO J.H. Phase equilibria in Ti-Al alloys. In *Microstructure/Property relationship in titanium aluminides and alloys*, Ed. by Y.W. Kim, R.R. Boyer. The Minerals, Metals, & Materials Society. 1991.
- [7] McCULLOUGH C., VALENCIA J.J., LEVI C.G., et col. Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys. *Acta Met.*, 1989, vol. 37, n°5, p 1321.
- [8] KATTNER U.R., LIN J.C., CHANG Y.A. Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system. *Metall. Trans.*, 1992, vol. 23A, p2081.
- [9] KIM Y.W., Recent advances in gamma titanium aluminide alloys. in : *High Temperature Ordered Intermetallic Alloy IV*, Ed. J.O. Stiegler, L.A. Johnson, D.P. Pope, MRS, Pittsburgh, 1991, vol 213.
- [10] KIM Y.W., DIMIDUK D.M. Progress in the Understanding of Gamma Titanium Aluminides. *JOM*; 1991, vol. 43, n°8, p40-47.

- [11] KIM Y.W. Intermetallic Alloys based on Gamma Titanium Aluminide. *JOM*, 1989, p24-30.
- [12] HUANG S.C., Alloying Considerations in Gamma-Based Alloys, *Structural Intermetallics*, Ed. R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, et al, TMS Symp. Proc. 1993, p299-307.
- [13] ASTA M., FONTAINE D. First principles study of phase stability of Ti-Al intermetallic compounds. *J. Mater. Res.*; 1993, vol. 8, p2555.
- [14] MIIDA R., WATANABE D. Long period structure of Al-Ti alloys. *Phase Transformations in Solids*, Ed. T. Tsakalakos, Mater. Res. Soc. Proc. 1984, vol. 21, p247.
- [15] NABARRO F.R.N, DE VILLIERS H.L. *The physics of creep*, Ed. Taylor & Francis. 1995, p326.
- [16] FROES F.H., et col. Titanium aluminides. in : *Physical metallurgy and processing of intermetallic Compounds*, Ed Stoloff. 1996.
- [17] KIM Y.W. Current status of the research and development on gamma TiAl alloys. In : *Int'l Symp. On intermetallic compounds for high temperature structural applications*, 3rd Int'l SAMPE , Chiba, Japan, 6-9 December 1993.
- [18] KIM Y.W, FROES F.H. Physical metallurgy of titanium aluminide and alloys. In : *high temperature aluminides and intermetallics*, Ed. S.H. Wang, C.T. Liu, D.P. Pope et col. TMS Symp. Proc. 1990, p91.
- [19] KIM Y.W. Ordered intermetallic alloy, part III: gamma titanium aluminides. *JOM*, July 1994, p30-39.
- [20] KAWABATA T., TAMURA T., IZUMI O. *High Temperature Ordered Intermetallics Alloys III*, Ed. C.T. Liu, et al, Pittsburgh, PA, MRS. 1989, p329.
- [21] HUANG S.C., HALL E.L., *ibid.*, p373.
- [22] HUANG S.C., SHYH D.S. *Microstructure/Property relationships in Titanium Aluminides and Alloys*, Ed. Y.W. Kim, R.R. Boyer, Warrendale PA : TMS. 1990, p105.
- [23] MORINAGA M., et col. *Acta Met.*, 1990, vol. 38, p25.
- [24] HALL E.L., HUANG S.C. Microstructural studies of the deformation of TiAl alloys. in : *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, MRS Symp. Proc., 1989, p133.
- [25] CLEMENS H., LORICH A., EBERHARDT N. et col. Technology, properties, and applications of intermetallic γ -TiAl based alloys. *Z. Metallkd.*, 1999, vol 90, n°8, p569-580.
- [26] DUNKERTON S.B., VLATTAS C. Joining of aerospace materials-an overview. *Int. J. of Materials and Product Technology*, 1998, vol.13, n°1/2, p105-121.
- [27] YAMAGUCHI M. INUI H. TiAl compounds for structural applications. *Structural Intermetallics*, Ed. R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, et al, TMS Symp. Proc. 1993, p127-142.
- [28] WURZWALLER K., SHRETTTER P., CLEMENS H. Thermomechanical processing of TiAl alloys on industrial scale. In : *Proced. Of the 13th Plansee seminar*, Ed. Bildstein H., Eck R. Metallwerk Plansee, Reutte, 1993, vol. 3, p537-551.
- [29] DUPONT-HOSOTTE M.L. Influence des traitements thermiques et/ou thermomécaniques sur la microstructure et la texture d'un aluminure de titane biphasé base γ -TiAl. Th. Doct. : Université Paris Orsay, 1998.116p.
- [30] FUCHS G.E. Homogenization and hot working of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys. *Structural Intermetallics*, Ed. R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, et col. The Minerals, Metals, & Materials Society. 1993, p195-203.
- [31] KHAN T. Research and development activities on titanium aluminides in France. *La Revue de Métallurgie*, SF2M. Janvier 1996.

- [32] McQUAY P.A. Thermal analysis of phase transformations in a γ -TiAl. *Materials Science and Engineering*, 1994, vol.A185, p55-63.
- [33] AHMED T., GIULLARD S., RACK H.J., et col. High temperature phase stability of Ti-(45.5-48)Al-2Nb-2Cr. In : *Gamma Titanium Aluminide*, Ed. Y.W. Kim, R. Wagner, M. Yamaguchi. The Minerals, Metals, & Materials Society. 1995, p203-210.
- [34] MOLL J.H., McTIERNAN B.J. PM TiAl alloys : the sky's the limit. *MPR.*, January 2000, p18-22.
- [35] EYLON D., COOKE C.M., YOLTON C.F., et col. Improved properties and forgeability of gamma titanium aluminide alloys through prealloyed powder metallurgy. In : *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar*, Ed. H. Bildstein, R. Eck, Metallwerk Plansee, Reutte, 1993, vol. 3, p552-562.
- [36] FUCHS G.E. Supertransus processing of TiAl based alloys. *Metall. Trans.*, 1998, vol.29A, p27-36.

CHAPITRE II : PROCÉDES D'ASSEMBLAGE APPLIQUÉS AUX ALLIAGES INTERMETALLIQUES γ -TiAl

<i>I Soudage par fusion</i>	<i>II-32</i>
<i>I.1 Soudage à l'arc sous flux gazeux (TIG)</i>	<i>II-32</i>
<i>I.2 Soudage par bombardement électronique (Electron beam welding),</i>	<i>II-33</i>
<i>I.3 Soudage laser</i>	<i>II-34</i>
<i>I.4 Soudage Plasma</i>	<i>II-34</i>
<i>II Soudage en phase solide</i>	<i>II-34</i>
<i>II.1 Soudage par friction</i>	<i>II-35</i>
<i>II.2 Soudage-diffusion</i>	<i>II-35</i>
<i>II.2.1 Effets des conditions de soudage-diffusion sur la microstructure des joints soudés</i>	<i>II-36</i>
<i>II.2.2 Propriétés mécaniques des joints soudés</i>	<i>II-37</i>
<i>II.2.3 Amélioration des propriétés des joints soudés</i>	<i>II-37</i>
<i>II.2.4 Soudage-diffusion avec un intermédiaire de liaison</i>	<i>II-39</i>
<i>III Brasage et brasage-diffusion</i>	<i>II-41</i>
<i>III.1 Définition du brasage</i>	<i>II-41</i>
<i>III.2 Définition du brasage-diffusion</i>	<i>II-41</i>
<i>III.3 Brasage-diffusion appliqué aux alliages intermétalliques γ-TiAl</i>	<i>II-42</i>
<i>III.3.1 Présentation de différents fondants et de leurs conditions de BD</i>	<i>II-42</i>
<i>III.3.2 Propriétés mécaniques des joints bruts de BD</i>	<i>II-43</i>
<i>III.3.3 Traitements thermiques d'homogénéisation et amélioration des propriétés mécaniques</i>	<i>II-45</i>
<i>III.3.4 Etude microstructurale des joints γ-TiAl/TiCuNi/γ-TiAl</i>	<i>II-47</i>
<i>Résumé</i>	<i>II-53</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>II-53</i>

A la fin des années 1980, de nombreuses études ont été menées sur les alliages γ -TiAl pour définir les caractéristiques relatives au soudage. Ces caractéristiques sont importantes dans la mesure où la soudabilité d'un matériau est souvent liée à sa résistance à la fissuration au cours du refroidissement à l'état solide [1]. Ces études ont été réalisées en utilisant soit un procédé de soudage, soit un procédé de brasage. Les procédés de soudage [2] étudiés pour les composés intermétalliques γ -TiAl peuvent être divisés en deux parties : les procédés de soudage par fusion (soudage à l'arc, soudage par bombardement électronique...) ou les procédés de soudage en phase solide (soudage par friction, soudage par diffusion) (§I et §II respectivement). Plus récemment, les procédés relatifs au brasage et brasage-diffusion pour assembler les alliages γ -TiAl se sont développés et font l'objet de la dernière partie de ce chapitre (§III).

I Soudage par fusion

Les procédés de soudage par fusion (en anglais : Fusion welding) font intervenir la fusion locale des pièces à assembler. La caractéristique importante de ces procédés est la présence en plus de la zone fondue d'une "zone affectée thermiquement" (ZAT) où la microstructure évolue au cours de l'échauffement. En effet, la partie non fondue des pièces, au voisinage du liquide, est portée à des températures comprises, suivant la distance à ce dernier, entre la température du solidus et la température initiale des pièces.

I.1 Soudage à l'arc sous flux gazeux (TIG)

Le principe du soudage à l'arc réside dans le fait que l'apport de chaleur pour former le bain d'alliage fondu est assuré par un arc électrique qui s'établit entre une électrode et la pièce à souder. Dans le cas du procédé TIG (Tungsten Inert Gas), la pointe de l'électrode est en tungstène, métal réfractaire (point de fusion à 3660°C). L'arc jaillit donc entre la pièce et cette électrode non consommable (contrairement au soudage à l'arc ordinaire), dans une atmosphère neutre constituée d'argon afin d'éviter la corrosion atmosphérique. Un métal d'apport éventuel peut être fourni directement dans le bain de métal fondu sous forme de baguette ou de fil.

Dans le cas des alliages γ -TiAl, P.L. Threadgill [3] a étudié le soudage TIG du Ti-48Al-2Mn-2Nb%at. et rapporte un risque de fissuration à l'état solide (ou à froid) pouvant être évité par un traitement thermique réalisé avant le soudage, au minimum à 500°C. En effet, au début du soudage, si la pièce n'a pas été suffisamment préchauffée, le choc thermique initie à froid les premières fissures. Ces fissures sont transversales par rapport au cordon de soudure avec une longueur pouvant atteindre 10 à 20mm dans le métal de base. Par contre, les fissures à chaud engendrées par les fortes concentrations de contraintes au cours du refroidissement à la température ambiante, (d'autant plus que la vitesse de refroidissement est grande : $>300^\circ\text{C/s}$), sont plus difficilement évitables.

L.C Mallory et col.[4] se sont intéressés à l'évolution microstructurale de la "ZAT" au cours du soudage à l'arc de tôles du même alliage. Ces tôles d'épaisseur 1,7 mm, obtenues par forgeage à 1165°C puis recuites à 1300°C, présentent une microstructure duplex. Afin d'éviter la fissuration à froid, elles ont préalablement subi un préchauffage à 800°C. La pièce soudée présente un cordon de soudure pratiquement invisible autour duquel une zone affectée thermiquement s'est formée, atteignant une largeur totale de 800 μ m. La microstructure de la ZAT est différente suivant qu'on se situe près ou loin du cordon de soudure. Loin du cordon, la microstructure est lamellaire γ/α_2 de type III (chap.I §II). La formation des lamelles α a lieu au chauffage sur les plans {111} de la phase γ et la transformation $\alpha \rightarrow \alpha_2$ s'effectue au cours du refroidissement. La proportion de phase γ transformée en lamelles α augmente à mesure qu'on se rapproche du cordon de soudure. La microstructure passe alors au type I au centre de la ZAT, où les lamelles sont plus larges.

L.2 Soudage par bombardement électronique (Electron beam welding),

La chaleur nécessaire pour fondre localement les pièces à assembler est fournie par l'impact d'un faisceau d'électrons focalisé dans la zone de contact des pièces. Le faisceau crée alors une petite et étroite cavité remplie de vapeur de métal ionisé qui se recouvre rapidement d'un film liquide. Ce film liquide se déchire sous l'effet de la pression de vapeur et lorsque le faisceau se déplace sur la pièce, l'alliage est fondu par le front avant du faisceau qui le chasse derrière lui, formant un cordon de soudure très étroit. Afin d'éviter qu'un gaz n'absorbe les électrons, le dispositif est placé dans une enceinte sous vide, rendant par la même occasion les soudures "propres", en minimisant les risques d'oxydation ou de contamination.

D'après X.D. Zhang et col. [5], ce procédé de soudage donne de bons résultats dans le cas des alliages γ -TiAl, malgré les problèmes encore une fois liés à la fissuration à froid. S.A. Patterson et col. [6] ont été confrontés aux mêmes problèmes en 1990 dans le cas d'une étude sur l'alliage Ti-48Al%at. renforcé au cours de sa mise en œuvre par des particules de TiB₂ (6,5% en volume). Les fissures observées sont de deux types suivant la vitesse de refroidissement : pour des vitesses supérieures à 400°C/s une large fissure perpendiculaire au cordon de soudure se propage dans le métal de base, alors que pour des vitesses comprises entre 300 et 400°C/s, les fissures sont plus fines, initiées à l'interface cordon/matériau de base et stoppées dans ce dernier. Les auteurs, par des calculs thermiques et mécaniques, estiment la vitesse de refroidissement critique à environ 300°C/s au-dessous de laquelle la fissuration à froid est éliminée pour cet alliage renforcé par des particules de TiB₂. De plus, ils indiquent qu'un préchauffage du matériau avant soudage à 250°C permet d'éviter la formation de ces fissures.

Des études similaires ont permis de déterminer la vitesse de refroidissement critique de l'alliage binaire Ti-48Al%at. non renforcé, à 100°C/s.

I.3 Soudage laser

L'énergie nécessaire à la fusion locale des pièces à assembler est fournie par un faisceau de lumière monochromatique et cohérente émise par un laser. La focalisation du faisceau permet d'obtenir une grande densité d'énergie sur une très petite surface. Le faisceau crée un "trou" de vapeur ionisée sur toute la hauteur des pièces et l'alliage fondu se solidifie après son passage pour constituer le joint. Un apport de gaz neutre (argon) assure la protection de l'alliage fondu.

Le soudage laser appliqué aux alliages γ -TiAl a été mis en œuvre avec des lasers CO₂. Les problèmes de la fissuration à froid décrits précédemment pour les autres procédés sont toujours présents, et peuvent être aussi éliminés par des pré-traitements thermiques. Cette technique de soudage laser est aussi sujette aux risques de fissuration à chaud qui apparaissent au cours du refroidissement, risques d'autant plus importants que la concentration en aluminium dans l'alliage est forte (alliage moins ductile), ou que la vitesse de refroidissement est importante.

I.4 Soudage Plasma

La fusion est réalisée par chauffage à l'aide d'un jet de plasma qui engendre une très forte élévation de température. Les pièces sont simplement placées bord à bord, et le jet de plasma, plus mince, plus rigide, plus chaud que l'arc électrique, fond les bords en contact sur toute leur épaisseur, créant un trou qui progresse et se referme à mesure, formant le cordon de soudure. La protection du liquide est assurée par un gaz neutre distribué à la périphérie de la buse.

Des travaux non publiés, menés par P.L. Threadgill en 1996, ont montré la possibilité d'utiliser le soudage plasma pour assembler un alliage de fonderie Ti-48Al-2Mn-2Nb%at. Avec ce type de soudage, les pré-traitements thermiques de la pièce ne sont pas nécessaires car la vitesse de refroidissement est suffisamment lente pour éviter sa fissuration.

II Soudage en phase solide

Les procédés ne provoquant pas la fusion locale des pièces à assembler (en anglais : Solid state joining), utilisent généralement un effet thermique et/ou un effet mécanique. On peut distinguer deux cas suivant l'importance relative de chacune de ces actions :

- échauffement et action mécanique dynamique : soudage par friction,
- échauffement et action mécanique statique : soudage par diffusion.

Les avantages de ce procédé vis-à-vis des procédés cités précédemment, résident dans l'absence de fusion, de fortes contraintes thermiques, de vitesses de refroidissement rapides ainsi que de transformations à haute température impliquant les phases α et γ .

P.L. Threadgill [7] rapporte en 1995 que les études menées sur les procédés de soudage en phase solide pour assembler les alliages γ -TiAl fournissent de meilleurs résultats que les procédés de soudage par fusion.

II.1 Soudage par friction

C'est un des procédés de soudage les plus récents. Il s'agit d'un procédé dans lequel l'énergie de soudage est engendrée par le frottement relatif sous pression des deux surfaces à assembler. L'énergie de frottement permet l'élévation de la température des deux surfaces ainsi qu'un corroyage et un mixage de ces dernières, tandis que la pression permet un forgeage. Il existe trois techniques différentes suivant la vitesse :

- Le soudage par friction linéaire (en anglais : Linear friction welding) où les pièces sont mises en translation relative à vitesse constante puis décroissante pendant le forgeage.
- Le soudage par friction inertielle (en anglais : Inertia friction welding) pour lequel la pièce mobile solidaire d'un volant d'inertie est mise en vitesse avant l'accostage, et la pression est augmentée en phase finale de soudage (forgeage).
- Le soudage par friction rotative (en anglais : Rotary friction welding), variante du précédent système. La pièce mobile est entraînée à vitesse pilotée par un moteur.

P.L. Threadgill [8] a réalisé une synthèse présentant ces trois procédés de soudage appliqués aux alliages γ -TiAl. Il conclut que le soudage par friction linéaire est une solution acceptable pour assembler le Ti-48Al-2Cr-2Nb (%at.) forgé, ou Ti-48Al-2Mn-2Nb(%at.) moulé, avec néanmoins des précautions à prendre pour éviter les problèmes de fissuration à froid et réduire la contamination en oxygène.

II.2 Soudage-diffusion

Le soudage-diffusion (Diffusion welding ou Diffusion bonding) consiste à appliquer une pression à température élevée sans déformation macroscopique ni mouvement relatif des deux pièces à souder. Un intermédiaire (ou insert) peut être inséré entre les surfaces de liaison. Si les matériaux à assembler sont de même nature, on parle de soudage-diffusion (SD) homogène, s'ils sont de natures différentes, de SD hétérogène [9]. La température d'assemblage ne dépasse jamais la température de fusion du matériau le plus fusible et est généralement supérieure à 0,5 fois sa valeur. Le contact entre les surfaces à assembler est assuré par l'application d'une pression. Dans la mesure où la pression est uniaxiale, elle ne doit pas se trouver au-dessus de la limite d'élasticité du matériau le moins résistant à la température d'assemblage. Dans le cas où un intermédiaire de liaison est utilisé, il ne doit pas produire, au contact des pièces à assembler une phase eutectique à bas point de fusion qui deviendrait liquide à la température de liaison. L'intermédiaire doit faciliter la diffusion ou empêcher la formation de produits de réactions fragiles aux interfaces tels que les intermétalliques.

Cette technique d'assemblage fait partie des procédés les plus étudiés depuis ces dix dernières années en ce qui concerne les alliages intermétalliques γ -TiAl. **Ces matériaux sont en effet bien adaptés à cette technique car ils ont la propriété de "dissoudre" leurs propres oxydes à haute température**, laissant propre l'interface de liaison. De plus, une nouvelle technique fort répandue pour les alliages de TA6V appelée "SPF/DB" (superplastic forming/ diffusion bonding) [10] associant le procédé de formage superplastique au soudage-diffusion est en cours de développement pour les alliages γ -TiAl. En effet, elle est citée dans des articles récents qui traitent de la fabrication de certaines pièces aéronautiques, relançant ainsi les études sur le soudage-diffusion à basse température [11]. Elle est cependant limitée aux produits minces et à l'inverse du soudage par diffusion, elle implique des déformations macroscopiques qui sont en pratique contrôlées par les outillages de SPF/DB.

II.2.1 Effets des conditions de soudage-diffusion sur la microstructure des joints soudés

Dans le premier stade du soudage-diffusion, les mécanismes de diffusion et de fluage permettent l'élimination des porosités résiduelles ainsi que la dissolution des couches d'oxydes présentes sur les surfaces à assembler.

La dissolution des couches d'oxyde telles que TiO_2 et Al_2O_3 à l'interface provoque **la formation de la phase α_2 , car l'oxygène stabilise cette phase** [12]. Ces particules α_2 sont orientées avec les grains γ suivant leurs relations cristallographiques préférentielles classiques (chap.I §II). L'oxygène se trouve en solution dans cette phase. De plus, **comme l'oxygène est plus soluble dans la phase α_2 que dans la phase γ , la dissolution des oxydes sera plus lente pour un alliage monophasé γ (ou un alliage biphasé $\alpha_2+\gamma$ de type proche gamma NG), que dans celui de type duplex ou entièrement lamellaire (FL) pour lequel la proportion de phase α_2 est plus importante**. Par exemple, pour l'alliage monophasé Ti-52Al%at., les cavités dues à la rugosité et les phases oxydes initialement présentes aux interfaces disparaissent au bout de 64 minutes à 1200°C sous 10MPa [13]. Néanmoins, cette quantité d'oxyde résiduel diminue lorsque la température et le temps de soudage augmente.

Avec les alliages biphasés $\alpha_2+\gamma$, les cavités et les oxydes à l'interface des pièces à assembler est plus rapidement éliminable et à plus basse température. En effet, P. Yan et E.R. Wallach [14] obtiennent avec ces alliages des joints dont l'interface est dépourvue de porosités et de films d'oxydes, en utilisant une température de soudage de 900°C pendant 30min avec cependant une pression relativement élevée de 150MPa. G. Cam et M. Kocak [15, 16] aboutissent au même résultat en réalisant des joints à 950°C sous seulement 30MPa mais pendant une durée relativement importante de 3h.

Après l'élimination des porosités et des oxydes à l'interface, la deuxième étape du soudage-diffusion commence. Celle-ci fait essentiellement intervenir les phénomènes de diffusion mutuelle des différents éléments à travers l'interface.

Dans tous les cas, quelle que soit la microstructure initiale, D, FL ou NG, la microstructure proche de l'interface des joints obtenus par SD est constituée de grains équiaxes γ . S.P.Godfrey et P.L.Threadgill

[12] constatent que la densité de dislocations dans ces grains γ est très faible comparée à celle des grains γ contenus dans les matériaux de base. Ils en déduisent alors qu'une recristallisation dynamique s'est produite au cours du procédé de SD. De nombreux auteurs reprennent cette explication en ajoutant que cette recristallisation est engendrée par la déformation microscopique des aspérités présentes sur les surfaces à assembler, sous l'effet de la pression appliquée.

Lorsque la diffusion est insuffisante, l'interface des pièces assemblées est encore discernable; elle est constituée de fins grains γ . Par contre pour des temps de diffusion plus longs, ou des températures plus élevées (au-delà de 1100°C) lorsque la mobilité des atomes est plus accrue, la microstructure interfaciale évolue comme celle des matériaux de base et la taille des grains est alors plus importante (micrographie II.1).

II.2.2 Propriétés mécaniques des joints soudés

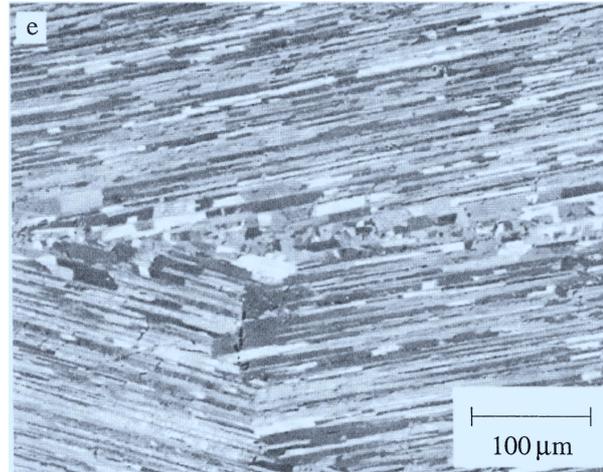
Des joints obtenus par SD homogène d'alliages γ -TiAl ont été testés en traction, en flexion-compression ou en flexion quatre points à température ambiante et haute température.

L'alliage monphasé γ -TiAl ainsi que les joints obtenus par SD à 1200°C pendant 64min sous 15MPa, voient leur résistance en traction diminuer de 250MPa à 200MPa environ pour le matériau de base, et de 220MPa à 180MPa pour le joint lorsque la température d'essai augmente de 20 à 1000°C. Les observations fractographiques des joints testés à 1000°C révèlent que les fissures se propagent alternativement le long de l'interface originale là où elle est encore visible, et le long des joints de grains γ recristallisés aux endroits où l'interface originale n'est plus détectable. Ainsi, la présence de l'interface initiale après le SD, prouve que la diffusion à travers celle-ci n'a pas permis la reconstruction complète de la microstructure du joint. En effet, lorsque cette reconstruction a lieu, l'interface devient indiscernable du matériau de base, et la rupture se fait préférentiellement dans le matériau de base [15]. La résistance obtenue est alors identique à celle de l'alliage TiAl : 430MPa en flexion.

II.2.3 Amélioration des propriétés des joints soudés

L'amélioration des propriétés mécaniques des joints soudés des alliages monphasés γ passe nécessairement, comme on vient de le voir, par la recristallisation dynamique des grains γ à l'interface, de telle sorte que celle-ci soit indiscernable des matériaux de base. Pour cela, plusieurs méthodes ont été testées : les traitements thermiques de recuit à haute température, l'assemblage de surfaces rugueuses, ou encore la mise au point d'un cycle à deux paliers isothermes au cours du soudage.

Pour les alliages monphasés γ , le recuit après SD de 120min à 1300°C engendre effectivement le grossissement des grains γ comme on le constate sur la micrographie II.2 [13]. Après ce traitement thermique, la résistance en traction à 1000°C du joint devient proche de celle du matériau de base.



micrographie II.1: Interface de l'alliage γ -TAB(Ti-47Al-4,5(Cr,Mn,Nb,Si,B)%at.) assemblé par SD à 1100°C-20MPa-3h, d'après G. Çam et M. Kocak[15].

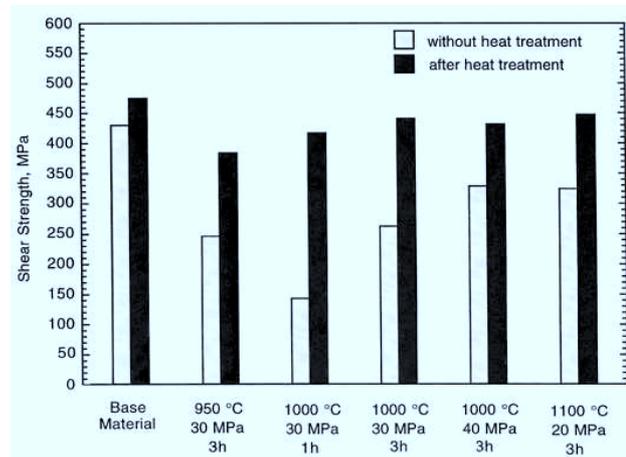
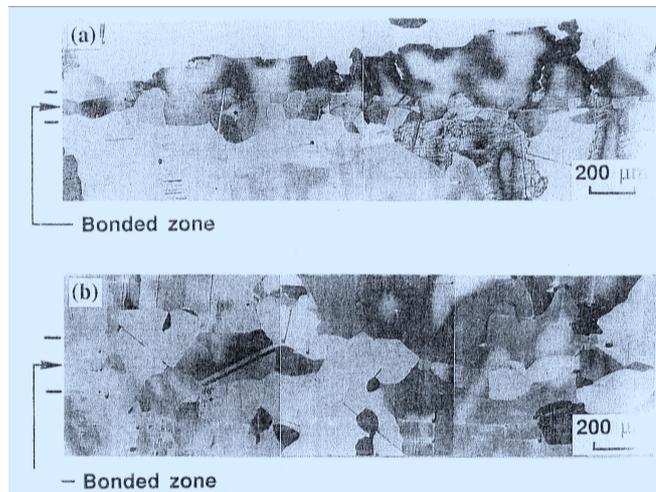


figure II.1: Résistance en flexion-compression d'alliages γ -TAB (Ti-47Al-4,5(Cr,Mn,Nb,Si,B)%at.) assemblés par SD dans différentes conditions [15].



micrographie II.2 : Interface de l'alliage Ti-52Al%at. assemblé par SD à 1200°C-10MPa-64min (a) et recuit à 1300°C-120min (b) [13].

G. Çam et M. Kocak [15] optent dans le cas d'alliage biphasé pour un recuit après SD de 30min à 1430°C afin d'obtenir des pièces de microstructure entièrement lamellaire connue pour être plus tenace. Ainsi, la résistance en flexion est nettement améliorée, comme le montre la figure II.1, et la rupture se localise toujours dans le matériau de base.

Grâce à un modèle qui tient compte de trois paramètres opératoires du SD, pression, température et état de surface, P. Yan et E.R. Wallach [14] ont estimé, que la valeur de la déformation plastique locale nécessaire pour permettre la recristallisation dynamique à l'interface est de 10% à 1100°C. Or, cette déformation plastique peut être augmentée soit en jouant sur une plus grande sévérité des aspérités, soit en augmentant la pression et la température. Ainsi, un polissage grossier au papier SiC (grade 1200) est préféré au polissage fin sur drap diamanté. Avec un état grossier de la rugosité de surface, la déformation plastique locale à l'interface n'atteint que 7% avec un joint réalisé à 1100°C sous 20MPa. Si toutefois, la rugosité est encore augmentée, des cavités persistent à l'interface et leur élimination est très lente, demandant des temps de diffusion bien trop longs, incompatibles avec les contraintes industrielles.

La deuxième solution consiste alors à utiliser simultanément une forte pression avec une haute température. Or, comme cette combinaison température-pression nécessite un investissement en matériel relativement lourd, P. Yan et E.R. Wallach [14] proposent un soudage en deux étapes : une première étape consistant à appliquer une forte pression à basse température pendant un temps court pour initier la recristallisation, suivie par une faible pression à haute température et un temps de diffusion plus long. Cette méthode donne des joints soudés d'une grande qualité avec une résistance en cisaillement qui atteint 250MPa.

II.2.4 Soudage-diffusion avec un intermédiaire de liaison

Les intermédiaires de liaison sont utilisés pour le SD lorsque la température et la pression doivent être diminuées. Plusieurs intermédiaires de liaison ont été déposés sur une des surfaces à assembler, par un procédé de dépôt en phase gazeuse, tels que Ti, Cr, V, Mn, Nb, et Mo, avec des épaisseurs variables allant de 0,5 à 1,5 μ m [14]. Dans un premier temps, le Ti, le V, le Nb et le Mo forment une zone de réaction de composition homogène à l'interface avec le TiAl, tandis que le Cr et le Mn forment plusieurs couches de compositions différentes. Après un soudage-diffusion à 1000°C sous 20MPa pendant 30min, ces éléments n'ont pas complètement diffusés dans le matériau de base, et la microstructure résultante du joint est différente de celle du TiAl, ce qui conduit à de faibles propriétés mécaniques.

Pour intensifier l'interdiffusion des éléments et améliorer les propriétés mécaniques, un recuit à 1340°C pendant 2 heures est prescrit, et permet d'obtenir une microstructure lamellaire $\gamma+\alpha_2$. Seul le joint obtenu avec le Nb présente une microstructure identique à celle du matériau de base. Malgré tout, la résistance en cisaillement de tous les joints augmente (après recuit), passant par exemple de 50MPa à 350MPa avec un intermédiaire de V, valeur proche de celle du TiAl de base.

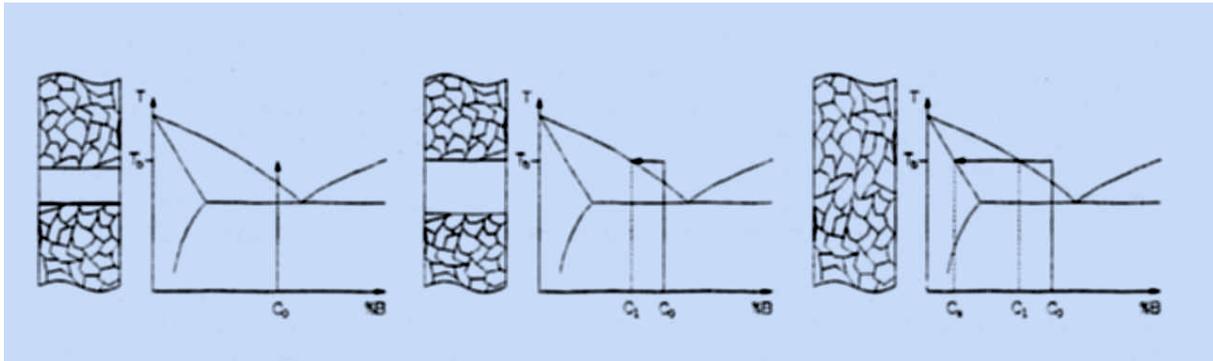


figure II.2 : Schéma des trois stades du brasage-diffusion entre deux pièces de A pur avec comme métal d'apport un alliage binaire A-B (de concentration en B : C_0); C_1 et C_s sont respectivement à la température de brasage T_b , la concentration en B de la phase liquide à l'équilibre et la limite de solubilité de B dans A, d'après A. Le Blanc [17].

De plus, avec les intermédiaires de V, de Cr ou de Nb, la ductilité à 600°C a largement augmenté passant de 2% à environ 12% (contre 2 à 4% pour le métal de base). Cela prouve donc en accord avec ce qui a été dit au chapitre précédent que ces éléments en tant qu'éléments d'addition, peuvent nettement améliorer la ductilité du TiAl à haute température.

III Brasage et brasage-diffusion

Très peu d'études ont été menées sur le brasage des alliages γ -TiAl. S.J.Lee et col. [18] indiquent que cela est très certainement dû au fait que les fours de brasage conventionnels utilisent des vitesses de chauffage et de refroidissement trop lentes, ne permettant pas d'obtenir de bons joints en termes de propriétés mécaniques. Au contraire, le brasage-diffusion homogène indirect de ces alliages a été étudié avec succès par plusieurs auteurs depuis quelques années. Dans la plupart des cas, des fours à chauffage à infrarouge permettant des vitesses de chauffe extrêmement rapides ont été utilisés.

III.1 Définition du brasage

Le brasage est un procédé qui consiste à assembler deux métaux de base, identiques ou différents, par l'intermédiaire d'un métal d'apport dont le point de fusion est nettement inférieur à ceux des matériaux de base [9]. Pour réaliser le joint, on amène le métal d'apport à l'état liquide : les métaux de base sont naturellement chauffés en même temps, mais restent solides. Il existe différentes techniques de brasage définies par des normes [19, 20] suivant le mode de chauffage utilisé (four, induction, résistance...).

Les deux principales configurations de brasage sont comme suit :

- les deux pièces à braser sont positionnées de façon précise de sorte que le jeu entre ces dernières est faible, typiquement 0,1 à 0,2 mm. Le métal d'apport sous forme de poudre, de pâte ou de fil est placé à l'extérieur de la surface d'assemblage, à l'aplomb de cette dernière. Le cycle de brasage conduit, par capillarité, au remplissage du jeu par le métal d'apport.
- Dans la seconde configuration, le métal d'apport est préalablement placé entre les surfaces à assembler, sous forme de feuillard ou de dépôt. Elle nécessite un maintien de l'assemblage par une légère pression lors du cycle de brasage.

III.2 Définition du brasage-diffusion

Le brasage-diffusion (Diffusion brazing ou transient liquid phase bonding) est une opération d'assemblage avec passage transitoire à l'état liquide, analogue au brasage mais dans lequel la différence de composition entre le métal d'apport et les pièces à assembler est progressivement résorbée par un traitement thermique de diffusion (figure II.2). Ce traitement conduit à la formation d'une liaison quasi-homogène chimiquement et dont les caractéristiques sont

proches de celles des pièces à assembler [21]. Le brasage-diffusion (BD) pourrait donc être considéré comme un brasage conventionnel auquel on a adjoint un traitement de diffusion.

La description du principe du brasage-diffusion peut se faire suivant deux approches.

- La première, relative au BD homogène (pièces à assembler identiques) indirect (utilisation d'un intermédiaire entre les pièces), utilise un métal d'apport de composition chimique voisine de celle des matériaux à assembler mais ayant une température de fusion plus faible. Au cours du cycle de BD, le métal d'apport fond et mouille les surfaces de liaison puis, dans un second temps, se solidifie de façon isotherme par diffusion des éléments d'addition du métal d'apport dans les matériaux de base dont la composition change et s'homogénéise avec celle du joint de liaison. Au stade final du BD homogène indirect, le métal d'apport fait corps et est indiscernable des matériaux de base. Cette approche est celle utilisée dans la plupart des cas relatifs au BD des alliages γ -TiAl.
- La seconde approche, de nouveau relative au BD homogène indirect, utilise un métal d'apport qui forme avec le matériau de base une composition eutectique ou péritectique. Lorsque la température d'assemblage est légèrement plus élevée que la température eutectique ou péritectique, le métal d'apport et le matériau de base s'allieront pour former une phase à bas point de fusion. Ce n'est donc pas le joint métallique lui-même qui fond mais un alliage à bas point de fusion formé in-situ par diffusion.

III.3 Brasage-diffusion appliqué aux alliages intermétalliques γ -TiAl

Plusieurs études ont été réalisées sur le BD des alliages γ -TiAl avec des fondants de nature différente, afin de déterminer celui qui permet d'obtenir un joint de bonne qualité en terme de mouillabilité et de propriétés mécaniques, avec des conditions de température et de temps acceptables industriellement parlant. Les travaux relatifs au joint obtenu avec le fondant TiCuNi (Ti-15Cu-15Ni%mass.) seront abordés plus en détails, essentiellement du point de vue de l'évolution microstructurale ainsi que de la caractérisation mécanique en fonction des paramètres du BD.

III.3.1 Présentation de différents fondants et de leurs conditions de BD

Les fondants rencontrés pour le BD des alliages γ -TiAl dans la littérature sont classés en deux catégories suivant leur température de fusion : les fondants à bas point de fusion qui permettent une température de brasage aux alentours de 1000°C, ou les fondants à haut point de fusion pour lesquels la température de brasage peut atteindre 1250°C. Les premiers ont l'avantage de permettre une température de brasage inférieure à la température de la réaction eutectoïde du TiAl soit 1125°C [22]. Deux techniques sont proposées selon l'épaisseur du joint encore appelé jeu. Pour des jeux très fins, de l'ordre de quelques microns (1 à 10 μ m), le fondant est déposé par PVD sur une des surfaces à assembler, alors que pour des jeux un peu plus larges, compris entre 25 et 100 μ m, l'utilisation d'un feuillard placé entre les surfaces à assembler est plus adaptée. Si

l'épaisseur comprise entre les surfaces est supérieure à 100 μ m, le brasage-diffusion portera le nom de rechargement (chapitre III).

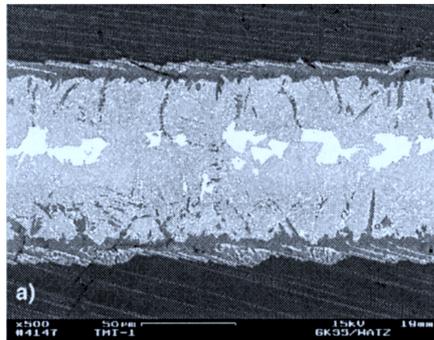
Les fondants à bas point de fusion fournissent des joints d'une bonne qualité, sans porosités. Il s'agit par exemple d'alliages à base de Ti tel que Ti-24.5Ni%at. ou Ti-43Cu%at. déposés par PVD [14], TiCuNi (micrographie II.3) et CuNi sous forme de feuillard, ou encore CuNi/Ti/CuNi (micrographie II.4) sous forme d'un empilement de feuilards [22, 23]. Tous les joints obtenus à partir de ces fondants après BD sont constitués d'une zone centrale, correspondant à une phase intermétallique fragile, ainsi que d'une zone de réaction à l'interface avec l'alliage TiAl.

Avec le fondant TiCuNi, les températures de brasage généralement proposées par les auteurs sont comprises entre 990°C et 1200°C. Toutes permettent d'obtenir un joint sans porosités pour peu que le temps de palier isotherme choisi soit adapté à la température de brasage. En effet, avec les basses températures, 990°C, 1000°C, ou 1050°C, le temps de brasage utilisé, compris entre 3 et 30 minutes est plus long qu'avec 1150°C ou 1200°C, pour lesquelles on utilise plutôt un temps inférieure à la minute. **La grande quantité de liquide formée à l'interface est en effet suffisante pour braser en très peu de temps, mais la microstructure obtenue est loin d'être homogène, et des recuits sont alors nécessaires.**

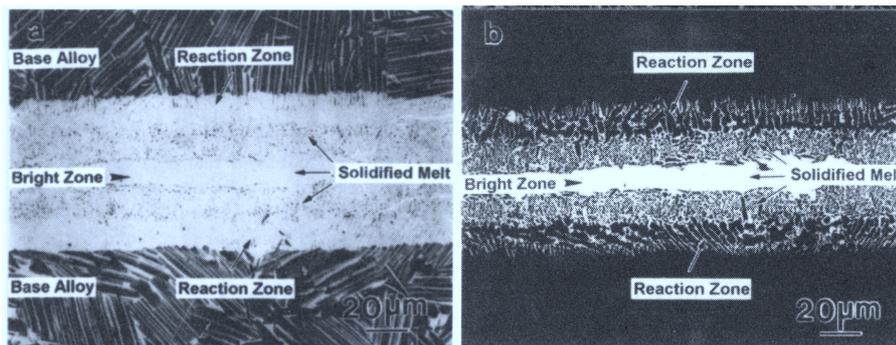
Par contre, les autres fondants, tel que le feuillard en alliage Cu-Ni (obtenu par frittage avec phase liquide transitoire) brasé au TiAl à 990°C pendant 10min, présentent une très faible mouillabilité avec le métal de base, et peuvent s'effriter au cours de l'usinage. Dans le cas du fondant CuNi, ceci s'explique par le fait que le Cu et le Ni sont très peu solubles dans l'alliage TiAl. L'absence d'atomes de Ti dans le fondant ne permet pas à la réaction avec le TiAl de se faire. Par contre, Q. Xu et col. [22] signalent toutefois que ce métal d'apport CuNi, dans les mêmes conditions que précédemment, permet d'assembler avec succès le TiAl et l'alliage Ti-6Al-4V dans le cas d'un brasage-diffusion hétérogène. Les fondants à plus haut point de fusion utilisés en BD correspondent à des alliages tels que V-49Ni%at. (1200°C) [14], Ti-38Mn%at. (1180°C) [14], "Nicrobraz30" (Ni-20Cr-10Si%mass.) ou Pd-40Ni%mass [23]. Les températures de brasage se situent aux alentours de 1200°C-1250°C, et la microstructure obtenue est majoritairement α avec une très faible quantité de phase eutectique dans le centre du joint. Cette dernière devrait pouvoir être dissoute dans le métal de base avec un temps de palier isotherme plus long. L'absence de phase fragile dans ces cas là, est attribuée à la température de brasage plus élevée, rendant ainsi l'intermétallique de base instable, et permettant à un plus grand nombre d'éléments du liquide de diffuser dans le TiAl.

III.3.2 Propriétés mécaniques des joints bruts de BD

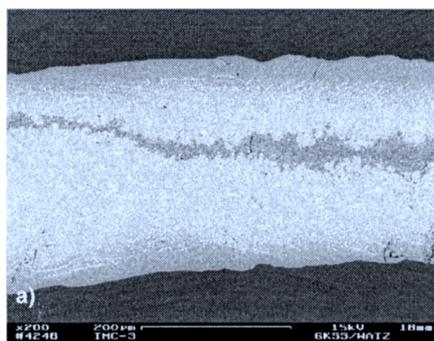
Le joint γ -TAB/TiCuNi/ γ -TAB (avec γ -TAB=Ti-47Al-4,5(Cr,Mn,Nb,Si,B)%at.) a été obtenu avec un fondant sous forme de feuillard d'épaisseur 100 μ m [23], brasé à 1000°C pendant 3min.



micrographie II.3 : Microstructure du joint γ -TAB(Ti-47Al-4,5(Cr,Mn,Nb,Si,B)%at.)/TiCuNi/ γ -TAB (Ti-47Al-4,5(Cr,Mn,Nb,Si,B)%at.) obtenue par BD à 1000°C-15min d'après M. Siren [23].



micrographie II.4 : Microstructure du joint Ti-45Al-2Nb-2Mn +0.8TiB₂/ (CuNi/Ti/CuNi) / Ti-45Al-2Nb-2Mn +0.8TiB₂ au SEM en SE (a) en BSE (b) obtenue par BD à 990°C-30min d'après Q. Xu [22].



micrographie II.5 : Microstructure du joint γ -TAB(Ti-47Al-4,5(Cr,Mn,Nb,Si,B)%at.)/CopperABA/ γ -TAB (Ti-47Al-4,5(Cr,Mn,Nb,Si,B)%at.) obtenue par BD à 1030°C-1min d'après M. Siren [23].

Il présente à 20°C une résistance moyenne en cisaillement de 398MPa, alors que tous les autres fondants ont une résistance beaucoup plus faible, inférieure à 200MPa. Des alliages à base de Cu, d'Al ou d'Al tels que "Copper ABA" (Cu-3Si-2,25Ti-2Al%mass) (micrographie II.5), "Gold ABA" (Au-3Ni-0,6Ti%mass.) [23] ou encore des feuillards d'Al ou d'Al/Ti [24, 25] ont aussi été testés, mais seul le joint brasé avec le fondant Copper ABA à 1030°C pendant 1min possède une résistance supérieure à 200MPa lors des essais de cisaillement.

III.3.3 Traitements thermiques d'homogénéisation et amélioration des propriétés mécaniques

Pour réduire la quantité de phase fragile au centre des joints et améliorer les propriétés mécaniques, le temps de maintien en température au cours du BD peut être augmenté et/ou des traitements thermiques d'homogénéisation peuvent être envisagés. Mais les résultats des essais de cisaillement menés par M. Siren et col. [23] avec le joint TiAl/TiCuNi/TiAl, montrent qu'une augmentation du temps de brasage de 15min ou un traitement d'homogénéisation à basse température à 880°C pendant 120min n'améliorent pas cette résistance puisqu'elle passe de 398MPa à respectivement 295 ou 317 MPa. Des traitements à haute température réalisés par P. Yan et E.R. Wallach [14] à 1340°C pour des fondants à bas point de fusion, ne fournissent pas non plus de bons résultats car, avec une si haute température, les intermétalliques fondent et le retrait de solidification ainsi que la perte de matière dans le joint due à la dissolution des éléments dans le TiAl, induisent la formation de cavités à l'interface. Pour éviter cela, un traitement thermique en deux étapes est proposé : un premier recuit à basse température pendant un temps très long (1020°C-40h) afin que les composés intermétalliques se dissolvent dans le TiAl, suivi d'un second traitement thermique à plus haute température (1340°C-40min), pour optimiser la microstructure et les propriétés du joint. A la suite de ces deux étapes, le joint présente une structure lamellaire et la résistance en cisaillement est pratiquement multipliée par 3, atteignant ainsi 90% de celle du Ti-48Al%at. (300-350MPa).

Toujours afin d'améliorer les propriétés mécaniques, Q. Xu et col. [22] diminuent l'épaisseur du fondant en utilisant la technique du dépôt PVD pour déposer le fondant TiCuNi avec une épaisseur de 5 à 10 μ m. Après brasage à 990°C pendant 10min, un traitement thermique de recuit à 1310°C pendant 30min, suivi d'un refroidissement lent, permet d'obtenir une résistance en flexion du joint égale à 610MPa, contre 680MPa pour le TiAl.

Dans le cas du joint obtenu par S. Annaji [24] avec un empilement de deux feuillards Al/Ti brasé à 1200°C, un recuit à 1200°C pendant 4 heures permet d'homogénéiser la microstructure du joint avec celle du matériau de base. La structure lamellaire obtenue dans le joint joue le même rôle de renfort que des fibres dans un composite à matrice intermétallique. La rupture est alors localisée dans le matériau de base, et la résistance en cisaillement augmente de 30MPa à 140MPa.

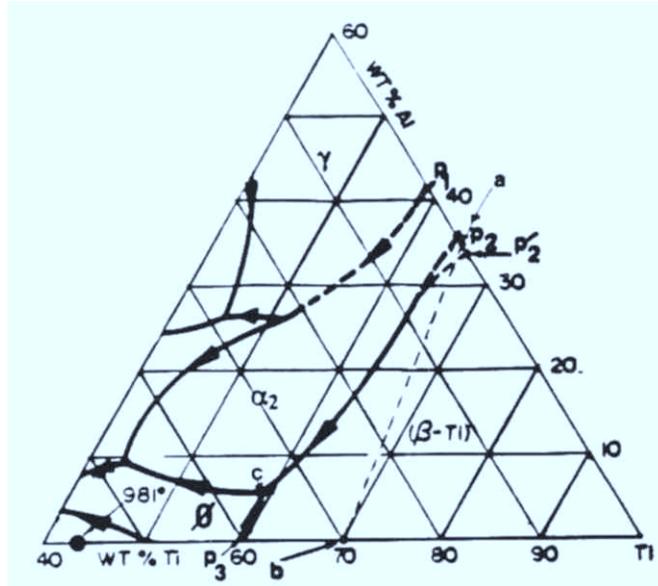
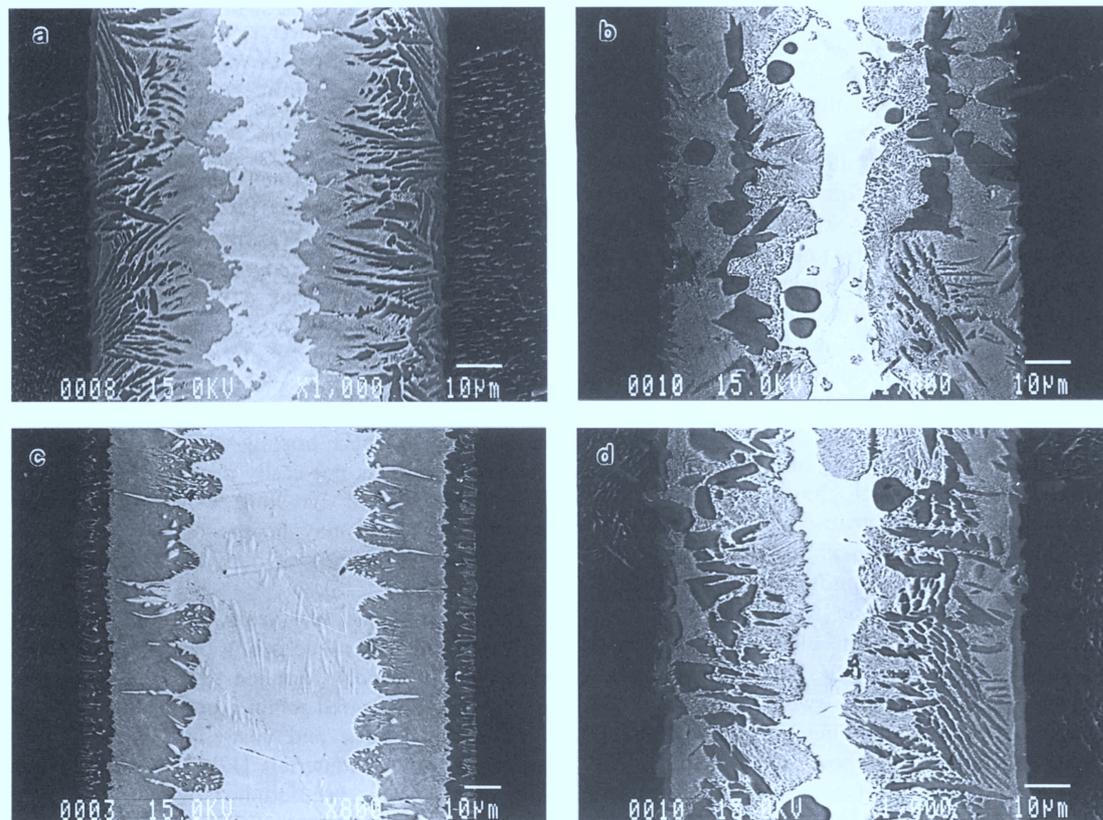


figure II.3 : Partie riche en Ti et en Al du diagramme ternaire Cu-Al-Ti, où ϕ représente la phase Ti_2Cu , d'après C.A. Blue et col. [26].



micrographie II.6: Microstructure des joints γ -TiAl/TiCuNi/ γ -TiAl brasés par BD avec différentes conditions : 1150°C-30s(a), 1150°C-60s(b), 1100°C-30s(c), 1200°C-30s (d) d'après S.J. Lee et col. [18].

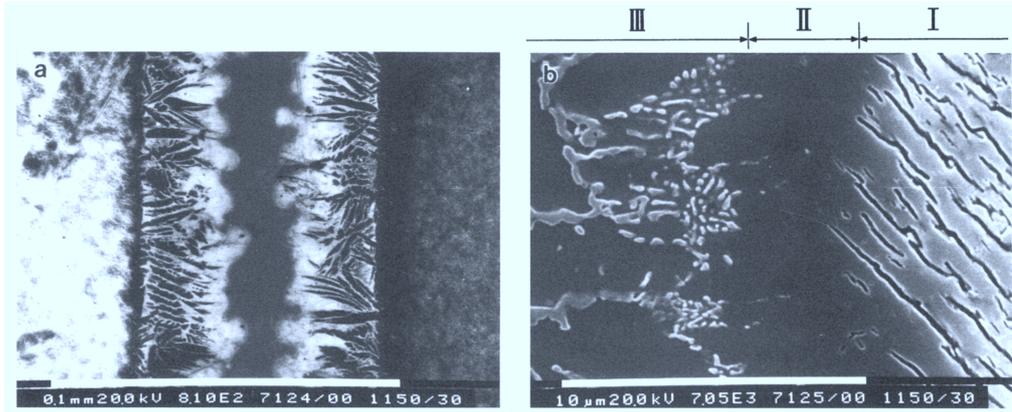
Enfin, pour les joints obtenus à partir des fondants à haut point de fusion V-49Ni et Ti-38Mn, le traitement thermique à 1340°C pendant 40min permet d'obtenir des propriétés en traction (résistance à la rupture et ductilité) à température ambiante comparables à celles du matériau de base Ti-48Al%at. La rupture se localise dans le TiAl et on parlera alors de rupture cohésive. Ceci prouve encore une fois que le Mn ou le V peuvent comme éléments d'addition améliorer la ductilité de cet alliage (chap. I, tableau I.3). De ces études, il ressort que l'alliage Ti-15Cu-15Ni(%mass.) sous forme de feuillard permet d'obtenir des joints d'une bonne qualité en terme de mouillabilité, et de relativement bonnes propriétés mécaniques, qui peuvent de plus être améliorées par des traitements d'homogénéisation. De ce fait, C.A. Blue et col. [26] ont entrepris en 1994 d'étudier plus précisément la microstructure du joint γ -TiAl/TiCuNi/ γ -TiAl en fonction du temps de brasage à 1150°C, et cette étude a été très largement complétée depuis par S.J. Lee et col. [18, 27]. Ils ont en effet tenté d'expliquer la formation des phases et l'évolution de la microstructure au cours du BD, ainsi que les mécanismes d'interdiffusion qui gouvernent cette formation.

III.3.4 Etude microstructurale des joints γ -TiAl/TiCuNi/ γ -TiAl

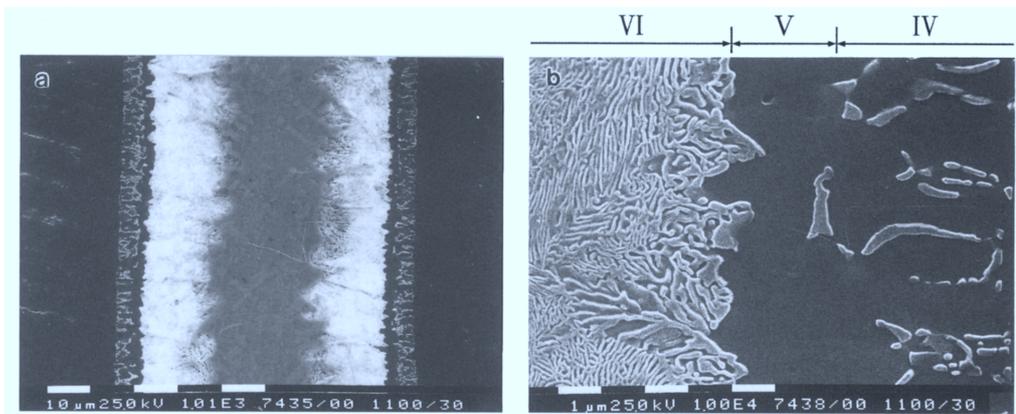
Dans les toutes premières études entreprises sur ce joint, une description assez simple de sa microstructure consistait à dire qu'elle est dépourvue de porosités et qu'elle est constituée de seulement trois zones distinctes, avec des épaisseurs variables suivant les conditions initiales et opératoires.

- La zone centrale appelée "**zone brillante**" (ZB) est définie par Xu Q. et col. [22] comme étant **une phase intermétallique riche en Cu et en Ni** de groupe d'espace mmm avec $a \neq b \neq c$ (comme la phase Cu_3Ti (oP8)). L'épaisseur de cette zone ZB est d'autant plus fine que le feuillard de départ est mince (moins de 10 μm pour le feuillard 25 μm contre 15 μm pour le feuillard 50 μm), et diminue avec l'augmentation du temps de brasage [26]. Sa largeur ne semble pas avoir de conséquence sur les propriétés mécaniques du joint puisque quelle que soit la largeur de cette zone ZB, on obtient par des essais de flexion, 15% de la résistance du TiAl [22]. Les auteurs [22, 26] s'accordent toutefois à dire que cette zone est dure et fragile et qu'elle doit être éliminée.
- Les zones adjacentes à cette zone centrale brillante sont nommées "**liquide solidifié**" et sont constituées de phase α_2 entourée de phases telles que β -Ti d'après C.A. Blue et col. [26]. Les proportions en Cu et en Ni de cette seconde zone de part et d'autre de la zone brillante ZB, diminuent au profit du Ti lorsque le temps de brasage augmente.
- Enfin, à l'interface avec le TiAl, la troisième zone appelée "**zone de réaction**", est constituée du matériau de base dont la composition reste quasiment inchangée.

C.A. Blue et col. [26] utilisent le diagramme ternaire Ti-Al-Cu (figure II.3) pour tenter d'interpréter la formation de cette microstructure issue de la dissolution du TiAl par le liquide du fondant. Ils expliquent ainsi qu'une fois atteinte la température de liquidus du fondant, soit 932°C, le liquide réagit à l'interface avec le solide γ -TiAl.



micrographie II.7 : Microstructure du joint brasé à 1150°C-30s (a), et détails microstructuraux des Zones I, II et III (b), d'après S.J. Lee et col. [18].



micrographie II.8 : Microstructure du joint brasé à 1100°C-60s (a), et détails microstructuraux des Zones IV, V et VI (b), d'après S.J. Lee et col. [18].

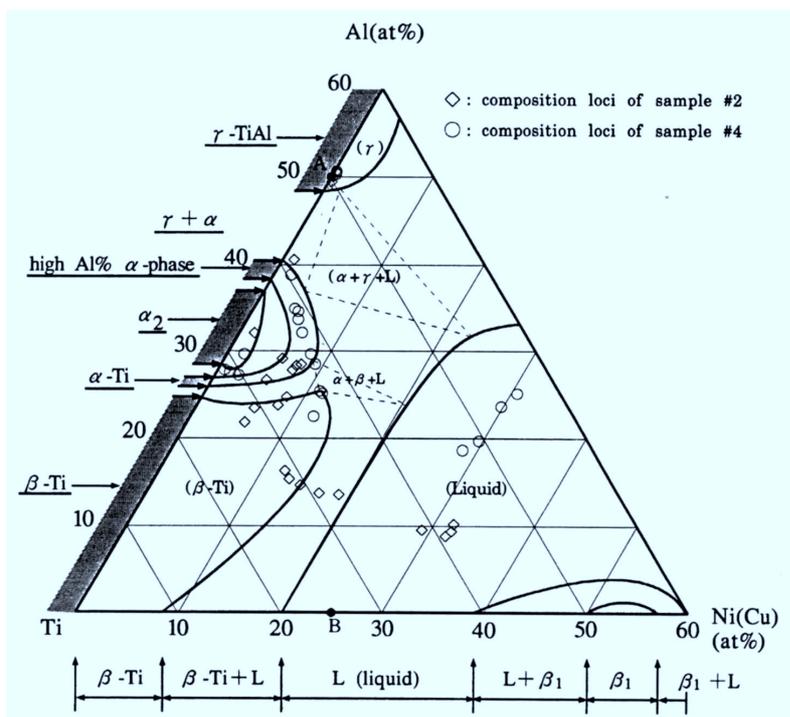


figure II.4: Coupe isotherme à 1150°C du diagramme ternaire Ti-Al-Ni(Cu) dans lequel sont placés les différentes compositions des phases observées dans les joints brasés à 1150°C-30s et 1150°C-60s.

Une zone de réaction se forme alors par précipitation d'une phase primaire d' α_2 -Ti₃Al suivie d'un mélange des phases α_2 et β -Ti résultant d'un appauvrissement progressif en Al du solide γ -TiAl de base. Le liquide suivant la vallée eutectique binaire ($L \leftrightarrow \alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti}$) termine sa solidification au point péritectique ($L + \beta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$), en ségrégeant du Ni et du Cu au front de solidification. Il s'ensuit la formation de la phase Ti₂Cu au centre du joint, constituant la zone brillante ZB. Au cours des traitements thermiques d'homogénéisation ultérieures (à 900°C pendant 2h sous argon), il est observé une dispersion voire une disparition de la phase brillante due à une diffusion de Ni et de Cu dans le TiAl massif.

L'étude la plus complète sur le brasage-diffusion des alliages γ -TiAl avec un métal d'apport TiCuNi est celle menée par S.J. Lee et col. [27] en 1998. L'alliage étudié est le Ti-50Al%at. et le fondant TiCuNi se présente sous la forme d'un feuillard d'épaisseur 50 μm . Le procédé de brasage utilise un chauffage à infrarouge et un balayage continu d'argon afin de minimiser l'oxydation. Dans cette étude, la microstructure du joint après BD est nettement plus détaillée que précédemment. Comme on l'observe sur la micrographie II.6, elle varie énormément en fonction de la température et du temps de maintien en température. On retrouve cependant au centre des joints la même zone brillante riche en Cu et en Ni déjà décrite par Q. Xu et col.[22], C.A. Blue et col.[26] ou M. Siren et col.[23], ainsi que des zones plus sombres correspondant à des régions plus riches en Al.

Ces différences de microstructure en fonction de la température sont expliquées par S.J. Lee et col. par le fait d'une part qu'à 1125°C s'opère dans le diagramme de phase binaire Ti-Al, la transformation eutectoïde ($\alpha \leftrightarrow \alpha_2 + \gamma$) et que d'autre part, la température congruente ordre-désordre de la phase α_2 se situe à 1200°C.

Les profils de diffusion dans le joint indiquent que le Cu et le Ni ont diffusé dans le TiAl, alors que la concentration en Al décroît du matériau de base vers le centre du joint, prouvant que les atomes d'Al arrivent à diffuser dans le liquide. S.J. Lee et col. [18] constatent que l'épaisseur du joint augmente de 50 à 80 μm après le brasage indiquant qu'il y a eu **dissolution du matériau de base par le liquide du métal d'apport**. Par contre, il est intéressant de noter, que C.A. Blue et col. [26] n'observent pas cette augmentation de la largeur du joint alors qu'ils brasent aussi à 1150°C avec des temps équivalents.

S.J. Lee et col. définissent sept zones différentes dans les joints, allant du matériau de base vers le centre du joint :

- I. γ -TiAl de base de composition Ti-50Al%at. On observe dans cette zone, comme le montre la micrographie II.7 des **fissures qui proviennent, d'après les auteurs, des contraintes de corrosion induites par l'attaque chimique au Kroll** subie par l'assemblage.
- II. γ -TiAl proche du joint, de composition Ti-48Al%at. Les fissures n'y sont plus visibles.
- III. Zone « colonnaire » constituée de deux phases : plages noires riches en Ti et Al parsemées de précipités blancs riches en Ni et Cu.

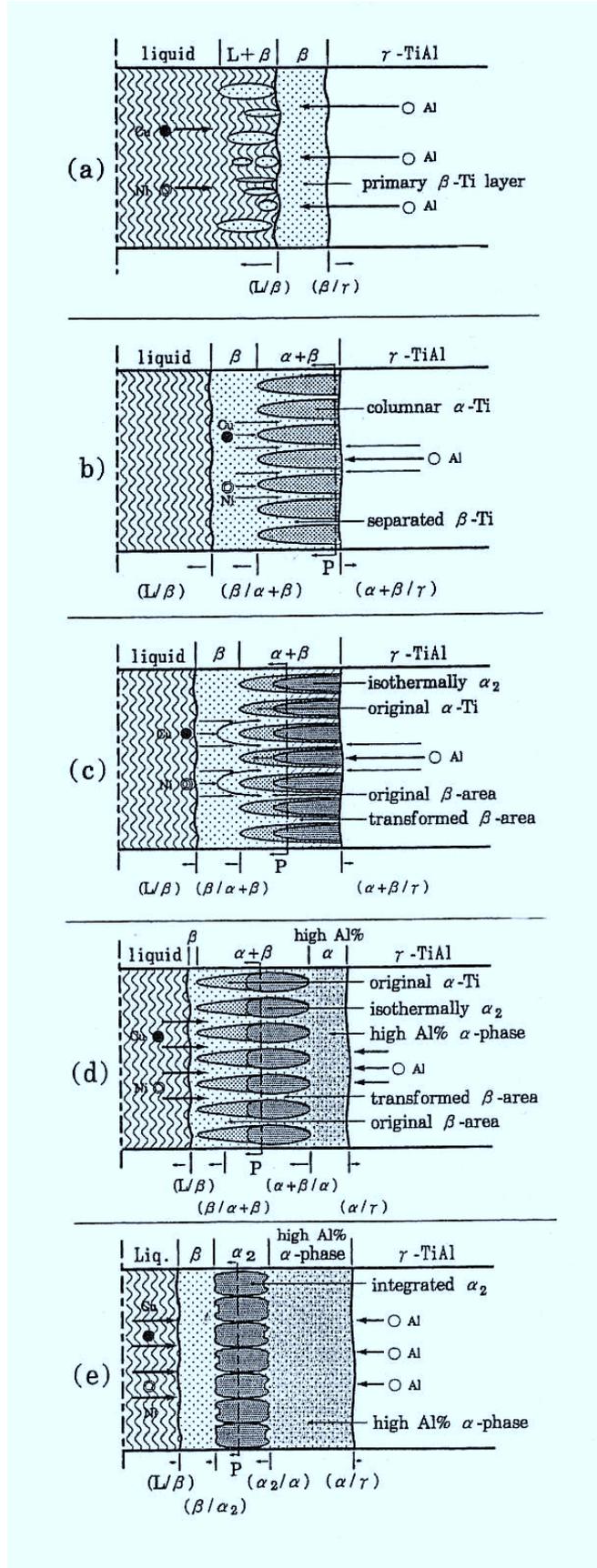


figure II.5 : Schémas décrivant l'évolution de la microstructure en 5 étapes, d'après S.J. Lee et col. [18].

- IV. Précipités discontinus riches en Ni et Cu, situés entre les lamelles de α_2 et le matériau de base.
- V. Lamelles de α_2 .
- VI. Gros précipités riches en Cu et en Ni.
- VII. Région centrale du joint. Zone de liquide résiduel à très forte concentration de Ni et de Cu.

Pour expliquer la formation de cette microstructure, les auteurs ont préféré utiliser le diagramme ternaire Ti-Al-Ni, contrairement à C.A. Blue et col.[26] qui avaient fait le choix du diagramme ternaire Ti-Al-Cu. S.J. Lee et col. rappellent que **le Cu et le Ni sont des atomes pratiquement équivalents puisqu'ils ont la même structure cristallographique, et un rayon atomique équivalent.**

Dans un premier temps, les auteurs font l'hypothèse que la formation de nouvelles phases au cours du refroidissement est négligeable car la vitesse de refroidissement est extrêmement rapide ($>1000^\circ\text{C}/\text{min}$). Mais on verra qu'il ne s'agit pas d'une trempe puisque des réactions à l'état solide pourront être observées au cours du refroidissement.

Ainsi, à l'aide de l'observation et analyse chimique de la microstructure à température ambiante ils peuvent placer sur le diagramme ternaire la composition de chaque phase comme indiqué sur la figure II.4, et en déterminer les chemins de solidification. Pour les joints obtenus avec les conditions suivantes, les chemins de solidification proposés par S.J. Lee et col. sont:

1150°C-30s : γ -TiAl / α Ti / α Ti+ β Ti / β Ti / liquide résiduel

1150°C-60s : γ -TiAl / α Ti / α_2 -Ti₃Al / β Ti / liquide résiduel.

Ils constatent de plus pour ces deux joints, brasés à la même température, que la composition du liquide résiduel change en fonction du temps : avec un temps de maintien de 30s, le liquide résiduel a pour composition Ti-10Al-30(Ni+Cu)%at, alors qu'avec 60s cette composition devient Ti-25Al-30(Ni+Cu)%at. Ainsi, **lorsque le temps de maintien isotherme augmente pour une même température de brasage, les chemins de solidification se décalent d'une façon évidente vers le côté le plus riche en Al, tandis que la composition en Ni(Cu) du liquide résiduel reste stable. L'évolution microstructurale du joint est donc essentiellement contrôlée par la diffusion de l'Al du matériau de base vers l'intérieur du joint.**

Ensuite, les auteurs considèrent que des transformations à l'état solide ont bien eu lieu au cours du refroidissement. Mais, ces transformations ne concernent d'après eux que les phases α et β qui sont instables à 20°C. Ainsi, la phase α à haute température se transforme en sa version ordonnée α_2 , qui une fois formée est stable jusqu'à la température ambiante. La phase β se transforme quant à elle en suivant une réaction eutectoïde ternaire [28], à savoir en une phase α_2 avec des précipités riches en Ni(Cu), identifiés par S.J. Lee et col. comme étant des phases intermétalliques Ti₂Cu et Ti(Ni,Cu).

S.J. Lee et col. proposent un mécanisme en cinq étapes expliquant l'évolution microstructurale du joint au cours de la solidification isotherme à 1150°C, schématisé en figure II.5.

Avant que le refroidissement à partir de 1150°C ait commencé, les atomes d'Al du TiAl de base diffusent dans le liquide. Ainsi une couche primaire de β -Ti se forme à l'interface liquide/solide. Cette réaction correspond à la première étape du modèle de S.J. Lee et col. La précipitation et la maturation de cette phase β -Ti engendre une interface solide/solide (β/γ) et donc de l'interdiffusion à l'état solide à travers β pour que se poursuive l'évolution microstructurale du joint. L'interface solide/liquide (β/L) devient rapidement plane pour minimiser l'énergie de surface.

Les atomes d'Al continuent de diffuser à travers l'interface γ/β au cours de la deuxième étape, conduisant à la germination de la phase α -Ti à partir de β -Ti. Cette deuxième étape est régie par la réaction $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$, à l'interface β/γ , qui d'après les théories de l'interdiffusion dans les systèmes ternaires et quaternaires de Kirkaldy [29] et F.J.J. Van Loo [30], mène à une morphologie lamellaire. Ainsi, la figure II.5 b présente une région biphasée $\alpha+\beta$ comprenant des lamelles noires α -Ti riches en Al (Al est un élément stabilisateur de la phase α), entre lesquelles se situent des zones β -Ti riches en Ni(Cu). Il faut cependant noter, qu'en réalité, la formation de lamelles α -Ti n'est pas exactement perpendiculaire à l'interface originale, car de la diffusion latérale est inévitable, ce qui donne finalement une croissance de lamelles α dans plusieurs directions comme on peut l'observer par exemple sur la micrographie II.7. De plus, S.J. Lee et col. rappellent que la formation de α et des lamelles biphasées $\alpha+\beta$ se fait pratiquement simultanément avec la formation de la couche primaire de β -Ti.

La troisième étape correspond à la transformation isotherme $\alpha \rightarrow \alpha_2$. S.J. Lee et col. ont imaginé pour expliquer cette transformation un plan "P" (figure II.5 c) où la concentration en Al est de 30%at., correspondant au passage direct de α en α_2 (dans la réalité cette ligne est loin d'être plane puisque la concentration en Al dans la phase α et β est différente). Etant donné que les atomes d'Al diffusent dans le joint à partir du γ -TiAl, le plan P s'éloigne de l'interface originale métal d'apport/ γ -TiAl. Ce plan se déplace alors le long des lamelles de α , les transformant au fur et à mesure par un enrichissement en atomes d'Al, en α_2 . Durant cette formation de la phase α_2 , la phase β du domaine biphasé $\alpha+\beta$ se transforme aussi. En effet, d'après le diagramme ternaire et les chemins de diffusion observés, la concentration maximale d'Al dans la phase β stable à 1150°C est de 25%at. Or, comme celle comprise entre P et l'interface ($\alpha+\beta/\gamma$) est supérieure à 30%at., la phase β est instable et se transforme à nouveau comme à la deuxième étape, en α Ti.

Au cours de la quatrième étape, le plan P s'éloigne toujours du métal de base, en enrichissant en Al la zone comprise entre P et γ -TiAl. Ceci permet la formation d'une nouvelle phase α dite " α -Ti riche en Al" ("high Al% α -phase" sur la figure II.4). Comme cette nouvelle phase peut plus facilement dissoudre les atomes de Ni(Cu) que la phase ordonnée α_2 , elle va se former aux dépens de α_2 à l'interface ($\alpha+\beta/\gamma$), créant ainsi une région continue de phase α très riche en Al, comme on peut

l'observer sur la figure II.5 d. Quant à la phase β du domaine biphasé $\alpha_2+\beta$, elle se transforme toujours en α au fur et à mesure que les atomes de Al diffusent.

Au cours de la dernière étape, la région proche du métal de base constituée de phase α riche en Al grandit au profit du métal de base. Quant à la phase α_2 , elle grossit au bout d'un certain temps pour ne former qu'une couche continue bloquant la diffusion des atomes de Ni(Cu) à partir du liquide résiduel. En effet, il est important de noter que cette couche de α_2 (figure II.5e) est décrite comme étant une barrière de diffusion vis-à-vis des atomes de Ni et de Cu.

RESUME

Les alliages intermétalliques γ -TiAl sont des matériaux aptes à être assemblés. En effet, de nombreuses études montrent que divers procédés de soudage ou de brasage, utilisant ou non une phase liquide, permettent dans certaines conditions et de manière plus ou moins efficace en terme de résistance mécanique, d'assembler deux de ces alliages. Cependant, les procédés de soudage par fusion sont délicats à mettre en œuvre dans la mesure où de nombreuses précautions sont à prendre pour éviter les problèmes de fissuration à froid. Néanmoins, une fois ces problèmes résolus, l'assemblage est possible dans la mesure où la technique choisie l'a été en connaissance de cause, c'est-à-dire en fonction des possibilités opératoires liées au matériau et aux moyens techniques disponibles, à savoir la possibilité d'utiliser un intermédiaire de liaison, une pression élevée, un jeu étroit, une vitesse de chauffe ou de refroidissement rapide...

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] NAKA S., THOMAS M. chap. 4.11 Matériaux Intermétalliques. *Pratique des Matériaux Industriels*, DUNOD, 1999.
- [2] BELAKHOWSKY S. Chapitre 12-17. in : *Soudage et collage*, Ed. Pyc, Paris, 1983, p210-281.
- [3] THREADGILL P.L., DANCE B.G.I. Joining of intermetallic alloys ; further studies. *TWI Members Report*, 1994, p498.
- [4] MALLORY L.C., BAESLACK III W.A. Evolution of the weld heat-affected zone microstructure in a Ti-48Al-2Cr-2Nb gamma titanium aluminide. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, vol. 13, p1061-1065.
- [5] ZHANG X.D., GODFREY S.P., WEAVER M. et col. The massive transformation in Ti-Al alloys : mechanistic observations. *Acta Mater.*, 1996, vol.44, n°9, p3723-3734.
- [6] PATTERSON R.A., MARTIN P.L., DAMKROGER B.K. et col. Titanium aluminide : electron beam weldability . *Welding Journal Research Supplement*, 1990, vol.1, p39s-44s.
- [7] THREADGILL P.L. The prospects for joining titanium aluminides. *Materials Science and Engineering*, 1995, vol A192/193, p640-646.
- [8] THREADGILL P.L. Solid state joining of γ titanium aluminides : a review of metallurgical aspects. *ICAWT*, Columbus, OH, USA. Nov. 1996.

- [9] COLIN C. FERTE J.P, Description et définition des différents procédés d'assemblage par diffusion. *Souder*, 1998, n°1, p27-32.
- [10] DUNKERTON S.B., VLATTAS C. Joining aerospace materials-an overview. *Int. J. of Materials and Product Technology*, 1998, vol. 13, n°1/2, p105-121.
- [11] ÇAM G., KOÇAK M. Progress in joining of advanced materials. *International Materials Reviews*, 1998, vol. 43, n°1, p1-44.
- [12] GODFREY S.P., THREADGILL P.L., STRANGWOOD M. High temperature phase transformation kinetics and their effects on diffusion bonding of Ti-48Al-2Mn-2Nb. In : *Proc. Euromat 2*, Paris, June 1993. Ed. Les Editions de Physique, 1993, p485-488.
- [13] NAKAO Y., SHINOZAKI K., HAMADA M. Diffusion bonding of intermetallic compound TiAl. *ISIJ International*, 1991, vol. 31, n°10, p1260-1266.
- [14] YAN P., WALLACH E.R. Diffusion-bonding of TiAl. *Intermetallics*, 1993, vol 1, p83-97.
- [15] ÇAM G., KOÇAK M. Diffusion bonding of investment cast γ -TiAl. *Journal of Materials Science*, 1999, vol. 37, p3345-3354.
- [16] ÇAM G., LEMENS H., KOÇAK M. et col. Diffusion bonding of fine grained γ -TiAl sheet. *Z. Metallkd.*, 1999, vol. 90, n°4 p284-288.
- [17] LE BLANC A. *Etude du brasage-diffusion de superalliages base nickel; application à l'assemblage ATGP3/DS247*. Th. Doct.: Université de technologie de Compiègne, 1990. p74.
- [18] LEE S.J., WU S.K., LIN R.Y. Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil-I the microstructure morphologies of joint interfaces. *Acta Mater.*, 1998, vol.46, n°4, p1283-1295.
- [19] Norme française, NF L 06-389 , Avril 1993, p18.
- [20] Brazing process. Welding, brazing and soldering. *ASM Handbook*, vol. 6, p328-342.
- [21] Diffusion Brazing. Welding, brazing and soldering. *ASM Handbook*, vol. 6, p343-344.
- [22] XU Q., CHATURVEDI M.C., RICHARDS N.L., et col. Diffusion brazing of a Ti-45Al-2Nb-2Mn+0.8vol.%TiB₂ XD alloy. *Structural Intermetallics*, 1997. Ed. M.V. Nathal, R. Darolia, C.T. Liu, et col. The Minerals, Metals & Material, 1997. p323-329.
- [23] SIREN M. BOHM. K.H, VENTZKE V. Brazing γ -TiAl for high temperature applications. In : *Proc. EUROMAT 99*, Ed. P.J. Winkler, Wiley-VCH, Munich 27-30 September 1999.
- [24] ANNAJI S. LIN R.Y. Infrared brazing of a TiAl-base alloy using Ti and Al foils and the joint microstructural evolution. *Structural Intermetallics*, 1997. Ed. M.V. Nathal, R. Darolia, C.T. Liu, et col. The Minerals, Metals & Materials, 1997. p395-404.
- [25] UENISHI K., SUMI H., KOBAYASHI K.F. Joining of intermetallic compound TiAl by using Al filler metal. *Z. Metallkd.*, 1995, vol. 86, n°4, p270-274.
- [26] BLUE C.A., BLUE R.A., LIN R.Y. Microstructural evolution in joining of TiAl with a liquid Ti Alloy. *Scripta Metall. & Mater.*, 1995, vol. 32, n°1, p127-132.
- [27] LEE S.J., WU S.K., LIN R.Y. Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil-II the microstructural evolution at high temperature. *Acta Mater.*, 1998, vol.46, n°4, p1297-1305.
- [28] DEN L.C., KAO P.W., HSIEH K.C., et col. *Prakt. Metallogr.*, 1993, vol 30, p567.
- [29] KIRKALDY J.S., YOUNG D.J. in: *Diffusion in the condensed state*, The Institute of Metals. London, 1987, p361.
- [30] VAN LOO F.J.J Multiphase diffusion in binary and ternary solid state systems. In: *Prog. Solid st. Chem.*, 1990, vol. 20, p47-99.

CHAPITRE III : TECHNIQUES DE REPARATION ET DE RECHARGEMENT PAR BRASAGE-DIFFUSION

<i>I Le rechargement par brasage-diffusion (RBD)</i>	<i>III-57</i>
<i>I.1 Principe du RBD</i>	<i>III-57</i>
<i>II Exemples d'application des techniques de réparation</i>	<i>III-59</i>
<i>II.1 Les superalliages à base de Ni</i>	<i>III-61</i>
<i>II.1.1 Le procédé LIPB (Liquid Infiltration Powder interlayer Bonding)</i>	<i>III-61</i>
<i>II.1.2 Le procédé ADB (Activated Diffusion Bonding)</i>	<i>III-62</i>
<i>II.1.3 Le procédé RBD (Rechargement brasage-diffusion)</i>	<i>III-62</i>
<i>II.2 Les procédés de brasage-diffusion des intermétalliques γ-TiAl</i>	<i>III-63</i>
<i>Résumé</i>	<i>III-65</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>III-65</i>

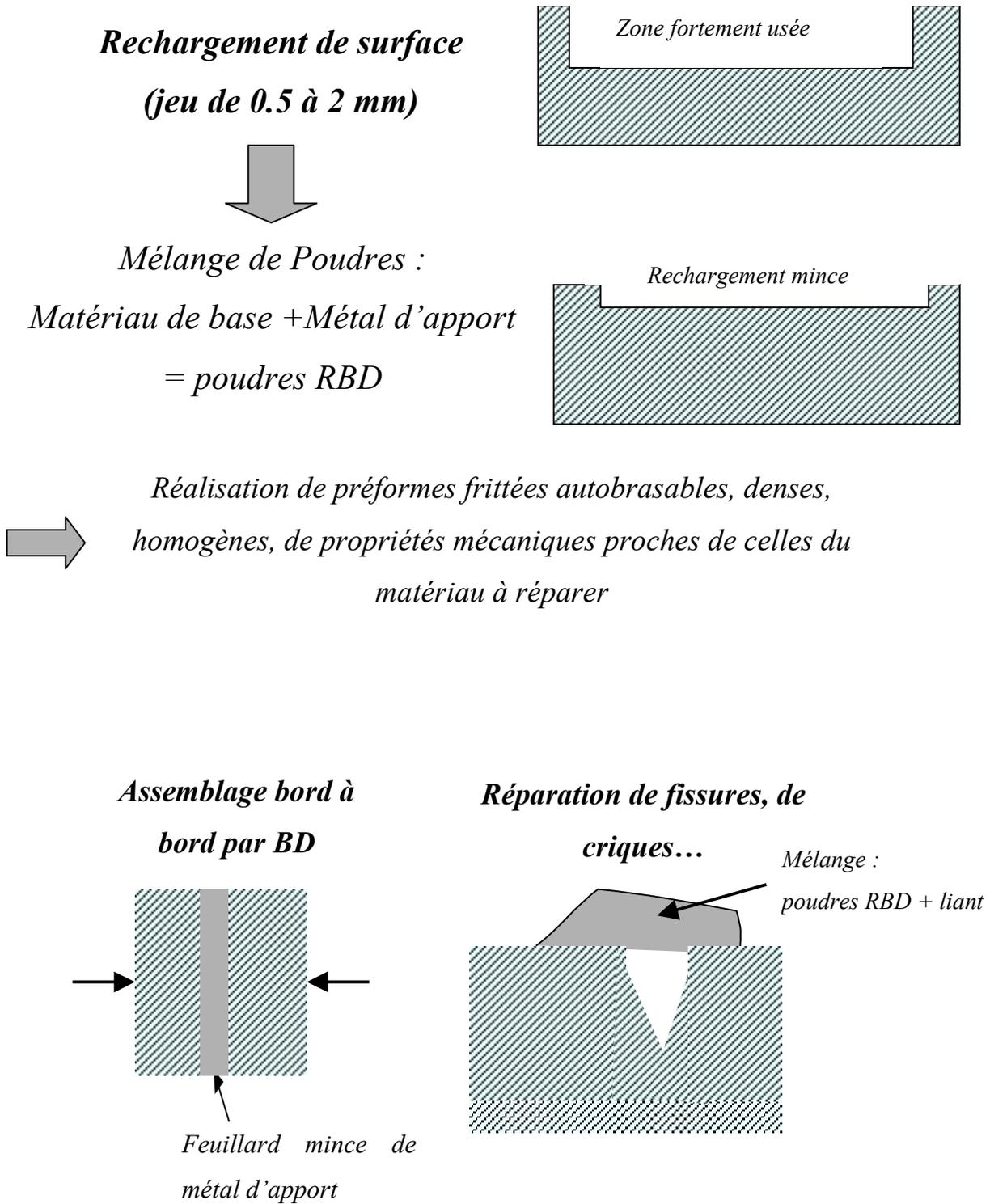


figure III.1 : Quatre types de dégradation observés sur les pièces aéronautiques telles que les distributeurs de turbine et leur technique de réparation.

Un facteur important dans le coût de la maintenance des moteurs aéronautiques est le prix de vente des pièces de rechange. La réparation de certaines pièces contribue à la diminution de ces coûts. C'est pourquoi de nombreuses techniques de récupération d'éléments de moteur ont été développées. Deux types de dégradation sont à envisager : les détériorations locales ou superficielles (impact, écaillage du revêtement, corrosion locale ou érosion) et la dégradation de l'alliage (fissuration due aux contraintes thermomécaniques ou usure par frottement). Dans le premier cas il n'y aura pas de réparation à proprement parler, mais plutôt une rénovation du composant. Dans le second cas, qui nous intéresse plus précisément, plusieurs techniques dites de réparation et de rechargement utilisant le brasage-diffusion ont été développées par différentes sociétés : le procédé S.A.L.I.D. (Super Alloy Liquid Interface Diffusion) breveté par ROHR, le procédé T.L.P (Transient Liquid Phase) de PRATT&WHITNEY AIRCRAFT, le procédé A.D.B. (Activated Diffusion Bonding) de GENERAL ELECTRIC...[1]. Le procédé RBD (Rechargement Brasage-Diffusion) a été quant à lui développé par SNECMA pour les superalliages et dont l'application aux intermétalliques γ -TiAl fait l'objet de cette thèse. La présentation de cette technique constitue la première partie de ce chapitre, alors que la seconde partie présente des exemples d'application dans le cas d'alliages tels que les superalliages à base de Ni, et les intermétalliques TiAl.

I Le rechargement par brasage-diffusion (RBD)

L'utilisation du brasage-diffusion est limitée à des applications concernant des jeux d'assemblage très faible. En effet, C.Y. Su et col. [2] indiquent que des jeux d'une largeur supérieure à $50\mu\text{m}$ présentent de larges plages d'intermétalliques fragiles, et que de ce fait la résistance mécanique des joints est très faible par rapport à des joints plus étroits. Ceci a donc conduit SNECMA à développer une extension du procédé de BD pour des applications nécessitant des jeux d'assemblage beaucoup plus épais (plusieurs mm). Ce procédé a été développé et breveté en 1981 [3] sous le nom de "RBD", dont la SOCHATA exploite les applications industrielles. **Ce procédé RBD est donc actuellement utilisé pour la réparation de fissures, de criques, mais aussi pour la reconstruction de zones usées ou endommagées en cours de fonctionnement** (figure III.1) et pour la modification des sections de passage des gaz sur des distributeurs de turbines en superalliages à base de Ni [4].

I.1 Principe du RBD

Les principes du procédé de RBD sont similaires à ceux du brasage-diffusion qui consiste à utiliser un métal d'apport placé entre deux pièces massives d'un matériau de base. **La particularité du procédé RBD réside dans le fait que le métal d'apport est constitué d'un mélange de poudres. Ce mélange de poudres est constitué d'une poudre appelée métal de base, de composition proche de celle de la pièce à réparer, et d'une autre poudre dénommée fondant ou métal d'apport.**

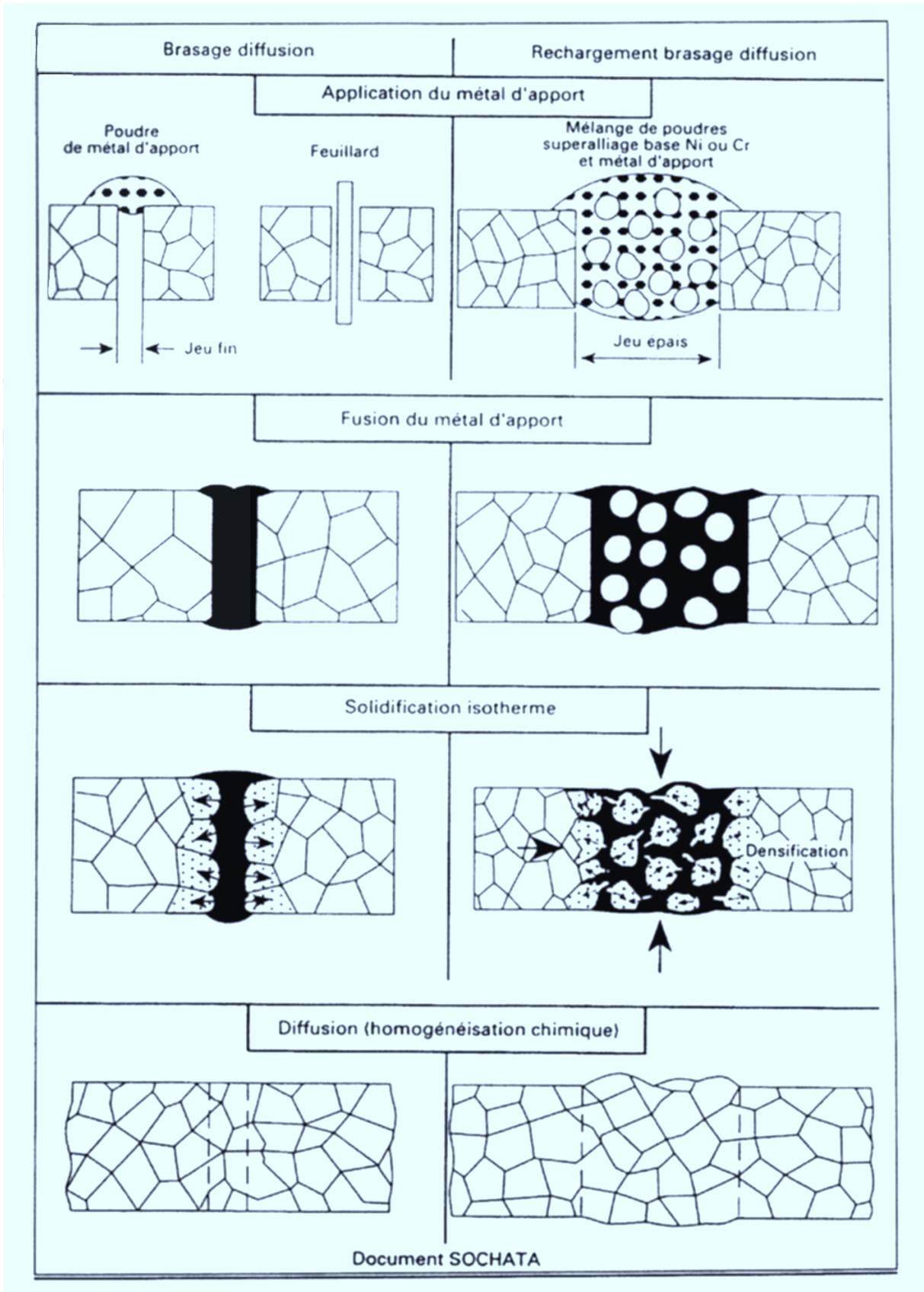


figure III.2 : Différence entre brasage-diffusion et rechargement brasage-diffusion.

Le fondant présente un bas point de fusion et comporte essentiellement dans sa composition l'élément majeur du métal de base afin d'obtenir une bonne homogénéité chimique du joint au cours du brasage-diffusion.

Plusieurs variantes du procédé ont été développées pour répondre aux différentes configurations de réparation, rechargement ou assemblage bord à bord, ainsi que pour tenir compte de la géométrie des pièces à réparer. Ainsi, pour remplir des fissures, dans la plupart des cas, un mélange de poudres RBD additionné d'un liant, est déposé à la seringue sur les bords de la fissure. Dans d'autres cas, lorsqu'il s'agit de recharger des surfaces assez larges, d'une épaisseur variant de 0,5 à 2 mm, le mélange de poudres est préalablement fritté pour fournir des préformes c'est-à-dire des pièces de formes spécifiques, denses et autobrasables permettant dans une deuxième opération de les rapporter sur la pièce à recharger. Enfin, pour l'assemblage bord à bord, le métal d'apport est utilisé seul, sous forme de feuillard ou de poudre, placé à l'aplomb du jeu. Toutes ces techniques sont mises en œuvre dans le cadre de la réparation des superalliages à base de Ni par les différents constructeurs et réparateurs de moteurs aéronautiques.

Ainsi, la force motrice du procédé RBD est la diminution de l'énergie libre totale du système constituée essentiellement des énergies interfaciales (solide-vapeur, liquide-vapeur, solide-liquide et solide-solide) et d'une énergie chimique volumique du système liée à l'écart de composition chimique entre le solide et le liquide par rapport à celle de l'équilibre.

Le processus peut être résumé à partir d'une succession de quatre étapes :

- la formation du liquide par fusion du fondant,
- la réaction du liquide avec les poudres solides et les surfaces à assembler,
- la solidification isotherme,
- et l'homogénéisation chimique du joint.

II Exemples d'application des techniques de réparation

De nombreuses études traitent de procédés relatifs à l'assemblage d'alliages à base de Ni dans le cas de jeux relativement larges et donc pour lesquels la technique de brasage-diffusion doit être modifiée (figure III.2). Telle est le cas de l'étude menée par W.D. Zhuang et T.W. Eagar [5] qui présente la réalisation de joints d'épaisseurs variant de 600 μ m à 3mm. Le métal d'apport sous forme de feuillard est placé le long des surfaces à assembler en Inconel 625 entre lesquelles est insérée la poudre de métal de base. Une autre étude très intéressante est celle réalisée par C.Y. Su et col.[2] concernant le procédé ADB ou brasage-diffusion activée de superalliages à base de nickel. Par contre, très peu d'études portent sur le procédé RBD proprement dit, à savoir un mélange de deux poudres : un métal d'apport et un métal de base.

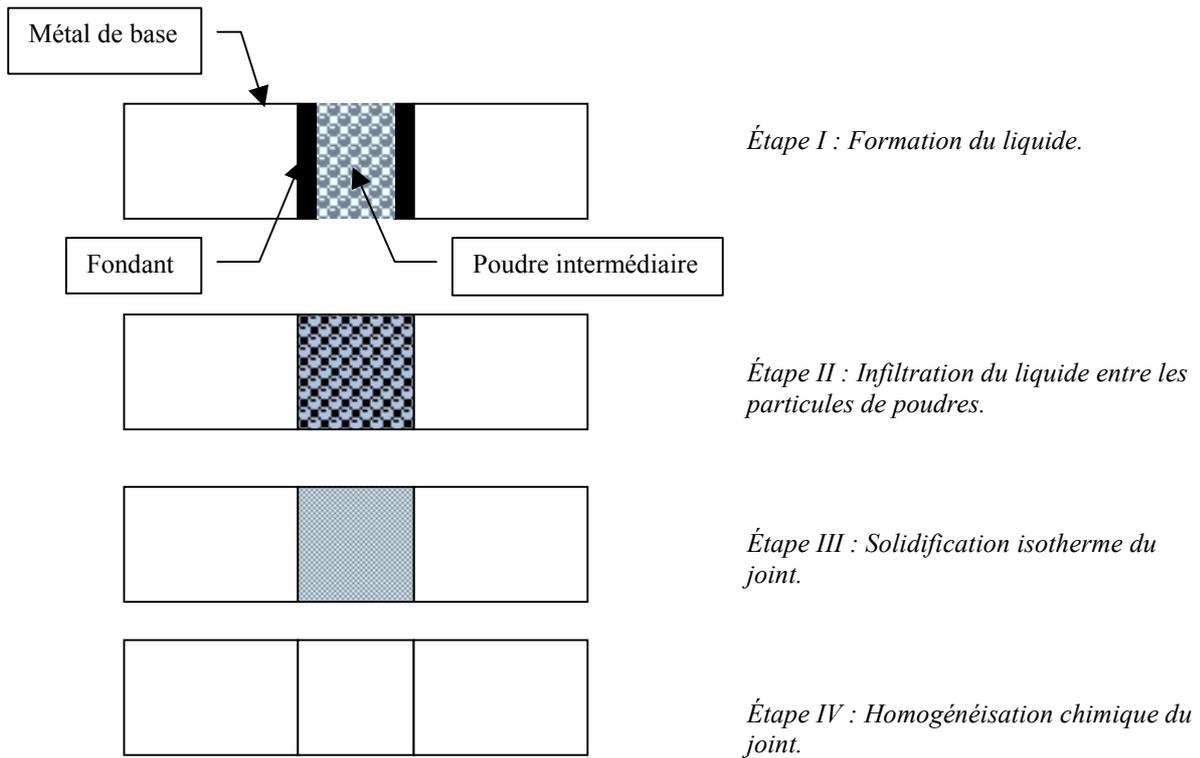


figure III.3: Schéma descriptif des étapes du procédé LIPB [5].

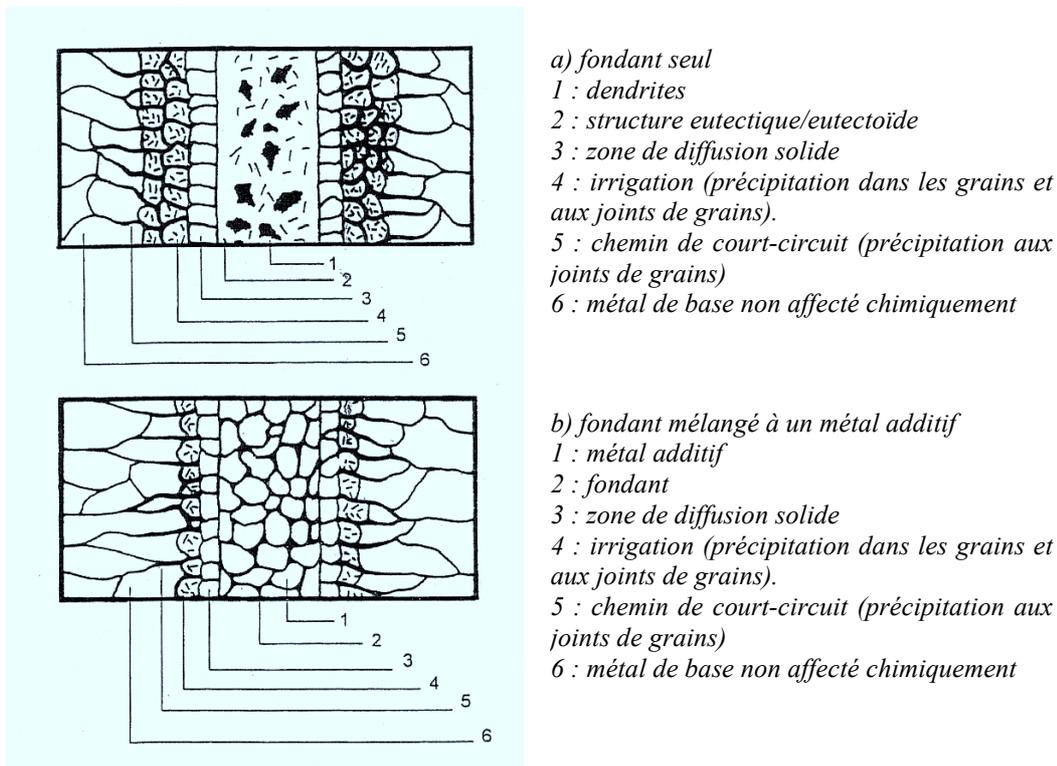


figure III.4 : Schéma descriptif de la microstructure de larges joints obtenus avec deux types de rechargement dans le cas du procédé ADB d'après C.Y. Su et col.[2].

Mise à part la thèse de P. Bayard [1] qui applique cette technique à la réparation d'alliages à base de Ni, seule une étude récemment publiée par W.F. Gale et col.[6] porte sur le remplissage de larges jeux pour un alliage γ -TiAl avec un mélange de deux poudres.

II.1 Les superalliages à base de Ni

II.1.1 Le procédé LIPB (Liquid In filtration Powder interlayer Bonding)

Il s'agit d'une technique étudiée par W.D. Zhuang et T.W. Eagar [5] pour remplir des jeux relativement larges pouvant atteindre 3 mm entre des pièces en nickel ou en Inconel 625. La particularité de cette méthode réside dans l'utilisation combinée de fondants sous forme de feuillards et de poudres (figure III.3). Deux feuillards de métal d'apport de 50 μ m d'épaisseur sont placés le long des surfaces à assembler, et une poudre de métal de base de composition voisine de celle du matériau à réparer est insérée entre les deux feuillards.

Dans leurs travaux, les auteurs ont testé trois fondants différents : l'eutectique Ni-P, l'eutectique Ni-B et l'alliage Ni-41,2Pd-8,8Si%mass.(MBF-1006). La poudre de granulométrie 44 μ m, utilisée comme intermédiaire est soit du Ni-20Cr%mass., soit du Ni de pureté commerciale. Elle est compactée à froid afin d'obtenir une densité relative à cru de 72%. Les feuillards sont directement placés au contact des pièces massives, et la poudre compactée, placée au centre du joint, remplit une épaisseur de jeu variant de 0,6mm à 3mm. Le tout est maintenu en contact grâce à l'application d'une légère pression de 0,29MPa. Les températures de brasage-diffusion utilisées sont 980°C pour le fondant Ni-Pd, 1000°C pour le MBF-1006 et 1125°C pour le Ni-B.

Les résultats indiquent tout d'abord que contrairement aux brasures commerciales pour des jeux aussi larges, les joints obtenus présentent moins de composés intermétalliques car la quantité de phosphore ou de bore est beaucoup plus faible initialement.

Le fondant MBF-1006, utilisé avec un jeu de 0,6mm conduit à une infiltration partielle au centre du joint. En effet, l'infiltration du liquide dans le compact de poudres est très lente car la solubilité du palladium et du silicium dans le Ni est grande.

Au contraire, les fondants Ni-P et Ni-B fournissent de meilleurs résultats car ils permettent d'homogénéiser totalement la microstructure des joints de 0,6mm d'épaisseur. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de joints plus larges (3mm), on observe des oxydes (provenant de la surface libre des poudres) aux joints de grains pour le fondant Ni-P, et des porosités résiduelles ainsi qu'un grossissement des grains pour le fondant Ni-B. Aussi, les joints obtenus avec le Ni-B présentent une résistance en traction inférieure à ceux obtenus avec le Ni-P. Par ailleurs, les essais de traction réalisés à 700°C (avec l'axe de sollicitation perpendiculaire au joint) avec le fondant Ni-P atteignent 60% de la valeur du matériau de base testé dans les mêmes conditions. De la déformation plastique est observée bien que la ductilité du joint soit plus faible que celle du métal de base.

II.1.2 Le procédé ADB (Activated Diffusion Bonding)

Le procédé ADB, appliqué à des jeux larges et mis au point par G.E, fait appel soit à un fondant seul, soit à un mélange constitué de métal d'apport et de métal de base (figure III.4). Dans le premier cas de figure, la microstructure du joint brasé comprend des dendrites (zone 1) et une structure eutectique/eutectoïde (zone 2). Puis au-delà de ces deux zones centrales du joint, trois zones de réaction se sont formées à l'interface entre le fondant et l'alliage à réparer. Il s'agit, en partant du centre du joint vers le matériau à réparer :

- d'une zone de diffusion à l'état solide (zone 3),
- d'une zone de précipitation à la fois dans les grains du matériau de base et aux joints de grains (zone 4),
- d'une zone de précipitation aux joints de grains (zone 5).

Dans le cas d'un mélange fondant/métal de base, les trois mêmes zones de réactions décrites précédemment sont présentes mais sont beaucoup plus étroites. La principale différence se situe dans la zone centrale du joint où la microstructure dendritique a totalement disparu et la quantité de phase eutectique / eutectoïde a fortement diminué.

C.Y. Su et col.[2] utilisent dans leur étude un mélange de poudres atomisées au gaz pour assembler des superalliages en IN738. Il s'agit du métal de base IN738 mélangé à différents métaux d'apport tels que "Nicrobraz 150" (Ni-15Cr-3,5B%mass., $T_S=1070^\circ\text{C}$, $T_L=1090^\circ\text{C}$), "BRB" (Ni-13,5Cr-9,5Co-4Al-2,5B%mass., $T_L=1110^\circ\text{C}$) et "DF4B" (Ni-14Cr-10Co-3,5Al-2,5Ta-2,7B%mass., $T_L=1121^\circ\text{C}$). Parmi les mélanges fondant/IN738, trois proportions massiques ont été testées : 30/70, 40/60 et 50/50.

Les cycles de brasage comportent deux étapes : un brasage à 1180 ou 1190°C sous vide (4.10^{-5} torr) pendant quelques minutes, suivi immédiatement à une température légèrement plus basse (1150°C), d'un traitement de diffusion à l'état solide réalisé pendant plusieurs heures. Les résultats indiquent que les fondants choisis mouillent efficacement la surface de l'IN738. Toutefois, le Nicrobraz 150 présente un plus faible mouillage que les deux autres fondants. Ainsi, une faible mouillabilité semble être associée à un rapide début de solidification isotherme, alors qu'une plus forte mouillabilité serait associée à une faible vitesse de solidification isotherme.

II.1.3 Le procédé RBD (Rechargement brasage-diffusion)

En 1995, J.P. Huchin [4] indique que le procédé RBD est utilisé par SNECMA depuis 1985 suite aux travaux de Lesgourgues [7], pour réparer des distributeurs de turbine et de chambres de combustion en superalliages à base de Ni ou de Co. Dans certains cas, le mélange RBD est utilisé sous forme de pâte et introduite à la seringue, et subi un traitement thermique sous vide suivi d'un cycle d'homogénéisation à l'état solide de plusieurs heures. Cependant, la quantité de pâte à appliquer est difficile à prévoir, provoquant souvent des "coulures" ou des "manques". Ainsi, pour mieux contrôler ce procédé RBD, des préformes denses ont été développées. Des pièces en

céramique proches de la géométrie des préformes sont utilisées comme moule pour fritter les mélanges de poudres. Le frittage est mené sous vide entre 1100°C et 1200°C selon un cycle prédéterminé, bien souvent par ATD. En effet, la diffusion du métal d'apport dans les poudres de superalliage doit être parfaitement contrôlée afin de garantir ensuite l'autobrasabilité de la préforme dense. Il faut donc optimiser les paramètres opératoires du frittage tels que la température, le temps, l'atmosphère, la vitesse de chauffe, la granulométrie, la composition chimique, et le taux d'impuretés, afin d'obtenir une porosité finale acceptable (environ <5%), et la géométrie souhaitée.

Pour les superalliages à base de Ni ou de Co, les éléments constitutifs du métal d'apport sont le plus souvent basés respectivement sur le système ternaire Ni-Cr-B ou le système quaternaire Ni-Co-B-Si. Les aubes en alliage à base de Ni NK15CADT (René77) demandent par exemple un mélange RBD constitué d'un métal d'apport Ni-Cr-B et d'une poudre NK17CADT(Astroloy), tandis que celles en alliage à base de Co KC25NW (HS31) utilisent un mélange RBD constitué de poudres d'alliage à base de Co et de poudres de métal d'apport de type Ni-Co-Si-B [8].

P. Bayard [1] a étudié au cours de sa thèse, le frittage de mélanges de poudres RBD utilisés ensuite comme préformes pour réparer les superalliages à base de Ni tel que l'IN792(NC12K9). Une poudre de métal de base en Astroloy de composition Ni-14Cr-16Co-4,5Mo-3,85Al-3,35Ti%mass. et de granulométrie <53µm, est mélangée à une poudre de fondant de même granulométrie préalliée en Nicrobraz 150 de composition massique Ni-15Cr-3,3B-0,1C. L'étude portait sur des mélanges métal de base/fondant comprenant 25 à 70% en masse de fondant, mais les préformes industrielles ont été réalisées avec le mélange 75/25. Le cycle de brasage-diffusion est constitué d'un chauffage au-delà de 1200°C pendant 30 minutes sous vide, suivi d'une diffusion d'au moins 4 heures à une température légèrement inférieure à la température de brasage. Au cours du brasage proprement dit, le métal d'apport fond à 1055°C et commence, dès 1075°C, à mouiller les particules solides en Astroloy. D'après P. Bayard, il s'ensuit un rapide réarrangement capillaire, première étape de la densification par frittage en phase liquide. Ensuite vers 1125°C, le phénomène de dissolution / précipitation devient prépondérant.

II.2 Les procédés de brasage-diffusion des intermétalliques γ -TiAl

La seule étude de brasage-diffusion proche d'un procédé RBD appliquée aux intermétalliques γ -TiAl est due à W.F. Gale et col. [6]. Elle consiste à utiliser un "composite intermédiaire" constitué d'une phase susceptible de former un liquide à haute température et d'une phase solide non totalement miscible dans le liquide. Cette phase solide introduite sous forme de fines poudres a pour rôle de réduire la quantité de phase liquide, et de permettre une diffusion en volume efficace dans le joint contribuant ainsi à sa rapide homogénéisation chimique.

Le matériau de base à assembler est un alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb%at. issu de la filière fonderie. Le métal d'apport est une poudre de cuivre de pureté commerciale et de granulométrie 44µm. Quant au métal de base, deux poudres ont été testées : une poudre Ti-48Al-2Cr-2Nb de granulométrie 149µm, et

une poudre Ti-50Al de granulométrie $<177\mu\text{m}$. Dans les deux cas, la proportion en volume de poudre de Cu est de 7%, et le composite intermédiaire est préalablement pressé à froid, fritté puis réduit à différentes épaisseurs variant de 350 à 500 μm . Le cycle de BD a été réalisé à l'aide d'une machine de simulation thermo-mécanique Gleeble 1500 avec des temps de palier de 0 à 10min à 1150°C sous vide, une vitesse de chauffage de 19°C/s et une vitesse de refroidissement de 5°C/s. Une légère pression de 4MPa sert à maintenir ensemble les pièces à assembler.

Les auteurs constatent dans un premier temps que la largeur apparente du joint a diminué passant d'une largeur initiale de 350 μm à 100 μm ou de 500 μm à 200 μm . Par ailleurs, des temps de palier isotherme de 1,2, 5 ou 10min n'influencent pas la largeur du joint. Or, **il est couramment admis en BD que le matériau de base commence par se dissoudre à l'interface dans le liquide et que donc l'épaisseur du joint augmente au profit de celle du matériau de base.** Il semble en fait que ce soit la pression de 4MPa exercée au cours du procédé qui soit à l'origine de cette diminution de l'épaisseur du joint, avec un écoulement du composite vers l'extérieur du joint.

Il s'avère que même avec un brasage à 1150°C (au-delà de la température de fusion du cuivre), sans maintien à cette température, des phases intermétalliques riches en titane et en aluminium se forment dans le liquide riche en Cu. Par ailleurs, la solidification isotherme s'effectue en deux étapes : augmentation de la taille des particules de poudres de TiAl initialement présentes dans le joint, et germination de nouvelles particules de TiAl dans le liquide. **Le processus dominant lors de la solidification isotherme correspond irrémédiablement à la maturation des grains de poudres de TiAl.**

Les éléments d'addition du matériau TiAl de base tels que le Cr ou le Nb ne sont pas détectés à l'interface, ou proche de celle-ci. Dans le joint, on observe à 1150°C un volume important de liquide dont une partie est devenue la phase intergranulaire en se solidifiant. Cette phase se retrouve à l'interface mais en beaucoup plus fine épaisseur. W.F.Gale et col. ont observé que la solidification isotherme (suppression du liquide) semble plus lente avec la poudre Ti-48Al-2Cr-2Nb qu'avec la poudre Ti-50Al. Ils expliquent cela par le fait que d'une part la diffusivité et la solubilité du Cu dans le TiAl dépend de sa composition et de sa stœchiométrie, et que d'autre part, les poudres TiAl n'ont pas exactement la même morphologie liée à une différence dans leur mode d'élaboration (broyage mécanique pour le TiAl et atomisation pour le Ti-48Al-2Cr-2Nb).

Enfin, il est important de noter que **lors d'un traitement thermique d'homogénéisation des assemblages à 1350°C pendant 1h sous argon, W.F. Gale et col. ont constaté un effet important sur la microstructure puisque le joint initial n'est plus distinguable du TiAl massif.** La microdureté du joint après un tel traitement thermique augmente par rapport à celle du TiAl de base et devient homogène dans tout l'assemblage.

RESUME

Le procédé RBD développé et breveté par SNECMA est une des techniques de réparation et de rechargement utilisée depuis de nombreuses années pour les superalliages à base de Ni et de Co. Ce procédé, basé sur le brasage-diffusion semble pouvoir s'adapter aux intermétalliques γ TiAl. En effet, d'après le chapitre II, le BD de ces alliages donne de bons résultats en terme de mouillabilité et de propriétés mécaniques avec le fondant Ti-15Cu-15Ni%mass. De plus, ce chapitre III présente les travaux de W.F. Gale et col., qui ont réussi avec succès à remplir de larges jeux entre deux pièces γ TiAl en utilisant un mélange de deux poudres, Ti-48Al-2Cr-2Nb%at. comme métal de base et Cu pur comme métal d'apport. Aussi, l'utilisation du mélange de poudres Ti-48Al-2Cr-2Nb%at. et Ti-15Cu-15Ni%mass. en proportion adéquate, semble être prometteur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BAYARD P. Rechargement par brasage-diffusion; Etude des mécanismes mis en jeu dans la fabrication des préformes préfrittés. Th. Doct. :Ecole des Mines de Paris, 1997.
- [2] SU C.Y., CHOU C.P., WU B.C et col. Microstructural characterization of transient liquid phase zone of activated diffusion brazed nickel base superalloy. *Materials Science and Technology*. March 1999, vol. 15, p316-322.
- [3] SNECMA. *Procédé de brasage-diffusion destiné aux pièces en superalliages*, France, Brevet n°2 511 908. 1981-08-26.
- [4] HUCHIN J.P. Le brasage-diffusion dans le groupe SNECMA, dans : *Matériaux pour l'aéronautique et l'espace*, Association aéronautique et astronautique de France. Paris, 1995, p375-415.
- [5] ZHUANG W.D., EAGAR T.W. High temperature brazing by liquid infiltration. *Welding Research supplement*, December 1997, p526s-531s.
- [6] GALE W.F., XU Y., WEN X. Wide-gap transient liquid phase bonding of Ti-48at.% Al-2 at.%Cr-2at.%Nb. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999, vol 30A, p2723-2726.
- [7] LESGOURGUES. *Mémoire CNAM*.
- [8] HONNORAT Y., LESGOURGUES J. Reconditionnement de pièces fixes de turbine par brasage-diffusion. *AGARD CP317*. Maintenance in service of high temperature parts. Conf. 27sept.2oct. 1981. Noordwijkerpont. p9.1-9.10.

PARTIE B : ÉLABORATION DE PRÉFORMES PAR FRITTAGE REACTIF EN PHASE LIQUIDE

CHAPITRE IV : PRÉSENTATION DES POUDRES

CHAPITRE V : FORMATION DE LA MICROSTRUCTURE AU COURS DU FRITTAGE RÉACTIF EN PHASE LIQUIDE DE PRÉFORMES TiAl/TiCuNi

CHAPITRE VI : OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE FRITTAGE RÉACTIF EN PHASE LIQUIDE DE PRÉFORMES TiAl/TiCuNi

Le chapitre IV a pour objectif de présenter, en terme de composition, de morphologie, de structure cristallographique et de microstructure, les poudres qui sont à la base du procédé RBD des alliages γ -TiAl, c'est-à-dire le métal de base et le métal d'apport. La première partie de ce chapitre est consacrée au métal de base utilisé dans notre étude, à savoir : la poudre Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.) servant au brasage-diffusion des pièces massives en TiAl. La seconde partie du chapitre est consacrée à la présentation de l'alliage TiCuNi choisi comme fondant pour en l'occurrence sa forte teneur en Ti, sa faible température de liquidus (950°C) et sa bonne mouillabilité avec la poudre TiAl. L'utilisation d'une seconde poudre de métal d'apport, le Ti-30Ni(%mass.), décrite à la fin du chapitre permettra de mieux interpréter les résultats microstructuraux obtenus lors du frittage réactif en phase liquide des mélanges TiAl/TiCuNi abordé au chapitre V. En effet, on verra que cette interprétation de l'évolution microstructurale des mélanges TiAl/TiCuNi reposera essentiellement sur le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni.

Dans le procédé RBD, les deux poudres présentées dans le chapitre IV subissent un frittage réactif en phase liquide au cours duquel elles vont réagir pour former un alliage présentant de nouvelles phases intermétalliques en proportion et composition différentes selon les conditions opératoires de frittage et les quantités de fondant considérées dans le mélange. Pour mieux contrôler ces paramètres, et comprendre la formation de la microstructure, de nombreux essais en analyse thermique différentielle (ATD), en diffraction X, des observations microstructurales ainsi que des analyses WDS et EDS ont été réalisés puis présentés et interprétés dans le chapitre V.

Les mécanismes essentiels qui régissent le frittage réactif en phase liquide sont rappelés rapidement au début du chapitre VI. Ces mécanismes interviennent sur la densification des préformes RBD et influencent le grossissement des particules solides. Leur maîtrise s'avère incontournable afin d'obtenir des préformes denses, homogènes, avec un retrait contrôlé. Aussi, l'essentiel de ce chapitre concernera l'optimisation des conditions opératoires.

CHAPITRE IV : PRESENTATION DES POUDRES

<i>A La poudre de métal de base : Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.)</i>	IV-71
<i>I Procédé d'élaboration des poudres : l'atomisation au gaz</i>	IV-71
<i>II Composition</i>	IV-73
<i>III Morphologie</i>	IV-73
<i>IV Observations métallographiques</i>	IV-75
<i>V Structure cristallographique</i>	IV-75
<i>V.1 Remise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$</i>	IV-77
<i>VI Transformations de phases</i>	IV-79
<i>VI.1 Passage de l'état métastable à un état plus stable</i>	IV-79
<i>VI.2 Réaction eutectoïde</i>	IV-81
<i>VI.3 Transus α</i>	IV-81
<i>VI.4 Températures de solidus et de liquidus</i>	IV-81
<i>VI.5 Solidification et homogénéisation</i>	IV-84
<i>VII Traitements thermiques</i>	IV-84
<i>VII.1 Microstructures génériques obtenues après recuit</i>	IV-84
<i>VII.2 Proportion des phases γ/α_2</i>	IV-85
<i>B La poudre de métal d'apport : Ti-15Cu-15Ni (%mass.)</i>	IV-87
<i>I Diagramme de phase</i>	IV-87
<i>II Composition</i>	IV-89
<i>III Morphologie</i>	IV-89
<i>IV Observations métallographiques</i>	IV-91
<i>V Transformations de phases</i>	IV-91
<i>V.1 Passage de l'état métastable à un état plus stable</i>	IV-93
<i>V.2 Réactions invariantes</i>	IV-93
<i>V.3 Solidification</i>	IV-93
<i>V.4 Interaction TiCuNi / Al_2O_3</i>	IV-93
<i>VI Traitements thermiques</i>	IV-95
<i>C La poudre de métal d'apport Ti : 30Ni (%mass.)</i>	IV-97
<i>I Diagramme de phase</i>	IV-97
<i>II Morphologie</i>	IV-97
<i>III Observations microstructurales</i>	IV-99
<i>IV Structure cristallographique</i>	IV-99
<i>V Transformations de phases</i>	IV-99
<i>Résumé</i>	IV-102
<i>Références bibliographiques</i>	IV-103

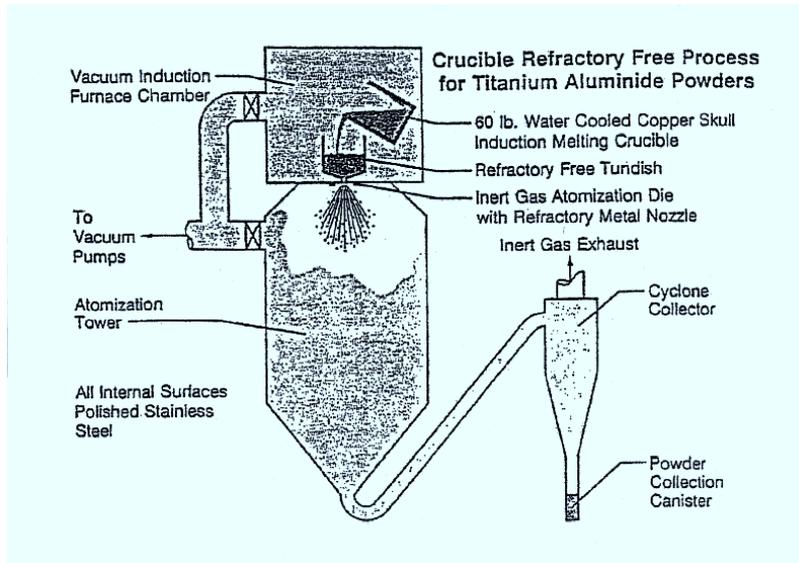


figure IV.1: Schéma d'un atomiseur au gaz vertical [3].

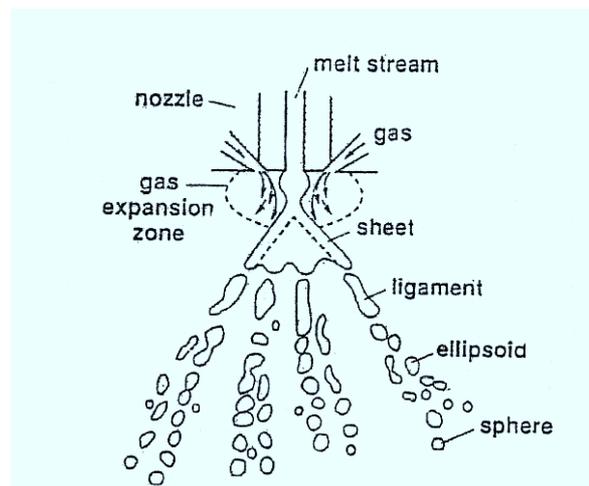
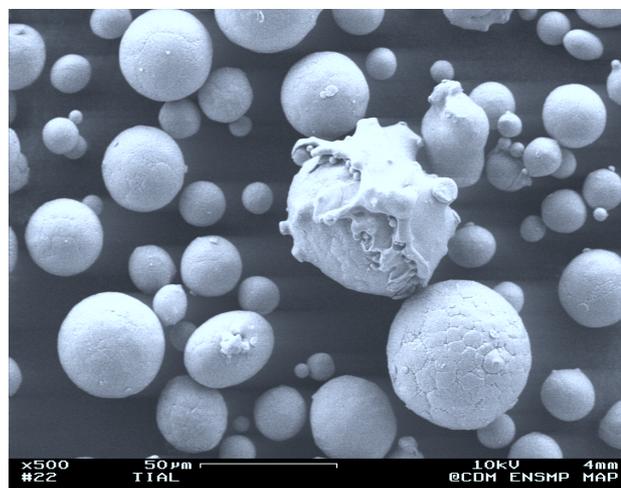


figure IV.2 : Mécanisme de l'atomisation par fractionnement du liquide sous l'effet de la détente d'un gaz neutre [4].



micrographie IV.1 : Poudre de TiAl atomisée au gaz par fractionnement de liquide.

Ce chapitre est entièrement consacré aux poudres de métal de base Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.), encore appelé TiAl, et aux poudres de métaux d'apport Ti-15Cu-15Ni(%mass.) et Ti-30Ni(%mass.), désignés respectivement par les abréviations TiCuNi et TiNi. Il présente leur mode d'élaboration, leur composition, leur morphologie, leur microstructure, leur structure cristallographique, ainsi que les transformations de phases à l'état solide qui interviendront lors du frittage du mélange de poudres avant le brasage-diffusion.

A LA POUDRE DE METAL DE B A S E : T I - 4 8 A L - 2 C R - 2 N B (% A T .)

I Procédé d'élaboration des poudres : l'atomisation au gaz

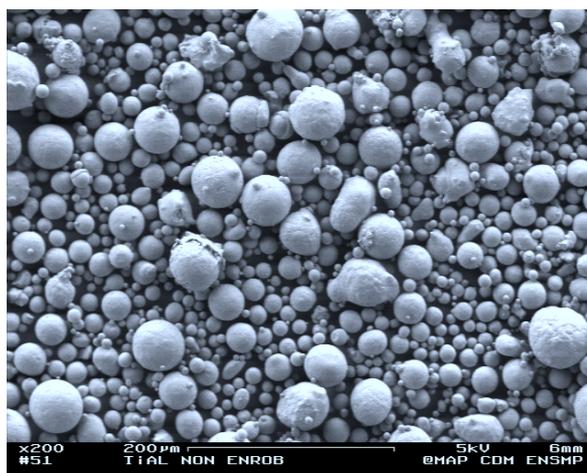
Les alliages TiAl, comme tous les alliages à base de Ti, posent le problème de la réactivité de l'alliage liquide avec les creusets céramiques [1]. C'est pourquoi, les poudres TiAl sont réalisées par un procédé spécial d'atomisation au gaz, faisant appel à une méthode couramment appelée "Induction Skull Melting" (ISM) [2].

Dès 1989, C.F Yolton [3] décrit ce procédé mis au point par Crucible : il est basé sur l'atomisation au gaz (argon) du liquide TiAl provenant de la fusion de l'alliage placé dans un four à induction sous vide. Afin d'éviter l'interaction avec les matériaux réfractaires, la fusion a lieu dans un creuset en cuivre refroidi par de l'eau, comme indiqué sur la figure IV.1. Une fine couche solide de β -Ti se forme alors contre les parois du creuset en cuivre, permettant ainsi au liquide d'être contenu dans une carapace ("skull") de même composition. L'alliage est alors maintenu liquide afin d'obtenir une complète homogénéisation. Le liquide passe ensuite à travers une buse réfractaire pour y subir l'atomisation proprement dite.

Le principe de l'atomisation au gaz, largement expliqué par R.M German [4], consiste en la désintégration du flux de métal liquide sous l'effet de la détente d'un gaz. La détente et l'expansion du gaz à la base de la buse en métal réfractaire, engendre un cône de révolution de métal liquide de faible épaisseur. Cette épaisseur diminue de haut en bas, et lorsqu'elle devient suffisamment fine, il se crée une instabilité due à l'accroissement du rapport surface/volume. Il en résulte un fractionnement du film liquide pour donner successivement des filaments, des ellipsoïdes, puis des particules sphériques (figure IV.2). Tous les paramètres de l'atomisation, tels que l'atmosphère au-dessus du bain et dans la tour d'atomisation, la composition, la tension superficielle, la viscosité du liquide, son débit...doivent être contrôlés pour obtenir des alliages homogènes et des poudres sphériques présentant de bonnes propriétés d'écoulement. En effet, la forme des particules dépendant de la vitesse d'échange thermique entre particules et gaz, des poudres sphériques sont assez facilement obtenues par cette méthode car elle engendre des vitesses de solidification extrêmement rapides. Leurs tailles dépendant quant à elles de la viscosité du liquide, l'élévation de la température permet alors l'obtention de particules plus fines. La taille diminue également à mesure que la vitesse du gaz augmente.

	Eléments (% at.)				Eléments (% mass.)			
	Ti	Al	Nb	Cr	Ti	Al	Nb	Cr
Fournisseur	47,99	47,95	1,99	1,97	59,19	33,35	4,72	2,67
Mesuré CdM	49,83	46,27	1,98	1,93	61,30	32,07	4,74	2,58
Ecart type	0,81	0,8	0,12	0,11	0,94	0,86	0,27	0,16

tableau IV.1: Composition de la poudre TiAl.



micrographie IV.2 : Poudre TiAl <63µm brute d'atomisation, obtenue après tamisage de la poudre TiAl <150µm.

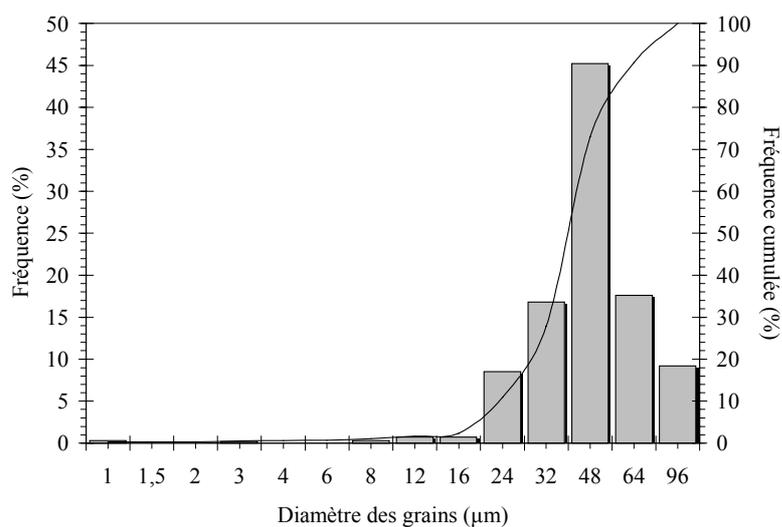


figure IV.3 : Distribution granulométrique des particules de poudre TiAl brute d'atomisation et tamisée à 63 µm.

De plus l'utilisation d'un gaz ayant une conductivité thermique élevée favorise l'obtention d'une microstructure plus homogène, et donc l'élimination de la macroségrégation qui consiste en une redistribution non uniforme du soluté dans le solide, au cours de la solidification d'un alliage.

II Composition

La composition initiale de la poudre TiAl a été donnée par le fournisseur, puis vérifiée au CdM, grâce à la sonde de Castaing. Pour cela, la concentration de chaque élément a été mesurée sur dix particules (selon leur diamètre) dans deux lots de poudre TiAl. La concentration moyenne est alors reportée dans le tableau IV.1. Ces poudres avaient été préalablement enrobées et polies mécaniquement à l'aide de papier SiC 1200, puis de feutres diamantés (7, 3 et 1 μ m). Le carbone et l'azote, éléments interstitiels du TiAl, valent respectivement, d'après le fournisseur, 0,04 et 0,03%at. Même si on constate quelques écarts avec la composition donnée par le fournisseur, la poudre de métal de base devrait se situer dans une hypothèse d'équilibre thermodynamique, dans le même **domaine biphasé α_2 -Ti₃Al+ γ -TiAl du diagramme de phase binaire Ti-Al.**

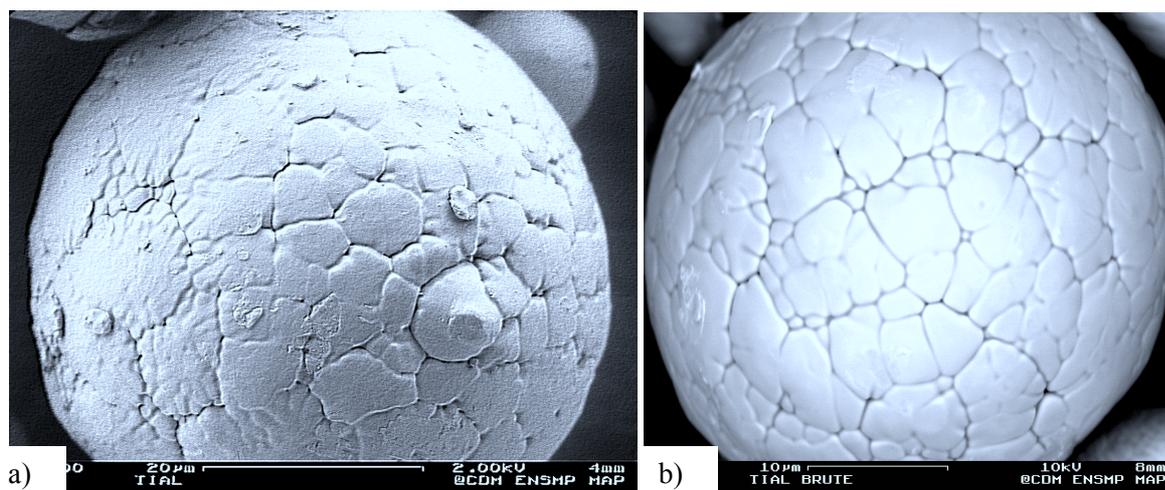
Le calcul de la densité théorique de la poudre TiAl à partir de sa composition nominale et de la densité théorique de ses éléments majeurs donne comme valeur **3,8g/cm³** (cf détails du calcul, chapitre VI, §I.3.1.a).

III Morphologie

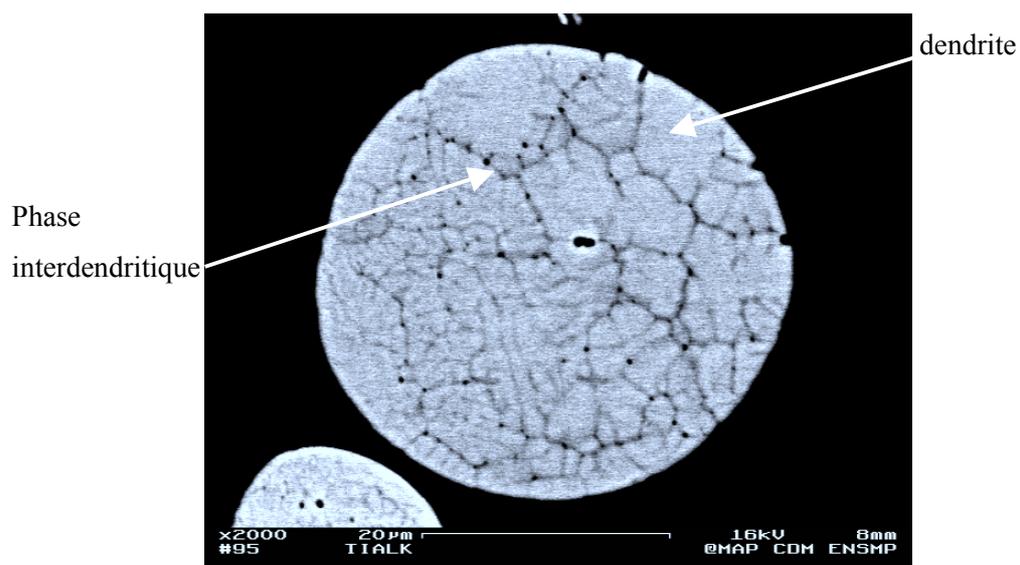
La taille des particules de poudre et leur morphologie sont deux éléments essentiels pour caractériser un lot de poudre. Des observations microscopiques et une répartition granulométrique ont donc été effectuées.

Il faut noter, que deux lots de poudre de granulométrie <63 μ m et <150 μ m, ont été utilisés au début de l'étude du mélange TiAl/fondant. Or, **les résultats présentés dans ce chapitre concernent uniquement la poudre fine <63 μ m**, car il a été rapidement constaté qu'une poudre plus grosse menait à une moins bonne densification lors du frittage avec le fondant.

La poudre TiAl <63 μ m brute d'atomisation a été observée par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés sous 20kV. On constate sur la micrographie IV.2 que la technique d'atomisation ISM, fournit des poudres relativement sphériques, avec cependant une distribution de taille hétérogène caractéristique d'une poudre polydispersée [5]. Pour confirmer cette observation, une granulométrie laser CILAS a été entreprise (figure IV.3). De cette mesure, on détermine **un diamètre médian de 40 μ m**, correspondant au diamètre pour une fréquence cumulée égale à 50%.



micrographie IV.3 : Grain de poudre de TiAl brute d'atomisation en électrons secondaires (SE) (a) ou en électrons rétrodiffusés (BSE) (b).



micrographie IV.4 : Section transverse d'un grain de poudre de TiAl brute d'atomisation enrobé et poli (BSE).

	Ti (%at)	Al (%at)	Nb (%at)	Cr (%at)
Dendrites	51,3	44,1	2,8	1,8
Phase interdendritique	44,9	50,5	1,6	3

tableau IV.2 : Composition des phases constitutives de la poudre TiAl brute d'atomisation.

IV Observations métallographiques

Les observations réalisées au MEB à canon à émission à effet de champ, en électrons secondaires (SE) montrent qu'une particule de poudre est constituée de plusieurs grains (micrographie IV.3), lesquels présentent en surface libre un faciès de solidification dendritique ou cellulaire. On observe en effet à la surface du grain un contour dendritique, comme l'avait aussi remarqué C.F Yolton [3].

En électrons rétrodiffusés (BSE), on constate sur la micrographie IV.4 relative à une section polie de la poudre, que les dendrites apparaissent plus claires que la phase interdendritique, donc moins riches en Al et sont très fines, de l'ordre de $5\mu\text{m}$.

La composition des phases présentes dans la particule de la poudre de TiAl a été déterminée par une microanalyse semi-quantitative au MEB sous 15kV. Les résultats obtenus, synthétisés dans le tableau IV.2, montrent que **la poudre se rapproche d'une microstructure biphasée, constituée majoritairement de dendrites de composition Ti-44Al%at. séparées par une phase interdendritique minoritaire de composition Ti-51Al%at.**

Si l'on s'en tient au diagramme de phase binaire Ti-Al, la poudre TiAl de composition nominale Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.) devrait être constituée à basse température, d'une phase γ majoritaire et d'une phase α_2 minoritaire. Or, les analyses semi-quantitatives indiquent le contraire.

On en déduit alors que **la poudre présente une structure métastable hors d'équilibre due probablement à son mode de fabrication.** En effet, l'atomisation au gaz utilise des vitesses de refroidissement rapides (10^3 à 10^5K/s) qui trempent la poudre, figeant sa microstructure à haute température. De ce fait, **la poudre a probablement été hypertrempée à partir du liquide dans le domaine $\alpha+\gamma$ près du transus α vers 1350°C où la phase hexagonale α est majoritaire. Sa microstructure d'aspect dendritique constituée majoritairement de dendrites α et minoritairement de phase interdendritique γ semble confirmer cette hypothèse.** Les espacements entre les bras dendritiques sont proches de $1,5\mu\text{m}$, ce qui est sensiblement plus fin que dans le cas des poudres de superalliages ou d'acier à microstructure dendritique.

V Structure cristallographique

Pour confirmer cette hypothèse d'une solidification hors d'équilibre, une étude de la poudre TiAl brute d'atomisation en diffraction des rayons X (annexe 1) a été effectuée sur un diffractomètre $\theta/2\theta$ Siemens D-500 à compteur proportionnel au xenon-méthane à localisation linéaire. L'appareil est équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.1789\text{nm}$) alimentée par un générateur CGR Sigma 2080.

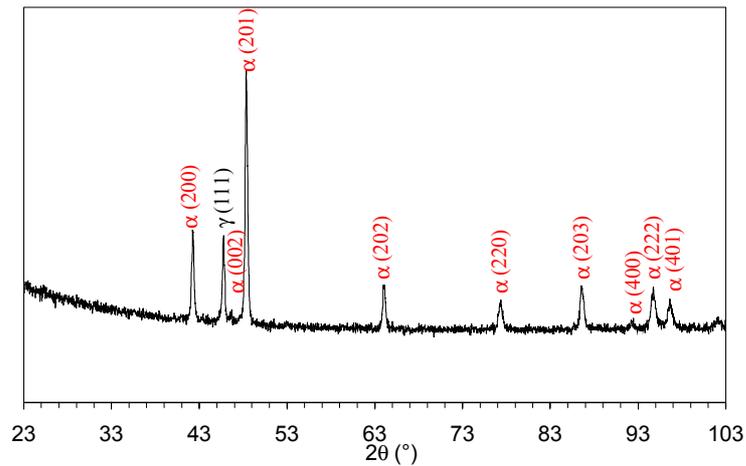


figure IV.4 : Diagramme de diffraction X de la poudre TiAl brute d'atomisation.

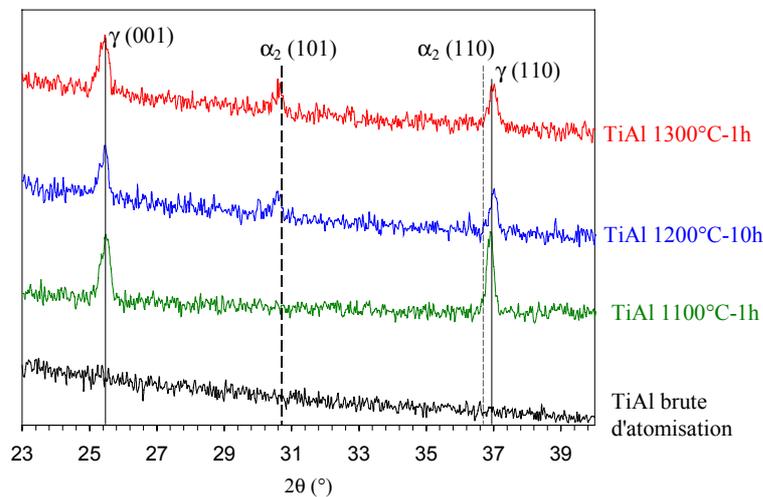


figure IV.5: Diagrammes de diffraction X de la poudre TiAl brute d'atomisation, de la poudre recuite à 1100°C-1h, 1200°C-10h, et 1300°C-1h sous vide secondaire.

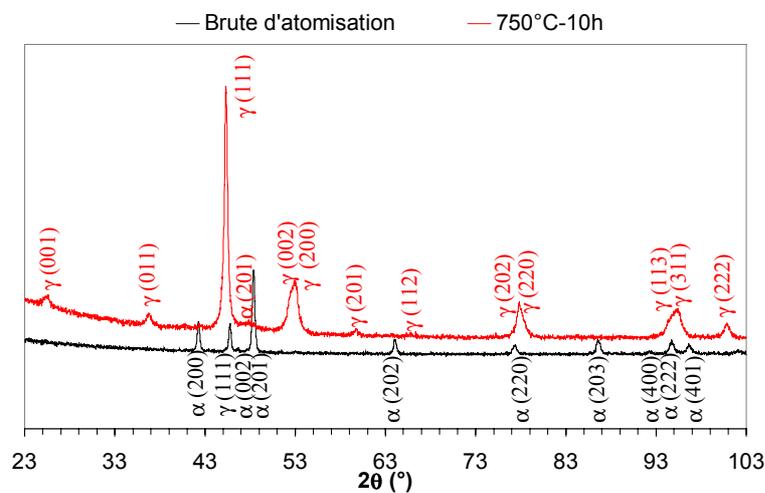


figure IV.6: Diagrammes de diffraction X de la poudre TiAl brute d'atomisation et de la poudre recuite à 750°C pendant 10h sous vide secondaire.

Le diagramme de diffraction X, représenté en figure IV.4, présente très peu de raies γ -TiAl en coïncidence avec les pics de diffraction, confirmant que la phase γ est minoritaire dans la poudre atomisée. Il apparaît que c'est bien la phase hexagonale qui est majoritaire, puisque ses raies de diffraction X indexent pratiquement tous les pics du spectre. Remarquons que pour la phase hexagonale, on utilise la notation simplifiée à trois indices (hkl) en omettant l'indice $j=-(h+k)$ [6].

V.1 Remise en ordre $\alpha \rightarrow \alpha_2$

Pour compléter cette étude de stabilité des phases, il nous faut montrer que la phase hexagonale présente dans cette poudre brute d'atomisation correspond bien à la phase α (la version désordonnée de α_2) et non pas à la phase α_2 . Pour ce faire, une identification des "raies de sur-structure" (annexe 2) permettant de différencier l'ordre du désordre est nécessaire. Ces raies de sur-structure de la phase Ti_3Al correspondent aux plans (hkl) suivants : (100), (101) et (110). Les deux derniers plans diffractent plus intensément que le plan (100) et sont respectivement observables pour des angles 2θ de $30,69^\circ$ et $36,18^\circ$.

Après des recuits de la poudre TiAl brute d'atomisation au-dessous de $1100^\circ C$, sous vide secondaire, les spectres de diffraction X, comme celui de la poudre brute d'atomisation, ne présentent pas ces raies supplémentaires de sur-structure (figure IV.5). Par contre, **pour de plus hautes températures de recuit supérieures à la température de la réaction eutectoïde ($1125^\circ C$), on voit apparaître sur les spectres de diffraction X, les deux raies de sur-structure (101) et (110) de la phase ordonnée α_2** (figure IV.5).

Dans le même temps, au cours de ces recuits pour une température supérieure à $750^\circ C$, on constate une inversion dans la proportion des phases (figure IV.6): la phase hexagonale devient minoritaire au profit de la phase tétragonale γ . Seule la raie (201) de la phase hexagonale reste visible sur les spectres de diffraction X, et son intensité augmente avec la température du recuit.

Cette constatation nous amène à mesurer nos propos quant à notre interprétation sur la remise en ordre. En effet, deux possibilités s'offrent à nous pour expliquer que les raies de sur-structure ne sont pas visibles sur les spectres de diffraction X des poudres recuites à basses températures ($<1125^\circ C$) :

- soit la remise en ordre n'a pas eu lieu, auquel cas ces raies ne sont pas présentes,
- soit la remise en ordre a eu lieu mais leur intensité est trop faible pour pouvoir les observer.

Avec la première hypothèse, la transformation de type désordre (α)/ordre (α_2) n'a lieu qu'après des recuits au-delà de la température de $1125^\circ C$ à laquelle se produit la réaction eutectoïde $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$.

Dans le second cas, la remise en ordre se fait dès lors qu'on effectue un recuit de la poudre brute d'atomisation pour toutefois des températures supérieures à $750^\circ C$, comme les ATD le confirmeront.

Néanmoins, dans les deux cas, on obtient le **retour à un état plus stable de la poudre TiAl c'est-à-dire présentant une microstructure de type $\alpha+\gamma$ ou $\alpha_2+\gamma$ majoritairement γ , telle que le prévoit le diagramme de phase binaire Ti-Al** (figure IV.7).

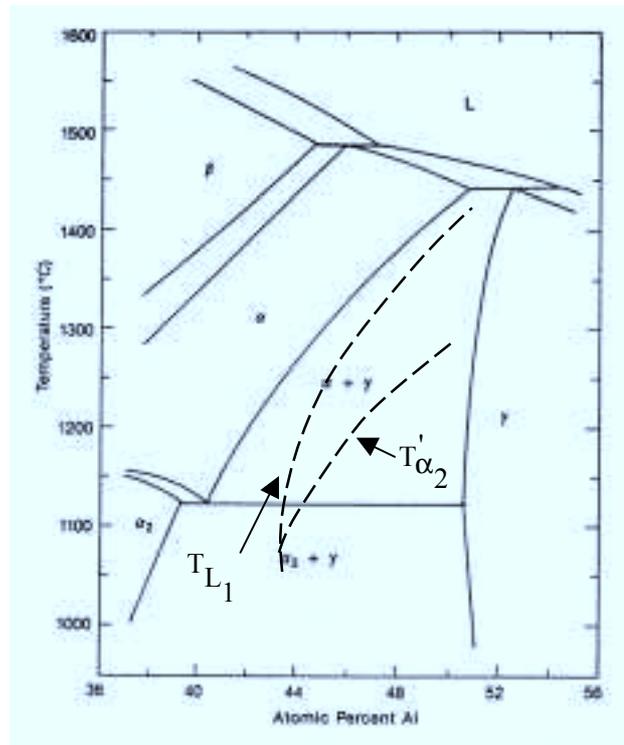


figure IV.7: Partie centrale du diagramme de phase Ti-Al d'après S.C. Huang [7] (trait plein), et du diagramme métastable, d'après J.W. Kim [8] (trait en pointillé).

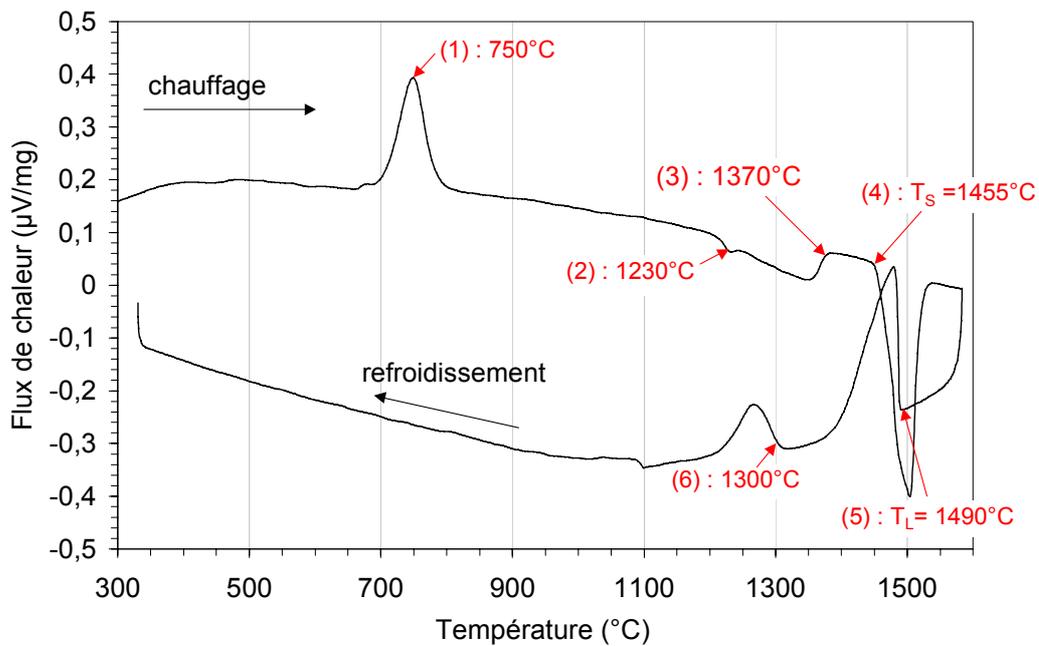


figure IV.8 : Thermogramme de la poudre de TiAl brute d'atomisation chauffée à 20°C/min jusqu'à 1600°C puis refroidie sans temps de maintien.

VI Transformations de phases

Afin de suivre au cours d'un traitement thermique les transformations de phases qui s'opèrent au sein de la poudre TiAl brute d'atomisation et ainsi déterminer les températures de la réaction eutectoïde, du transus α , du solidus et du liquidus, des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées.

En effet, l'ATD (annexe 4) est une technique expérimentale qui permet entre autres, d'accéder aux températures des transformations et réactions non athermiques, c'est-à-dire s'accompagnant d'une variation d'enthalpie. Les thermogrammes ATD (figure IV.8 et figure IV.9), aidés du diagramme de phase (figure IV.7), des diagrammes de diffraction X (figure IV.6) et des observations métallographiques, permettent de définir, au passage d'une ligne de changement de phase, les transformations microstructurales qui s'opèrent au cours du chauffage et du refroidissement de la poudre.

VI.1 Passage de l'état métastable à un état plus stable

Vers 700°C, le premier pic (1) du diagramme de diffraction X de la figure IV.8 correspond à une réaction exothermique irréversible puisque ce pic n'apparaît pas aux chauffages suivants (figure IV.9). On a vu précédemment que le spectre de diffraction X de la poudre TiAl brute d'atomisation (figure IV.4) est majoritairement indexé avec les raies de la phase α , et seule la raie (111) de la phase γ est présente. Or lorsqu'on recuit sous vide secondaire cette poudre à 750°C pendant 10h, le spectre de diffraction X (figure IV.6) subit une inversion dans l'indexation des pics. En effet, toutes les raies correspondant à la phase hexagonale α ont disparu ou diminué d'intensité, au profit de celles de la phase tétragonale γ . D'après le diagramme hors d'équilibre (figure I.6a) de Y.W. Kim présenté dans le chapitre I (§II), on voit que la transformation massive $\alpha \rightarrow \gamma$ à la température $T_0^{\alpha/\gamma}$ peut avoir lieu bien en-dessous de la température eutectoïde de 1125°C. Aussi, **l'inversion des proportions des phases α et γ dans notre système, dès 750°C, pourrait correspondre à une transformation de type $\alpha \rightarrow \gamma$.** Il s'ensuit, donc qu'après un recuit au-delà de 750°C de la poudre brute d'atomisation, l'agitation thermique entraîne le retour de la poudre à une microstructure proche de l'équilibre tel que le prévoit le diagramme de phase binaire Ti-Al.

Ainsi, le caractère exothermique de la réaction irréversible (pic (1)) traduisant le passage d'un état métastable à un état plus stable s'explique par une diminution de l'énergie interne du système. En effet, l'enthalpie correspondant à un état plus stable étant inférieure à celle de l'état métastable, la variation d'enthalpie libre est négative. Le système libère alors de la chaleur ce qui se traduit par un pic exothermique sur le thermogramme d'ATD.

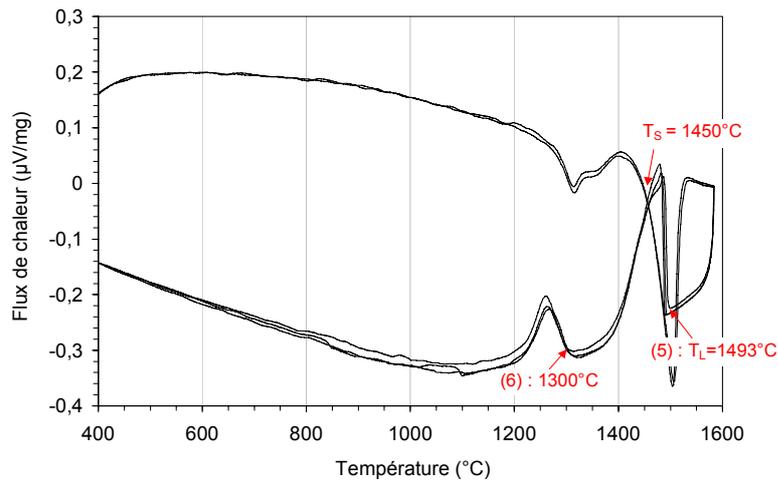


figure IV.9 : Thermogrammes de la poudre TiAl pour trois fusions successives après un premier chauffage à 1600°C sous argon.

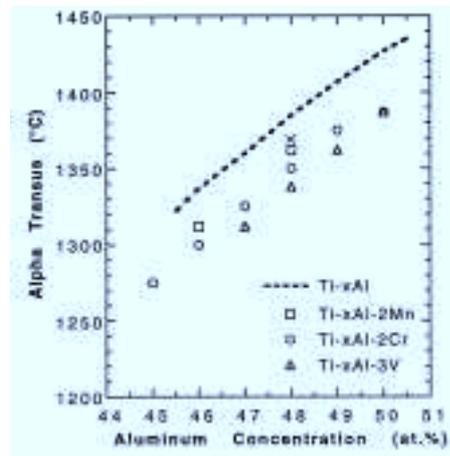


figure IV.10 : Variation de la température de transus α en fonction de la composition des alliages TiAl (x représente le point expérimental de la poudre étudiée Ti-48Al-2Cr-2Nb), d'après S.C. Huang [7].

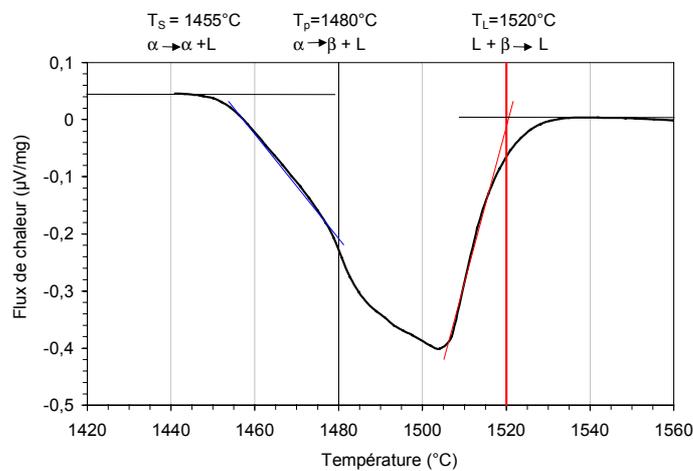


figure IV.11 : Agrandissement autour du pic (4) situé vers 1500°C du thermogramme ATD de la poudre TiAl brute d'atomisation chauffée à 20°C/min jusqu'à 1600°C sous vide secondaire.

VI.2 Réaction eutectoïde

D'après le diagramme de phase binaire de la figure IV.7, la réaction eutectoïde $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al} + \gamma\text{-TiAl} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$ s'effectue à 1125°C. Or, comme on peut le remarquer sur le thermogramme ATD de la figure IV.8, il n'y a aucun accident thermique à cette température. D'après S.A. Jones et col [9], il est très difficile, voire impossible, d'observer expérimentalement cette réaction eutectoïde, du fait des trop grandes différences dans les cinétiques de transformation des phases α_2 et α . Par contre, on a une réaction vers 1230°C (pic (2)) qui peut s'expliquer par la température d'équilibre métastable T'_{α_2} (figure IV.7), introduite par J.W Kim [8]. Elle correspond à la réaction $\alpha'_2 + \gamma \leftrightarrow \alpha' + \gamma$.

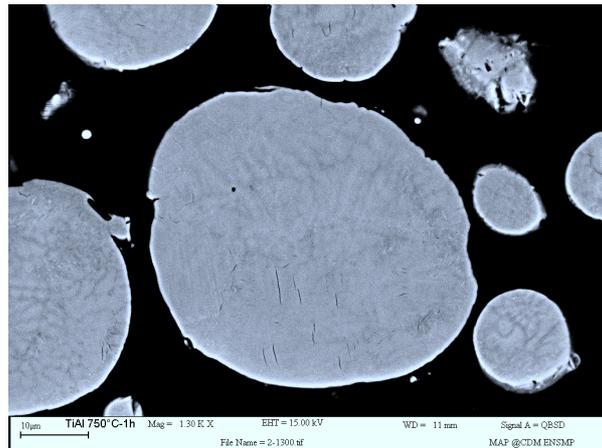
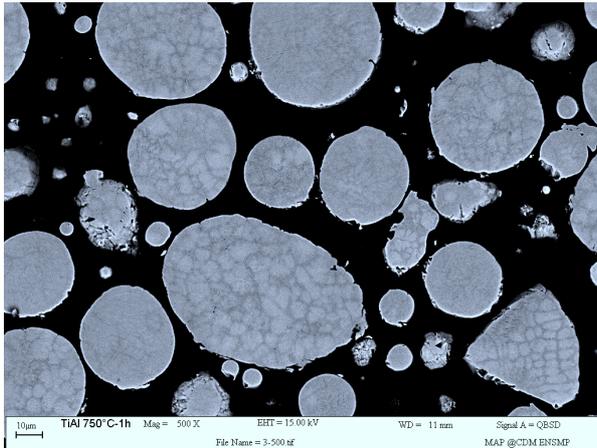
VI.3 Transus α

Ensuite, la réaction $\alpha' + \gamma \leftrightarrow \alpha$ est amorcée à la température d'équilibre métastable $T_{L1} = 1310^\circ\text{C}$ et s'achève au **passage du transus α , à 1370°C** (figure IV.8). En effet, on sait que la cinétique de transformation de la phase γ en α est lente (cf. chapitre I, §II) [10], ce qui se traduit sur le thermogramme par un pic (3) relativement large. Il est intéressant de remarquer que cette température de transus α déterminée expérimentalement par ATD, se situe, sur la figure présentée par S.C Huang [7] (figure IV.10), entre la température de transus α du Ti-48Al et celle du Ti-48Al-2Cr (%at).

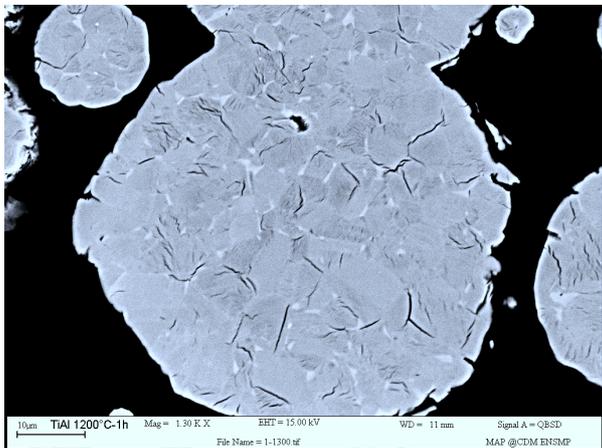
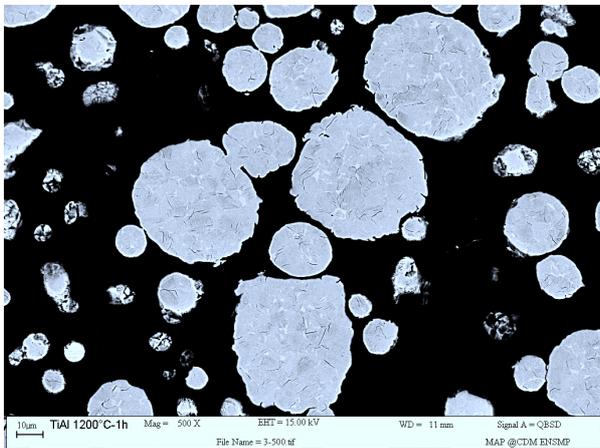
VI.4 Températures de solidus et de liquidus

A partir de 1370°C, on se situe entièrement dans le domaine α jusqu'à la **température de solidus de 1455°C** (pied du pic (4)) où α disparaît partiellement suivant la réaction $\alpha\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti} + \text{L}$ (figure IV.8). Le diagramme de phase binaire Ti-Al (figure I.6b du chapitre I, §II) indique ensuite une réaction péritectique $\alpha\text{Ti} \leftrightarrow \beta\text{Ti} + \text{L}$, qui conduit à 1475°C, à la disparition complète de α . Cette réaction pourrait être matérialisée sur le thermogramme ATD, par la rupture de pente dans le pic (4) à 1480°C (figure IV.11). Elle est suivie à 1520°C de la disparition de la phase β , suivant la réaction $\beta\text{Ti} + \text{L} \leftrightarrow \text{L}$. **La température de liquidus, température à laquelle le premier solide précipite, est conventionnellement déterminée au début du premier pic rencontré lors du refroidissement, soit 1490°C** (figure IV.8).

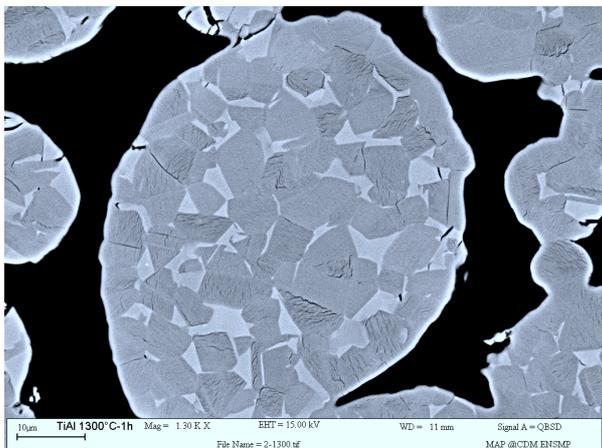
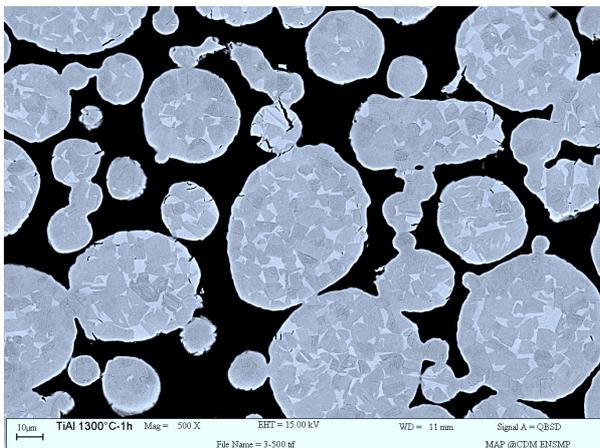
Il est intéressant de rappeler que pour l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb, G.E. Fuchs [11] indique que les températures de solidus et de liquidus sont respectivement égales à 1451°C et à 1462°C. On trouve donc expérimentalement, une température de solidus très proche, mais une température de liquidus légèrement supérieure à celle obtenue par G.E. Fuchs.



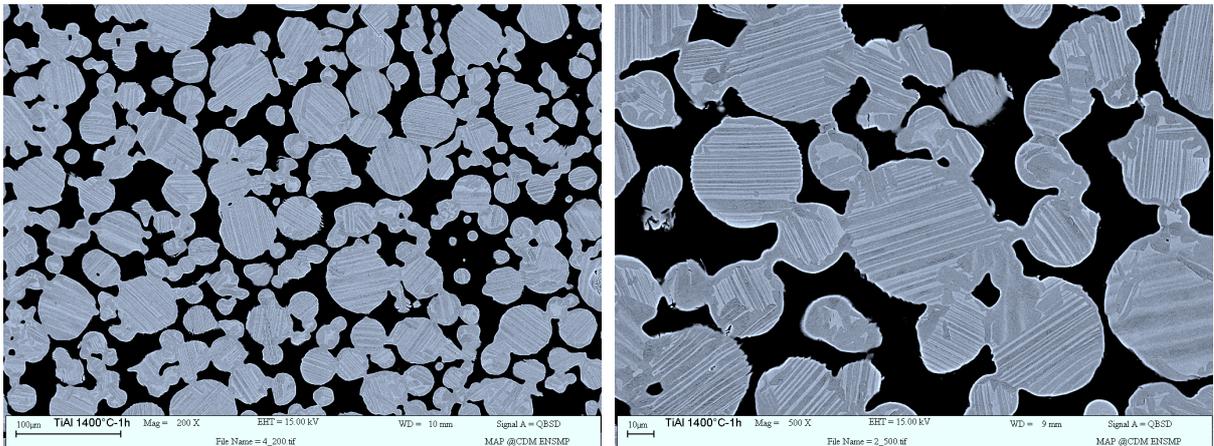
micrographie IV.5 : Microstructure de la poudre TiAl recuite à 750°C pendant 1h sous vide secondaire (BSE).



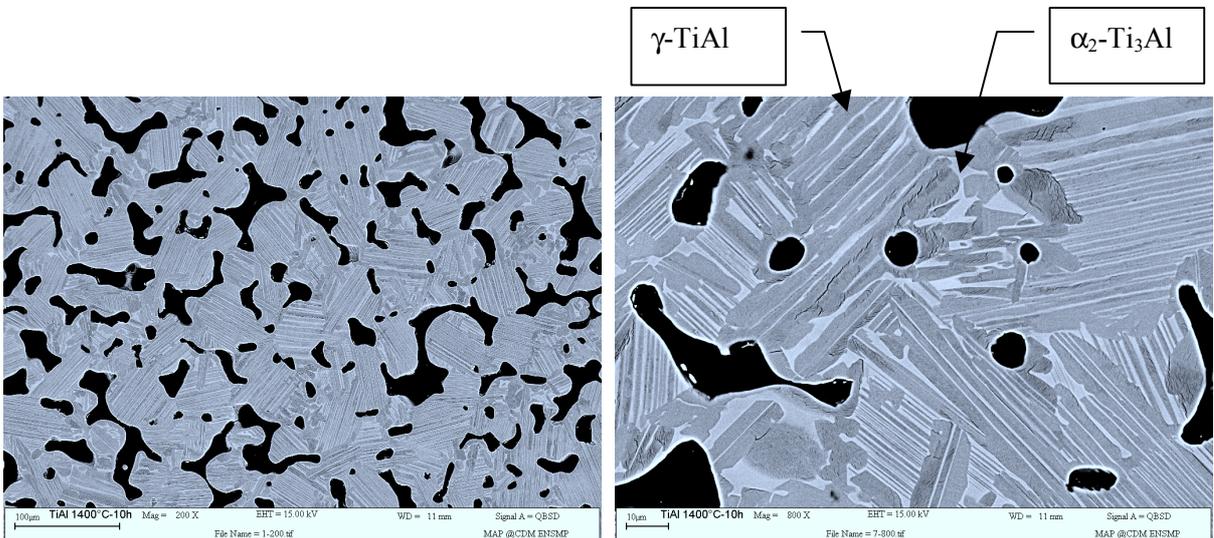
micrographie IV.6: Microstructure proche γ de la poudre TiAl recuite à 1200°C pendant 1h sous vide secondaire après attaque chimique au réactif de Kroll (BSE).



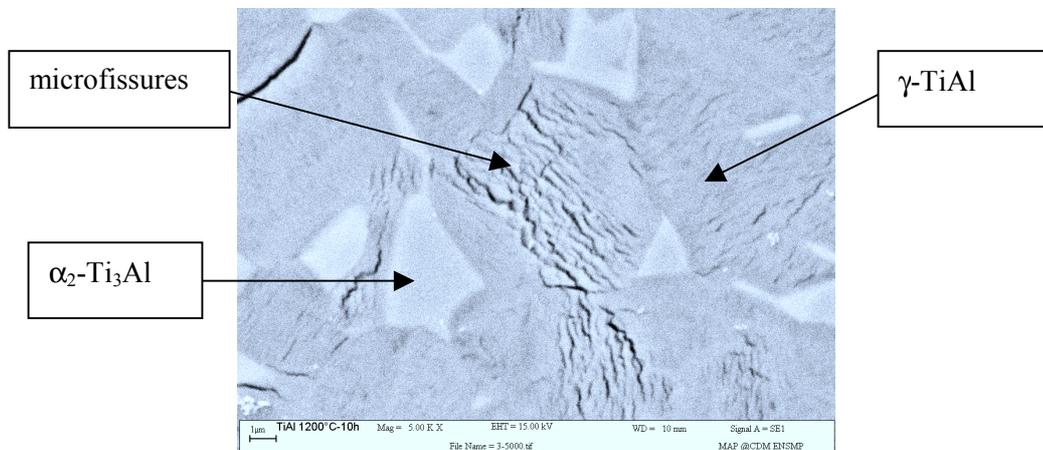
micrographie IV.7 : Microstructure proche γ de la poudre TiAl recuite à 1300°C pendant 1h sous vide secondaire après attaque chimique au réactif de Kroll (BSE).



micrographie IV.8 : Microstructure proche lamellaire de la poudre TiAl recuite à 1400°C pendant 1h sous vide secondaire après attaque chimique au réactif de Kroll (BSE).



micrographie IV.9 : Microstructure lamellaire de la poudre TiAl recuite à 1400°C pendant 10h sous vide secondaire (BSE).



micrographie IV.10 : Microfissures dans la phase γ de la poudre TiAl recuite à 1200°C pendant 10h sous vide secondaire après attaque chimique au réactif de Kroll (SE).

VI.5 Solidification et homogénéisation

On observe au cours du refroidissement lent à 20°C/min, sur la figure IV.8, deux pics (5) et (6) correspondant en principe aux mêmes réactions que celles observées au chauffage. On constate après plusieurs cycles au-delà du liquidus, à 1600°C, sur le thermogramme ATD de la figure IV.9 que ces pics ne se déplacent plus en température, preuve qu'un équilibre est atteint et que les réactions observées sont invariantes. **La température de solidus à la chauffe et de liquidus au refroidissement que l'on détermine alors sont respectivement égales à 1450°C et 1493°C.**

VII Traitements thermiques

Des traitements thermiques en creuset alumine ont été effectués sur des masses de poudre TiAl de composition Ti-48Al-2Cr-2Nb (%at.) bien plus importantes qu'en ATD, de façon à les analyser en diffraction X et en EDS. Plusieurs recuits ont été réalisés à 750°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C, sous vide secondaire avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 20°C/min, et des temps de maintien isotherme de 1h à 48h.

VII.1 Microstructures génériques obtenues après recuit

Les recuits effectués à des températures de 750°C, 1000°C et 1100°C, très inférieures à la température de transus α (1370°C) dans le domaine $\alpha_2+\gamma$, présentent une microstructure très proches de celle observée sur la poudre brute d'atomisation, avec néanmoins plusieurs grains de poudres qui s'homogénéisent (micrographie IV.5). Pour une température de recuit de 1200°C, soit légèrement au-dessus du palier eutectoïde (1125°C) dans le bas du domaine $\alpha+\gamma$, la microstructure est de type proche gamma (NG) constituée de gros grains équiaxes γ et d'une fine précipitation α_2 (micrographie IV.6). Cela s'explique par le fait que la composition nominale de la poudre de TiAl se situe à proximité du domaine monophasé γ . La microstructure obtenue après un recuit à 1300°C, au-dessous du transus α dans le milieu du domaine $\alpha+\gamma$, est aussi proche gamma (NG) avec une taille des grains γ et des précipités α_2 plus importante que dans le cas du recuit à 1200°C (micrographie IV.7) alors que l'on aurait pu s'attendre à une microstructure duplex (D). Si la température de transus α est dépassée (1400°C), la microstructure se rapproche du type proche lamellaire (NL), constituée de fines lamelles γ/α_2 et de grains γ (micrographie IV.8). Lorsque le temps de maintien à la température de 1400°C augmente, la proportion et la taille des grains lamellaires augmentent (micrographie IV.9). Par ailleurs, ces deux dernières micrographies suggèrent qu'à 1400°C s'opère un frittage libre des poudres de TiAl. Des "cous" se forment entre les poudres qui sont d'autant plus nombreux que le temps de recuit est important.

Dans tous les cas, les densités théoriques cristallographiques calculées pour les phases γ -TiAl, et α_2 -Ti₃Al à partir des spectres de diffraction X (annexe 3) sont proches des valeurs tirées de la littérature, à savoir respectivement 3,7-3,9 g/cm³ et 4,1-4,7 g/cm³. Les poudres recuites sont donc majoritairement constituées de la phase γ , car leur densité théorique déduite de leur composition massique (§II de ce chapitre) est de 3,8g/cm³, proche de la densité cristallographique de la phase γ -TiAl.

De plus, dans toutes les poudres recuites quelle que soit la température, on note sur les clichés MEB en électrons rétrodiffusés, la présence de "lamelles" noires très fines. Une observation de ces poudres à plus fort grossissement, en électrons secondaires (SE) indique qu'il s'agit de microfissures, comme le montre la micrographie IV.10. D'après S.J. Lee et col. [12], qui observent le même phénomène dans la phase γ -TiAl, ces microfissures sont dues à des contraintes de corrosion induites par le réactif d'attaque chimique au Kroll. Cette microfissuration localisée dans la phase γ indique une fragilisation de cette phase.

VII.2 Proportion des phases γ/α_2

La diffraction X, grâce à l'intensité des raies de chaque phase et à une méthode d'affinement de profil de raies du type Reitveld, aurait permis d'estimer la proportion des phases présentes dans les poudres traitées thermiquement. Cette étude n'a pas été réalisée et seule, les intensités des deux pics les plus intenses $\alpha_2(201)$ et $\gamma(111)$ ont été comparées^(*). Le rapport de ces intensités (figure IV.12) indique que la phase γ demeure la phase majoritaire dans les poudres recuites quelle que soit la température. Cela s'explique par le fait que, pour minimiser son énergie interne, le système procède avant tout au réarrangement des atomes afin de retrouver majoritairement la structure tétragonale de la phase γ telle que le prévoit le diagramme de phase d'équilibre. Néanmoins, étant

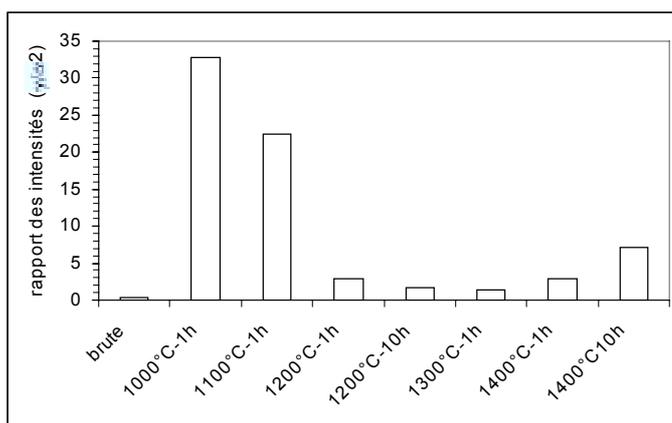


figure IV.12 : Evolution du rapport de l'intensité des raies $\gamma(111)/\alpha_2(201)$ en fonction des traitements thermiques.

donné que la microstructure de la poudre varie en fonction de la température du recuit, il n'est pas surprenant de constater que la proportion des phases γ/α_2 varie peu au-delà de 1200°C, alors qu'elle est bien plus importante pour des températures de recuit inférieures où γ est en plus grande proportion.

^(*)Pour ce calcul, il a été tenu compte que la raie $\gamma(111)$ se superpose à la raie $\alpha_2(002)$. Aussi, le rapport des intensités I_γ/I_{α_2} est donné par la relation $I_\gamma/I_{\alpha_2} = [I_{(111)}/I_{(201)}]-0,7$, où $I_{(111)}$ est l'intensité de la raie $\gamma(111)$, et $I_{(201)}$ celle de la raie $\alpha_2(201)$.

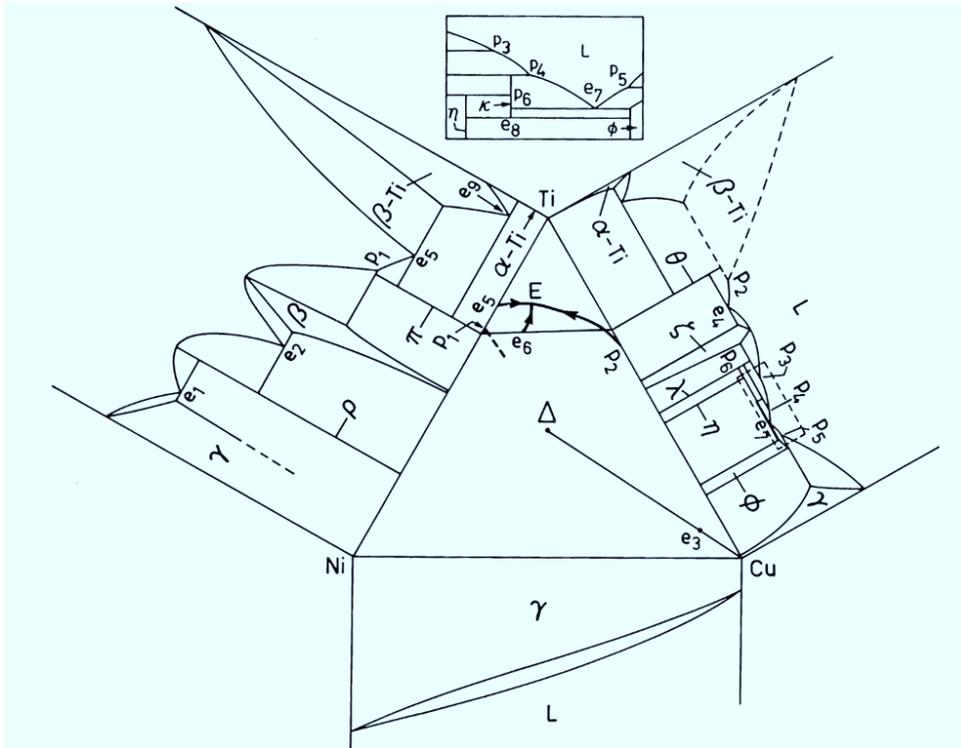


figure IV.13 : Projection des surfaces de liquidus du système Ti-Cu-Ni, d'après A.K. Jena et col. [16].

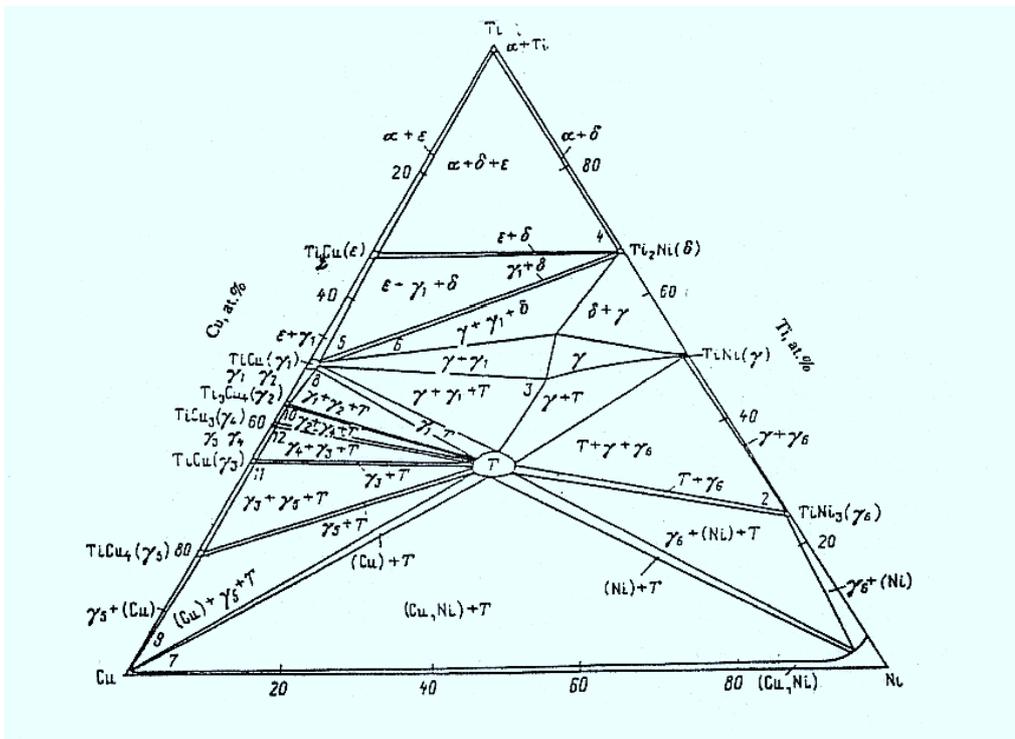


figure IV.14 : Coupe isotherme du système Ti-Cu-Ni à 600°C, d'après S.P. Alisova [17].

B LA POUDRE DE METAL D'APPORT : Ti-15Cu-15Ni (%MASS.)

Les alliages TiCuNi, n'ont vraisemblablement pas été à l'origine d'une recherche aussi abondante que les alliages γ -TiAl. Les seuls articles que nous ayons en notre possession correspondent à des études relatives à l'établissement du diagramme de phase ternaire. Les propriétés mécaniques ou physiques ne seront donc pas abordées par manque de données.

I Diagramme de phase

H.U. Pfeifer et col [13] ont étudié en 1968, le système Ti-Cu-Ni à 800°C. Ces travaux ont été repris et remis en cause dix ans plus tard par F.J.J. Van Loo et col [14], dans le cadre d'une étude sur la diffusion dans les systèmes ternaires. Les coupes isothermes du système Ti-Cu-Ni à 800°C et 870°C sont alors réalisées, et indiquent que les phases présentes à ces températures dans l'alliage Ti-12,5Ni-12,5Cu (%at), sont β Ti + Ti₂Ni + Ti₂Cu.

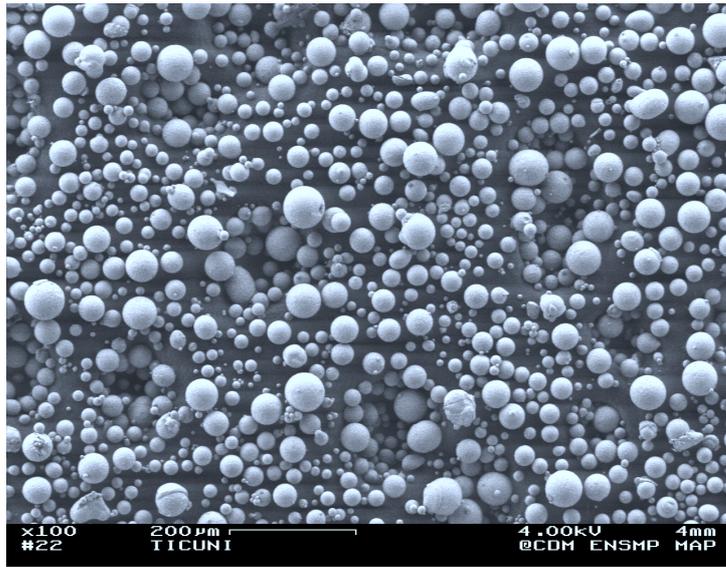
P.B. Budberg et S.P. Alisova [15] en 1981, effectuent des coupes isothermes à différentes températures 780°C, 900°C et 1012,5°C, dans le domaine riche en Ti, comprenant les phases β Ti, π -Ti₂Ni, et θ -Ti₂Cu. Ils constatent que les alliages β Ti-Ti₂Ni-Ti₂Cu se décomposent par une réaction eutectique ternaire à 900°C (β Ti + π + θ \leftrightarrow L).

En 1987, A.K. Jena et col. [16] construisent, à partir des diagrammes de phase binaire, le diagramme des surfaces de liquidus (figure IV.13) avec seulement trois réactions invariantes :

- e_3 : L \leftrightarrow (Cu) + TiCuNi à 1070°C;
- e_6 : L \leftrightarrow θ -Ti₂Cu + π -Ti₂Ni à 930°C;
- E : L \leftrightarrow β Ti + θ -Ti₂Cu + π -Ti₂Ni à 900°C.

S.P. Alisova et P.B. Budberg [17] réalisent en 1992 des travaux qui permettent une véritable compréhension de ce système, et en particulier une bonne définition des réactions invariantes (figure IV.14).

Dans le domaine riche en Ti, (figure IV.16) ils maintiennent l'existence **d'une réaction eutectique ternaire β Ti + ϵ -Ti₂Cu + δ -Ti₂Ni \leftrightarrow L, notée E₄, qu'ils proposent à 920°C**, soit 20°C plus haut que les auteurs précédents. Il est intéressant de noter cependant, qu'un doute persiste sur la validité de la réaction eutectique binaire e_4 à 1003°C : β Ti + ϵ -Ti₂Cu \leftrightarrow L. En effet, le diagramme de phase binaire Ti-Cu conventionnel (figure IV.13) indique l'existence à cette température d'une réaction péritectique p_2 : ϵ -Ti₂Cu \leftrightarrow L + β Ti (1005°C). Néanmoins, la coupe isotherme à 600°C du système ternaire Ti-Cu-Ni (figure IV.14) et la projection des surfaces de liquidus (figure IV.16), sont les deux diagrammes que nous utiliserons pour interpréter les résultats de notre étude expérimentale. On remarque de plus, la grande stabilité de l'intermétallique ternaire τ dans les alliages pauvres en Ti.



micrographie IV.11: Particules de poudre TiCuNi brute d'atomisation (SE).

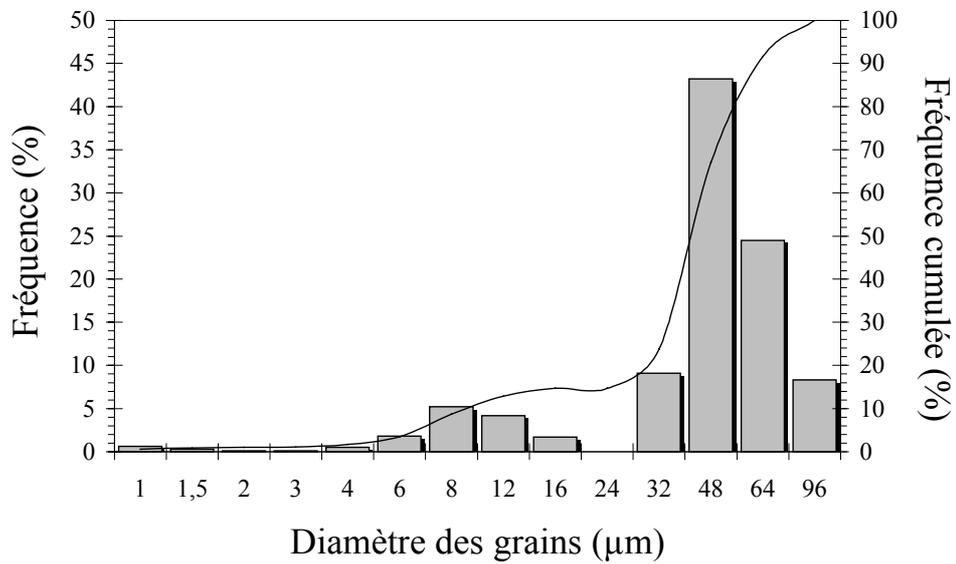


figure IV.15: Distribution granulométrique des particules de poudre TiCuNi brute d'atomisation tamisée à 63µm.

II Composition

Le fondant Ti-15Cu-15Ni (%mass.) correspond en pourcentage atomique à Ti-12Cu-13Ni. La composition donnée par le fournisseur a été vérifiée au CdM, grâce à la sonde de Castaing, sur une poudre brute d'atomisation enrobée et polie.

	Eléments majeurs			Eléments mineurs		
	Ti	Cu	Ni	Fe	C	O
Fournisseur(%at.)	74,65	12,23	13,12	0,0018	0,0059	0,0032
Mesuré (%at.)	74,81	11,88	12,75			
Ecart type	2,82	1,32	1,61			

tableau IV.3: Composition de la poudre TiCuNi

Comme pour la poudre de TiAl, on est en mesure de calculer la densité théorique de cette poudre TiCuNi, à partir de sa composition nominale, et de la densité théorique de ses éléments majeurs. Cette valeur déterminée à partir d'une loi des mélanges vaut **5,29g/cm³** (cf détails du calcul, chapitre VI, §I.3.1.a).

III Morphologie

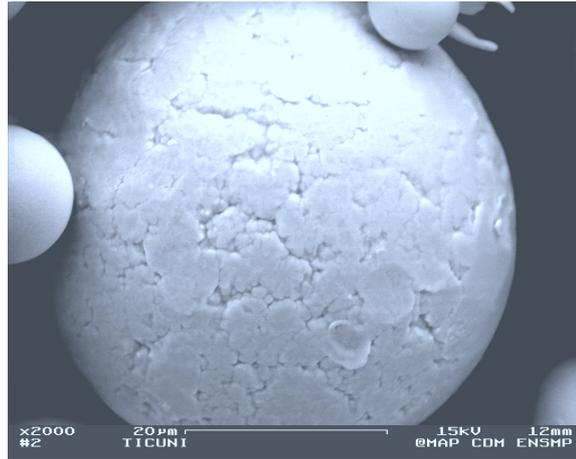
La poudre TiCuNi a été livrée par Crucible avec une granulométrie moyenne de 150µm, mais, **pour des raisons d'homogénéité du mélange avec la poudre TiAl tamisée à 63µm, une opération de tamisage à 63µm a également été effectuée sur la poudre de fondant.** Néanmoins, la taille des poudres de TiCuNi se révèle être moins importante que celle des poudres TiAl, car le TiCuNi, jouant le rôle du métal d'apport dans le procédé de brasage-diffusion, va commencer à fondre vers 900°C.

Les observations de la poudre atomisée ont été faites avec le microscope à balayage à canon à effet de champ, en électrons secondaires avec une tension d'accélération de 4kV.

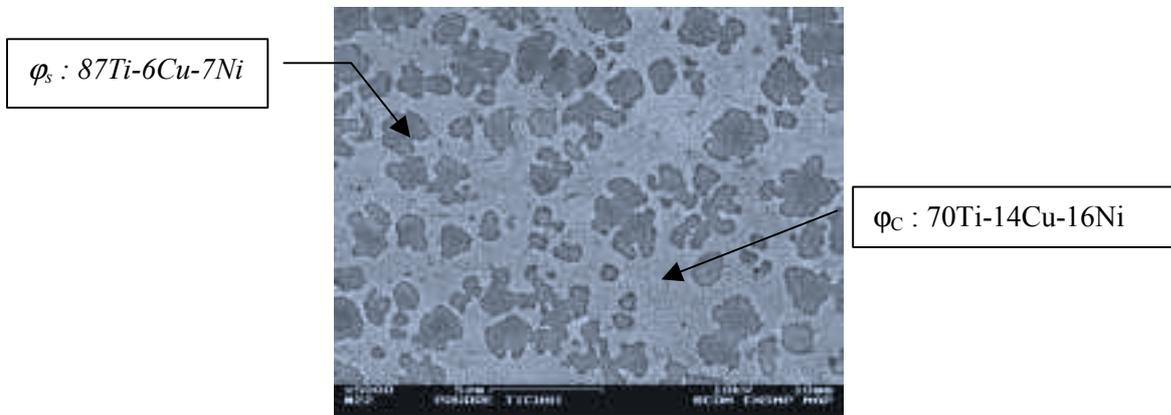
On constate sur la micrographie IV.11, que les poudres TiCuNi, tout comme les poudres de TiAl, sont sphériques, avec cependant une distribution de taille apparemment plus étalée que la poudre TiAl.

Cette observation a été confirmée par une granulométrie laser CILAS, permettant la réalisation d'une distribution de la taille des particules de poudre TiCuNi (figure IV.15).

On remarque la présence de deux populations : des petites et des grosses particules. Les fines poudres ont un diamètre moyen de 10µm, et les grosses de 50µm. **Le diamètre médian** de l'ensemble est de **40µm**.



micrographie IV.12 : Particule de poudre TiCuNi brute d'atomisation (SE).



micrographie IV.13 : Poudre TiCuNi brute d'atomisation enrobée et polie (BSE).

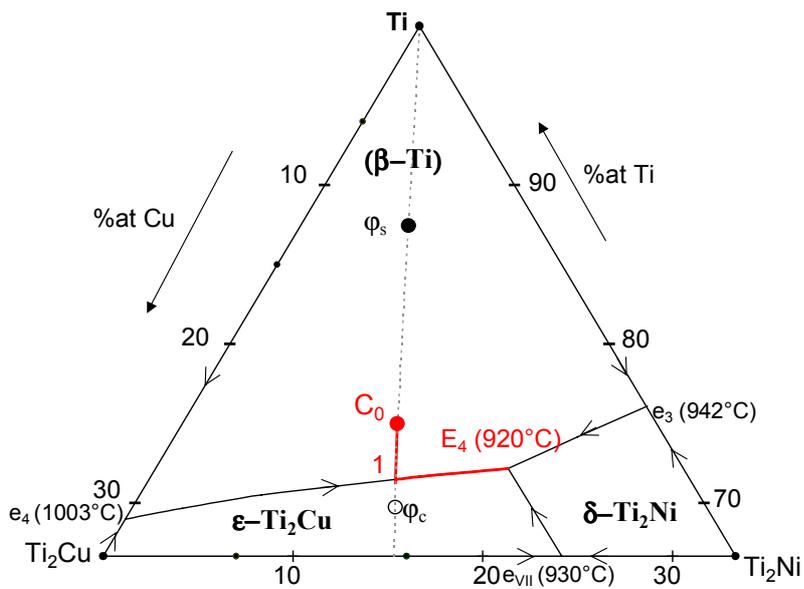


figure IV.16 : Partie riche en Ti du diagramme ternaire Ti-Cu-Ni (surface de liquidus).

IV Observations métallographiques

Des observations réalisées au MEB à canon à émission à effet de champ, en électrons secondaires (SE) indiquent qu'une particule de poudre présente une solidification dendritique ou cellulaire (micrographie IV.12). Les observations sous 10kV en BSE de la poudre TiCuNi enrobée et polie (micrographie IV.13) montrent que **sa microstructure à l'état brut d'atomisation est biphasée alors que l'on s'attendrait à avoir une microstructure triphasée $\alpha\text{Ti}+\varepsilon\text{-Ti}_2\text{Cu}+\delta\text{-Ti}_2\text{Ni}$ à l'équilibre thermodynamique** (figure IV.14).

Des analyses semi-quantitatives en EDS permettent d'identifier la nature des deux phases en présence: l'une de couleur claire (φ_c), l'autre de couleur sombre (φ_s) qui rappelle une forme dendritique. Ces deux phases ont pour composition respective 70Ti-14Cu-16Ni (%at), et 87Ti-6Cu-7Ni (%at), et appartiennent, d'après la coupe isotherme à 600°C (figure IV.14), au même domaine triphasé $\alpha\text{Ti}+\varepsilon\text{-Ti}_2\text{Cu}+\delta\text{-Ti}_2\text{Ni}$. Or, d'un point de vue métallurgique, il n'en reste pas moins que la poudre est constituée de deux phases (micrographie IV.13), qui de surcroît sont homogènes. Néanmoins, sur la projection des surfaces de liquidus (figure IV.16), les points représentatifs des deux phases φ_c et φ_s sont alignés avec celui de la composition nominale Co de la poudre Ti-12Cu-13Ni (%at), prouvant que les analyses chimiques des phases sont cohérentes et que la poudre se trouve dans un état hors d'équilibre. Dans la mesure où la poudre TiCuNi, comme la poudre TiAl, a été atomisée, la rapide solidification du mode d'élaboration des poudres a hypertempéré la structure. **Elle est donc composée de dendrites riches en titane (phase sombre) et d'un liquide interdendritique trempé (phase claire) dont la composition est plutôt proche de l'eutectique binaire (représenté par le point 1) que de l'eutectique ternaire E_4 .**

V Transformations de phase s

Les transformations de phases qui s'opèrent au cours du chauffage et du refroidissement de la poudre Ti-12Cu-13Ni (%at) ont été déterminées grâce à des analyses thermiques différentielles. **Il est important de rappeler que seules les réactions survenant à l'état solide sont intéressantes puisque mélangée à la poudre TiAl de métal de base dans le procédé RBD, la poudre de fondant après être passée à l'état liquide, réagit avec le métal de base, et change rapidement de composition.** Le thermogramme de la figure IV.17 obtenu au cours d'un essai ATD à quatre cycles réalisés à 1100°C sans temps de maintien, sous argon de la poudre TiCuNi brute d'atomisation, présente des pics exothermiques et endothermiques au chauffage qui peuvent s'expliquer grâce au diagramme d'équilibre ternaire Ti-Cu-Ni.

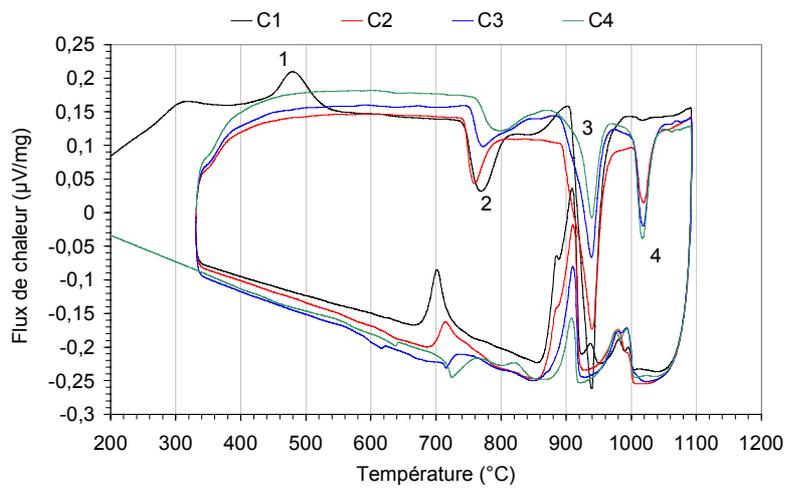
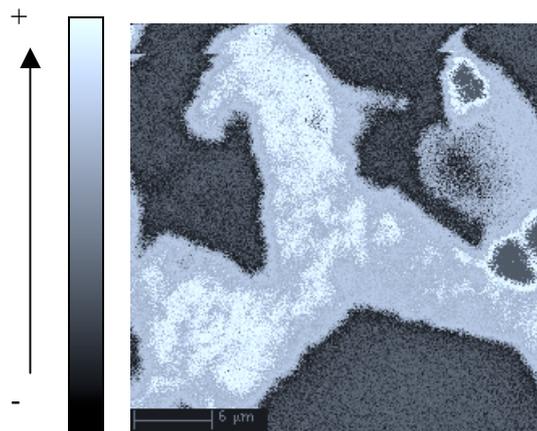
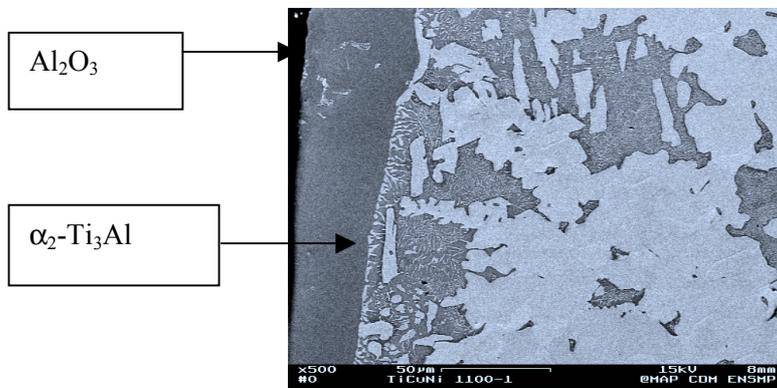


figure IV.17: Thermogrammes de quatre cycles successifs effectués sur la poudre TiCuNi brute d'atomisation chauffée à 1100°C-0min puis refroidie à 20°C/min sous Argon.



micrographie IV.14: Cartographie X en Al du fondant TiCuNi, ayant subi un cycle ATD à 1200°C avec un temps de maintien de 15 min à 20°C/min sous Argon.



micrographie IV.15 : Interface Al_2O_3 / TiCuNi après recuit à 1100°C pendant 1 heure sous vide secondaire.

V.1 Passage de l'état métastable à un état plus stable

Le premier pic (1) exothermique, qui se produit vers 450°C correspond à une réaction irréversible puisqu'il n'est présent qu'au premier cycle (figure IV.17). **Il s'agit, comme dans le cas de la poudre TiAl, du retour à un équilibre plus stable de la poudre TiCuNi.** En effet, cette poudre est aussi produite par atomisation au gaz, avec des vitesses de refroidissement très rapides. Rappelons qu'en ATD anisotherme, les réactions d'équilibre à la montée en température doivent toutes se traduire par des pics endothermiques. Le pic (1) échappant manifestement à cette règle peut alors s'expliquer par la transformation irréversible $\beta \leftrightarrow \alpha$, laquelle s'accompagne d'un échauffement de l'échantillon.

V.2 Réactions invariantes

Ensuite, le pic (2) endothermique qui apparaît à la chauffe vers 742°C correspond à la réaction eutectoïde $\alpha\text{Ti} + \varepsilon\text{-Ti}_2\text{Cu} + \delta\text{-Ti}_2\text{Ni} \leftrightarrow \beta\text{Ti}$, à l'issue de laquelle trois phases β , ε et δ sont en équilibre. **Lorsque la température de solidus est atteinte, soit 902°C** au pied du pic (3) sur le thermogramme ATD, la réaction eutectique ternaire $\beta\text{Ti} + \varepsilon\text{-Ti}_2\text{Cu} + \delta\text{-Ti}_2\text{Ni} \leftrightarrow \text{L}$, représentée par le point E_4 (figure IV.16) conduit à une fusion partielle amenant à la disparition de δ . La fusion se poursuit par une réaction eutectique binaire du point E_4 jusqu'au point 1, conduisant à la disparition de ε . Au-delà, il se produit une fusion simple de la solution solide βTi qui prend fin au point C_0 représentatif de la composition nominale de la poudre TiCuNi, **à la température de 950°C** (relevée au refroidissement). Ces réactions de fusions successives sont comprises dans le pic (3), qui tout naturellement est large et intense.

V.3 Solidification

A la solidification, à partir du liquidus de 950°C, on a théoriquement le point figuratif de la composition du liquide qui suit le chemin C_01E_4 , au cours duquel **β , ε et δ précipitent successivement** (figure IV.16). La réaction eutectoïde s'effectue quant à elle à 720°C, soit 20°C plus bas qu'au chauffage. Cela peut s'expliquer par une cinétique plus lente pour le phénomène de précipitation que pour celui de dissolution.

V.4 Interaction TiCuNi / Al₂O₃

Sur le thermogramme de la poudre TiCuNi chauffée à 1100°C sans temps de maintien (figure IV.17), on note la présence d'un pic supplémentaire vers 1000°C dès le second chauffage ainsi qu'au refroidissement et aux cycles suivants. Ce pic ne s'explique pas avec le sous-système ternaire (Ti-Ti₂Ni-Ti₂Cu), et son intensité croît au détriment de celle des autres réactions au cours des cycles successifs.

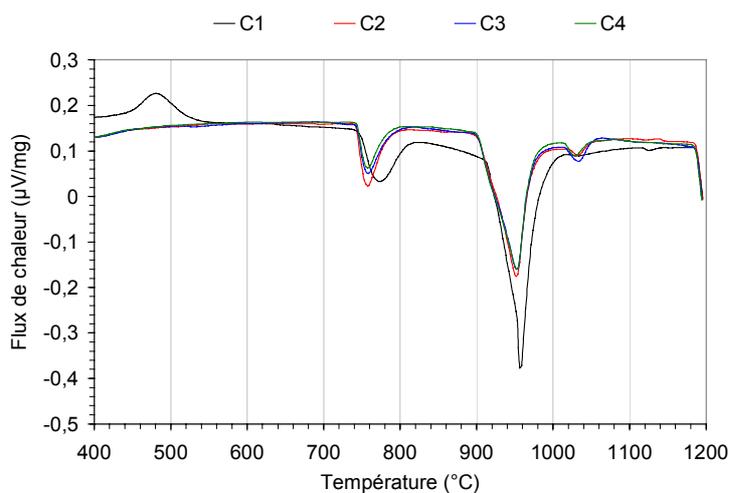
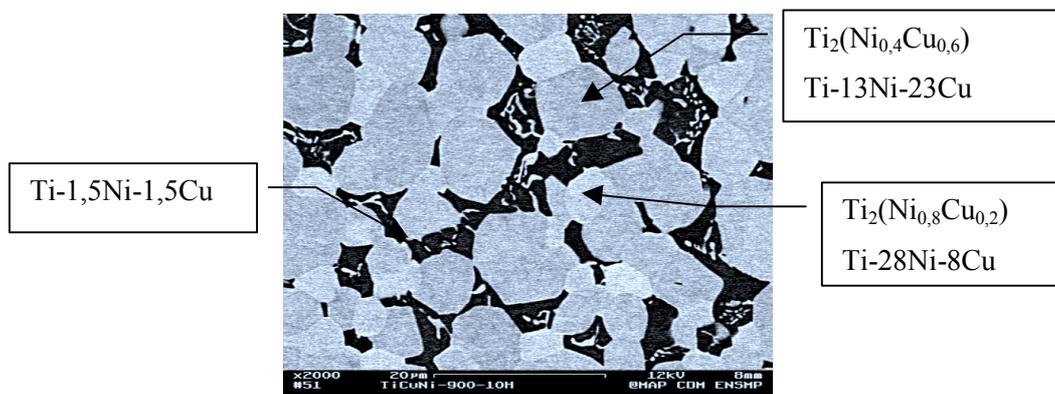


figure IV.18 : Thermogrammes des 4 chauffages successifs effectués à 1200°C pendant 30min à 20°C/min sous argon sur la poudre TiCuNi dans un creuset en alumine revêtu de stop-off.



micrographie IV.16: Poudre TiCuNi recuite à 900°C pendant 10 heures sous vide secondaire

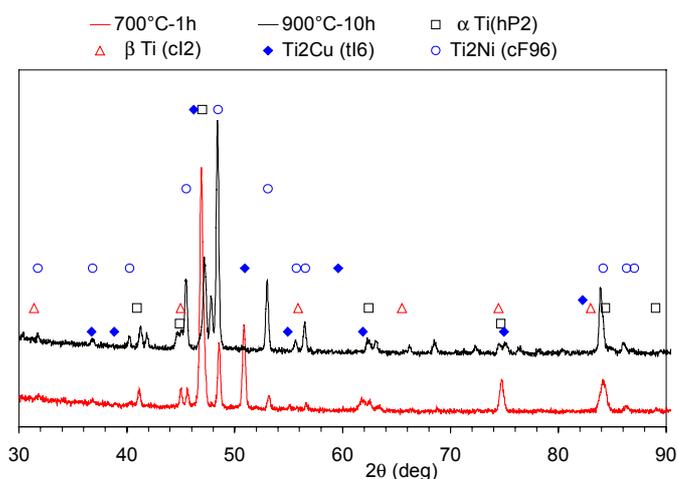


figure IV.19 : Spectres de diffraction X de la poudre TiCuNi recuite à 700°C pendant 1 heure et 900°C pendant 10 heures sous vide secondaire.

L'hypothèse suggérée pour expliquer ce pic est l'existence **d'une interaction entre la poudre de fondant et le creuset en alumine**. En effet, une analyse X effectuée sur la poudre ayant subi un chauffage au-delà de la température de liquidus, indique la présence d'Al dans certaines phases (micrographie IV.14). Cette présence est quantifiée à la sonde de Castaing à environ 6%at. De plus, l'analyse chimique réalisée à la microsonde ainsi que l'analyse par diffraction X menée sur la couche de réaction du TiCuNi au contact du creuset Al_2O_3 après un traitement thermique au-delà du liquidus à 1100°C pendant 1 heure sous vide secondaire (micrographie IV.15), indiquent la présence de la phase Ti_3Al d'environ $20\mu\text{m}$ d'épaisseur. **La formation d'une couche de Ti_3Al à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCuNi}$ suggère que c'est le Ti, élément majoritaire du fondant qui est le plus avide d'aluminium.**

Le creuset alumine peut être revêtu d'une barrière de diffusion (stop-off), à base d'Yttrine Y_2O_3 , qui permet de minimiser l'interaction alumine/fondant pendant un certain temps seulement. En effet, la poudre de TiCuNi chauffée successivement 4 fois à 1200°C avec un temps de maintien de 30 minutes (figure IV.18) réagit manifestement beaucoup moins vite que celle chauffée à 1100°C sans temps de maintien (figure IV.17).

VI Traitements thermiques

Des recuits à l'état solide sous vide secondaire ont été réalisés afin de confirmer certains résultats d'ATD. Ces traitements ont été effectués à une température supérieure ou inférieure à la température de la réaction eutectoïde $T_e=740^\circ\text{C}$. La masse de poudre utilisée dans les deux cas est de 4 grammes, placée dans un creuset en alumine.

Pour un recuit à 700°C pendant 1 heure, où se produit un retour vers un état plus stable de la poudre, on obtient toujours une microstructure biphasée composée de la dispersion d'une fine phase riche en Ti dans une matrice plus claire riche en Ni et Cu. Ces deux phases sont trop fines pour déterminer avec précision leur composition respective. Toutefois, une analyse en diffraction des rayons X (figure IV.19) révèle un grand nombre de pics dont certains peuvent être attribués aux phases $\epsilon\text{-Ti}_2\text{Cu}$, $\delta\text{-Ti}_2\text{Ni}$ et $\alpha\text{-Ti}$. Pour la poudre recuite à 900°C , soit légèrement au-dessous de la température de solidus, pendant 10h, la microstructure est nettement triphasée (micrographie IV.16), composée d'intermétalliques de type $\text{Ti}_2(\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x})$ tantôt riches en Cu : $\text{Ti}_2(\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6})$, tantôt riches en Ni : $\text{Ti}_2(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2})$, noyés dans une matrice riche en Ti. Par rapport aux deux phases présentes dans la poudre brute d'atomisation (figure IV.16), les points figuratifs des trois phases constituant la microstructure des poudres recuites, s'éloignent du point figuratif de la poudre de composition initiale C_0 . De plus, les diagrammes de diffraction X des poudres recuites comparés à celui de la poudre atomisée, présentent des pics supplémentaires indexés par les raies des phases $\epsilon\text{-Ti}_2\text{Cu}$ et $\delta\text{-Ti}_2\text{Ni}$, avec une intensité d'autant plus grande que la température de recuit est élevée et que le temps de maintien est important. Cela prouve qu'à l'issue des recuits à l'état solide, il s'établit un retour progressif à l'équilibre de la poudre de TiCuNi.

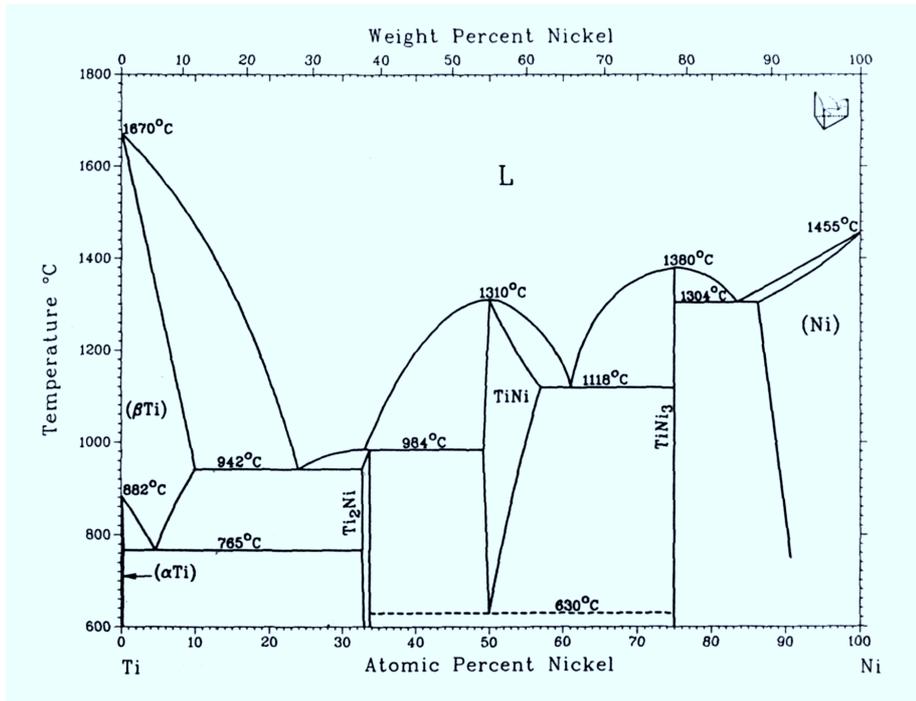
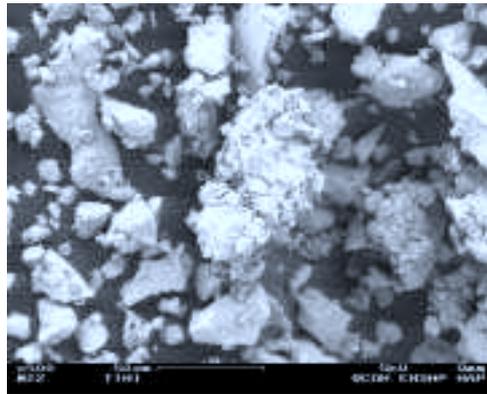
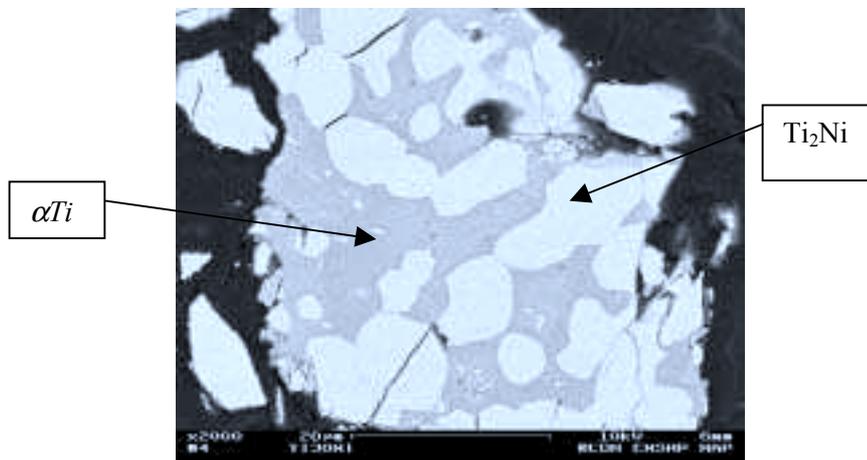


figure IV.20: Diagramme de phase binaire Ti-Ni [18].



micrographie IV.17: Poudre de Ti-30Ni (%mass.), (SE).



micrographie IV.18: Particule de poudre Ti-30Ni (%mass.) enrobée et polie, (BSE).

C LA POUDRE DE METAL D'APPORT Ti : 30Ni (%MASS.)

Le matériau d'apport Ti-30Ni (%mass.) peut avantageusement remplacer la poudre TiCuNi. En effet, il permet une interprétation plus simple des réactions se produisant entre le fondant et la poudre de métal de base TiAl, en ne se basant non pas sur le diagramme quaternaire Ti-Al-Ni-Cu, mais sur le ternaire Ti-Al-Ni (en négligeant toutefois les éléments mineurs tels que le Cr et le Nb du TiAl). Par ailleurs, l'absence de Cu dans le fondant TiNi n'altère pas ses propriétés de mouillabilité vis-à-vis des bases TiAl, et sa température de liquidus reste quasi inchangée.

I Diagramme de phase

Le diagramme d'équilibre du système binaire Ti-Ni proposé par J.L. Murray [18] en 1987 (figure IV.20) est parfaitement bien connu. Ce diagramme indique une réaction eutectoïde à 765°C, une réaction péritectique à 984°C, et trois réactions eutectiques à respectivement 942°C, 1118°C, et 1304°C.

De nombreuses études ont été menées sur la partie riche en Ti du diagramme. S.M.L. Sastry [19] a observé la présence d'une phase β Ti, à température ambiante, dans les alliages proches de la composition eutectoïde. Les alliages à faible concentration de Ni ayant subi une trempe rapide présentent quant à eux de fines lamelles martensitiques [20]. R. Nagarajan et col [21] ont montré en 1994, qu'à l'équilibre, l'alliage de composition Ti-30Ni(%at) se solidifie en formant la phase Ti_2Ni par la réaction eutectique $L \leftrightarrow \beta Ti + Ti_2Ni$, suivie de la réaction eutectoïde $\beta Ti \leftrightarrow \alpha Ti + Ti_2Ni$. Par contre, la solidification hors d'équilibre de cet alliage à 30%at. Ni peut amener à la suppression de la phase hypereutectique Ti_2Ni , et à la formation d'une phase métastable β et d'une phase amorphe.

II Morphologie

La poudre de métal d'apport Ti-30Ni utilisée pour remplacer la poudre Ti-15Cu-15Ni (%mass.) est constituée de 30%mass. de Ni soit Ti-26Ni (%at), et est désignée simplement dans notre étude par "TiNi". Cette poudre fournie par Goodfellow a été observée au microscope électronique à balayage à canon à effet de champ. On constate sur la micrographie IV.17 que sa morphologie est loin d'être sphérique, laissant penser **qu'elle provient d'un broyage**, contrairement au TiCuNi qui était atomisé. Sa distribution de taille de particules apparaît relativement large.

En raison de la forme aciculaire des particules, son écoulement est fortement diminué. Il s'ensuit un mauvais mélange avec la poudre TiAl.

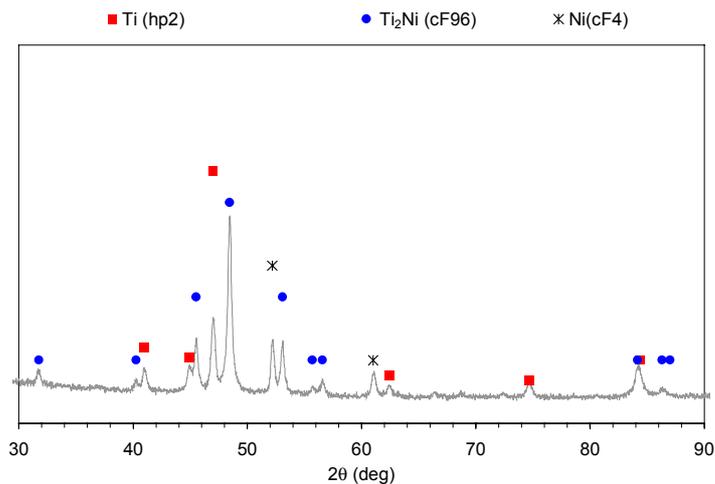


figure IV.21 : Diagramme de diffraction X du fondant TiNi brute de réception.

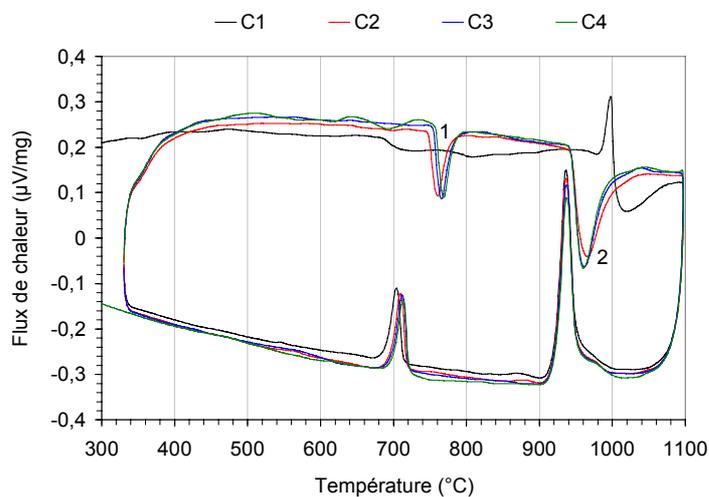


figure IV.22 : Thermogrammes ATD de la poudre TiNi chauffée à 1100°C-0min sous argon à 20°C/min, puis refroidie, pendant quatre cycles consécutifs.

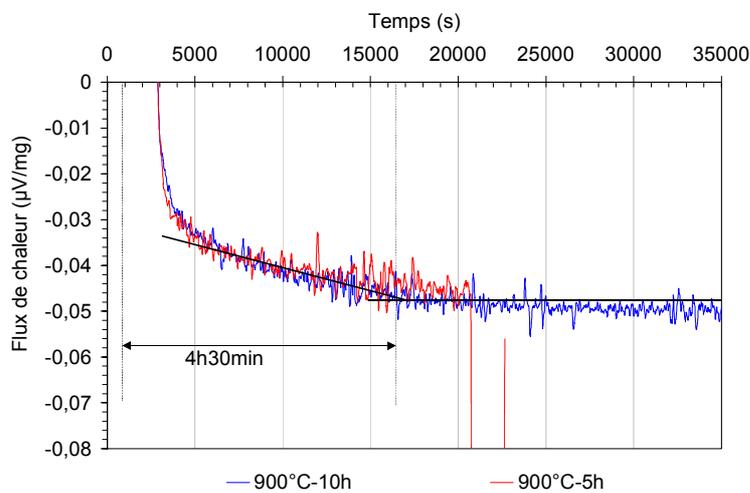


figure IV.23 : Cycle d'homogénéisation à 900°C de la poudre Ti-30Ni pendant 5 et 10 heures.

III Observations microstructurales

Une analyse EDS au MEB sous 15kV couplée à des observations en électrons rétrodiffusés, montre que la poudre est biphasée comme suggéré sur la micrographie IV.18. Elle contient une phase claire Ti_2Ni et une phase plus sombre correspondante à la solution solide (αTi). **La poudre Ti-30Ni a donc une composition comprise dans le domaine biphasé $\alpha-Ti+\delta-Ti_2Ni$ du diagramme de phase binaire Ti-Ni** (figure IV.20). On peut observer sur la micrographie IV.18, que l'intermétallique Ti_2Ni présente des fissures après polissage prouvant sa fragilité.

IV Structure cristallographique

L'analyse en diffraction X de cette poudre TiNi est présentée en figure IV.21. Le diagramme de diffraction X de la poudre TiNi brute de réception présente de nombreux pics indexés par la structure hexagonale hP2 de la phase $\alpha-Ti$, la structure cubique cF96 de la phase Ti_2Ni , ainsi que la structure cubique cF4 du Ni pur. **La présence du Ni pur montre que la poudre TiNi est certainement issue d'un frittage-réaction entre du Ti et du Ni pur** dont une certaine quantité n'a pas été totalement consommée au cours du frittage-réaction.

V Transformations de phases

Lorsqu'on effectue un essai d'ATD à 1100°C sur la poudre TiNi (figure IV.22), on observe à la première montée en température une dérive de la ligne de base à partir de 700°C suivie d'un pic exothermique à 1000°C, indiquant respectivement une diffusion à l'état solide du Ni et la formation de composés intermétalliques. Par ailleurs, on observe une chute progressive de la prise en poids dans un domaine de température de 800°C à 1000°C. Il pourrait s'agir d'un dégagement gazeux indiquant alors que la poudre a été broyée en voie humide avec un liant. On constate enfin la présence d'un pic endothermique à la suite du pic exothermique, qui pourrait correspondre à la réaction eutectique binaire malgré sa température élevée.

Afin de confirmer cette hypothèse et retrouver la réaction eutectoïde à 765°C relative à la composition Ti-30Ni (%mass.) décrite dans le diagramme d'équilibre Ti-Ni, on effectue un cycle d'homogénéisation en ATD à l'état solide à 900°C sous argon. La figure IV.23 indique que **l'homogénéisation est atteinte en 4h30 avec ce traitement thermique à 900°C**.

Toutefois, on constate sur la figure IV.24 qu'après un premier cycle d'homogénéisation de 5 heures à 900°C, le pic (2) est toujours décalé vers une plus haute température par rapport à la température eutectique binaire. Néanmoins, il s'agit bien de cette réaction, puisqu'au refroidissement on observe le pic de solidification du liquide eutectique à 963°C.

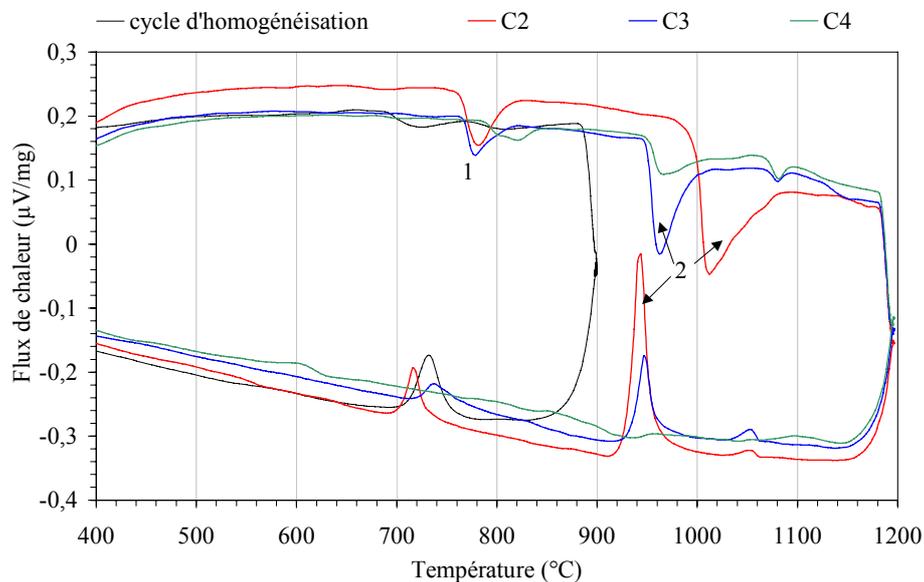


figure IV.24 : Thermogrammes ATD de la poudre TiNi chauffée à 900°C pendant 5heures sous argon à 20°C/min (traitement d'homogénéisation) puis réchauffée à 1200°C-15min pendant trois cycles consécutifs.

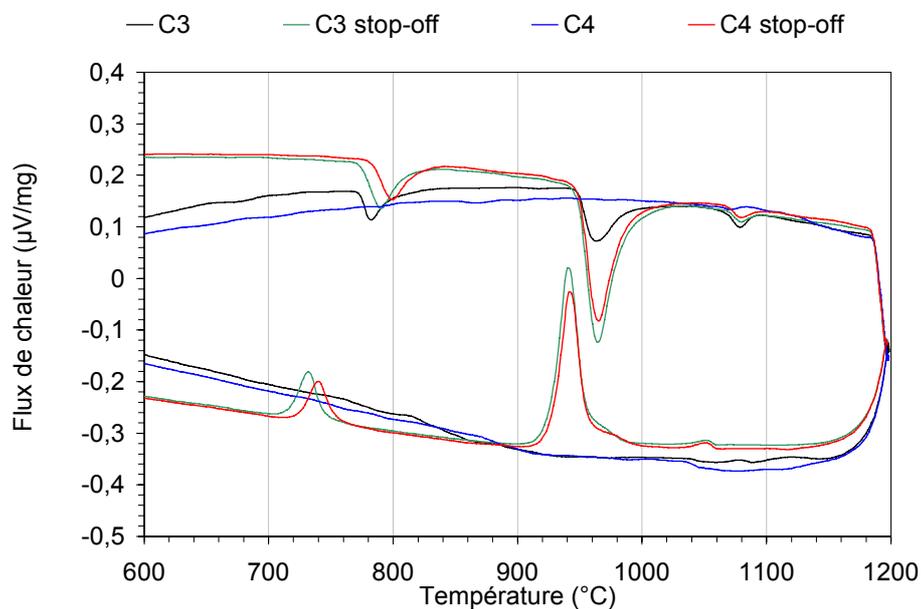


figure IV.25 : Thermogrammes ATD des 3^{ème} et 4^{ème} fusion de la poudre TiNi, effectuées dans un creuset en alumine revêtu ou non d'Ytrine.

Pour résumer, le premier cycle ATD d'une poudre brute de réception et non homogénéisée n'est pas exploitable. Il faut attendre le deuxième chauffage, après que le premier ait été effectué au-delà de la température de liquidus, pour retrouver les deux réactions invariantes caractéristiques de la poudre Ti-30Ni (%mass.).

Ces réactions correspondent aux deux pics endothermiques (1) et (2) observés sur la figure IV.24 :

- le pic (1) correspond à la réaction eutectoïde : $Ti_2Ni + \alpha Ti \leftrightarrow \beta Ti$ avec une température au pied du pic de 743°C, preuve qu'après une première montée en température au-delà du liquidus, la poudre retrouve un équilibre thermodynamique.
- le pic (2), le plus large et le plus intense correspond à la réaction eutectique : $Ti_2Ni + \beta Ti \leftrightarrow L$, dont **la température de solidus au pied du pic est de 940°C**. En fait, ce pic reflète deux transformations, à savoir la disparition de β suivie de celle de δ . **Au refroidissement, δ précipite à la température de liquidus de 1000°C**. Tout ceci nous amène naturellement à conclure que la poudre Ti-30Ni est représentative d'un alliage Ti-Ni hypereutectique.

Les pics correspondant à ces deux réactions invariantes sont observés aux mêmes températures caractéristiques avec une intensité inchangée, au cours des chauffages successifs en montée en température comme en descente pour une ATD menée à 1100°C sans temps de maintien isotherme (figure IV.22). Cependant, pour une température de 1200°C avec un temps de maintien isotherme de seulement 15 minutes (figure IV.24), on observe après la première fusion une diminution de l'intensité de ces réactions invariantes, qui disparaissent presque totalement au bout de la troisième fusion. De plus, au troisième chauffage, on observe l'apparition d'un nouveau pic peu intense vers 1078°C qui reste à identifier.

Ces phénomènes révèlent que la composition de la poudre varie rapidement au cours du temps ce qui met en cause, comme dans le cas de la poudre TiCuNi, le caractère inerte du creuset en alumine. En effet, il pourrait là aussi s'agir d'une interaction fondant/alumine entraînant alors un changement de composition ainsi que la disparition des réactions invariantes citées ci-dessus.

Afin d'évaluer l'interaction du creuset avec le fondant, des cycles ATD à 1200°C-15min ont été réalisés avec des creusets revêtus d'oxyde d'yttrium (stop-off). On constate sur la figure IV.25, que Y_2O_3 joue son rôle de barrière de diffusion pendant un certain temps, puisqu'au quatrième chauffage on observe encore un pic eutectique assez intense, mais légèrement plus faible que celui observé au troisième chauffage. **Aussi, le fait d'utiliser la poudre TiNi avec le creuset revêtu de stop-off cela diminue très nettement l'interaction fondant/alumine, comparativement au fondant TiCuNi.**

Résumé

La constitution de chaque poudre et leur morphologie ont bien été identifiées. Les compositions déterminées ne diffèrent pratiquement pas de celles données par les fournisseurs. Les poudres atomisées au gaz, c'est-à-dire le TiAl et le TiCuNi, présentent des particules relativement sphériques, avec un diamètre médian valant pour chacune 40 μ m après tamisage à 63 μ m. Les particules de la poudre TiNi sont quant à elles loin d'être sphériques et ont une forme aciculaire indiquant qu'elles proviennent sans doute d'un broyage. La densité théorique calculée de la poudre de TiAl est de 3,8g/cm³ et celle du fondant TiCuNi de 5,29g/cm³.

Les observations microstructurales ont révélé que les poudres TiAl et TiCuNi brutes d'atomisation n'étaient pas à l'équilibre thermodynamique. En effet, on a observé sur chacune, des dendrites de solidification entourées d'une phase homogène indiquant que la vitesse de refroidissement au cours de l'atomisation est très rapide, proche d'une trempe.

La poudre TiAl de métal de base est constituée à l'état brute d'atomisation de dendrites α majoritaires avec une phase interdendritique γ minoritaire. Après un recuit au-delà de 700°C, la poudre TiAl retrouve un état plus stable caractérisé par une proportion bien plus importante de phase γ par rapport à la phase α . Quant à la phase ordonnée de α (phase α_2), elle semble être obtenue après un traitement thermique au-delà de la température eutectoïde (1125°C). Ce n'est donc qu'après un tel traitement que la poudre de TiAl retrouve véritablement un état thermodynamiquement stable, et si toutefois la température de refroidissement est suffisamment lente.

Quant à l'état hors d'équilibre de la poudre TiCuNi, il se trouve être confirmé par sa microstructure biphasée, riche en dendrites β -Ti et en liquide interdendritique homogène, alors que le diagramme d'équilibre ternaire prévoit trois phases à l'équilibre (α -Ti, ϵ -Ti₂Cu et δ -Ti₂Ni). Cet état hors d'équilibre se manifeste par l'apparition en ATD d'un pic exothermique irréversible vers 450°C, traduisant principalement la transformation de β en α . Des recuits sous vide à l'état solide au-delà de la température eutectoïde (740°C) pendant un temps relativement long, permettent au fondant de revenir lentement à l'équilibre c'est-à-dire de présenter une microstructure triphasée.

Ainsi, pour ces deux poudres, les résultats de diffraction X, les ATD et les traitements thermiques, permettent de dire que ces poudres retrouvent un équilibre thermodynamique lorsqu'elles subissent des recuits à l'état solide, et cela d'autant plus rapidement que la température est élevée et que le temps de maintien isotherme est long.

Les températures de solidus et de liquidus de la poudre de TiAl valent respectivement 1455°C et 1490°C, soit un intervalle de solidification relativement faible de 35°C, rendant le métal de base peu sensible à la ségrégation chimique lors de sa solidification. Par ailleurs, le fondant TiCuNi présente un solidus de 902°C et un liquidus de 950°C soit un intervalle de solidification de près de 50°C.

On constate qu'à l'état liquide, le fondant TiCuNi réagit de façon non négligeable avec le creuset en alumine, provoquant ainsi son enrichissement en Al. Cette interaction est incontestablement moins importante avec la poudre TiAl après sa complète fusion. Néanmoins, l'utilisation du TiCuNi n'est pas remise en cause, puisque dans une opération de rechargement-brasage-diffusion (RBD), le creuset en alumine n'intervient plus.

La poudre TiNi brute de réception présente quant à elle une microstructure apparemment en accord avec sa composition nominale et le diagramme de phase binaire Ti-Ni, puisqu'elle apparaît essentiellement biphasée α Ti + Ti₂Ni. Cependant, les ATD et la diffraction X ont montré qu'elle avait une composition hors d'équilibre du fait de son mode d'élaboration proche de la mécanosynthèse. Une homogénéisation de la poudre est alors nécessaire pour obtenir un

état d'équilibre thermodynamique. Il apparaît qu'une diffusion à l'état solide, proche du solidus (900°C-10h), soit insuffisante pour obtenir une poudre à l'équilibre thermodynamique. Ce n'est qu'après une première fusion, au-delà du liquidus, que la poudre TiNi suit parfaitement bien le diagramme de phase binaire Ti-Ni. Sa température de solidus est de 940°C et sa température de liquidus de 1000°C, soit un intervalle de solidification de 60°C. Les événements thermiques du fondant TiNi sont quasi identiques à ceux du fondant TiCuNi avec cependant un décalage en température de quelques dizaines de degrés (la substitution du Ni par du Cu abaissant de 40 à 50°C le solidus et le liquidus du fondant).

L'interaction du fondant TiNi avec le creuset ATD en alumine n'est observée qu'après une fusion à 1200°C, soit 100°C plus haut que le fondant TiCuNi, et le revêtement du creuset alumine par un stop-off (Y_2O_3) augmente encore plus le temps d'incubation.

La poudre TiNi de par ses qualités comparables à celles de la poudre TiCuNi et sa plus faible interaction avec l'alumine, pourrait être envisagée comme fondant dans le procédé de brasage-diffusion, si on pouvait facilement disposer d'une poudre préalliée et atomisée au gaz à un coût raisonnable.

Références bibliographiques

- [1] GOUMA P.I., DAVEY S., ASHWORTH M.A., et col. Heterogeneities in cold crucible melted and gas atomised TiAl based alloys. *Powder Metallurgy*, 1997, vol. 40, n°2, p135-138.
- [2] REED S. Induction Skull Melting (ISM) Process. In : *Gamma Titanium Aluminides*, Ed. Y.W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi. The minerals, Metals and Materials Society, 1995, p475-482.
- [3] YOLTON C.F. Gas atomized Titanium and Titanium aluminide alloys. *P/M in aerospace and defense technologies*, Seattle, 1989, p123-131.
- [4] GERMAN R.M. In : *Powder Metallurgy Science*, p103.
- [5] DELANNAY F. Frittage, matériaux frittés et métallurgie des poudres. *Cours de l'Université Catholique de Louvain*, Département des Sciences des Matériaux et des Procédés, 1990.
- [6] ROUSSEAU J.J. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Ed. Masson, Paris, 1995, p76.
- [7] HUANG S.C. Alloying Considerations in Gamma-Based Alloys, *Structural Intermetallics*, Ed. R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, et al, TMS Symp. Proc., 1993, p299-307.
- [8] KIM J.W. Current status of the research and development on gamma TiAl alloys. In : *Int'I Symp. On Intermetallics Compounds for High Temperature structure applications*, 3rd Int'I SAMPE, Chiba, Japan, 6-9 December 1993.
- [9] JONES S.A., KAUFMAN M.J. Phase equilibria and transformation in intermediate titanium-aluminium alloys. *Acta Met. & Mater.*, 1993, vol. 41, n°2, p 387-398.
- [10] KIM Y.W., DIMIDUK D.M. Progress in the Understanding of Gamma Titanium Aluminides. *JOM*, 1991, p40-47.

- [11] FUCHS G.E. Homogenization and hot working of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys. *Structural Intermetallics*, Ed. R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, et col. The Minerals, Metals, & Materials Society. 1993, p195-203.
- [12] LEE S.J., WU S.K., LIN R.Y. Infrared joining intermetallics using Ti-15Cu-15Ni. *Acta Mater.*, 1998, vol. 46, n°4, p1283-1295.
- [13] PFEIFER H.U., BAHN S., SCHUBERT K. Constitution of the Ti-Cu-Ni system and some quasihomologous alloys. *J. Less-Common Met.*, 1968, vol. 14, p291.
- [14] VAN LOO F.J.J., BASTIN G.F., LEENEN J.H. Phase relations in the ternary Ti-Cu-Ni system at 800°C and 870°C. *J. Less-Common Met.*, 1978, vol. 57, p111-121.
- [15] BUDBERG P.B., ALISOVA S.P. Phase diagram of the system titanium-copper-nickel in the region Ti-Ti₂Ni-Ti₂CU. *Fazovye Ravnovesiya, Met. Splkavakh.*, Ed. by M.E. Drits, IZD. Nauka, Moscow USSR, 1981, p148.
- [16] JENA A.K., RAJENDRAPRASAD S.B., GUPTA K.P., et col. The copper-nickel-titanium system. *J. Alloy Phase Diagrams*, 1987, vol. 3, n°2, p87-104.
- [17] ALISOVA S.P., BUDBERG P.B. Phase diagram of the Ti-Cu-Ni system. *Russian Metallurgy*, 1992, vol. 4, p206-210.
- [18] MURRAY J.L. in : *Binary Alloy Phase Diagram*, Ed. T.B. Massalski, W.W. Scott, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1987, vol. 2, p1763.
- [19] SASTRY S.M.L., PENG T.C., LEDRICH R.J. in : *Mechanical Behaviour of Rapidly Solidified Materials*, Ed. S.M.L. Sastry, B.A. McDonalds, Metallurgy Society AIME, Warrendale, PA, 1986, p207.
- [20] KRISHNAMURTHY S., JACKSON A.G., JONES H., et col. *Metall. Trans. A*, 1988, vol. 19, p23-33.
- [21] NAGARAJAN R., AOKI K., CHATTOPADHYAY K. Microstructural development in rapidly solidified Ti-Ni alloys. *Materials Science and Engineering*, 1994, vol. A179/A180, p198-204.

CHAPITRE V : FORMATION DE LA MICROSTRUCTURE AU COURS DU FRITTAGE REACTIF EN PHASE LIQUIDE DES PREFORMES TiAl/TiCuNi

<i>I Procédures expérimentales pour la réalisation de préformes frittées dans un four semi-industriel</i>	V-107
<i>II Procédures expérimentales des essais de frittage suivis par ATD</i>	V-109
<i>III Utilisation d'un diagramme d'équilibre ternaire équivalent</i>	V-111
<i>III.1 Considérations relatives aux liquidus</i>	V-113
<i>III.2 Comparaison entre les thermogrammes des mélanges TiAl/TiCuNi et TiAl/TiNi</i>	V-117
<i>IV Détermination des transformations de phase des mélanges TiAl/TiCuNi au cours de cycles thermiques</i>	V-119
<i>IV.1 Réactions "invariantes" au cours du premier chauffage</i>	V-119
<i>IV.2 Réactions à "variance" non nulle au cours des cycles successifs</i>	V-123
<i>IV.2.1 Mélange 50/50</i>	V-123
<i>a. Observations microstructurales</i>	V-123
<i>b. Interprétation des réactions (6) et (7) survenant au chauffage de cycles successifs</i>	V-126
<i>c. Approche de la température de liquidus</i>	V-127
<i>d. Interprétation des réactions survenant au refroidissement de cycles successifs</i>	V-131
<i>e. Influence du temps passé à l'état liquide</i>	V-135
<i>f. Transformation à l'état solide</i>	V-135
<i>IV.2.2 Mélange 60/40</i>	V-137
<i>a. Observations microstructurales</i>	V-137
<i>b. Interprétation des réactions survenant au chauffage et au cours des cycles successifs</i>	V-137
<i>c. Homogénéisation</i>	V-139
<i>IV.2.3 Mélange 70/30</i>	V-139
<i>a. Observations microstructurales</i>	V-139
<i>b. Interprétation des résultats</i>	V-142
<i>Résumé</i>	V-143
<i>Références bibliographiques</i>	V-145

	% atomique						% massique					
	Ti	Al	Cu	Ni	Cr	Nb	Ti	Al	Cu	Ni	Cr	Nb
Poudre TiAl	47,99	47,95	/	/	1,99	1,97	59,19	33,25	/	/	2,67	4,72
Poudre TiCuNi	74,65	/	12,23	13,12	/	/	69,69	/	15	15	/	/
50/50	59,0	27,2	5,24	5,62	1,13	1,12	64,44	16,62	7,5	7,5	1,33	2,36
60/40	56,8	31,8	4,07	4,37	1,30	1,30	63,39	19,95	6,0	6,0	1,99	2,83
70/30	54,45	36,0	2,98	3,19	1,45	2,98	62,34	23,34	4,5	4,5	1,87	3,30

tableau V.1 : Composition des poudres et des mélanges RBD TiAl/TiCuNi suivant leurs proportions massiques en fondant TiCuNi.

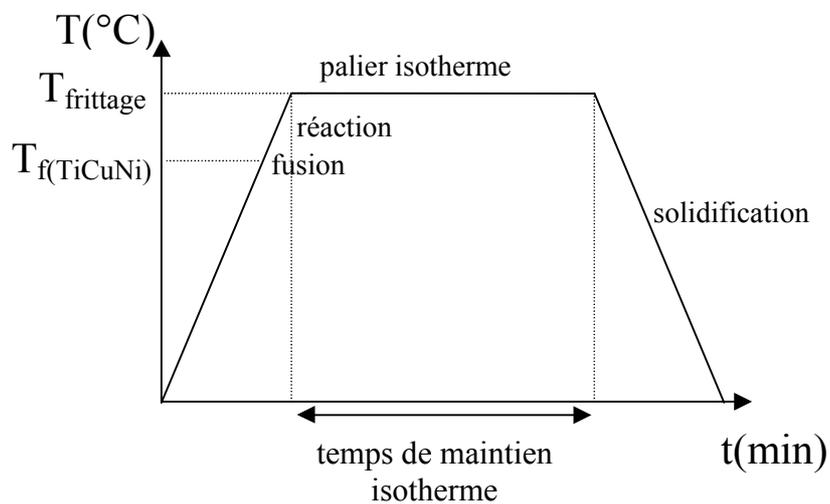


figure V.1 : Schéma d'un cycle de frittage réactif en phase liquide de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi. Les cycles ATD sont similaires, seul varie le rapport surface/volume pour les interactions du mélange avec le creuset ou l'atmosphère.

Le procédé RBD présenté au chapitre III passe d'abord par la réalisation de préformes frittées à partir de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi. Ces mélanges de poudres (ou mélanges RBD) subissent une densification par frittage-réaction en présence de phase liquide et sont appelés "préfrittés" ou "préformes". Le but de ce chapitre est d'expliquer la formation de la microstructure de ces préformes en fonction de la température, du temps de palier isotherme et de la composition du mélange. Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs essais tels que des analyses thermiques différentielles (dont les principes sont développés en annexe 4), des observations microstructurales, des analyses quantitatives à la microsonde, et un essai de trempe dans un gradient de température contrôlé (annexe 8). Les résultats obtenus sont interprétés et discutés principalement à la lumière du diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni.

I Procédures expérimentales pour la réalisation de préformes frittées dans un four semi-industriel

Trois mélanges de poudres TiAl/TiCuNi (50/50, 60/40, et 70/30), dont les compositions respectives sont données au tableau V.1, ont été testés. Ces poudres une fois pesées à l'aide d'une balance de précision 10^{-5} g sont introduites dans un récipient en plastique au $\frac{3}{4}$ vide puis mélangées à la main pendant plusieurs minutes. Des mélanges d'environ 5g sont ensuite placés dans des creusets en alumine de forme cylindrique ou tronconique de façon à faciliter le démoulage des RBD après frittage. Le creuset, placé dans un four semi-industriel vertical du Centre de Compétences Industrielles en Assemblage Métallurgique de SNECMA-Corbeil travaillant sous vide secondaire, est soumis à un cycle de traitement thermique (figure V.1).

Soixante douze préfrittés différents ont été réalisés par frittage-réaction. Leur dénomination, comme du reste celle des mélanges obtenus à partir des essais d'ATD ou de dilatométrie, suit une nomenclature en six parties retraçant les conditions opératoires contrôlées :

- pourcentage massique de fondant TiCuNi : "5"=50, "4"=40, "3"=30;
- température de frittage : 960, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300°C;
- temps de maintien isotherme : 15, 30, 240 ou 480min,
- vitesse de chauffe (ou de refroidissement) : "L"(lent)=10°C/min, "R"(rapide)=20°C/min ;
- granulométrie des poudres : "F"(fine) =<63µm ou "G"(grosse) =<150µm ;
- atmosphère de frittage : "V"=vide secondaire ou "A"=argon U.

Par défaut, si la vitesse de chauffe, la granulométrie ou l'atmosphère ne sont pas précisées, elles correspondent respectivement à 20°C/min (R) , <63µm (F), et au vide secondaire (V) pour le frittage dans le four de traitement thermique de SNECMA et les essais de dilatométrie du CdM, ou à l'argon (A) pour tous les autres essais (ATD, trempe).

L'exemple suivant illustre cette nomenclature : le préfritté "4-1200-240" est un mélange de poudres comprenant 40(%mass.) de TiCuNi et 60(%mass.) de TiAl, de granulométrie < 63µm, fritté à 1200°C pendant 240 minutes sous vide secondaire avec une vitesse de 20°C/min.

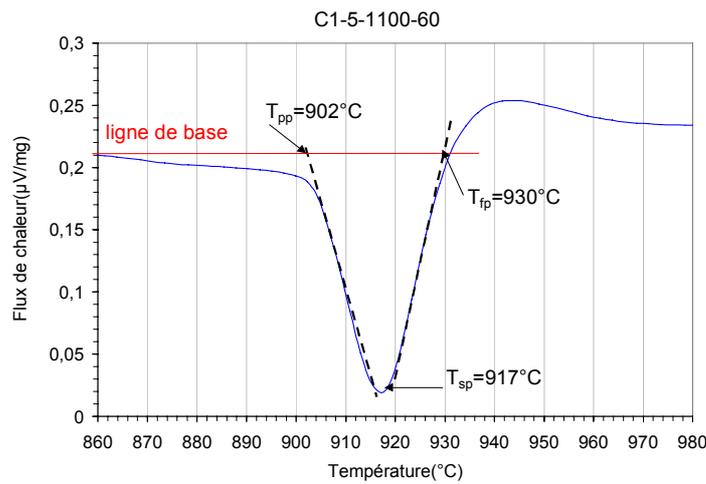


figure V.2 : Exemple de relevé des températures du premier pic endothermique au 1^{er} chauffage correspondant à la réaction eutectique ternaire du TiCuNi pour le mélange 5-1100-60, suivie d'un léger pic exothermique lié à la réaction entre le liquide du fondant et les poudres solides de TiAl.

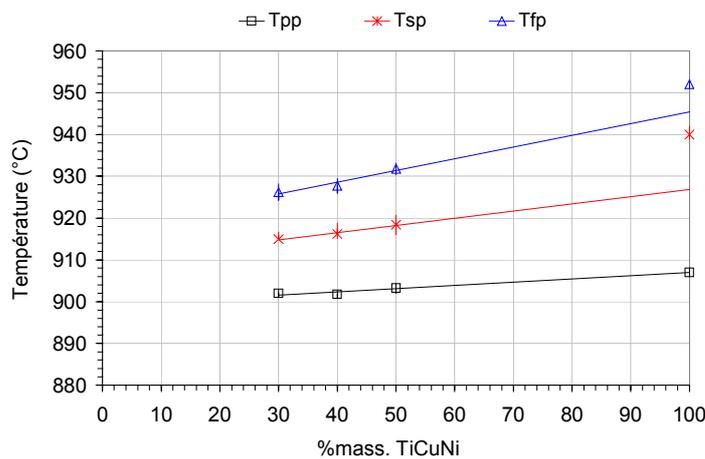


figure V.3 : Températures caractéristiques de la réaction eutectique ternaire TiCuNi au chauffage pour chaque mélange de poudres relevées à la vitesse de 20°C/min.

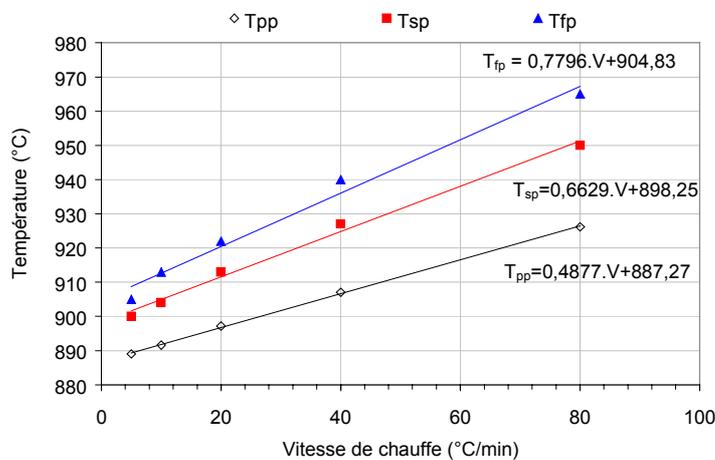


figure V.4 : Températures caractéristiques de la réaction eutectique ternaire TiCuNi à différentes vitesses de chauffe pour le mélange 5-1200-15.

Plusieurs de ces essais ont été reproduits par ATD avec toutefois une atmosphère d'argon à défaut de vide secondaire, afin de déterminer les transformations de phases qui s'opèrent au cours de ces traitements thermiques.

II Procédures expérimentales des essais de frittage suivis par ATD

Les creusets ATD utilisés pour cette étude du frittage sont des creusets en alumine de diamètre intérieur 4mm et de profondeur 8mm (annexe 4) surmontés d'un "chapeau" en alumine. Le creuset est rempli presque à ras bord. Cependant, la quantité de matière est ici relativement faible (environ 200mg contre environ 5000mg dans le cas des essais de frittage dans le four semi-industriel). Le liquide formé dans le mélange après fusion du fondant, si il se trouve être en abondance pour la température envisagée, remonte par capillarité le long des parois internes du creuset et vient sceller le chapeau, rendant l'ensemble hermétique. **Ce creuset dit "auto-brasable" permet ainsi de s'affranchir des problèmes d'oxydation apparus au cours des premières ATD, liés à la présence d'oxygène résiduel dans l'argon.** En effet, un spectromètre de masse a permis de détecter dans l'argon U, 5ppm d'oxygène qui se renouvelle continuellement dans l'enceinte de l'ATD. Tous les essais sont effectués sous un flux dynamique d'argon, et la masse de poudres permettant d'obtenir un signal exploitable est d'environ 200 à 250mg.

Bien que répétés quatre fois, l'ATD est dans tous les cas composée d'un cycle thermique identique à celui du frittage réalisé dans un four semi-industriel. **Le premier cycle (C1) permet de simuler le frittage constitué d'un chauffage à 20°C/min, d'un palier isotherme à la température de frittage et d'un refroidissement à 20°C/min.** Ainsi, il sera possible de distinguer les réactions qui se déroulent au cours du cycle de frittage et ensuite, de les interpréter à partir de diagrammes de phases appropriés. **Les trois cycles successifs suivants (C2, C3 et C4) permettent d'une part de rendre compte de la cinétique des transformations de phases en fonction du temps passé à l'état liquide, et d'autre part, de déterminer la nature réversible ou irréversible des réactions produites au premier cycle.**

Le premier pic endothermique, comme tous les autres pics sur le thermogramme ATD d'un mélange TiAl/TiCuNi, présente trois températures caractéristiques (figure V.2) : T_{pp} la température au pied du pic, c'est-à-dire la température à l'intersection entre la tangente à la pente du pic et la ligne de base, T_{sp} la température au sommet du pic, et T_{fp} la température à la fin du pic, déduite de l'intersection entre la tangente à la pente du pic et la ligne de base. Il est admis [1] que **T_{pp} correspond à la température de début de transformation**, et T_{fp} à la fin de la transformation. Ces températures sont relevées au chauffage car le phénomène de surfusion à la solidification entraîne sur les thermogrammes au refroidissement des retards, et donc des pics exothermiques décalés vers de plus basses températures.

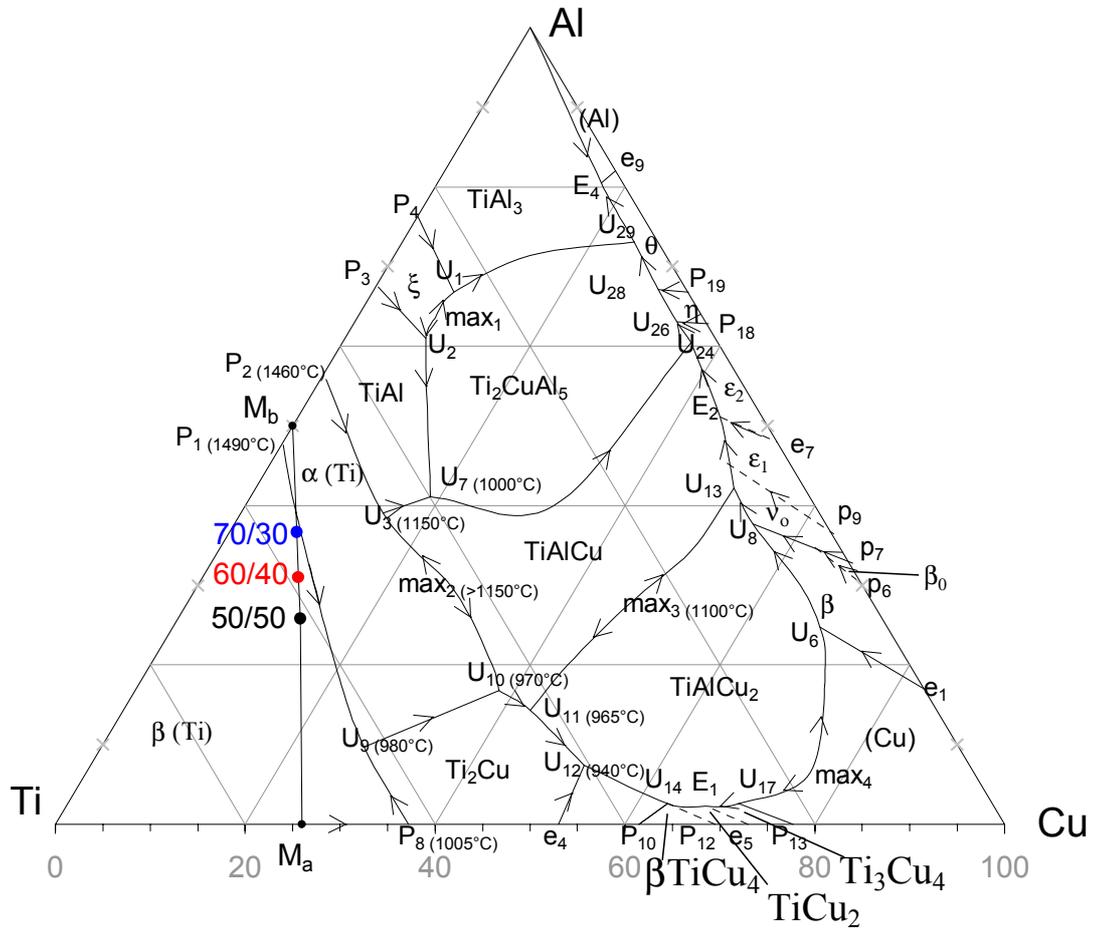


figure V.5 : Surfaces de liquidus du diagramme de phase ternaire Ti-Al-Cu d'après Q. Ran [2] avec les points figuratifs des poudres de départ (M_a et M_b) et les trois mélanges de poudres utilisés (50/50, 60/40 et 70/30).

On note de plus, que la température relevée au sommet du pic T_{sp} **fournit la valeur la moins entachée d'erreur**, étant donné que l'extrapolation souvent imprécise de la ligne de base, n'entre pas en compte dans la détermination de cette mesure.

Pour une réaction telle que la réaction eutectique ternaire du fondant TiCuNi, à une vitesse de chauffe donnée, seule la température T_{pp} , reste invariante, à savoir indépendante de la composition du mélange (figure V.3). En effet, pour le 100% de fondant, sa température T_{pp} s'aligne pratiquement avec celle des trois mélanges. En revanche, les températures T_{sp} et T_{fp} du 100% de fondant sont plus élevées par rapport à celles obtenues avec les mélanges. Cela s'explique par l'absence d'un pic de réaction exothermique venant se superposer au pic endothermique de fusion du TiCuNi. Qui plus est, comme l'indique la figure V.4, si la vitesse de chauffe change, ces températures apparentes évoluent. La valeur prise alors comme température la plus juste est celle extrapolée à vitesse nulle, ce qui donne pour **la réaction eutectique du fondant au contact de 50(%mass.) de poudres solides TiAl : $T_{pp}=887^{\circ}\text{C}$, $T_{sp}=898^{\circ}\text{C}$, et $T_{fp}=905^{\circ}\text{C}$.**

III Utilisation d'un diagramme d'équilibre ternaire équivalent

Pour interpréter les événements détectés sur les thermogrammes d'ATD des mélanges TiAl/TiCuNi, il est nécessaire de raisonner à l'aide d'un diagramme d'équilibre équivalent. En effet, J. Bénard et col. [3] rappellent un principe fondamental de l'étude des transformations avec changements de phases qui est la nécessité de se baser sur les diagrammes d'équilibre représentatifs du système étudié. En effet, **l'analyse de l'évolution d'un système chimique à partir de constituants de base, demande, à la température envisagée, de connaître l'état d'équilibre du système.**

Or, le système que nous étudions est fort complexe puisqu'il est composé de 6 éléments chimiques : Ti, Al, Ni, Cu, Cr, et Nb, dont le diagramme d'équilibre n'a pas été exploré à notre connaissance.

Une première simplification s'impose alors qui consiste à négliger dans le mélange, le Cr et le Nb présents en plus faible quantité (entre 1 et 3%at.). Cependant, d'après le chapitre I, on sait que le Cr est γ -gène, et le Nb α -gène, étendant chacun le domaine d'existence des phases correspondantes.

Malgré cette simplification, étant donné que le diagramme quaternaire Ti-Al-Ni-Cu n'a pas non plus, à notre connaissance, été étudié, il apparaît nécessaire d'utiliser l'un des deux diagrammes ternaires basés sur Ti et Al. Etant donné que S.J. Lee et col. [6] indiquent que **le Cu et le Ni sont des éléments qui se comportent pratiquement de la même manière** (en particulier le Cu et le Ni sont entièrement solubles à l'état liquide comme à l'état solide), mais que le Cu est plutôt α -gène et le Ni β -gène, l'utilisation combinée des diagrammes de phase ternaire Ti-Al-Cu (figure V.5) et Ti-Al-Ni (figure V.6) paraît judicieuse. **La détermination des chemins de solidification passe donc par une comparaison des informations fournies par chaque diagramme avec nos mesures d'ATD.**

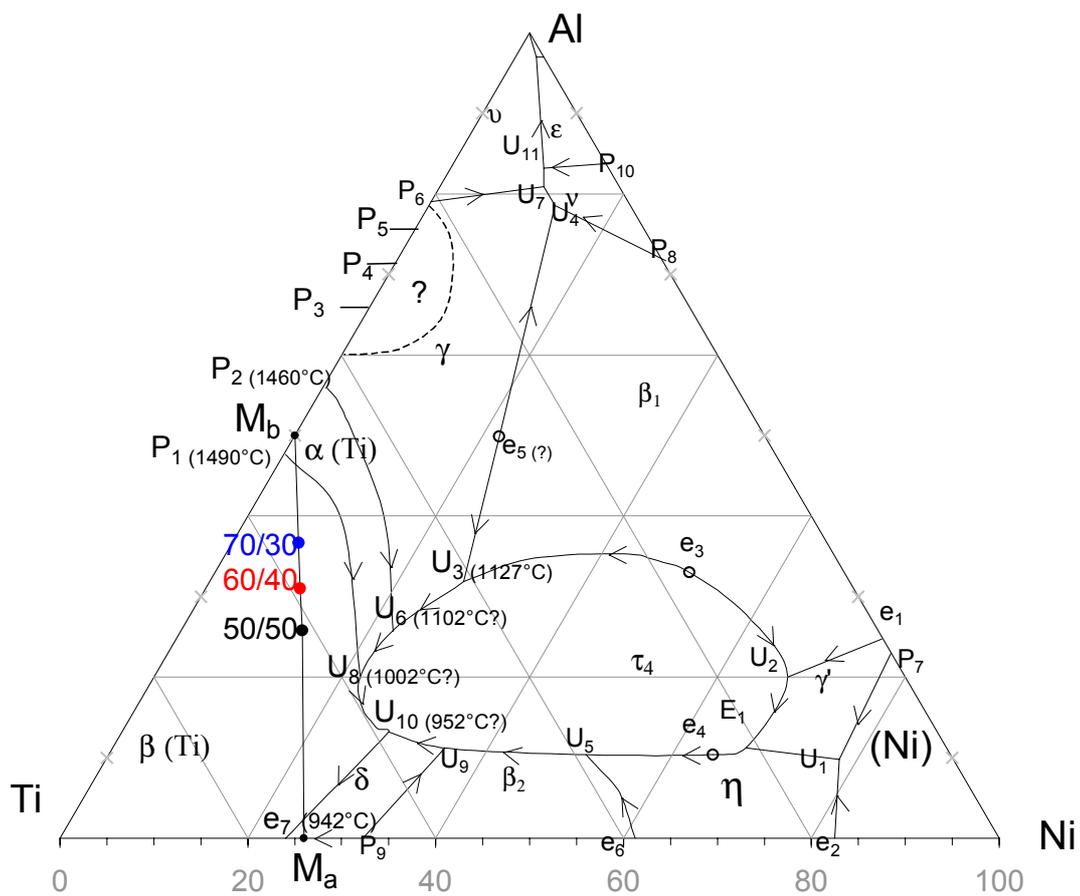


figure V.6 : Surfaces de liquidus du diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni d'après P.B. Budberg [4] avec les points figuratifs des poudres de départ (M_a et M_b) et les trois mélanges de poudres utilisés (50/50, 60/40 et 70/30).

III.1 Considérations relatives aux liquidus

La figure V.5 et la figure V.6 présentent la projection sur le diagramme ternaire des surfaces de liquidus des systèmes Ti-Al-Cu et Ti-Al-Ni. On a reporté sur ces diagrammes, les compositions équivalentes des poudres de base qui constituent le système de départ : la **poudre de métal de base TiAl de composition atomique moyenne Ti-50Al représentée par le point figuratif appelé "M_b", et la poudre de métal d'apport TiCuNi, de composition atomique équivalente Ti-26Ni ou Ti-26Cu, représentée par le point "M_a".** Trois points de couleur différente correspondent à la composition nominale des mélanges (tableau V.1) : TiAl/50TiCuNi (%mass.) en noir, TiAl/40TiCuNi (%mass.) en rouge et TiAl/30TiCuNi (%mass.) en bleu.

Une simple comparaison des diagrammes binaires Ti-Cu et Ti-Ni permet de constater une première différence entre ces deux fondants. En effet, d'après les surfaces de liquidus du diagramme ternaire Ti-Al-Cu, présenté par Q. Ran et H.H. Stadelmaier [2] (figure V.5), l'alliage de composition Ti-26Cu %at., équivalent à la composition du métal d'apport Ti-15Cu-15Ni (%mass.), subit au cours de la montée en température vers 1005°C, une réaction péritectique notée P₈ : L+βTi → ε-Ti₂Cu. Or, l'étude présentée dans le chapitre précédent sur la poudre de TiCuNi, ainsi que celle réalisée par S.P. Alisova et P.B. Budberg [5] indiquent que cette poudre subit une réaction eutectique ternaire notée E₄ vers 920°C.

De plus, l'évolution de la température d'équilibre avec l'addition d'Al dans le diagramme ternaire Ti-Al-Cu à partir de P₈ se fait dans le sens d'une diminution et non pas d'une augmentation de la température, comme le sous-entend l'expérience. En effet, l'ATD du mélange indique qu'il se produit au second chauffage un premier accident thermique au-delà du solidus de la poudre de fondant TiCuNi. Enfin, il est important de noter que le Cu est un élément α-gène, étendant le domaine α.

Par contre, le diagramme ternaire Ti-Al-Ni (figure V.6) présente, pour une poudre binaire de composition Ti-26Ni(%at.), une réaction eutectique e₇ à une température proche de 940°C. De plus, l'évolution de la température d'équilibre avec l'addition d'Al, après l'interaction du fondant avec la poudre solide TiAl, se fait dans le sens d'une augmentation de la température. Le Ni est par ailleurs incontestablement un élément β-gène étendant le domaine d'existence de β. Ce diagramme ternaire Ti-Al-Ni, déjà utilisé par S.J. Lee et col. [6] (chapitre II) dans le cas du brasage-diffusion du TiAl avec des feuillards TiCuNi semble donc plus représentatif des réactions intervenant dans les mélanges TiAl/TiCuNi que le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Cu. Néanmoins, il faut noter que la partie utile riche en Ti du diagramme Ti-Al-Ni, pour l'étude de nos mélanges, reste d'après P.B Budberg [4] fortement controversée. **Il n'existe, d'après lui, aucunes données réellement établies en ce qui concerne la validité expérimentale de certaines réactions invariantes telles que U₈, U₆ et U₃.**

Enfin, on constate que la phase ternaire TiAlCu est présente sur la surface de liquidus, alors que la phase équivalente τ₃-TiAlNi du diagramme ternaire Ti-Al-Ni n'apparaît que dans la coupe isotherme à 800°C par réaction à l'état solide.

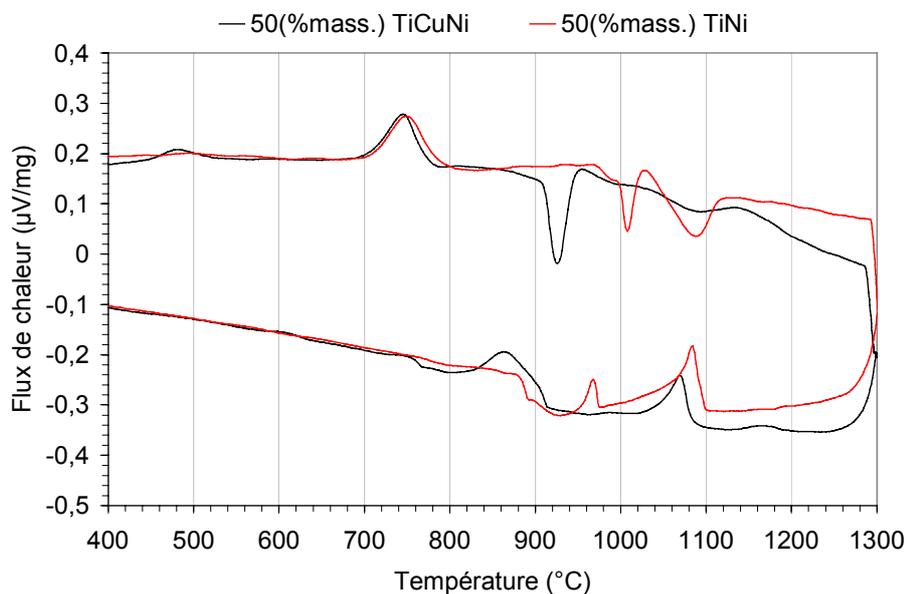


figure V.7 : Thermogrammes du premier cycle (chauffage et refroidissement à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des mélanges TiAl/50TiCuNi et TiAl/50TiNi à 1300°C -15min.

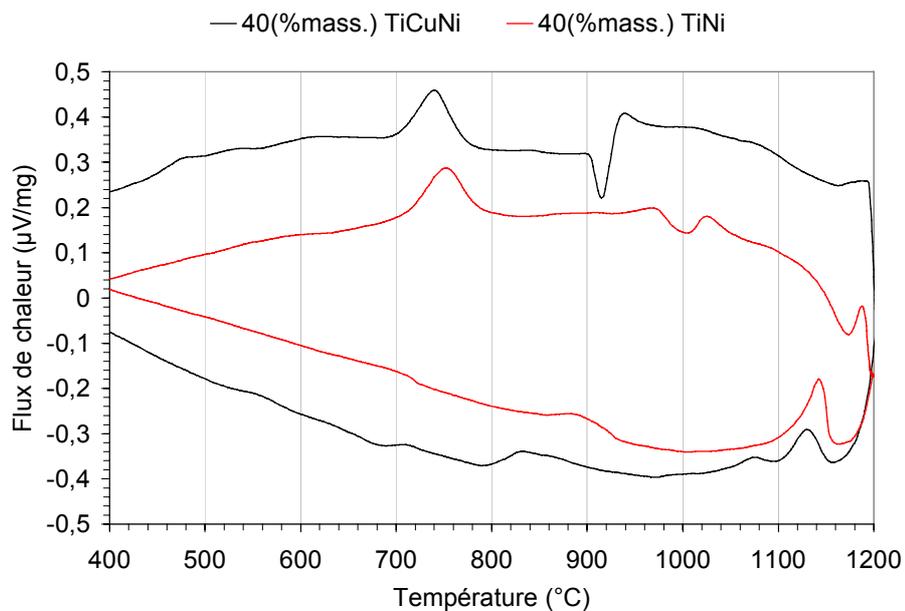


figure V.8 : Thermogrammes du premier cycle (chauffage et refroidissement à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des mélanges TiAl/40TiCuNi et TiAl/40TiNi à 1200°C -15min.

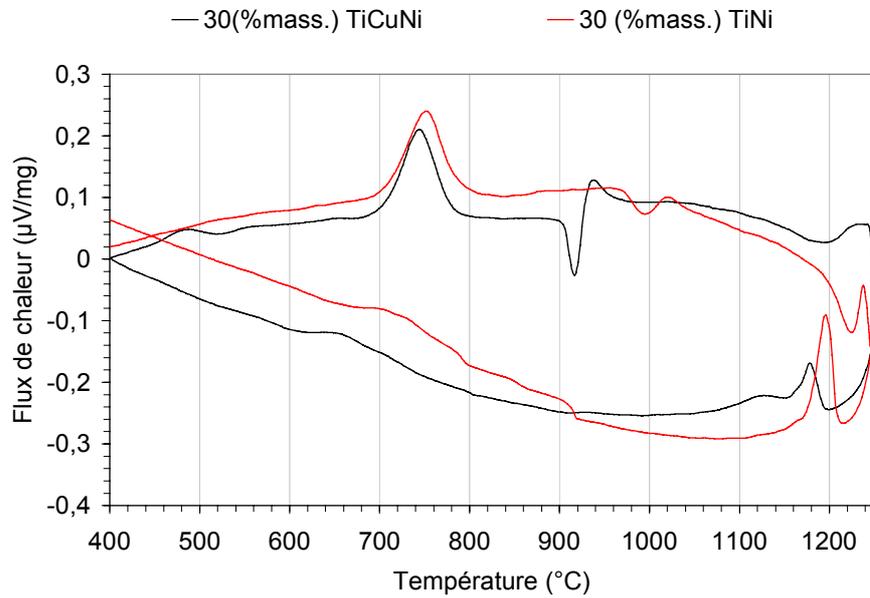


figure V.9 : Thermogrammes du premier cycle (chauffage et refroidissement à 20°C/min) des mélanges TiAl/30TiCuNi et TiAl/30TiNi à 1250°C-15min.

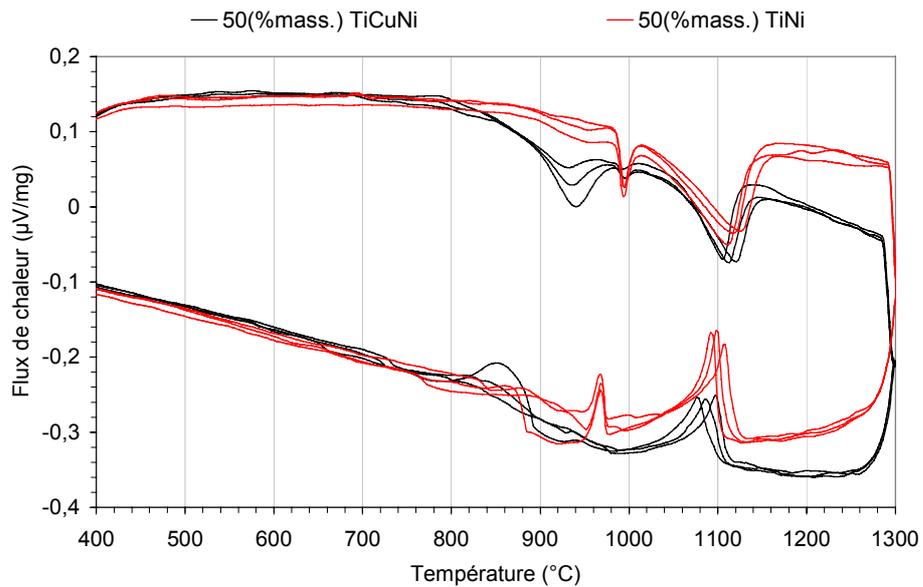


figure V.10: Thermogrammes des trois cycles suivant le premier cycle (chauffage et refroidissement à 20°C/min) des mélanges TiAl /50TiCuNi et TiAl /50TiNi à 1300°C-15min.

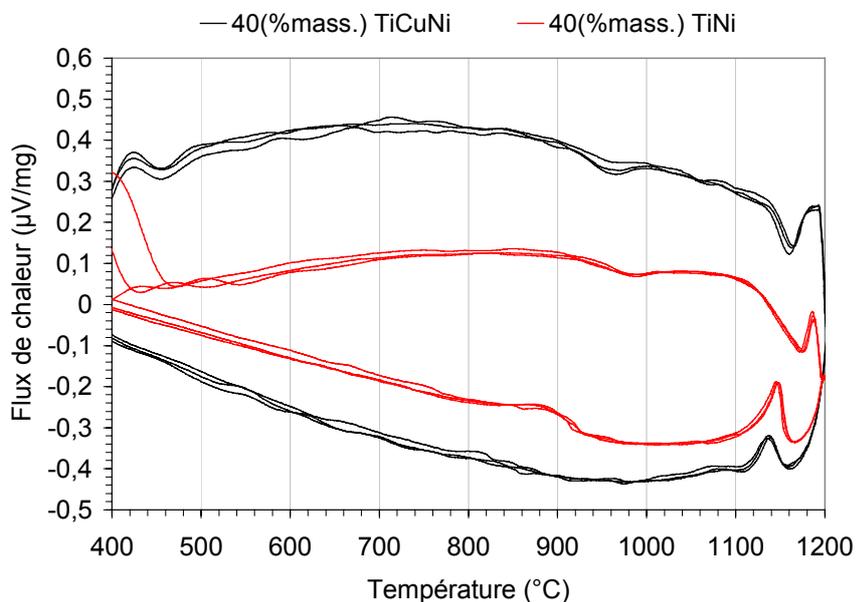


figure V.11 : Thermogrammes des trois cycles suivant le premier cycle (chauffage et refroidissement à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des mélanges TiAl/40TiCuNi et TiAl/40TiNi à 1200°C -15min.

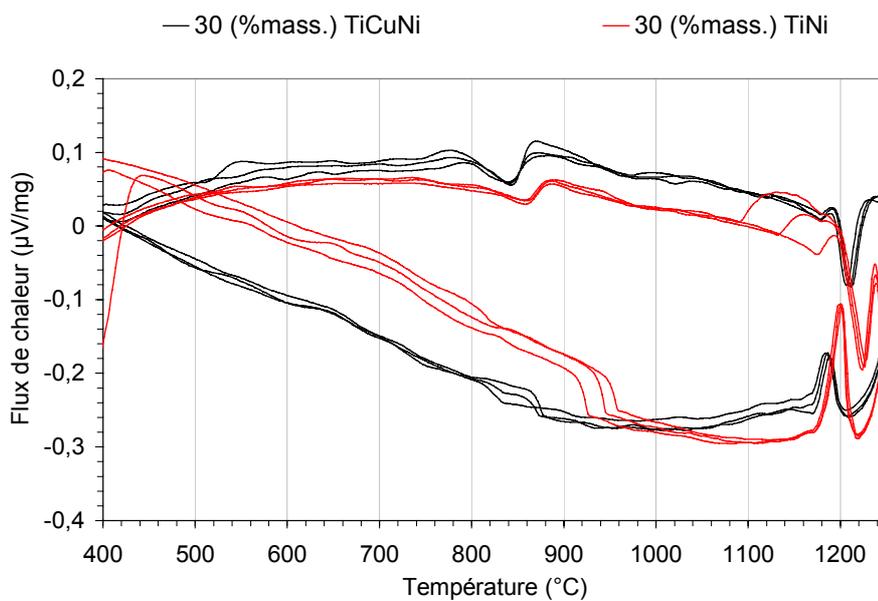


figure V.12 : Thermogrammes des trois cycles suivant le premier cycle (chauffage et refroidissement à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des mélanges TiAl/30TiCuNi et TiAl/30TiNi à 1250°C -15min.

Ainsi, la combinaison des avantages des deux diagrammes de phase ternaire Ti-Al-Ni et Ti-Al-Cu nous amène à définir un diagramme plus représentatif de notre système, prenant en compte l'influence des six éléments, et permettant l'interprétation des thermogrammes obtenus en ATD ainsi que celle des observations microstructurales réalisées sur le barreau de trempe.

III.2 Comparaison entre les thermogrammes des mélanges TiAl/TiCuNi et TiAl/TiNi

Pour savoir si **le diagramme ternaire Ti-Al-Ni semble plus adapté à la description des réactions de notre système que le diagramme ternaire Ti-Al-Cu**, des ATD identiques à celles réalisées sur le mélange TiAl/TiCuNi ont été menées avec le mélange TiAl/TiNi. Le fondant TiNi est la poudre de composition Ti-26Ni(%at.), étudiée dans le chapitre IV.

La figure V.7 obtenue au cours du premier cycle des mélanges 50/50 indique que les premiers chauffages sont différents surtout en ce qui concerne la réaction eutectique respective des fondants : celle-ci se situe à 903°C pour le mélange TiAl/TiCuNi et n'est pas observée pour le mélange TiAl/TiNi avant 974°C. Cette température de 974°C est par ailleurs de 34°C plus élevée au premier chauffage par rapport à celle déterminée au chapitre IV sur le fondant TiNi seul, après plusieurs chauffages successifs. D'autre part, sur les thermogrammes au premier chauffage du mélange TiAl/TiCuNi, un pic exothermique succède à la réaction eutectique ternaire TiCuNi qui n'apparaît toutefois pas pour le mélange TiAl/TiNi.

Enfin, on constate sur la figure V.7, qu'avec le fondant TiNi, un pic endothermique suit la réaction eutectique binaire, alors qu'avec le fondant TiCuNi ce même pic n'est pas observé, certainement lié à la présence de la réaction exothermique. Par ailleurs, les mélanges TiAl/40TiNi et TiAl/30TiNi (figure V.8 et figure V.9) indiquent la présence au premier chauffage d'un large pic endothermique vers 1000°C, reflétant vraisemblablement la succession de plusieurs pics endothermiques. Cette différence entre les deux fondants dans le comportement des mélanges au premier chauffage pourrait s'expliquer par le fait que **la poudre de fondant TiNi est hors d'équilibre**, comme on l'a montré au chapitre précédent. Ainsi, étant donné que le mode d'élaboration de la poudre TiNi fournit un fondant moins homogène que la poudre TiCuNi, le premier chauffage de leur mélange, avec une même proportion de TiAl, est difficilement comparable.

Par contre, au cours des cycles suivants (figure V.10, figure V.11 et figure V.12), il semble que les mêmes réactions se produisent pour les deux fondants, avec cependant des températures légèrement inférieures pour le mélange TiAl/TiCuNi car **la présence du Cu abaisse la température des réactions**. En effet, la température au pied du premier pic endothermique des mélanges TiAl/50TiNi et TiAl/50TiCuNi vaut respectivement 908°C et 887°C, soit une différence de température de 20°C.

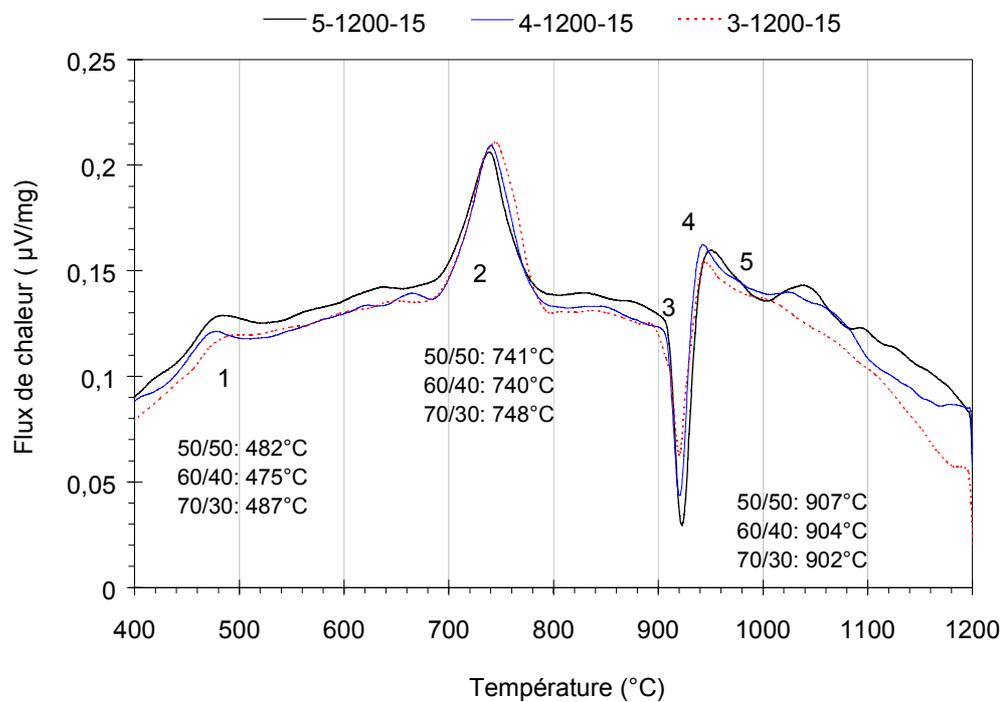


figure V.13 : Thermogrammes du premier chauffage des essais 5-1200-15, 4-1200-15 et 3-1200-15.

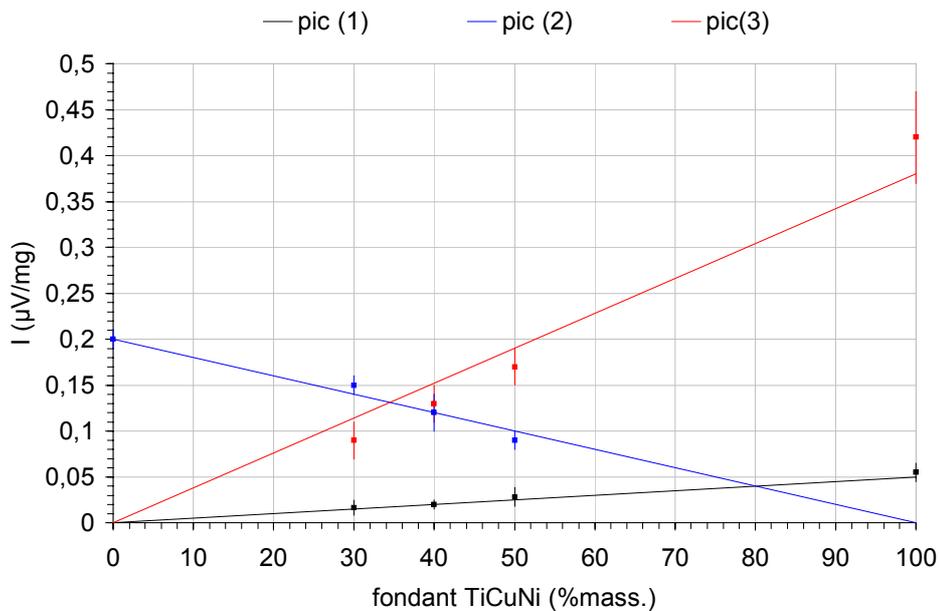


figure V.14 : Evolution de l'intensité des pics (1), (2) et (3) correspondant respectivement aux réactions irréversibles du fondant et de la poudre TiAl, et à la réaction eutectique ternaire TiCuNi en fonction du pourcentage de fondant.

IV Détermination des transformations de phase des mélanges TiAl/TiCuNi au cours de cycles thermiques

Afin de déterminer à quelles réactions correspondent les pics observés sur les thermogrammes d'ATD obtenus au cours du frittage en phase liquide des mélanges de poudres TiAl/TiCuNi, des observations microstructurales, des analyses quantitatives (WDS) ou semi-quantitatives (EDS), des analyses de diffraction des rayons X, et un essai de trempe en four à gradient (annexe 8), ont été réalisés. Dans un premier temps, étant donné que **les cinq premiers pics rencontrés sur les thermogrammes de la figure V.13 au cours du premier chauffage sont communs à tous les mélanges TiAl/TiCuNi (50/50, 60/40 et 70/30)**, leur interprétation ainsi que leur évolution constituent la première partie de ce paragraphe. Quant aux réactions se produisant au-delà de 1100°C, elles sont fonctions de la proportion de fondant et sont donc analysées séparément pour les trois mélanges, dans une seconde partie.

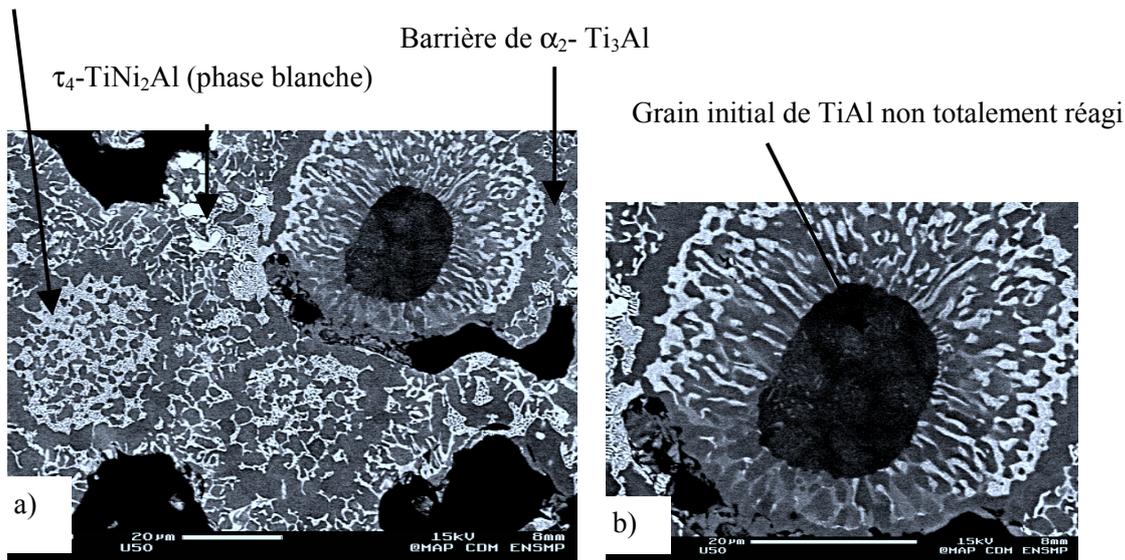
IV.1 Réactions "invariantes" au cours du premier chauffage

Ces cinq réactions numérotées de 1 à 5 sur la figure V.13 seront nommées "invariantes" dans la suite de l'étude, indiquant que leurs températures caractéristiques ne dépendent pas de la composition du mélange de poudres.

Les deux premières réactions (1) et (2) apparaissant sur les thermogrammes de la figure V.13 sont exothermiques. Elles correspondent, comme on l'a déjà expliqué au chapitre IV, à un retour à un équilibre plus stable des deux poudres de départ. Ainsi, le sommet du pic (1) situé vers 480°C (T_{sp}) est caractéristique de la poudre TiCuNi, et celui du pic (2), évalué aux alentours de 740°C, est engendré par la poudre TiAl. Ceci est confirmé par l'évolution de l'intensité de ces deux pics avec la proportion de fondant (figure V.14). L'intensité du pic (1) varie proportionnellement avec le pourcentage massique de TiCuNi, alors que celle du pic (2) est inversement proportionnelle au pourcentage de TiCuNi. Ces deux réactions sont irréversibles car elles ne sont plus observées ni au refroidissement (figure V.7, figure V.8 et figure V.9), ni au cours des cycles successifs (figure V.10, figure V.11 et figure V.12).

La réaction (3) est endothermique et correspond, comme on l'a vu au chapitre précédent, à **la formation du liquide eutectique ternaire TiCuNi ($L \leftrightarrow \beta\text{Ti} + \epsilon\text{-Ti}_2\text{Cu} + \delta\text{-Ti}_2\text{Ni}$)**. Elle est représentée dans le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni de la figure V.6 par la réaction eutectique binaire e_7 ($L \leftrightarrow \beta\text{Ti} + \delta\text{-Ti}_2\text{Ni}$). Les températures caractéristiques de cette réaction (T_{pp} , T_{sp} , et T_{fp}) ont été déterminées expérimentalement à partir de mélanges TiAl/50TiCuNi et présentées en figure V.4 comme dépendantes de la vitesse de chauffe. Pour une vitesse de chauffe fixée (20°C/min), **cette réaction présente une température T_{sp} proche de 915°C, dont l'intensité est proportionnelle à la teneur initiale en fondant** (figure V.14).

Intérieur du grain initial de TiAl complètement réagi



micrographie V.1 : Microstructure du préfritté 5- 960-15 (a) et agrandissement d'une particule initiale de TiAl partiellement réagi (b).

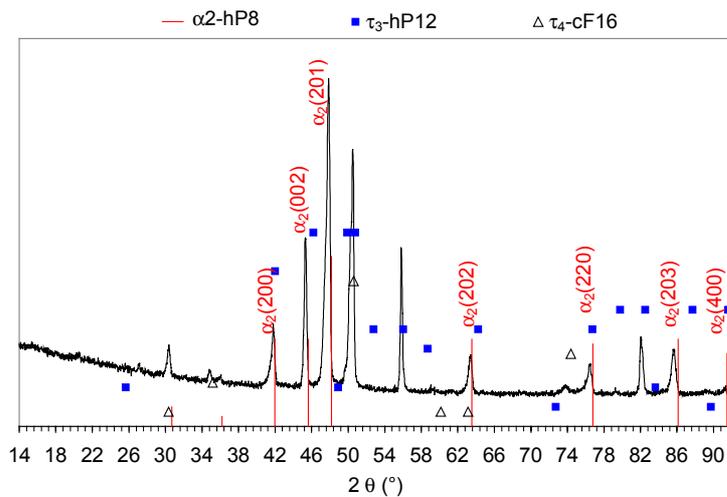


figure V.15 : Diagramme de diffraction du préfritté 5-1200-15.

Ce liquide eutectique, formé au cours de la réaction endothermique (3), mouille alors les particules solides TiAl qui se dissolvent et **réagissent avec ce liquide en provoquant un dégagement de chaleur symbolisé par une réaction exothermique (4). L'enchaînement des réactions (3) et (4), à caractère endothermique/exothermique, est appelé "fusion-réaction"**.

Il est intéressant de remarquer que les poudres solides de TiAl réagissent avec le liquide eutectique ternaire TiCuNi de façon beaucoup moins violente que les particules solides d'Astroloy avec le liquide NiCrB, utilisé pour le rechargement brasage-diffusion des pièces à base de Ni [7].

Au cours de la réaction (4), le liquide s'enrichit en Al à partir de la dissolution et diffusion préférentielle de la phase γ -TiAl plutôt que celle de la phase α_2 -Ti₃Al. Cela s'explique par le fait que, vis-à-vis de la composition du liquide, la phase solide la plus riche en Al est moins stable que celle la plus pauvre en Al, car elle présente un plus grand gradient de concentration en Al entre le solide et le liquide et donc un plus grand gradient de potentiel chimique.

Aussi, le liquide par un enrichissement en Al et un appauvrissement en Ti change de composition rapidement et forme ainsi de nouvelles phases solides comme on peut l'observer sur la micrographie V.1. Par conséquent, après la fusion-réaction, **le point figuratif du liquide "entre" dans le diagramme ternaire Ti-Al-Ni**, en suivant la vallée eutectique e₇-U₁₀ (figure V.6). Il atteint vraisemblablement la réaction "invariante" péritectique du 1^{er} ordre U₁₀ qui entraîne vers 952°C d'après P.B Budberg [4], la formation de τ_4 puis la disparition de δ selon : $L + \tau_4\text{-TiNi}_2\text{Al} \Rightarrow \beta\text{Ti} + \delta\text{-Ti}_2\text{Ni}$. Cette réaction n'est pas visible sur les thermogrammes au premier chauffage (figure V.13) car, soit elle se superpose en température aux pics (3) et (4) de la fusion-réaction, soit elle est comprise dans le large pic (5). En effet, vers 980°C, on observe sur les thermogrammes de la figure V.13 du mélange TiAl/TiCuNi un pic (5) relativement large et peu intense. Ce pic est toutefois plus facilement visible sur les thermogrammes relatifs aux mélanges TiAl/TiNi vers 1000°C (figure V.7). La figure V.13 indique néanmoins qu'il s'agit d'une réaction "invariante" puisque sa température au sommet du pic (5), semble ne pas être fonction de la composition du mélange. Dans le diagramme ternaire de P.B. Budberg [4], une réaction "invariante" est mentionnée vers 1002°C, qui permettrait d'expliquer en partie ce pic (5). **Il s'agit de la réaction péritectique du 1^{er} ordre U₈, qui fait apparaître α Ti en consommant notamment du τ_4 selon la transformation : $L + \alpha\text{Ti} \Rightarrow \beta\text{Ti} + \tau_4\text{-TiNi}_2\text{Al}$.**

Nous verrons dans la suite de ce chapitre, que **cette réaction U₈ est plus facilement observable au second chauffage, et ce d'autant plus que la température et le temps de frittage sont élevés**. La lente cinétique d'homogénéisation du mélange TiAl/TiCuNi n'est certainement pas étranger à ce résultat.

Les deux premières réactions (1) et (2) étant irréversibles, nous avons déjà dit et vérifié qu'elles n'apparaîtront ni au refroidissement du premier cycle, ni au cours des cycles successifs. Il en est de même pour les pics relatifs à la fusion-réaction, étant donné que la composition du liquide ne repassera pas au cours de son refroidissement, par la réaction eutectique binaire e₇.

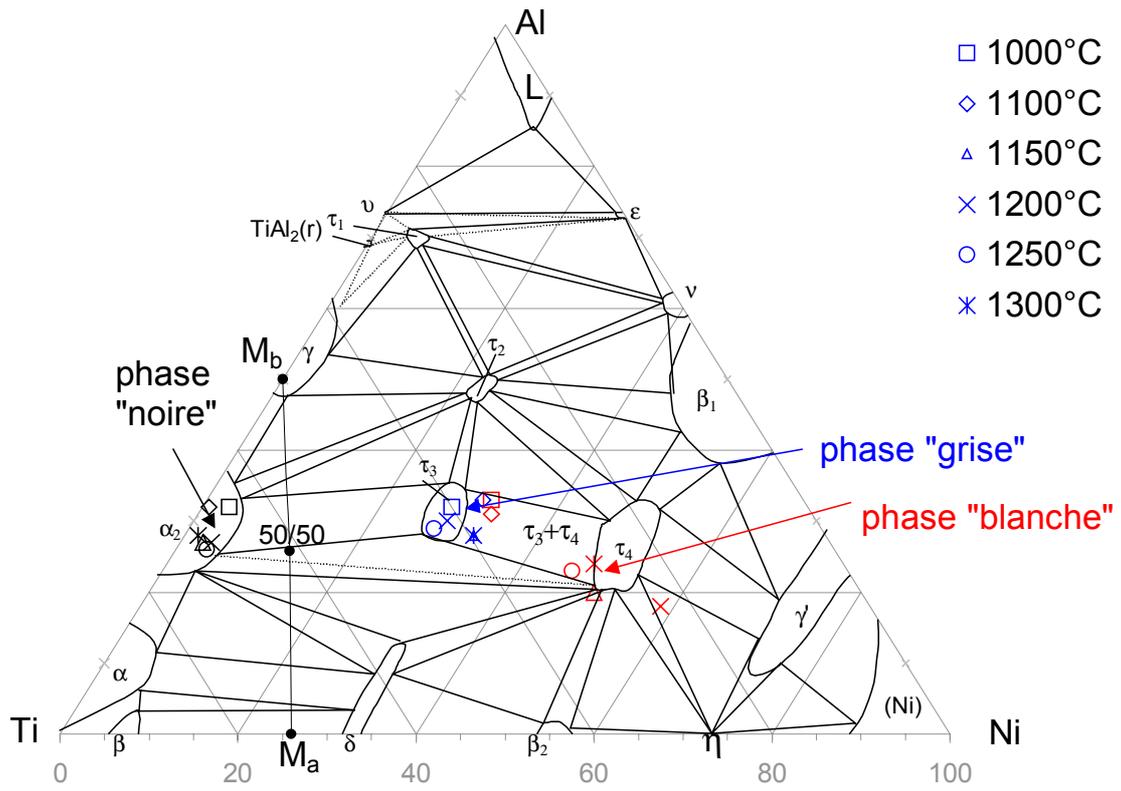
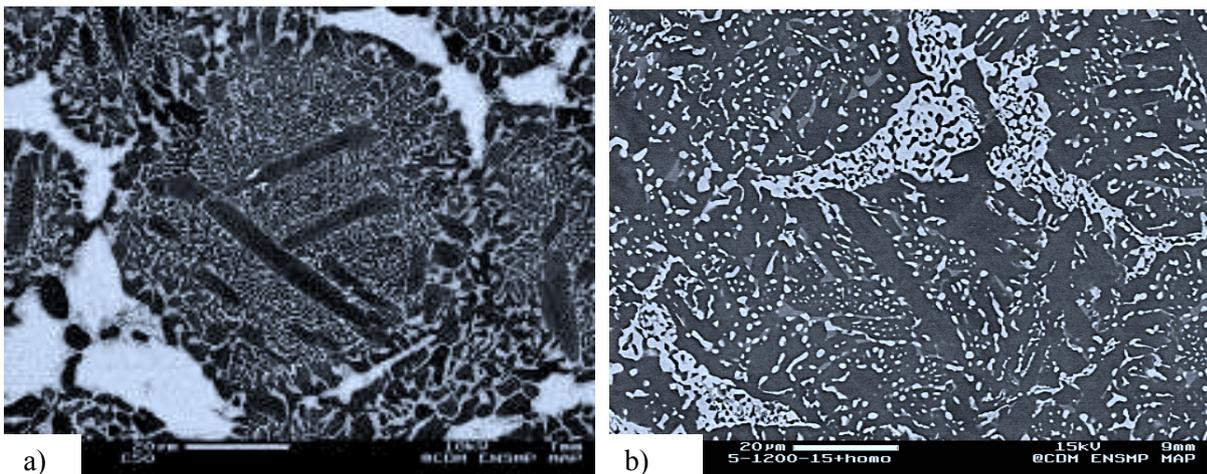


figure V.16 : Coupe isotherme à 800°C du diagramme ternaire Ti-Al-Ni d'après P.B. Budberg [4] avec la composition des phases majoritaires présentes dans les préfrittés TiAl/50TiCuNi pour différentes températures et un temps de palier de 15 minutes.



micrographie V.2 : Microstructure d'un préfritté 5-1200-15 avant (a), et après (b) recuit à 880°C pendant 8 jours sous vide secondaire.

En revanche, le large pic (5), ainsi que les réactions situées au-delà de ce pic, évolueront avec le temps passé à l'état liquide et la température de frittage, et ce différemment selon le pourcentage de fondant. Aussi, la discussion relative à ces réactions, se poursuit dans le paragraphe suivant où chaque mélange est traité séparément.

IV.2 Réactions à "variance" non nulle au cours des cycles successifs

IV.2.1 Mélange 50/50

a. Observations microstructurales

Des observations microstructurales, des analyses EDS et WDS ainsi que des essais de diffraction X (figure V.15) ont été réalisés sur les mélanges TiAl/50TiCuNi frittés sous vide avec un temps de palier isotherme inférieur ou égal à 8 heures, entre 1100°C et 1250°C. Ces investigations indiquent que les microstructures sont semblables (annexe 5), composées des trois mêmes phases (α_2 , τ_3 et τ_4), repérées sur la figure V.16. Ceci est, par ailleurs, parfaitement confirmé par la présence à 800°C de la composition nominale du mélange 50/50 dans le triangle de conjugaison (α_2 , τ_3 , τ_4), plus proche de α_2 que des phases τ_3 et τ_4 . Pour des températures inférieures à 1100°C, la microstructure est typiquement celle observée sur la micrographie V.1, avec d'autant moins de particules de TiAl non réagies que la température de frittage est élevée.

A partir de 1100°C, lorsque toutes les particules solides ont réagi avec le liquide, on observe des grains métallurgiques (annexe 5) bordés de phase α_2 . L'intérieur de ces grains est constitué en majorité de fines lamelles de α_2 (phase "noire") de composition atomique moyenne 70Ti-27Al-3(Ni+Cu), entourées de phase τ_3 (phase grise), de composition atomique moyenne 42Ti-30Al-28(Ni+Cu), et d'une phase très claire supposée être du τ_4 . **Ces grains sont noyés dans une zone appelée "phase intergranulaire" qui n'est pas homogène**. Des observations au MEB complétées par des analyses EDS, indiquent que cette phase intergranulaire est constituée de deux phases ternaires: la phase τ_3 (phase "grise") majoritaire, et la phase τ_4 (phase "blanche ") minoritaire. Pour être complet dans la description de la microstructure de cette phase intergranulaire, notons parfois la **présence d'une zone d'aspect eutectique** constituée de phases très fines difficilement analysables. Cette zone eutectique peut prendre naissance à l'intérieur de la phase intergranulaire ou entre celle-ci et la phase α_2 , bordant les grains métallurgiques (annexe 5).

Ainsi, la composition atomique globale du mélange 50/50, c'est-à-dire 62Ti-27Al-11(Ni+Cu) (figure V.16), se trouve par ordre décroissant composée, à température ambiante après frittage, des phases α_2 , τ_3 et τ_4 . Une zone eutectique minoritaire suggère la présence d'un liquide hors d'équilibre, car cette zone disparaît de la microstructure d'un préfritté 5-1200-15 après un recuit à l'état solide à 880°C pendant 8 jours sous vide secondaire (micrographie V.2).

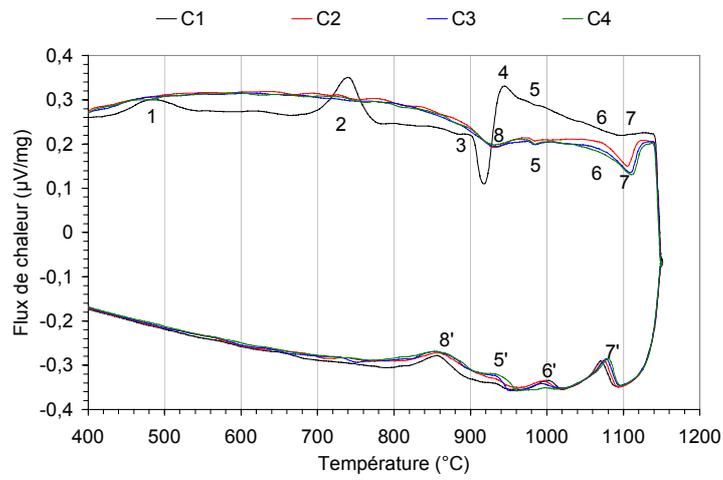


figure V.17 : Thermogrammes ATD des quatre cycles successifs de l'essai 5-1150-120.

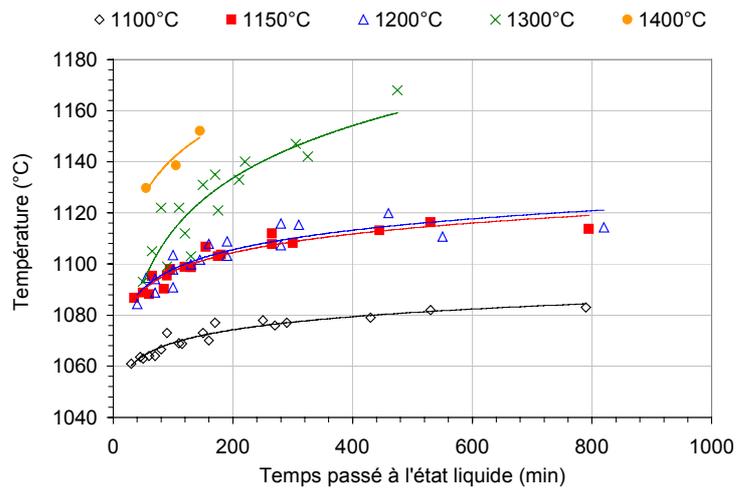
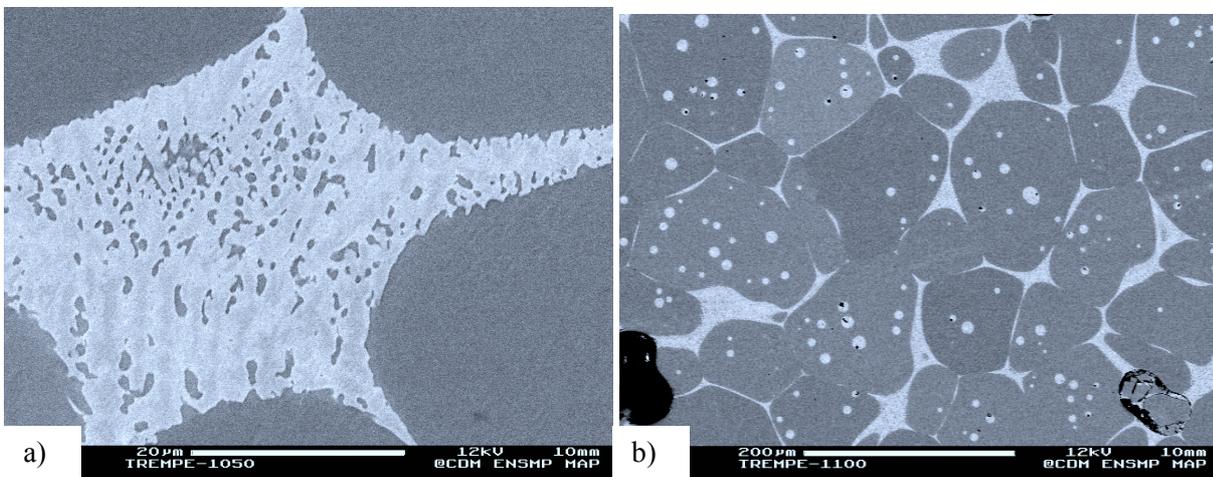


figure V.18 : Evolution de la température au sommet du pic (7) en fonction du temps passé à l'état liquide pour le mélange TiAl/50TiCuNi, fritté à différentes températures.



micrographie V.3 : Microstructures du mélange TiAl/50TiCuNi trempées à 1050°C (a) et 1100°C (b).

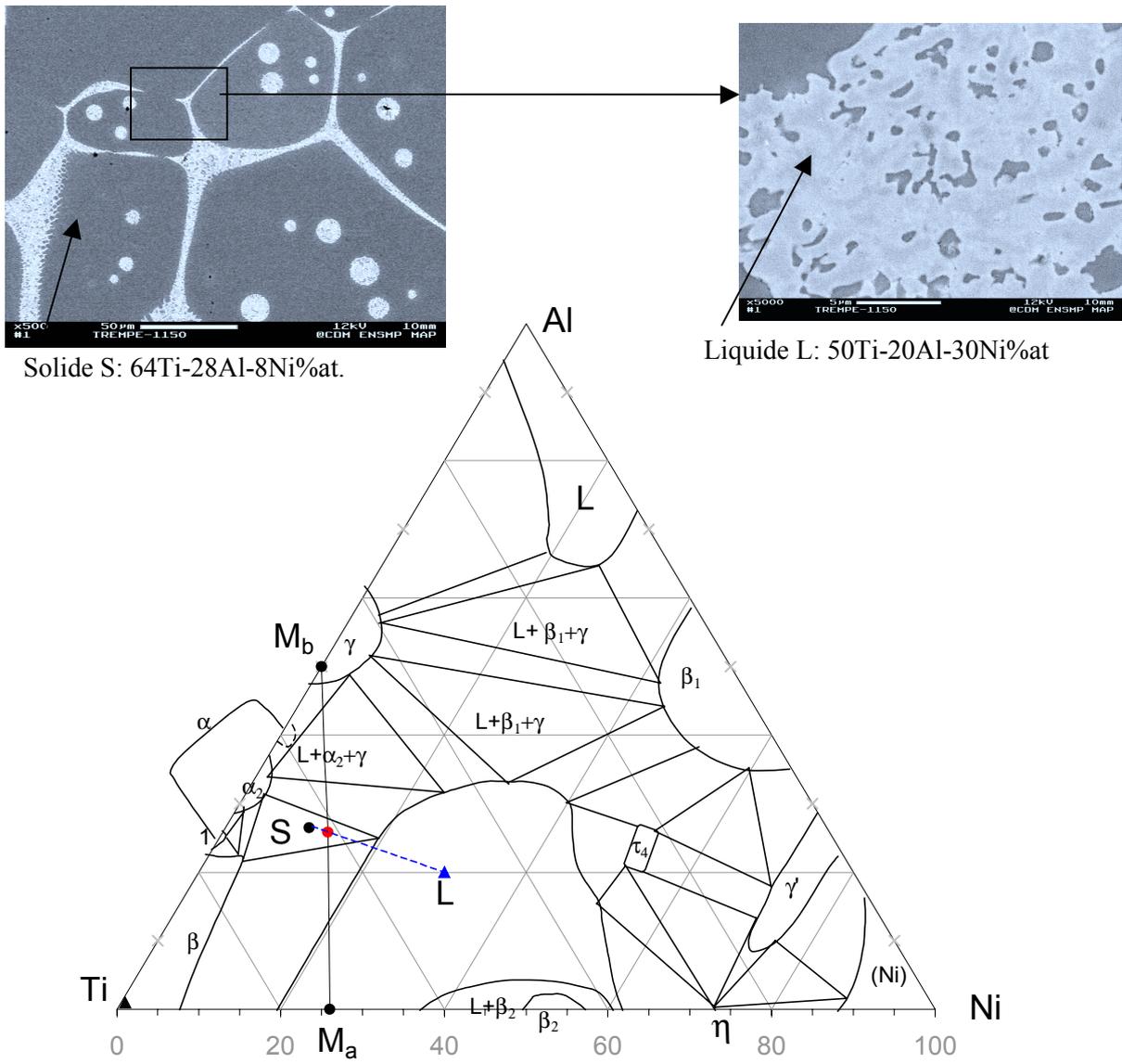


figure V.19 : Coupe isotherme à 1150°C du diagramme ternaire Ti-Al-Ni, d'après P.B. Budberg [4], avec la composition du solide (S) et du liquide (L) du barreau de composition atomique 62Ti-27Al-11Ni trempé à 1150°C.

Si toutefois, le mélange avait été constitué de phases homogènes à l'issue du maintien en température, et avait été refroidi à vitesse infiniment lente, on aurait dû s'attendre théoriquement à observer une fin de solidification en U_8 , étant donné que le mélange 50/50 présente une composition comprise dans le triangle de compatibilité (α , β et τ_4).

Notons enfin que le frittage selon qu'il est réalisé sous vide ou sous argon ne présentera pas la même cinétique de transformation des phases, liée à la pression partielle d'oxygène. Aussi, la microstructure des préfrittés réalisés sous vide chez SNECMA ne sera pas exactement la même que celle obtenue à partir des ATD sous argon effectuées au CdM, dans les mêmes conditions de température, de temps et de vitesse de chauffe. Dans ce même ordre d'idées, nous verrons aussi que les réactions avec le creuset alumine auront des conséquences différentes pour ces deux types de frittage, liées à la quantité de matière concernée et au rapport surface/volume de l'échantillon.

b. Interprétation des réactions (6) et (7) survenant au chauffage de cycles successifs

A partir de 1050°C, on observe au premier chauffage sur le thermogramme de la figure V.17 un large pic qui correspond en fait à deux réactions endothermiques successives (6) et (7), puisqu'il se dédouble au refroidissement en deux pics exothermiques (6') et (7'). Un large pic après la réaction U_8 est également présent sur les thermogrammes des mélanges TiAl/50TiNi (figure V.10), à des températures toutefois légèrement plus élevées qu'avec le fondant TiCuNi, et qui diffèrent suivant le pourcentage de fondant (figure V.10, figure V.11 et figure V.12). **Ceci indique bien qu'il ne s'agit pas de réactions "invariantes"**. Par ailleurs, on constate que la température caractéristique de ces pics (6) et (7) est d'autant plus élevée que le mélange TiAl/fondant est pauvre en métal d'apport. De plus, lorsque la température de frittage ou le temps de maintien isotherme augmente, ces deux réactions évoluent rapidement vers de plus hautes températures. Pour le mélange TiAl/50TiCuNi, la réaction (7) semble présenter une température T_{sp} asymptotique variable selon la température de frittage (figure V.18).

Pour tenter d'interpréter ces deux réactions (6) et (7), et montrer que **la température de liquidus du mélange TiAl/50TiCuNi n'a pas été atteinte après un frittage à 1150°C**, un essai de trempe dans un gradient de température contrôlé compris entre 1050°C et 1175°C, a été réalisé.

Les interprétations énoncées précédemment sur l'établissement de la microstructure du mélange 50/50, indiquent que le liquide vers 1000°C se trouve en U_8 , marqué au fil des chauffes par le pic (5) du thermogramme ATD, donné en figure V.17. D'après le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni (figure V.6), lorsque la température augmente au-delà de 1000°C, **le point figuratif du liquide doit alors théoriquement** suivre la vallée eutectique située entre les nappes de cristallisation primaire de α et β , afin de se rapprocher de la composition nominale du mélange 50/50, qui perce la nappe de β .

Les observations microstructurales menées sur le barreau de trempe indiquent que la microstructure du mélange 50/50 est pour ainsi dire biphasée entre 1050°C et 1150°C (micrographie V.3 et figure V.19).

Elle est constituée de grains solides de composition proche de α , entourés d'une phase intergranulaire dont la composition atomique moyenne s'enrichit en Al à mesure que la température s'élève. Cette phase intergranulaire à 1150°C transporte des particules solides et a une composition située dans le domaine liquide de la coupe isotherme à 1150°C du diagramme Ti-Al-Ni (figure V.19). Ainsi, il semblerait que des grains solides de α soient en équilibre avec un liquide. Cependant, ces deux points (solide S et liquide L) ne peuvent être en équilibre que si leur composition respective se situe sur la même nappe de cristallisation. Or, on constate que ce n'est pas le cas avec les surfaces de liquidus de P. Budberg, puisque la composition estimée du liquide se trouve être sur la nappe de τ_4 et celle du solide sur la nappe de β .

Aussi pour expliquer ces pics (6) et (7), nous proposons de modifier les limites des domaines d'existence des phases présentes sur les surfaces de liquidus du diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni, du côté riche en Ti, en prenant en compte le caractère α -gène du Cu et du Nb ainsi que le caractère γ -gène du Cr. Le diagramme ainsi modifié (figure V.20) permet de situer sur la même nappe de α , la composition nominale du mélange 50/50, ainsi que les compositions du solide et du liquide analysées dans le barreau de trempé à 1150°C.

En conséquence, après la réaction U_8 (pic(5)), le point représentatif du liquide suit la vallée eutectique binaire entre les nappes de α et τ_4 jusqu'à la disparition de la phase τ_4 (pic (6)). Le point figuratif du liquide se trouve alors situé sur la nappe de α et monte en direction du point correspondant à la composition nominale du mélange 50/50 (pic (7)). Si toutefois, le point représentatif du liquide atteint la composition nominale du mélange, ce dernier est complètement liquide et est dit homogène. Nous verrons cependant que cette homogénéisation du mélange est lente et que sa température de liquidus est difficilement accessible. En effet, au cours de cycles successifs à hautes températures (1350°C et 1400°C), les thermogrammes ATD (figure V.21) montrent un déplacement progressif en température du sommet du pic (7), indiquant que le point figuratif du liquide se rapproche peu à peu du point représentatif du mélange (figure V.20). A ce déplacement du pic est associée une augmentation de l'aire de l'ensemble des pics (6) et (7) au détriment de l'aire du pic (8), comme indiqué par la figure V.21 et la figure V.22.

c. Approche de la température de liquidus

La détermination précise de la température de liquidus du mélange 50/50 n'a pu être évaluée, et n'a été que partiellement approchée. En effet, pour tenter d'obtenir un liquide parfaitement homogène de composition identique au mélange, des ATD ont été réalisées, soit à hautes températures pendant des temps brefs (figure V.23), soit à plus basses températures avec des temps de maintien isotherme plus longs. On constate avec une ATD à 1550°C–0min la présence, dès le premier chauffage, d'accidents thermiques supplémentaires dans le domaine 1400-1550°C, qui se confirment au refroidissement, suggérant **une possible contamination du mélange avec le creuset en alumine.**

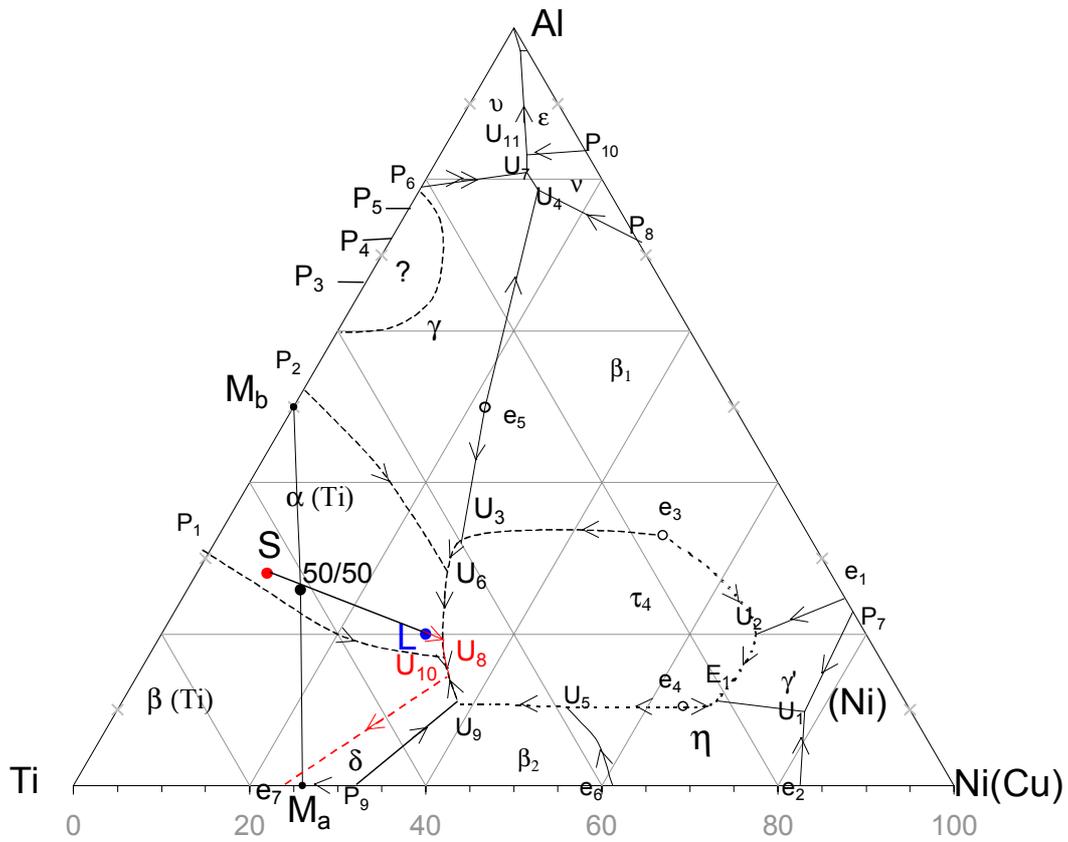


figure V.20 : Surface de liquidus du diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni de P.B.Budberg [4] modifiée à partir de données expérimentales sur le système complexe constitué des éléments Ti-Al-Cr-Nb-Ni-Cu.

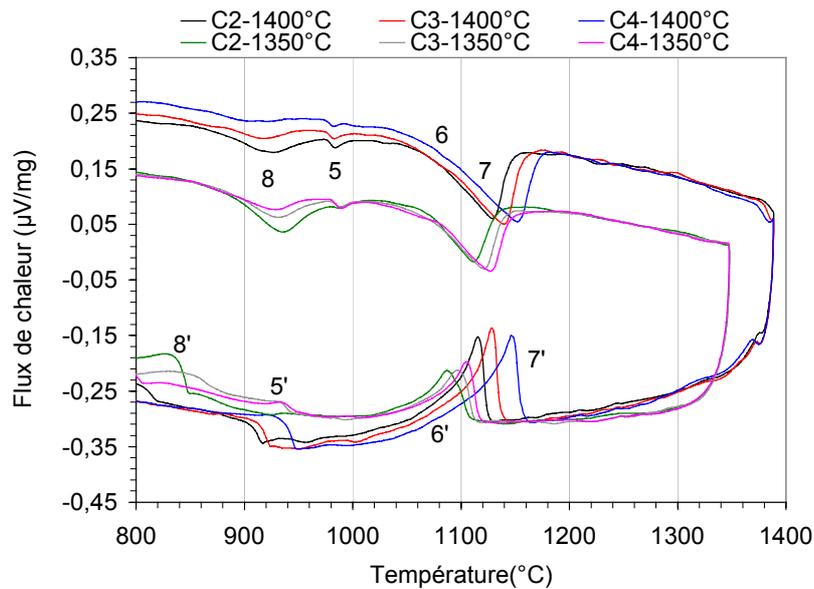


figure V.21 : Thermogrammes ATD des essais 5-1350-0 et 5-1400-0.

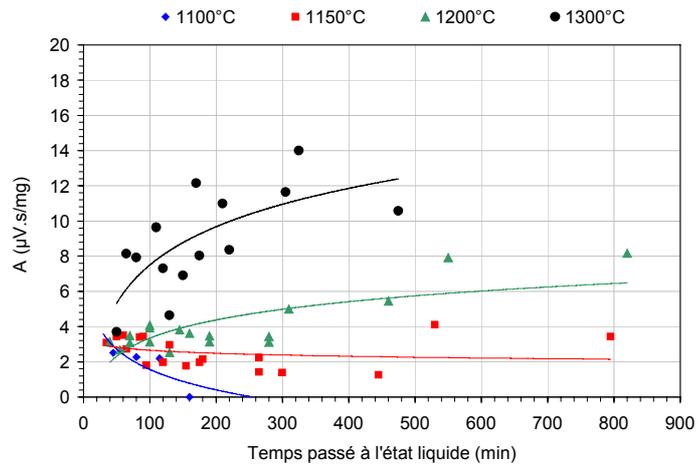


figure V.22 : Evolution de l'aire de l'ensemble des pics (6) et (7) en fonction du temps passé à l'état liquide pour le mélange TiAl/50TiCuNi, fritté à différentes températures.

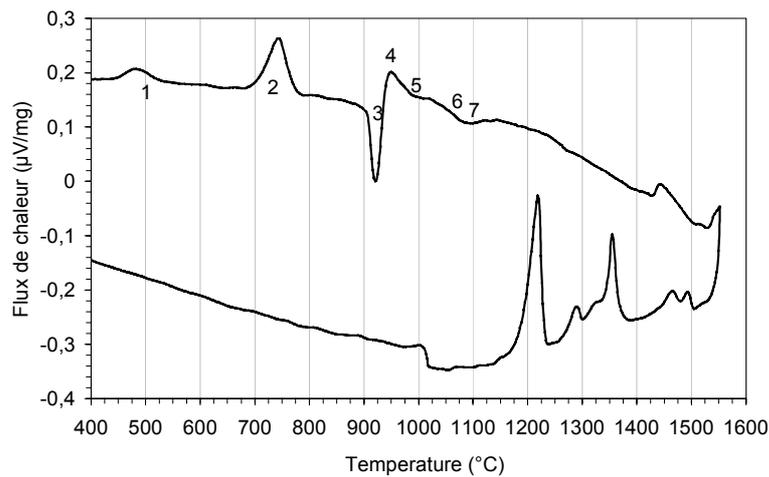
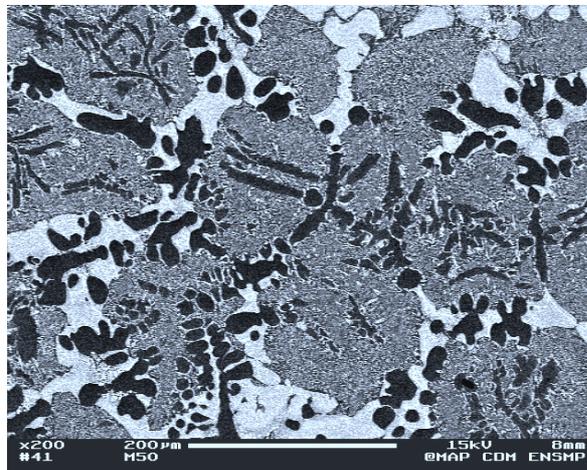
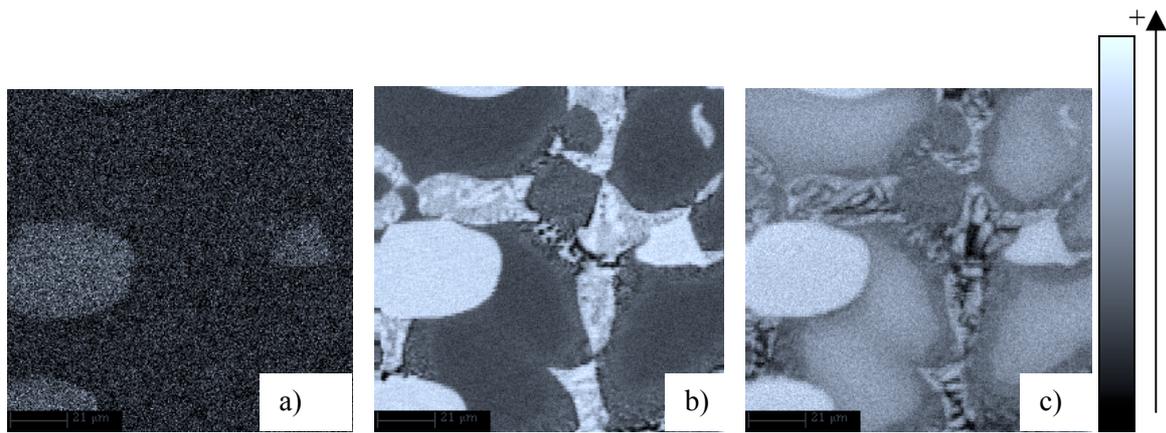


figure V.23: Thermogramme ATD au premier cycle de l'essai 5-1550-0.



micrographie V.4 : Microstructure type d'un préfritté 5-1300-480.



micrographie V.5 : Cartographies X d'un préfritté 5-1300-480 issu d'un frittage sous vide indiquant la répartition en O (a), Ti (b) et Al (c).

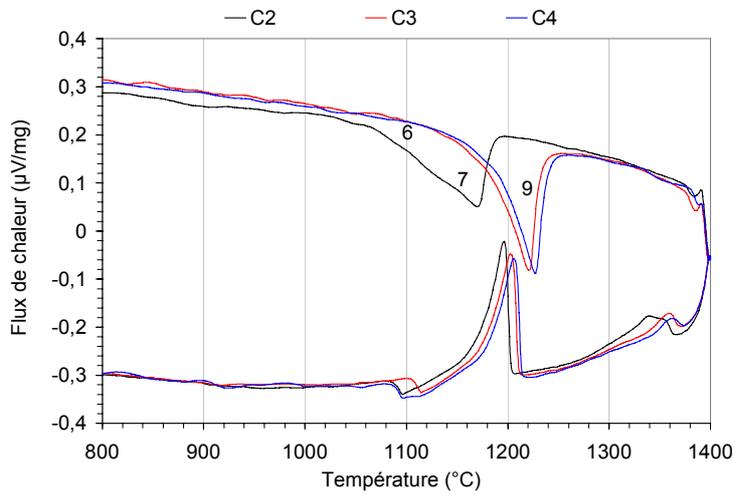


figure V.24 : Thermogrammes ATD des 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} cycles de l'essai 5-1400-15.

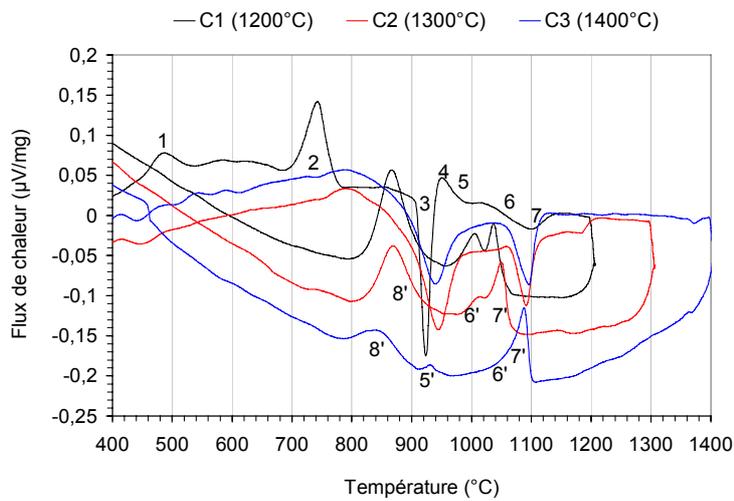


figure V.25 : Thermogrammes ATD de l'essai 5-T-15 réalisé dans un creuset badigeonné de "stop-off".

Cette contamination est confortée par la présence d'oxygène dans des zones localisées de la phase α_2 qui ont pour composition atomique moyenne Ti-26Al-6O (micrographie V.4 et micrographie V.5). Ceci vérifie par ailleurs, ce qui avait été dit dans le chapitre II relatif au soudage-diffusion du TiAl, à savoir, que l'oxygène stabilise la phase α_2 [8] en se retrouvant préférentiellement dans cette phase en position interstitielle.

Aussi, à partir du moment où des accidents thermiques isolés au-delà de 1400°C sont présents sur les thermogrammes, on n'est plus en mesure très certainement de déterminer la température de liquidus du mélange, car sa composition nominale a changé, par son enrichissement en Al et O du creuset alumine. **Lorsque le temps passé à l'état liquide augmente à des températures encore relativement hautes (1400°C), la quantité de liquide mise en jeu devient de plus en plus importante, et interagit fortement avec le creuset, entraînant la disparition des pics (8) et (5), et un déplacement soudain du large pic (figure V.24). Ceci suggère vraisemblablement un changement de triangle de compatibilité représentatif du mélange.**

Afin d'éviter une contamination du mélange, des cycles ATD avec des températures variables de 15 minutes à chaque cycle ont été réalisés, après que l'intérieur du creuset ait été badigeonné de "stop-off". On constate sur la figure V.25, que le pic (7) se déplace en température à mesure que la température de frittage augmente, indiquant que le liquidus du mélange 50/50 se rapproche de 1200°C sans jamais l'atteindre. De nouveau, après un cycle à 1500°C, des pics supplémentaires apparaissent. Cependant, il nous apparaît intéressant d'essayer d'évaluer dans le futur cette température de liquidus par des essais de fusion n'engendrant pas de contamination du mélange. On sait d'ores et déjà qu'il faudra **porter le mélange bien au-delà de sa température de liquidus et forcer les mouvements de convection pour bien le mélanger.**

d. Interprétation des réactions survenant au refroidissement de cycles successifs

Au refroidissement, pour des températures inférieures ou égales à 1400°C, tant que la réaction invariante U_8 est présente, indiquant que le point de composition nominale perce toujours la nappe de α , le premier pic rencontré sur les thermogrammes ATD correspond à la précipitation de α à partir du liquide de composition L (figure V.20). Le solide s'enrichissant en phase α , le point figuratif du liquide se déplace vers la vallée eutectique binaire comprise entre U_6 et U_8 , où la phase τ_4 précipite. Celle-ci continue à précipiter jusqu'à ce que le liquide arrive en U_8 (pic (5')), où la phase β précipite, entraînant une "variance" nulle. La composition du liquide devrait donc être théoriquement bloquée en U_8 , comme nous l'avions déjà suggéré. Aussi, on s'attendrait à avoir une **fin de solidification en U_8 (repérée par le pic (5')) d'un liquide plus pauvre en Ti mais plus riche en Al comparé au fondant TiCuNi de départ.** Or, sur les thermogrammes ATD (figure V.17), on observe un pic supplémentaire noté (8'). On constate au chauffage que **la température de ce pic (8) diffère légèrement selon le pourcentage de fondant (figure V.26), preuve que contrairement au pic (5), il ne s'agit pas d'une réaction "invariante".**

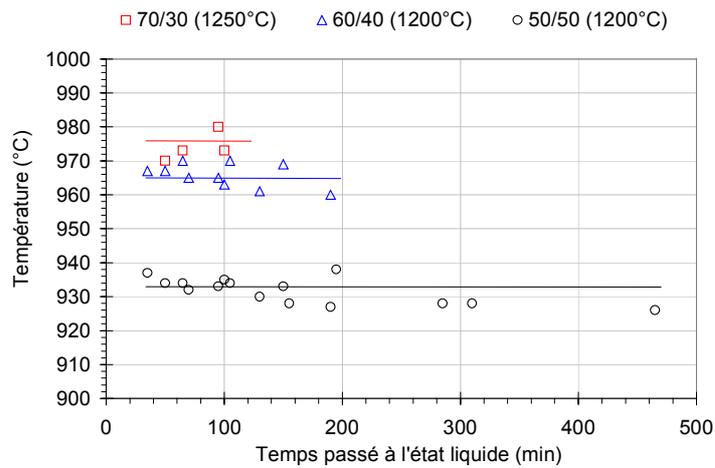


figure V.26: Evolution de la température au sommet du pic (8) en fonction du temps passé à l'état liquide pour les mélanges TiAl/TiCuNi frittés à 1200°C pour les deux plus riches en fondant, et 1250°C pour le plus pauvre en fondant.

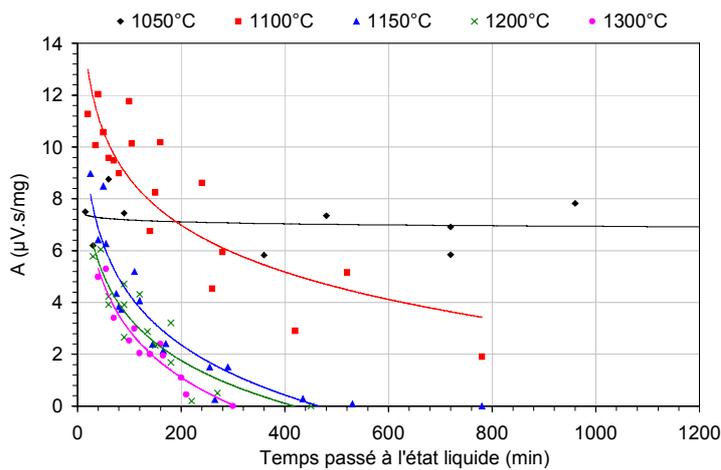
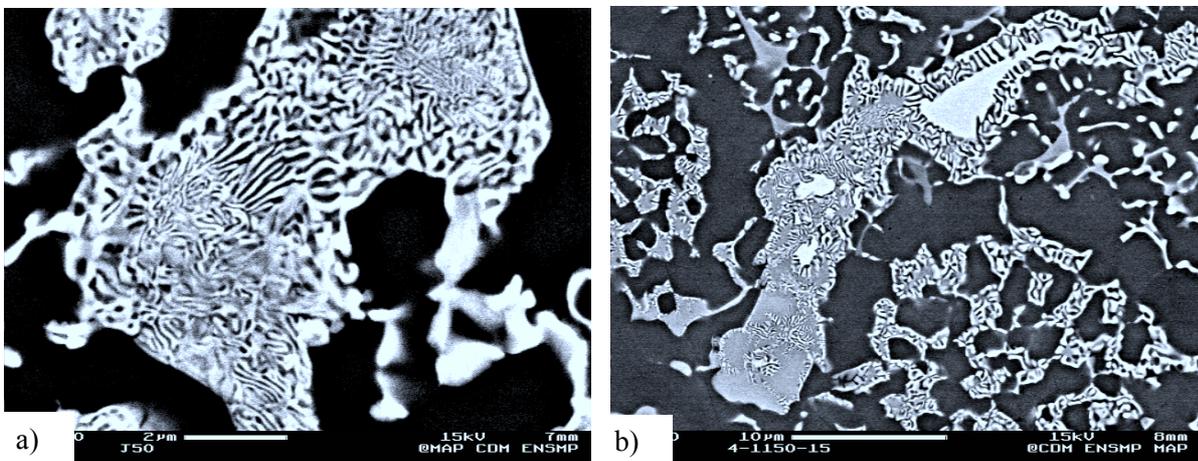


figure V.27 : Evolution de l'aire du pic (8) en fonction du temps passé à l'état liquide, pour le mélange TiAl/50TiCuNi fritté à différentes températures.



micrographie V.6 : Zones eutectiques observées dans le préfritté 5-1050-15 (a) et dans le préfritté 4-1150-15 obtenu par ATD (b).

De plus, la figure V.27 indique que l'aire du pic (8) évolue différemment selon la température de frittage. En effet, pour une température de frittage de 1050°C, l'aire du pic reste constante au cours du temps passé à l'état liquide, alors qu'aucun autre pic apparaît. En revanche, à 1100°C, son aire diminue puis semble stagner au bout d'un certain temps, après que le pic (7) ait disparu, suggérant que les deux pics (7) et (8) sont interdépendants. Par contre, pour des températures supérieures ou égales à 1150°C, ce pic (8) disparaît, et cela d'autant plus vite que la température de frittage est élevée.

Pour expliquer cette réaction liée au pic (8), il nous faut nous pencher sur la microstructure des préfrittés. On a déjà mentionné dans bien des microstructures du mélange TiAl/50TiCuNi, des zones d'aspect eutectique telles que celles de la micrographie V.6a. La finesse des phases constituant cette zone n'a pas permis de déterminer avec certitude leur composition, mais on constate sur des cartographies X qu'elles sont constituées de phases riches en Ti (lamelles noires) alternées de phases riches en Cu et Ni (lamelles blanches). De plus, pour le mélange 60/40, une des deux phases de ces zones, présentes en proportion plus faible, a toutefois pu être analysée semi-quantitativement dans le préfritté 4-1150-15 provenant d'une ATD. **La phase blanche présente sur la micrographie V.6b correspond à la phase intermétallique τ_4 .**

Ainsi, on peut supposer que le pic (8) correspond à une fin de solidification entre U_8 et U_{10} d'un liquide eutectique binaire ($L \leftrightarrow \beta + \tau_4$), à une vitesse de 20°C/min. Cette vitesse, non infiniment lente, et/ou des phases non suffisamment homogènes en palier avant refroidissement sont très certainement responsables de cette ségrégation chimique à la solidification. **La lente disparition de ce pic (8), (figure V.27), correspondrait alors à la difficile homogénéisation du mélange, à savoir, sa transformation en un liquide homogène (pic (7)) de composition inchangée par rapport à celle de départ. Ce phénomène d'homogénéisation du mélange est clairement fonction de la température de frittage et du temps passé à l'état liquide, et se traduit par la diminution de l'aire du pic (8) au profit d'une augmentation de l'aire de l'ensemble des pics (6) et (7).** Lorsque la température de frittage est inférieure ou égale à 1050°C, seul le pic (8) est présent sur les thermogrammes ATD (figure V.28a). En effet, il ne semble pas que la réaction U_8 apparaisse, même après un frittage de 960 minutes à 1050°C.

Aussi, la fin de solidification du liquide formé à 1050°C s'effectue sur la vallée eutectique entre U_{10} et U_8 . Par ailleurs, lorsque le temps passé à l'état liquide augmente, l'aire du pic (8) ne diminue pas (figure V.27), preuve que l'homogénéisation du mélange ne peut se faire à si basse température. Ceci peut s'expliquer par le fait que **le liquide eutectique ternaire TiCuNi, après avoir formé des ponts liquides et réagi à la périphérie des particules solides de TiAl, forme rapidement une couronne continue de α_2 (micrographie V.1) autour des grains partiellement réagis, constituant une barrière de diffusion entre l'intérieur du grain solide et le pont liquide**, en accord avec l'analyse de S.J. Lee et col. [6].

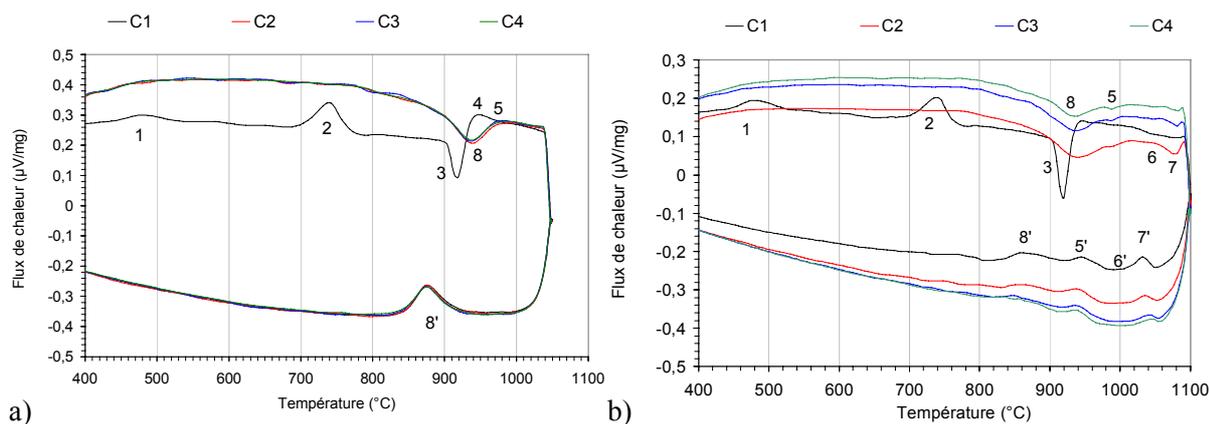


figure V.28 : Thermogrammes ATD de l'essai 5-1050-240 (a) et de l'essai 5-1100-240 (b).

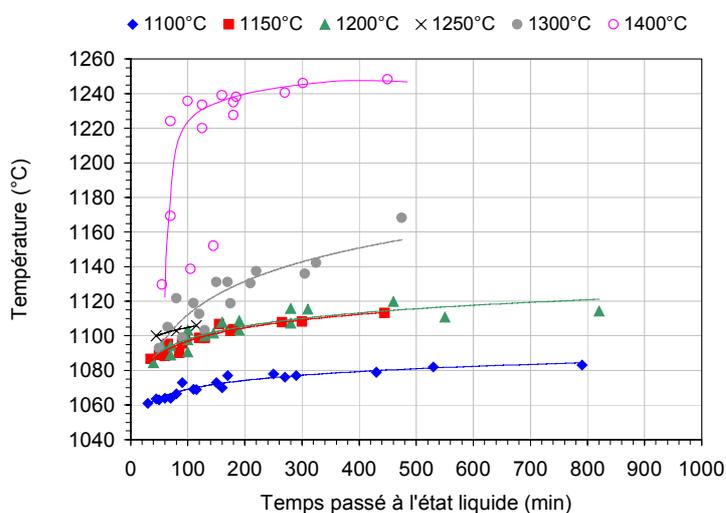


figure V.29 : Evolution de la température au sommet du pic (7) pour une température de frittage comprise entre 1100°C et 1300°C, puis au sommet du pic (9) à partir de 1400°C en fonction du temps passé à l'état liquide.

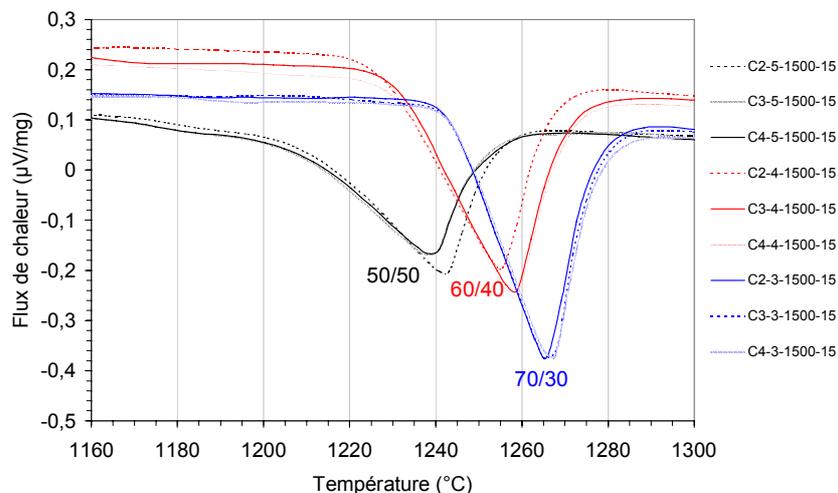


figure V.30 : Agrandissement du pic (9) observé sur les thermogrammes ATD de tous les mélanges TiAl/TiCuNi frittés à 1500°C-15min au cours de cycles successifs.

Ainsi, la poursuite de l'homogénéisation du mélange demandera à ce que le liquide s'enrichisse en Al à partir du TiAl résiduel, ou s'appauvrisse en Ti par diffusion à partir du liquide à travers α_2 -Ti₃Al.

Par contre, si la température de frittage s'accroît de 50°C, soit 1100°C, on constate d'après la figure V.28b, que le pic (8) n'est pas le seul pic présent. Il apparaît alors trois autres pics, à savoir : les pics (5), (6) et (7). Qui plus est, le pic (7) se déplace en température (figure V.18) au cours du temps passé à l'état liquide jusqu'à disparaître, alors que le pic (8) reste encore visible. Si on augmente encore le temps passé à l'état liquide à 1100°C, il se produira très certainement une **quasi solidification isotherme du liquide dans les grains solides**, à défaut de ne pouvoir supprimer la réaction U₈ dans la phase intergranulaire.

Pour de plus hautes températures de frittage, à partir de 1150°C l'homogénéisation du mélange par la disparition du pic (8) est possible occasionnant une augmentation de **la température de solidus de 930°C à environ 980°C** (température caractéristique de la réaction U₈). Lorsque cette réaction U₈ disparaît à son tour, pour des températures de frittage supérieures ou égales à 1400°C, les thermogrammes ATD (figure V.23) présentent de nouveaux pics entre 1380°C et 1550°C, liés très certainement à la contamination avec le creuset en alumine.

e. Influence du temps passé à l'état liquide

Au bout de 8 heures à 1300°C, ou dès quelques minutes à 1400°C (figure V.29), la physionomie des thermogrammes ATD change rapidement (figure V.24). En effet, on constate, dès la disparition des pics (8) et (5), que le pic (7) se déplace très fortement en température au cours des cycles successifs, jusqu'à atteindre un pic (9) très intense dont la température au sommet augmente et atteint un palier asymptotique vers 1245°C (figure V.29). **Ce pic (9), situé à haute température, est observé avec tous les mélanges, mais ne correspond toutefois pas à une réaction "invariante"** (figure V.30). Sa température au sommet du pic et son intensité sont d'autant plus importantes que le mélange est pauvre en fondant. L'enrichissement en Al à partir du creuset en alumine, pourrait permettre à la composition nominale du mélange de percer la nappe de γ plutôt que celle de α (figure V.20) et engendrer ainsi de nouvelles réactions.

f. Transformation à l'état solide

Aucun pic n'a été jusqu'à maintenant attribué à la formation de la phase τ_3 alors qu'elle est majoritaire dans la phase intergranulaire de l'ensemble des préfrittés. **Cette phase apparaît très certainement par une réaction "non invariante" à l'état solide $\tau_4 + \alpha_2 \rightarrow \tau_3$, entre 900°C et 800°C. Quoi qu'il en soit, il s'agit de toute façon d'une transformation qui n'est pas clairement définie dans le système Ti-Al-Ni**, puisque P.B. Budberg [4] indique que la formation de τ_3 se fait vraisemblablement à 992°C suivant une réaction invariante du type $\tau_2 + \tau_4 + \alpha_2 \rightarrow \tau_3$, alors que L. Kaufman et H. Nesor [9] présentent une coupe isotherme à 900°C ne contenant plus la phase τ_3 -TiAlNi.

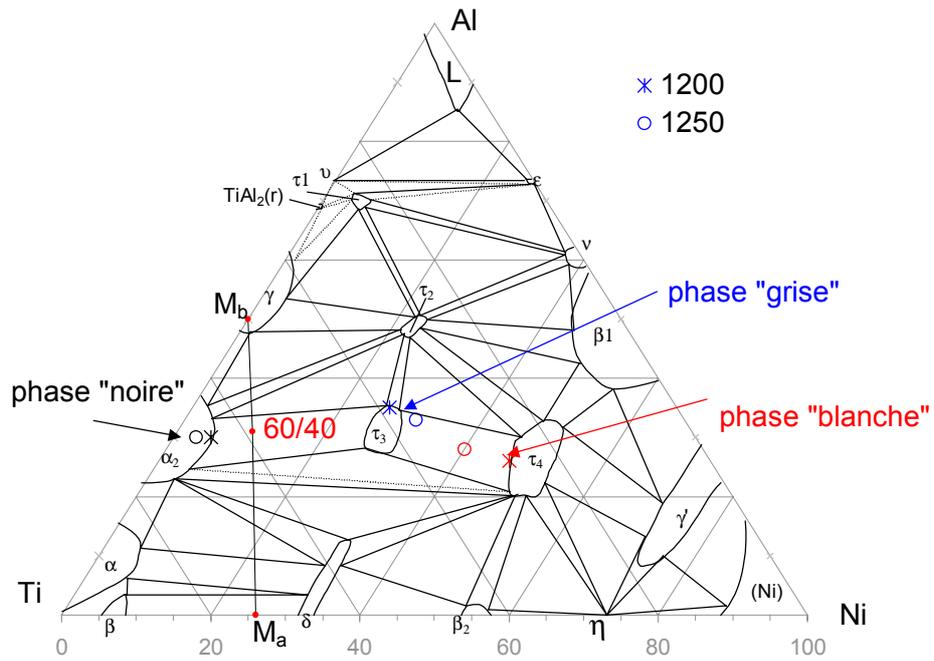


figure V.31 : Coupe isotherme à 800°C du diagramme ternaire Ti-Al-Ni d'après P.B. Budberg [4] avec la composition des phases présentes dans les préfrittés 4-1200-15 et 4-1250-15.

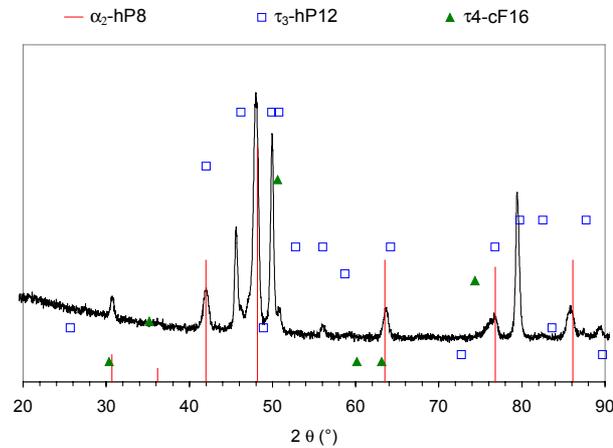
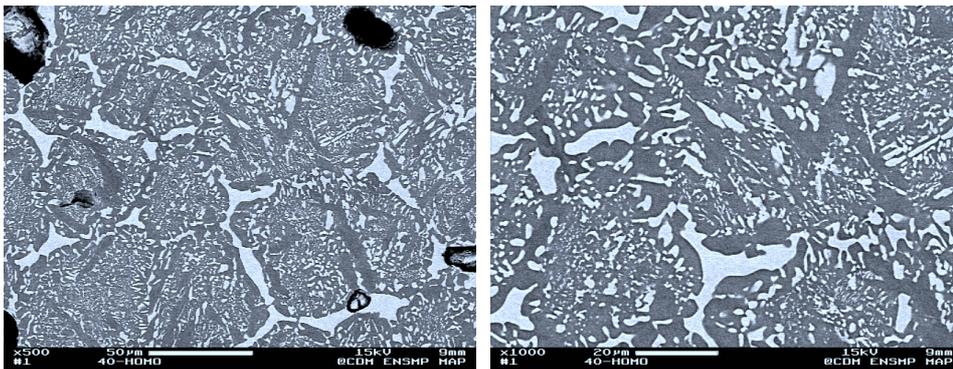


figure V.32: Diagramme de diffraction du préfritté 4-1200-15.



micrographie V.7 : Microstructure du préfritté 4-1200-15 recuit pendant 8 jours à 880°C sous vide secondaire.

IV.2.2 Mélange 60/40

a. Observations microstructurales

Dans la coupe isotherme à 800°C de P.B Budberg (figure V.31), **la composition nominale du mélange 60/40 homogène se situe dans la zone biphasée $\alpha_2 + \tau_3$** . Cependant, tous les préfrittés réalisés à des températures de 1200°C ou 1250°C présentent, quel que soit le temps de palier, pratiquement les mêmes microstructures que celles obtenues à partir du mélange 50/50. Ceci est confirmé par le spectre de diffraction X obtenu sur le mélange 4-1200-15 (figure V.32). Les microstructures détiennent, dans des proportions différentes, les trois phases α_2 , τ_3 et τ_4 (annexe 6). Les analyses EDS et WDS réalisées sur les grains métallurgiques montrent que les lamelles α_2 contenues dans chaque grain ont un pourcentage atomique moyen en Ti et en Al qui vaut respectivement 67 et 30%, soit moins de Ti et plus d'Al que celles du mélange 50/50. La phase intergranulaire comporte une phase τ_3 majoritaire de composition atomique moyenne 39Ti-35Al-26(Ni+Cu), et une phase τ_4 minoritaire de composition atomique moyenne 27Ti-26Al-47(Ni+Cu). Afin d'approcher la microstructure représentative de l'équilibre thermodynamique du mélange 60/40, un recuit sous vide secondaire d'un préfritté 4-1200-15 a été réalisé à l'état solide, à 880°C pendant 8 jours (micrographie V.7). On constate ainsi que **la microstructure est devenue biphasée, composée des phases α_2 et τ_3 , avec α_2 comme phase majoritaire**, en accord avec la figure V.31.

Pour les préfrittés réalisés à des températures inférieures à 1200°C, on constate en observant leur microstructure, que **la cinétique de formation des phases semble plus lente pour le mélange 60/40 que pour le mélange 50/50**. En effet, la microstructure du préfritté 4-1150-15 est très proche de celle du 5-1050-15, ce qui laisse à penser que **la cinétique de densification à une température donnée sera plus lente pour des mélanges plus pauvres en fondant**.

b. Interprétation des réactions survenant au chauffage et au cours des cycles successifs

Pour le mélange 60/40, les ATD ont été réalisées à une seule température, à savoir 1200°C, avec des temps de palier isotherme de 15, 30, 60 et 120 minutes. Comme on l'a déjà mentionné, les réactions présentes au premier chauffage jusqu'au pic (5) sont les mêmes que pour le mélange 50/50.

On constate ensuite, pour le mélange TiAl/40TiCuNi, comme pour le mélange TiAl/40TiNi (figure V.11), la présence du pic (8) liée à l'homogénéisation, ainsi que celle des deux pics (6) et (7), à plus hautes températures que ceux observés pour le mélange 50/50, à savoir environ 50°C plus élevés. Le pic (5) n'étant jamais visible, quelle que soit la nature du fondant et les cycles réalisés, on peut se demander si les pics (6) et (7) correspondent toujours aux mêmes réactions que celles présentées pour le mélange 50/50.

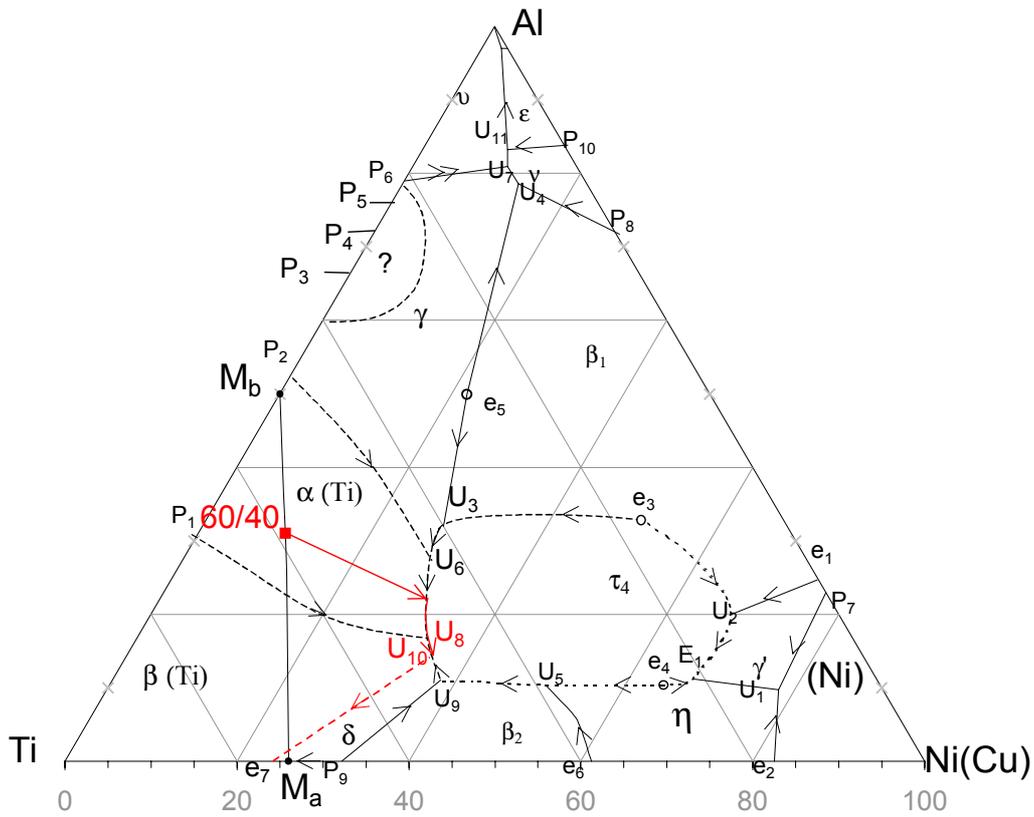


figure V.33 : Surface de liquidus du diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni de P.B.Budberg [4] modifiée à partir de données expérimentales sur le système complexe constitué des éléments Ti-Al-Cr-Nb-Ni-Cu.

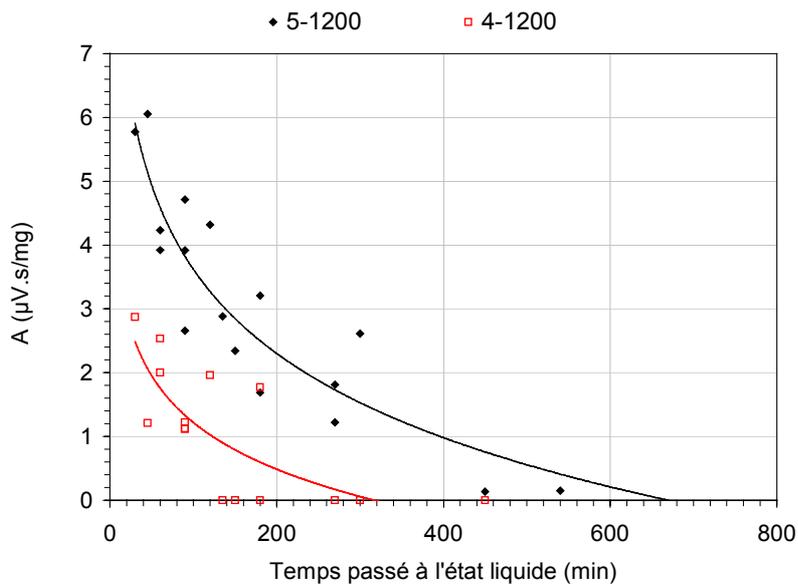


figure V.34 : Comparaison de l'évolution de l'aire du pic (8) pour les mélanges 50/50 et 60/40 frittés à 1200°C.

Le mélange 60/40 est globalement plus riche en Al que le mélange 50/50, mais, sa composition nominale perce toutefois encore la nappe de α dans le diagramme ternaire Ti-Al-Ni modifié de la figure V.33. Aussi, la seule explication possible, reste que :

- le pic (6) correspond à la disparition progressive de la phase τ_4 de la microstructure, par la montée du point figuratif du liquide sur la vallée eutectique entre U_8 et U_6 ,
- le pic (7) correspond à la disparition progressive de la phase α après le passage du liquide sur la nappe de α , en direction de la composition nominale du mélange.
- Le pic (5) représentatif de la réaction U_8 , n'apparaît alors plus, soit parce qu'il est difficilement observable, soit parce que le liquide est encore hors d'équilibre, à savoir non homogène, et se solidifiera avant d'atteindre la réaction péritectique U_8 . C'était déjà le cas du liquide du mélange 50/50, qui finissait de se solidifier de manière eutectique entre U_{10} et U_8 , à plus basse température que celle théoriquement attendue. Il nous semble plus vraisemblable de dire que le pic (5) s'observe difficilement et que le pic (8) représente la fusion d'un liquide eutectique hors d'équilibre entre les nappes de β et de τ_4 , car il apparaît avant 1000°C, température caractéristique de la réaction péritectique U_8 .

c. Homogénéisation

On constate sur la figure V.34 que **l'homogénéisation à 1200°C du mélange 60/40, liée à la disparition du liquide eutectique (pic (8)), est plus rapide qu'avec le mélange 50/50**. En effet, à 1200°C le liquide eutectique au sein du mélange 60/40 s'épuise plus vite que pour le mélange 50/50, du fait de la plus faible quantité initiale de fondant (32%vol. de TiCuNi au départ comparée à 42%vol. pour le mélange 50/50). De nouveau, il semble qu'une température critique doit être atteinte pour que l'homogénéisation se fasse rapidement. Cela s'explique très certainement par la présence d'une barrière de α_2 .

IV.2.3 Mélange 70/30

a. Observations microstructurales

Le mélange 70/30 est le plus pauvre en fondant et de ce fait sa composition nominale est très riche en Al : Ti-36Al-6,5(Ni+Cu)%at. Son point représentatif contrairement aux deux autres mélanges se situe dans le triangle de conjugaison ($\tau_3+\tau_2+\alpha_2$) de la coupe isotherme à 800°C de la figure V.35. Les analyses WDS et EDS effectuées sur le préfritté 3-1250-30, recuit sous vide secondaire à 880°C pendant 8 jours, montrent que les phases τ_3 et α_2 sont incontestablement présentes, mais ne permettent pas de démontrer l'existence formelle de la phase τ_2 . Toutefois, le spectre de diffraction X obtenu sur le préfritté 3-1200-15 (figure V.36) présente quatre pics (marqués d'une flèche) qui n'ont pu être indexés avec les phases α_2 , τ_3 , γ ou τ_4 .

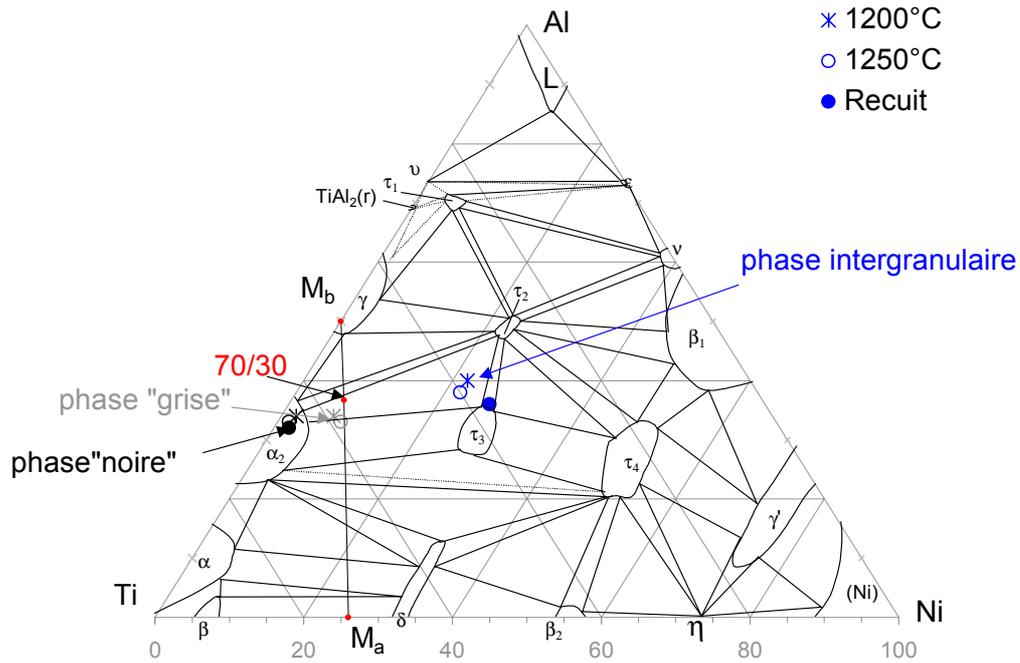


figure V.35 : Coupe isotherme à 800°C du diagramme ternaire Ti-Al-Ni d'après P.B. Budberg [4], avec la composition des phases présentes dans les préfrittés 3-1200-15 et 3-1250-15.

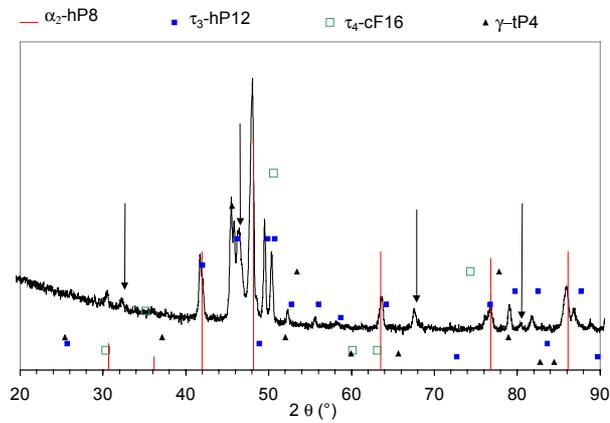
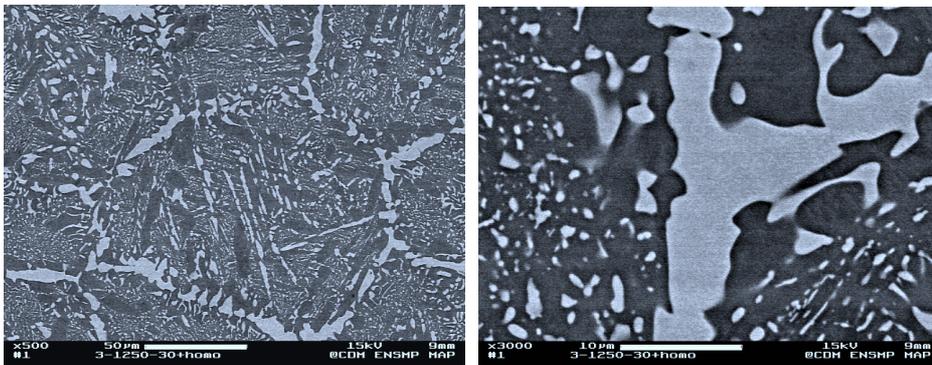


figure V.36 : Diagramme de diffraction du préfritté 3-1200-15.



micrographie V.8 : Microstructure du préfritté 3-1250-30 recuit à l'état solide sous vide secondaire à 880°C pendant 8 jours.

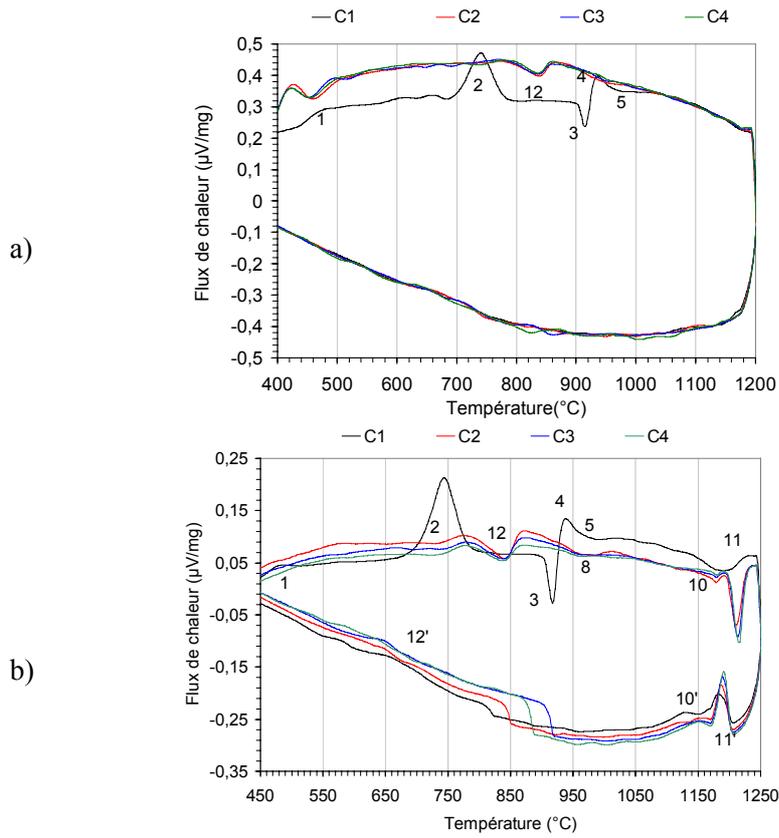


figure V.37 : Thermogrammes ATD de l'essai 3-1200-15 (a) et 3-1250-30 (b).

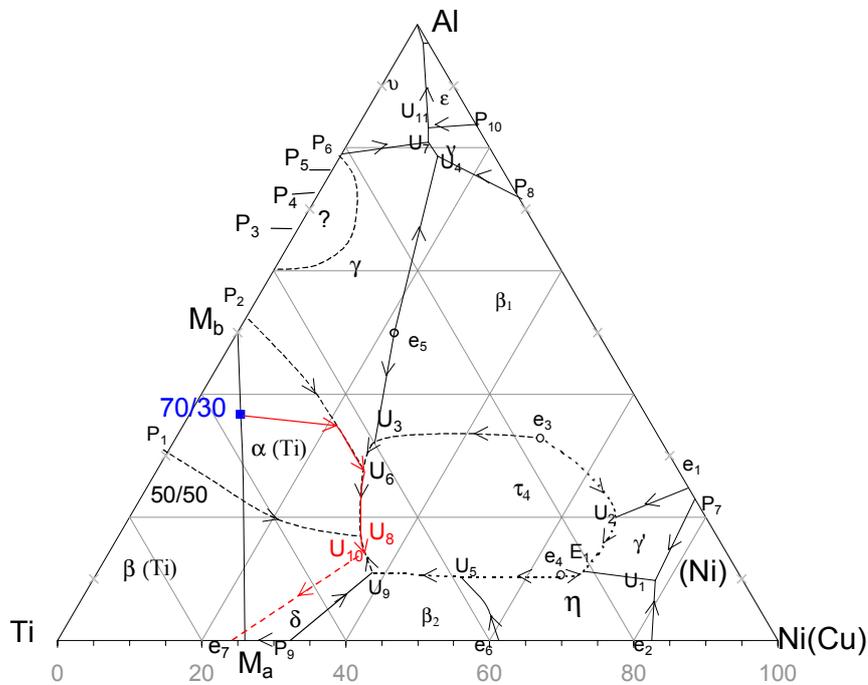


figure V.38 : Surface de liquidus du diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni de P.B.Budberg [4] modifiée à partir de données expérimentales sur le système complexe constitué des éléments Ti-Al-Cr-Nb-Ni-Cu.

L'indexation avec la phase τ_2 n'a cependant pas été possible, faute de posséder les paramètres de maille de sa structure cristalline cF116. Les analyses effectuées sur les préfrittés obtenus à 1200°C et 1250°C, avec des temps de palier de 15 minutes, indiquent que la phase intergranulaire et les lamelles constituant le grain métallurgique sont elles aussi plus riches en Al que pour les mélanges précédemment étudiés. On constate (annexe 7) que la microstructure du mélange 70/30 issue d'un frittage à relativement basse température (1200°C) pendant 15 minutes, n'a plus le même aspect que les mélanges plus riches en fondant, **les grains ne sont plus vraiment sphériques, les lamelles noires de α_2 sont présentes en plus faible proportion et enfin, on n'observe jamais de zone "eutectique", ni de phase "blanche" τ_4 .**

b. Interprétation des résultats

Les ATD réalisées avec le mélange 70/30 ont été menées à deux températures : 1200°C et 1250°C. Pour la température de frittage de 1200°C, on constate sur la figure V.37a, que seules sont présentes au premier chauffage, les réactions communes à tous les mélanges (pics (1) à (5)). En effet, les réactions (6) et (7), présentes sur les thermogrammes des ATD des mélanges plus riches en fondant, n'apparaissent ni au refroidissement du premier cycle, ni au cours des cycles successifs. Toutefois, un pic (12) apparaît aux basses températures (entre 800°C et 900°C) dès le second cycle. Les thermogrammes ATD de la figure V.37b réalisés à 1250°C, soit 50°C plus haut que précédemment, présentent au cours des cycles successifs, trois pics supplémentaires par rapport aux deux autres mélanges, à savoir les pics numérotés (10), (11) et (12). Leurs températures au sommet valent respectivement 1180°C, 1215°C et 840°C.

L'hypothèse émise pour expliquer les pics (10) et (11) serait qu'au premier chauffage, le point figuratif du liquide monte directement après U_8 vers U_6 . Aussi, le pic (10) correspondrait à la réaction péritectique $L+\gamma\rightarrow\alpha+\tau_4$, mais aucune preuve expérimentale ne peut être avancée en ce qui concerne le caractère "invariant" de ce pic, puisqu'il n'apparaît pas avec les autres mélanges. Après être passé par U_6 , le point figuratif du liquide suit la vallée eutectique comprise entre les nappes de α et de γ (figure V.38) jusqu'à ce que γ disparaisse au profit de la phase α (pic (11)). Le point figuratif du liquide passe alors sur la nappe de α en direction de la composition nominale du mélange 70/30. **Au refroidissement, la solidification se termine en U_6 , repérée par le pic (10').**

Quant au pic (12), il s'agit vraisemblablement d'une réaction à l'état solide propre à ce mélange car il n'apparaît jamais pour les deux précédents mélanges, plus riches en fondant. La seule différence microstructurale entre ces trois mélanges, est la présence semble-t-il de la phase τ_2 dans le 70/30, dont la composition nominale se trouve située à 800°C, dans le triangle de conjugaison (α_2 , τ_3 , τ_2). Aussi, **ce pic (12) pourrait être attribué à la réaction à l'état solide $\alpha_2+\tau_4\leftrightarrow\tau_3+\tau_2$ entre 800°C et 900°C.**

Indépendamment de la nature du fondant, le mélange 70/30 présente au cours des cycles successifs, les trois mêmes pics (10), (11) et (12), comme montrés en figure V.12. L'absence du pic (8) des

thermogrammes après seulement quelques minutes de frittage en phase liquide à 1250°C indique une rapide homogénéisation de ce mélange 70/30 passé cette température. Cette homogénéisation se traduit en plus de la disparition du pic (8), par l'augmentation de l'aire du pic (11) et de sa température au sommet.

Résumé

Ce chapitre a pour but de déterminer les transformations de phases intervenant au cours du frittage-réaction en phase liquide des mélanges de poudres TiAl/TiCuNi, et ainsi rendre compte de la formation de la microstructure des préfrittés.

De nombreuses études ont été menées, essentiellement en ATD car elles permettent de reproduire un cycle thermique identique à celui du frittage en phase liquide, tout en discernant au chauffage les réactions exothermiques de celles endothermiques. En répétant plusieurs fois ce cycle thermique, on a pu d'une part distinguer les réactions réversibles de celles irréversibles, et d'autre part, d'en déduire la cinétique d'homogénéisation du mélange à la température de frittage considérée. Pour interpréter ces réactions endothermiques au chauffage, ou exothermiques au refroidissement, il nous faut modifier quelque peu le diagramme de phase ternaire Ti-Al-Ni afin de prendre en compte le caractère α -gène du Cu et du Nb. Grâce à cette modification, le chemin suivi par le liquide après fusion du fondant TiCuNi, a pu être déterminé pour chaque mélange, en adéquation avec la microstructure formée. En l'occurrence, cette modification du diagramme ternaire Ti-Al-Ni permet d'expliquer dans la microstructure trempée à 1150°C du mélange TiAl/50TiCuNi, la présence d'une phase solide α en équilibre avec un liquide, riche en Al, Ni et Cu.

Par ailleurs, on a montré que les trois mélanges étudiés TiAl/50TiCuNi, TiAl/40TiCuNi et TiAl/30TiCuNi, dont les compositions nominales percent pourtant toutes la même nappe de cristallisation primaire α , se comportent différemment en ce qui concerne les chemins de solidification et la cinétique d'homogénéisation.

A 1150°C, la microstructure du mélange 50/50 est biphasée, constituée d'une phase solide α et d'un liquide indiquant que son liquidus se trouve à plus haute température. La solidification de ce liquide conduit à la précipitation des phases α puis τ_4 , et enfin β . La phase τ_3 majoritaire dans la phase intergranulaire est vraisemblablement engendrée par la réaction à l'état solide des phases α_2 et τ_4 entre 900°C et 800°C. A température ambiante la microstructure type est alors constituée par ordre décroissant des trois phases α_2 , τ_3 et τ_4 , ainsi que d'une zone eutectique minoritaire qui provient de la solidification à basse température d'un liquide hors d'équilibre situé entre la phase intergranulaire constituée des phases τ_3 et τ_4 et les grains métallurgiques bordés de phase α_2 . La disparition de ce liquide au cours du temps passé à la température de frittage, correspond à l'homogénéisation du mélange. Cette homogénéisation du mélange se traduit par l'augmentation de sa température apparente de liquidus et l'amplification du dernier pic ATD. Toutefois, il n'a pas été possible d'atteindre cette homogénéisation, ni même, la température de liquidus sans venir modifier quelque peu la composition nominale du mélange. En effet, au bout d'un certain temps, fonction de la température de frittage, la quantité de liquide mis en jeu dans le mélange devient de plus en plus importante, et réagit avec le creuset en alumine de l'ATD. Aussi, cette interaction mène à un enrichissement du mélange en Al et O, changeant sa composition initiale. Cependant, on constate, qu'après une complète homogénéisation du mélange en minimisant son interaction

avec le creuset, le solidus est repéré par la température de la réaction péritectique U_8 , soit aux alentours de 1000°C.

Pour le mélange 60/40, comme pour le 50/50, la solidification semble tout du moins au départ, ne pas se terminer par la réaction invariante U_8 , mais se solidifie sur la vallée eutectique comprise entre les nappes β et τ_4 . Aussi, cette solidification engendre comme pour le mélange 50/50, la présence à l'état solide des phases α_2 , τ_3 et τ_4 , agencées sous la forme de grains métallurgiques riches en α_2 , noyés dans une phase intergranulaire riche en τ_3 . La seule différence observée au niveau de la microstructure finale de ces deux mélanges, réside dans la quantité de phase τ_4 qui est en moins grande proportion pour le mélange le plus pauvre en fondant. De plus, on constate logiquement passé une certaine température (1200°C) que ce mélange 60/40 s'homogénéise en présence d'une phase liquide plus rapidement que celui comportant initialement plus de TiCuNi. Par ailleurs, cette homogénéisation peut s'effectuer à l'état solide à 880°C pendant 8 jours, conduisant à la disparition de la phase τ_4 . Aussi, après une complète homogénéisation du mélange 60/40, sa microstructure devient biphasée, soit $\alpha_2 + \tau_3$.

Enfin, en ce qui concerne le mélange le plus pauvre en fondant, soit le plus riche en Al, le liquide termine sa solidification apparemment en U_6 , soit à plus haute température que les deux autres mélanges, car la composition nominale du 70/30 n'appartient pas au même triangle de compatibilité. La solidification d'un liquide passé 1250°C commence par la précipitation de α et se poursuit par celle de γ pour finir par τ_4 . Cependant, la microstructure finale ne comporte pas de phase τ_4 , mais une phase τ_2 qui apparaît à l'état solide à partir d'une réaction vraisemblablement entre les phases α_2 et τ_4 .

Aussi, concernant la température de solidus, on peut pressentir que la densification du mélange 50/50 se fera à plus basse température puisque son solidus correspond à la température de la réaction invariante U_8 , soit environ 1000°C. Néanmoins, on a vu qu'une température de frittage égale à 1050°C ne permet pas au liquide d'atteindre la réaction U_8 par la formation d'une couronne de α_2 jouant le rôle d'une barrière de diffusion entre le liquide et l'intérieur des grains solides. A 1100°C, on observe une quasi-solidification isotherme au bout d'un certain temps passé à l'état liquide. Pour qu'une plus grande quantité de liquide soit présente ou se répartisse mieux autour des grains (angle dièdre nul), il paraît souhaitable, pour le mélange 50/50, de fritter au-delà de 1100°C en présence d'un solide α et d'un liquide. Toutefois une température trop élevée, engendrera trop de liquide, provoquant un effondrement du mélange (intéressant pour le remplissage de fines et profondes fissures). En revanche, une contamination avec le creuset en alumine se produira, passé 1400°C, s'accompagnant rapidement d'un changement de la composition du mélange.

La densification du mélange 60/40, moins riche en fondant se fera par contre à plus haute température, étant donné que le passage du liquide sur la nappe de α se fait 50°C plus haut que pour le 50/50. Son homogénéisation se fait néanmoins plus rapidement que le mélange 50/50 car il est à l'origine plus pauvre en fondant.

Le mélange 70/30, le moins riche en fondant, ne se comporte pas de la même façon que les deux autres mélanges, car il engendre une microstructure différente par la formation de la phase τ_2 et la suppression de la phase τ_4 , réputée plus fragile que τ_2 d'après P.B. Budberg. Ce mélange se densifiera à plus haute température que les autres mélanges (entre 1200°C et 1250°C), et son homogénéisation est extrêmement rapide, si toutefois la température est suffisamment haute pour dissoudre la barrière de α_2 .

Références bibliographiques

- [1] HATAKEYAMA T., LIU Z. In *Handbook of thermal analysis*, Ed. J. Wiley&Sons. 1998, p72.
- [2] RAN Q., STADELMAIER H.H. Aluminium-Copper-Titanium. In *Ternary Alloy*, Ed. G. Petzow, G. Effenberg, F. Aldinger. VCH. vol. 5, p51-66.
- [3] BENARD J., MICHEL A., PHILIBERT J., TALBOT J. *Métallurgie générale*, Ed. Masson&CIE.
- [4] BUDBERG P.B. Aluminium-Nickel-Titanium. In *Ternary Alloy*, Ed. G. Petzow, G. Effenberg, F. Aldinger. VCH. 1993, vol. 8, p7-21.
- [5] ALISOVA S.P., BUDBERG P.B. Phase diagram of the Ti-Cu-Ni system. *Russian Metallurgy*, 1992, vol. 4, p206-210.
- [6] LEE S.J., WU S.K., LIN R.Y. Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil-II the microstructural evolution at high temperature. *Acta Mater.*, 1998, vol.46, n°4, p1297-1305.
- [7] BAYARD P. Rechargement par brasage-diffusion-Etude des mécanismes mis en jeu dans la fabrication des préformes préfrittés. Th. Doct. :Ecole des Mines de Paris, 1997.
- [8] GODFREY S.P., THREADGILL P.L., STRANGWOOD M. High temperature phase transformation kinetics and their effects on diffusion bonding of Ti-48Al-2Mn-2Nb. In : *Proc. Euromat 2*, Paris, June 1993. Ed. Les Editions de Physique, 1993, p485-488.
- [9] KAUFMAN L., NESOR H. Calculation of superalloy phase diagrams. Part II. *Metall. Trans.*, 1974, vol. 5, p1623-1629.

CHAPITRE VI : CARACTERISATION DES PREFORMES TiAl/TiCuNi REALISEES PAR FRITTAGE REACTIF EN PHASE LIQUIDE

<i>A Synthèse bibliographique</i>	VI-149
<i>I Frittage en phase liquide (FPL)</i>	VI-149
<i>I.1 Description phénoménologique du FPL "classique"</i>	VI-151
<i>I.1.1 Réarrangement capillaire</i>	VI-153
<i>I.1.2 Densification par dissolution-précipitation</i>	VI-154
<i>a. Aplatissement des contacts entre les particules solides piloté par la pression capillaire</i>	VI-155
<i>b. Accommodation de la forme avec et sans grossissement des particules par dissolution – précipitation</i>	VI-157
<i>c. Accommodation de la forme avec grossissement des particules par mûrissement d'Ostwald</i>	VI-158
<i>d. Élimination de la porosité</i>	VI-159
<i>I.1.3 Évolution microstructurale : Grossissement et coalescence des grains et des pores</i>	VI-159
<i>I.2 Conclusions sur le FPL</i>	VI-160
<i>II Le frittage en phase liquide transitoire (FPLT)</i>	VI-160
<i>III Le frittage activé</i>	VI-161
<i>IV Le frittage supersolidus</i>	VI-161
<i>V Le frittage réactif en phase liquide ou frittage-réaction (FRPL)</i>	VI-161
<i>B Étude du FRPL du mélange TiAl/TiCuNi</i>	VI-162
<i>I Étude de la densification</i>	VI-162
<i>I.1 Élimination de la porosité au cours du FRPL</i>	VI-162
<i>I.1.1 Influence de la vitesse de chauffe</i>	VI-162
<i>I.1.2 Influence de la granulométrie des poudres</i>	VI-163
<i>I.1.3 Influence de l'atmosphère</i>	VI-163
<i>I.1.4 Influence de la composition des mélanges de poudres</i>	VI-168
<i>I.1.5 Influence du temps de maintien isotherme</i>	VI-168
<i>I.1.6 Influence de la température de frittage</i>	VI-168
<i>I.2 Morphologie des pores</i>	VI-171
<i>I.3 Densité des préfrittés</i>	VI-171
<i>I.3.1 Densité théorique</i>	VI-171
<i>a. Approche analytique (loi des mélanges)</i>	VI-173
<i>b. Approche expérimentale (méthode des trois pesées)</i>	VI-173
<i>I.3.2 Densité relative</i>	VI-175
<i>I.4 Formation des "cous" au cours du FRPL</i>	VI-175
<i>I.5 Cinétique de densification des préfrittés</i>	VI-177
<i>I.5.1 Présentation des essais</i>	VI-177
<i>I.5.2 Anisotropie de la densification</i>	VI-179
<i>I.5.3 Etude de la densification des mélanges par l'approche isotrope axial</i>	VI-183
<i>a. Estimation du temps nécessaire à une complète densification</i>	VI-185

<i>b. Détermination des différentes étapes au cours du frittage-réaction en phase liquide</i>	<i>VI-185</i>
<i>c. Energie d'activation du mécanisme contrôlant la densification</i>	<i>VI-187</i>
<i>d. Identification du début de densification en montée en température</i>	<i>VI-187</i>
<i>II Grossissement des particules au cours du FRPL</i>	<i>VI-189</i>
<i>II.1 Influence de la température sur la taille des grains</i>	<i>VI-191</i>
<i>II.2 Influence du temps de palier isotherme sur la taille des grains</i>	<i>VI-191</i>
<i>II.3 Mécanisme de grossissement des grains métallurgiques au cours du frittage</i>	<i>VI-191</i>
<i>III Proportion de phase intergranulaire dans les préformes TiAl/TiCuNi</i>	<i>VI-193</i>
<i>III.1 Estimation de la proportion de phase intergranulaire des préfrittés</i>	<i>VI-193</i>
<i>III.2 Estimation de la proportion de phase liquide à différentes températures de frittage</i>	<i>VI-195</i>
<i>Résumé</i>	<i>VI-196</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>VI-198</i>

Ce chapitre a pour but dans un premier temps de présenter une synthèse bibliographique expliquant les mécanismes du frittage en phase liquide qui régissent la densification et le grossissement des grains. Pour cela, on distingue trois cas de figure, fonctions de la solubilité mutuelle du fondant (liquide) et du métal de base (solide). La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale de la densification de notre système par frittage-réaction de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi. Cette étude repose sur des observations microstructurales, des analyses chimiques, de la métallographie quantitative et des essais de dilatométrie. L'objet de ce chapitre est d'optimiser les conditions opératoires du frittage pour obtenir des préfrittés de densité relative supérieure à 0,98, homogènes ⁽ⁱ⁾ avec des grains métallurgiques de taille raisonnable et peu de phase intergranulaire fragile.

A SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le frittage en phase liquide (FPL) est un procédé de densification largement répandu permettant la mise en forme de céramiques ou de métaux réfractaires (W, Mo, Ta,...). Il constitue depuis plusieurs années une discipline à part entière faisant l'objet de nombreuses synthèses telles que les articles de R.M. German [1, 2, 3,...], le cours de F. Delannay [4], le livre de D. Bernache-Assollant [5], ou encore le mémoire de D. Pardoën [6].

Comparé au frittage en phase solide, le FPL offre deux avantages significatifs : une densification beaucoup plus rapide (la diffusion atomique dans un liquide est plus élevée que dans un solide d'un facteur de 10^4 au point de fusion) et une meilleure homogénéisation du mélange. Néanmoins, il est nécessaire que le mélange de poudres présente un intervalle de fusion pas trop étroit, proche d'un système binaire ou pseudo-binaire avec un eutectique à bas point de fusion. On s'efforcera alors à fritter préférentiellement dans le domaine (solide+liquide).

I Frittage en phase liquide (FPL)

Le frittage en présence d'une phase liquide (liquid phase sintering) concerne les matériaux constitués de deux poudres dont l'une possède un plus bas point de fusion que l'autre servant de liant (ciment). D'une manière générale, comme le définit F. Delannay [4], le FPL consiste à chauffer un mélange de deux constituants A et B de composition nominale C_0 (figure VI.1) à une température T_f comprise entre T_{mA} , la température de fusion du composé le plus réfractaire, et T_{mB} la température de fusion du fondant, ou bien encore la température T_e de l'eutectique que ces constituants peuvent former entre eux.

⁽ⁱ⁾ Homogène : on entend par préfritté homogène, un mélange TiAl/TiCuNi consolidé par frittage-réaction en présence de phase liquide, et constitué à l'ambiante de phases solides homogènes issues de(s) phase(s) solide(s) et liquide en équilibre chimique à la température de frittage.

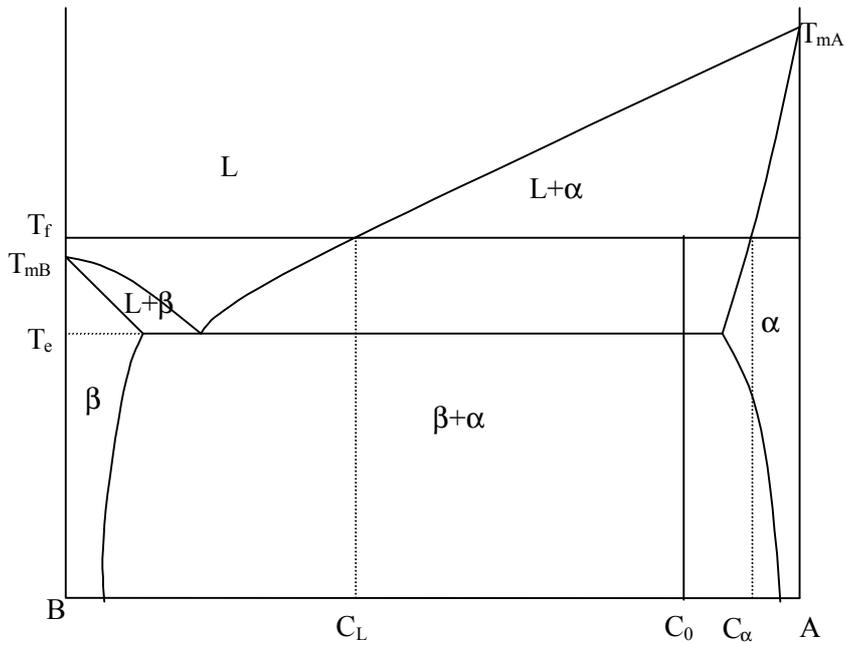


figure VI.1: Principe du frittage en phase liquide à T_f tel que : $T_{mA} > T_f > T_{mB}$.

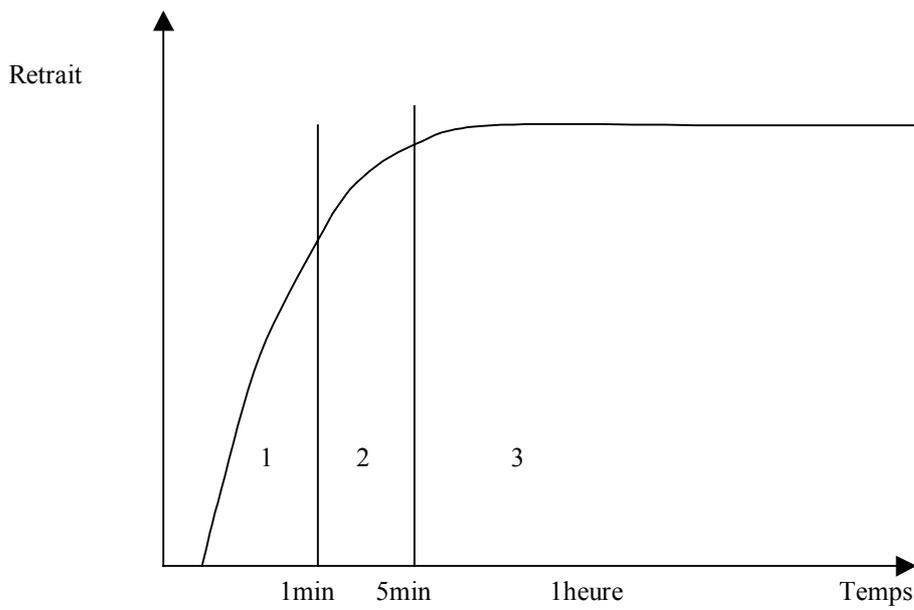


figure VI.2 : Les trois principales étapes du frittage en phase liquide : réarrangement capillaire (étape 1), dissolution-reprécipitation (étape 2), et coalescence (étape 3).

Ainsi, la formation du liquide se fera le plus souvent au cours de la montée en température, à une température inférieure ou égale au composé le plus fusible, et le liquide restera ou non présent jusqu'à la fin du palier isotherme avant refroidissement. On parlera, dans le cas d'une résorption complète de la phase liquide en palier isotherme, de frittage en phase liquide transitoire (FPLT) ou parfois de solidification isotherme. Le cas le plus fréquent et le plus étudié, appelé frittage "classique", est celui dans lequel coexistent deux phases en équilibre thermodynamique, l'une solide, l'autre liquide, et ceci jusqu'à la solidification. La solubilité mutuelle des éléments constitutifs du liquide et du solide est alors soit nulle (W-Cu[7]), soit relativement faible. Si elle est nulle, le liquide apparaît très exactement à la température de fusion du fondant. Par contre, si la solubilité est partielle, comme c'est le cas des systèmes les plus courants tels que les métaux "lourds" à base de W (W-Ni-Fe [8, 9, 10]) constitués majoritairement de grains sphéroïdaux, ou les cermets à base de WC (WC-Co[11]) constitués de grains facettés, une diffusion à l'état solide lors de la montée en température permet la formation d'un liquide à partir de solutions solides. Ce liquide se formera à une température inférieure à celle du fondant si toutefois le diagramme de phase présente une réaction eutectique (figure VI.1).

Dans le cas où la solubilité du liquide dans le solide est élevée, on parlera de frittage avec phase liquide transitoire, car la phase liquide pourra se résorber lors du maintien en température, et le matériau deviendra progressivement solide.

Le frittage en phase liquide (FPL), comme le frittage en phase solide ont pour force motrice la réduction des énergies interfaciales solide-vapeur ou liquide-vapeur (réduction des pores) au profit de la formation d'interfaces solide-solide (joints de grains) et solide-liquide (interphase) de plus faibles énergies. Notons que la cinétique de diffusion ainsi que le type d'énergies interfaciales mis en jeu sont différents suivant que le procédé de frittage a lieu en phase solide ou en phase liquide. Ce phénomène s'accompagne en général d'une contraction des dimensions extérieures de la pièce (retrait) correspondant à une augmentation de la densité apparente.

I.1 Description phénoménologique du FPL "classique"

Le frittage en phase liquide a été très étudié vers la fin des années 50, après que W.D. Kingery [12] ait proposé une théorie permettant d'expliquer les mécanismes qui régissent le frittage en phase liquide "classique", défini par un liquide permanent et une faible solubilité du liquide dans le solide. Cette théorie présente le frittage en phase liquide comme une succession de trois étapes (1, 2, 3) schématisées en figure VI.2 qui sont en réalité pratiquement simultanées. Il s'agit respectivement du réarrangement capillaire, de la densification par dissolution-précipitation, et de l'évolution microstructurale par grossissement et coalescence des particules et des pores. Il faut noter que pour certains systèmes, plusieurs auteurs parlent de quatre étapes. En effet, une grande partie de la densification peut parfois s'effectuer au cours de la montée en température, à l'état solide, avant la formation du liquide, favorisée le plus souvent par une faible vitesse de chauffe.

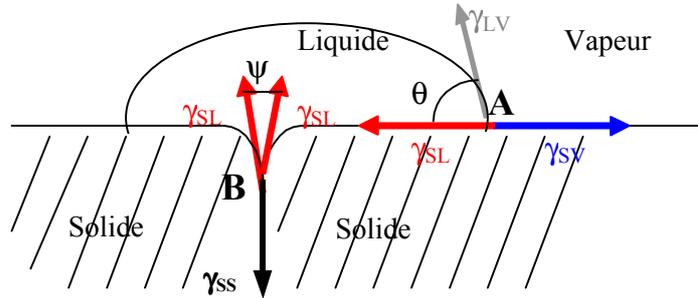


figure VI.3 : Définition de ψ et θ .

En projetant les tensions superficielles au point triple A, solide-liquide-vapeur, on a l'équilibre :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \text{ (équation de Dupré)}$$

Soit m le coefficient de mouillabilité :

$$m = \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Eq. VI.1})$$

où γ_{LV} , γ_{SV} et γ_{SL} sont respectivement les tensions superficielles entre liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide, et θ représente l'angle de mouillage.

La projection des tensions superficielles au point triple B, solide-solide-liquide, conduit à l'équilibre suivant :

$$-\gamma_{SS} + 2\gamma_{SL} \cos \frac{\psi}{2} = 0$$

soit :

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\psi}{2} \quad (\text{Eq. VI.2})$$

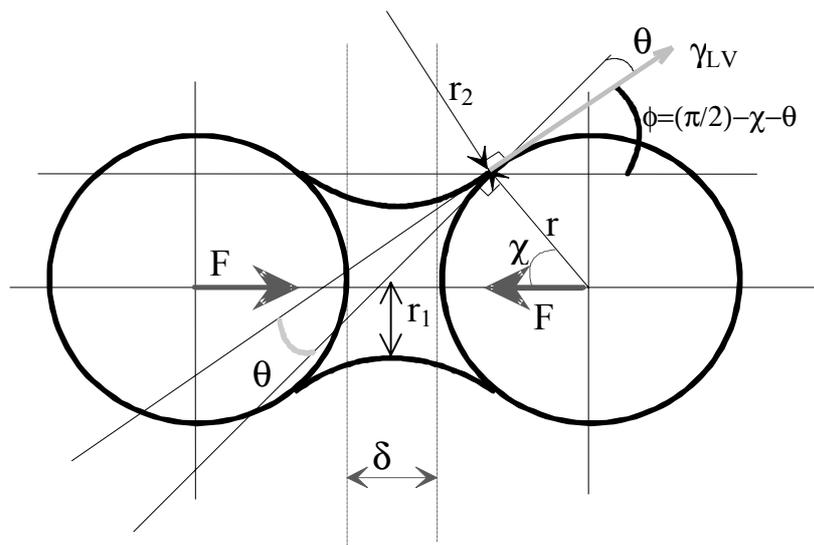


figure VI.4 : Formation d'un cou liquide entre deux particules solides et sphériques de même taille, avec θ : angle de contact au point triple liquide-solide-vapeur, r : rayon des sphères solides, r_1 , r_2 : rayons principaux de courbure du ménisque liquide, et F : force interparticulaire positive (force attractive) [14].

I.1.1 Réarrangement capillaire

La première étape correspond à l'apparition de la phase liquide par la fusion du constituant le plus fusible. Le liquide s'écoule alors dans la porosité et pénètre entre les particules solides permettant à ces dernières de se mouvoir, encore faut-il que le liquide soit peu visqueux. Cette pénétration ainsi que le mouillage des particules solides par le liquide sont d'autant meilleurs que l'angle de contact θ et l'angle dièdre ψ (figure VI.3) sont faibles. Toutefois, pour le réarrangement capillaire, le rôle de θ est prépondérant devant ψ . Dans le cas d'un mouillage dit "partiel" ($0 < \theta < 90^\circ$), le liquide n'enveloppera pas complètement les particules solides. Il s'ensuit que les interfaces solide/liquide sont énergétiquement plus favorables que les interfaces solide-vapeur ($\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$) pour les systèmes frittés en général. Aussi, après fusion et écoulement du liquide dans les pores ou capillaires, de plus petit diamètre (pression capillaire la plus grande), le liquide formera des ponts entre les particules solides comme le montre la figure VI.4. Un rapprochement des particules solides s'opère alors et ce jusqu'à ce que la force capillaire soit contrebalancée par la force de compression des particules. Au cours de ce processus, des déplacements relatifs entre particules se produisent cisailant parfois des ponts liquides. Cette réorganisation des ponts qui s'ensuit est facilitée par des particules solides non sphériques qui subissent des couples de rotation.

En théorie, le réarrangement capillaire est un phénomène rapide de l'ordre de la minute, mais en pratique, il est plus lent lié notamment à la distribution irrégulière de liquide dans les empilements de particules solides. Plusieurs autres paramètres influent sur la cinétique de ce phénomène, à savoir : la quantité de liquide, la mouillabilité du solide par le liquide, la viscosité du liquide, la morphologie, la distribution granulométrique, et la taille moyenne des particules.

Le mouvement des particules solides se faisant sous l'action des forces induites par la présence des ponts liquides, l'expression de la force capillaire a été proposée pour la première fois par W.D. Kingery [12] à partir du modèle à deux sphères, amélioré ensuite par R.B. Heady et J.W. Cahn [13] et V.N. Eremenko [14].

D'autre part, W.D. Kingery fixe les bornes du phénomène de réarrangement : il estime que **la densification peut être complète par simple réarrangement, si la fraction volumique de liquide est suffisante pour remplir les espaces vides d'un empilement de particules solides. Ce pourcentage vaut 35% en volume de liquide**, correspondant à la porosité habituellement présente dans un empilement aléatoire de particules sphériques de taille uniforme. Si maintenant la fraction volumique de liquide est inférieure à 35%, d'autres mécanismes, autres que le réarrangement, devront intervenir pour éliminer la porosité résiduelle.

Cependant, il faut noter que l'influence de la quantité de liquide sur la densification dépend de la nature des constituants à fritter, et en particulier de leur solubilité mutuelle. En effet, dans le cas du système WC-Cu[15] (défini par aucune solubilité du solide WC dans le liquide), une densité relative supérieure à 90% n'est atteinte que pour une fraction volumique de liquide au moins égale à 60%, bien

supérieure à 35% en raison de grains solides facettés et non sphériques conduisant à une densité relative initiale, D_0 , bien inférieure à 0,65.

Pour d'autres systèmes, tels que WC-Co, lequel admet une solubilité partielle du solide WC dans le Co liquide et une excellente mouillabilité ($\theta=0^\circ$), une plus faible fraction volumique de liquide est nécessaire pour conduire à une même densification. En effet, la solubilité du solide dans le liquide augmente la quantité de liquide et réduit la taille des particules solides et leurs aspérités de surface, ce qui contribue à l'amélioration du réarrangement.

De plus, **W.D. Kingery** fournit l'équation qui décrit **la densification par réarrangement capillaire**:

$$\boxed{\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1+y}} \quad (\text{Eq. VI.3})$$

où $\Delta L/L_0$ désigne le retrait linéaire, $\Delta V/V_0$, le retrait volumique, t , le temps de frittage, et $1+y$, un exposant quelque peu supérieur à l'unité pour tenir compte du fait que la taille des pores décroît et donc que les forces motrices liées à la pression capillaire augmentent tout au long du réarrangement.

Enfin, au cours de ce premier stade, il est intéressant de noter que **la densification est d'autant meilleure que la granulométrie de la poudre solide est fine**. En effet, l'équation donnée par W.D. Kingery dans le cas du réarrangement de particules sphériques montre que le paramètre de densification est inversement proportionnel à la taille des grains:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{k'}{r}$$

où r est le rayon moyen des particules solides et k' une constante. Il s'ensuit alors un retrait linéaire qui s'exprime par la relation suivante : $\frac{\Delta L}{L_0} = k' r^{-1} t^{1+y}$

Le travail de densification amorcé dans cette première étape ne peut se poursuivre que si le solide possède une quelconque solubilité dans le fondant liquide. **Un des moyens existant pour encore diminuer l'énergie libre du système est le phénomène de dissolution et précipitation**, constituant la deuxième étape de densification. Les forces motrices régissant ce phénomène se traduisent par :

- la minimisation de l'énergie chimique entre le solide et le liquide (cet écart à l'équilibre solide-liquide est d'autant plus important que le solide a une forte solubilité dans le fondant liquide),
- la minimisation des énergies de surface solide/vapeur et liquide /vapeur aux dépens de l'énergie de surface solide/liquide.

I.1.2 Densification par dissolution-précipitation

A la fin du premier stade, les particules solides forment un empilement de grains en contact qui ne peut plus évoluer par simple réarrangement dans la mesure où la fraction volumique de liquide est insuffisante. Si la phase solide est soluble dans le liquide, des

phénomènes de dissolution et de précipitation permettent alors à la densification de se poursuivre en adaptant la forme des grains solides.

Ainsi, aux points de contact entre les particules solides, la pression capillaire exercée par le pont liquide les met en compression, de sorte que la solubilité du solide dans le liquide entre ces deux particules y est plus élevée que dans les parties éloignées des contacts. On observe donc **une dissolution préférentielle du solide aux contacts des particules, suivie d'une diffusion de soluté (atomes du solide dissous) dans le liquide, et enfin une "reprécipitation" de ces atomes dissous sur les surfaces libres de contraintes des particules solides** (surfaces courbes en dehors des contacts plans). La densification se poursuit alors par rapprochement des centres de gravité des particules solides, de sorte que la densité apparente du matériau s'accroît.

Ce mécanisme aussi appelé aplatissement des contacts a été considéré pendant près de 20 ans comme la seule manifestation microstructurale de l'accommodation des particules par dissolution-précipitation [16]. Aujourd'hui, d'autres mécanismes présentés dans le tableau VI.1 contribuent aux **deux phénomènes majeurs qui cohabitent dans cette deuxième étape de la densification : l'accommodation de la forme des particules illustrée par la micrographie VI.1 et le réarrangement des particules par dissolution-précipitation**. Ce réarrangement diffère du réarrangement capillaire car il n'y a pas dans ce cas de réel mouvement des particules les unes par rapport aux autres. Le mûrissement d'Ostwald avec ou sans changement de forme ainsi que la coalescence (ou grossissement) des particules solides, sont deux phénomènes difficiles à classer dans la mesure où ils peuvent intervenir à la fois dans la seconde et la dernière étape de la densification.

Nous développons ci-dessous la cinétique des trois mécanismes les plus connus relatifs à la deuxième étape. Par contre, une distinction doit être faite entre les pores de petites tailles associés au mécanisme de dissolution-précipitation et les macro-pores qui interviennent dans la dernière étape.

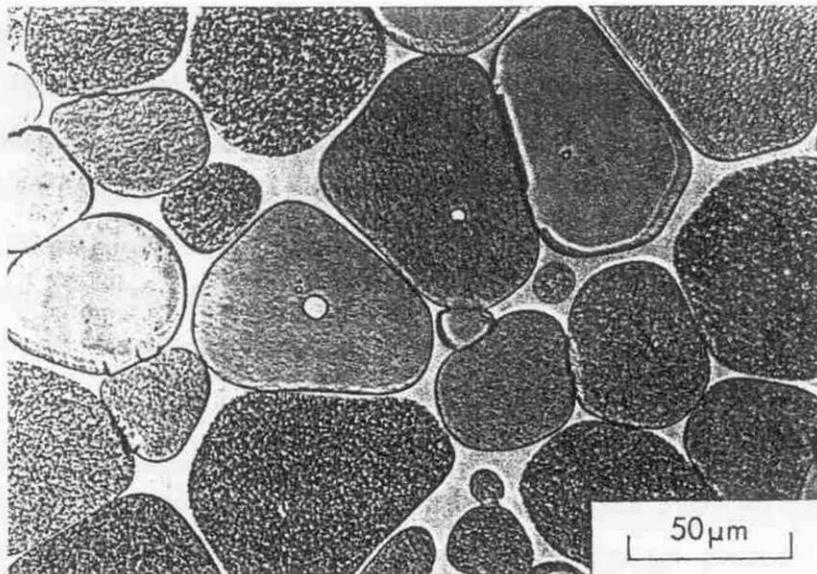
a. Aplatissement des contacts entre les particules solides piloté par la pression capillaire

La force motrice de l'aplatissement des contacts est liée à la différence d'activité entre les surfaces libres de contraintes et les surfaces en compression des particules, comme l'indique l'équation de Gibbs-Thomson-Freundlich :

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) \approx RT \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = \Delta P \cdot \Omega_s$$

où Ω_s est le volume molaire de la phase solide, ΔP la pression capillaire locale, μ_0 , a_0 et C_0 sont respectivement le potentiel chimique, l'activité et la solubilité du solide dans le liquide en regard d'une interface solide-liquide non contraint, et μ , a et C sont les mêmes grandeurs au contact des deux particules solides séparées par un film liquide d'épaisseur δ .

Ce mécanisme, cinétiquement limité par des phénomènes chimiques et diffusionnels, conduit à une vitesse de densification beaucoup plus faible que celle de la première étape.



micrographie VI.1 : Micrographie optique du FPL de l'alliage "lourd" W-Ni-Fe illustrant l'accommodation de la forme des grains [1].

Mécanismes	Contribution au réarrangement	Contribution à l'accommodation de la forme des particules
Grossissement directionnel des grains	Modeste	Modeste
Désintégration des particules	Essentielle	Négligeable
Aplatissement des contacts par les forces capillaires	Négligeable	Essentielle
Mûrissement d'Ostwald avec changement de forme des particules	Modeste	Essentielle
Mûrissement d'Ostwald sans changement de forme des particules	Modeste	Négligeable
Élimination des pores par écoulement de liquide	Modeste	Essentielle
Élimination des pores par écoulement de particules et de liquide	Essentielle	Modeste
Coalescence (des particules et des pores)	Modeste	Négligeable

tableau VI.1 : Mécanismes de densification par accommodation de la forme et réarrangement des particules par dissolution et précipitation [16, 6]

A partir d'un modèle à deux particules solides sphériques reliées par un pont liquide, W.D. Kingery [12] calcule deux lois de retrait, selon que **le mécanisme de dissolution-précipitation est gouverné soit par la dissolution interfaciale ou la précipitation, soit par la diffusion** :

• Si l'étape limitante est la réaction à l'interface solide-liquide : $\frac{\Delta L}{L_0} = k_1 r^{-1} t^{\frac{1}{2}}$ (Eq. VI.4)

• Si l'étape limitante est la diffusion dans le pont liquide : $\frac{\Delta L}{L_0} = k_2 r^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}}$

où k_1 et k_2 sont fonctions de la température et suivent une loi d'Arrhénius. Il faut noter que les exposants $1/2$ et $1/3$ du temps t peuvent respectivement devenir $1/3$ et $1/5$ dans le cas de particules non plus sphériques mais prismatiques.

W.D. Kingery ne prenant pas en compte l'existence d'un angle dièdre dans ses équations de cinétique de la densification de deux sphères, G.H. Gessinger et col. [17] proposent l'équation corrigée suivante:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = k_2' r^{-\frac{4}{K}} t^{\frac{1}{K}}$$

où K varie entre 3 et 3,15 selon la quantité de liquide, l'angle dièdre et le taux de retrait.

b. Accommodation de la forme avec et sans grossissement des particules par dissolution – précipitation

Étant donné le nombre important de mécanismes qui entrent en jeu dans cette deuxième étape de la densification, A. Mortensen en 1995 a tenté de proposer un modèle cinétique qui tient compte des influences de chaque mécanisme, en posant de nombreuses hypothèses dont les plus importantes sont les suivantes:

- Énergies interfaciales des particules solides isotropes;
- Angles de mouillage et dièdre nuls ou inexistant;
- Cinétique de dissolution – précipitation contrôlée par la diffusion du soluté dans le liquide;
- Particules de même taille empilées selon un arrangement aléatoire dense;
- Absence dans un premier temps de grossissement des particules, mais possibilité d'accommodation de leur forme;
- Frittage sous vide (et donc aucune influence de pressions internes de pores fermés);
- Phases solide et liquide à l'équilibre chimique;
- Pas de frittage en phase solide;
- Pas d'influence de la gravité.

Ainsi, avec ces hypothèses, A. Mortensen propose une cinétique de densification qui n'est plus basée sur le retrait linéaire mais sur la fraction volumique de solide, et qui suit la relation :

$$U_s - U_{s_0} = \left[516(1 - U_{s_0})^2 K t \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{en l'absence de grossissement})$$

où U_s est la fraction volumique de solide instantanée, U_{s_0} celle du solide initiale, K une constante.

Dans le cas du grossissement des particules, la cinétique de densification, devient :

$$U_S - U_{S0} = \left[\frac{1548(1 - U_{S0})^2}{B} \left(1 - \frac{1}{(1 + BKt)} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{en présence de grossissement})$$

où $B = \frac{2r_0\gamma_{SL}}{\delta\cdot\gamma_{LV}}$ avec δ l'épaisseur du film liquide et r_0 le rayon initiale de la particule.

c. *Accommodation de la forme avec grossissement des particules par mûrissement d'Ostwald*

Le mûrissement d'Ostwald avec adaptation de la forme modifie à la fois la forme et la taille des particules par grossissement des particules les plus grandes au détriment des plus petites. La théorie fondamentale de ce grossissement des particules est connue sous le nom de **théorie LSW** car elle a été développée vers la fin des années 50 par I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov [18] et approfondie en 1961 par C. Wagner [19].

La force motrice, qui se traduit par la minimisation de l'énergie interfaciale solide-liquide, est basée sur la variation de la solubilité du solide dans le liquide avec le rayon r de la particule, exprimée par la relation de Gibbs-Thomson-Freundlich :

$$C \approx C_0 \left(1 + \frac{2\gamma_{SL}\Omega_S}{rRT} \right)$$

où Ω_S est le volume molaire du solide, C_0 , la solubilité à l'équilibre relevée à l'interface plane solide-liquide, R , la constante des gaz parfaits et T , la température absolue.

La force motrice d'évolution dimensionnelle d'une particule solide de rayon r s'écrit alors:

$$C_r - C^* = \left(\frac{2C_0\gamma_{SL}\Omega_S}{RT} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*} \right)$$

où C^* représente la solubilité moyenne d'une particule de rayon "critique" r^* dans le liquide. Ainsi, les particules de rayon r supérieur à r^* vont croître aux dépens des autres.

De plus, le modèle proposé par I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov et C. Wagner permet de calculer la vitesse de croissance d'une particule solide par mûrissement d'Ostwald. L'évolution met en jeu une étape de réaction interfaciale de dissolution-précipitation et une étape de diffusion dans le liquide entre les particules. La vitesse de croissance de la taille d'une particule solide de rayon r se met sous la forme :

$$\frac{dr}{dt} = \left[\frac{kD}{(k\lambda + D)} \right] \left(\frac{2C_0\gamma_{SL}\Omega_S^2}{RT} \right) \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right)$$

où r^* est le rayon "critique" et λ est la distance moyenne de diffusion du soluté dans le liquide.

Ainsi si $r > r^*$, la particule grossit ($dr > 0$) alors que si $r < r^*$, la particule se dissout ($dr < 0$).

Il y a lieu de distinguer deux cas selon que la cinétique de croissance des particules solides est contrôlée par la réaction interfaciale ou par la diffusion des atomes du solide dans le liquide.

Si l'étape limitante est la réaction à l'interface solide-liquide, on obtient une loi du type :

$$r^2 = k_R t + r_0^2.$$

Si la diffusion est l'étape limitante, on aura une loi du type :

$$r^3 = k_D t + r_0^3.$$

où r_0 est le rayon initial des particules solides

d. Élimination de la porosité

Il faut distinguer les micro-pores et les macro-pores. Les micro-pores correspondent au fin réseau ouvert et continu de phase gazeuse remplissant l'espace libre entre les particules, alors que les macro-pores sont des poches fermées et discontinues de gaz de grandes tailles par rapport aux tailles des grains.

La micro-porosité, à pression atmosphérique, diminue peu à peu lors de l'étape de densification par dissolution-précipitation. Mais, cette disparition se produit tout au long des deux premières étapes de la densification et n'est donc que la conséquence du réarrangement et de l'accommodation de la forme des particules. **La phase gazeuse est tout simplement évacuée hors du matériau à travers le réseau de porosité qui devient alors discontinu pour typiquement une densité relative de 0,9.** En général, dans la plupart des systèmes, **cette micro-porosité emprisonnée dans la phase liquide circule dans cette phase et disparaît à la fin de la seconde étape de la densification.**

L'apparition de pores ouverts de grandes tailles à la fin du stade de réarrangement capillaire provient en fait d'un mauvais empilement des particules durant le mélange des poudres. Lors de la densification par dissolution-précipitation, ces poches s'isolent complètement à l'intérieur du matériau et possèdent alors une pression interne différente de celle de l'atmosphère extérieure. Ces macro-pores peuvent disparaître grâce à deux mécanismes : soit ils se remplissent de liquide, soit c'est un mélange liquide+particules qui envahit la cavité.

A l'issue de la seconde étape de la densification, c'est une diminution supplémentaire des aires interfaciales (troisième étape) qui est à l'origine de la disparition des macro-pores, soit par un grossissement des grains et des pores, soit par une coalescence des grains.

I.1.3 Évolution microstructurale : Grossissement et coalescence des grains et des pores

Une fois la densité maximale du système atteinte, à l'exception de macro-pores restant à l'équilibre, une évolution de la microstructure se poursuit sans densification supplémentaire. Ainsi, la troisième étape regroupe les processus supposés plus lents que ceux décrits dans les deux premières étapes, et qui ne mènent plus à une densification importante. Néanmoins, il ne faut pas perdre de vue que l'évolution microstructurale commence en fait à se manifester dès le début du frittage et contribue légèrement à la densification lors des deux premières étapes.

Le mûrissement d'Ostwald continue donc de se dérouler après les deux premières étapes de densification pour mener à un grossissement des particules solides mais sans changer leur forme, vu que la densité maximale est presque atteinte. En général, dans de nombreux systèmes, il a été montré que **la croissance des grains par mûrissement d'Ostwald est favorisée par une quantité importante de phase solide, et de plus, l'effet d'une augmentation de la température de frittage accélère cette cinétique de croissance.**

La coalescence correspond à la "fusion" de deux particules en contact en une particule plus grosse. Ce processus nécessite le contact entre deux particules de tailles différentes qui se fondent l'une dans l'autre par des mécanismes de grossissement directionnel et d'accommodation de forme. En fait, même pour des systèmes à angle dièdre faible, voire nul, il n'est pas contradictoire d'observer une coalescence de particules solides par la formation d'un joint de grain à faible angle de désorientation, suivie d'une croissance du cou entre les deux particules par diffusion à l'état solide. Cette coalescence de particules mène à la diminution du nombre de particules solides, et peut donner naissance en fin de densification à la formation d'un squelette rigide. Si ce squelette apparaît avant la fin de la densification, il peut ralentir l'élimination de la porosité résiduelle. Il est intéressant de remarquer que plus la valeur de l'angle dièdre est élevée, plus les particules ont tendance à coalescer en formant des contacts solide-solide, et plus la cinétique de densification est lente. En parallèle à ce grossissement des grains, une augmentation de la taille des macro-pores est également possible par coalescence.

I.2 Conclusions sur le FPL

Comme on vient de le voir, des évolutions microstructurales importantes vont être engendrées au cours du FPL, caractérisées par la contiguïté (la surface de contact solide-solide par rapport à celle de solide-liquide), la connectivité (le nombre de contact observé par grain dans un plan à deux dimensions), la taille des grains, la proportion de phase liquide, et l'angle dièdre. Ces évolutions microstructurales sont contrôlées par les paramètres opératoires du procédé (température, temps et atmosphère), qui vont influencer les caractéristiques physiques, mécaniques et thermiques finales du matériau fritté.

II Le frittage en phase liquide transitoire (FPLT)

Comme on l'a vu il s'agit d'un frittage d'un mélange biphasé dont la solubilité du liquide dans le solide est élevée, et dont la composition nominale est telle que seule une phase solide est présente à l'équilibre thermodynamique à la température de frittage. C'est le cas par exemple des systèmes Cu-Sn, Fe-Ti et Al-Ni-Co. Dans de tels systèmes, la phase liquide disparaît progressivement par formation d'une phase solide tout au long du frittage. Pendant la présence de la phase liquide, les processus mis en jeu s'apparentent à ceux du frittage en phase liquide "classique".

III Le frittage activé

Le frittage activé par la présence d'une phase liquide (cas le plus fréquent) consiste à mélanger à la poudre de base, une faible quantité (< 5% en masse) d'une poudre plus fusible. Il s'ensuit, qu'au delà du solidus de la poudre la plus fusible on obtient une phase liquide et une phase solide qui se mettent rapidement en équilibre. C'est le cas des systèmes Fe-Cu, W-Ni, WC-Co, et de la plupart des céramiques techniques auxquelles on ajoute de faibles teneurs en MgO, CaO, SiO₂, Y₂O₃ et Al₂O₃, qui forment une phase liquide confinée au niveau des joints de grains. Le liquide formé à la température de frittage reste présent jusqu'à sa solidification lors du refroidissement. En effet, pour permettre une bonne densification, il est nécessaire que la solubilité des éléments constitutifs du liquide soit relativement faible dans la phase solide, afin que le système reste hétérogène (solide+liquide) d'un bout à l'autre du procédé.

IV Le frittage supersolidus

Il s'agit d'un frittage au dessus du solidus ou "Supersolidus Sintering". La poudre initiale est non plus un mélange de poudres élémentaires mais une poudre préalliée (alliage atomisé pour les nuances les plus chargées, chaque particule de poudre ayant à peu près la même composition nominale). La température de frittage est choisie entre le solidus et le liquidus de la poudre préalliée, c'est-à-dire dans un domaine où la phase liquide et la phase solide coexistent. Ceci se pratique pour les aciers rapides avec moins de 5% en volume de phase liquide, et a été envisagé pour les superalliages à base de Nickel [20] avec de l'ordre de 20 à 30% en volume de phase liquide.

V Le frittage réactif en phase liquide ou frittage-réaction (FRPL)

Très proche du FPLT, le frittage réactif en phase liquide est caractérisé par **une grande libération de chaleur due à la réaction exothermique entre les constituants du système**. Il s'agit d'un frittage rapide résultant de la formation de liquide et d'une ou plusieurs phases solides [13]. Le processus débute par la mise en contact de deux composés distincts A et B qui vont former par diffusion un composé AB (et non une solution solide comme pour le FPLT). Ce procédé a été développé pour élaborer des alliages à partir de poudres élémentaires telles que Ni-Co et Ni-Cu [21] ou des composés intermétalliques à partir de Nb-Al[22], Ni-Al [23] et Ti-Al[24, 25]. Dans le cas de la formation des aluminures de titane (TiAl ou Ti₃Al) à partir des constituants élémentaires, le frittage réactif en phase liquide, c'est-à-dire à une température supérieure à la température de fusion de Al (660°C), est effectué sous vide et est pratiquement toujours complété par un pressage isostatique à chaud (HIP en anglais) afin de compléter la densification du matériau.

En effet, l'écart important entre les coefficients de diffusion du Ti et de Al induit au cours du frittage une porosité de type Kirkendall qui peut entraîner un gonflement [24] du matériau. Avant d'atteindre la température de fusion de Al, une interaction entre Ti et Al se produit par diffusion à l'état solide pour former $TiAl_3$ [24] de la même façon que $NiAl_3$ à partir de Ni et Al [26]. Lorsque la température atteint $660^\circ C$, très rapidement le reste d'Al qui n'a pas participé à la diffusion fond par une réaction endothermique [27], et réagit instantanément avec le Ti et/ou $TiAl_3$, donnant lieu à une réaction exothermique intense sur le thermogramme de DSC (Differential Scanning Calorimetry), pour former les phases intermétalliques Ti_3Al et $TiAl$ les plus stables à la température de frittage-réaction. Ces deux phases sont formées pratiquement simultanément et leur énergie de formation valent respectivement : $39kJ.g.atom^{-1}$ et $69kJ.g.atom^{-1}$ [27].

Ainsi, on peut résumer le frittage réactif en phase liquide, comme la formation d'un liquide qui réagit instantanément avec les particules solides en contact pour mener à la formation de nouvelles phases solides. La quantité de liquide peut être supérieure ou inférieure à celle d'avant réaction, cela dépend en fait de la température de frittage-réaction et des échanges atomiques entre liquide et solide(s). Cette définition correspond bien à ce que l'on observe au cours du frittage du mélange $TiAl/TiCuNi$.

B ÉTUDE DU FRPL DU MÉLANGE $TiAl/TiCuNi$

Cette étude a pour but de comprendre comment évolue la densité apparente, la porosité et la taille des grains, en fonction des conditions opératoires (température, temps, atmosphère et vitesse de chauffe) et des paramètres matériaux (composition et granulométrie), en vue d'obtenir des préfrittés utilisables pour le procédé de brasage-diffusion.

I Étude de la densification

Pour déterminer les paramètres nécessaires à la densification totale du mélange de poudres, plusieurs essais ont été réalisés dont leur dénomination a été définie au chapitre précédent (chapitre V, §I). Les premiers essais ont consisté à comparer les résultats de porosité obtenus à partir de la méthode des trois pesées (annexe 9) réalisée sur chaque préfritté avec ceux obtenus par analyse d'images (annexe 10) acquises sur ces mêmes préfrittés enrobés et polis. Les deuxièmes essais correspondent à une étude de la densité relative plus complète et précise réalisée par dilatométrie.

I.1 Élimination de la porosité au cours du FRPL

I.1.1 Influence de la vitesse de chauffe

On constate sur la figure VI.5 que lorsque la vitesse de chauffe augmente, la porosité ouverte augmente et est d'autant plus grande que le mélange est pauvre en

fondant. Au contraire, la porosité totale, en tenant compte de l'erreur statistique sur les mesures, semble peu dépendante de la vitesse de chauffe. Ainsi, il apparaît qu'avec une vitesse plus rapide, on conserve pratiquement que de la porosité ouverte dans le matériau, sans accroître la porosité totale. On évite ainsi la formation de la porosité fermée. Les valeurs de la porosité totale étant peu affectées par la vitesse de chauffe (annexe 12), il est alors difficile de choisir entre les deux vitesses. Deux critères permettent toutefois de sélectionner la vitesse de chauffe. Le premier fait appel à la notion industrielle de **"gain de temps"** puisqu'une montée en température de 20°C jusqu'à 1200°C suivi d'un refroidissement avec une vitesse de 20°C/min dure 2h, contre 4h avec 10°C/min. Le second aspect pour le choix de la vitesse est **qu'il est préférable d'engendrer de la porosité ouverte plutôt que de la porosité fermée**. En effet, la porosité ouverte est plus facile à résorber que la porosité fermée par un traitement thermique ultérieur. Ainsi, **la vitesse de 20°C/min sera dorénavant celle utilisée dans toute la suite de notre étude**.

I.1.2 Influence de la granulométrie des poudres

Pour ce qui est de l'influence de la granulométrie sur le taux de porosité, la figure VI.6 indique incontestablement que les grosses poudres (<150µm) induisent des taux de porosité totale et ouverte plus importants que pour les fines poudres (<63µm) (annexe 13). Ainsi, comme cela a été déjà dit dans la première partie (§I.1.1), la densification des mélanges de poudres est d'autant meilleure que les poudres sont fines. On s'est donc fixé **une granulométrie de poudres inférieure à 63µm pour le métal de base comme pour le fondant** dans la suite de notre étude. Cependant, la granulométrie de la poudre de TiCuNi importe peu puisqu'elle passe, à un moment donné du processus de frittage, complètement à l'état liquide. En revanche, il a été observé que le choix d'un faible écart de granulométrie entre le fondant et le métal de base permet d'obtenir un mélange plus homogène au départ.

I.1.3 Influence de l'atmosphère

On remarque d'après la figure VI.7 que quelle que soit la composition du mélange, **le frittage sous vide secondaire fournit des taux de porosité nettement inférieurs à ceux obtenus sous argon U** (annexe 14). Cet effet de l'atmosphère peut très certainement s'expliquer par la pression partielle d'oxygène plus importante sous argon U que sous vide secondaire. En effet, on a remarqué après frittage sous argon U, une couche de couleur orangée, caractéristique du rutile (TiO₂) à la surface libre du fritté réduisant sa densification. Qui plus est, des études thermogravimétriques sous argon U ont confirmé un gain en masse d'environ 1%, indépendamment de la composition du mélange. En conséquence, **il est convenu dans toute la suite de l'étude de fritter sous vide secondaire**. Par ailleurs, on peut constater que pour un frittage à 1250°C pendant 15 min, seul le mélange le plus pauvre en fondant possède une porosité totale bien supérieure à la porosité ouverte confirmant l'existence d'une porosité fermée.

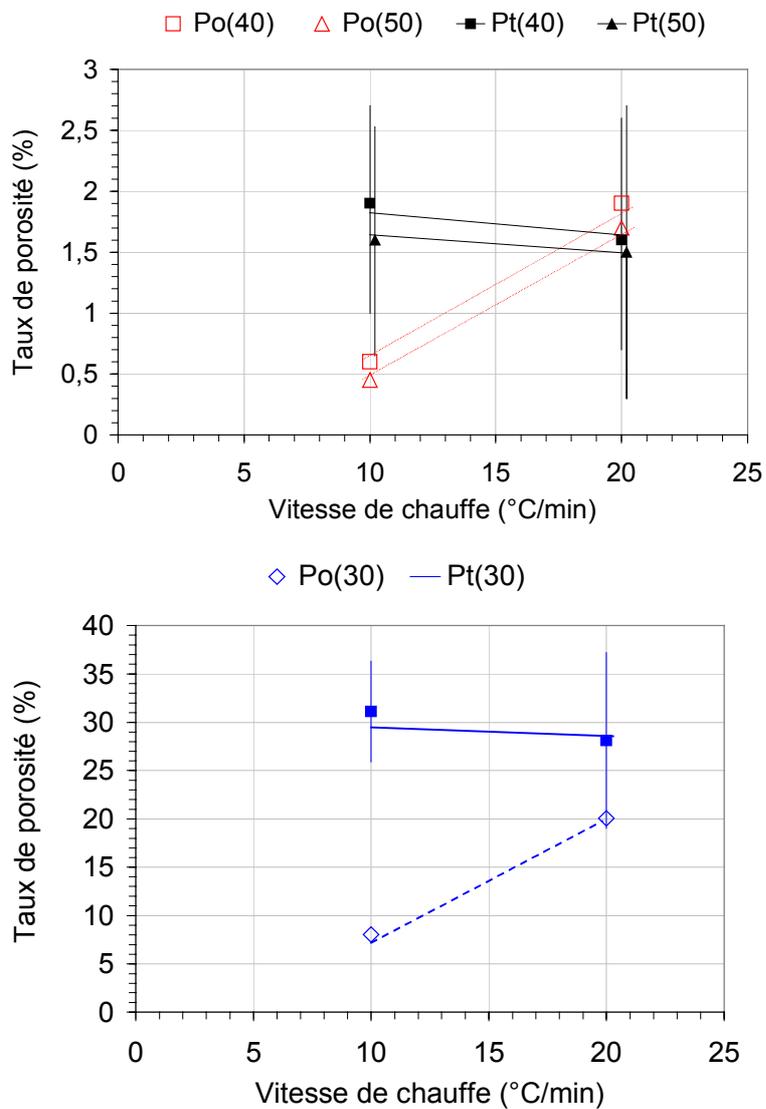


figure VI.5: Influence de la vitesse de chauffe sur le taux de porosité pour un cycle de frittage x-1200-15-F-V.

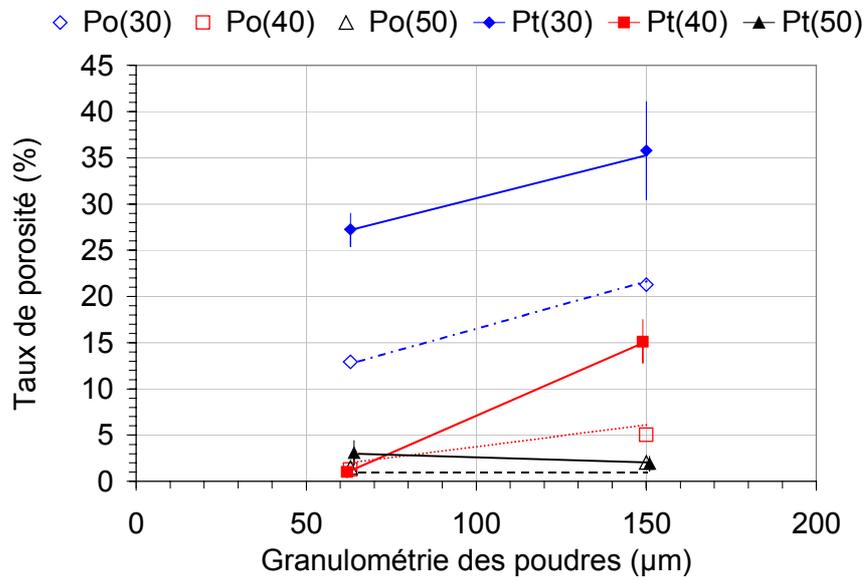


figure VI.6: Influence de la granulométrie des poudres pour un cycle de frittage x-1200-30-L-V.

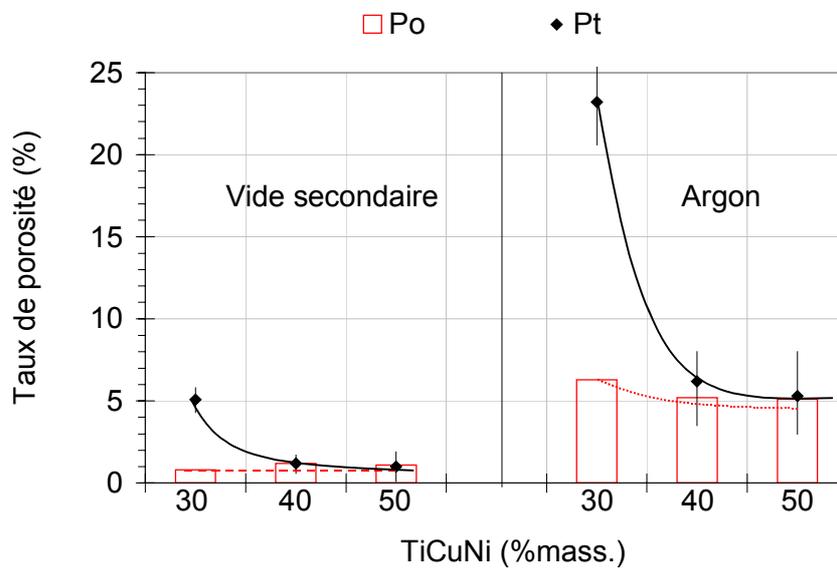


figure VI.7 : Influence de l'atmosphère sur le taux de porosité au cours d'un cycle de frittage x-1250-15.

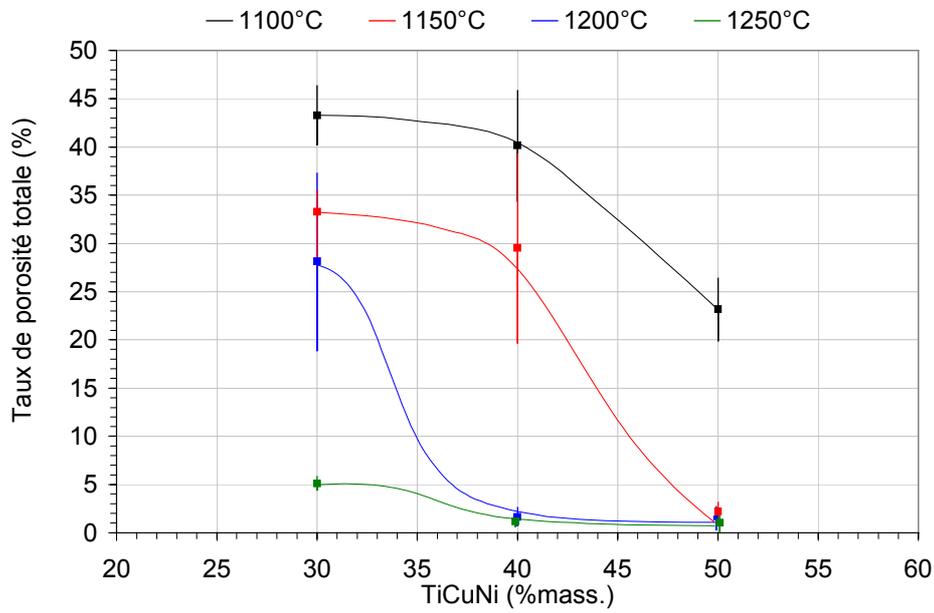


figure VI.8 : Influence de la composition sur le taux de porosité totale pour différentes températures de frittage et un temps de maintien isotherme de 15 minutes.

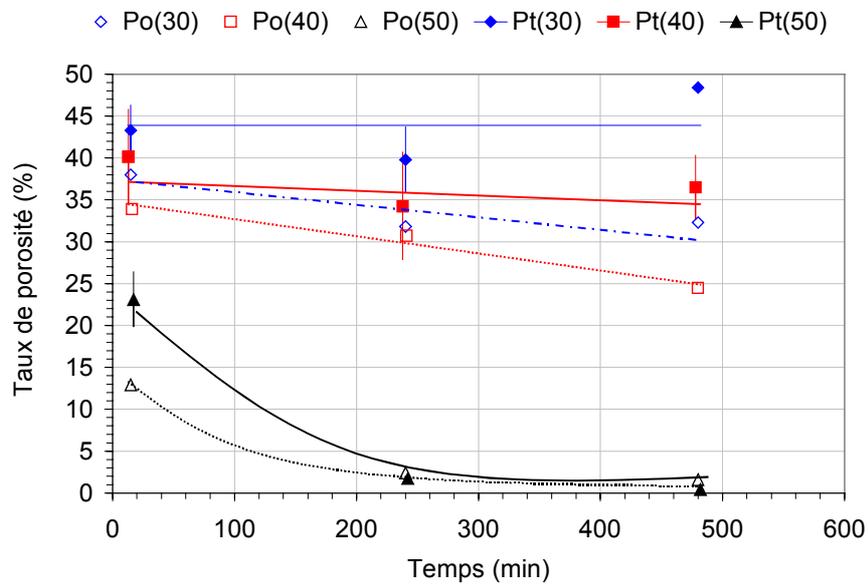


figure VI.9 : Influence du temps de palier isotherme sur le taux de porosité pour les cycles de frittage à 1100°C.

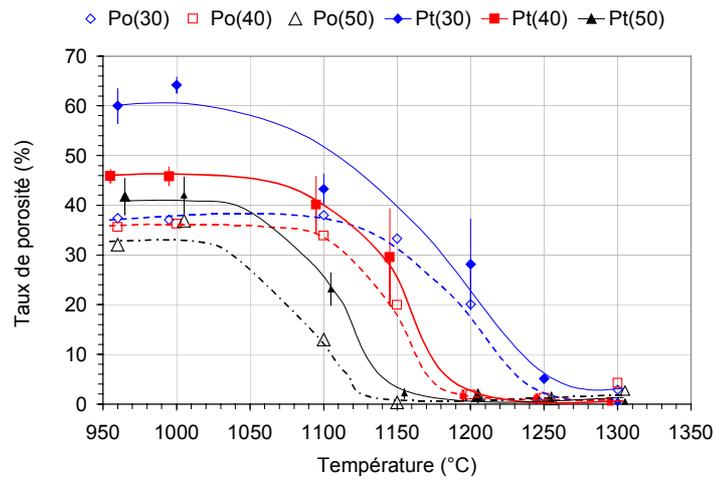


figure VI.10 : Influence de la température sur le taux de porosité pour les cycles de frittage de 15 min.

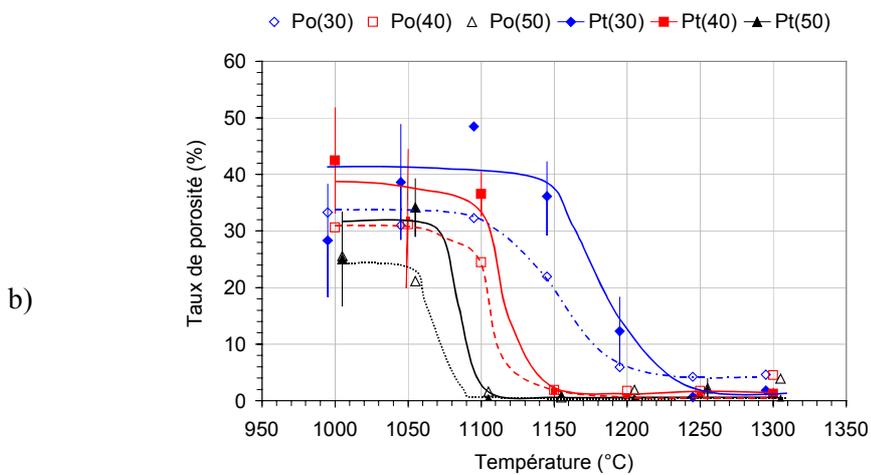
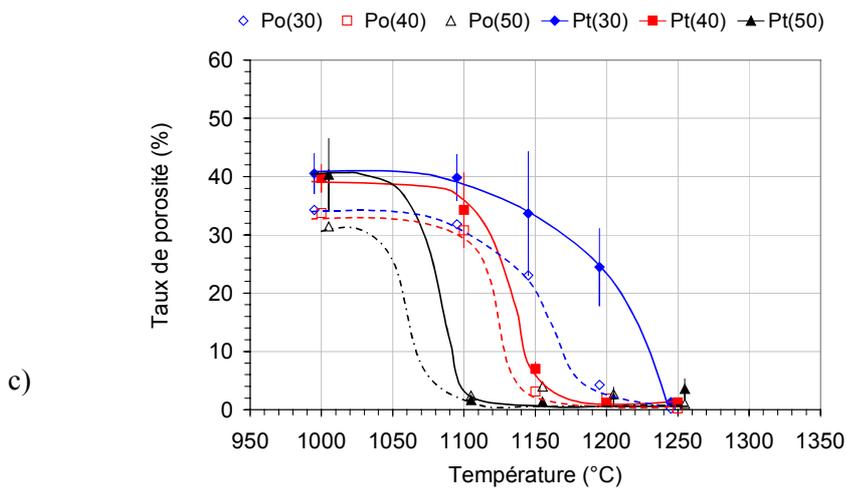


figure VI.11 : Influence de la température sur le taux de porosité pour les cycles de frittage de 240 min (a) et 480min (b).

I.1.4 Influence de la composition des mélanges de poudres

La figure VI.8 indique que le mélange **50/50 s'est fortement densifié fortement à partir de 1150°C** contrairement aux deux autres mélanges 60/40 et 70/30. En effet, cette même densification (Pt voisin de zéro) est atteinte à partir d'un frittage à **1200°C et 1250°C, pour respectivement les mélanges 60/40 et 70/30**. Ces températures correspondent certainement pour chaque mélange à un frittage dans le domaine biphasé (solide α + liquide), en accord avec les essais ATD du chapitre V. Cela peut d'autre part s'expliquer par la fraction volumique de liquide formée à partir du fondant TiCuNi, qui est d'autant plus importante que le mélange TiAl/TiCuNi est riche en fondant, soit **42%vol. pour le mélange 50/50, comparée à 32%vol. pour le 60/40 et 23%vol. pour le 70/30**. Aussi, plus grande est la quantité de liquide formée à partir de la fusion du fondant, plus lente est sa résorption au contact des poudres de TiAl à une température de frittage donnée.

Par ailleurs, si cette température de frittage est inférieure au solidus du mélange considéré homogène, le liquide diminue jusqu'à disparaître au bout d'un certain temps, et ce d'autant plus rapidement que la température de frittage est proche du solidus et que le mélange est pauvre en fondant. Aussi, **on passe du frittage à l'état liquide à un frittage à l'état solide par solidification isotherme**.

I.1.5 Influence du temps de maintien isotherme

La figure VI.9, et les micrographies en annexes 15, 16 et 18, montrent une **influence marquée du temps de maintien isotherme sur le taux de porosité pour des températures ne permettant pas rapidement une densification complète du mélange**, soit des températures inférieures à 1150°C, 1200°C et 1250°C pour respectivement les mélanges 50/50, 60/40 et 70/30. Au-delà de ces températures, aucune influence du temps de maintien isotherme sur le taux de porosité ne peut être observée, car les mélanges sont pratiquement denses.

A 1100°C, le mélange 50/50 se densifie presque totalement ($P_t < 3\%$) lorsque le temps de maintien isotherme atteint 240 minutes. A cette même température, le temps semble, par contre, avoir peu d'influence pour les deux autres mélanges, les plus pauvres en fondant, lesquels restent fortement poreux même après un frittage long de 480min. On peut toutefois noter que pour ces deux mélanges, la porosité ouverte comme la porosité totale diminue avec le temps de frittage et que la porosité totale reste supérieure à la porosité ouverte.

I.1.6 Influence de la température de frittage

On note tout d'abord sur les micrographies en annexes 15, 16 et 17, et sur la figure VI.10 et la figure VI.11, que quel que soit le temps de frittage, le taux de porosité diminue nettement avec la température. Mais plus le temps est long, plus la complète densification se fait à basse température.

De plus comme on l'a vu précédemment, **la composition a une forte influence sur la densification : elle est d'autant plus facile que le mélange est riche en fondant.** Ceci vient confirmer les résultats obtenus au chapitre précédent, et en particulier la formation d'un "nouveau" liquide ⁽ⁱⁱ⁾ permettant une meilleure densification, à une température d'autant plus faible que le mélange est riche en fondant.

La diminution du taux de porosité passe donc nécessairement par un subtil mélange entre la composition, le temps et la température de frittage.

En résumé, plus le mélange contient de fondant et plus la densification initiale se fera à basse température entre 1050°C et 1150°C grâce à la formation d'une plus grande quantité de liquide. La fenêtre de densification, définie par T_{di} et T_{df} signifiant respectivement température de densification initiale et finale, est la suivante pour un frittage court (15 min) : 1050°C-1150°C pour le 50/50, 1100°C-1200°C pour le 60/40 et 1150°C-1250°C pour le 70/30. Cette fenêtre se réduit au niveau de sa borne supérieure de 50°C pour un frittage plus long tel que 480min pour les mélanges 50/50 et 60/40.

Pour les frittages envisagés, la température de densification initiale se trouve peu éloignée de la température de solidus du mélange considéré homogène et dont les phases sont supposées à l'équilibre thermodynamique.

Par ailleurs, pour une composition donnée, plus haute sera la température de frittage, moins long sera le temps pour obtenir un même niveau de densification. Aussi, on a vraisemblablement une équivalence temps-température, puisque l'on obtient les mêmes taux de densification pour le 5-1150-240 et le 5-1200-15, ou pour le 4-1200-240 et le 4-1250-15. Pour ce qui est du mélange le plus pauvre en fondant, on constate qu'un frittage à 1250°C et 240 minutes est nécessaire pour bien le densifier.

Le mécanisme contrôlant la densification étant thermiquement activé, un même retrait axial peut être obtenu pour deux essais de frittage effectués à des températures T_1 et T_2 pendant des temps en palier isotherme t_1 et t_2 . Le paramètre d'équivalence temps –température est alors donné par l'équation:

$$t_2 = t_1 \exp \left[\frac{-E_a}{nR} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \right] \quad (\text{Eq. VI.5})$$

Les conditions temps-températures, où E_a est l'énergie d'activation du mécanisme responsable de la quasi complète densification et n , l'exposant du temps de frittage, citées ci-dessus pour les mélanges 50/50 et 60/40 vérifient cette équation si le rapport E_a/nR vaut 10^5K . Dans la suite de cette étude, on recherchera alors à retrouver expérimentalement et d'une autre manière cette valeur 10^5K .

⁽ⁱⁱ⁾ Il faut entendre ici par "nouveau" liquide, le liquide qui se trouve en équilibre avec la phase solide α et non le liquide provenant de la fusion du fondant.

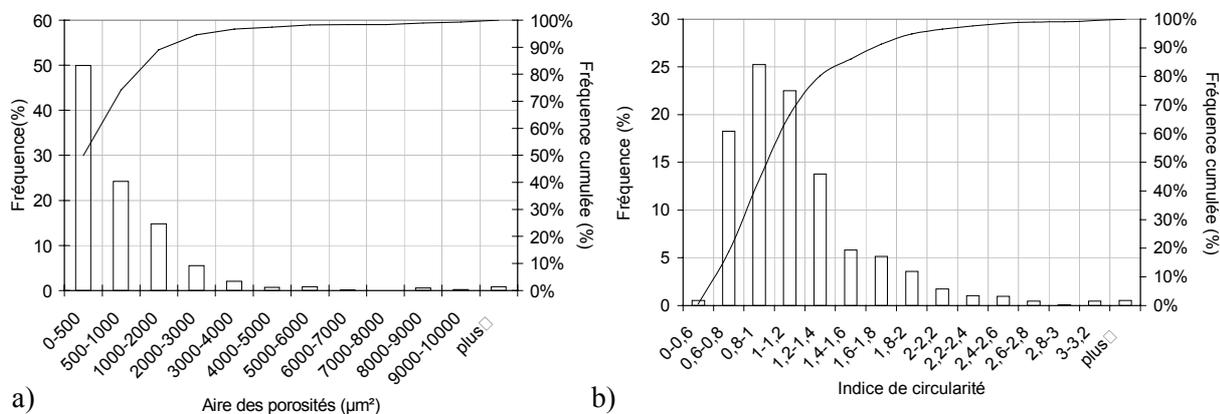


figure VI.12 : Aire (a) et indice de circularité (b) des porosités déterminés par analyse d'images sur le préfritté 5-1200-15.

Echantillon	Surface maximale pour 90% des porosités (μm ²)	Proportion de porosités sphériques (%)	Rayon équivalent moyen (μm)
3-1250-15	5000	58	21±6,9
3-1250-240	3000	68,5	15,0±7,2
3-1250-480	2000	74	14,8±7,0
4-1150-240	7000	51,5	23,5±12,8
4-1150-480	4000	42,8	20,2±4,5
4-1200-15	4000	55,7	15,8±6,9
4-1200-240	3000	61,9	16,2±7
4-1200-480	1000	50,8	13,5±5,6
4-1250-15	3000	47,3	12,3±5,1
4-1250-240	3000	62	14,8±6,2
4-1250-480	2000	76,9	14,7±6,8
5-1100-240	1000	36,7	12,8±6,9
5-1100-480	1000	30	10,9±4,3
5-1150-15	2000	24,5	10,9±5,2
5-1150-240	1000	51,4	13,4±4,3
5-1150-480	2000	59,5	14,2±4,5
5-1200-15	2000	48	12,6±4,5
5-1200-240	7000	52,9	17±6,7
5-1200-480	2000	46,1	13,7±5,7
5-1250-240	6000	62,3	19,6±9,5
5-1250-480	5000	60,7	17,7±10

tableau VI.2 : Caractéristiques des porosités dans les préfrittés pratiquement denses ($P_t < 7\%$).

I.2 Morphologie des pores

La forme des porosités, c'est-à-dire leur morphologie, peut être déterminée grâce à l'analyse d'images. Il existe pour ce faire des outils prédéfinis basés sur l'analyse individuelle des particules qui permettent par exemple de calculer l'aire et la circularité d'une particule. Les préfrittés dont la porosité totale est inférieure à 7% contiennent le plus souvent des pores qui sont isolés les uns des autres permettant une analyse locale individuelle.

Seuls, les résultats concernant ces préfrittés sont intéressants et tous ceux dont le taux de porosité est supérieur ne seront pas retenus pour le procédé de brasage-diffusion. Ainsi, les résultats obtenus par analyse d'images sur les préfrittés retenus permettent de caractériser les pores.

L'observation microstructurale indique que ces pores sont pratiquement toujours situés dans la phase intergranulaire correspondant au dernier liquide présent avant la totale solidification, comme c'est le cas généralement lorsqu'il s'agit de frittage en phase liquide "classique".

La figure VI.12a montre que pour l'échantillon 5-1200-15, les pores sont relativement petits puisque environ 90% d'entre eux ont une surface inférieure à $2000\mu\text{m}^2$, soit un rayon équivalent inférieur à $25\mu\text{m}$ dans l'hypothèse d'une parfaite circularité.

Pour déterminer le facteur de forme d'une particule il est souvent commode de ramener sa surface au rayon équivalent en supposant une forme sphérique. L'analyse d'images permet, en mesurant les diagonales maximales et minimales d'un pore, de connaître grâce au rapport de ces valeurs son indice de circularité. Plus il se rapproche de 1 et plus le pore est circulaire.

Les pores qui ont un indice de circularité compris entre 0,8 et 1,2 ont été retenus pour calculer le rayon équivalent. Sur la figure VI.12b on constate qu'un peu moins de 50% des pores sont à peu près sphériques (indice de circularité compris entre 0.8 et 1.2) dans le préfritté 5-1200-15. Parmi ces porosités "pratiquement" sphériques, 92% ont un rayon équivalent inférieur à $20\mu\text{m}$. On constate que la surface maximale de 90% des porosités présentes dans chaque préfritté varie entre 1000 et $7000\mu\text{m}^2$ (tableau VI.2).

De plus, les préfrittés qui ont un taux de porosité plus important (c'est-à-dire ceux proches de 7%) contiennent les plus gros pores. Enfin, on remarque que les mélanges les plus riches en fondant et frittés à haute température (1250°C) comportent aussi de plus gros pores.

I.3 Densité des préfrittés

I.3.1 Densité théorique

Dans le cas où $0 < P_t < 10\%$ et $P_0 \neq 0$, la densité théorique ne peut être calculée qu'en utilisant une loi des mélanges. Les résultats alors obtenus sont cependant entachés d'une erreur non négligeable car les éléments constituant les préfrittés ont chacun une structure cristalline différente (Ti: hc, Al: fcc, Nb: cc...).

Eléments chimiques	Poudre TiAl				Poudre TiCuNi		
	Ti	Al	Nb	Cr	Ti	Cu	Ni
fraction massique, X_i	0,6039	0,324	0,048	0,024	0,697	0,1515	0,1501
densité théorique, ρ_i (g/cm ³)	4.5	2.7	8.6	7.1	4.5	8.96	8.9

tableau VI.3 : Densité théorique et fraction massique des éléments chimiques constitutifs des poudres.

Echantillon	P_o (%) (3 pesées)	P_i (%) (Analyse d'images)	P_f (%)	ρ_{th} (3 pesées)
3-1100-240	31,81	39,83	8,02	4,17
3-1100-480	32,27	48,46	16,19	4,18
3-1150-240	23,05	33,66	10,61	4,15
3-1150-30-L-G	27,69	47,44	19,75	4,05
3-1150-480	21,95	36,14	14,19	4,11
3-1200-15	20,06	28,14	8,08	4,09
3-1200-30-L-G	21,29	35,79	14,50	4,07
3-1200-30-L	12,88	27,25	14,37	4,08
4-960-15	35,63	45,85	10,22	4,34
4-1000-240	33,73	39,74	6,01	4,28
4-1000-480	30,60	42,48	11,88	4,24
4-1050-480	31,13	32,21	1,08	4,24
4-1100-15	33,90	40,15	6,25	4,39
4-1100-240	30,77	34,28	3,51	4,31
4-1100-480	24,50	36,51	12,01	4,17
4-1150-15	19,95	29,55	9,60	4,12
5-1000-15	36,85	42,02	5,17	4,58
5-1000-240	31,46	40,34	8,88	4,42
5-1000-480	25,57	25,06	-0,51	4,37
5-1050-480	21,14	34,13	12,99	4,28
5-1100-15	12,95	23,15	10,20	4,28
5-960-15	32,07	41,77	9,70	4,36

tableau VI.4 : Densité théorique des préfrittés déterminée à partir de la méthode des 3 pesées pour $P_f > 10\%$ selon la relation $\rho_{th} = m_1 \rho_L / (m_1 - m_3)$ avec m_1 peu différent de m_2 . Dans la mesure où la méthode des 3 pesées et l'analyse d'images sont équivalentes, P_f est estimée par la relation $P_f = P_i - P_o$.

a. *Approche analytique (loi des mélanges)*

La densité théorique d'un élément i est donnée par :

$$\rho_i = m_i / V_i$$

La fraction massique d'un élément i est donnée par :

$$X_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \text{ avec } \sum_i X_i = 1$$

Soit, la densité théorique d'un mélange formé de n éléments :

$$\rho_{th} = \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{\rho_i}} \quad (\text{Eq. VI.6})$$

Les valeurs nécessaires à la relation (VI.6), sont rappelées dans le tableau VI.3 :

La relation (VI.6) conduit à : $\rho_{th}(\text{TiAl}) = 3.8 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$

$$\rho_{th}(\text{TiCuNi}) = 5.29 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$$

La densité théorique des mélanges TiAl/TiCuNi en fonction de la proportion massique de TiCuNi, %mass.(TiCuNi), est donnée analytiquement par la relation :

$$\rho_{th} = \frac{100 \times \rho_{th}(\text{TiAl}) \times \rho_{th}(\text{TiCuNi})}{\rho_{th}(\text{TiAl}) \times (\% \text{mass. TiCuNi}) + (100 - \% \text{mass. TiCuNi}) \times \rho_{th}(\text{TiCuNi})}$$

Cette relation repose de nouveau sur une seconde loi des mélanges qui ne tient pas compte de la structure cristalline des phases réellement présentes dans le mélange TiAl/TiCuNi à l'issue du frittage.

Néanmoins en négligeant ces aspects, on trouve analytiquement :

$$\rho_{th}(70/30) = 4,14 \text{ g/cm}^3,$$

$$\rho_{th}(60/40) = 4,28 \text{ g/cm}^3,$$

$$\rho_{th}(50/50) = 4,42 \text{ g/cm}^3.$$

b. *Approche expérimentale (méthode des trois pesées)*

Suivant les valeurs de porosité ouverte et totale on peut, par la méthode des 3 pesées, déterminer la densité théorique de chaque échantillon par la relation : $\rho_{th} = m_1 \rho_L / (m_1 - m_3)$ valable dans le cas où l'échantillon ne possède que de la porosité ouverte ($P_t = P_0 > 10\%$ avec en principe $P_f = 0$) ou bien encore lorsque l'échantillon est quasi dense ($P_t = P_f \approx 0$ avec en principe $P_0 \approx 0$).

On obtient expérimentalement pour ces trois mélanges, une densité théorique moyenne qui vaut respectivement :

$$\rho_{th}(70/30) = 4,11 \text{ g/cm}^3,$$

$$\rho_{th}(60/40) = 4,26 \text{ g/cm}^3,$$

$$\rho_{th}(50/50) = 4,38 \text{ g/cm}^3.$$

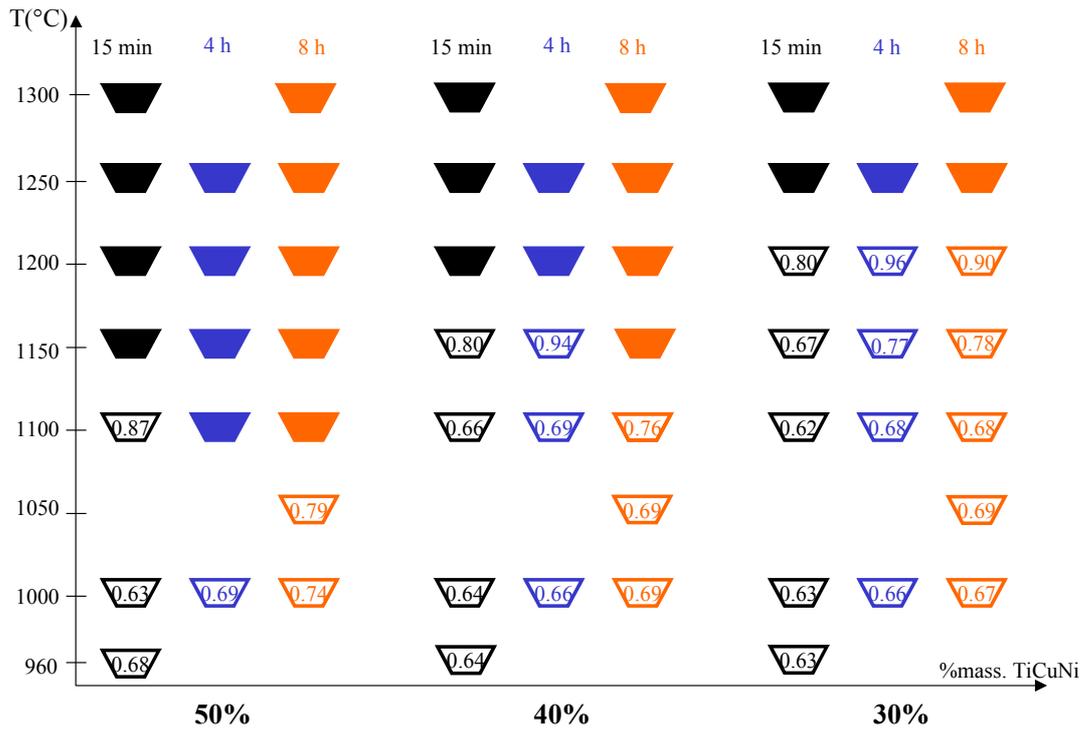
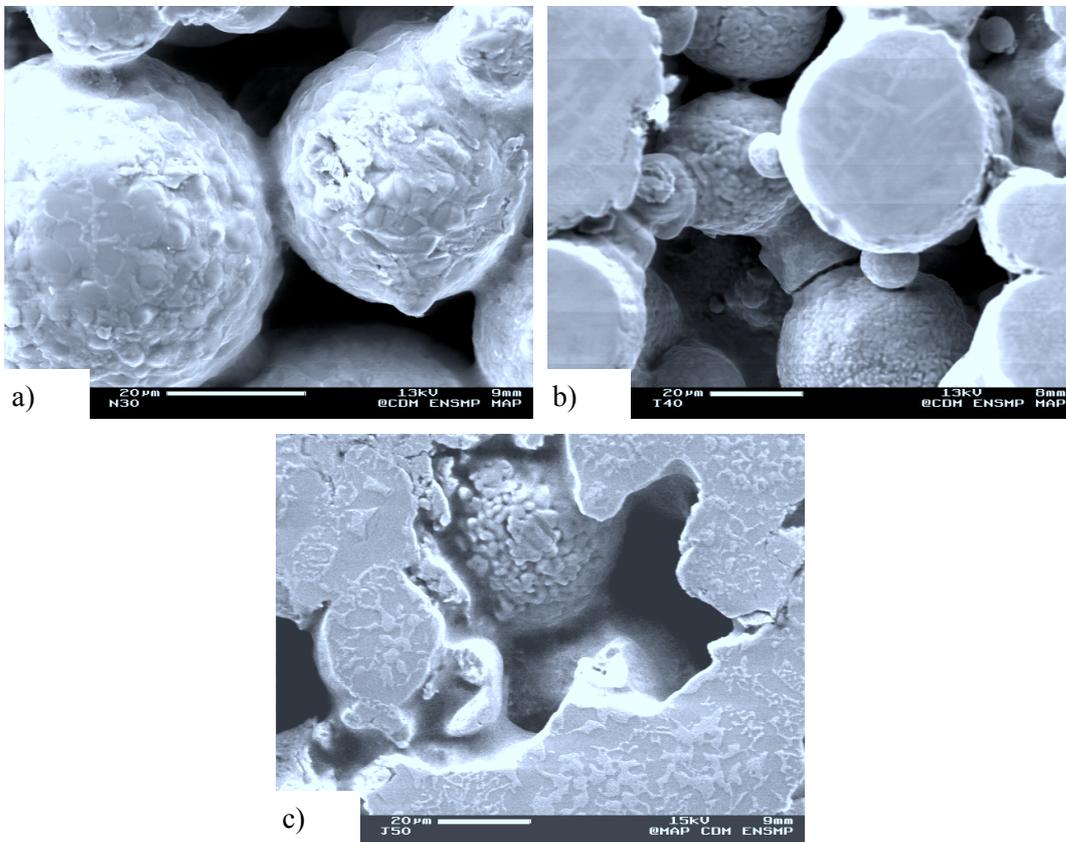


figure VI.13 : Densité relative des préfrittés sous vide secondaire en fonction de la température, du temps de palier et du % massique de fondant, pour des poudres de granulométrie <math><63\mu\text{m}</math> et une vitesse de frittage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. (Les creusets pleins indiquent une densification quasi-totale, soit une densité relative supérieure à 0.98)



micrographie VI.2 : Cous formés entre les particules de TiAl dans un mélange 70/30 préfritté à 1100°C pendant 15minutes (a), dans un mélange 60/40 préfritté à 1150°C pendant 15minutes (b), et dans un mélange 50/50 préfritté à 1000°C pendant 15minutes (c).

On constate alors pour le cas où P_t et P_0 sont supérieurs à 10% que les valeurs expérimentales de la densité théorique ci-dessus sont relativement proches de celles obtenues analytiquement par la loi des mélanges même si toutefois il reste de la porosité fermée dans l'échantillon d'après la méthode d'analyse d'images.

Pour le cas où P_t et P_0 sont voisins de zéro, on obtient par la méthode des trois pesées des valeurs expérimentales de ρ_{th} plus élevées de l'ordre de $0,2\text{g/cm}^3$:

$$\rho_{th} (70/30) = 4,30\text{g/cm}^3,$$

$$\rho_{th} (60/40) = 4,42\text{ g/cm}^3,$$

$$\rho_{th} (50/50) = 4,54\text{ g/cm}^3.$$

On aurait tendance à retenir ces valeurs de densité théorique pour les mélanges car elles sont issues de frittés pratiquement denses et remplissent assez bien les hypothèses de la méthode des trois pesées (annexe 9), à savoir m_1 peu différent de m_2 , soit $P_0 \approx 0$.

I.3.2 Densité relative

Les résultats des calculs de la densité relative correspondants seulement aux préfrittés réalisés sous vide secondaire, avec des poudres de faible granulométrie ($<63\mu\text{m}$) et une vitesse de chauffe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, sont reportés sur la figure VI.13. Ces densités relatives sont déduites des valeurs de densité apparente calculées par la méthode des trois pesées (annexe 9) rapportées à la densité théorique obtenue expérimentalement dans le cas où $P_t = P_0$.

Ces résultats de densité relative ont permis d'éliminer un certain nombre de températures et de temps de maintien isotherme pour chacun des mélanges, en plus des paramètres habituels (argon, vitesse lente de chauffe, poudres grossières). **Aussi, l'étude sur les préfrittés ne comportera dorénavant plus que trois variables: la température, de 1100 à 1250°C, le temps de palier, de 15 à 480 minutes, et le pourcentage massique de fondant TiCuNi : 30, 40 et 50%.**

I.4 Formation des "cous" au cours du FRPL

Pour des basses températures de frittage et des temps courts en palier isotherme, c'est-à-dire lorsque la densification est encore très incomplète, il est possible d'observer au MEB en électrons secondaires dans les porosités du préfritté les cous formés entre les particules de TiAl (micrographie VI.2). Ces cous sont formés grâce au liquide issu de la fusion vers 900°C du fondant TiCuNi qui vient mouiller et réagir avec les particules solides de TiAl. Il s'opère alors une diffusion mutuelle entre le solide riche en $\gamma\text{-TiAl}$ et le liquide riche en Ni et Cu. Les particules solides s'appauvrissent en Al et s'enrichissent en Ti, Ni et Cu, formant à l'intérieur des particules solides les phases α_2 , τ_3 et τ_4 jusqu'à la consommation complète de la phase $\gamma\text{-TiAl}$ (chapitre V). Les cous liquides se sont alors enrichis en Al et appauvris en Ti. A partir d'un bilan de masse, on peut en déduire que la fraction volumique de liquide a tendance à diminuer tout du moins aux basses températures, comparée à celle dont on dispose avant fusion et réaction du fondant.

Mélange	Température de palier (°C)	temps de palier	h_0 (mm)	ϕ_0 (mm)	D_0	h_f (mm)	ϕ_f (mm)	A(%)	R(%)	k
70/30	1150	13h54	4,86	5,04	0,694	4,55	4,80	-6,38	-4,76	0,98
	1200	13h54	4,90	4,98	0,669	4,50	4,63	-8,16	-7,03	0,99
	1225	13h54	4,92	4,92	0,693	4,40	4,52	-10,57	-8,13	0,97
	1250	13h54	4,91	4,89	0,679	3,89	4,36	-20,77	-10,84	0,89
	1300	1h30	4,93	4,88	0,629	3,26	4,70	-33,87	-3,69	0,69
60/40	1100	13h54	4,92	5,07	0,709	4,70	4,83	-4,47	-4,73	1,00
	1150	13h54	4,92	4,95	0,644	4,37	4,51	-11,18	-8,89	0,97
	1175	13h54	4,89	5,12	0,654	4,24	4,60	-13,29	-10,16	0,97
	1200	13h54	4,90	5,07	0,659	4,04	4,55	-17,55	-10,26	0,92
	1225	13h54	4,90	5,04	0,687	3,53	4,50	-27,96	-10,71	0,81
	1250	30min	4,87	4,99	0,664	3,27	5,05	-32,85	1,20	0,66
50/50	1050	13h54	4,92	4,94	0,716	4,56	4,67	-7,32	-5,47	0,98
	1100	13h54	4,91	4,91	0,685	4,66	4,60	-5,09	-6,31	1,01
	1125	13h54	4,90	4,84	0,680	4,18	4,40	-14,69	-9,09	0,94
	1150	13h54	4,91	4,93	0,703	3,60	4,56	-26,68	-7,51	0,79
	1200	25min	4,91	4,81	0,707	3,30	4,90	-32,79	1,87	0,66
	1250	3min	4,90	4,77	0,706	3,08	4,65	-37,14	-2,52	0,64

tableau VI.5 : Synthèse des essais de densification axiale réalisés sur des mélanges de poudres %mass. TiAl/%mass. TiCuNi préfrittés à l'état solide à 890°C pendant 24h sous vide secondaire (les lignes de séparation en pointillée indiquent la transition entre le stade de la densification et celui de l'effondrement).

Mélange	Température de palier (°C)	temps de palier	h_0 (mm)	ϕ_0 (mm)	D_0	h_f (mm)	ϕ_f (mm)	A(%)	R(%)	k
70/30	1225	13h54	4,79	5,00	0,698	4,45	4,51	-7,10	-9,80	1,03
60/40	1175	13h54	4,89	5,04	0,708	4,60	4,63	-5,93	-8,13	1,02
50/50	1125	13h54	4,90	4,85	0,720	4,30	4,19	-12,24	-13,61	1,02

tableau VI.6 : Synthèse des essais de densification radiale réalisés sur des mélanges de poudres %mass. TiAl/%mass. TiCuNi préfrittés à l'état solide à 890°C pendant 24h sous vide secondaire.

La formation de ces cous liquides entre particules solides contribue au réarrangement des particules et indique l'existence d'un bon mouillage entre le TiAl et le fondant TiCuNi. On sait d'après le chapitre V (micrographie V.1) que les particules solides ne se fragmentent pas, malgré une attaque préférentielle de la phase γ -TiAl, mais restent entières par la formation autour des particules solides d'une barrière continue de α_2 . Cela permet très certainement de **conserver relativement longtemps aux basses températures de frittage, un liquide à l'extérieur des particules solides amenant à une densification par réarrangement.** Dans les préfrittés, le degré de réarrangement va être influencé par la quantité de phase liquide, l'angle de mouillage, l'hétérogénéité du mélange, la forme des particules solides et la densité initiale d'empilement (D_0). Indiquons que la quantité de phase liquide est elle-même fonction de la température de frittage, du temps de palier isotherme et de la teneur initiale en fondant.

I.5 Cinétique de densification des préfrittés

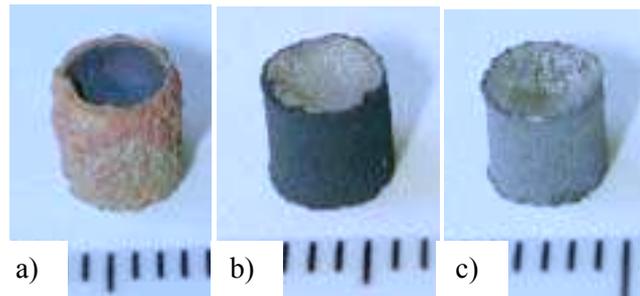
L'étude du frittage-réaction en phase liquide ne saurait être complète sans une analyse dilatométrique précise des mélanges de poudres TiAl/TiCuNi.

I.5.1 Présentation des essais

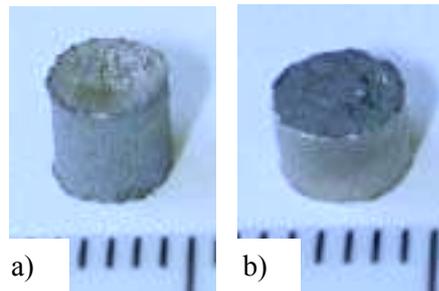
L'appareil utilisé est un dilatomètre SETARAM TMA92 présenté en annexe 19. Pour protéger le porte échantillon et le palpeur en alumine, des pastilles en zircone de diamètre 10mm et d'épaisseur 1,65mm sont placées de part et d'autre du préfritté de diamètre et de hauteur 5mm. La zircone contrairement à l'alumine, s'est avérée être un matériau peu réactif (pratiquement inerte chimiquement) vis-à-vis du préfritté.

Une première série d'essais a nécessité la réalisation de préfrittés non denses, de densité relative initiale $D_0 \approx 0,7$, obtenus à partir d'un frittage sous vide à 890°C pendant 24h. Ces préfrittés ont ensuite subi des traitements thermiques identiques à ceux réalisés à SNECMA sur des échantillons plus volumineux, à savoir une chauffe à 20°C/min de la température ambiante à la température de frittage, suivie d'un palier isotherme puis d'un refroidissement à 20°C/min. Nos essais dilatométriques ont toutefois nécessité une précharge de 20g (soit 0,01MPa) afin que le palpeur soit en contact permanent avec l'échantillon de façon à bien suivre son déplacement. Cette faible pression devrait néanmoins permettre de comparer nos résultats de densification en continu avec ceux réalisés en discontinu chez SNECMA.

Les conditions utilisées pour chaque mélange sont présentées dans le tableau VI.5 et le tableau VI.6 correspondant respectivement aux essais de retrait axial et radial. Les tout premiers essais dilatométriques ne sont pas exploitables et sont donc rejetés en raison de l'oxydation des échantillons, malgré un balayage dynamique sous argon U. Cet effet était toutefois prévisible au vu des essais d'analyse thermique différentielle sous argon U qui nous avaient valu de mettre au point le creuset auto-brasable pour s'affranchir de l'oxydation (chapitre V, §II).



micrographie VI.3: Préfrittés 50/50 densifiés à 1100°C sous argonU (a), sous vide secondaire (b), sous vide secondaire + "getter" en Zircaloy (c).



micrographie VI.4: Préfrittés 50/50 densifiés sous vide secondaire + "getter" en Zircaloy à 1100°C-13h54min (a), et à 1250°C-3min (b).

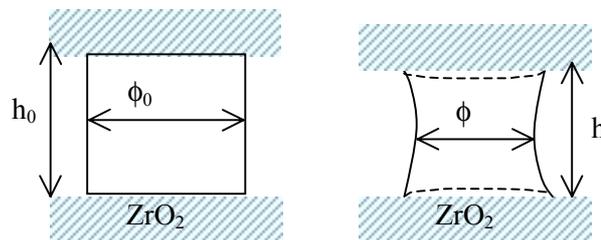


figure VI.14 : Représentation schématique de la forme en "diabolo" de l'échantillon après une densification axiale.

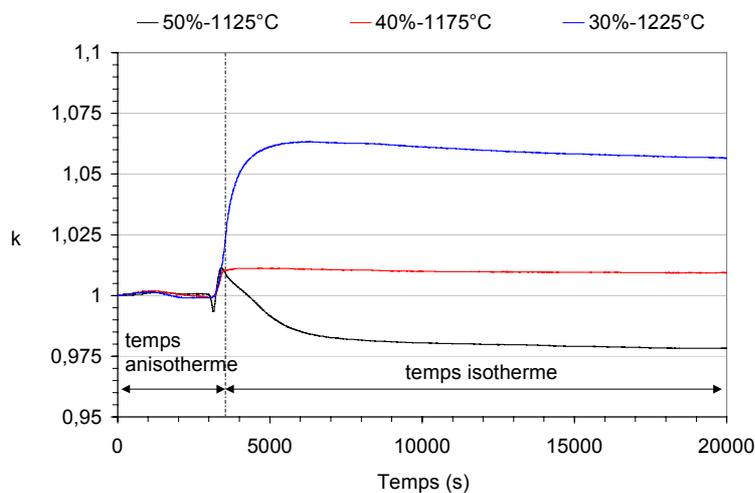


figure VI.15 : Evolution du facteur d'anisotropie k en fonction du temps à une température de frittage fixée pour les trois compositions de mélanges étudiées.

La micrographie VI.3a montre une oxydation importante de la surface libre des échantillons (surface latérale) due à la présence de 5ppm d'oxygène dans l'argon U. Cette couche d'oxyde dure, non déformable de couleur orangée ne se rétracte pas contrairement aux surfaces supérieures et inférieures des échantillons en contact avec les pastilles de zircone. Bien au contraire, cette couche d'oxyde se développe conduisant à une expansion apparente de l'échantillon. Aussi, le signal enregistré ne correspond nullement au véritable retrait du préfritté; il indique même un gonflement de l'échantillon pendant le palier isotherme. Pour pallier cet inconvénient, une pompe turbomoléculaire a été installée sur le dilatomètre réalisant dans l'enceinte un vide secondaire de 10^{-5} mbar à 20°C et 10^{-6} mbar en palier isotherme. **Malgré l'installation de cette pompe, l'échantillon 50/50 présente une légère oxydation en surface latérale de couleur noire** (micrographie VI.3b). Quant aux surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon protégées par les pastilles en zircone, l'oxydation y est absente : on retrouve la couleur brillante caractéristique du matériau non oxydé. **Afin d'éviter la formation de cette couche d'oxydation qui empêche la parfaite densification du préfritté** (bien que dans ce cas il est noté un retrait), **un anneau en Zircaloy a été placé autour du préfritté comme "getter" (capteur) d'oxygène**. La micrographie VI.3c montre à l'issue de cette opération, l'absence totale d'oxydation superficielle de l'échantillon.

Ainsi, tous les autres essais de densification ont été réalisés dans les mêmes conditions en veillant à utiliser systématiquement un anneau vierge en Zircaloy à chaque essai.

Pour chaque température de frittage, le déplacement lié à l'ensemble "préfritté+zircone+porte échantillon" est enregistré. A ce déplacement est soustrait celui du "porte échantillon+zircone" mesuré dans des conditions identiques en temps et température de frittage. Cet essai sans préfritté, porte conventionnellement le nom d'essai "à blanc" et permet ainsi d'en déduire la densification intrinsèque de l'échantillon.

I.5.2 Anisotropie de la densification

Le préfritté prend le plus souvent une forme en "diabolo" due à une meilleure densification au centre de l'échantillon qu'à sa surface supérieure et inférieure où son retrait radial est contrecarré par son frottement sur la zircone (figure VI.14).

Les retraits axiaux, A, et radiaux, R, (comptés négativement) de chaque préfritté ont été calculés après frittage suivant les équations ci-dessous et sont présentés dans le tableau VI.5 et le tableau VI.6:

$$A = \frac{\Delta h}{h_0} = \frac{h_f - h_0}{h_0}$$

$$R = \frac{\Delta \phi}{\phi_0} = \frac{\phi_f - \phi_0}{\phi_0}$$

avec (h_0, ϕ_0) et (h_f, ϕ_f) la hauteur et le diamètre de l'échantillon respectivement avant et après frittage. Ces deux valeurs sont mesurées au pied à coulisse avec une précision de $10\mu\text{m}$.

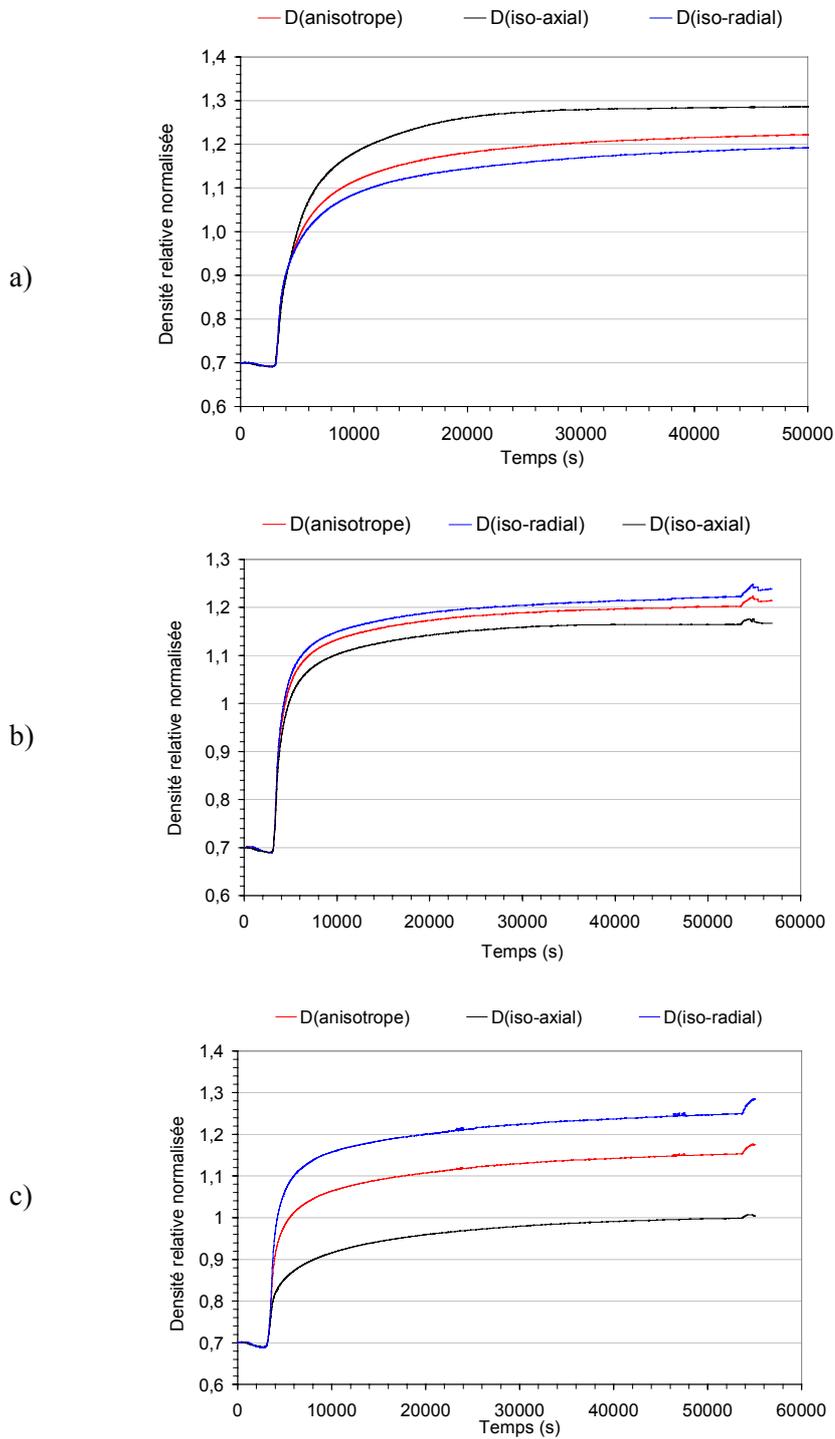


figure VI.16 : Comparaison entre le modèle isotrope calculé à partir du retrait axial D(iso-axial) et du retrait radial D(iso-radial), et le modèle anisotrope D(anisotrope), pour les mélanges 50/50 à 1125°C(a), 60/40 à 1175°C (b) et 70/30 à 1225°C (c).

A partir de ces valeurs, on peut déterminer le facteur d'anisotropie : $k = \left(\frac{h_f}{h_0} \right) \left(\frac{\phi_0}{\phi_f} \right) = \frac{1+A}{1+R}$

Il s'ensuit que si $|A| = |R|$ alors $k=1$ (frittage isotrope),

si $|A| > |R|$ alors $k < 1$ (gonflement radial),

si $|A| < |R|$ alors $k > 1$ (gonflement axial).

Comme on peut le constater dans le tableau VI.5, les valeurs finales de retrait axial et radial mesurées au pied à coulisse sont pratiquement équivalentes au-dessous d'une certaine température, pour l'ensemble des mélanges. Cette observation est confirmée par les essais réalisés sur chacun des mélanges (50/50, 60/40 et 70/30) dans le sens diamétral (tableau VI.6).

D'après le tableau VI.5, le facteur d'anisotropie est bien inférieur à 1 au-delà d'une température critique égale à 1125°C pour le mélange 50/50, 1175°C pour le 60/40 et 1225°C pour le 70/30. De nouveau, on note un écart de 50°C entre les températures critiques des trois mélanges, en accord avec les essais entrepris chez SNECMA (§ I.1.4 dans ce chapitre). Aussi, **en deçà de ces températures critiques, c'est la densification par frittage en phase liquide qui est prépondérante et au-delà de ces températures c'est très certainement le mécanisme d'écoulement visqueux** qui contrôle la déformation de l'échantillon. Les valeurs finales des retraits axiaux augmentent de façon monotone avec la température alors que les retraits radiaux présentent un maximum égal à 10% autour de la température critique. Dans l'hypothèse d'une densification isotrope à partir d'une densité relative initiale (D_0) de 0,7, cette valeur de 10% correspond à une totale densification de l'échantillon (soit $D=1$). Il semble donc que l'échantillon après une totale densification subisse, à une certaine température, un gonflement radial par un rapide effondrement axial de l'échantillon. Ceci est illustré par la micrographie VI.4, laquelle compare le retrait d'un préfritté 50/50 à basse température (1100°C) et celui à haute température (1250°C). La surface libre de l'échantillon apparaît clairement granuleuse à 1100°C alors qu'elle est lisse à 1250°C et épouse parfaitement la surface plane des pastilles de zircone. **Toutefois, à 1250°C, l'échantillon ne manifeste pas de séparation massive du liquide et du solide indiquant que la température de liquidus du mélange 50/50 homogène n'est certainement pas encore atteinte.** La même observation a été faite avec les deux autres mélanges alors que les températures de frittage sont supérieures.

La figure VI.15 présente à la température critique, l'évolution instantanée du facteur k d'anisotropie pour chaque mélange en fonction du temps. Après quelques minutes (≈ 30 min) en palier isotherme, le facteur k reste constant sur la durée du palier de 13h54min. On constate que **le système TiAl/TiCuNi est relativement isotrope ($0,98 < k < 1,06$) alors que les températures envisagées correspondent aux températures critiques définies ci-dessus (1125°C pour le 50/50, 1175°C pour le 60/40, et 1225°C pour le 70/30).** Aussi, les deux mélanges les plus riches en fondant sont supposés isotropes à plus basse température, puisque le facteur d'anisotropie atteint 0,98 pour le mélange 50/50, et 1,01 pour le mélange 60/40 à leur température critique respective.

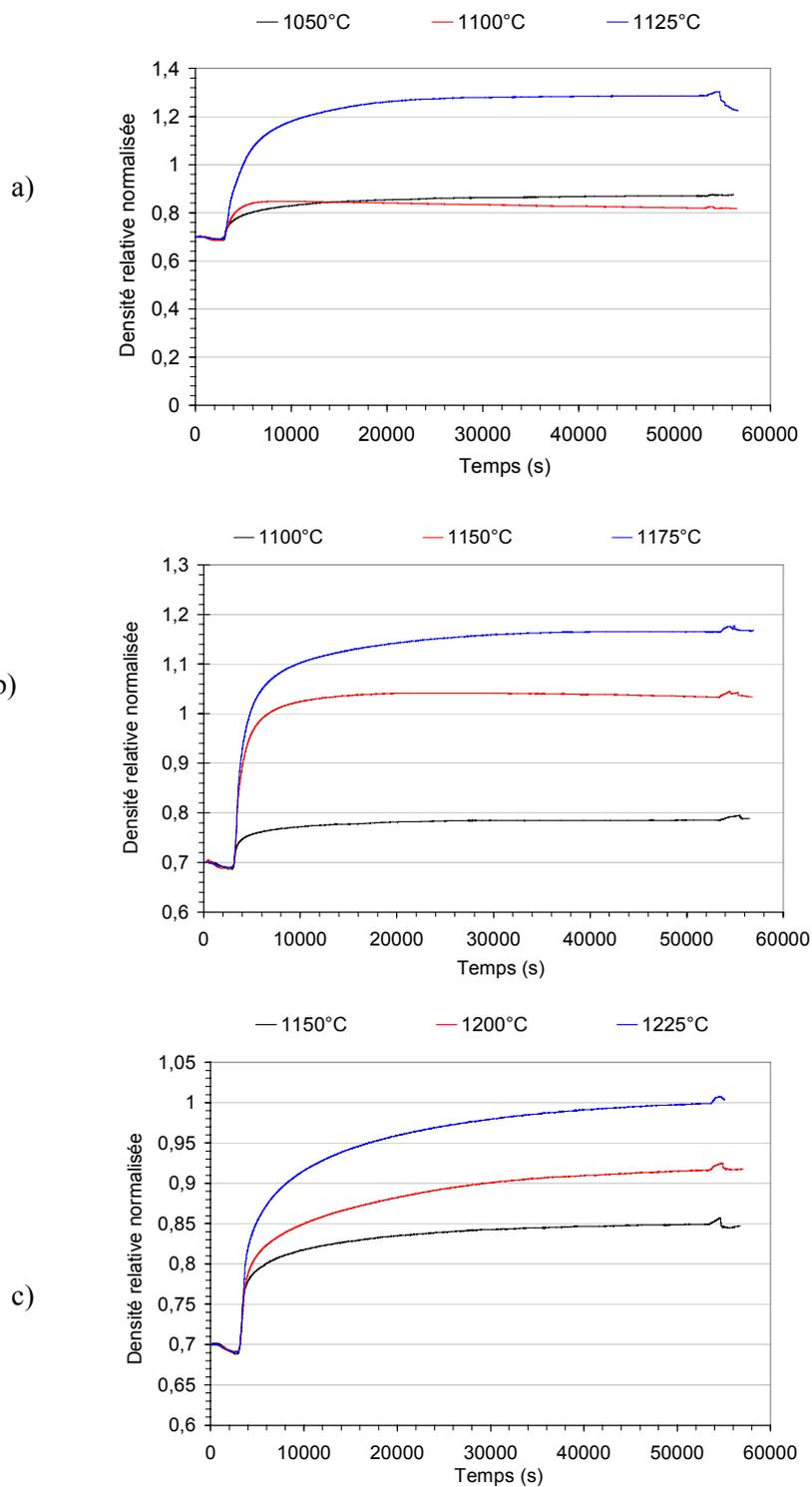


figure VI.17 : Evolution de la densité relative normalisée, calculée à partir du retrait axial et du modèle isotrope en fonction du temps à différentes températures de frittage, pour les mélanges 50/50 (a), 60/40(b) et 70/30(c).

En revanche, le facteur d'anisotropie du mélange 70/30 atteignant 1,06 à sa température critique, il est difficile de le considérer comme isotrope, mais pour de plus basses températures que 1225°C, cela devrait être possible.

La densité relative des mélanges peut être calculée par deux formules, permettant de comparer l'approche anisotrope avec l'approximation isotrope (voir détails des formules en annexe 20) :

$$\text{Cas anisotrope} \quad \Rightarrow \frac{D_0 - D}{D} = \frac{\Delta h}{h_0} + 2 \frac{\Delta \phi}{\phi_0} = A + 2R \Rightarrow D(\text{anisotrope}) = \frac{D_0}{1 + A + 2R}$$

$$\text{Cas isotrope à partir du retrait axial} \Rightarrow \frac{D_0 - D}{D} = 3 \frac{\Delta h}{h_0} = 3A \quad \Rightarrow D(\text{iso - axial}) = \frac{D_0}{1 + 3A}$$

$$\text{Cas isotrope à partir du retrait radial} \Rightarrow \frac{D_0 - D}{D} = 3 \frac{\Delta \phi}{\phi_0} = 3R \quad \Rightarrow D(\text{iso - radial}) = \frac{D_0}{1 + 3R}$$

Etant donné que la densité relative initiale D_0 varie d'un échantillon à l'autre, mais reste proche de 0,7, les différentes relations de D citées ci-dessus ont été calculées en égalant D_0 à 0,7 au lieu de considérer la vraie valeur de D_0 (tableau VI.5 et tableau VI.6). On parlera de densité relative normalisée à 0,7. Cela revient à faire une erreur de $(1 - 0,7/D_0)$ par rapport à la réalité.

Les courbes de la figure VI.16 indiquent que pour les mélanges 50/50 et 60/40, les plus riches en fondant, les trois densités relatives normalisées divergent peu, surtout tant que la densification est incomplète. Pour ces deux mélanges, un écart de temps nécessaire à une complète densification de 400 secondes est trouvé entre l'approche anisotrope et celle isotrope calculée à partir du retrait axial. En revanche, pour des densités relatives supérieures à 1, c'est l'isotrope radial qui se rapproche le plus du cas "idéal" anisotrope. L'isotrope axial surestime quant à elle la densité relative pour le mélange 50/50, alors qu'elle la sous-estime pour le mélange 60/40.

Le mélange 70/30, est assez différent des deux autres, puisque avant même d'atteindre une totale densification, il est constaté une dérive des densités relatives calculées à partir des trois approches. L'écart de temps nécessaire à la complète densification est cette fois supérieur à 45000 secondes soit environ 13 heures entre l'approche anisotrope et celle isotrope axial. Il semble de nouveau que l'isotrope radial suive un peu plus longtemps le cas anisotrope. Aussi, il nous faudra tenir compte dans la suite de l'étude, **pour le mélange 70/30, que l'approche isotrope axial sous-estime fortement les temps de densification.**

I.5.3 Etude de la densification des mélanges par l'approche isotrope axial

L'évolution de la densité relative normalisée à 0,7 en fonction du temps pour différentes températures de frittage a été tracée pour chaque composition de mélange. On souligne ainsi **qu'à 1050°C et 1100°C, pour le mélange 50/50, la totale densification ne pourra être atteinte dans des temps raisonnables, alors qu'il ne faut qu'une heure et demi à 1125°C (figure VI.17).**

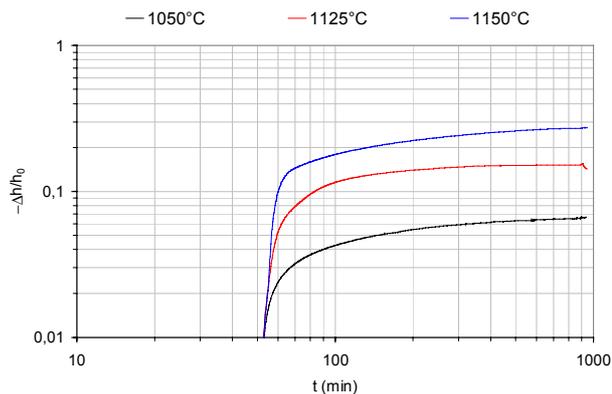


figure VI.18 : Représentation logarithmique du retrait axial en fonction du temps et à différentes températures pour le mélange 50/50.

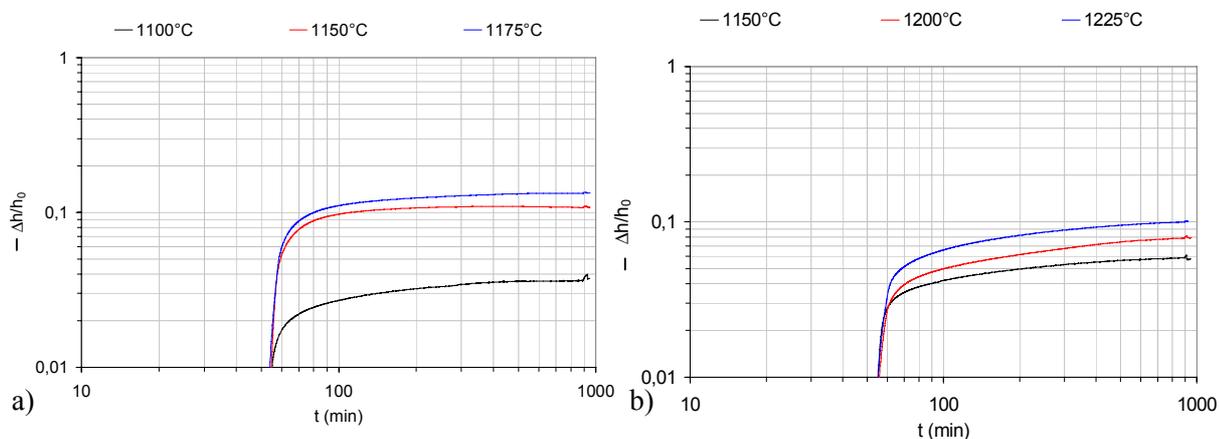


figure VI.19 : Représentation logarithmique du retrait axial en fonction du temps et à différentes températures pour le mélange 60/40 (a) et le mélange 70/30 (b).

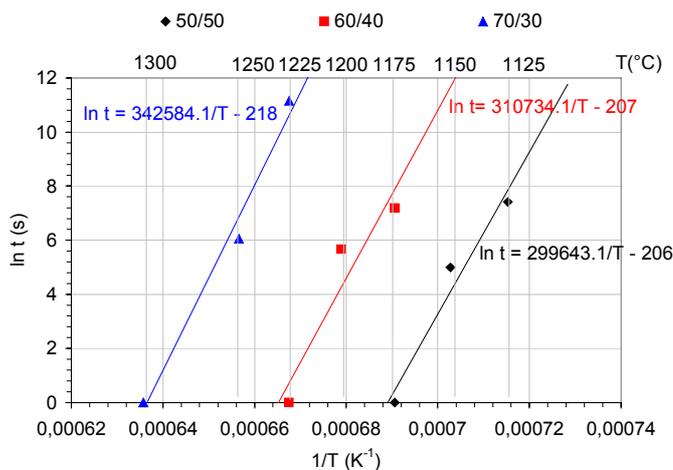


figure VI.20 : Temps nécessaire à une complète densification pour une température de frittage donnée et une composition donnée.

De même, ces essais nous indiquent que pour le mélange 60/40, la température minimale pour densifier en moins d'une heure est de 1175°C. Pour le mélange 70/30, dix minutes sont nécessaires à 1250°C, ce qui est conforme aux impératifs industriels, alors qu'il faut pratiquement quatorze heures à 1225°C.

Il est important de noter que pour la plupart de ces températures de frittage, la densification complète est atteinte en palier isotherme, et non pas au cours de la montée en température comme cela est le cas pour des températures de frittage supérieures à la température critique du mélange considéré où est observé l'effondrement de l'échantillon.

a. Estimation du temps nécessaire à une "complète" densification

A partir des essais de densification réalisés à plusieurs températures pour chaque mélange (figure VI.17), on est en mesure d'accéder au temps à partir duquel le préfritté est "totalement" dense ($D=1$). **Bien entendu, comme on l'a déjà dit, plus le mélange est riche en fondant, plus la quantité de liquide est importante pour une température donnée, et plus le temps nécessaire à une complète densification est faible.**

La représentation logarithmique du temps en fonction de l'inverse de la température absolue (figure VI.20) dont la pente vaut E_a/nR , indique que les trois mélanges ont une "complète" densification contrôlée par le même mécanisme défini par une énergie d'activation E_a et un exposant n de sensibilité au temps.

b. Détermination des différentes étapes au cours du frittage-réaction en phase liquide

Les courbes en échelle logarithmique du retrait axial en fonction du temps (figure VI.18 et figure VI.19), permettent de déterminer la valeur de n à partir de

l'équation de **Kingery** :

$$\frac{\Delta h}{h_0} = Kr^\alpha t^n \Rightarrow \ln \frac{\Delta h}{h_0} = n \ln t + \text{cte}$$

Si $n=1$, la densification est contrôlée par le phénomène de réarrangement capillaire.

Si $n=0,5$, on est en présence du mécanisme de dissolution-précipitation gouverné par la réaction interfaciale.

Si $n=0,33$, il s'agit du même mécanisme que précédemment mais gouverné par la diffusion du soluté dans le liquide.

En calculant la pente des courbes de la figure VI.19 pour le mélange 70/30, on obtient une valeur de **n constante égale à 0,2** entre 150 et 400minutes correspondant à des densités relatives comprises entre 0,8 et 0,95, représentatives de la **deuxième étape de densification, soit le phénomène de dissolution-reprécipitation. Quant aux autres mélanges, l'essentiel de la densification s'est faite lors de la montée en température interdisant la détermination de n .**

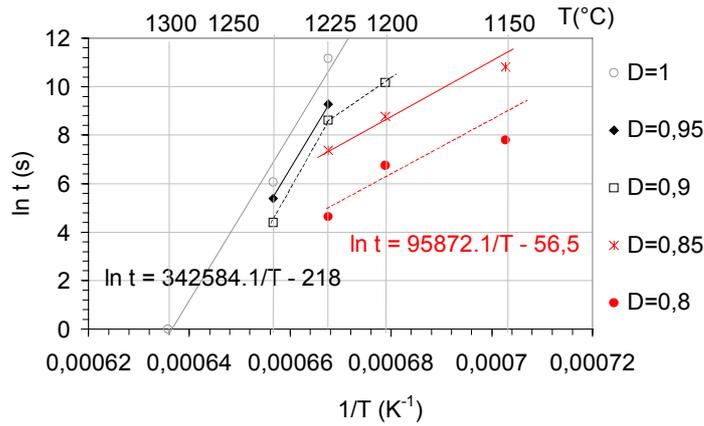


figure VI.21 : Temps nécessaire pour atteindre une densité relative donnée pour le mélange 70/30.

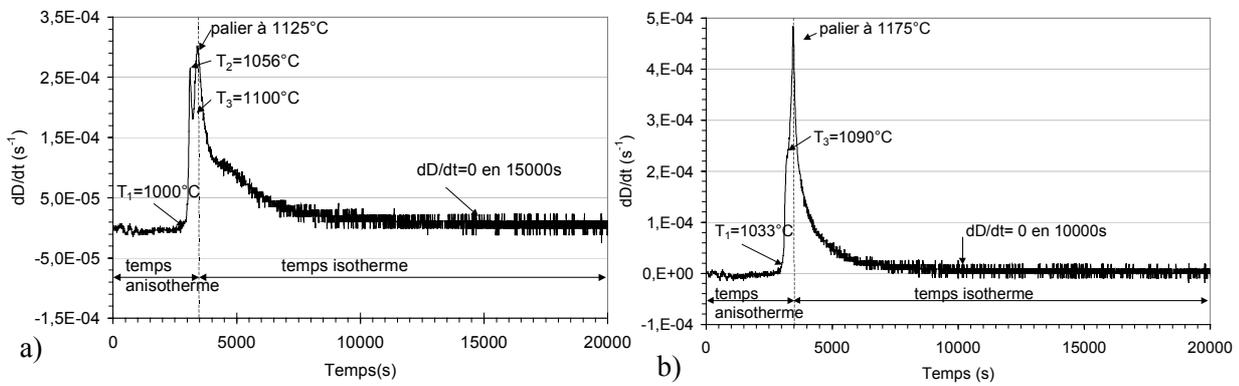


figure VI.22 : Evolution de la vitesse de densification en fonction du temps au cours de l'essai 5-1125 (a) et de l'essai 4-1175 (b).

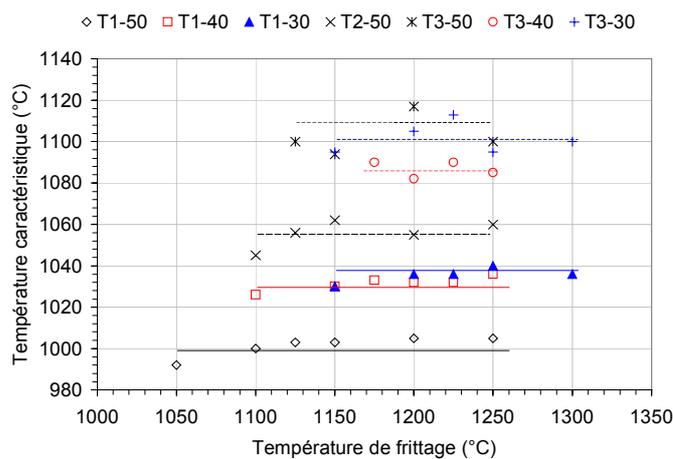


figure VI.23 : Températures caractéristiques (T_1 , T_2 et T_3) déterminées à partir de la vitesse de densification en montée en température.

c. *Énergie d'activation du mécanisme contrôlant la densification*

Pour le mélange le plus pauvre en fondant, plus difficilement densifiable, il a été possible pour différentes températures de déterminer en palier isotherme le temps au bout duquel la densité relative prend différentes valeurs. Ainsi, il a été reporté sur la figure VI.21, le logarithme népérien du temps au bout duquel on obtenait une densité relative de 0,8, 0,85, 0,9, 0,95 et 1, en fonction de l'inverse de la température absolue de frittage. On obtient alors un faisceau de droites. Il semble de nouveau que 1225°C soit une température critique pour le mélange 70/30 car de part et d'autre de cette température, on observe des droites dont la pente E_a/nR est différente. Aussi, au-dessous de 1225°C et pour une densité relative comprise entre 0,8 et 0,9, la densification se fait selon un mécanisme dont **l'énergie d'activation vaut 160 kJ.mol⁻¹ avec une valeur de n de 0,2, déterminée précédemment**. Au-delà de 1225°C et pour une densité relative comprise entre 0,9 et 1, **la densification se fait selon un autre mécanisme dont l'énergie d'activation vaut 2850.n kJ.mol⁻¹ avec une valeur de n indéterminée**. Grâce à ces valeurs d'énergie d'activation, il est alors possible d'utiliser le paramètre d'équivalence temps-température (équation VI.5) pour déterminer à partir d'un couple (t_1, T_1) donnée, un autre couple (t_2, T_2) , conduisant à la même densification.

d. *Identification du début de densification en montée en température*

En calculant la vitesse de densification, on obtient des courbes telle que celle présentée en figure VI.22a. Elle se caractérise au départ, lors de la montée en température, par une vitesse nulle. A partir d'une certaine température notée T_1 , on note une augmentation brutale de la vitesse, marquant le début de la densification. A une température T_2 , la vitesse de densification chute pour ensuite ré-augmenter à partir de la température T_3 . Arrivée en palier isotherme, la vitesse de densification se remet de nouveau à diminuer. Le mélange 50/50 suit parfaitement ces différentes étapes de densification en montée de température. En revanche, les mélanges les plus riches en TiAl ne mettent en évidence que deux températures, à savoir T_1 et T_3 , T_2 se confondant avec T_3 (figure VI.22b).

La température T_1 , commune aux trois mélanges, n'est vraisemblablement pas la réaction eutectique ternaire TiCuNi car d'une part, elle est bien plus élevée que 905°C (chapitre V, figure V.3), et d'autre part, elle est fonction du pourcentage de fondant (figure VI.23). Rappelons que les échantillons de dilatométrie ont demandé un préfrittage de consolidation à l'état solide à 890°C pendant 24h, provoquant certainement une diffusion d'Al dans le fondant TiCuNi élevant ainsi son solidus. La concentration en Al dans le fondant étant d'autant plus importante que le mélange est pauvre en fondant, il est logique que la température T_1 augmente avec la teneur en TiAl. C'est donc la formation d'un liquide riche en Al, issu de la diffusion du TiAl lors du traitement de consolidation des mélanges qui va permettre à la densification de démarrer aux alentours de 1000°C, pour le mélange 50/50, 1030°C pour le 60/40 et 1040°C pour le plus pauvre en fondant.

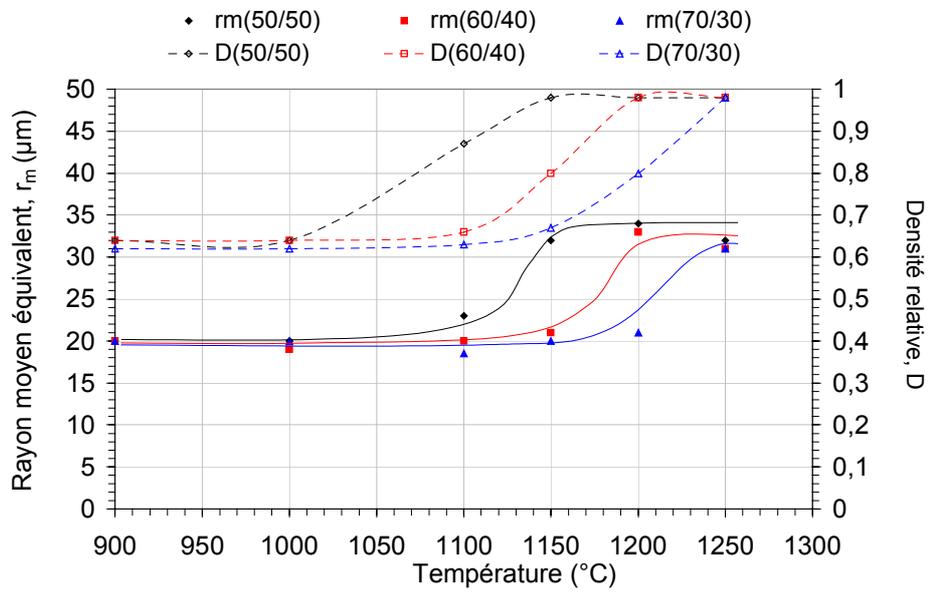


figure VI.24 : Évolution du rayon moyen équivalent, r_m , des grains métallurgiques et de la densité relative, D , des préfrittés en fonction de la température de frittage pour un temps de palier isotherme de 15 min.

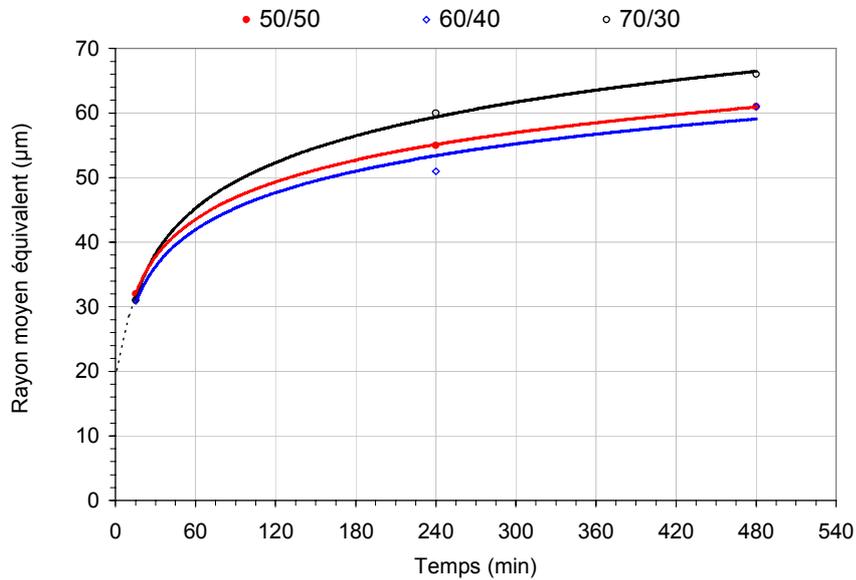


figure VI.25 : Evolution du rayon moyen équivalent des grains métallurgiques des préfrittés quasi-denses ($D > 0,98$) à 1250°C en fonction du temps de palier isotherme.

La température T_2 qui n'est observée que pour le mélange le plus riche en fondant, trouve son origine dans la formation d'une couronne continue de phase α_2 autour de la poudre réagie de TiAl, jouant le rôle de barrière de diffusion et contribuant ainsi à ralentir la densification. Quant à la température T_3 , commune aux trois mélanges, elle pourrait sans doute correspondre au passage du liquide sur la nappe de α , conduisant à la formation d'une plus grande quantité de liquide, et donc à une meilleure densification.

II Grossissement des particules au cours du FRPL

La maturation des grains étant un phénomène caractéristique du frittage en phase liquide et déterminant pour le comportement mécanique, on utilise là encore l'analyse d'images, et plus précisément la morphologie mathématique, pour déterminer la taille des grains métallurgiques formés au cours du frittage-réaction des mélanges de poudres TiAl/TiCuNi. Cette discipline développée par G. Matheron [28], et J. Serra [29] consiste à opérer des transformations d'images afin d'isoler une propriété à mesurer. En pratique, les analyses sont exécutées au travers d'un masque de mesure et seule une partie de l'ensemble X est accessible à l'observation. Les particules de X interceptant le bord du masque sont éliminées systématiquement, car n'étant pas entières, on ne peut en tenir compte dans les mesures. Une correction appelée correction de Lantuejoul est alors effectuée car les particules de grande taille ont une plus grande probabilité que les autres d'être éliminées.

La méthode utilisée habituellement pour mesurer la taille des particules est la granulométrie par ouverture [30]. Or, cette méthode ne fournit pas pour nos mélanges de poudres des résultats exploitables, car dans certains cas, le grandissement utilisé lors de l'acquisition des images au MEB ne permet pas de distinguer les joints des grains métallurgiques, interdisant alors la séparation individuelle des grains. Même à l'œil nu, pour certains préfrittés, les grains sont difficilement séparables car ils ont coalescé entre eux au cours du frittage-réaction. Pour une condition de frittage donnée, le grandissement utilisé a été choisi en fonction du nombre de particules contenues dans une image, et les analyses ont été effectuées sur 10 images par échantillon pour être statistiquement représentatives de l'ensemble du matériau. De plus, comme il s'agit avant tout de comparer les matériaux entre eux, le grandissement ne doit pas varier d'un échantillon à l'autre. Or, la taille des grains varie suivant l'échantillon, et la détection des contours des grains n'est pas toujours aisée : l'analyse granulométrique peut alors porter sur des amas de grains fournissant des valeurs erronées (plus élevées). Pour pallier cet inconvénient et connaître avec plus de précision la taille moyenne des particules de chaque mélange, la seule possibilité satisfaisante, malgré le travail qu'elle demande, est la réalisation de calques correspondant à chaque image. Ainsi, la détection des contours des grains est réalisée de manière visuelle permettant ensuite au programme de déterminer les paramètres morphologiques de chaque grain et non plus d'un amas de grains.

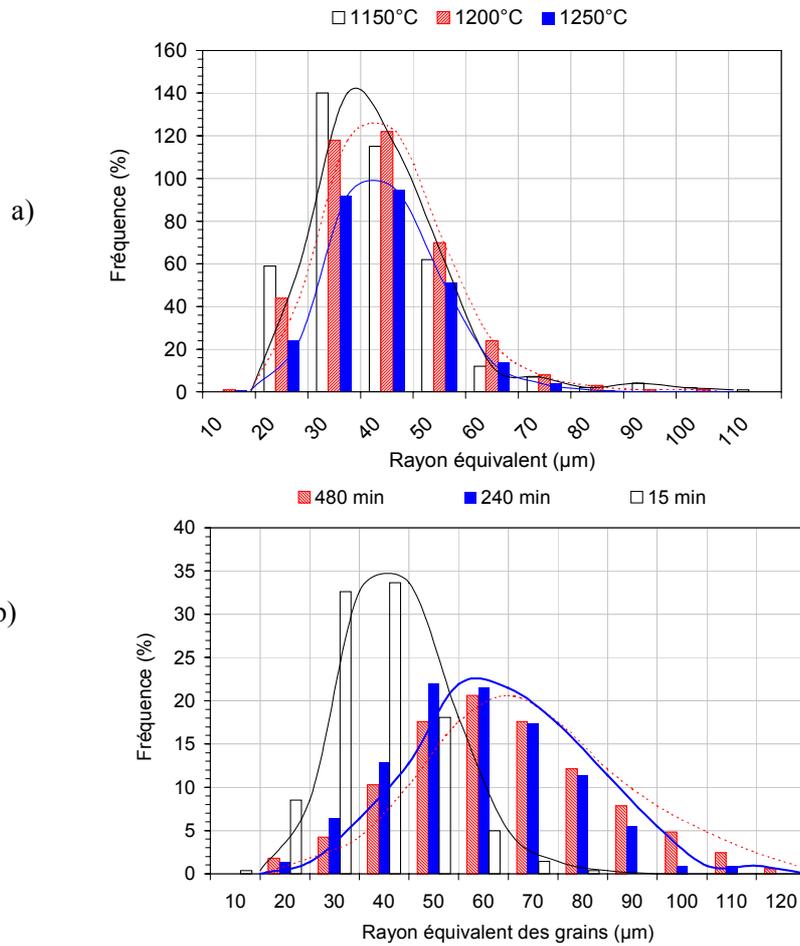


figure VI.26 : Distribution du rayon équivalent des grains métallurgiques pour les préfrittés denses 5-T-15 à des températures de frittage différentes (a), et pour les préfrittés denses 5-1250-t à des temps de frittage différents (b).

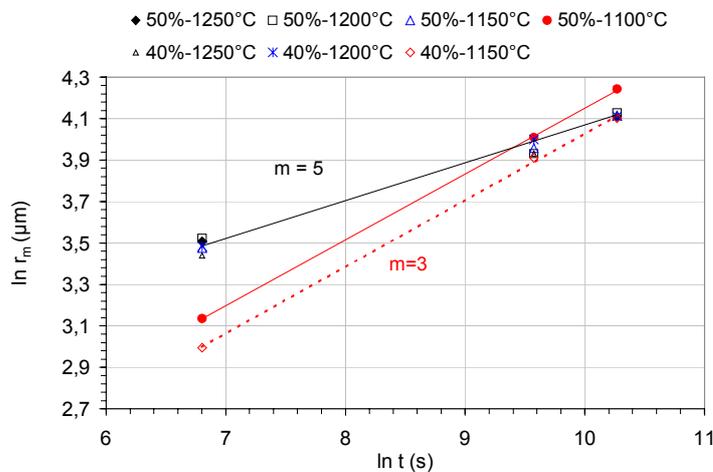


figure VI.27 : Rayon moyen équivalent des grains métallurgiques r_m en fonction du temps de frittage en échelle logarithmique.

Ainsi, l'aire des grains et leur circularité permettent de calculer un rayon moyen équivalent en supposant la particule sphérique.

II.1 Influence de la température sur la taille des grains

On observe sur la figure VI.24, qu'à partir d'une certaine température, la taille de grains augmente. Cette température pour un frittage isotherme de 15 min est d'autant plus faible que le mélange est riche en fondant : 1050°C pour le mélange 50TiAl/50TiCuNi, 1100°C pour le mélange 60/40 et 1150°C pour le mélange 70/30. Il s'agit de la température à laquelle le mélange commence à se densifier. D'autre part, il est intéressant de constater que **dans un certain domaine, la température de frittage n'a pas d'influence sur le grossissement du grain métallurgique** (figure VI.26a). **De plus, on note que cet intervalle de température correspond à une parfaite densification des mélanges (D=1).**

II.2 Influence du temps de palier isotherme sur la taille des grains

On constate que le temps de maintien à la température de frittage, quel que soit le pourcentage massique de fondant, a incontestablement une influence sur la taille des grains comme l'indique la figure VI.25 : le rayon moyen augmente avec le temps de maintien à la température de frittage de 1250°C (micrographies en annexes 15,16 et 18).

La figure VI.26b indique que la distribution granulométrique des mélanges 5-1250-t s'élargit lorsque le temps de maintien en température augmente. On passe ainsi d'un rayon moyen des grains de 35µm pour 15 minutes, à 60µm pour 8 heures. Dans le premier cas, la gaussienne centrée sur 35µm présente une faible largeur à mi-hauteur, alors que pour un temps 32 fois plus long (8 heures) la gaussienne centrée sur 60µm voit sa largeur à mi-hauteur doubler. Les petits grains se dissolvent donc pour réprécipiter sur les plus gros rappelant un mécanisme de mûrissement d'Ostwald.

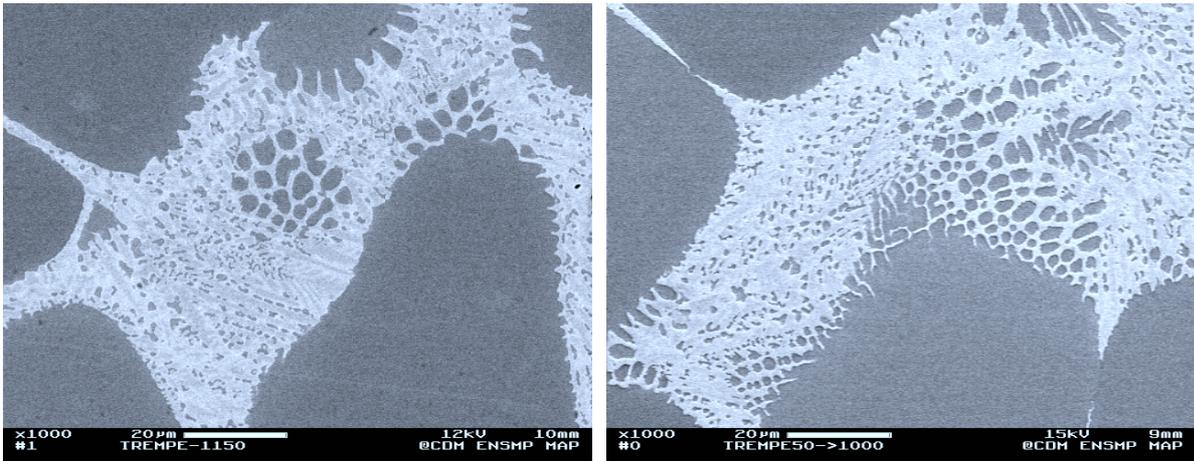
II.3 Mécanisme de grossissement des grains métallurgiques au cours du frittage

Au cours du frittage en présence de phase liquide, le mécanisme qui régit le grossissement des grains est souvent lié comme on l'a vu dans la partie bibliographique de ce chapitre, à un phénomène de dissolution/reprécipitation, et comme semble le démontrer la figure VI.26 par l'effet combiné du temps et de la température (micrographie VI.5). L'équation qui régit habituellement ce mécanisme est la suivante : $r_m^m = Kt + r_0^m$, avec logiquement $K = K_0 \exp(-E_a/RT)$, qui dans notre cas, pour le domaine de température industriellement intéressant semble être une constante (K indépendant de T).

$$\Rightarrow \ln r_m = (1/m) \ln t + Cte \text{ à } T=Cte$$

avec r_m le rayon moyen équivalent des grains à l'instant t, r_0 le rayon moyen initial des grains et m un exposant qui dépend du phénomène contrôlant le grossissement que l'on cherche à déterminer.

La courbe $\ln r_m$ en fonction de $\ln t$ présentée en figure VI.27 fournit dans le formalisme $r_m^m = Kt + r_0^m$, un exposant m qui vaut 3 pour les mélanges 50/50 et 60/40.



micrographie VI.5 : Microstructures dans le barreau de trempe du mélange 50/50 montrant la dissolution par le liquide du grain solide.

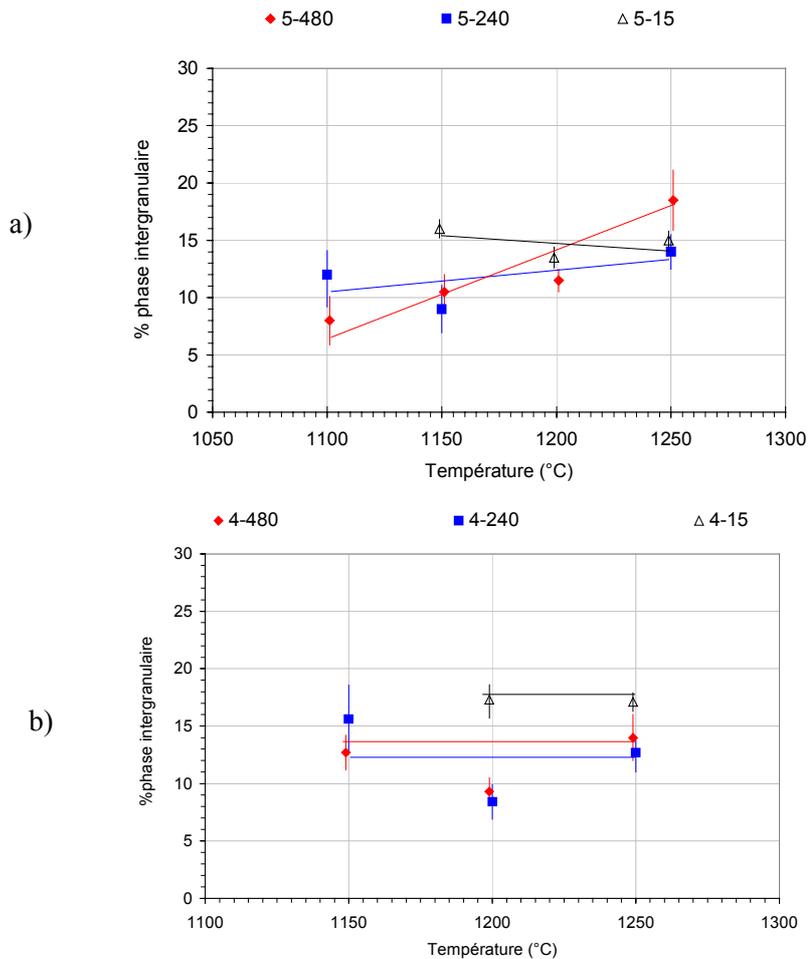


figure VI.28 : Influence de la température et du temps de frittage sur la proportion de phase intergranulaire pour les mélanges préfrittés 50/50 (a) et 60/40 (b).

Ainsi, **le grossissement des grains durant la densification semble être contrôlé par la diffusion**. Le mélange 70/30 n'a pu être analysé en terme de grossissement du grain, car il présente une microstructure telle que la détermination du contour des grains est trop incertaine et mènerait à une erreur importante. Après une complète densification, un grossissement du grain a toujours lieu, influencé uniquement par le temps de frittage, mais il ne s'agit vraisemblablement pas du même mécanisme. En effet, l'exposant n déterminé par l'intermédiaire de la figure VI.27 est alors bien plus grand que 3, compris entre 5,5 et 6. On peut noter que A.J. Ardell [31] propose un mécanisme de grossissement des particules pour lequel $n=5$, contrôlé par la diffusion du soluté le long du réseau de dislocations dans le joint.

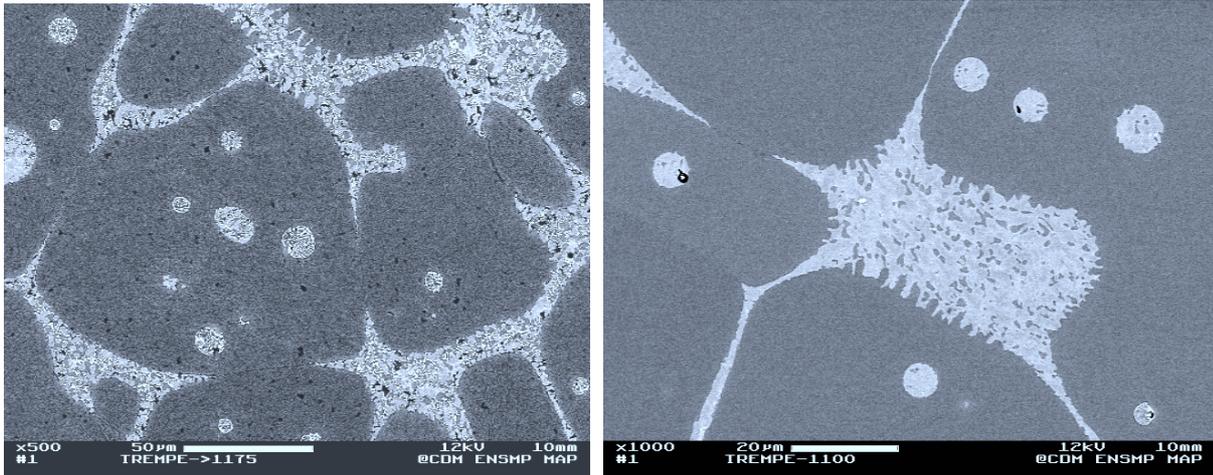
Ainsi, dans le cas du frittage des mélanges de poudres, il serait préférable **pour limiter le grossissement des grains, d'utiliser le temps de maintien isotherme minimum nécessaire à la densification totale du mélange. En conséquence, il convient d'utiliser des températures de frittage élevées.**

III Proportion de phase intergranulaire dans les préformes TiAl/TiCuNi

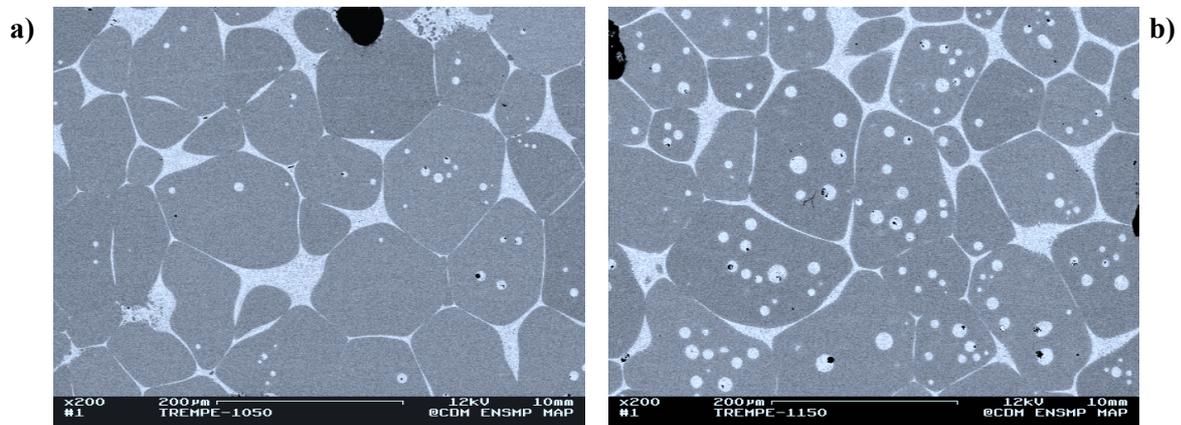
La phase intergranulaire est constituée par des intermétalliques τ_3 de composition atomique moyenne Ti-30Al-30(Ni+Cu) et τ_4 -TiNi₂Al. Elle correspond aux larges zones gris claires sur les images prises au MEB en électrons rétrodiffusés, facilement quantifiable par analyse d'images. Néanmoins, une erreur non négligeable évaluée à environ 2% est commise lors du seuillage de l'image en niveaux de gris car de nombreux pixels à l'intérieur des grains métallurgiques ont la même intensité que la phase intergranulaire, étant donné qu'il s'agit des mêmes composés. Toutefois, certains pixels isolés peuvent subir l'opération d'érosion et ainsi être éliminés, mais une incertitude sur la mesure demeure. Ces mesures ont été réalisées pour chaque échantillon sur plusieurs images acquises au MEB en électrons rétrodiffusés dont la surface vaut 517925 μm^2 . La proportion moyenne de phase intergranulaire est obtenue en fonction de la température, du temps, et du pourcentage massique de fondant, après seuillage et soustraction des quelques porosités éventuellement présentes.

III.1 Estimation de la proportion de phase intergranulaire des préfrittés

On constate sur la figure VI.28a relative au mélange 50/50, **une légère augmentation de la proportion de phase intergranulaire avec la température de frittage pour les temps les plus longs**, due vraisemblablement à une meilleure homogénéisation de ce mélange. En effet, la proportion de phase intergranulaire du mélange 50/50 augmente légèrement avec la température pour des temps de frittage de 4h et de 8h alors qu'elle reste constante pour 15 minutes. Cependant, pour le mélange 60/40 (figure VI.28b), il semble qu'il n'y ait pas d'effet de la température de frittage, que celui-ci soit long ou court.



micrographie VI.6 : Microstructures dans le barreau de trempé du mélange 50/50 montrant l'accommodation de la forme des grains.



micrographie VI.7: Microstructures du mélange de poudres 50TiAl / 50TiCuNi trempé à 1050°C (a) et 1150°C (b).

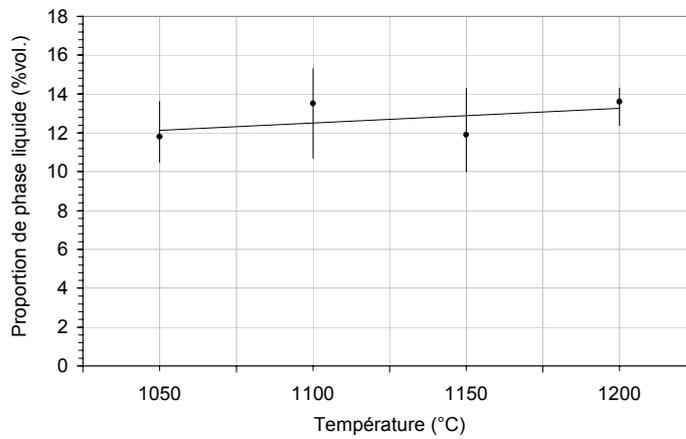


figure VI.29 : Proportion volumique de phase liquide du mélange 50TiAl / 50TiCuNi en fonction de la température de trempé, déterminée par analyse d'images à partir de 5 images.

On note par ailleurs, quasiment pas d'effet de la composition du mélange sur la proportion de phase intergranulaire, laquelle se trouve, toutes compositions et conditions opératoires confondues, située entre 10 et 15% en volume. On pourra enfin remarquer qu'à 1300°C la réactivité du liquide vis-à-vis du creuset en alumine est tellement importante que la composition nominale des mélanges est fortement modifiée. Cette contamination affecte à la fois la proportion de phase intergranulaire et la composition du système et rend alors inutile la détermination de cette phase.

III.2 Estimation de la proportion de phase liquide à différentes températures de frittage

L'essai de trempe réalisé dans un gradient de température contrôlé permet d'accéder directement à la quantité de liquide du mélange 50/50 formée à haute température. Des microanalyses X semi-quantitatives en dispersion d'énergie indiquent que la phase liquide de couleur blanche sur la micrographie VI.7a et la micrographie VI.7b, située à l'intérieur et autour des grains solides, correspond à une même phase liquide. Cela suggère entre autre la formation d'un réseau ouvert de liquide à travers les grains. En particulier, on retrouve du Cu et du Ni à l'intérieur des grains, ce qui exclut que cette phase liquide reflète une hétérogénéité locale des particules de TiAl, comme cela est le cas pour les superalliages à base de Ni, frittés au-dessus du solidus.

Ainsi, l'analyse des images acquises à partir du barreau de trempe permet de déterminer la proportion de phase liquide présente à différentes températures. Cette analyse prend en compte à la fois la phase liquide entourant les grains et celle emprisonnée à l'intérieur des grains solides à la suite vraisemblablement d'un mécanisme d'accommodation de la forme des grains au cours du frittage en phase liquide (micrographie VI.6).

Des images représentatives de la microstructure formée vers 1050°C, 1100°C, 1150°C et 1200°C permettent de déduire la proportion de phase liquide en fonction de la température (figure VI.29).

On constate sur cette figure que la proportion volumique de phase liquide augmente très légèrement avec la température dans le domaine considéré comme cela a été déjà suggéré dans le paragraphe précédent à partir de la microstructure des préfrittés. **Elle varie de 11 à 15% en volume alors qu'au départ le mélange 50/50 est constitué d'environ 40% en volume de fondant, qui passe à l'état liquide vers 900°C et que l'on ne conserve pas du fait de l'interaction avec les poudres solides de TiAl. D'autre part, il semble que le système solide/liquide admet un angle dièdre nul (micrographie VI.7). Il est intéressant de noter une similitude entre la proportion volumique de liquide estimée à partir d'un essai de trempe et la proportion volumique de phase intergranulaire des préfrittés. Cela suggère très certainement que la phase intergranulaire est issue de la solidification du liquide.**

Résumé

D'un point de vue technique, l'avantage majeur du FRPL, réside dans la rapidité du procédé à obtenir une préforme dense. En effet, la phase liquide permet une diffusion du soluté plus rapide que dans le cas du frittage en phase solide. La pression capillaire induite par le mouillage du liquide permet une densification rapide sans avoir recours à une pression extérieure. Le liquide réduit les frottements entre particules solides, facilitant leur réarrangement. De plus, la dissolution par le liquide des particules solides permet une accommodation de leur forme et un empilement plus aisé, mais conduit à un grossissement de la microstructure. Ainsi, les paramètres opératoires du procédé de frittage en phase liquide ainsi que les paramètres matériaux doivent être variés de façon à obtenir une microstructure adéquate, offrant des propriétés optimales.

A partir des informations concernant la porosité des préfrittés, certains choix de conditions d'élaboration ont été arrêtés pour optimiser le frittage des mélanges de poudres et répondre au critère de densité relative supérieure à 98%, soit une porosité totale inférieure à 2%.

Ainsi, il est apparu évident d'éliminer les grosses poudres (<150 μ m) car il est démontré dans cette étude que de petites poudres (<63 μ m) induisent une meilleure densification.

D'autre part, dans un souci de réduire le temps des procédés de frittage et de brasage-diffusion, le choix d'une vitesse rapide de chauffe et de refroidissement s'est avéré incontournable. La vitesse de 20°C/min semble être une vitesse raisonnable.

De plus, le vide secondaire est préféré à l'argon U comme atmosphère de frittage, compte tenue de la forte aptitude des mélanges de poudres à s'oxyder car Ti et Al sont deux éléments chimiques très avides d'oxygène.

La température à partir de laquelle les mélanges se densifient est d'autant plus faible que la quantité de liquide, avant réaction est importante. Ainsi, le mélange 50/50, qui contient initialement 42% vol. de fondant, se densifie fortement à partir de 1050°C, contre 1100°C pour le mélange 60/40 (32%vol.), et 1150°C pour le mélange 70/30 (23%vol.). Par ailleurs, si la température de frittage est inférieure au solidus du mélange considéré homogène, le liquide diminue jusqu'à disparaître au bout d'un certain temps, et ce d'autant plus rapidement que la température de frittage est proche du solidus et que le mélange est pauvre en fondant. Aussi, on passe du frittage à l'état liquide à un frittage à l'état solide par solidification isotherme. C'est semble-t-il le cas du frittage du mélange 50/50 à 1100°C.

D'autre part, la température à partir de laquelle les mélanges sont denses est d'autant plus faible que le mélange est riche en fondant et que le temps de maintien isotherme est long. Pour un temps relativement court de 15 minutes en palier isotherme, le mélange 50/50 est dense à partir de 1150°C, contre 1200°C pour le mélange 60/40 et 1250°C pour le mélange 70/30.

Au-dessous de ces températures, il est néanmoins possible de densifier les mélanges en augmentant le temps de maintien isotherme. En revanche, au-delà de ces températures, aucune influence du temps de maintien isotherme sur le taux de porosité ne peut être observée, car les mélanges sont rapidement denses. Ayant déterminé l'énergie d'activation et le paramètre n de sensibilité au temps des mécanismes contrôlant la densification intervenant dans des domaines de densités relatives bien distinctes, l'équivalence temps-température a pu être vérifiée et s'avère un outil fort intéressant.

Les essais de dilatométrie caractérisent plus précisément les phénomènes de densification des préfrittés. Des températures critiques (1125°C pour le 50/50, 1175°C pour le 60/40, et 1225°C pour le 70/30) ont été définies en deçà desquelles c'est

la densification par frittage en phase liquide qui est prépondérante et au-delà desquelles c'est très certainement le mécanisme d'écoulement visqueux qui contrôle la déformation de l'échantillon.

À haute température (1250°C pour les mélanges 50/50 et 60/40, et 1300°C pour le 70/30), les échantillons ne manifestant pas de séparation massive du liquide et du solide, la température de liquidus respective des mélanges homogènes ne semble pas avoir été atteinte.

La détermination pour chaque mélange et à une température donnée du retrait radial et du retrait axial, a permis de calculer leur facteur d'anisotropie, et de montrer qu' en deçà de leur température critique respective, les mélanges sont quasiment isotropes.

Plus le mélange est riche en fondant, plus la quantité de liquide est importante pour une température donnée, et plus le temps nécessaire à une complète densification est faible. Ainsi, pour le mélange 50/50, la totale densification est atteinte en une heure et demi à 1125°C, contre moins d'une heure à 1175°C pour le mélange 60/40, et dix minutes à 1250°C pour le mélange 70/30.

Les différents stades de la densification au cours du frittage en phase liquide ont pu être observés.

Tout d'abord, la formation de cous liquides entre particules solides, signe d'un bon mouillage entre le TiAl et le fondant TiCuNi, correspond à la première étape de la densification, à savoir le réarrangement capillaire. Il est opérant dès la fusion du fondant TiCuNi vers 900°C. De plus, on a constaté au cours de cette première étape, la formation d'une barrière de α_2 à l'interface entre les particules solides et le liquide, permettant sans doute de conserver plus longtemps, aux basses températures de frittage, un liquide à l'extérieur des particules solides favorisant cette densification par réarrangement, mais retardant la venue du second stade de la densification.

Pour la deuxième étape, dite de dissolution-reprécipitation, qui correspond à l'étape majeure de la densification des mélanges TiAl/TiCuNi à une température inférieure à la température critique, on a déterminé une valeur de n de sensibilité au temps égale à 0,2, et une énergie d'activation de 160 kJ.mol⁻¹. Cette densification s'accompagne d'un grossissement du grain contrôlé par la diffusion puisque le facteur m de sensibilité à la taille des particules solides est égale à 3.

Pour le dernier stade, à savoir le grossissement des grains, lorsque la densité relative est comprise entre 0,9 et 1, et une température au-delà de la température critique, l'énergie d'activation vaut 2850.n kJ.mol⁻¹.

Au cours de ce stade, lorsque la complète densification est atteinte, on constate que la température de frittage n'a pas d'influence sur le grossissement des grains métallurgiques. En revanche, le temps de maintien isotherme, quel que soit le pourcentage massique de fondant, a incontestablement une influence sur la taille des grains. Le mécanisme qui est alors mis en jeu semble peu courant car il se caractérise par un exposant élevé du rayon ($m=5$).

Aussi, dans le cas du frittage des mélanges de poudres, il serait préférable pour limiter le grossissement des grains, d'utiliser le temps de maintien isotherme minimum nécessaire à la densification totale du mélange. En conséquence, il convient d'utiliser des températures de frittage élevées.

Une estimation de la proportion de la phase liquide pour différentes températures de frittage a permis de montrer une forte diminution de la quantité de liquide après l'interaction avec les poudres solides. Pour le mélange 50/50, la proportion de phase liquide passe vers 900°C de 42% en volume à 15% à 1150°C.

Références bibliographiques

- [1] GERMAN R.M. A status report on liquid phase sintering. In *Annual Powder Metallurgy Conference Proceedings*, San Fransisco, USA, July 14-17 1985. p743-763.
- [2] GERMAN R.W. Phase diagrams in liquid phase sintering treatments. *Journal of Metals*, August 1986, p26-29.
- [3] GERMAN R.W. Formation of necklage microstructures during liquid phase sintering: model calculation. *The international Journal of Powder Metallurgy*, 1986, vol. 22, n°1, p31-38.
- [4] DELANNAY F. in : Frittage, matériaux frittés et métallurgie des poudres. *Cours de l'Université Catholique de Louvain*, Département des Sciences des Matériaux et des Procédés, 1990.
- [5] BERNACHE-ASSOLLANT D. in : *Chimie-physique du frittage*, Ed. Hermes, collection FORCERAM, Paris, 1993.
- [6] PARDOEN D. Etude de l'accommodation de la forme des particules solides en frittage en phase liquide et application au phénomènes de migration de liquide dans les carbures cémentés WC-CO. *Mémoire d'ingénieur Civil*, Université Catholique de Louvain. 1997.
- [7] HUPPMANN W.J., RIEGGER H. Modeling of rearrangement processes in liquid phase sintering. *Acta Met.*, 1975, vol. 23, p995-971.
- [8] PARK J.K., KANG S.J.L., EUN K.Y., et col. Microstructural change during liquid phase sintering of W-Ni-Fe alloy. *Metall. Trans.A.*, 1989, vol.20A, p837-845.
- [9] KANG S.J.L, HONG B.S, CHO Y.G., et col. Formation of residual porosities during liquid phase sintering. In : *Sintering'85*, Ed. G.C. Kuczynski, D.P. Uskokovic, H. PalmourIII, et col. Plenum Press, New York.
- [10] PRICE G.H.S, SMITHLELLS C.J. WILLIAMS S.V. Sintered alloys : part I. Copper-Nickel Tungsten alloys sintered with a liquid phase present. *J. Inst. Metals*, 1938, vol. 62, p239-264.
- [11] COLIN C., DURANT L., FAVROT N. Processing of functional-gradient WC-Co cermets by powder metallurgy. *Intern. J. of Refractory & Hard Materials*, 1994, vol. 12, p145-152.
- [12] KINGERY W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. *J. Appl. Phys.*, 1959, vol. 30, n°3, p301-306.
- [13] HEADY R.B., CAHN J.M. *Metall. Trans.*, 1970, vol. 1, p185.
- [14] EREMENKO V.N., NAIDICH Y.V., LAVRINENKO I.A. in *Liquid phase sintering*, Consultant Bureau, New York, 1970.
- [15] NELSON R.J., MILNER D.R. Liquid flow densification in the tungsten carbide-copper system. *Powder Metallurgy*, 1971, vol 14, n°27, p39-63.
- [16] KAYSSER W.A., PETZOW G. Present state of liquid phase sintering. *Powder Metallurgy*, 1985, vol. 28, n°3, p145-150.
- [17] GESSINGER G.H., FISCHMEISTER H.F., LUKAS H.L. A model for second-stage liquid phase sintering with a partially wetting liquid. *Acta Met.*, 1973, vol. 21, p715-724.
- [18] LIFSHITZ I.M, SLYOZOV V.V. *Z. Eksper. Teor. Fiz.*, 1958, vol. 35, p479.

- [19] WAGNER C. Z. *Electrochem.*, 1961, vol. 65, P581.
- [20] JEANDIN M. Frittage en présence d'une phase liquide d'un superalliage a base de nickel. *Th. Doct. Ecole des Mines de Paris*, 1981, 187p.
- [21] KIEBACK B., BRAND K., SCHATT W. Densification and alloy formation during sintering of heterogeneous systems. In *Powder Metallurgy World Congress*, Paris, June 6-9 1994, P1473-1476.
- [22] MURRAY J.C., GERMAN R.M. Reactive sintering and reactive hot isostatic compaction of niobium aluminide NbAl₃. *Metall. Trans. A*, 1992, vol. 23A, p2357-2364.
- [23] OLEVSKY E., et col. Diffusion in the Nickel-Aluminum system and mathematical modeling of reaction sintering. In *Powder Metallurgy World Congress*, Paris, June 6-9 1994, p1481-1484.
- [24] LEITNER G. et col. Reactive sintering of titanium aluminides. In *International Conference on PM aerospace materials*, Lausanne, November 4-6 1991, p18.1-18.13.
- [25] WANG G-X., DAHMS M. Reactive powder processing of intermetallics alloys. In *Structural intermetallics*, Ed by R. Darolia et col., 1993, p215-222.
- [26] DUNBAR E., THADHANI N.N., GRAHAM R.A. High pressure shock activation and mixing nickel-aluminium powder mixture. *Journal of Materials Science*, 1993, vol. 28, p2903-2914.
- [27] CHENG T., McLEAN M. Characterization of TiAl intermetallic rods produced from elemental powders by hot extrusion reaction synthesis (HERS). *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, p6255-6261.
- [28] MATHERON G. In : *Eléments pour une théorie des milieux poreux*, Ed. Masson.1967.
- [29] SERRA J. Introduction à la Morphologie Mathématique. In : *Cahiers du centre de morphologie mathématique*, Ecole des Mines, 1969, n°3.
- [30] COSTER M., CHERMANT J.L. in : *Précis d'analyse d'images*, Ed. Presses du CNRS. 1989.
- [31] ARDELL A.J. On the coarsening of grain boundary precipitates. *Acta Met.*, 1972, vol. 20, p601-609.

PARTIE C : LE BRASAGE-DIFFUSION ET LE RECHARGEMENT BRASAGE-DIFFUSION

CHAPITRE VII : L'ASSEMBLAGE PAR BRASAGE-DIFFUSION AU MOYEN D'UN FEUILLARD TiCuNi

CHAPITRE VIII : LE RECHARGEMENT BRASAGE-DIFFUSION À L'AIDE DE PRÉFORMES TiAl/TiCuNi

Le CCIAM de SNECMA-Corbeil a réalisé de nombreux assemblages de pièces massives en Ti-48Al-2Nb-2Mn%at. par brasage-diffusion à l'aide de pâte ou de feuillards de TiCuNi ou de poudres de TiNi. Ces assemblages ont été étudiés au CdM de l'Ecole des Mines de Paris afin de dégager les principaux phénomènes qui régissent leur évolution microstructurale. Ainsi, les observations microstructurales de joints réalisés avec différentes épaisseurs initiales et différentes températures de brasage, ont permis de mesurer l'épaisseur finale du joint en distinguant la zone liquide de la zone de réaction solide. Les analyses quantitatives à la sonde de Castaing renseignent sur la composition chimique de ces différentes zones, ainsi que sur la diffusion des éléments constitutifs du TiAl massif vers le joint liquide et inversement. Enfin, après une identification de la microstructure optimale, des essais mécaniques réalisés sur les joints brasés indiquent que ces derniers présentent un comportement en traction et en fluage à haute température similaire à celui du matériau de base.

Le second chapitre est quant à lui consacré à l'assemblage de pièces massives en TiAl par brasage-diffusion à l'aide des préformes frittées et étudiées dans la partie B de cette thèse. Des analyses thermiques différentielles ont été réalisées avec des mélanges de poudres TiAl/TiCuNi placés dans des creusets en TiAl pour simuler expérimentalement le brasage-diffusion. Ainsi, il est possible de déterminer et de suivre les réactions qui interviennent au cours de ce procédé et d'estimer le temps nécessaire à l'homogénéisation des mélanges au contact du TiAl massif. Le phénomène de densification des préfrittés brasés entre deux pièces massives en TiAl a été étudié et comparé à celui des préfrittés seuls défini au chapitre VI. Ces essais originaux ont été menés avec différentes épaisseurs initiales de joints de manière à déterminer en plus de la température de brasage, l'influence de l'épaisseur sur la densification et sur l'étendue des zones de réaction formées aux cours du brasage-diffusion aux dépens du TiAl massif comme du joint fritté. Enfin, des essais mécaniques en traction et fluage-rupture permettent de connaître le comportement des joints à haute température, comparativement au TiAl à réparer.

CHAPITRE VII : L'ASSEMBLAGE PAR BRASAGE-DIFFUSION AU MOYEN D'UN FEUILLARD TiCuNi

<i>I Assemblage avec le métal d'apport TiCuNi</i>	VII-205
<i>I.1 Réalisation d'éprouvettes "coins"</i>	VII-205
<i>I.2 Observations microstructurales</i>	VII-205
<i>I.3 Evolution de l'épaisseur du joint</i>	VII-207
<i>I.4 Profil de concentration à travers le joint</i>	VII-209
<i>I.5 Comportement mécanique des assemblages réalisés par brasage-diffusion</i>	VII-214
<i>I.5.1 Profil de microdureté dans les éprouvettes "coins"</i>	VII-214
<i>I.5.2 Essais de traction</i>	VII-214
<i>I.5.3 Essais de fluage-rupture</i>	VII-215
<i>II Assemblage avec le métal d'apport TiNi</i>	VII-215
<i>II.1 Observations microstructurales</i>	VII-217
<i>II.2 Evolution de l'épaisseur du joint</i>	VII-217
<i>II.3 Profil de concentration à travers le joint</i>	VII-219
<i>II.4 Profil de microdureté</i>	VII-219
<i>Résumé</i>	VII-220
<i>Références bibliographiques</i>	VII-220

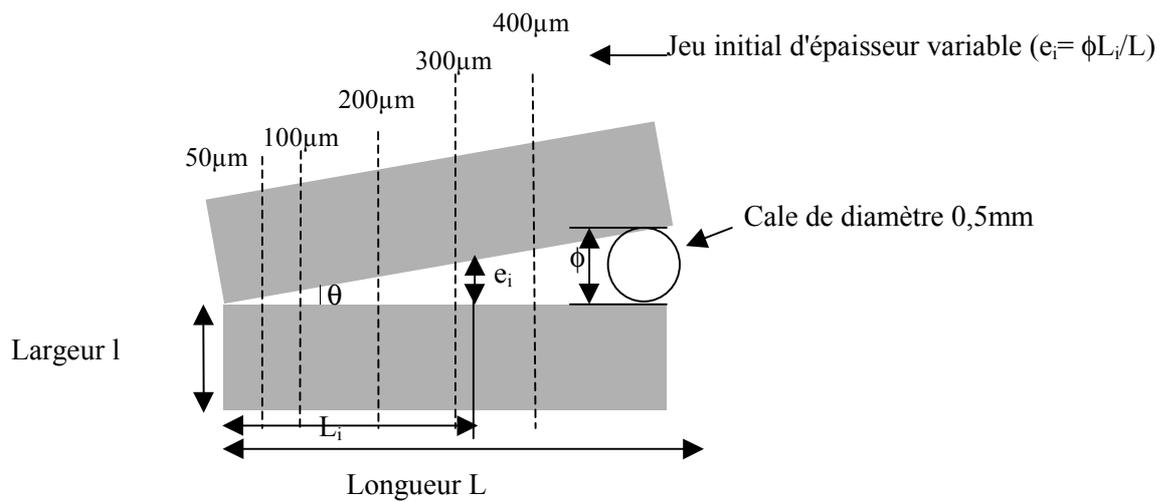
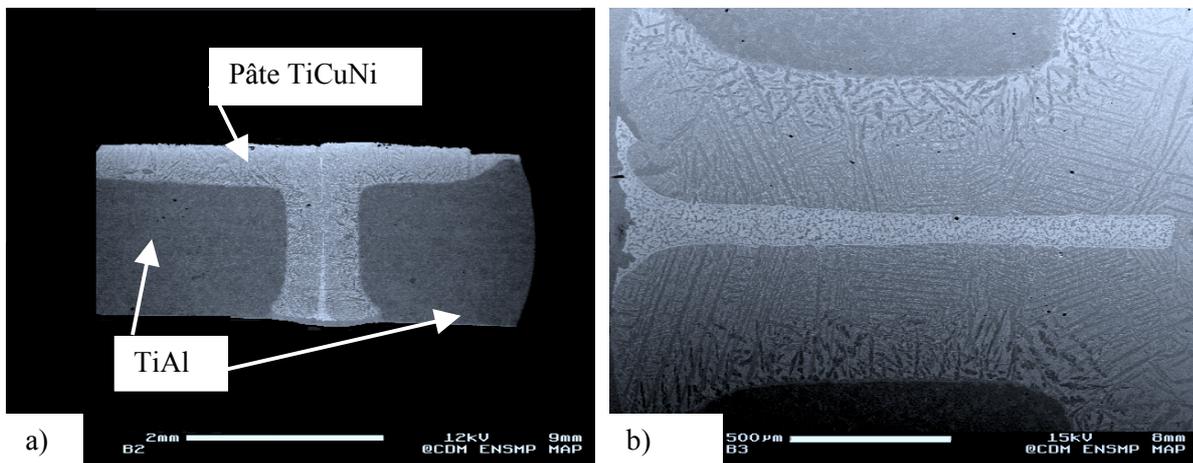
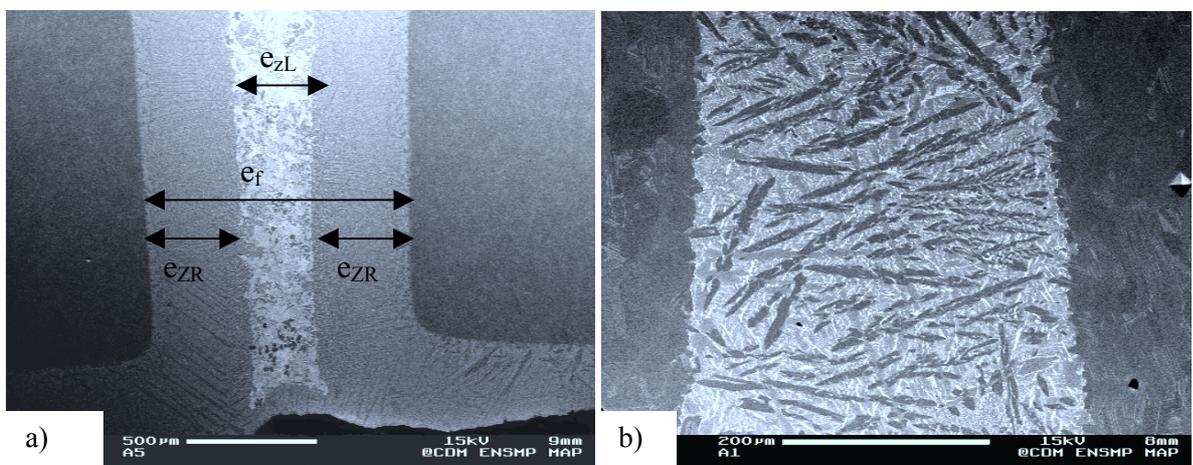


figure VII.1 : Vue en coupe d'une éprouvette "coin".



micrographie VII.1 : Coupe transversale de l'éprouvette "coin" avec un jeu d'épaisseur initiale de 100 μ m (a) et 200 μ m (b) pour le cycle de brasage-diffusion de 1260°C-2h.



micrographie VII.2 : Coupe transversale d'une éprouvette "coin" avec un jeu d'épaisseur initiale de 400 μ m (a) et 50 μ m (b) pour le cycle de BD de 1200°C-2h.

Ce chapitre présente les études sur l'assemblage menées au CdM de l'Ecole des Mines de Paris et au CCIAM de SNECMA-Corbeil. Tous les assemblages ainsi que les essais de fluage-rupture ont été réalisés par SNECMA, tandis que les observations microstructurales et les analyses quantitatives ont été menées au CdM. Ces essais ont pour but d'étudier la possibilité d'utiliser le fondant seul, soit sous forme de pâte à déposer à la seringue pour remplir des fines fissures, comme cela se fait dans le cas des superalliages à base de nickel, soit sous forme de feuillard pour l'assemblage de pièces massives en TiAl avec des joints de faibles épaisseurs. Ces deux cas sont envisagés par SNECMA pour pallier l'impossibilité technique d'utiliser les préformes frittées d'une part et pour connaître le comportement du fondant seul d'autre part. Tous les essais réalisés utilisent comme métal de base des pièces massives provenant d'un alliage biphasé $\alpha_2+\gamma$ de composition Ti-48Al-2Nb-2Mn%at. Cet alliage coulé a été traité par CIC à 1260°C sous 170MPa pendant 4 heures puis recuit à 1290°C pendant 20 heures sous vide.

I Assemblage avec le métal d'apport TiCuNi

I.1 Réalisation d'éprouvettes "coins"

L'avantage de l'éprouvette "coin" réside dans le fait qu'en une opération on peut obtenir des assemblages avec des joints d'épaisseurs variables. Cette éprouvette permet entre autre d'évaluer la faisabilité du remplissage par capillarité et ainsi détermine le jeu maximal de remplissage. L'éprouvette "coin" représentée en figure VII.1 est en fait constituée de deux plaques de longueur 50mm, de largeur 10mm et d'épaisseur 2mm. Ces deux plaques sont rendues solidaires à une de leur extrémité par pointage d'une microbille en titane par une décharge électrique, de manière à obtenir une épaisseur de joint variant entre 0 et 500 μ m, égale au diamètre de la microbille. Le métal d'apport est ensuite déposé à l'aplomb du joint sur la longueur L et remplit le jeu par capillarité sur une profondeur de 2 mm, soit l'épaisseur de l'éprouvette. Après le cycle de brasage-diffusion, des coupes transversales (perpendiculairement à la plus grande dimension), permettent d'examiner la microstructure du joint brasé avec des jeux d'épaisseurs variables.

La poudre utilisée comme métal d'apport pour le brasage-diffusion du TiAl massif se présente sous la forme d'une pâte constituée de la poudre Ti-15Cu-15Ni(%mass.) de granulométrie (<150 μ m) mélangée à 15% volumique de liant organique (grade 600) de composition non divulguée. La quantité de pâte déposée est égale à 1,5 fois le volume théorique du jeu à remplir. Deux éprouvettes "coins" ont été brasées sous vide secondaire suivant les cycles de traitement thermique : 1200°C-2 heures et 1260°C-2 heures, compatibles entre autre avec le traitement thermique de l'alliage de base.

I.2 Observations microstructurales

Des coupes transversales réalisées à des distances variables du bord de l'éprouvette "coin", permettent d'observer micrographiquement des joints brasés avec des jeux d'épaisseurs initiales de 50, 100, 200, 300 et 400 μ m.

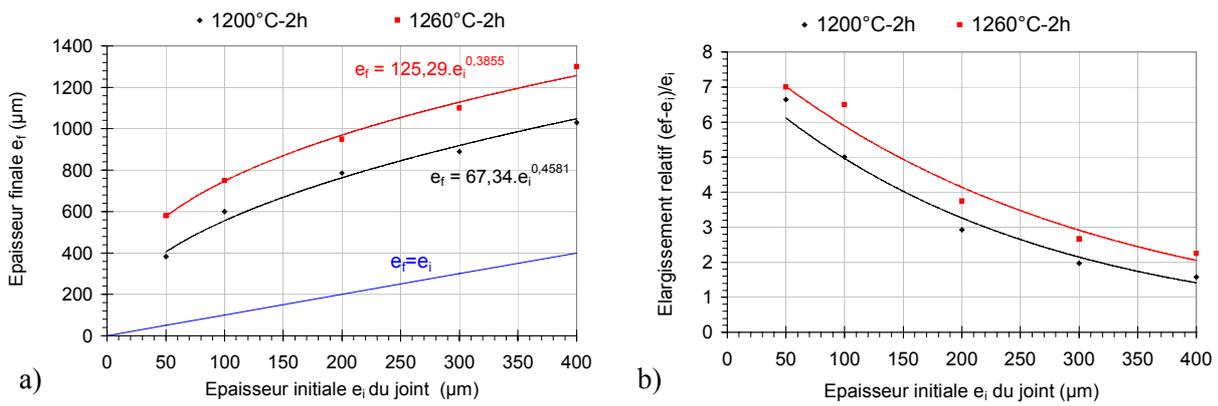


figure VII.2 : Epaisseur apparente finale du joint des éprouvettes "coins" en fonction de l'épaisseur initiale (a) et élargissement du joint par rapport à l'épaisseur initiale (b).

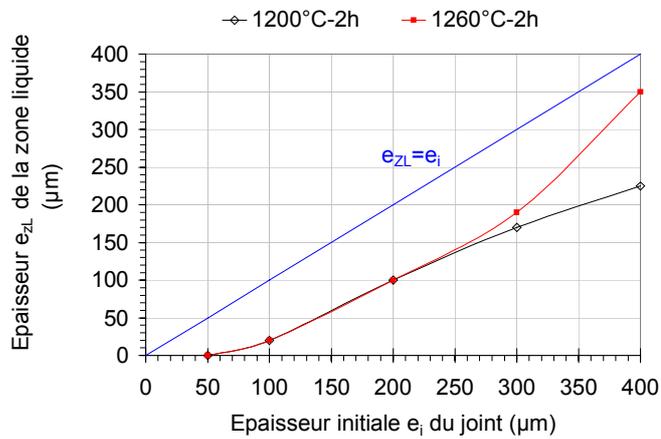


figure VII.3 : Epaisseur de la zone liquide du joint des éprouvettes "coins" en fonction de l'épaisseur initiale.

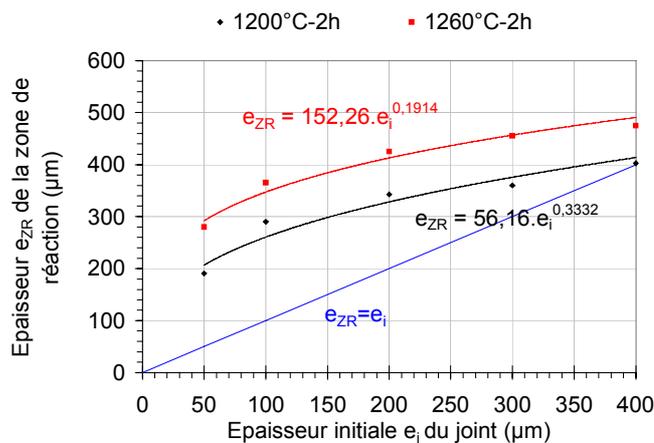


figure VII.4 : Epaisseur de la zone de réaction formée au contact du TiAl massif en fonction de l'épaisseur initiale.

Pour les deux traitements thermiques envisagés, la pâte a parfaitement pénétré dans le joint, remplissant les jeux les plus larges (soit 400 μm), comme le montrent la micrographie VII.1 et la micrographie VII.2. De plus, on observe ni porosités, ni fissures à l'intérieur des joints ou à l'interface avec le TiAl, quelle que soit l'épaisseur initiale du jeu. **Ces observations confirment la bonne mouillabilité sous vide de la poudre TiCuNi sur les pièces massives en TiAl et indiquent que la pression capillaire est encore efficace pour des jeux aussi larges que 400 μm .**

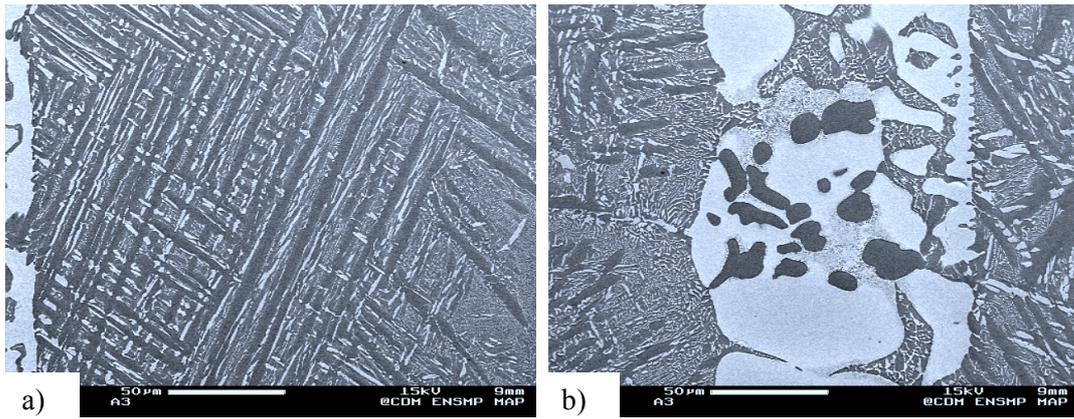
Sur la micrographie VII.2a sont indiquées les différentes zones caractéristiques du joint : la zone liquide, e_{ZL} , correspondant au dernier liquide présent avant solidification complète du joint, et la zone de réaction, e_{ZR} , de chaque côté de la zone liquide centrale, formée à l'interface avec le TiAl massif. On a alors la relation $e_f = e_{ZL} + 2e_{ZR}$, avec $e_f > e_i$. Pour les deux cycles réalisés à 1200°C et 1260°C avec 2 heures de temps de palier isotherme et pour chaque épaisseur initiale, on relève l'épaisseur finale du joint (figure VII.2), ainsi que celle de la zone liquide (figure VII.3) et celle de la zone de réaction (figure VII.4).

I.3 Evolution de l'épaisseur du joint

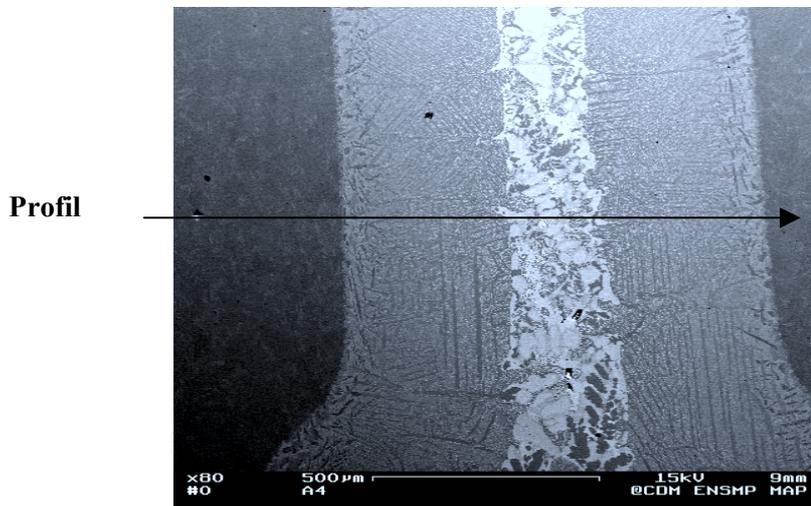
La figure VII.2a indique que l'épaisseur finale du joint est bien supérieure à la droite d'équation $e_f = e_i$, et est d'autant plus grande que l'épaisseur initiale est importante (c'est-à-dire que le réservoir de liquide est grand), et que la température du traitement de brasage est élevée. Par ailleurs, la figure VII.2b précise que l'augmentation de l'épaisseur du joint rapportée à l'épaisseur initiale est d'autant plus importante que les joints sont peu épais et que la température de brasage est importante.

La figure VII.3 et la figure VII.4 indiquent que toutes les zones constitutives du joint (e_{ZL} et e_{ZR}), sont d'autant plus larges que son épaisseur initiale est élevée. Bien que l'épaisseur de la zone de réaction soit constamment supérieure à l'épaisseur initiale du joint, celle de la zone liquide reste en revanche inférieure. Toutefois, il semble que pour des valeurs de e_i au-delà de 400 μm , les épaisseurs de la zone liquide tendent à devenir supérieures à l'épaisseur initiale du joint, alors que celles de la zone de réaction tendent à devenir inférieures.

Pour un jeu initial très fin de 50 μm , le joint est constitué exclusivement d'une zone de réaction suggérant une solidification isotherme complète (micrographie VII.2b). Dans le cas de jeux plus larges, une zone centrale de structure de type eutectique est présente entre deux zones de réaction de structure "aiguillée" (micrographie VII.3), comme celle observée dans les grains métallurgiques des préfrittés TiAl/TiCuNi (chapitre VI). Aussi, à partir d'un jeu de 100 μm d'épaisseur initiale, il s'établit une solidification isotherme incomplète par la résorption imparfaite du liquide dans le solide. On est en mesure de calculer l'épaisseur initiale du joint juste nécessaire pour avoir une solidification isotherme (disparition de la zone liquide), pour des conditions opératoires données. En effet, ayant déterminé les relations $e_f = ae_i^n$ et $e_{ZR} = be_i^m$, avec $n > m$, alors e_{ZL} peut se mettre sous la forme suivante: $e_{ZL} = e_i^m (ae_i^{n-m} - 2b)$. Il s'ensuit que e_{ZL} s'annule pour deux valeurs remarquables $e_i = 0$ et $e_i = (2b/a)^{1/(n-m)}$.



micrographie VII.3 : Structure "aiguillée" de la zone de réaction (a) et structure eutectique de la zone centrale liquide (b) d'un joint de 200µm d'épaisseur initiale brasé à 1200°C pendant 2 heures sous vide.



micrographie VII.4 : Joint d'épaisseur initiale 300µm provenant de l'éprouvette "coin" brasé sous vide à 1200°C-2h.

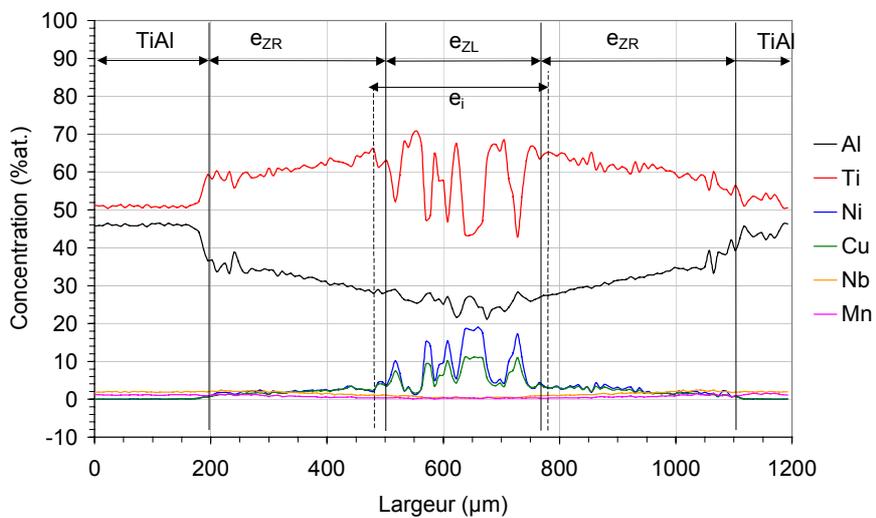


figure VII.5 : Profil de concentration atomique à travers le joint TiAl/TiCuNi/TiAl de 300µm d'épaisseur initiale brasé sous vide à 1200°C-2h.

Aussi, pour des brasages à 1200°C et 1260°C, pendant 2 heures, on trouve respectivement $e_i=60\mu\text{m}$ et $e_i=97\mu\text{m}$.

Ayant constaté un effet marqué de la température sur l'augmentation de l'épaisseur de la zone liquide et ce d'autant plus que l'épaisseur initiale du joint est importante, il est suggéré la possibilité d'une dissolution de la zone de réaction, comme semble l'indiquer la micrographie VII.3b. Cette dissolution sera en effet d'autant plus grande que le liquide sera insaturé en éléments de la zone de réaction. D'autre part, on peut facilement imaginer que la vitesse de dissolution à un temps donné, sera d'autant plus grande que la température et l'épaisseur initiale du joint seront importantes.

La figure VII.4 tente à démontrer que la croissance de la couche de réaction se ralentit aux fortes valeurs de e_i , signalant que dans le domaine des larges joints le phénomène de dissolution prend l'ascendant sur le phénomène de diffusion. A l'inverse, pour les joints peu épais, le liquide se sature rapidement en éléments de la zone de réaction qui devient alors en équilibre avec le liquide. La vitesse de dissolution s'annule et la croissance de la zone de réaction se trouve contrôlée par la diffusion. Si le temps de brasage-diffusion est suffisamment long, on peut assister à une solidification isotherme du joint (cas du jeu de 50 μm). Ceci sous-entend aussi que pour des temps courts, la vitesse de diffusion est bien plus grande que celle de dissolution. Cela permet notamment d'expliquer l'allure de la courbe donnée en figure VII.2b. Enfin, dans tout le domaine de jeu étudié, la croissance de la zone de réaction reste d'autant plus importante que la température est élevée. Cela indique très certainement que l'énergie d'activation du phénomène de diffusion est bien inférieure à celle de dissolution.

I.4 Profil de concentration à travers le joint

Le profil de concentration chimique à travers le joint de 300 μm d'épaisseur initiale, brasé sous vide à 1200°C pendant 2 heures, est présenté sur la figure VII.5 avec en vis-à-vis la zone traversée (micrographie VII.4). Cette figure VII.5 indique clairement que **l'aluminium diffuse du TiAl massif vers l'intérieur du joint et inversement, que le Ti, le Ni et le Cu diffusent du fondant TiCuNi vers le TiAl massif**. En effet, on retrouve dans le liquide résiduel un pourcentage d'aluminium compris entre 20 et 30%at. et cette teneur atteint jusqu'à 40% dans la zone de réaction. L'aluminium est en plus forte concentration à l'interface TiAl/ZR, et diminue linéairement jusqu'à l'interface ZR/ZL. Le Ti, comme le Ni et le Cu, présentent un profil linéaire mais inverse de celui de l'Al.

Dans la zone centrale du joint (e_{ZL}), la concentration en aluminium et des autres éléments fluctue car, comme l'indique la micrographie VII.4, plusieurs phases, de différentes compositions, y sont présentes. La phase blanche, majoritaire de cette zone a pour composition atomique moyenne : Ti-26Al-18Ni-11Cu, soit en masse Ti-15Al-23Ni-15Cu. D'après la coupe isotherme à 800°C du diagramme ternaire Ti-Al-Ni, il s'agit de la phase intermétallique τ_3 , déjà identifiée à maintes reprises dans la phase intergranulaire des préfrittés TiAl/TiCuNi (chapitre V).

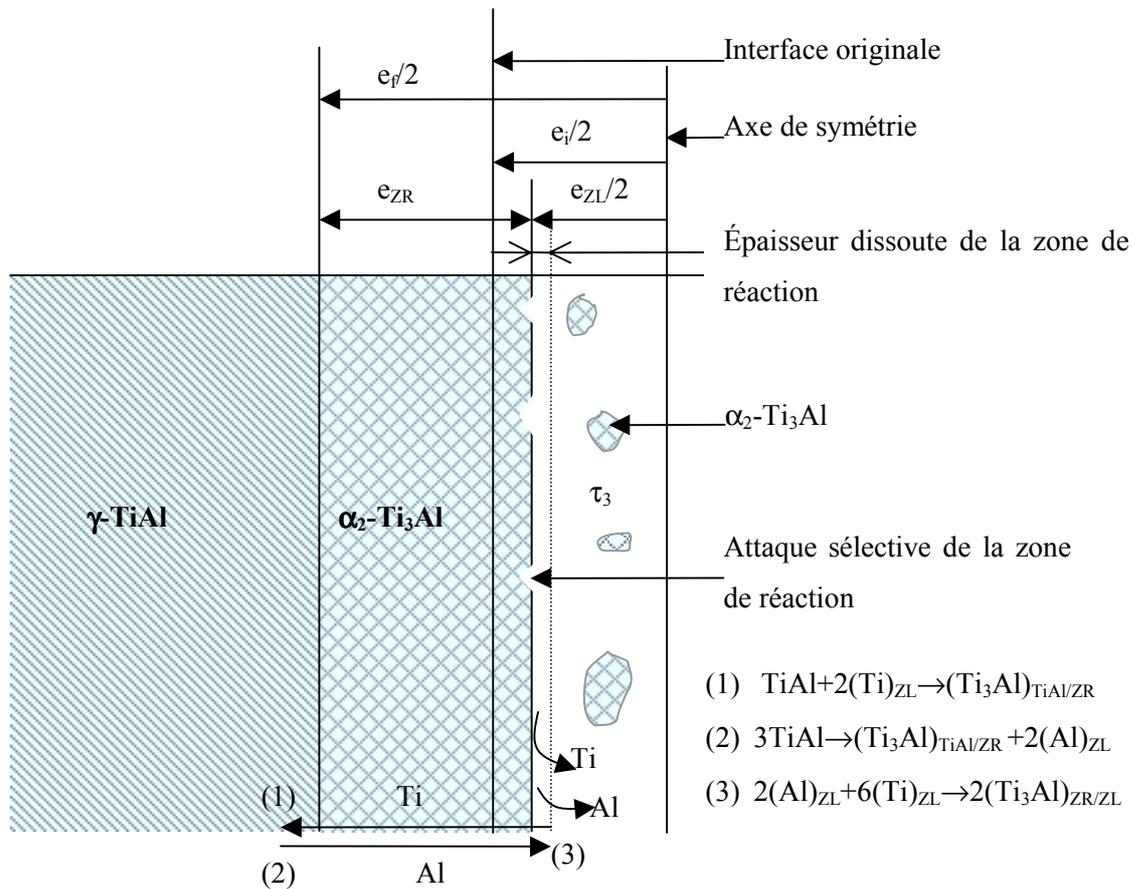
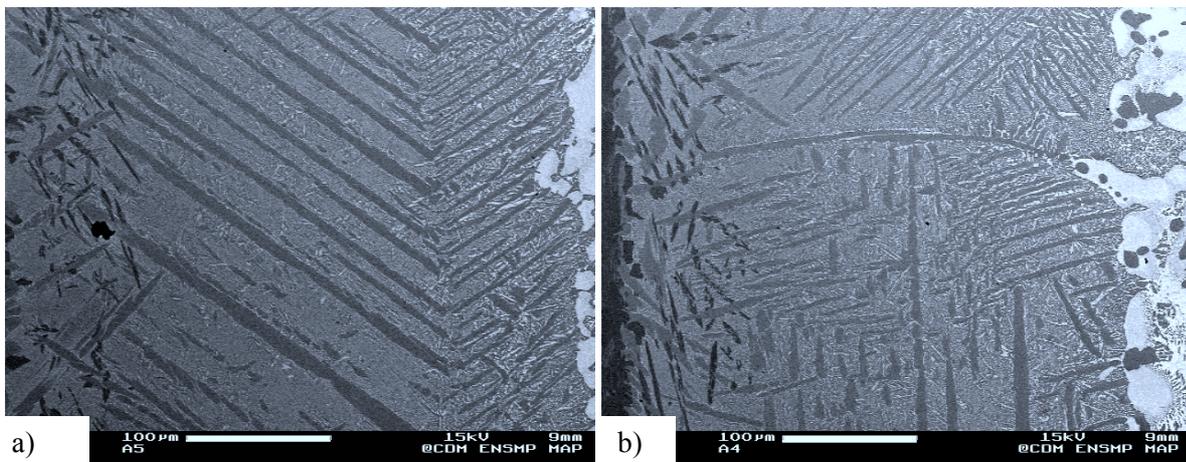


figure VII.6 : Représentation schématique de l'évolution microstructurale du joint au cours du brasage-diffusion du TiAl massif avec une poudre TiCuNi comme métal d'apport.



micrographie VII.5 : Formation à l'interface TiAl/ZR et dissolution à l'interface ZR/ZL de la phase $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ d'un joint TiAl/TiCuNi/TiAl brasé sous vide à 1200°C-2h pour un jeu d'épaisseur 400 μm (a), et 300 μm (b).

Quant à la phase sombre, il s'agit de la phase α_2 -Ti₃Al non stœchiométrique avec une concentration atomique en Ti qui varie entre 64 et 70 %, alors que celle en Al varie entre 22 et 26%. On retrouve aussi dans cette phase α_2 un peu de Cu (entre 1 et 4%at.), de Ni (entre 1 et 5%at.), de Nb (environ 1%at.) et très peu de Mn (seulement 0,2%at.). Cependant, il est parfois observé des particules de α_2 très faiblement alliées (micrographie VII.3b).

La zone de réaction (e_{ZR}) est également biphasée, constituée majoritairement de la phase α_2 sous forme d'aiguilles et minoritairement de la phase τ_3 , s'intercalant entre les aiguilles de α_2 . Toutefois, dans le but de schématiser les phénomènes simultanés de diffusion et de dissolution, **on supposera que la zone de réaction n'est constituée que d'une seule phase, à savoir la phase α_2 -Ti₃Al**. La présence d'une multitude d'aiguilles α_2 à l'interface TiAl/ZR (micrographie VII.4 et micrographie VII.5b) indique que **la diffusion de l'aluminium semble se faire à partir de la phase γ -TiAl, qui s'appauvrit alors en Al, formant ainsi de nouvelles phases α_2 , comme l'indiquent S.J. Lee et col. [1]**.

Les cinq joints (50, 100, 200, 300 et 400 μ m) des deux éprouvettes "coins" ont été analysés quantitativement à la sonde de Castaing, afin de déterminer la composition des phases présentes. On retrouve majoritairement dans tous les cas les mêmes phases, à savoir la phase τ_3 et la phase α_2 . La phase τ_3 est majoritaire dans la zone centrale du joint alors que la phase α_2 est majoritaire dans la zone de réaction.

Après avoir placé sur le profil de la figure VII.5, l'interface originale repérée par l'épaisseur initiale du joint, il est clair que **la zone de réaction, majoritairement α_2 , se forme plus aux dépens du TiAl massif que du joint. Par ailleurs, étant donné que la diffusion du Ti est bien plus grande que celle de Al à travers α_2 -Ti₃Al [2], sa croissance se fait préférentiellement à l'interface TiAl/ZR**. Mais, cela n'interdit pas vraiment toute réaction et formation de α_2 (par la relation $2Al+6Ti\rightarrow 2Ti_3Al$) à l'interface ZR/ZL, laquelle se trouve toutefois largement contrecarrée par le phénomène de dissolution [1](figure VII.6). **La dissolution de cette interface est repérée par une attaque préférentielle le long des joints de grains de la phase α_2** (micrographie VII.5) et la présence de morceaux de la zone de réaction dans le liquide (micrographie VII.3b). Enfin, si comme on vient de le voir, **la croissance de α_2 à l'interface TiAl/ZR se fait par la diffusion à travers ZR des atomes de Ti**, issus du liquide et de leurs réactions subséquentes avec une mole d'atomes de TiAl, seule se forme alors une mole d'atomes de Ti₃Al par la réaction $TiAl+2Ti\rightarrow Ti_3Al$. A l'inverse, **la diffusion de Al à travers ZR demande 3 moles d'atomes de TiAl pour la formation d'une mole d'atomes de Ti₃Al à l'interface TiAl/ZR**. Ayant observé que la concentration en Ti, Cu, Ni et Al varie linéairement sur toute l'épaisseur de la zone de réaction, cela revient à supposer que le flux atomique a certainement atteint de part et d'autre de cette couche un régime stationnaire.

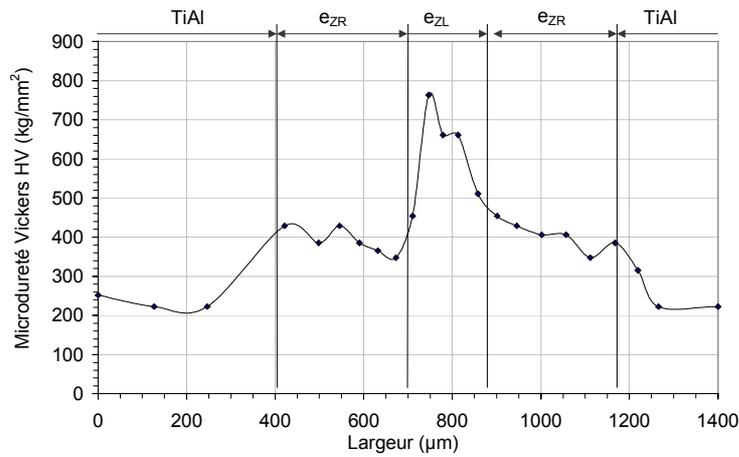


figure VII.7 : Profil de microdureté Vickers dans le joint de 300µm d'épaisseur initiale, brasée sous vide à 1200°C-2h, suivant une parallèle à la traversée présentée sur la micrographie VII.4.

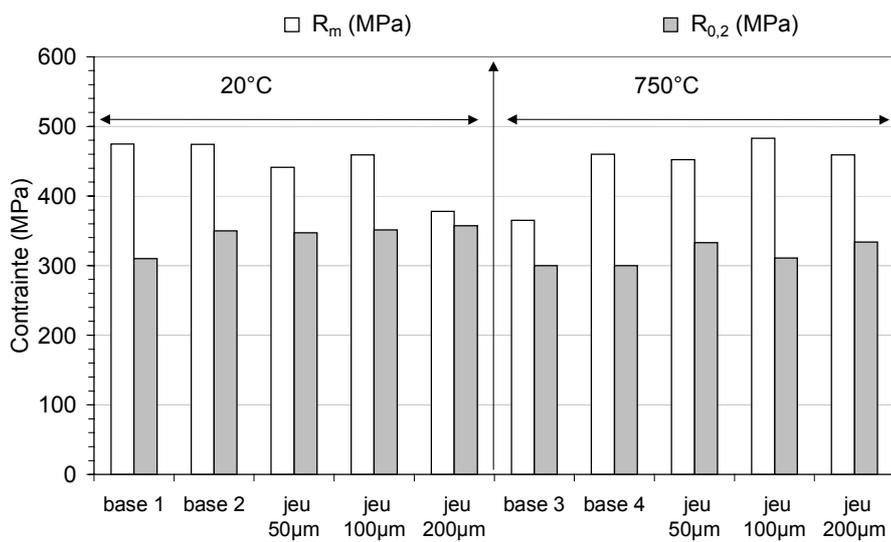


figure VII.8 : Résistance maximale à la rupture (R_m) et limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique ($R_{0,2}$) à deux températures d'essai (20°C et 750°C), pour les assemblages TiAl/TiCuNi/TiAl avec différentes épaisseurs de joint constituées par des feuillets.

Conditions d'assemblage	Épaisseur initiale (µm)	Nombre d'éprouvettes
1200°C-2h	50	2
1200°C-2h	100	2
1260°C-2h	50	3
1260°C-2h	100	2
1260°C-2h	200	3

tableau VII.1 : Conditions d'assemblage par brasage-diffusion des éprouvettes de fluage-rupture.

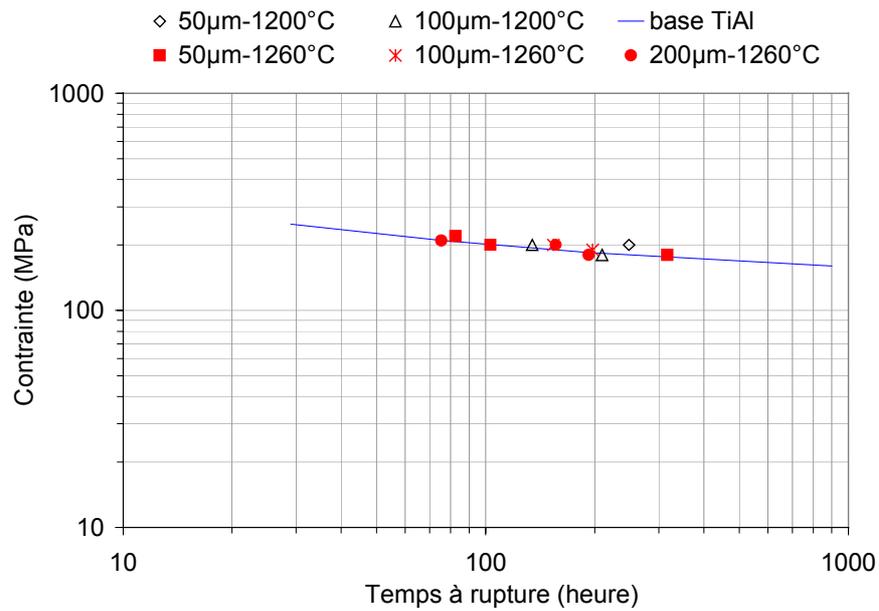
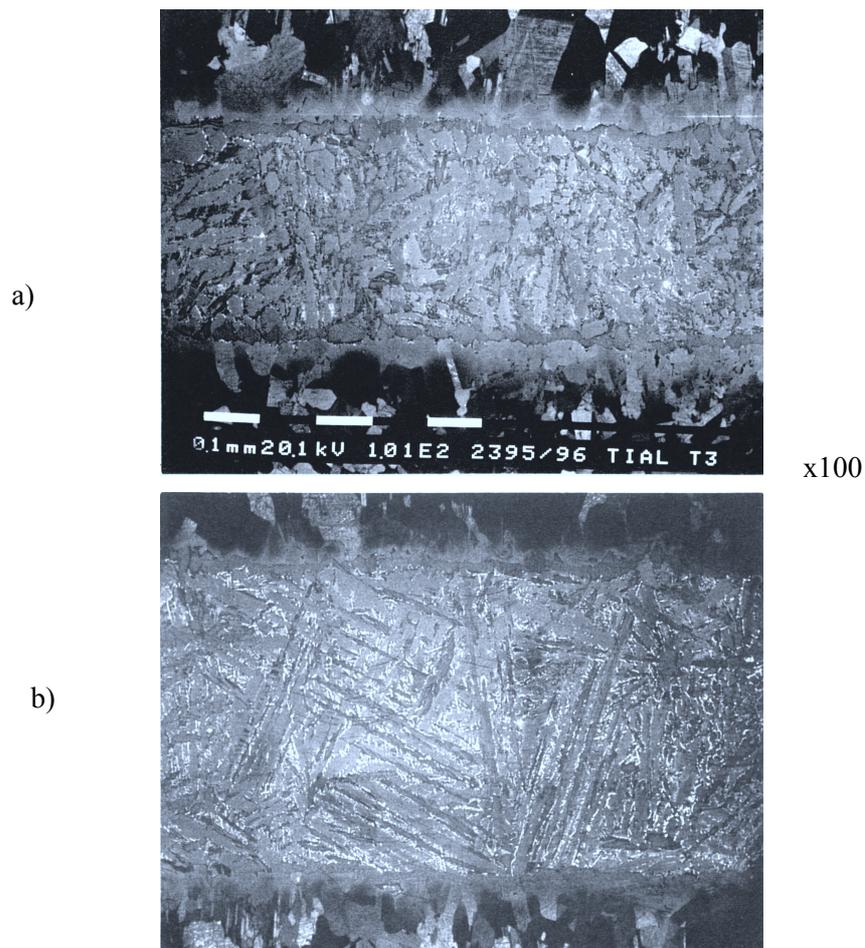


figure VII.9: Influence du jeu et de la température de brasage sur la tenue en fluage-rupture à 750°C des assemblages TiAl/TiCuNi/TiAl brasés à 1200°C et 1260°C pendant 2 heures sous vide.



micrographie VII.6 : Microstructures des joints TiAl/TiCuNi/TiAl brasés à 1260°C-2h sous vide d'épaisseur initiale 100µm (a) et 200µm (b), provenant d'une ébauche des éprouvettes plan sur plan destinées à l'essai de fluage-rupture.

I.5 Comportement mécanique des assemblages réalisés par brasage-diffusion

Le métal de base utilisé est l'alliage Ti-48Al-2Nb-2Mn %at., et le métal d'apport se présente pour les essais mécaniques sous la forme de feuillard colaminé de 50 μ m d'épaisseur. On rappelle que l'on désigne par jeu, l'épaisseur initiale du joint entre les surfaces à assembler.

I.5.1 Profil de microdureté dans les éprouvettes "coins"

Le profil de microdureté Vickers a été réalisé à travers le joint perpendiculairement à celui-ci suivant le profil de microanalyse indiqué sur la micrographie VII.4. A partir de ce profil présenté en figure VII.7, on constate que **la phase intermétallique τ_3 située dans la zone liquide, est une phase dure et certainement fragile**. Aussi, on peut déjà suggérer que la présence de cette phase dans la microstructure des joints brasés sera nuisible aux propriétés mécaniques.

I.5.2 Essais de traction

Trois jeux ont été créés en intercalant un ou plusieurs feuillards de 50 μ m entre les pièces cylindriques de TiAl coulé, afin d'obtenir des épaisseurs de 50, 100 ou 200 μ m. Puis, l'ensemble est rendu solidaire en soudant des microbilles de titane à l'aplomb du joint afin que ne s'opère pas, à la fusion du fondant, un glissement relatif des pièces en TiAl. Le cycle de brasage utilisé est 1200°C-2h et la température des essais de traction est soit l'ambiante, soit 750°C. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure VII.8 avec, à titre de comparaison, les valeurs obtenues pour le TiAl massif testé seul dans les mêmes conditions. On constate que l'assemblage obtenu par brasage-diffusion pour des **jeux de 50 à 200 μ m fournit une résistance maximale à la rupture et une limite d'élasticité peu différentes de celles du métal de base**. Par ailleurs, on remarque que la température de l'essai de traction ne semble pas avoir d'influence sur le comportement mécanique des assemblages brasés. Aussi surprenant que cela puisse paraître, la dureté de la phase τ_3 n'intervient manifestement pas dans la tenue mécanique des assemblages, alors que pour les joints des éprouvettes "coins", au-delà de 50 μ m d'épaisseur, cette phase τ_3 est présente en grande quantité dans la zone centrale du joint.

Cela nous suggère éventuellement que les microstructures des assemblages plan sur plan, sont fort différentes de celles observées sur l'éprouvette "coin" pour des jeux identiques. Ceci sera confirmé par une étude microstructurale à partir d'onglets prélevés sur les ébauches des éprouvettes destinées à la caractérisation en fluage-rupture (micrographie VII.6). Ayant relaté précédemment que la microstructure des joints brasés nécessite une diffusion puis une dissolution de la zone de réaction, l'éprouvette "coin" nous semble inappropriée pour reproduire la microstructure des assemblages plan sur plan, à épaisseur de joint constant. En effet, le rapport surface/volume intervenant dans la dissolution est un paramètre mal maîtrisé dans l'éprouvette "coin", à épaisseur de jeu variable, alors

qu'il est inversement proportionnel à e_i dans l'éprouvette plan sur plan. Par ailleurs, les éléments dissous de la zone de réaction dans le liquide peuvent certainement voyager dans le liquide, rendant inappropriée l'éprouvette "coin".

I.5.3 Essais de fluage-rupture

Les éprouvettes réalisées pour ces essais sont constituées par deux pièces cylindriques en TiAl massif assemblées en intercalant un ou plusieurs feuillards de TiCuNi de 50 μ m d'épaisseur, afin d'obtenir des jeux de différentes épaisseurs (50, 100 et 200 μ m) : 12 éprouvettes ont été réalisées dans les conditions décrites dans le tableau VII.1.

Avant de commenter les résultats mécaniques, il est bon de rappeler que toutes les microstructures présentent une solidification isotherme (micrographie VII.6).

Les essais de fluage-rupture ont été effectués à 750°C sur les éprouvettes assemblées, comme sur le métal de base, et les résultats obtenus sont présentés sur la figure VII.9. On constate clairement que **les assemblages ont pratiquement le même comportement en fluage que celui du TiAl de base.**

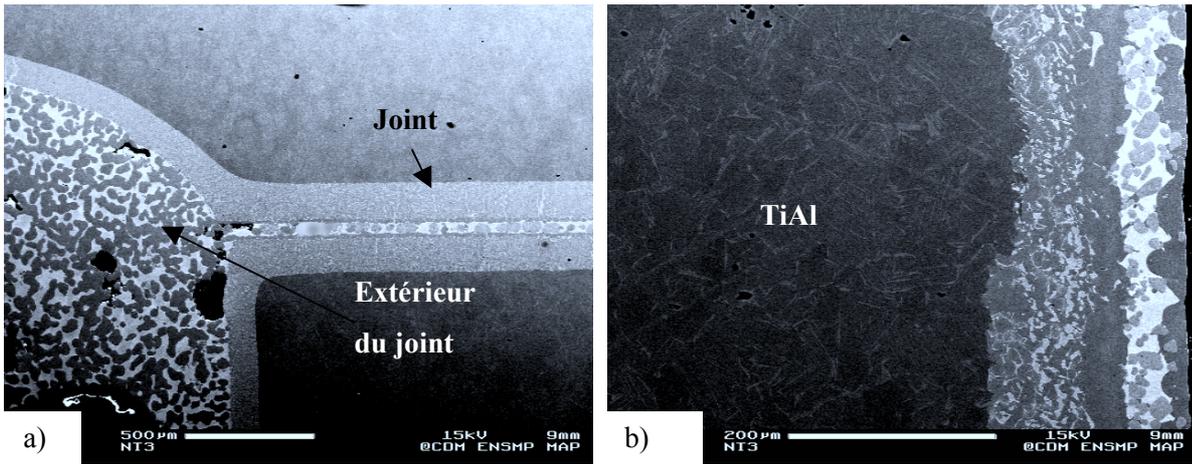
On ne note pas en outre, d'influence particulière de l'épaisseur initiale du joint ou même de la température de brasage.

L'observation des éprouvettes post-mortem indique que la rupture est située soit au centre du joint, soit plus rarement (2 cas sur 11) à l'interface avec le TiAl massif : 1260°C-2h-50 μ m et 1260°C-2h-200 μ m soumis l'une comme l'autre à 200MPa.

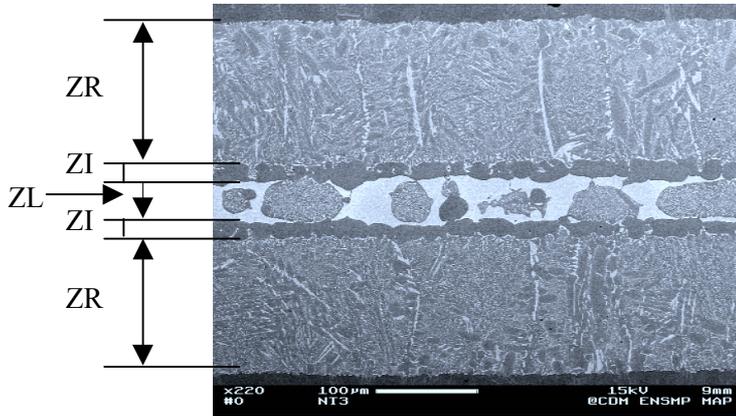
II Assemblage avec le métal d'apport TiNi

Afin d'expliquer les réactions survenant au cours du frittage-réaction du mélange de poudres TiAl/TiCuNi, le choix d'un deuxième métal d'apport plus simple s'est imposé. Il s'agit du même métal d'apport Ti-30Ni(%mass.) que celui caractérisé au chapitre IV et approvisionné par Good-fellow sous la forme de particules broyées de taille <150 μ m. Ses réactions avec le TiAl ont été étudiées aux moyens de l'analyse thermique différentielle dans le chapitre V. La comparaison des thermogrammes ATD obtenus à partir des deux systèmes TiAl/TiCuNi et TiAl/TiNi a prouvé que les réactions étaient similaires. Des assemblages ont alors été réalisés avec ce métal d'apport TiNi pour d'une part évaluer la qualité métallurgique et comparer le comportement au brasage-diffusion de ces deux fondants vis-à-vis du TiAl, et d'autre part, comparer le comportement mécanique des assemblages brasés.

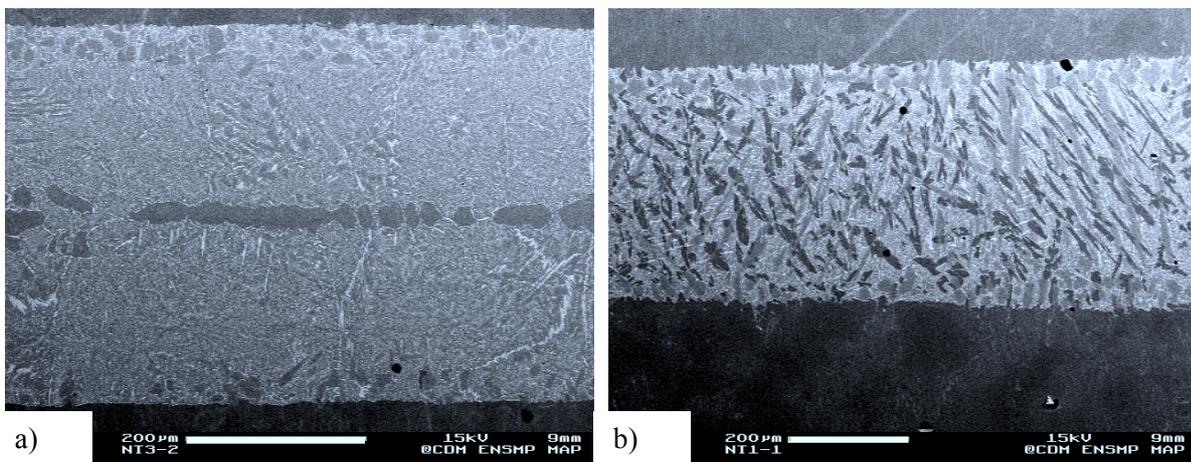
Le brasage a été réalisé à partir d'une pâte constituée de poudre TiNi et d'un liant organique ("grade 600"), déposée à l'aplomb du joint (micrographie VII.7a). Deux épaisseurs initiales de joint ont été utilisées, 50 et 100 μ m, avec deux températures de brasage, 1150 et 1200°C et un temps de palier isotherme de 2 heures.



micrographie VII.7 : Métal d'apport TiNi à l'aplomb du joint venant s'écouler et réagir à l'intérieur du jeu de 50µm d'épaisseur (a), coulure de métal d'apport TiNi sur la face libre et verticale de la pièce en TiAl (b).



micrographie VII.8 : Assemblage TiAl/TiNi/TiAl brasé sous vide à 1150°C-2h avec une épaisseur de joint initiale de 50µm.



micrographie VII.9 : Assemblage TiAl/TiNi/TiAl brasé sous vide à 1150°C-2h (a) et 1200°C-2h (b) avec un jeu d'épaisseur initiale de 50µm.

II.1 Observations microstructurales

On constate que l'alliage TiNi se comporte comme un véritable métal d'apport de brasage du TiAl puisque la poudre, quelle que soit la température ou l'épaisseur du jeu initiale, remplit totalement le joint par capillarité sans laisser de manques. Qui plus est, le liquide eutectique TiNi coule le long des surfaces libres des pièces massives en TiAl, confirmant son excellente mouillabilité (micrographie VII.7b).

Une différence importante entre les assemblages TiAl/TiCuNi et TiAl/TiNi réside dans le nombre de zones constitutives de la microstructure type. En effet, on observe avec le fondant TiNi une troisième zone intermédiaire (ZI), entre la zone liquide centrale (ZL) et la zone de réaction (ZR) (micrographie VII.8).

Pour toutes les conditions de brasage avec la poudre de TiNi, la zone blanche centrale est plus large pour le jeu de 100 μ m que pour celui de 50 μ m. La composition atomique moyenne de cette zone est Ti-38Al-21Ni-1Nb-1Mn pour une température de brasage de 1150°C, et Ti-42Al-19Ni-1Nb-1Mn pour 1200°C. Ces deux compositions se situent, d'après la coupe isotherme à 800°C du diagramme ternaire Ti-Al-Ni, dans le triangle de conjugaison $\tau_3+\tau_2+\alpha_2$. Ces faits expérimentaux indiquent que **la température de brasage joue un rôle important dans la proportion d'Al présent dans cette zone centrale**. En effet, pour un même temps en palier isotherme de 2h, plus la température de brasage est élevée, plus le pourcentage d'Al est important dans le liquide résiduel.

Pour les joints brasés de 50 μ m d'épaisseur initiale, on constate sur la micrographie VII.9a que la zone liquide centrale peut disparaître au profit d'une phase α_2 -Ti₃Al de composition atomique Ti-30Al, contrairement à la micrographie VII.8. A l'inverse de celle formée dans la zone de réaction, cette phase α_2 au centre du joint n'est pas alliée à du Ni et est certainement issue de la zone intermédiaire (ZI). Ainsi, un brasage-diffusion à 1150°C ou 1200°C pendant 2 heures sous vide avec un jeu de 50 μ m conduit partiellement à une solidification isotherme, contrairement au jeu de 100 μ m.

Signalons que cette solidification isotherme discontinue, observée à 1150°C le long du joint de 50 μ m, est vraisemblablement liée à la formation de la zone intermédiaire constituée de phase α_2 faiblement alliée connue pour être une barrière de diffusion [1]. En effet, c'est essentiellement au droit de cette barrière qu'est observée cette zone liquide.

II.2 Evolution de l'épaisseur du joint

L'influence de l'épaisseur initiale des joints ainsi que celle de la température de brasage sur l'épaisseur finale et sur celle de la zone de réaction, sont reportées sur la figure VII.10. On constate que l'épaisseur finale comme celle de la zone de réaction est d'autant plus grande que l'épaisseur initiale est importante et que la température de brasage est élevée.

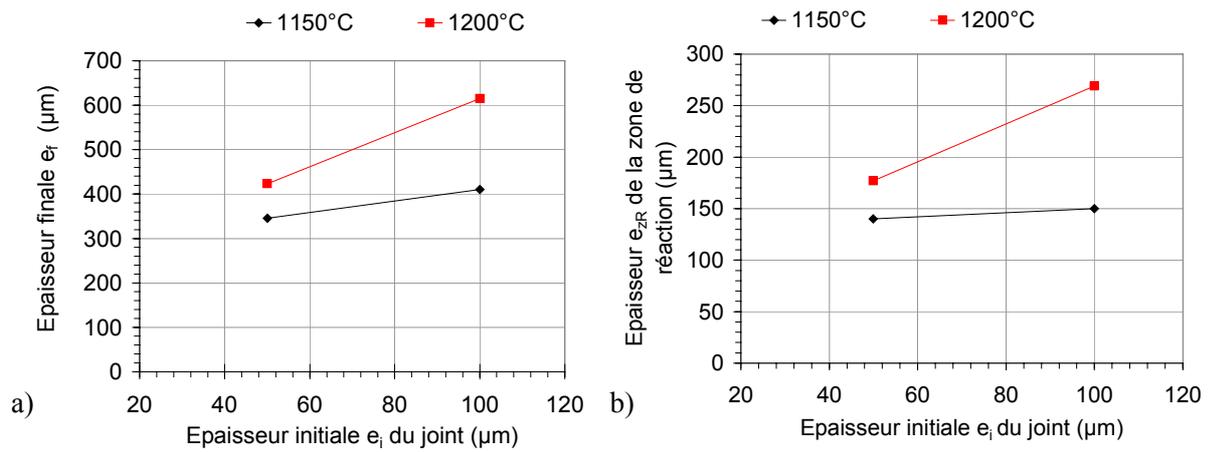


figure VII.10 : Influence de l'épaisseur initiale du joint et de la température de brasage sur l'épaisseur finale (a) et l'épaisseur de la zone de réaction (b).

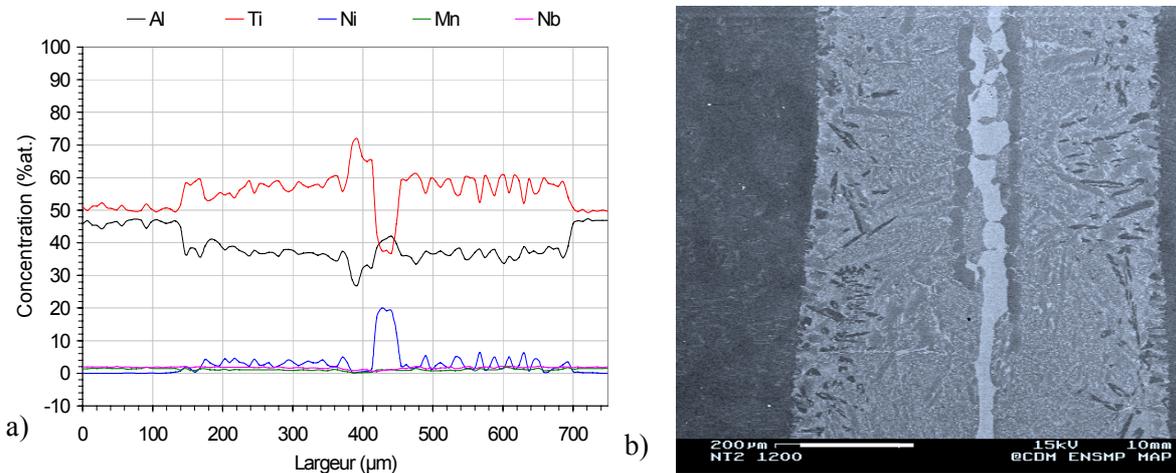


figure VII.11 : Profil de concentration atomique à travers le joint TiAl/TiNi/TiAl de 100μm d'épaisseur initiale brasé sous vide à 1200°C-2h (a) et micrographie de la zone analysée (b).

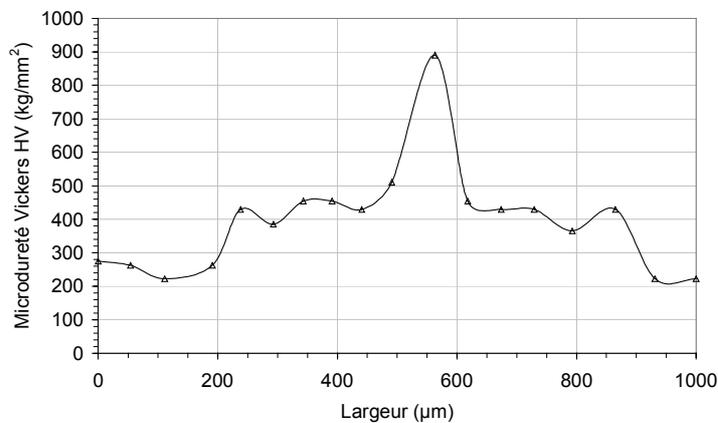


figure VII.12 : Profil de microdureté Vickers à travers le joint de 100μm d'épaisseur initiale, brasé sous vide à 1200°C-2h suivant la direction indiquée sur la figure VII.11b.

Pour un jeu de 50 μ m à 1200°C comme à 1150°C, le joint laisse apparaître presque plus de phase liquide résiduel (solidification quasi isotherme). En revanche, la zone liquide est bien plus importante en partant d'un jeu deux fois plus épais et est continue tout le long du joint. Cela suggère que la dissolution de la zone de réaction est alors plus efficace pour les joints épais comme déjà rapporté avec le fondant TiCuNi. Il semble toutefois que la saturation du fondant TiNi soit plus difficile que celle du TiCuNi liée vraisemblablement à la plus grande présence de cette phase α_2 faiblement alliée jouant le rôle d'une barrière de diffusion entre la zone de réaction et le liquide résiduel. Cette phase α_2 peut provenir soit d'une germination au sein du liquide à partir de la réaction $2(\text{Al})_{\text{ZL}} + 6(\text{Ti})_{\text{ZL}} \rightarrow 2\text{Ti}_3\text{Al}$, soit d'une dissolution de la zone de réaction, comme le sous-entend la micrographie VII.8. Il s'ensuit que cette phase α_2 voyage dans le liquide jusqu'à sa fixation à l'interface ZR/ZL, empêchant la poursuite de la dissolution de la zone de réaction.

II.3 Profil de concentration à travers le joint

Le profil de concentration, réalisé à la sonde de Castaing, à travers le joint de 100 μ m d'épaisseur initiale brasé à 1200°C pendant 2 heures, est présenté sur la figure VII.11a avec en vis-à-vis la micrographie correspondante de la zone analysée.

On confirme par cette analyse la présence d'une zone intermédiaire entre la zone liquide centrale riche en phase τ_3 , et la zone de réaction riche en α_2 . Cette zone intermédiaire a pour composition atomique moyenne Ti-28Al-0,5Ni-1Nb-0,5Mn et correspond à la phase α_2 -Ti₃Al faiblement alliée, comme cela a déjà été signalé. La diffusion atomique à travers cette phase homogène est bien plus faible que celle à travers la zone de réaction par la présence dans ZR de courts-circuits tels que les joints d'interphase τ_3/α_2 .

II.4 Profil de microdureté

Le profil de microdureté (figure VII.12) réalisé à travers le joint TiAl/TiNi/TiAl de la figure VII.11b révèle que la phase intermétallique issue de la phase liquide est plus dure (et fragile) que celle formée avec le fondant TiCuNi : respectivement 890HV contre 760HV. De plus, il semble que **la phase α_2 -Ti₃Al, faiblement alliée, située entre la phase intermétallique du centre du joint et la zone de réaction, soit plus dure à température ambiante, que dans l'alliage TiAl de base biphasé $\alpha_2+\gamma$: 500HV contre 220HV. Ainsi, il apparaît que la présence du Cu dans le métal d'apport soit bénéfique pour le comportement mécanique du joint. Qui plus est, les microstructures engendrées sont plus simples par l'absence de phase α_2 faiblement alliée. Ceci justifie bien la priorité donnée dans la présente étude au fondant TiCuNi.**

Résumé

Des assemblages par brasage-diffusion ont été réalisés avec comme métal de base, l'alliage Ti-48Al-2Nb-2Mn %at. et comme métal d'apport, le Ti-15Cu-15Ni%mass. ou le Ti-30Ni%mass. sous forme de pâte ou de feuillard. Des éprouvettes "coins" ont été réalisées à 1200°C et 1260°C avec un palier de 2h, afin de déterminer l'influence de l'épaisseur initiale du jeu sur la microstructure des joints brasés. De plus, des éprouvettes plan sur plan ont été réalisées afin de caractériser mécaniquement, en traction et en fluage-rupture les joints brasés après que leur microstructure interfaciale ait été optimisée.

Dans tous les cas, quelles que soient la température de brasage, et l'épaisseur initiale du joint (jusqu'à 400µm), l'aptitude à remplir de larges jeux par capillarité et la bonne mouillabilité des fondants vis-à-vis du TiAl ont pu être démontrées. Les observations microstructurales effectuées à partir des éprouvettes "coins" indiquent une forte interaction entre le liquide issu du fondant et le TiAl massif. Cette interaction conduit à la formation d'une zone liquide centrale ZL, comprise entre deux zones de réaction, ZR, au contact du TiAl massif. C'est la réaction puis la diffusion entre le TiAl et le fondant liquide qui est à l'origine de la zone de réaction, composée majoritairement d'aiguilles de phase α_2 , dont la formation se fait aux dépens du TiAl massif. Sa croissance après formation est régie par trois phénomènes :

- *la diffusion à travers ZR des atomes de Ti du liquide vers le TiAl massif, menant à la croissance de ZR à l'interface TiAl/ZR,*
- *la diffusion à travers ZR des atomes d'Al du TiAl massif vers le liquide, conduisant à la croissance de ZR à l'interface ZR/ZL,*
- *la dissolution de ZR par le liquide à l'interface ZR/ZL, ralentissant ainsi la croissance de ZR. Les atomes de Ti ainsi dissous, diffusent vers le TiAl massif à travers ZR, ou réagissent avec les atomes d'Al dissous à l'origine très certainement de la formation de la phase α_2 faiblement alliée dans le liquide. Dans le cas où cette phase vient se localiser à l'interface ZR/ZL, elle constitue une barrière de diffusion retardant très fortement la solidification isotherme du joint. Il s'agit de la zone intermédiaire entre ZR et ZL dans le cas du brasage-diffusion avec le fondant TiNi.*

La comparaison des deux fondants TiCuNi et TiNi nous amène à constater que la zone liquide comporte essentiellement, une phase intermétallique τ_3 beaucoup moins dure et fragile par la présence de Cu en substitution du Ni.

Aussi, la réalisation des éprouvettes plan sur plan pour la caractérisation mécanique a demandé que la zone liquide disparaisse laissant place à une solidification isotherme complète du joint. Le comportement mécanique des joints brasés TiAl/TiCuNi/TiAl, en traction ou en fluage-rupture, à température ambiante comme à 750°C, est alors pratiquement similaire à celui du TiAl massif obtenu dans les mêmes conditions d'essais.

Références bibliographiques

- [1] LEE S.J., WU S.K., LIN R.Y. Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil-I the microstructure morphologies of joint interfaces. *Acta mater.* 1998, vol.46, n°4, p1283-1295.
- [2] NAKA S., THOMAS M. chap. 4.11 Matériaux Intermétalliques. *Pratique des Matériaux Industriels.* DUNOD, 1999.

CHAPITRE VIII : LE RECHARGEMENT BRASAGE-DIFFUSION A L' AIDE DE PREFORMES TiAl/TiCuNi

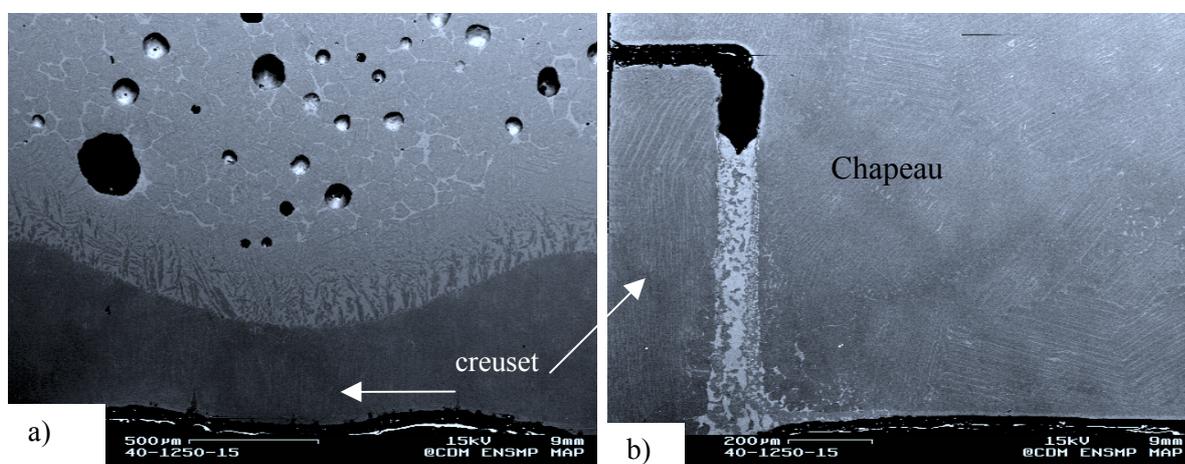
<i>I Simulation du brasage-diffusion par ATD</i>	VIII-223
<i>I.1 Présentation des conditions opératoires</i>	VIII-223
<i>I.2 Observations microstructurales</i>	VIII-223
<i>I.3 Réactions communes observées avec des creusets TiAl et Al₂O₃</i>	VIII-225
<i>I.3.1 Mélange TiAl/50TiCuNi</i>	VIII-227
<i>aHomogénéisation</i>	VIII-227
<i>bEvolution de la température caractéristique du dernier pic (7)</i>	VIII-231
<i>cRéaction à l'état solide</i>	VIII-234
<i>I.3.2 Mélange TiAl/40TiCuNi</i>	VIII-234
<i>aHomogénéisation</i>	VIII-234
<i>bEvolution de la température caractéristique du dernier pic (7)</i>	VIII-234
<i>I.3.3 Mélange TiAl/30TiCuNi</i>	VIII-235
<i>aHomogénéisation</i>	VIII-235
<i>bEvolution de la température caractéristique du dernier pic (11)</i>	VIII-235
<i>II Simulation du brasage-diffusion par dilatométrie</i>	VIII-239
<i>II.1 Présentation des conditions opératoires</i>	VIII-239
<i>II.2 Observations microstructurales</i>	VIII-241
<i>II.3 Comparaison de la densité relative des préfrittés seuls avec ceux au contact du TiAl massif</i>	VIII-241
<i>II.4 Influence de l'épaisseur initiale des préfrittés</i>	VIII-243
<i>II.5 Brasage-diffusion à l'aide de préformes denses</i>	VIII-245
<i>III Croissance de la zone de réaction</i>	VIII-249
<i>IV La maturation du grain métallurgique dans le joint au contact du TiAl massif</i>	VIII-251
<i>IV.1 Joints brasés 15 minutes</i>	VIII-251
<i>IV.2 Joints brasés 4 heures</i>	VIII-251
<i>V Propriétés mécaniques</i>	VIII-251
<i>V.1 Essais de traction à 750°C</i>	VIII-251
<i>V.1.1 Procédures expérimentales</i>	VIII-251
<i>V.1.2 Présentation des résultats</i>	VIII-253
<i>V.2 Essais de fluage-rupture à 750°C</i>	VIII-255
<i>V.2.1 Procédures expérimentales</i>	VIII-255
<i>V.2.2 Présentation des résultats</i>	VIII-255
<i>Résumé</i>	VIII-257
<i>Références bibliographiques</i>	VIII-258

	Temps de maintien isotherme	T(°C) 1 ^{ère} boucle	T(°C) 2 ^{ème} boucle	T(°C) 3 ^{ème} boucle	T(°C) 4 ^{ème} boucle	Vitesse de chauffe (°C/min)
1 ^{er} cycle	0 min	1000	1100	1200	1300	20
2 ^{ème} cycle	0 min	1050	1150	1250	1350	20

tableau VIII.1: Cycles thermiques réalisés en ATD avec des creusets en TiAl où la température varie à chaque boucle.

	T(°C)	Temps de maintien isotherme(min)	Vitesse de chauffe (°C/min)
3 ^{ème} cycle	1100	15	20
4 ^{ème} cycle	1100	120	20
5 ^{ème} cycle	1100	240	20
6 ^{ème} cycle	1150	15	20
7 ^{ème} cycle	1150	60	20
8 ^{ème} cycle	1150	120	20
9 ^{ème} cycle	1200	15	20
10 ^{ème} cycle	1200	60	20
11 ^{ème} cycle	1200	120	20
12 ^{ème} cycle	1250	15	20
13 ^{ème} cycle	1250	60	20
14 ^{ème} cycle	1250	120	20
15 ^{ème} cycle	1300	15	20
16 ^{ème} cycle	1300	30	20
17 ^{ème} cycle	1300	60	20

tableau VIII.2: Réalisation de cycles ATD à 4 boucles avec des creusets en TiAl.



micrographie VIII.1: Mélanges 4-1250-15 après une ATD dans un creuset TiAl : fond du creuset (a), soudage du chapeau au creuset (b).

L'étude du rechargement brasage-diffusion a consisté dans un premier temps à concevoir des simulations expérimentales de l'assemblage TiAl/préforme/TiAl. Des ATD ont alors été effectuées en plaçant des mélanges de poudres dans des creusets en TiAl afin de déterminer les réactions se produisant entre une préforme obtenue par frittage réactif en phase liquide et le TiAl massif. Ensuite, dans le même ordre d'idées, des essais dilatométriques ont été entrepris afin d'estimer le temps et la température nécessaires à une complète densification de la préforme au contact du TiAl massif. En effet, on peut facilement imaginer que la cinétique de densification des mélanges de poudres lors du frittage libre sera fort différente de celle obtenue au cours du brasage-diffusion au contact de pièces massives en TiAl. On s'attend certainement à observer un retard à la complète densification des mélanges de poudres, lesquels disposent pour fritter de beaucoup moins de liquide. En effet, une partie du liquide peut être amenée à disparaître en réagissant avec le TiAl massif, conduisant à la formation d'une zone de réaction. Enfin, quelques essais de traction et de fluage à 750°C ont été menés pour évaluer le comportement mécanique du procédé RBD à partir de préformes de différentes compositions brasées dans différentes conditions opératoires entre deux pièces massives en TiAl.

I Simulation du brasage-diffusion par ATD

I.1 Présentation des conditions opératoires

Les essais réalisés en ATD (annexe 4) sur les mélanges de poudres dans les creusets en alumine (chapitre V) ont montré qu'au bout d'un certain temps et à certaines températures (1300°C), le liquide formé réagit fortement avec le creuset, induisant un échange de matière de l'un vers l'autre et donc un changement de la composition nominale du mélange. Ce phénomène correspond en fait au brasage-diffusion du mélange de poudres avec l'alumine. Fort de cette constatation, les mêmes essais, mais dans des creusets en TiAl, ont été réalisés afin de simuler le brasage-diffusion des mélanges de poudres avec l'alliage γ -TiAl massif. Des creusets en Ti-48Al-2Cr-2Nb %at avec leur chapeau ont donc été usinés.

Les cycles thermiques présentés dans le tableau VIII.1 et le tableau VIII.2 ont été effectués conformément au cahier des charges de SNECMA, c'est-à-dire avec une température et un temps respectifs n'excédant pas 1350°C et 8 h. Tous les cycles thermiques, soient 17 au total, ont été menés avec le mélange TiAl/50TiCuNi. Les cycles dont les caractères sont en gras ont quant à eux été réalisés avec le mélange TiAl/40TiCuNi (soient 10 cycles), et les cycles grisés ont concerné le mélange TiAl/30TiCuNi (soient 7 cycles).

I.2 Observations microstructurales

Lorsqu'on observe métallographiquement les creusets TiAl (micrographie VIII.1a) après les essais d'ATD, on constate tout d'abord que pour certains d'entre eux, le chapeau a parfaitement été scellé au creuset, prouvant que le liquide formé au cours de l'essai est remonté le long des parois par capillarité et est venu "souder" le chapeau.

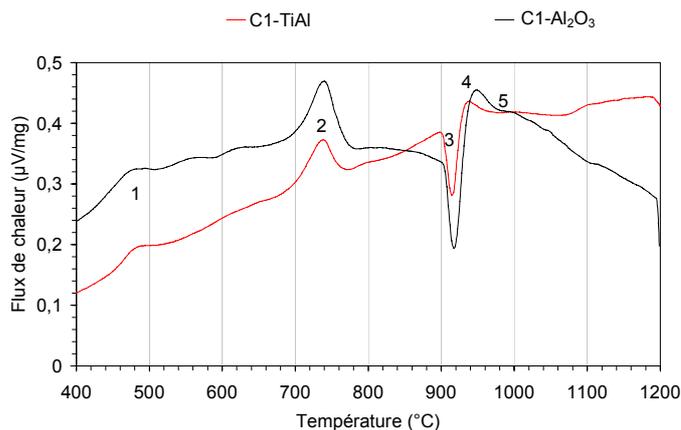


figure VIII.1 : Comparaison des thermogrammes ATD au premier chauffage du 5-1200-60 dans un creuset Al_2O_3 et dans un creuset TiAl.

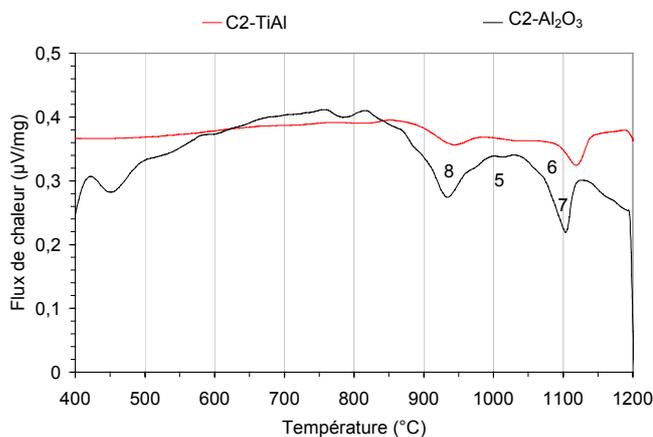


figure VIII.2 : Comparaison des thermogrammes ATD au second chauffage du 5-1200-60 dans un creuset Al_2O_3 et dans un creuset TiAl.

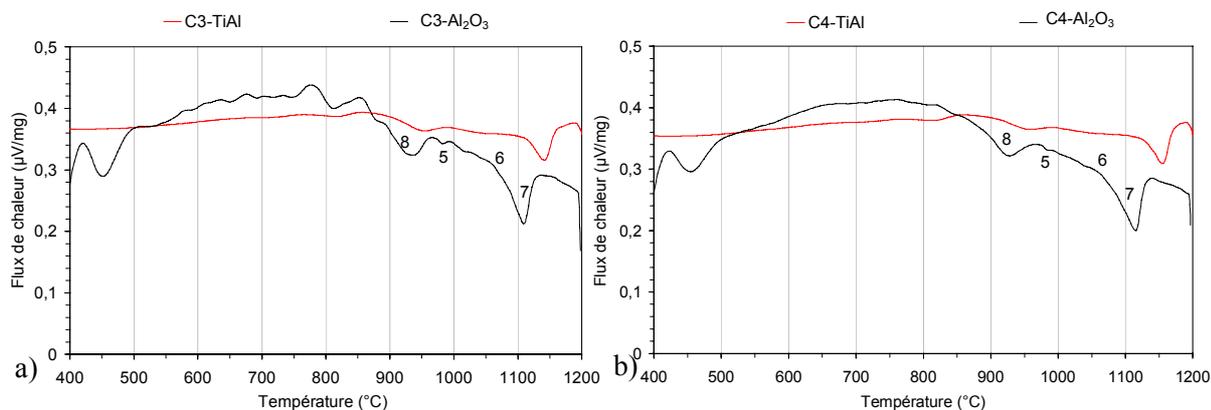


figure VIII.3 : Comparaison des thermogrammes ATD au troisième (a) et au quatrième chauffage (b) du 5-1200-60 dans un creuset Al_2O_3 et dans un creuset TiAl.

On peut voir sur la micrographie VIII.1b, qu'il a ainsi rempli un très fin jeu et dissous à son voisinage une partie du TiAl. Ce résultat indique que **le liquide du mélange de poudres pourrait parfaitement remplir de fines et profondes fissures dans les pièces massives en TiAl.**

Les cycles pour lesquels on observe partiellement ou complètement ce phénomène de brasage du chapeau TiAl par le liquide sont les suivants : 3-1300-15, 30 et 60min, 4-1250-15, 60 et 120min, 4-1300-15 et 30min, 5-1200-60 et 120min, 5-1250-15, 60 et 120min, et enfin 5-1300-15 et 30min.

Pour certaines ATD (3-1300-60, 5-1300-30 et 5-1300-60), on constate que le liquide est vraisemblablement en très grande quantité car il parvient à dissoudre l'épaisseur de 500 μ m du creuset.

I.3 Réactions communes observées avec des creusets TiAl et Al₂O₃

Les thermogrammes ATD des essais réalisés dans un creuset en TiAl, quels que soient le pourcentage de fondant et le cycle considéré, indiquent que les réactions, jusqu'à une certaine température sont les mêmes que celles définies au chapitre V avec le creuset en alumine.

Pour simplifier, on peut dire qu'aux basses températures on s'attend à ce qu'intervienne essentiellement le processus de frittage et d'homogénéisation associé. Le processus de frittage se traduisant par un retrait volumique du mélange de poudres, seul le fond du creuset serait en contact constamment avec le mélange. **Le processus de brasage-diffusion n'interviendrait, quant à lui, qu'aux hautes températures lorsque le liquide issu du mélange de poudres est en plus grande proportion et interagit fortement avec le creuset, conduisant à un changement marqué de la composition nominale du mélange.** Ce changement de composition se traduirait par un déplacement du liquidus du mélange de poudres vers de plus hautes températures, suivi par la disparition de certains pics et l'apparition de pics supplémentaires au passage d'une nappe de cristallisation à l'autre. Il en résulterait alors un déplacement du point figuratif du mélange d'un triangle de conjugaison à un autre.

Au premier chauffage, les réactions se produisant au sein des préfrittés dans le cas du frittage en creuset alumine (chapitre V) restent observables dans le cas des essais de brasage-diffusion en creuset TiAl, comme on pouvait s'y attendre. Il s'agit des pics numérotés de (1) à (5) (figure VIII.1), largement commentés dans le chapitre V (§IV.1), et qui ne sont donc pas repris ici.

Aux cours des chauffages successifs on observe de nouveau pour le mélange le plus riche en fondant comme pour les plus pauvres, le pic (8) relatif à l'homogénéisation des mélanges (figure VIII.2 et figure VIII.3), c'est-à-dire à la disparition du liquide eutectique terminant sa solidification entre les nappes de β et τ_4 (figure VIII.4). Une comparaison de la cinétique d'homogénéisation des mélanges dans chaque creuset est alors entreprise et ce à différentes températures.

Par ailleurs, on observe à partir de 1000°C comme sur les thermogrammes ATD réalisés en creuset Al₂O₃, un large pic qui parfois se dédouble au refroidissement correspondant aux pics numérotés (6) et (7) dans le cas des mélanges riches en fondant, ou (10) et (11) pour le mélange 70/30.

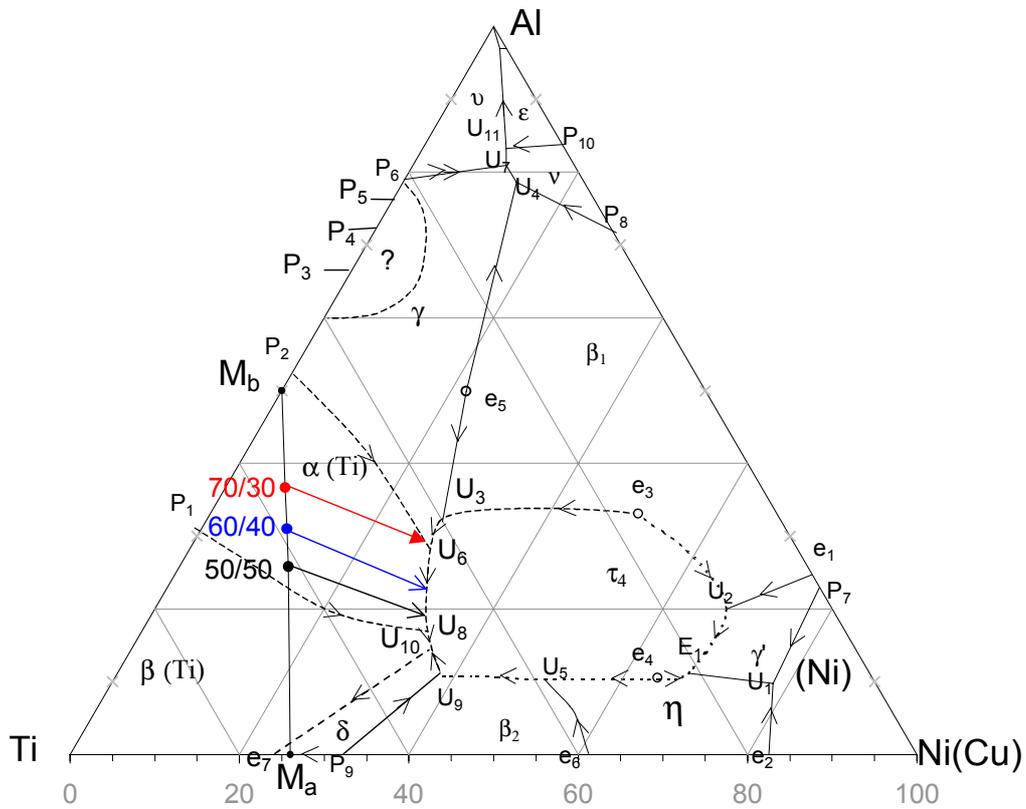


figure VIII.4 : Surface de liquidus du diagramme ternaire Ti-Al-Ni(Cu) modifié à partir de celui proposé par P. Budberg [1].

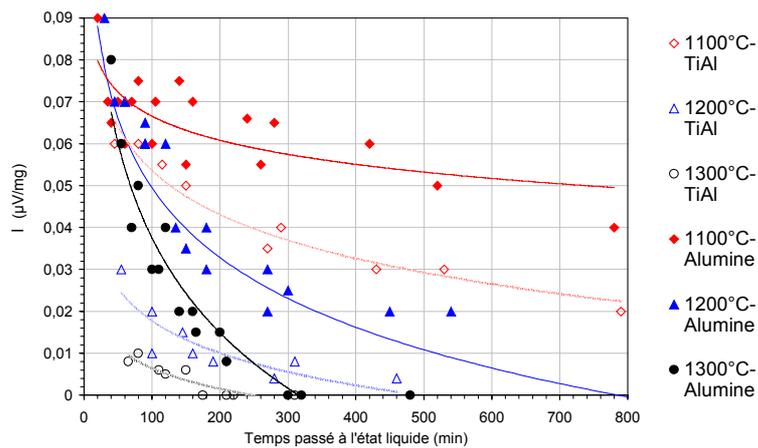


figure VIII.5 : Homogénéisation à différentes températures du mélange 50/50 au contact du TiAl et de l'alumine déterminée à partir de l'évolution de l'intensité du pic (8).

Les réactions attribuées aux pics (6) et (7) doivent être considérées comme étant toujours liées respectivement à la disparition de la phase τ_4 , suivie par le passage du liquide sur la nappe de cristallisation primaire α . Pour le mélange 70/30, le pic (10) avait été expliqué par la réaction péritectique U_6 ($L+\gamma\rightarrow\alpha+\tau_4$) vers 1180°C. Cette réaction était suivie du passage direct ou indirect du liquide sur la nappe de α (pic (11)) en direction de la composition nominale du mélange de poudres. Malgré ses similitudes, remarquons que le pic (5) n'a jamais été observé sur les thermogrammes, au cours des cycles successifs de brasage-diffusion en creuset TiAl (figure VIII.3), lequel correspond à la réaction péritectique U_8 ($L+\alpha\leftrightarrow\beta+\tau_4$). Rappelons que traditionnellement ce pic était peu intense sur les thermogrammes ATD en creuset Al_2O_3 pour les mélanges TiAl/50TiCuNi et n'était visible que pour des températures supérieures à 1100°C avec des temps longs en palier isotherme. C'est l'étude avec les mélanges TiAl/TiNi qui avait incontestablement permis d'affirmer que cette réaction est bien présente au cours du frittage des mélanges de poudres TiAl/TiCuNi. Aussi, pour les deux mélanges les plus riches en fondant au contact du TiAl, tant que leur composition nominale ne change pas, il est vraisemblable que la réaction U_8 doit avoir lieu aux alentours de 1000°C.

Les paragraphes suivants présentent l'évolution des réactions non invariantes relatives aux pics (8), et (7), ou (11), pour chaque mélange de poudres.

I.3.1 Mélange TiAl/50TiCuNi

a Homogénéisation

La figure VIII.5, obtenue à partir de l'évolution de l'intensité du pic (8) en fonction du temps passé à l'état liquide a été préférée à celle déduite de l'aire du pic car elle est moins entachée d'erreur suite à la forme parfois très asymétrique du pic.

Cette figure VIII.5 confirme de nouveau qu'en creuset TiAl ou Al_2O_3 , plus la température du cycle ATD est élevée, plus le temps d'homogénéisation est court. En revanche, quelle que soit la température (au-delà toutefois de 1050°C), **la cinétique d'homogénéisation du mélange est plus rapide au contact du TiAl qu'au contact de l'alumine. Ainsi, le liquide présent à haute température à partir de 1050°C, réagit plus rapidement avec le TiAl qu'avec l'alumine, s'enrichissant ainsi d'une plus grande quantité d'Al.**

A partir des courbes d'homogénéisation montrées en figure VIII.5, pour une intensité donnée du pic (8), on relève le temps d'homogénéisation correspondant à chaque température. Les couples de points (temps, température) dans un diagramme $\ln t$ en fonction de $1/T$ se placent sur des droites dont la pente correspond à E_a/R , avec E_a l'énergie d'activation du mécanisme d'homogénéisation, et R la constante des gaz parfaits (figure VIII.6). On constate, quelle que soit la nature du creuset, que **l'énergie d'activation dépend du domaine de température choisi et plus surprenant, du domaine de temps passé à l'état liquide.** En effet, sur la figure VIII.6a et b, on observe deux faisceaux de droites ayant chacun une pente différente.

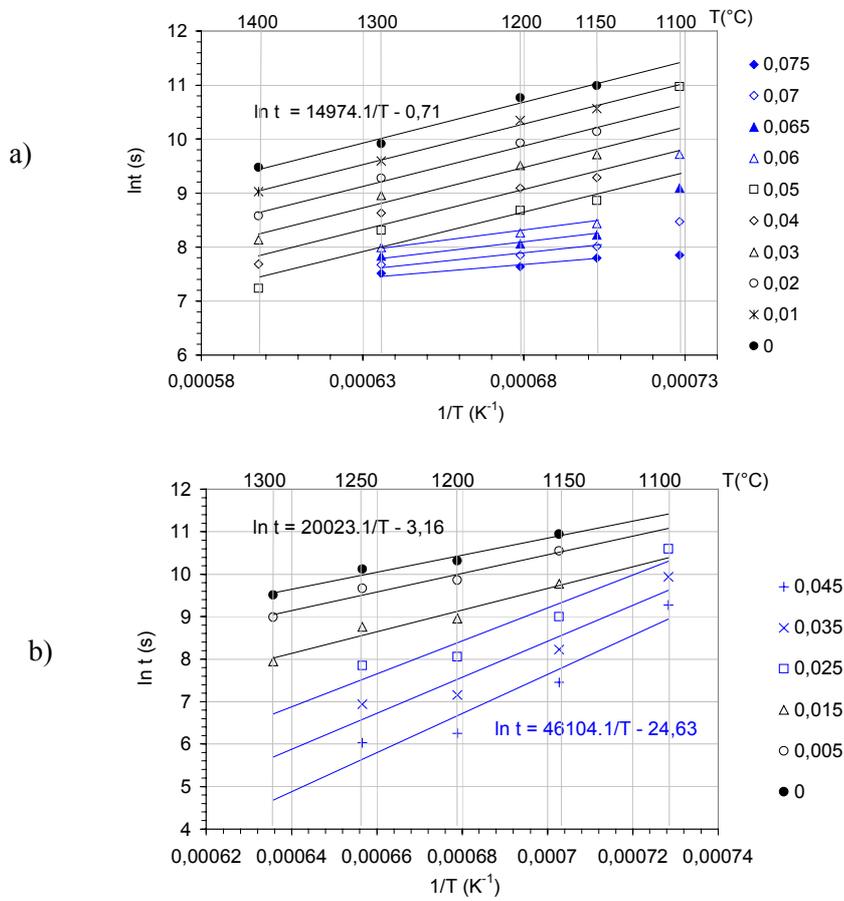
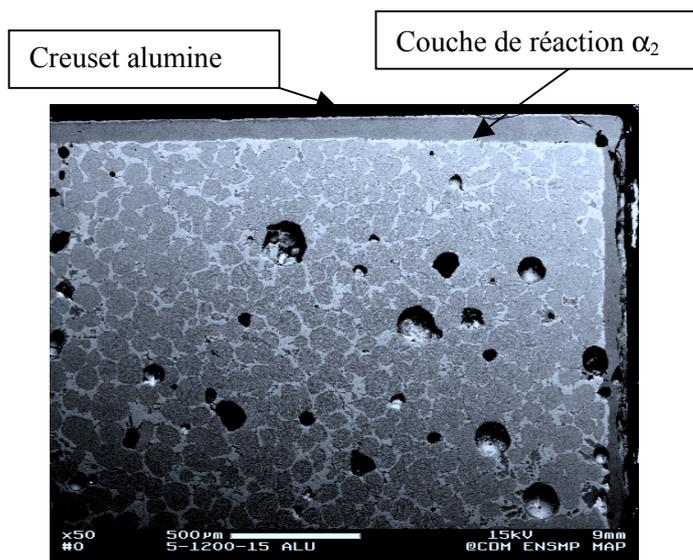


figure VIII.6 : $\ln t$ en fonction de $1/T$ pour chaque température des cycles réalisés en ATD pour le mélange 50/50 dans le creuset alumine (a) et dans le creuset TiAl (b).



micrographie VIII.2 : Mélange 50/50 fritté à 1200°C-15 min dans un creuset ATD en alumine.

Pour le creuset en alumine, les points relatifs à 1050°C et 1100°C ne s'alignent pas avec les points relevés pour les autres températures (figure VIII.6a). Par contre, on constate que ceux correspondants aux essais réalisés à 1150°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C s'alignent sur des droites dont la pente varie selon le domaine de temps passé à l'état liquide.

Pour des temps courts (valeur de l'intensité élevée), les droites parallèles en bleu sur la figure VIII.6a fournissent une faible énergie d'activation de l'ordre de 40kJmol⁻¹. Au regard de la figure VIII.5, il est alors bon de s'intéresser au crédit que l'on doit accorder aux valeurs du temps d'homogénéisation pour ces hautes valeurs de l'intensité du pic (8) et pour un domaine de température compris entre 1150°C et 1300°C. En effet, les courbes d'homogénéisation semblent être ici trop imprécises pour pouvoir considérer les valeurs du temps. Pour des temps plus longs, correspondant à des valeurs de l'intensité plus faibles, et pour un domaine de température variant de 1150°C à 1400°C, on obtient un autre faisceau de droites dont l'énergie d'activation est plus importante, égale à 125kJ.mol⁻¹. Aussi, seuls deux phénomènes sont apparemment présents lors du frittage du mélange de poudres 50/50 dans le creuset alumine en fonction du domaine de température. Le premier pourrait correspondre à l'étape de densification, puisqu'on a vu dans le chapitre VI que celle-ci n'est rapidement complète que lorsque la température de frittage a atteint 1150°C, définie comme la température critique pour laquelle se produit un rapide effondrement du mélange. Par ailleurs, on peut voir que les courbes d'homogénéisation à 1100°C se détachent de façon significative des autres courbes réalisées à plus haute température (figure VIII.5). Le second phénomène intervenant à des températures supérieures à 1150°C est quant à lui lié à l'homogénéisation du mélange que l'on attribue au brasage-diffusion de ce dernier avec le creuset en alumine. Il pourrait s'agir d'un phénomène de diffusion à travers la couche de réaction formée entre le creuset alumine et le mélange 50/50 (micrographie VIII.2), dont l'énergie d'activation serait 125kJ.mol⁻¹. Une étude de l'évolution de l'épaisseur de cette couche avec la température aurait alors pu confirmer cette suggestion.

Dans le cas du creuset TiAl, on obtient encore deux phénomènes suivant les domaines de températures et de temps, avec cependant les points relatifs à 1100°C qui s'alignent en partie avec ceux correspondant aux plus hautes températures (figure VIII.6b). Pour la première série de droites représentées en bleu, on obtient une énergie d'activation égale à **380kJ.mol⁻¹, qui correspondrait au phénomène de densification/homogénéisation opérant dans un domaine de température entre 1100°C et 1250°C.** Quant à la seconde série de droites, l'énergie d'activation calculée vaut **166kJmol⁻¹ et traduit le phénomène d'homogénéisation lié au brasage-diffusion du mélange vis-à-vis du creuset TiAl. Ce phénomène intervient pour de hautes températures de 1150°C à 1300°C et des temps longs d'interaction.** De nouveau, pour connaître à quel phénomène correspond cette énergie d'activation de 166kJ.mol⁻¹, il est nécessaire d'observer les creusets d'ATD. Il pourrait s'agir d'un mécanisme de diffusion à l'état solide à travers une couche de réaction.

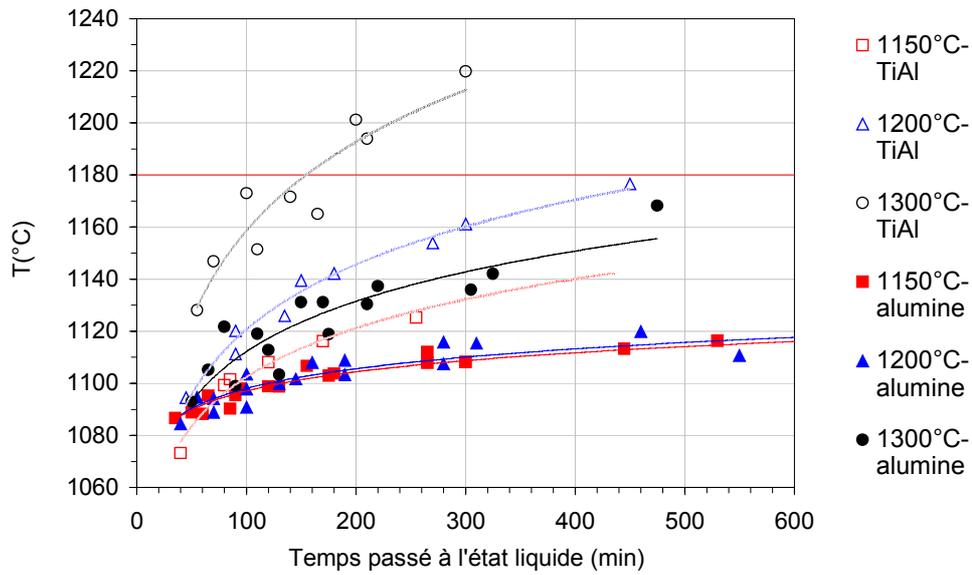


figure VIII.7 : Evolution de la température au sommet du pic (7) pour le mélange 50/50 au contact du creuset alumine et TiAl pour différentes températures.

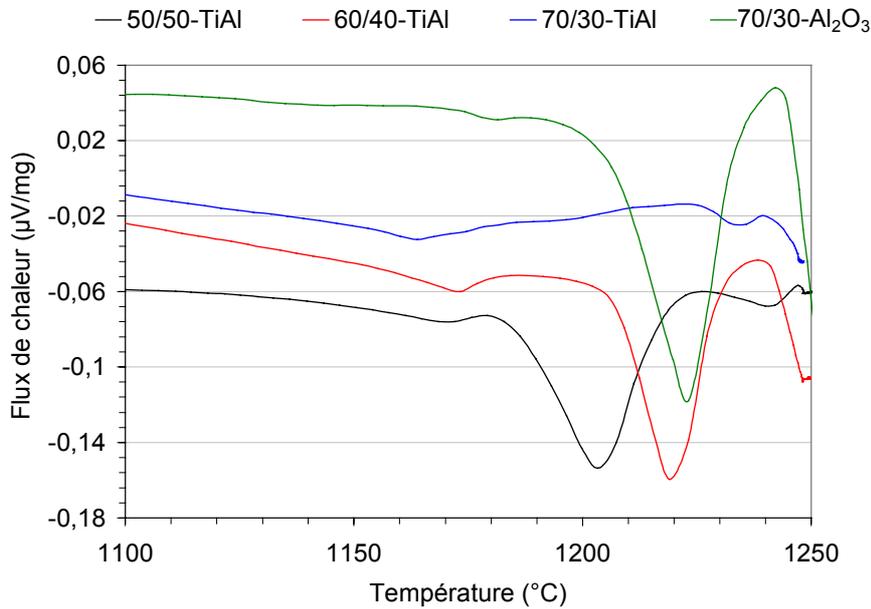


figure VIII.8 : Agrandissement entre 1100°C et 1250°C des thermogrammes ATD du quatrième cycle (C4) à 1250°C-120min des trois mélanges 50/50, 60/40 et 70/30 en creuset TiAl et du mélange 70/30 en creuset alumine.

b Evolution de la température caractéristique du dernier pic (7)

Sur la figure VIII.7, on a représenté la température au sommet du dernier pic présent sur les thermogrammes d'ATD réalisés en creuset Al_2O_3 et TiAl en fonction du temps passé à l'état liquide pour différents traitements thermiques. Le sommet et le pied du pic (7) évoluent de la même manière au cours du temps indépendamment de la nature du creuset, et se déplacent rapidement vers de plus hautes températures, et ce d'autant plus vite que la température de maintien isotherme est élevée (figure VIII.8). Contrairement aux ATD réalisées avec les creusets en alumine après que le sommet du pic (7) ait atteint une température critique de 1180°C , on observe pour le mélange 50/50 avec les creusets en TiAl, deux pics, l'un vers 1180°C et l'autre vers 1220°C (figure VIII.7). On constate que le premier de ces deux pics correspond à une réaction invariante puisqu'on le retrouve sur les thermogrammes du 60/40 avec un creuset en TiAl et du 70/30 avec aussi bien un creuset en alumine qu'en TiAl. Ces résultats viennent confirmer l'hypothèse qui avait été faite au chapitre V, à savoir que ce pic correspond bien à la réaction invariante U_6 . Il n'est pas surprenant de constater qu'en partant d'un mélange 50/50, après un certain cycle thermique au contact du TiAl, on retrouve des réactions similaires rencontrées lors d'une ATD en creuset alumine du mélange 70/30, à savoir les pics (10) et (11). Cela prouve que le mélange 50/50 s'est enrichi en Al ou appauvri en Ti par sa forte réactivité avec les parois internes du creuset TiAl.

Rappelons que dans le cas de cycles successifs à températures variables réalisés dans les creusets en alumine, on a remarqué au chapitre V que le pic (7) au chauffage, correspondant au passage du liquide sur la nappe de α (figure VIII.4), se déplaçait également en température mais toutefois de façon moins marquée qu'avec des creusets TiAl : une différence de seulement 30°C a été notée entre le cycle réalisé à 1100°C et ceux réalisés à 1150°C et 1200°C (figure VIII.7). On a expliqué ceci notamment grâce au diagramme ternaire Ti-Al-Ni(Cu) modifié, donné en figure VIII.4, et au fait que le mélange, à ces températures peut ne pas être considéré comme parfaitement homogène et que son interaction avec le creuset en alumine peut être supposée faible. Ainsi le point figuratif du liquide n'a vraisemblablement pas atteint la composition nominale du mélange 50/50. Le liquide se déplace sur la nappe de α en direction du point représentatif du mélange 50/50 supposé homogène, en traversant les isothermes par température croissante revenant à dire que le liquide s'enrichit en Al ou s'appauvrit en Ti.

Dans le cas du creuset TiAl, le déplacement en température du pic (7), suite à l'homogénéisation du mélange 50/50, se fait plus rapidement et n'est donc pas le seul phénomène responsable de cette importante augmentation de la température. En effet, l'élévation de la température au sommet du pic (7) pourrait dans un second temps s'expliquer par l'interaction du liquide avec le creuset en TiAl engendrant une zone de réaction et donc un changement dans la composition nominale du mélange.

D'après le chapitre VII, le liquide du mélange 50/50 doit certainement s'appauvrir exagérément en Ti pour former une zone de réaction riche en α_2 au contact du TiAl.

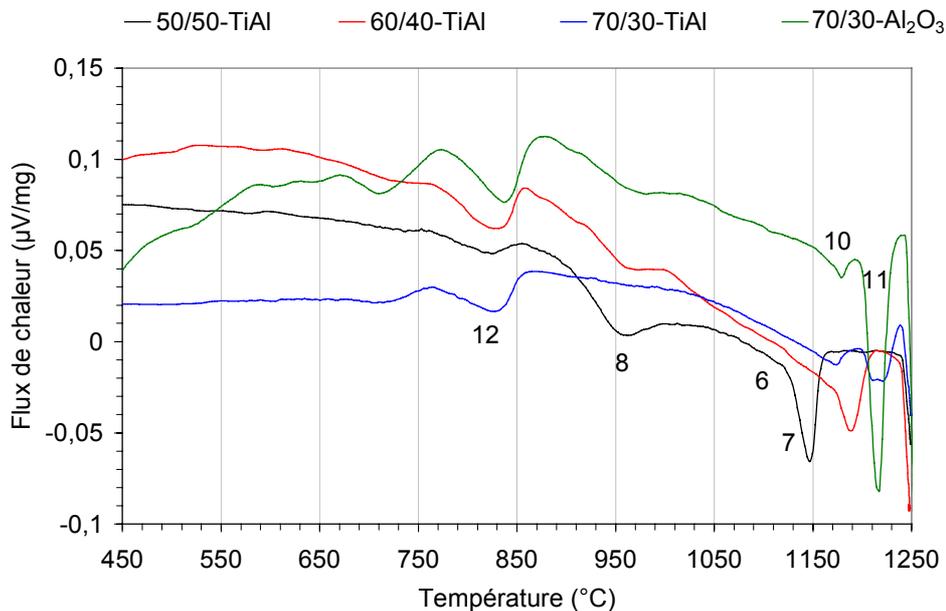


figure VIII.9 : Comparaison des thermogrammes ATD au second chauffage pour les trois mélanges brasés à 1250-60 dans le creuset TiAl et pour le mélange 70/30 brasé dans le creuset alumine.

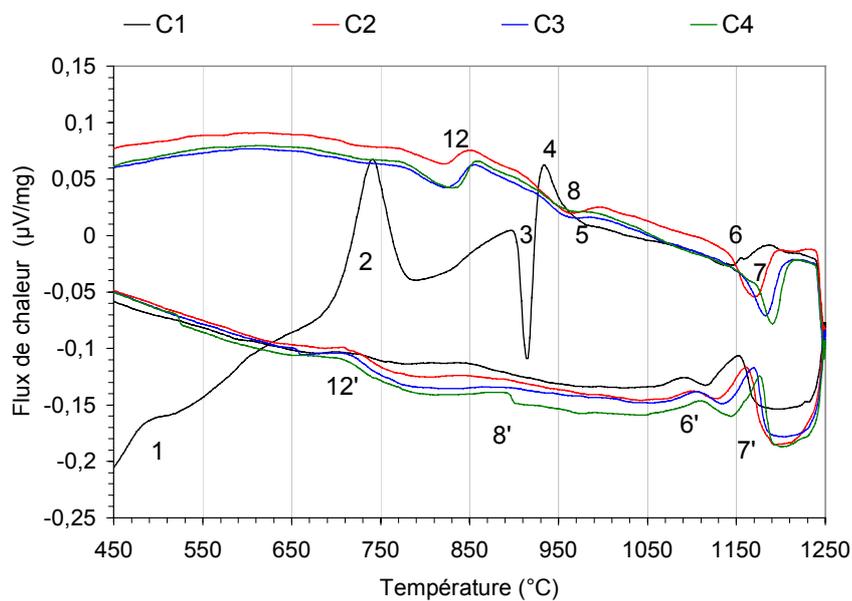


figure VIII.10 : Thermogrammes ATD de l'essai 4-1250-15 réalisé dans un creuset en TiAl.

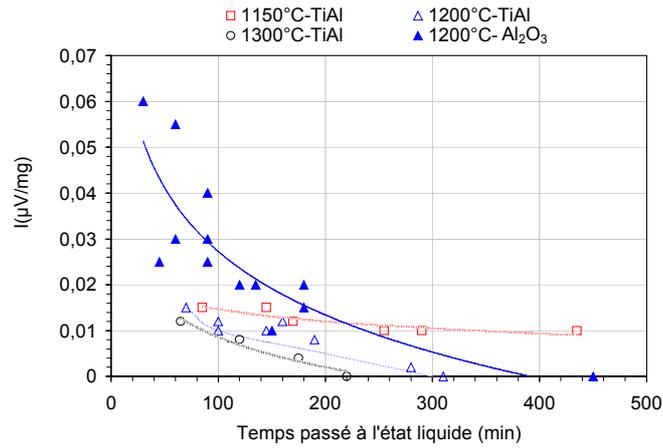


figure VIII.11 : Homogénéisation du mélange 60/40 brasé à différentes températures au contact du creuset TiAl et celle du même mélange porté à 1200°C au contact du creuset alumine.

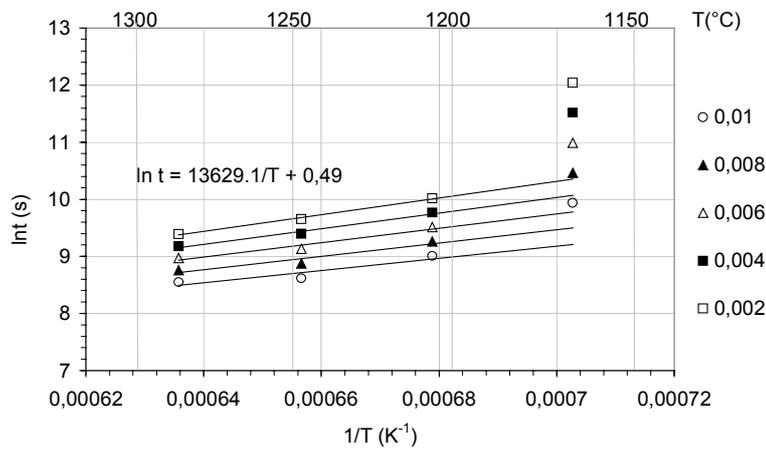


figure VIII.12 : $\ln t$ en fonction de $1/T$ pour chaque température des cycles réalisés en ATD pour le mélange 60/40 dans le creuset TiAl.

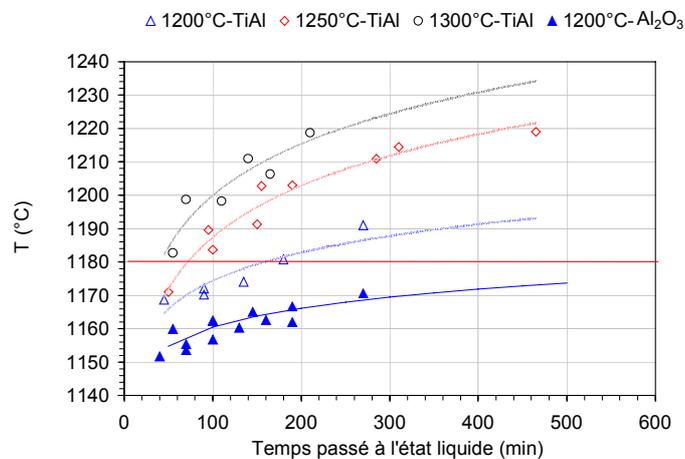


figure VIII.13 : Evolution de la température au sommet du pic (7) pour le mélange 60/40 au contact du creuset alumine et TiAl pour différentes températures.

c Réaction à l'état solide

Contrairement aux ATD réalisées avec le creuset en alumine pour le mélange 50/50, les thermogrammes obtenus avec le creuset en TiAl présentent au second chauffage un pic endothermique vers 850°C alors que le pic (8) est encore présent et que le pic (7) ne s'est pas déplacé au-delà de 1180°C. Ce pic est semblable à celui observé au chapitre V numéroté (12) pour le mélange 70/30 avec le creuset alumine (figure VIII.9). Il s'agit de la réaction à l'état solide engendrant la formation des phases τ_3 et τ_2 , à partir des phases intermétalliques τ_4 et α_2 .

I.3.2 Mélange TiAl/40TiCuNi

La figure VIII.10 indique que les réactions se produisant au premier chauffage lors du brasage-diffusion du mélange 60/40 au contact du TiAl sont identiques quelle que soit la nature du creuset, et correspondent de nouveau aux mêmes réactions que celles décrites précédemment dans le cas du mélange 50/50.

a Homogénéisation

L'homogénéisation du mélange 60/40 est, quelle que soit la nature du creuset, plus rapide que celle du 50/50, plus riche en fondant. De plus, on note cette fois encore, sur la figure VIII.11 que l'homogénéisation se fait plus vite au contact du TiAl qu'au contact de l'alumine et est d'autant plus rapide que la température de brasage est élevée. La figure VIII.12 présente, dans une représentation semi-logarithmique, le temps d'homogénéisation en fonction de l'inverse de la température absolue. Etant donné qu'une seule température a été explorée lors des ATD en creuset alumine (1200°C), il n'est alors pas possible de déterminer l'énergie d'activation du phénomène d'homogénéisation au contact de l'alumine. En revanche, dans le cas des ATD en creuset TiAl, on constate que les points relatifs à l'ATD à 1150°C ne s'alignent pas avec ceux des ATD réalisées à plus hautes températures. De nouveau, comme pour le mélange 50/50, cela pourrait s'expliquer par le fait que le frittage prend le pas sur le brasage-diffusion. Dans le domaine de température de 1200 à 1300°C et quel que soit le temps passé à l'état liquide, seul un phénomène apparaît à l'origine de l'homogénéisation, dont l'énergie d'activation vaut 115kJ.mol⁻¹. Il s'agit vraisemblablement du phénomène de brasage-diffusion du mélange 60/40 au contact du TiAl. Cette valeur reste proche de celle obtenue pour le mélange 50/50 au contact du TiAl, à savoir : 166kJ.mol⁻¹. Aussi, on peut honnêtement supposer qu'il s'agit du même phénomène que le mélange soit riche ou pauvre en fondant.

b Evolution de la température caractéristique du dernier pic (7)

La figure VIII.13 indique que la température au sommet du pic (7) évolue beaucoup plus rapidement lors des ATD en creuset TiAl qu'en creuset alumine et lorsque le mélange est moins riche en fondant. De nouveau, comme pour le mélange 50/50 au contact du TiAl,

on observe un dédoublement du dernier pic ATD après que le sommet du pic (7) ait atteint la température critique de 1180°C, déjà définie pour ce mélange. Cela prouve d'une part l'interaction du mélange 60/40 avec le creuset TiAl, et d'autre part que le changement de composition du mélange qui s'ensuit s'accompagne d'un changement de triangle de compatibilité pour lequel la solidification se termine en U_6 à 1180°C. On peut noter qu'à 1200°C, même après 8 heures passées à l'état liquide dans un creuset alumine, le pic (7) n'atteint pas la température critique de 1180°C alors qu'il suffit d'environ 3 heures avec un creuset TiAl.

I.3.3 Mélange TiAl/30TiCuNi

Le thermogramme ATD présenté en figure VIII.14 du mélange 70/30 au contact du TiAl, indique que les réactions sont en tous points comparables à celles observées avec le creuset en alumine (chapitre V), pour les mêmes conditions d'essais.

a Homogénéisation

L'homogénéisation du mélange 70/30, le moins riche en fondant, se fait encore plus rapidement que pour les deux autres mélanges. En effet, le temps nécessaire à l'homogénéisation est d'environ 200 minutes dans le cas du creuset alumine pour un traitement à 1250°C, et est pratiquement instantanée avec le creuset TiAl.

b Evolution de la température caractéristique du dernier pic (11)

Sur la figure VIII.15, on constate, quel que soit le creuset, que la température du pic (11) se situe au-dessus de 1200°C et augmente au cours du temps passé à l'état liquide. Ce pic précède le pic (10) déjà définie comme étant la réaction péritectique U_6 . Au bout d'un certain temps, à 1300°C, on constate que la composition du mélange semble ne plus varier puisqu'on observe toujours les mêmes réactions. Si la température au sommet du pic (11) ne varie plus, par contre, son intensité s'accroît fortement au fil des boucles alors que le pic (10) est toujours présent (figure VIII.16). Il est intéressant de noter que cette ATD dénommée 3-1300-60, conduit à un creuset totalement réagi.

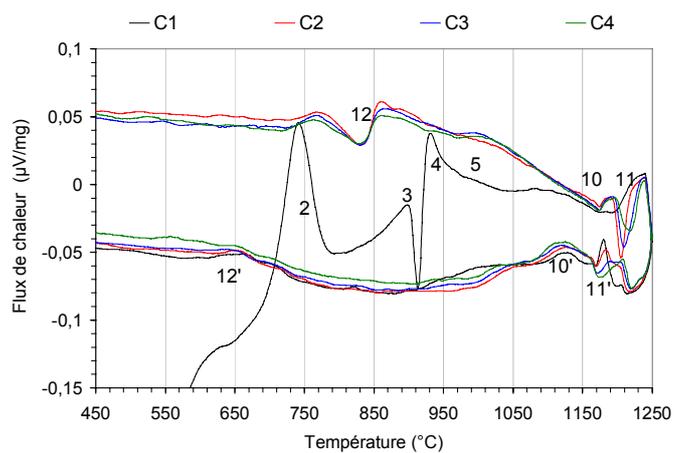


figure VIII.14 : Thermogrammes ATD de l'essai 3-1250-15 réalisé dans un creuset en TiAl.

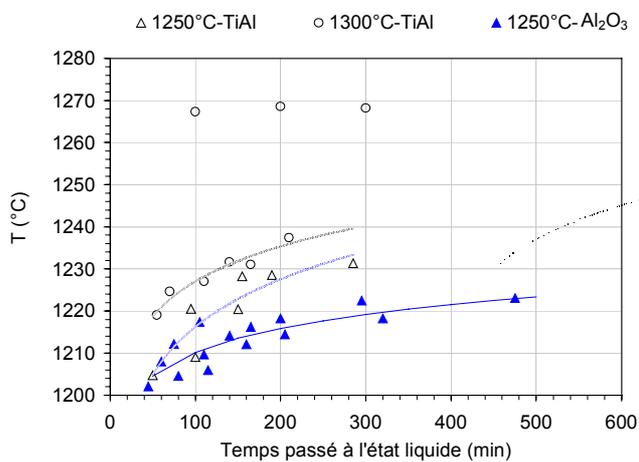


figure VIII.15 : Evolution de la température au sommet du pic (11) pour le mélange 70/30 au contact du creuset alumine et TiAl pour différentes températures.

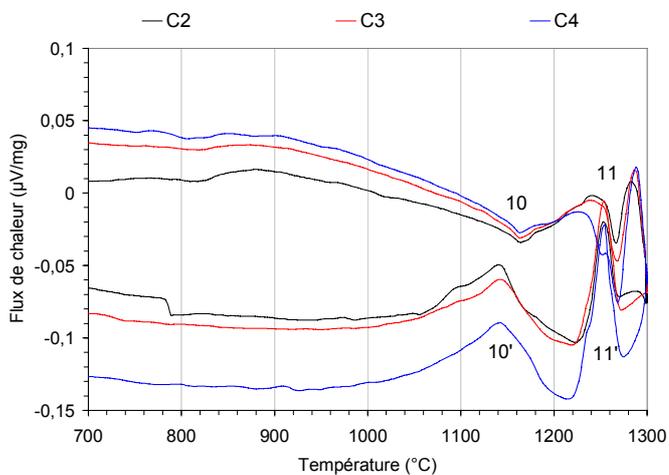
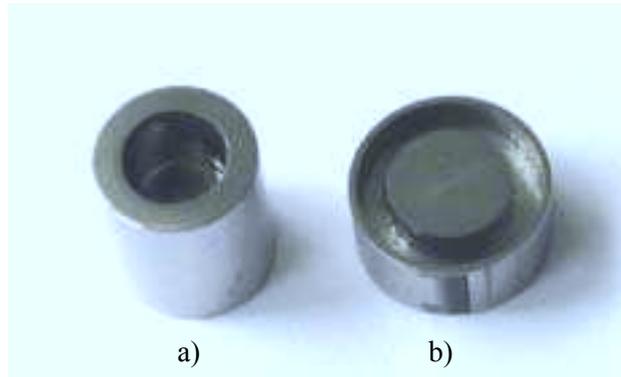


figure VIII.16 : Thermogrammes ATD de l'essai 3-1300-60 réalisé dans un creuset en TiAl.



micrographie VIII.3 : Pièce supérieure (a) et inférieure (b) en TiAl placée de part et d'autre du préfritté lors des essais de dilatométrie.



micrographie VIII.4 : Montage de dilatométrie pour le brasage-diffusion de préfrittés TiAl/TiCuNi entre deux pièces massives en TiAl.



micrographie VIII.5 : Anneau en Zircaloy placé autour du préfritté lors des essais de dilatométrie.

Mélange	T(°C)	temps palier	Getter Zircaloy	h ₀ (mm)	φ ₀ (mm)	D ₀	h _f (mm)	φ _f (mm)	A(%)	R(%)	k
70/30	1200	8h	Oui	4,90	4,83	0,698	4,46	4,42	-8,98	-8,49	0,99
	1250	8h	Oui	4,87	5,02	0,722	4,34	4,45	-10,88	-11,35	1,01
	1250	8h	Non	4,93	4,88	0,688	4,42	4,34	-10,34	-11,07	1,01
	1300	8h	Oui	4,91	4,95	0,672	3,95	4,32	-19,55	-12,73	0,92
	1200	8h	Non	4,91	5,15	0,920	4,85	5,24	-1,22	1,74	0,97
	1250	8h	Oui	4,92	5,18	0,920	4,84	5,20	-1,63	0,00	0,98
	1300	8h	Non	0,92	5,20	1,000	0,76	5,35	-17,39	2,88	0,80
	1200	8h	Non	0,91	4,86	0,709	0,83	4,80	-8,79	-1,23	0,92
	1250	8h	Non	0,92	5,00	0,738	0,79	4,86	-14,13	-2,80	0,88
	1200	8h	Non	0,47	4,88	0,783	0,43		-8,51		
	1250	8h	Non	0,49	4,86	0,727	0,34		-30,61		
	1300	8h	Non	0,49	4,97	0,706	0,30		-38,77		
60/40	1150	8h	Oui	4,91	4,88	0,716	4,72	4,53	-3,87	-7,17	1,04
	1200	8h	Non	4,91	4,97	0,676	4,19	4,50	-14,66	-9,46	0,94
	1250	8h	Non	4,92	4,97	0,677	4,28	4,52	-13,01	-9,05	0,96
	1250	8h	Oui	4,89	4,87	0,702	4,05	4,31	-17,18	-11,5	0,94
	1150	8h	Non	4,90	5,10	0,980	4,82	5,20	-1,63	1,96	0,96
	1250	8h	Oui	4,91	5,15	0,980	4,63	5,20	-5,70	0,01	0,93
	1150	8h	Non	0,92	5,11	0,758	0,85	5,00	-7,61	-2,15	0,94
	1200	8h	Non	0,92	5,12	0,712	0,75	5,10	-18,48	-0,39	0,82
	1250	8h	Non	0,92	5,12	0,713	0,71	5,12	-22,83	0,00	0,77
	1150	8h	Non	0,48	5,11	0,685	0,40		-16,66		
	1200	8h	Non	0,47	5,11	0,636	0,40		-14,89		
	1250	8h	Non	0,48	5,13	0,692	0,35		-27,08		
50/50	1150	8h	Non	4,92	4,94	0,700	4,24	4,38	-13,82	-11,34	0,97
	1150	8h	Oui	4,92	4,93	0,693	4,20	4,30	-14,63	-12,78	0,98
	1200	8h	Non	4,91	4,85	0,711	3,40	5,05	-30,75	4,12	0,67
	1200	8h	Oui	4,90	4,92	0,689	3,55	4,85	-27,55	-1,42	0,73
	1250	8h	Oui	4,91	5,09	0,694			-49,08		
	1150	8h	Oui	4,90	5,18	1,000	4,65	5,22	-5,10	0,77	0,94
	1150	8h	Oui	0,93	4,96	0,721	0,76		-18,28		
	1200	8h	Oui	0,93	5,04	0,707	0,73	4,80	-21,51	-5,38	0,82
	1250	8h	Non	0,93	4,94	0,728	0,69	5,00	-25,81	1,21	0,73
	1150	8h	Non	0,48	5,01	0,686	0,32		-33,33		
	1200	8h	Non	0,48	4,96	0,674	0,36		-25,00		
	1250	8h	Non	0,45	4,98	0,656	0,28		-37,77		

tableau VIII.3: Synthèse des essais de brasage-diffusion réalisés à partir des mélanges de poudres (%mass. TiAl/%mass. TiCuNi) préfrittés à l'état solide à 890°C pendant 24h.

II Simulation du brasage-diffusion par dilatométrie

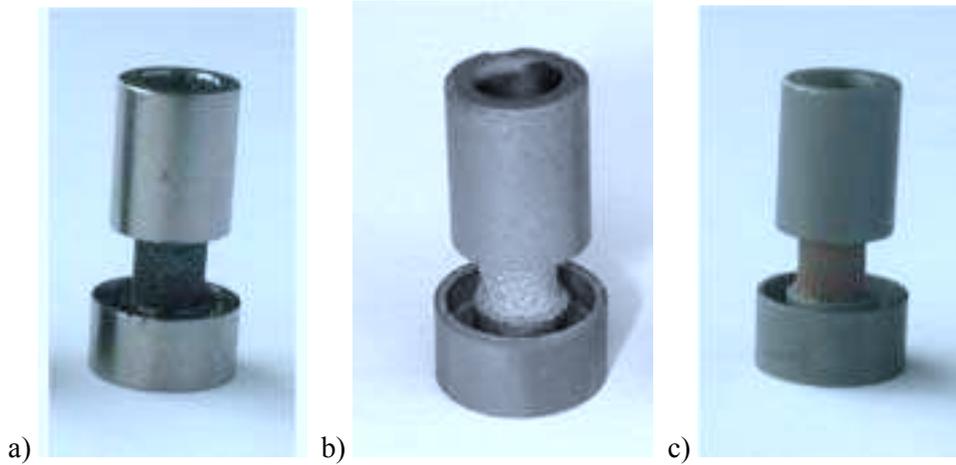
II.1 Présentation des conditions opératoires

Pour étudier le brasage-diffusion des préfrittés non denses ($D_0 \approx 0,7$) au contact du TiAl, des essais originaux de dilatométrie ont été réalisés. Ils consistent, pour chaque température de brasage à enregistrer la variation de hauteur d'un préfritté entre deux pièces en TiAl. La procédure expérimentale est similaire à celle déjà définie au chapitre VI, à savoir les préfrittés subissent une chauffe à 20°C/min, de la température ambiante à la température de brasage, suivie d'un palier isotherme de 8h puis d'un refroidissement à 20°C/min. Une précharge de 20g (soit 0,01MPa) est placée sur l'échantillon. Pour réaliser ces essais, des pièces massives en Ti-48Al-2Cr-2Nb (%at.) ont été usinées et sont présentées sur la micrographie VIII.3 (a et b). Dans la pièce inférieure du montage de hauteur 5mm et de diamètre extérieur 10mm, une gorge de 3mm de profondeur a été usinée de façon à récupérer le liquide qui s'échapperait du préfritté, pour les plus hautes températures. Quant à la pièce supérieure de diamètre extérieur 8mm et de hauteur 10mm, elle présente un trou de diamètre 5mm sur une profondeur de 5mm. Le palpeur en alumine du dilatomètre vient alors s'ajuster à l'intérieur de ce trou, centrant ainsi le montage. Toutes les faces fonctionnelles du montage et de l'échantillon sont rectifiées de façon à avoir un parfait parallélisme.

Le préfritté de hauteur 5, 1 ou 0,5 mm est placé entre ces deux pièces en TiAl et l'ensemble est positionné entre le palpeur (mobile) et le porte échantillon (fixe) en alumine, comme l'indique la micrographie VIII.4. Les deux plus faibles épaisseurs de joint reflètent plus le brasage-diffusion que SNECMA envisage actuellement. En revanche, l'échantillon de plus forte épaisseur permettra d'étudier préférentiellement la cinétique de densification des préfrittés au contact du TiAl massif. Pour cette même épaisseur de 5mm, des essais seront entrepris sur des échantillons denses de façon à étudier si leur interaction avec le TiAl (formation d'une zone de réaction) présentera un effet sur leur réponse dilatométrique.

Plusieurs essais ont été réalisés dans les mêmes conditions de contamination en oxygène que celles concernant la densification des préfrittés seuls, à savoir un vide secondaire et un "getter" en Zircaloy (micrographie VIII.5), et ce tant qu'il s'agit d'assembler des préfrittés de 5mm de haut. Pour les épaisseurs de 1 et 0,5 mm, l'anneau en Zircaloy a été le plus souvent retiré suite à son possible soudage aux pièces TiAl empêchant le retrait axial de se faire convenablement. Il a été vérifié que pour d'aussi faibles épaisseurs, l'absence de "getter" n'influçait pas le retrait de l'échantillon, les pièces massives en TiAl jouant dans ce cas le rôle de capteur de l'oxygène résiduel. Pour chaque température de brasage, le déplacement relatif à l'ensemble "porte-échantillon+pièces TiAl" est mesuré afin de remonter à la densification du joint seul.

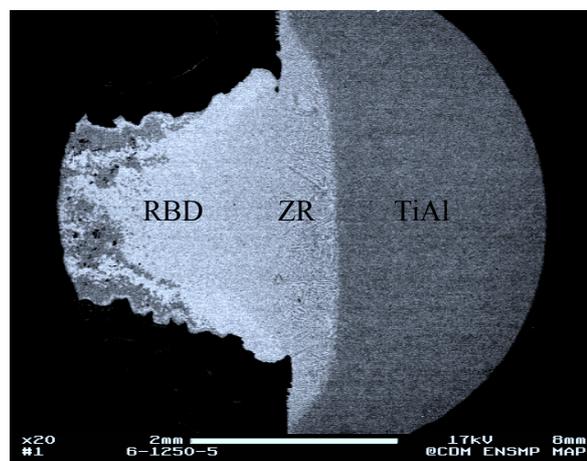
Le tableau VIII.3 présente la synthèse des essais réalisés.



micrographie VIII.6 : Assemblage d'un préfritté 50/50 non dense de hauteur 5mm entre deux pièces massives en TiAl, avant traitement thermique (a), après traitement thermique à 1150°C pendant 8h sous vide secondaire, avec un "getter" en Zircaloy (b), et sans Zircaloy (c).



micrographie VIII.7 : Assemblage d'un préfritté 50/50 dense de hauteur 5mm entre deux pièces massives en TiAl après traitement thermique à 1150°C pendant 8h sous vide secondaire avec un "getter" en Zircaloy.



micrographie VIII.8 : Aspect du préfritté 60/40 non dense de hauteur 5mm entre deux pièces en TiAl, après un traitement thermique à 1250°C-8h sous vide secondaire.

II.2 Observations microstructurales

La micrographie VIII.6 et la micrographie VIII.7 présentent la physionomie des échantillons après un essai dilatométrique. On peut constater que le "getter" et la densité relative initiale (D_0) du préfritté ont une influence sur l'aspect des surfaces latérales et la forme de l'échantillon. Ainsi, la surface latérale est légèrement oxydée en l'absence de "getter", et rugueuse en partant d'un préfritté non dense. Quant au préfritté dense avec "getter", sa surface libre est brillante et lisse, et mouille parfaitement bien la surface inférieure et supérieure du TiAl. Par ailleurs, on observe pour les échantillons non denses une forme en diabolo, liée au brasage de la face supérieure et inférieure de l'échantillon au TiAl, empêchant le retrait radial de se poursuivre (micrographie VIII.6b). D'autre part, la micrographie VIII.8 laisse à penser que la densification est anisotrope, ce qui est confirmé par le calcul du facteur d'anisotropie (tableau VIII.3). En effet, on devine facilement que le TiAl va attirer à lui le liquide du RBD formant ainsi une zone de réaction (ZR). Aussi, ce déficit de liquide au cœur de l'échantillon va ralentir sa cinétique de densification alors que l'excès de liquide à l'interface RBD/ZR va la favoriser. **Cependant, étant donné que les essais n'ont été réalisés que dans le sens axial, seul le modèle isotrope n'a pu être appliqué.** Les valeurs de densité relative (D), obtenues à partir de ces essais, seront alors faussées car elles ne reflèteront pas la stricte réalité. Seuls, les échantillons préalablement densifiés ($D_0 \approx 1$) ne présentent pas cette forme en diabolo comme l'indique la micrographie VIII.7.

Comme on peut le remarquer dans le tableau VIII.3, les valeurs finales du retrait axial et radial mesurées au pied à coulisse avec une précision de $10\mu\text{m}$ pour les échantillons de 5mm d'épaisseur, sont différentes à partir de 1200°C pour le mélange 50/50, 1250°C pour le mélange 60/40 et 1300°C pour le 70/30. De nouveau, on observe un écart de 50°C entre ces températures pour les trois mélanges au contact du TiAl. Toutefois, les températures sont supérieures de 75°C comparées à celles obtenues en l'absence de TiAl.

II.3 Comparaison de la densité relative des préfrittés seuls avec ceux au contact du TiAl massif

A partir du retrait axial, corrigé par le "blanc" de l'ensemble porte-échantillon+pièces TiAl, on calcule, dans l'hypothèse d'un retrait isotrope (annexe 20), la densité relative D , selon la relation :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{D_0 - D}{D} = 3 \frac{\Delta h}{h_0}$$

Soit,

$$D = \frac{D_0}{1 + 3 \times \frac{\Delta h}{h_0}} \quad \text{où } \Delta h = h - h_0.$$

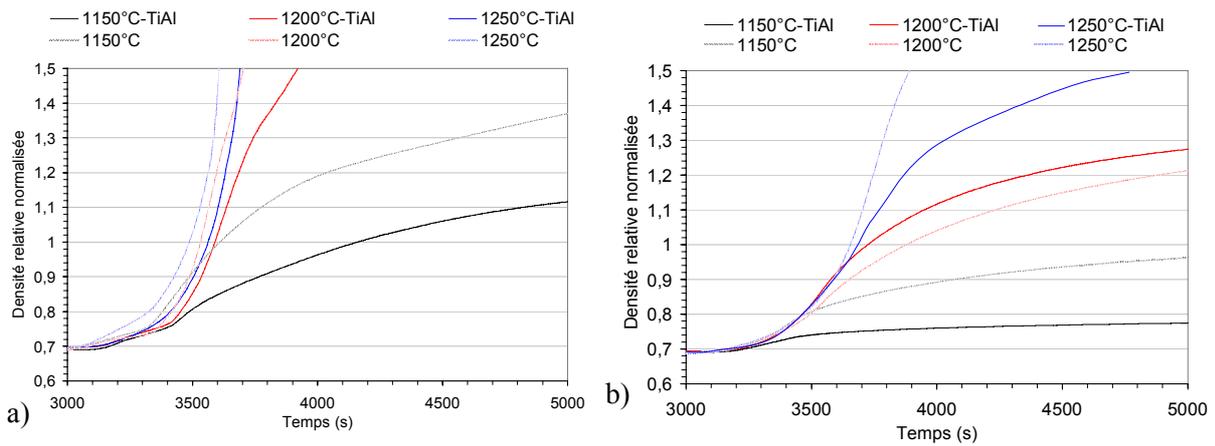


figure VIII.17 : Densité relative normalisée à 0,7 des préfrittés 50/50 (a) et 60/40 (b) d'épaisseur initiale 5mm frittés seuls, ou au contact du TiAl, pour différentes températures de maintien isotherme.

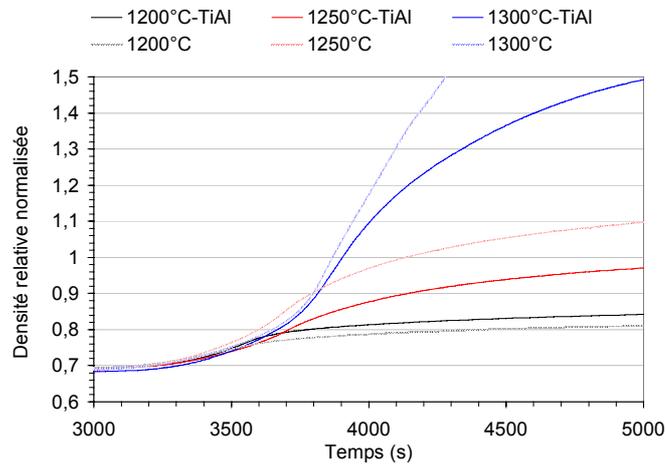


figure VIII.18 : Densité relative normalisée à 0,7 des préfrittés 70/30 d'épaisseur initiale 5mm frittés seuls, ou au contact du TiAl, pour différentes températures de maintien isotherme.

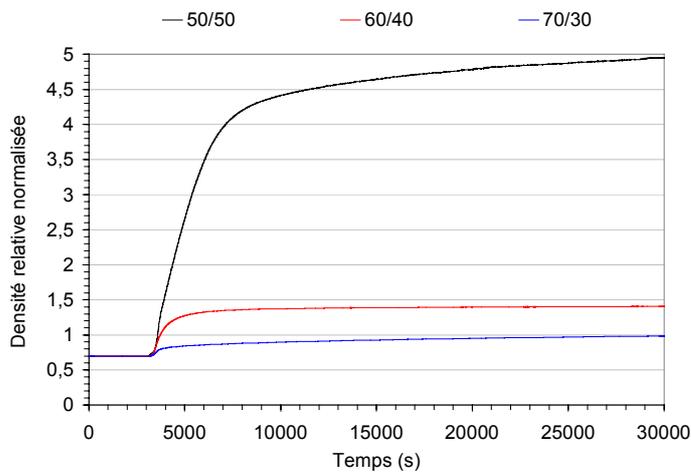


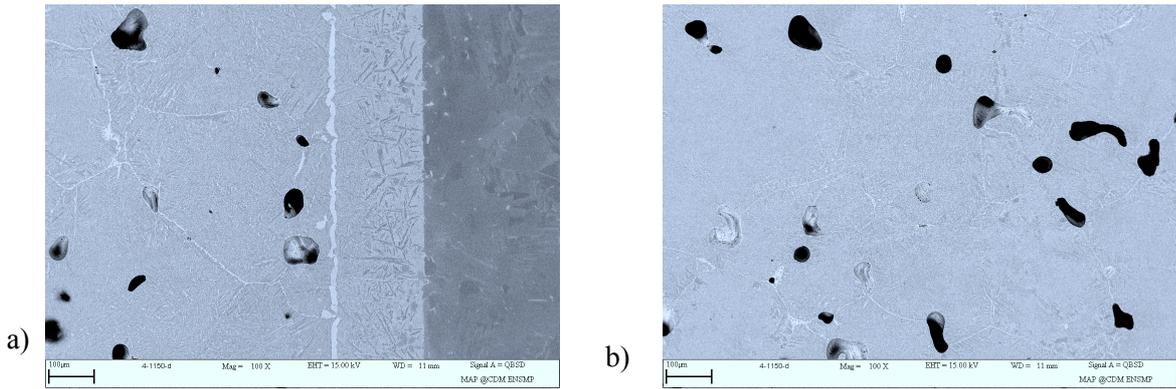
figure VIII.19 : Densité relative normalisée à 0,7 pour les préfrittés d'épaisseur initiale 5mm, frittés au contact du TiAl à 1200°C-8h sous vide secondaire.

En comparant, pour une température de brasage donnée, les cinétiques de densification obtenues à partir d'un préfritté seul et d'un préfritté au contact du TiAl, on est en mesure de savoir à partir de quel moment le brasage-diffusion intervient.

La figure VIII.17 et la figure VIII.18 indiquent clairement que la cinétique de densification des préfrittés de 5mm d'épaisseur se ralentit au contact du TiAl dès le début de la densification dans le domaine de température envisagé. Seul le mélange 70/30 à 1200°C semble présenter une cinétique comparable indiquant une faible interaction du préfritté avec le TiAl. **Ce changement de cinétique de la densification provient du fait que le liquide, dans le cas du brasage-diffusion, en plus de réagir avec les poudres solides de TiAl, réagit avec le TiAl massif pour former une zone de réaction. Il s'ensuit tout naturellement un épuisement de liquide au centre de l'échantillon rendant sa densification plus difficile.** Cet appauvrissement en liquide au cœur de l'échantillon et son enrichissement au contact du TiAl sont remarquablement mis en évidence par le brasage-diffusion réalisé à partir d'échantillons denses (micrographie VIII.9). La figure VIII.19 indique que la densification, à une température donnée, est d'autant plus difficile que le mélange est pauvre en fondant, ce qui est conforme aux prévisions et conforte ce qui vient d'être dit.

II.4 Influence de l'épaisseur initiale des préfrittés

Sur la figure VIII.20, on constate qu'une valeur de densité relative, à une température donnée, est atteinte d'autant plus vite que l'épaisseur initiale du joint est faible et ce indépendamment de la teneur en fondant. Une saturation de la densité relative semble même être atteinte avec le mélange 50/50 brasé à 1150°C et cela encore plus rapidement que l'épaisseur du joint est faible. Pour les deux plus faibles épaisseurs, le joint présente une solidification isotherme alors qu'il reste énormément de porosité malgré une densité relative à saturation de 1,35. En revanche, la plus forte épaisseur conserve après 8h à 1150°C une petite quantité de liquide qui est en passe de se résorber dans le TiAl massif et ainsi voir sa densité relative saturer. **Dans la mesure où s'installe dans le joint une solidification isotherme à 1150°C il n'est pas surprenant d'une part d'observer une saturation de sa densité relative et d'autre part de constater que cette résorption de liquide dans le TiAl massif demande un temps d'autant plus long que l'épaisseur du joint est importante. Cette épaisseur du joint est très certainement proportionnelle au trajet que doit parcourir le liquide. Par ailleurs, cela indique qu'il est peu vraisemblable que l'on obtienne un joint parfaitement dense et homogène (solidification isotherme) en partant d'un préfritté non dense, à moins que la température de brasage passe de 1150°C à plus de 1200°C (par exemple 1250°C).** En effet, au-delà de 1200°C apparaît une réaction invariante U_6 faisant intervenir un liquide. Pour le mélange le plus pauvre en fondant, on est en mesure de déterminer en palier isotherme et pour différentes températures le temps au bout duquel la densité relative prend différentes valeurs.



micrographie VIII.9 : Microstructure du joint brasé au cours de l'essai dilatométrique à 1150°C-8h, à partir du préfritté dense 60/40 à l'interface TiAl/Zr (a) et au cœur du joint (b).

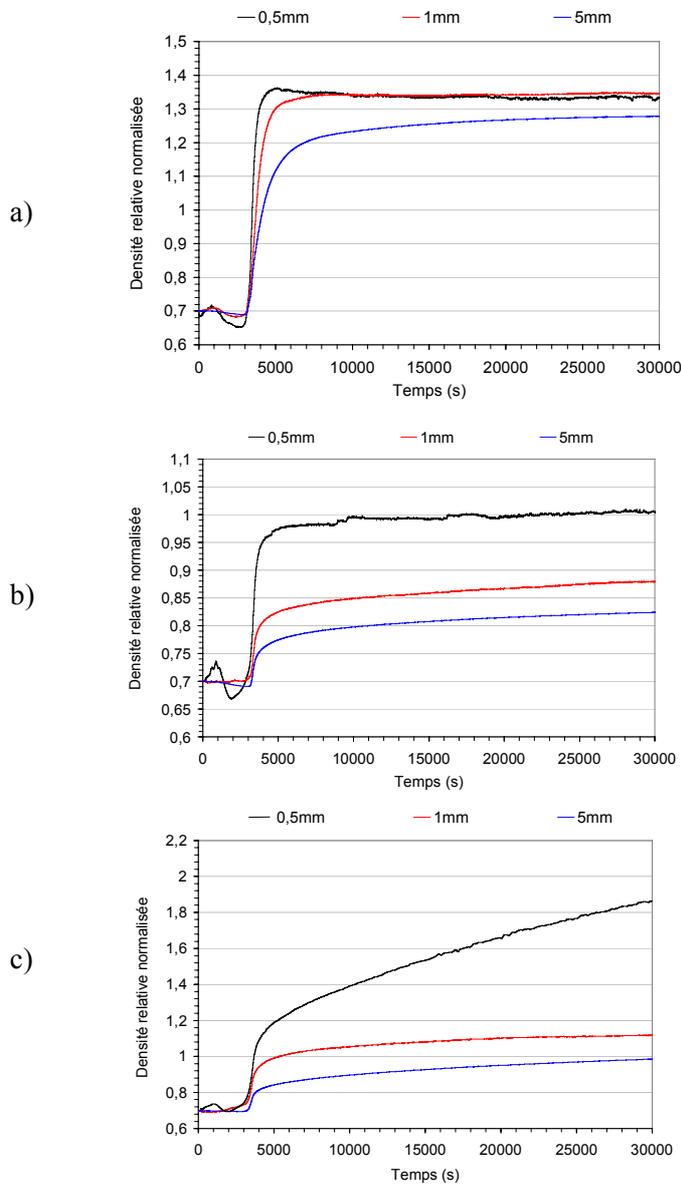


figure VIII.20 : Densité relative normalisée à 0,7 des préfrittés 5-1150 (a), 4-1150 (b) et 3-1200 (c), d'épaisseur initiale variable au contact du TiAl.

Il a ainsi été reporté sur la figure VIII.21, le logarithme népérien du temps au bout duquel on obtient une densité relative de 0,85; 0,9; 0,95 et 1, en fonction de l'inverse de la température absolue de brasage. On obtient une série de droites parallèles dont la pente s'identifie à $E_a/\beta R$. **Ainsi, l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le phénomène de brasage-diffusion des mélanges 70/30 est égale à 1228.β kJ.mol⁻¹.** A titre de comparaison, la valeur de l'énergie d'activation déterminée au chapitre VI dans le cas du frittage de ce même mélange 70/30, pour le dernier stade de la densification, est de 2850.n kJ.mol⁻¹.

II.5 Brasage-diffusion à l'aide de préformes denses

Pour pallier la présence de phénomènes concurrentiels ou associatifs au cours du brasage-diffusion des préfrittés liée à la formation d'une zone de réaction, il a été envisagé d'utiliser des préformes denses. En effet, lors du brasage-diffusion, après une éventuelle densification complète de la préforme et avant sa totale solidification isotherme, l'épuisement de son liquide intergranulaire doit se poursuivre au contact du TiAl conduisant à la croissance de la zone de réaction. Aussi, le retrait axial de la préforme relatif à cette résorption du liquide peut ou non être compensé par un accroissement de volume de cette zone de réaction, ou bien à l'inverse peut être accentué par une diminution de volume de ZR.

Ainsi, par l'utilisation de préformes denses avec des conditions de brasage-diffusion n'entraînant pas d'effondrement ou d'écoulement de la préforme, on est capable de savoir si la formation et la croissance de ZR se fait par augmentation ou diminution de volume. Les trois mélanges de poudres ont donc subi des conditions de frittage conduisant à une densité relative proche de 1 (tableau VIII.3). Les mélanges 50/50 et 60/40 ont été préfrittés à 1200°C pendant 15minutes, et le mélange 70/30 à 1250°C durant 30minutes en accord avec l'étude présentée au chapitre VI. Ces préfrittés ont été découpés puis rectifiés afin d'obtenir une épaisseur initiale de 5mm avec des faces bien parallèles. Placées entre deux pièces en TiAl, ces préformes denses subissent un essai de dilatométrie. En palier isotherme, tous les préfrittés supposés denses présentent un retrait axial dû à la formation et à la croissance de la zone de réaction aux dépens des pièces massives en TiAl et du liquide intergranulaire des préformes. Ce retrait, suivant la composition du mélange et la température de brasage, varie de 2 à près de 15% (figure VIII.22), équivalent à un retrait volumique de 6 à 45%. Aussi, à la vue de ces résultats, on serait tenter de dire que la formation et la croissance de la zone de réaction se fait par contraction de volume. Toutefois, ayant le plus souvent constaté un léger écroulement ou écoulement de la préforme, les résultats de ces essais doivent être relativisés, d'autant plus qu'il nous paraît inconcevable de mesurer des retraits volumiques aussi importants que 45%. Habituellement, il est raisonnable de penser que ce retrait ne peut dépasser 10 à 15% en volume.

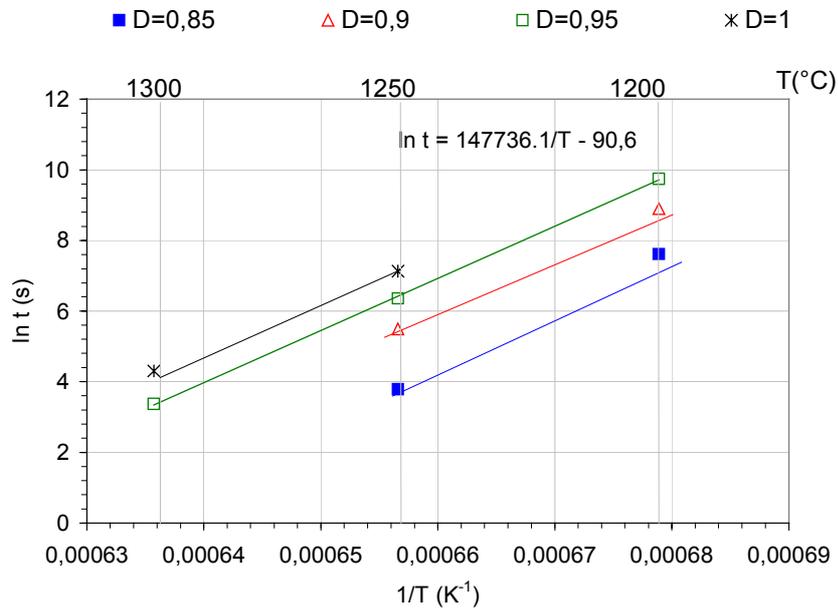


figure VIII.21 : Temps nécessaire pour atteindre une densité relative donnée pour le mélange 70/30 au contact du TiAl.

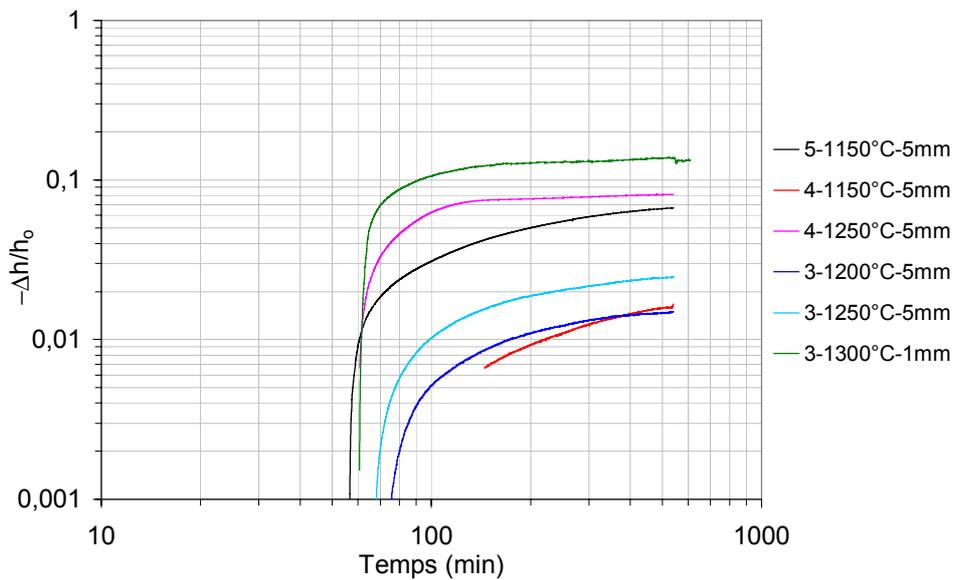
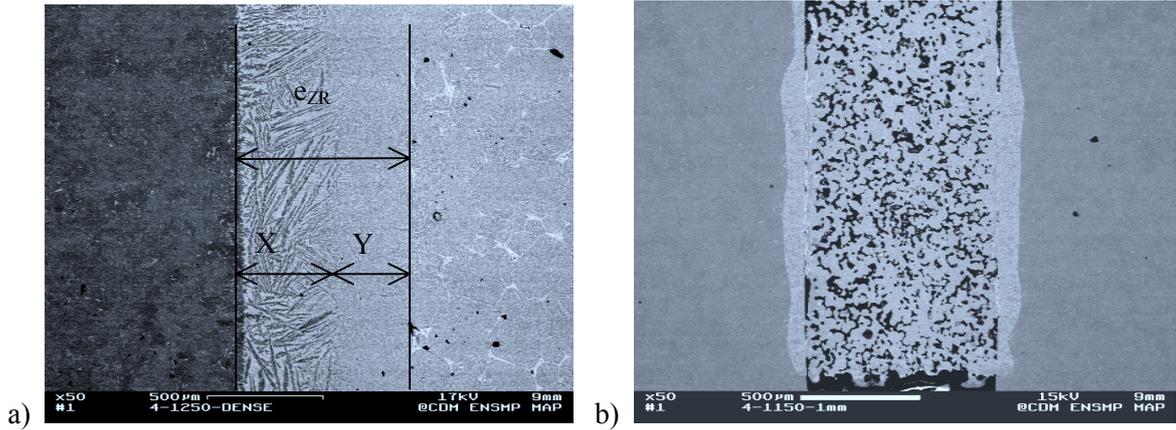
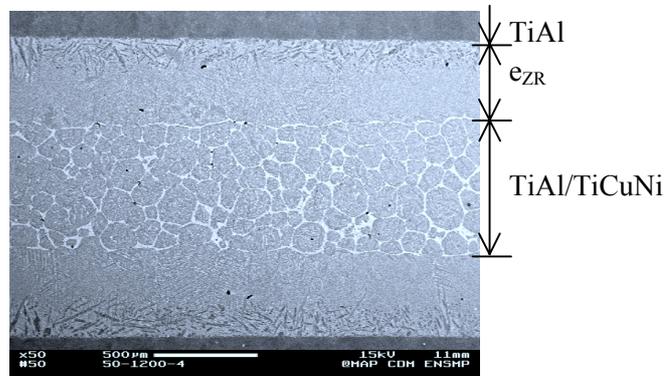


figure VIII.22 : Représentation logarithmique du retrait axial en fonction du temps pour des préformes denses de composition différente, de 1 ou 5 mm d'épaisseur et brasés durant 8 heures à différentes températures.



micrographie VIII.10 : Zone de réaction formée à l'interface TiAl/RBD60/40 dense de 5mm d'épaisseur brasé à 1250°C-8h (a) et d'un non dense ($D_0 \approx 0,7$) de 1mm d'épaisseur brasé à 1150°C-8h (b) à partir d'un essai dilatométrique.



micrographie VIII.11 : Microstructure type d'un joint TiAl/50TiCuNi brasé sous vide secondaire à 1200°C pendant 4heures entre deux pièces massives en TiAl.

	e_i	% fondant	T(°C)-t(min)	e_{ZR} (μm)	X (μm)	Y (μm)
Essais dilatométriques	5mm	50	1150-480	509	317	192
		40	1150-480	210	210	0
			1250-480	812	706	106
		30	1200-480	377	259	118
			1250-480	672	372	300
Essais de traction	1mm	50	1200-15	171		
			1200-240	433		
		40	1200-15	130		
			1200-240	319		
		30	1250-15	82		
			1250-240	216		
Essais de BD par un feuillard TiCuNi	50 μm	100	1100-15	65		
			1100-120	120		
	200 μm	100	1100-15	130		
			1100-120	230		
			1200-15	235		
			1200-120	425		

tableau VIII.4 : Récapitulatif des conditions opératoires de joints à partir desquels les épaisseurs de la zone de réaction ont été mesurées.

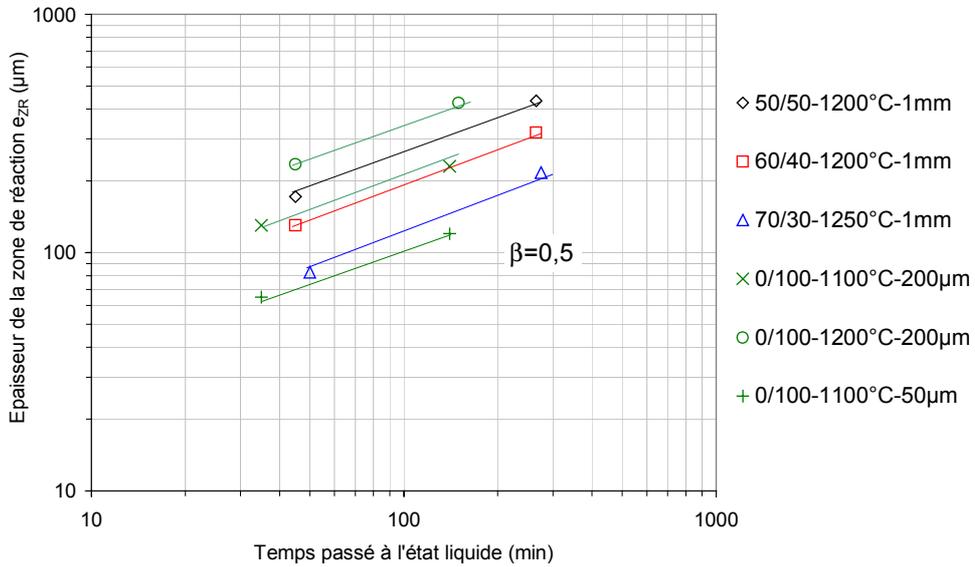


figure VIII.23 : Epaisseur de la zone de réaction en fonction du temps passé à l'état liquide, pour des préfrittés TiAl/TiCuNi ou des feuillets de TiCuNi brasés entre deux pièces massives en TiAl.

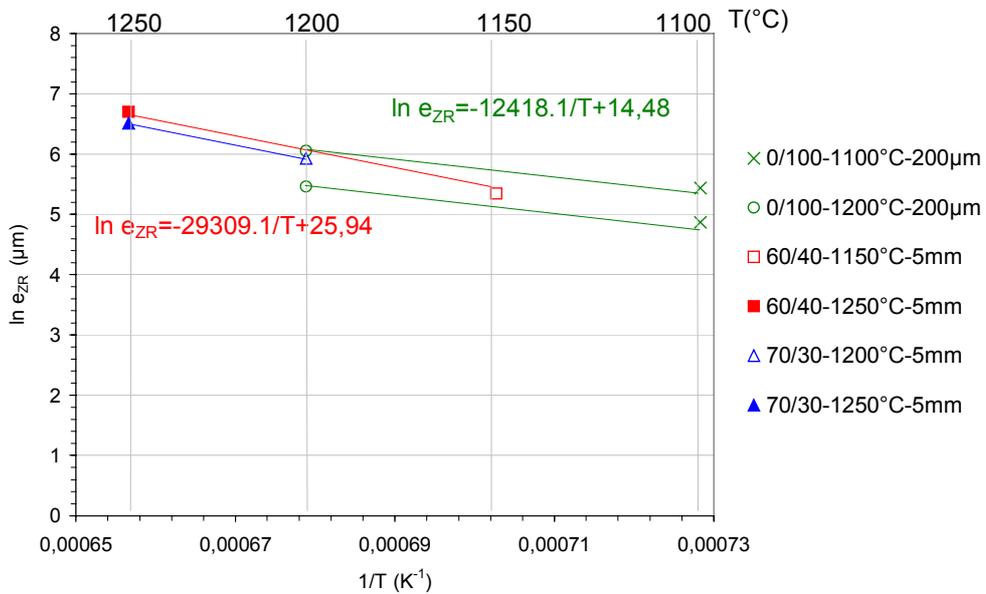


figure VIII.24 : Epaisseur de la zone de réaction en fonction de l'inverse de la température de brasage, pour des préfrittés TiAl/TiCuNi ou des feuillets de TiCuNi brasés entre deux pièces massives en TiAl .

III Croissance de la zone de réaction

La croissance de la zone de réaction (ZR) est régie très certainement par un mécanisme à la fois de diffusion et de dissolution, si le schéma réactionnel, défini au chapitre VII, est encore opérant. Elle est dans tous les cas thermiquement activée et on peut alors tracer en échelle semi-logarithmique l'évolution de l'épaisseur de la zone de réaction (e_{ZR}) en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$), de façon à déterminer l'énergie d'activation du processus le plus lent. De même, si on transcrit en échelle logarithmique sa cinétique de croissance, définie par la relation $e_{ZR}=k_p t^\beta$, on peut en déduire le paramètre β . **Dans la mesure où cette croissance de ZR est gouvernée par un phénomène de diffusion à l'état solide, β doit valoir 0,5.** Parfois, il est utile de distinguer dans e_{ZR} , la part formée aux dépens du TiAl massif (X) de celle formée aux dépens de la préforme (Y), soit $e_{ZR}=X+Y$ (micrographie VIII.10a). Pour cela, il faut pouvoir repérer l'interface initiale. C'est ce que l'on a cherché à faire avec les essais dilatométriques. Seuls ont pu être exploités les résultats obtenus à partir des préformes denses de 5 mm d'épaisseur, figurant au tableau VIII.3. En effet, la zone de réaction présentait une épaisseur régulière et continue (micrographie VIII.10a) ce qui était loin d'être le cas pour les préformes non denses (micrographie VIII.10b). Par ailleurs, on peut voir que la zone de réaction semble ne se former qu'à partir du TiAl massif.

D'autre part, on disposait de l'épaisseur de la zone de réaction formée à partir des assemblages plan sur plan servant aux essais de traction. Rappelons que ces éprouvettes ont nécessité des préformes denses de 1mm d'épaisseur et concernent l'ensemble des mélanges TiAl/TiCuNi étudiés. La microstructure type d'un joint brasé est donnée en micrographie VIII.11.

Enfin, lors de l'étude du brasage-diffusion par un feuillard TiCuNi (chapitre VII), des jeux de 50 et 200 μ m ont permis d'accéder à des épaisseurs de zone de réaction. Seules ont été retenues les valeurs de e_{ZR} qui présentaient des valeurs non nulles de e_{ZL} . En d'autres termes, les jeux solidifiés isothermes ont été rejetés. Toutes ces valeurs de e_{ZR} , déduites de différentes sources, sont récapitulées dans un tableau VIII.4 où sont indiquées les conditions opératoires.

La figure VIII.23 indique que la zone de réaction est d'autant plus épaisse que le temps de maintien isotherme est élevé. Pour une même température (1200°C) et un temps donné passé à l'état liquide, l'épaisseur de la zone de réaction est d'autant plus importante que le mélange est riche en fondant. Ceci tient très certainement au fait qu'à une température donnée la quantité de liquide est proportionnelle au pourcentage de fondant.

A partir de cette figure VIII.23, **une valeur de β de 0,5 est trouvée, confirmant que la cinétique de croissance de cette couche suit une loi parabolique caractéristique d'un phénomène de diffusion. Il pourrait s'agir vraisemblablement de la diffusion du Ti à partir du liquide à travers la zone de réaction.**

	Préfritté	Joint brasé
TiAl/50TiCuNi-1200°C-15min	33,9 µm	35,1 µm
TiAl/40TiCuNi-1200°C-15min	32,6 µm	34,6 µm

tableau VIII.5 : Rayon moyen des grains métallurgiques dans les joints préfrittés TiAl/TiCuNi puis brasés 15 minutes à 1200°C entre le TiAl massif.

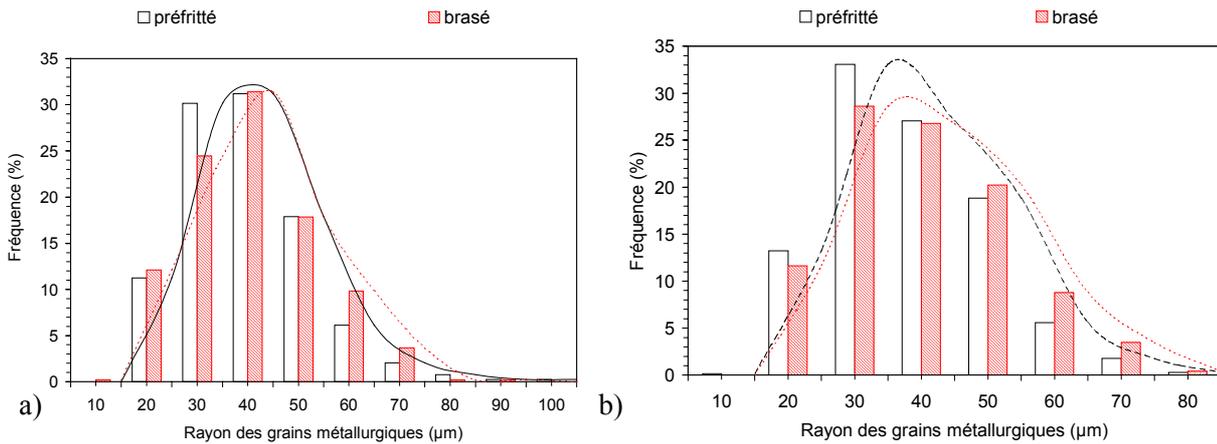


figure VIII.25 : Distribution de la taille des grains métallurgiques des préfrittés au contact de l'alumine, et des joints brasés entre le TiAl à 1200°C-15min, pour les mélanges TiAl/50TiCuNi (a) et TiAl/40TiCuNi (b).

	Préfritté	Joint brasé
TiAl/50TiCuNi-1200°C-4h	51,0 µm	49,0 µm
TiAl/40TiCuNi-1200°C-4h	54,5 µm	53,1 µm
TiAl/30TiCuNi-1250°C-4h	59,6 µm	72,1 µm

tableau VIII.6 : Rayon moyen des grains métallurgiques dans les joints préfrittés TiAl/TiCuNi puis brasés 4 heures à 1200°C entre le TiAl massif.

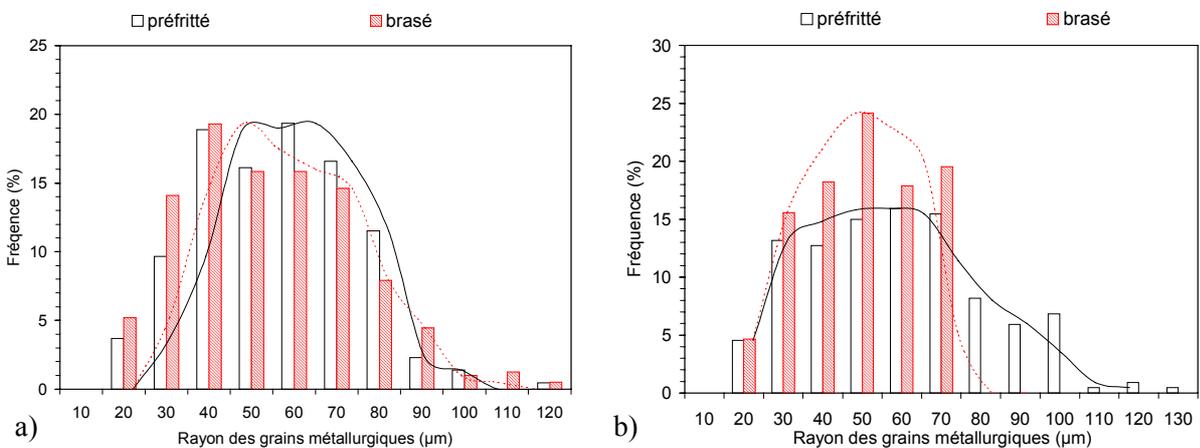


figure VIII.26 : Distribution de la taille des grains métallurgiques des préfrittés au contact de l'alumine et des joints brasés entre le TiAl à 1200°C-4h, pour les mélanges TiAl/50TiCuNi (a) et TiAl/40TiCuNi (b).

Les valeurs de X et Y, quand elles sont disponibles (tableau VIII.4), indiquent que **la zone de réaction se forme plus aux dépens du TiAl massif que du joint**, confirmant soit que le Ti diffuse plus vite que l'Al à travers ZR, soit que le phénomène de dissolution à l'interface ZR/joint reste non négligeable. La figure VIII.24 rend compte **d'une énergie d'activation différente selon que l'on considère un mélange TiAl/TiCuNi ou un feuillard TiCuNi. Dans le premier cas, on trouve $244\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et dans le second $105\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.**

Aussi, il apparaît que E_a dépend de la fraction volumique de liquide. Cela peut se comprendre par le fait qu'avec 100% de liquide, le phénomène de dissolution de la zone de réaction est beaucoup plus marqué qu'avec un mélange pâteux (solide/liquide), pour lequel le liquide constitue un fin réseau entre les grains métallurgiques.

IV La maturation du grain métallurgique dans le joint au contact du TiAl massif

IV.1 Joints brasés 15 minutes

Les valeurs du rayon moyen des grains métallurgiques du joint brasé au contact du Ti-48Al-2Nb-2Mn (%at) massif (tableau VIII.5) sont obtenues par analyse d'images acquises au MEB en électrons rétrodiffusés, de la même manière que pour les préfrittés au contact du creuset en alumine (chapitre VI). On constate sur la figure VIII.25 que le rayon moyen des grains métallurgiques ainsi que la distribution de la taille de ces grains ne sont pas influencés par la nature (alumine ou TiAl) de la surface avec laquelle le mélange de poudres est en contact.

IV.2 Joints brasés 4 heures

Les mêmes analyses ont été menées sur les échantillons obtenus après brasage-diffusion pendant 4 heures d'un préfritté entre deux pièces de TiAl massif. On constate sur la figure VIII.26 encore une fois que la maturation des grains au bout de 4h n'a pas été influencée par le TiAl massif comparée à l'alumine.

V Propriétés mécaniques

V.1 Essais de traction à 750°C

V.1.1 Procédures expérimentales

Des éprouvettes de traction de type DMC 111 (annexe 21) ont été usinées dans des assemblages réalisés par brasage-diffusion du type Ti-48Al-2Nb-2Mn/RBD/Ti-48Al-2Nb-2Mn (%at). Le brasage-diffusion (BD) a été réalisé sous vide, à partir de préformes RBD de 1 mm d'épaisseur, dans les conditions décrites dans le tableau VIII.7. Ces conditions de BD conduisent pour les trois compositions étudiées à des joints relativement denses ($D \approx 0.98$).

Dénomination	3-1250-15	3-1250-240	4-1200-15	4-1200-240	5-1200-15	5-1200-240
%mass. TiCuNi	30	30	40	40	50	50
Densification de la préforme T(°C)-t(min)	1250-5	1250-5	1200-5	1200-5	1200-5	1200-5
Température de brasage (°C)	1250	1250	1200	1200	1200	1200
Temps de brasage (min)	15	240	15	240	15	240

tableau VIII.7 : Conditions de frittage et d'assemblage par brasage-diffusion des préformes pour la réalisation des éprouvettes de traction.

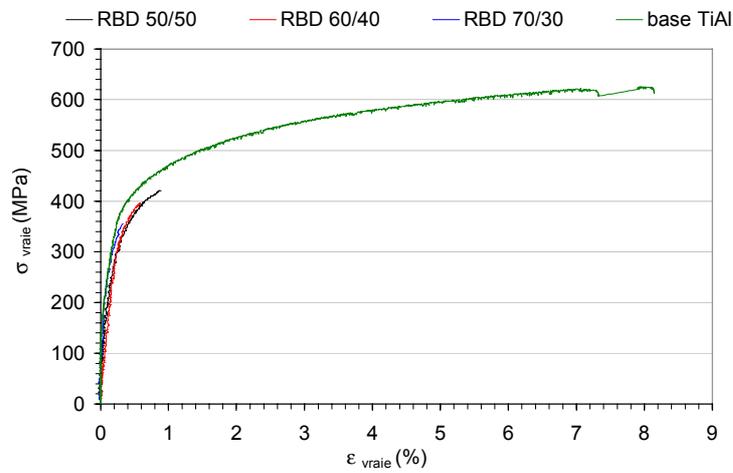


figure VIII.27: Influence de la composition du joint RBD sur la contrainte vraie à la rupture en traction à 750°C des assemblages TiAl/ RBD/ TiAl brasés et diffusés pendant 15 min.

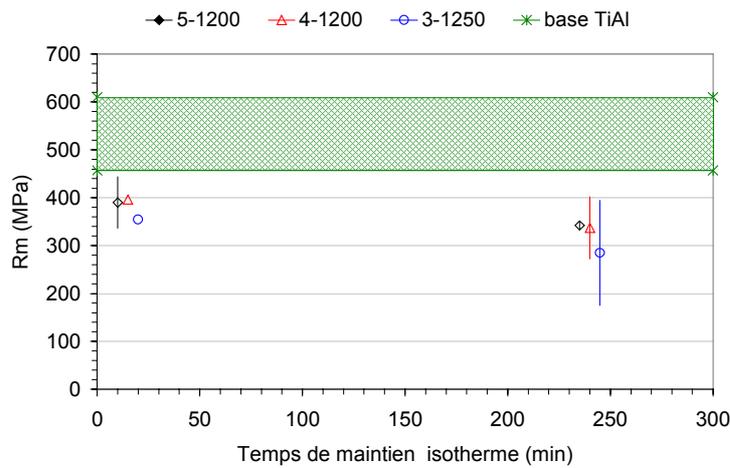


figure VIII.28 : Influence du temps de brasage-diffusion sur la contrainte nominale à la rupture en traction à 750°C des assemblages TiAl/RBD/TiAl.

Par contre, le choix d'un temps long (240min) et d'un temps court (15 min) influe sur la taille des grains métallurgiques et la quantité de phase intergranulaire comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent. Après le brasage-diffusion, on constate une augmentation de l'épaisseur finale du joint de l'ordre de 15 à 20% indiquant qu'au contact du RBD s'est produite une réaction aux dépens du TiAl massif.

De plus, comme on l'observe sur la micrographie VIII.11, l'intérieur du joint est constitué de grains métallurgiques entourés d'une phase intergranulaire riche en Ni et Cu, caractéristiques des RBD seuls. Aux deux interfaces TiAl/joint RBD, s'est formée une zone de réaction d'épaisseur relativement régulière et de composition moyenne α_2 -Ti₃Al, bien plus homogène que les grains métallurgiques de l'intérieur du joint. Si l'interface TiAl/ZR est plane, celle entre ZR et le joint RBD est assez accidentée. Ceci est lié au fait qu'en certains endroits de la zone de réaction, des grains métallurgiques se sont soudés, alors qu'à d'autres endroits existent des cavités liquides qui peuvent dissoudre la zone de réaction.

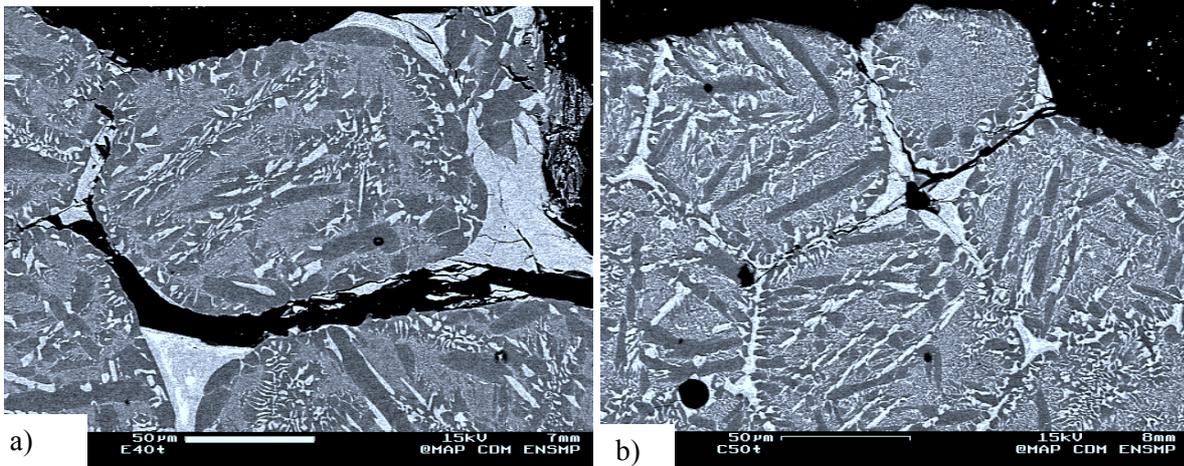
Les essais de traction à 750°C ont été réalisés à une vitesse de déformation constante ($10^{-3} \cdot s^{-1}$ avec une longueur de jauge de 10mm). Des essais sur le TiAl massif dans les mêmes conditions opératoires n'ont pas permis de déduire avec suffisamment de précision la valeur de la déformation à rupture des joints RBD seuls.

V.1.2 Présentation des résultats

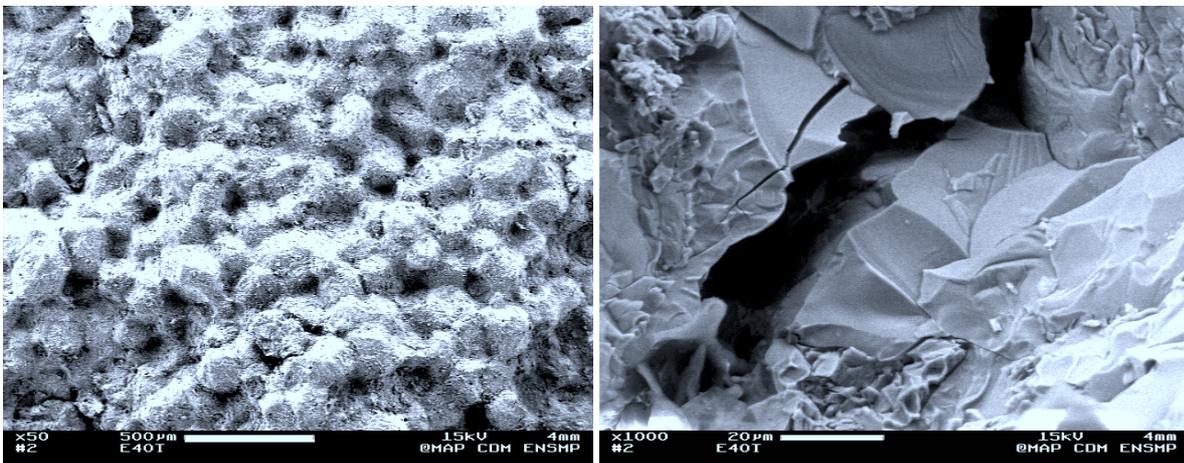
Les résultats de la figure VIII.27 et de la figure VIII.28 montrent que la composition initiale du RBD semblerait jouer un rôle dans la tenue mécanique de l'assemblage. En effet, pour les assemblages brasés et diffusés pendant 15 min et 240 min, plus **le joint RBD est riche en fondant, plus la contrainte à rupture de l'assemblage est importante et plus sa déformation à rupture est grande** (figure VIII.27). Cependant, il faudrait connaître la dispersion sur toutes les conditions expérimentales pour pouvoir confirmer ce résultat. Pour certaines conditions, jusqu'à quatre éprouvettes ont été testées.

Par ailleurs, plus le temps de maintien isotherme est long et plus la contrainte à rupture est faible (figure VIII.28). Cet effet semble être plus marqué que celui de la composition du joint. Ce résultat est à relier à la taille des grains métallurgiques. La micrographie VIII.12 et la micrographie VIII.13 indiquent que la rupture s'effectue dans tous les cas au niveau du joint RBD. L'observation d'une coupe perpendiculaire au joint a permis de mieux localiser la rupture. Elle peut se situer au cœur du joint ou à son interface avec la zone de réaction.

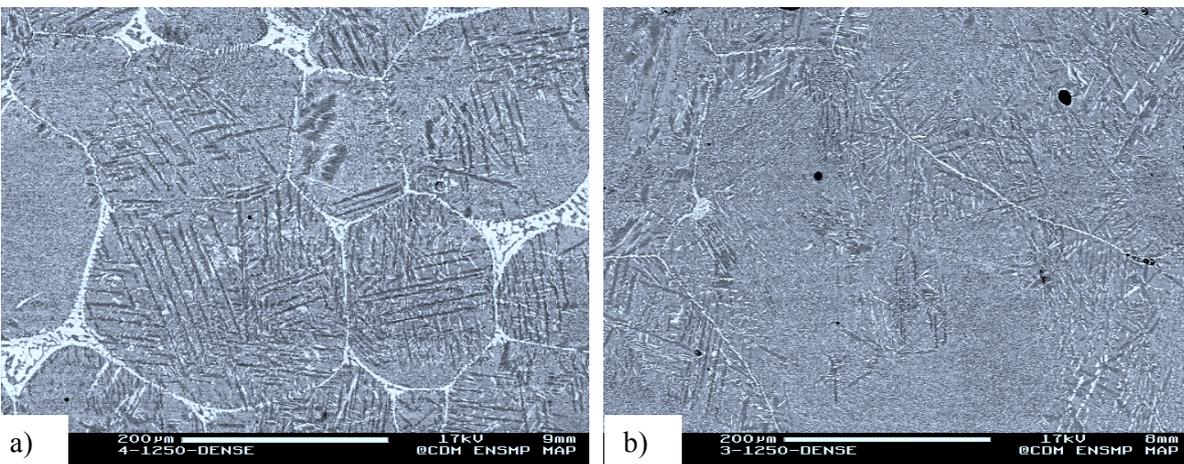
La phase intergranulaire fragile (micrographie VIII.12a) se trouve le plus souvent à l'origine de la rupture des assemblages, mais parfois c'est la porosité résiduelle qui amorce la rupture (micrographie VIII.12b). Aussi, cela nous indique que la parfaite densification des joints RBD doit être à l'avenir mieux maîtrisée et que la proportion de la phase intergranulaire doit être minimisée par un traitement thermique adapté.



micrographie VIII.12 : Faciès de rupture à partir d'une coupe transversale de l'éprouvette de traction 4-1200-240 (a) et 5-1200-15(b).



micrographie VIII.13 : Faciès de rupture observés en électrons secondaires de l'éprouvette de traction 4-1200-240.



micrographie VIII.14 : Microstructures au cœur du joint brasé et diffusé à 1250°C avec des préformes denses de hauteur 5mm pour les mélanges TiAl/40TiCuNi (a) et TiAl/30TiCuNi (b) au cours de l'essai de dilatométrie.

On recherchera à faire un traitement d'homogénéisation plus long conduisant à une solidification isotherme mais qui amènera en contre partie un grossissement exagéré des grains (micrographie VIII.14).

V.2 Essais de fluage-rupture à 750°C

Les essais de fluage-rupture, contrairement aux essais de traction, ont été menés chez SNECMA.

V.2.1 Procédures expérimentales

Les éprouvettes de fluage-rupture ont la même géométrie que celles utilisées pour les essais de traction (annexe 21). Elles n'ont concerné que le mélange 60/40 et deux conditions de brasage-diffusion, à savoir : 1200°C-15min et 1200°C-240min. Trois contraintes appliquées ont été testées pour chaque condition à 750°C : 260, 280 et 300MPa.

V.2.2 Présentation des résultats

Les résultats sont présentés sur la figure VIII.29 en échelle semi-logarithmique. **Ils indiquent que le comportement en fluage de l'éprouvette brasée et diffusée 240 minutes est similaire à celui du TiAl massif.** Avec un temps de brasage 16 fois plus faible (soit 15 minutes), on obtient des valeurs moins importantes, s'expliquant sans doute par le fait que les grains métallurgiques sont plus gros pour le 240 minutes que pour le 15 minutes. En effet, il est bien connu que le comportement en fluage d'un matériau est d'autant meilleur que sa microstructure est grossière.

Enfin, il est important de noter, que malgré le bon comportement en fluage du joint brasé 4 heures, la rupture se localise au niveau du joint comme pour le 15minutes (micrographie VIII.15a), et qu'elle est à la fois inter et transgranulaire (micrographie VIII.15b).

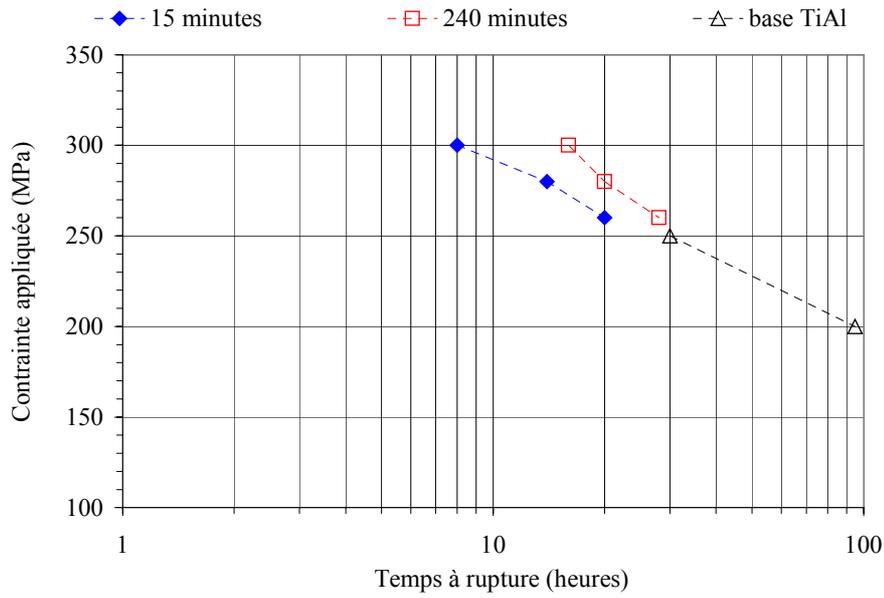
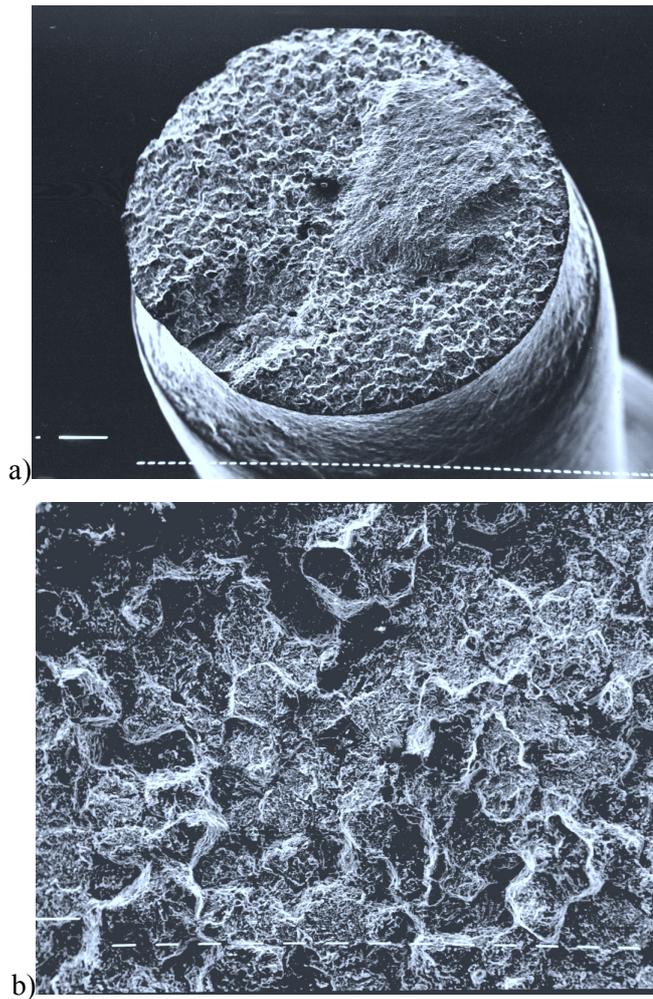


figure VIII.29 : Durée de vie des éprouvettes brasées et diffusées à 1200°C en fluage à 750°C sous différentes contraintes appliquées.



micrographie VIII.15 : Faciès de rupture par fluage à 750°C des éprouvettes réalisées par brasage-diffusion à 1200°C-15min (a) et 1200°C-240min (b) à partir d'une préforme TiAl/40TiCuNi.

Résumé

Le brasage-diffusion de préformes TiAl/TiCuNi au contact de pièces massives en TiAl a été simulé par des ATD réalisées à partir de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi dans des creusets en TiAl.

On a constaté, quel que soit le pourcentage de fondant, qu'aux basses températures intervient essentiellement le processus de frittage et d'homogénéisation associé, alors que le processus d'homogénéisation par brasage-diffusion n'intervient, quant à lui, qu'aux hautes températures. En effet, le liquide présent en plus grande proportion à haute température, interagit fortement avec le creuset en formant une zone de réaction riche en phase α_2 à l'origine du rapide changement de la composition nominale du mélange.

La cinétique d'homogénéisation du mélange est d'autant plus rapide qu'il est pauvre en fondant et qu'il se trouve en contact avec du TiAl plutôt qu'avec de l'alumine. Cette homogénéisation est liée à la fois à la disparition du liquide eutectique ($L \leftrightarrow \beta + \tau_4$, comme cela avait été expliqué au chapitre V), et à l'interaction avec le creuset (alumine ou TiAl).

En suivant l'évolution de la température du dernier pic ATD en fonction du temps passé à l'état liquide au contact des creusets en TiAl, on constate que pour une température de brasage égale à 1150°C, le mélange de poudres présente une solidification isotherme. Cette solidification isotherme se traduit par la disparition de ce dernier pic ATD en se déplaçant vers de plus hautes températures. Pour des températures de brasage supérieures ou égales à 1200°C, la forte interaction avec le creuset ATD entraîne un enrichissement du liquide en Al suffisant pour que sa composition atteigne, vers 1180°C, la réaction invariante U_6 , ne permettant plus la solidification isotherme du mélange.

Quelle que soit la nature du creuset, l'énergie d'activation du phénomène d'homogénéisation qui se produit avant et après le brasage-diffusion a pu être déterminée. Dans le cas du frittage du mélange 50/50 dans le creuset alumine, le phénomène d'homogénéisation serait lié à la densification intervenant aux basses températures (<1150°C), en revanche, au-delà de 1150°C, c'est le brasage-diffusion avec le creuset qui est à l'origine de l'homogénéisation du mélange. Il s'agit très certainement d'un mécanisme de diffusion à travers la couche de réaction formée entre le creuset alumine et le mélange 50/50, dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 125kJ.mol⁻¹. Dans le cas du brasage au contact du TiAl, le phénomène d'homogénéisation par densification opérant dans un domaine de température entre 1100°C et 1250°C présente une énergie d'activation égale à 380kJ.mol⁻¹. L'homogénéisation liée au brasage-diffusion du mélange au contact du creuset TiAl, dont l'énergie d'activation vaut environ 166kJ.mol⁻¹, intervient par un domaine de température plus élevée de 1150°C à 1300°C. Il s'agit de nouveau vraisemblablement d'un mécanisme de diffusion à travers la couche de réaction formée entre le creuset TiAl et le mélange 50/50.

Dans le cas du mélange 60/40 au contact du creuset TiAl, on trouve, dans le domaine de température de 1200 à 1300°C, et quel que soit le temps passé à l'état liquide, un seul phénomène à l'origine de l'homogénéisation, dont l'énergie d'activation vaut 115kJ.mol⁻¹. Il s'agit vraisemblablement du phénomène de brasage-diffusion du mélange 60/40 au contact du TiAl s'accompagnant de la formation d'une couche de réaction entre le creuset et le mélange.

Dans un deuxième temps, des essais dilatométriques ont été entrepris afin de simuler le brasage-diffusion. On a ainsi pu déterminer d'une part la cinétique de densification de préformes non denses au contact du TiAl, et d'autre part rechercher si la croissance de la zone de réaction se fait par une contraction ou une dilatation volumique. Ces essais ont été réalisés en ne tenant compte que du retrait axial de la préforme. Toutefois, il a été constaté que la formation de la zone de réaction (ZR) occasionnait un déficit de liquide au cœur de la préforme, ralentissant sa cinétique de densification. A contrario, un excès de liquide se produit à

l'interface RBD/ZR y favorisant la densification de la préforme. Cela rend fortement anisotrope la densification de la préforme au contact du TiAl. Aussi, les valeurs de densité relative obtenues à partir du seul retrait axial seront faussées. Des essais, réalisés en tenant compte du retrait radial, seraient nécessaires afin d'utiliser un modèle de densification anisotrope plus proche de la réalité.

Quoi qu'il en soit, on a pu vérifié que la densification se fait plus difficilement pour les préformes lorsqu'elles sont au contact du TiAl plutôt qu'au contact de l'alumine. En effet, dans le cas du brasage-diffusion au contact du TiAl, en plus de réagir avec les poudres solides de TiAl comme dans le cas du frittage, le liquide réagit avec le TiAl massif pour former une zone de réaction. Par ailleurs, la densification, à une température donnée, est d'autant plus difficile que le mélange est pauvre en fondant.

De plus, on a constaté que la vitesse de densification est d'autant plus rapide que l'épaisseur du joint est faible, lié à un trajet à parcourir par le liquide plus court. Aussi, plus l'épaisseur de la préforme est faible, plus vite la résorption du liquide se fait dans le TiAl. Si l'appauvrissement en liquide de la préforme est totale, fonction de la température de brasage, la densité relative atteint un palier.

En ce qui concerne les préformes denses, un retrait volumique a été mesuré à la suite de la formation et de la croissance de la zone de réaction. Cependant, ayant le plus souvent constaté un léger écroulement de la préforme, ce résultat doit être relativisé.

D'autre part, la croissance de la zone de réaction se fait plus aux dépens du TiAl massif que du joint. Elle est d'autant plus épaisse que le temps de maintien isotherme est élevé. La cinétique de croissance de la zone de réaction suit une loi parabolique caractéristique d'un phénomène de diffusion. Il pourrait s'agir de la diffusion du Ti à partir du liquide à travers la zone de réaction. De plus, pour une même température et un temps donné passé à l'état liquide, l'épaisseur de la zone de réaction est d'autant plus importante que le mélange est riche en fondant.

L'énergie d'activation associée à la croissance de cette zone est différente selon que l'on considère un mélange TiAl/TiCuNi ($244\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou un feuillard TiCuNi ($105\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer par un phénomène de dissolution plus marquée avec une plus grande fraction volumique de liquide.

Enfin, les essais de traction menés sur des éprouvettes brasés à partir de préformes TiAl/TiCuNi denses, indiquent que plus le joint RBD est riche en fondant, plus la contrainte à rupture de l'assemblage est importante et plus sa déformation à rupture est grande. Par ailleurs, plus le temps de maintien isotherme est long et plus la contrainte à rupture est faible, liée à la plus grande taille des grains métallurgiques. A l'inverse, le comportement en fluage des joints brasés et diffusés plus longtemps se trouve favorisé par une microstructure plus grossière.

Dans tous les cas, la rupture s'effectue au niveau du joint RBD, soit au cœur soit à son interface avec la zone de réaction, causée par la phase intergranulaire fragile et/ou la porosité résiduelle.

Références bibliographiques

- [1] BUDBERG P.B. Aluminium-Nickel-Titanium. In *Ternary Alloy*, Ed. G. Petzow, G. Effenberg, F. Aldinger. VCH. 1993, vol. 8, p7-21.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif assigné à ce travail dans l'introduction générale était de déterminer les conditions opératoires d'une part du frittage réactif en phase liquide de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi et d'autre part du brasage-diffusion de préformes denses et non denses obtenues au contact de pièces massives en TiAl.

Les alliages intermétalliques γ -TiAl, candidats pour des applications à hautes températures, sont présentés au chapitre I. Leurs propriétés dépendent en grande partie de la microstructure et des traitements thermomécaniques, et sont autant de paramètres qu'il faut contrôler pour engendrer le meilleur alliage possible pour les applications aéronautiques visées. Ces alliages au travers de la littérature s'avèrent des matériaux aptes à être assemblés par des procédés classiques de soudage ou de brasage. Le procédé RBD, présenté dans le chapitre III et développé par SNECMA pour la réparation et le rechargement des superalliages à base de Ni et de Co, est alors logiquement transposé aux alliages intermétalliques γ -TiAl. En effet, ce procédé, basé sur le brasage-diffusion semble pouvoir s'adapter aux intermétalliques γ -TiAl en utilisant un mélange de deux poudres, Ti-48Al-2Cr-2Nb(%at.) comme métal de base et Ti-15Cu-15Ni(%mass.) comme métal d'apport ou fondant. L'évolution de ce mélange, la caractérisation du matériau hétérogène qui en résulte et son utilisation comme préforme de brasage sont étudiés dans le reste du mémoire.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de ces poudres ainsi qu'à celle du fondant TiNi utilisé pour simplifier quelque peu le système, en substituant le Cu par le Ni, et ainsi discuter l'évolution de leur constitution dans un diagramme ternaire Ti-Al-Ni plutôt que quaternaire Ti-Al-Cu-Ni. Les observations microstructurales ont révélé que les poudres TiAl et TiCuNi brutes d'atomisation n'étaient pas à l'équilibre thermodynamique. Ce n'est véritablement qu'après un recuit au-delà de 1125°C pour la poudre de TiAl et 740°C pour le fondant TiCuNi qu'elles retrouvent un état thermodynamiquement stable. Les températures de solidus et de liquidus des poudres valent respectivement 1455°C et 1490°C pour la poudre de TiAl, et 902°C et 950°C pour le fondant TiCuNi. L'étude menée sur la poudre TiNi montre que les événements thermiques observés sont quasi-identiques à ceux du fondant TiCuNi avec cependant un décalage en température de quelques dizaines de degrés (la substitution de Ni par du Cu abaissant de 50 à 60°C le solidus et le liquidus du fondant). Cette poudre pourrait être envisagée pour remplacer le TiCuNi dans la mesure où elle est produite par atomisation au gaz pour obtenir des poudres sphériques.

Le chapitre V a permis de déterminer les transformations de phases intervenant au cours du frittage-réaction en présence de phase liquide des mélanges de poudres

TiAl/TiCuNi, et ainsi rendre compte de la formation de la microstructure des préfrittés. Pour interpréter ces transformations, il a fallu modifier quelque peu les données relatives au diagramme d'équilibre de phase ternaire Ti-Al-Ni afin de prendre en compte d'une part le caractère α -gène du Cu et du Nb, et d'autre part les résultats obtenus à l'issue d'un essai de trempe réalisé dans un gradient de température contrôlé avec le mélange TiAl/50TiCuNi. En effet, cet essai montre qu'à 1200°C, un solide dont la composition se situe en dessous de la nappe de cristallisation primaire α est en équilibre avec un liquide. En modifiant le côté riche en Ti du diagramme ternaire Ti-Al-Ni c'est-à-dire en élargissant la nappe de α , les compositions du liquide, du solide ainsi que du mélange se retrouvent désormais alignées sur cette même nappe α . Lorsqu'on situe ensuite, dans ce diagramme modifié, les compositions nominales des deux autres mélanges TiAl/40TiCuNi et TiAl/30TiCuNi, celles-ci "percent" toutes aussi, en théorie, la nappe de cristallisation primaire α . Pour s'assurer que c'est réellement le cas, et valider ainsi la modification effectuée sur ce diagramme ternaire, il serait nécessaire de réaliser avec ces deux mélanges un essai de trempe.

Dans le diagramme modifié, les trois mélanges se comportent différemment en ce qui concerne les chemins de solidification et la cinétique d'homogénéisation. En effet, la solidification en U_8 vers 1000°C, conduit pour les deux mélanges les plus riches en fondant, à la précipitation successive des phases α , τ_4 , et β . Pour le mélange 70/30, la solidification se termine en U_6 (1180°C), soit à plus haute température que les deux autres mélanges, et conduit à la précipitation de α , γ et τ_4 . Dans tous les cas, une réaction à l'état solide semble avoir lieu à partir des phases α_2 et τ_4 entre 900°C et 800°C formant la phase intermétallique τ_3 pour les mélanges les plus riches en fondant, et $\tau_3 + \tau_2$ pour le mélange 70/30.

A température ambiante, la microstructure type des mélanges 50/50 et 60/40 est constituée par ordre décroissant de fraction molaire des trois phases α_2 , τ_3 et τ_4 , ainsi que d'une zone eutectique minoritaire qui provient de la solidification à basse température d'un liquide hors d'équilibre située entre la phase intergranulaire constituée des phases τ_3 et τ_4 et les grains métallurgiques bordés de phase α_2 . La disparition de ce liquide au cours du temps passé à la température de frittage, correspond en partie à l'homogénéisation du mélange des deux poudres et est d'autant plus rapide que le mélange est pauvre en fondant. Toutefois, il n'a pas été possible d'atteindre cette homogénéisation ni même la température de liquidus des mélanges car au bout d'un certain temps, fonction de la température de frittage, la quantité de liquide mis en jeu dans le mélange devient de plus en plus importante, et réagit avec le creuset en alumine de l'ATD, changeant sa composition initiale. Il serait donc utile par la suite de définir avec précision ces températures de liquidus en utilisant une méthode qui permettrait d'éviter le contact direct avec le creuset en alumine. On pourrait entreprendre des essais de lévitation électromagnétique. La différence microstructurale entre les mélanges les plus riches et le moins riche en fondant réside dans le fait que pour ce mélange, la microstructure ne comporte pas la phase τ_4 mais une phase τ_2 .

Suivant la température de frittage, la microstructure est différente : à 1050°C, le liquide provenant de la fusion du fondant ne peut atteindre la réaction U_8 lié à la formation d'une couronne de α_2 jouant le rôle d'une barrière de diffusion entre le liquide et l'intérieur des grains solides. Par contre, à 1100°C, il est observé une quasi-solidification isotherme au bout d'un certain temps passé à l'état liquide. Pour qu'une plus grande quantité de liquide soit présente, il paraît souhaitable, pour le mélange 50/50, de fritter au-delà de 1100°C en présence d'un solide α et d'un liquide. Toutefois une température trop élevée (>1150°C), engendrant trop de liquide, provoque un effondrement du mélange. Ces températures paraissent alors intéressantes pour le remplissage de fines et profondes fissures. La densification du mélange 60/40, moins riche en fondant se produit par contre à plus haute température, étant donné que le passage du liquide sur la nappe de α se fait 50°C plus haut que pour le 50/50. Son homogénéisation est néanmoins plus rapide que le mélange 50/50 car il est constitué à l'origine de moins de fondant. Le mélange 70/30 ne se comporte pas de la même façon que les deux autres mélanges, car il engendre une microstructure différente par la formation de la phase τ_2 et la suppression de la phase τ_4 , réputée plus fragile que τ_2 . Ce mélange se densifie à plus haute température que les autres mélanges (à partir de 1250°C), et son homogénéisation est extrêmement rapide, si toutefois la température est suffisamment haute pour dissoudre la barrière de α_2 .

Dans le chapitre VI, les paramètres opératoires du procédé de frittage en phase liquide ainsi que les paramètres matériaux ont été variés de façon à obtenir une préforme avec une microstructure adéquate, offrant des propriétés mécaniques optimales. A partir des informations concernant la porosité des préfrittés, certaines conditions d'élaboration ont été arrêtées pour optimiser le frittage des mélanges de poudres et répondre au critère de densité relative supérieure à 98%. Ainsi, il est apparu évident d'éliminer les grosses poudres (<150 μ m) car il est démontré que de petites poudres (<63 μ m) induisent une meilleure densification. D'autre part, dans un souci de réduire le temps des procédés de frittage et de brasage-diffusion, le choix d'une vitesse rapide de chauffe et de refroidissement s'est avéré incontournable. La vitesse de 20°C/min semble être une vitesse raisonnable. De plus, le vide secondaire est préféré à l'argon U comme atmosphère de frittage, compte tenu de la forte aptitude des mélanges de poudres à s'oxyder. La température à partir de laquelle les mélanges sont denses est d'autant plus faible que la quantité de liquide est importante. Ainsi, le mélange 50/50, qui contient initialement 42% vol. de fondant, se densifie rapidement à partir de 1150°C, contre 1200°C pour le mélange 60/40 (32%vol.), et 1250°C pour le mélange 70/30 (23%vol.). Au-dessous de ces températures, il est néanmoins possible de densifier les mélanges en augmentant le temps de maintien isotherme. Il existe alors une équivalence temps-température qui permet à partir d'un couple temps-température connu de déterminer à l'avance le temps nécessaire à la complète densification à une température donnée.

Les essais de dilatométrie renseignent de façon plus précise sur les phénomènes de densification des préfrittés. Des températures critiques (1125°C pour le 50/50, 1175°C pour le 60/40, et 1225°C pour le

70/30) ont été définies au-dessous desquelles c'est la densification par frittage en phase liquide qui est prépondérante et au-delà desquelles c'est très certainement le mécanisme d'écoulement visqueux qui contrôle la déformation de l'échantillon.

La détermination pour chaque mélange du retrait radial et du retrait axial, a permis de calculer leur facteur d'anisotropie, et de montrer qu'au-dessous de leur température critique respective, les mélanges peuvent être considérés comme isotrope.

Les différents stades de la densification au cours du frittage en phase liquide ont pu être identifiés. Tout d'abord, la formation de cous liquides entre particules solides TiAl, correspond à la première étape de densification, à savoir le réarrangement capillaire. La formation d'une barrière de α_2 à l'interface entre les particules solides et le liquide, permet sans doute de conserver, aux basses températures de frittage, un liquide à l'extérieur des particules solides favorisant la densification par réarrangement. La deuxième étape de densification, dite de dissolution-reprécipitation, correspond à l'étape la plus importante et est régie par une valeur de l'exposant de la loi de frittage, n , égale à 0,2, et une énergie d'activation de $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le dernier stade, à savoir le grossissement des grains, est caractérisé par une énergie d'activation de $2850.n \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Au cours de ce dernier stade, lorsque la complète densification est atteinte, on constate que la température de frittage n'a pas d'influence sur le grossissement des grains métallurgiques. En revanche, le temps de maintien isotherme, quel que soit le pourcentage massique de fondant, a incontestablement une influence sur la taille des grains. Le mécanisme qui est alors mis en jeu se caractérise par un exposant élevé du rayon c'est-à-dire une grande sensibilité à la taille des grains. Aussi, dans le cas du frittage des mélanges de poudres, il serait préférable pour limiter le grossissement des grains, d'utiliser le temps de maintien isotherme minimum nécessaire à la densification totale du mélange. En conséquence, il convient d'utiliser des températures de frittage élevées.

Le chapitre VII traite des assemblages par brasage-diffusion réalisés avec comme TiAl massif l'alliage Ti-48Al-2Nb-2Mn(%at.) et comme métal d'apport, le Ti-15Cu-15Ni(%mass.) ou le Ti-30Ni(%mass.) sous forme de pâte ou de feuillard. Dans tous les cas, quelle que soit la température de brasage, et l'épaisseur initiale du joint (jusqu'à $400\mu\text{m}$), l'aptitude à remplir de larges jeux par capillarité et la bonne mouillabilité des fondants vis-à-vis du TiAl ont été démontrées. Les observations microstructurales indiquent une forte interaction entre le liquide issu du fondant et le TiAl massif. Cette interaction conduit à la formation d'une zone liquide centrale ZL comprise entre deux zones de réaction, ZR, au contact du TiAl massif. C'est la réaction puis la diffusion entre le TiAl et le fondant liquide qui est à l'origine de la zone de réaction, composée majoritairement d'aiguilles de phase α_2 , dont la formation se fait aux dépens du TiAl massif. Sa croissance après formation est régie par trois phénomènes :

- la diffusion à travers ZR des atomes de Ti du liquide vers le TiAl massif, menant à la croissance de ZR à l'interface TiAl/ZR,

- la diffusion à travers ZR des atomes d'Al du TiAl massif vers le liquide, conduisant à la croissance de ZR à l'interface ZR/ZL,
- et enfin, la dissolution de ZR par le liquide à l'interface ZR/ZL, ralentissant ainsi la croissance de ZR. Les atomes de Ti ainsi dissous, diffusent vers le TiAl massif à travers ZR, ou réagissent avec les atomes d'Al dissous à l'origine très certainement de la formation de la phase α_2 faiblement alliée dans le liquide.

Dans le cas où cette phase vient se localiser à l'interface ZR/ZL, elle constitue une barrière de diffusion, retardant très fortement la solidification isotherme du joint. Il s'agit de la zone intermédiaire ZI, entre ZR et ZL dans le cas du brasage-diffusion avec le fondant TiNi. La comparaison des deux fondants TiCuNi et TiNi indique que la zone liquide comporte essentiellement une phase intermétallique τ_3 beaucoup moins dure et fragile lorsqu'elle contient du Cu.

La réalisation des éprouvettes plan sur plan, pour la caractérisation mécanique, a demandé que la zone liquide disparaisse laissant place à une solidification isotherme complète du joint. Le comportement mécanique des joints brasés TiAl/TiCuNi/TiAl, en traction ou en fluage-rupture, à température ambiante comme à 750°C, est pratiquement similaire à celui du TiAl massif obtenu dans les mêmes conditions d'essais. A la vue de ces résultats, il semble intéressant d'utiliser dans des conditions menant à une complète solidification isotherme le fondant TiCuNi seul pour réparer de fines fissures et des préformes TiAl/TiCuNi dès qu'il s'agit de combler de plus larges jeux. Dans les deux cas des essais supplémentaires seraient nécessaires pour déterminer, à une température de brasage donnée, le temps nécessaire à la complète résorption du liquide. Ainsi, on éliminerait la phase intergranulaire dure et fragile, vraisemblablement néfaste au comportement mécanique des joints.

Le chapitre VIII a consisté à simuler expérimentalement, par des ATD ou des essais dilatométriques, le brasage-diffusion des préformes TiAl/TiCuNi au contact de pièces massives en TiAl. Des essais de traction et de fluage-rupture sur des assemblages brasés et diffusés ont permis de faire un choix dans les conditions opératoires d'assemblage.

Des ATD avec des creusets en TiAl ont montré qu'aux basses températures, et quel que soit le pourcentage de fondant, intervient essentiellement le processus de frittage et d'homogénéisation associé, alors que le processus d'homogénéisation par brasage-diffusion n'intervient qu'aux hautes températures. En effet, le liquide présent en plus grande proportion à haute température, interagit fortement avec le creuset en formant une zone de réaction riche en phase α_2 à l'origine du rapide changement de la composition nominale du mélange.

La cinétique d'homogénéisation du mélange est d'autant plus rapide qu'il est pauvre en fondant. Cette homogénéisation est liée à la fois à la disparition du liquide eutectique ($L \leftrightarrow \beta + \tau_4$), et à l'interaction avec le creuset TiAl.

Une solidification isotherme du mélange est observée pour les essais réalisés à une température de brasage égale à 1150°C. Pour des températures de brasage supérieures ou égales à 1200°C, la forte

interaction avec le creuset TiAl entraîne un enrichissement du liquide en Al et un appauvrissement en Ti suffisant pour que sa composition atteigne vers 1180°C, la réaction invariante U_6 , ne permettant ainsi plus la solidification isotherme du mélange.

Deux mécanismes régissant le brasage-diffusion du mélange 50/50 au contact du TiAl ont été déterminés. Il s'agit du phénomène d'homogénéisation par densification opérant dans un domaine de température entre 1100°C et 1250°C dont l'énergie d'activation est de 380kJ.mol⁻¹. Quant à l'homogénéisation liée au brasage-diffusion proprement dit du mélange 50/50 au contact du creuset TiAl, intervenant dans un domaine de température plus élevée de 1150°C à 1300°C, son énergie d'activation vaut environ 166kJ.mol⁻¹. Il s'agit vraisemblablement d'un mécanisme de diffusion à travers la couche de réaction formée entre le creuset TiAl et le mélange 50/50.

Dans le cas du mélange 60/40, pour un domaine de température allant de 1200 à 1300°C, un seul phénomène est observé. Il s'agit du phénomène d'homogénéisation par brasage-diffusion, dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 115kJ.mol⁻¹. Cette valeur restant proche de celle obtenue pour le mélange 50/50, on peut supposer qu'il s'agit du même phénomène que le mélange soit riche ou pauvre en fondant.

Les essais dilatométriques ont permis de déterminer d'une part la cinétique de densification des préformes non denses au contact du TiAl, et d'autre part le retrait volumique lié à la croissance de la zone de réaction. Ces essais ont été réalisés en ne tenant compte que du retrait axial de la préforme. Toutefois, il a été constaté que la formation de la zone de réaction (ZR) occasionnait un déficit de liquide au cœur de la préforme, ralentissant sa cinétique de densification. A contrario, un excès de liquide se produit à l'interface RBD/ZR y favorisant la densification de la préforme. Cela rend fortement anisotrope la densification de la préforme au contact du TiAl. Aussi, les valeurs de densité relative obtenues à partir du seul retrait axial sont faussées. Un modèle de densification anisotrope aurait été plus proche de la réalité.

Quoi qu'il en soit, on a pu vérifier que la densification se fait plus difficilement pour les préformes lorsqu'elles sont au contact du TiAl plutôt qu'au contact de l'alumine. En effet, dans le cas du brasage-diffusion au contact du TiAl, en plus de réagir avec les poudres solides de TiAl comme dans le cas du frittage, le liquide réagit avec le TiAl massif pour former une zone de réaction. Par ailleurs, la densification, à une température donnée, est d'autant plus difficile que le mélange est pauvre en fondant.

De plus, il a été constaté que la vitesse de densification est d'autant plus rapide que l'épaisseur du joint est faible, lié à un trajet à parcourir par le liquide plus court. Plus faible est l'épaisseur de la préforme, plus vite la résorption du liquide se fait dans le TiAl.

En ce qui concerne les préformes denses, un retrait volumique a été mesuré à la suite de la formation et de la croissance de la zone de réaction. Cependant, ayant le plus souvent constaté un léger écroulement de la préforme, ce résultat doit être relativisé.

D'autre part, comme on l'a vu avec les feuillards TiCuNi, la croissance de la zone de réaction se fait plus aux dépens du TiAl massif que du joint. Elle est d'autant plus épaisse que le temps de maintien isotherme est élevé. La cinétique de croissance de cette zone de réaction suit une loi parabolique caractéristique d'un phénomène de diffusion. Il pourrait s'agir de la diffusion du Ti à partir du liquide à travers la zone de réaction. De plus, pour une même température et un temps donné passé à l'état liquide, l'épaisseur de la zone de réaction est d'autant plus importante que le mélange est riche en fondant. L'énergie d'activation associée à la croissance de cette zone de réaction est différente selon que l'on considère un mélange TiAl/TiCuNi ($244\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou un feuillard TiCuNi ($105\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer par un phénomène de dissolution plus marquée avec une plus grande fraction volumique de liquide.

Enfin, les essais de traction menés sur des éprouvettes brasés à partir de préformes TiAl/TiCuNi denses, indiquent que plus le joint RBD est riche en fondant, plus la contrainte à rupture de l'assemblage est importante et plus sa déformation à rupture est grande. Par ailleurs, plus le temps de maintien isotherme est long et plus la contrainte à rupture est faible, liée à la plus grande taille des grains métallurgiques. A l'inverse, le comportement en fluage des joints brasés et diffusés plus longtemps se trouve favorisé par une microstructure plus grossière.

Dans tous les cas, la rupture s'effectue au niveau du joint RBD, soit au cœur du joint soit à son interface avec la zone de réaction, causée par la phase intergranulaire fragile et/ou la porosité résiduelle. Aussi, pour améliorer la résistance des assemblages bord à bord de jeux épais, il serait nécessaire d'utiliser des préformes denses et de déterminer le triplet temps-température-épaisseur pour atteindre la solidification isotherme. Il semble, pour un mélange 50/50, que cela soit possible en utilisant une préforme frittée dense à 1150°C pendant 15 minutes puis brasée à 1100°C et diffusée pendant 8 heures entre deux pièces de TiAl massives avec une épaisseur de 1mm. Pour vérifier, qu'un joint réalisé dans de telles conditions présente de meilleures propriétés mécaniques, il serait alors utile de réaliser des essais de traction et de fatigue oligocyclique à 750°C .

ANNEXES

ANNEXE 1 : Diffraction des rayons X	3
ANNEXE 2 : Détermination des raies de surstructure de la phase α_2	4
ANNEXE 3 : Calcul de la densité théorique des poudres TiAl et TiCuNi	6
ANNEXE 4 : Principe de base de l'Analyse Thermique Différentielle	8
ANNEXE 5 : Microstructure type d'un mélange TiAl/50TiCuNi fritté à 1150°C pendant 15 minutes sous vide secondaire à 20°C/min	10
ANNEXE 6 : Microstructure type d'un mélange TiAl/40TiCuNi fritté à 1200°C pendant 15 minutes sous vide secondaire à 20°C/min	11
ANNEXE 7 : Microstructure type d'un mélange TiAl/30TiCuNi fritté à 1200°C pendant 15 minutes sous vide secondaire à 20°C/min	12
ANNEXE 8 : Principe de la trempe d'un mélange RBD TiAl/50TiCuNi réalisée dans un gradient de température contrôlé	13
ANNEXE 9 : Méthode des trois pesées	15
ANNEXE 10 : Principes de l'analyse d'images	17
I Principes de base	17
II Application de la notion de covariogramme et de coefficient de variation aux préfrittés	18
ANNEXE 11 : Comparaison des valeurs de porosité obtenues par la méthode des trois pesées et l'analyse d'images	24
ANNEXE 12 : Influence de la vitesse de chauffe sur la microstructure du mélange TiAl/50TiCuNi fritté à 1200°C-30min, <63 μ m, sous vide secondaire	28
ANNEXE 13 : Influence de la granulométrie sur la microstructure du mélange TiAl/50TiCuNi fritté à 1200°C-30min, sous vide secondaire à 20°C/min	29
ANNEXE 14 : Influence de l'atmosphère de frittage sur la microstructure du mélange TiAl/40TiCuNi fritté à 1250°C-15min, <63 μ m, 20°C/min.	30
ANNEXE 15 : Influence du temps de maintien isotherme et de la température de frittage sur la microstructure des préfrittés TiAl/50TiCuNi, frittés à 20°C/min, sous vide secondaire, <63 μ m	31

ANNEXE 16 : Influence du temps de maintien isotherme et de la température de frittage sur la microstructure des préfrittés TiAl/40TiCuNi, frittés à 20°C/min, sous vide secondaire, <63µm	34
ANNEXE 17 : Influence de la température de frittage sur la microstructure des préfrittés TiAl/30TiCuNi, frittés 15 minutes à 20°C/min, sous vide secondaire, <63µm	36
ANNEXE 18 : Influence du temps de maintien isotherme sur la microstructure des préfrittés TiAl/30TiCuNi, frittés à 1250°C, sous vide secondaire, <63µm	38
ANNEXE 19 : La dilatométrie	39
ANNEXE 20 : Calcul de la densité théorique à partir de la dilatométrie	41
ANNEXE 21 : Géométrie des éprouvettes de traction et de fluage-rupture	44

ANNEXE 1 : DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X permet de remonter à la structure des phases cristallines à partir de leurs spectres caractéristiques.

La diffraction des rayons X est le résultat de l'interférence des rayons X avec un réseau périodique d'atomes dont les dimensions sont de l'ordre de celle de la longueur d'onde du rayon incident. Une famille de plans (hkl), d'un milieu périodique infini, fournit dans le réseau réciproque, une série de réflexions qui sont les directions de diffraction, et qui vérifient la relation de Bragg [1]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{1,2394}{E}$$

où d est la distance interréticulaire (nm)

hkl sont les indices du plan réfractant

θ est l'angle de diffraction

λ est la longueur d'onde du faisceau incident

h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)

E est la tension délivrée par le générateur (KeV)

c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s)

(remarque: soit la famille de plans (HKL) telle que H,K,L sont premiers entre eux, et la famille (hkl) = (nH nK nL) avec n entier. On a donc $d_{hkl} = d_{HKL} / n$, et la loi de Bragg peut s'écrire: $2 d_{HKL} \sin\theta = n \lambda$)

L'appareil utilisé lors de cette étude est un diffractomètre Siemens D500. Il est équipé d'un tube à anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 0,178892$ nm) avec un filtre avant et arrière de fer pour éliminer la raie K_{β} du cobalt, d'un faisceau incident d'ouverture $0,1^{\circ}$, et d'un compteur linéaire proportionnel au xénon- CO_2 à localisation d'une ouverture utile de 14° .

Les distances interréticulaires et leurs angles de diffraction X associés, des composés cristallographiques les plus courants sont, entre autres, donnés par les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Il s'agit alors de procéder par identification pour remonter à la nature de la phase.

[1] ROUSSEAU J.J. Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Ed. Masson, Paris, 1995.

ANNEXE 2 : DETERMINATION DES RAIES DE SURSTRUCTURE DE LA PHASE α_2

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence la notion d'ordre. Celle-ci se manifeste par des raies de diffraction supplémentaires sur les spectres, appelées théoriquement "raies de surstructure". Leur origine provient du fait que dans une maille cristalline ordonnée, les atomes ayant tous une position bien déterminée, le pouvoir de diffusion du rayonnement incident diffère en chaque nœud, permettant à toutes les réflexions d'avoir lieu. Au contraire, dans une maille cristalline désordonnée, chaque atome ayant la même probabilité de se trouver sur un nœud quelconque du réseau, la présence d'atomes identiques « efface » certaines réflexions.

La transformation ordre-désordre est donc liée à la disparition sur les spectres de diffraction X de ces raies supplémentaires.

Pour déterminer ces raies, il faut calculer le facteur de structure, défini par :

$$F(\mathbf{hkl}) = \sum_{\mathbf{i}} f_{\mathbf{i}} \exp[2\pi i(\mathbf{h}u_{\mathbf{i}} + \mathbf{k}v_{\mathbf{i}} + \mathbf{l}w_{\mathbf{i}})]$$

où u, v et w sont les coordonnées des atomes, h, k, l les indices des plans réticulaires et f le facteur de diffusion atomique proportionnel au nombre d'électrons de l'élément considéré ($f_{\text{Ti}} \approx 22$, $f_{\text{Al}} \approx 13$).

Dans la structure désordonnée de la phase Ti_3Al à haute température, c'est-à-dire la phase α , chaque atome de Ti ou d'Al a la même probabilité de se positionner n'importe où dans la maille hexagonale.

Le facteur de diffusion est alors : $f = \frac{3f_{\text{Ti}}}{4} + \frac{f_{\text{Al}}}{4}$

Les positions des 8 sites dans la maille élémentaire hexagonale du Ti_3Al (figure 2.1) sont :

Al : (0,0,0),
(2/3, 1/3, 1/2).

Ti : (1/2, 0, 0),
(0, 1/2, 0),
(1/2, 1/2, 0),
(1/6, 1/3, 1/2),
(1/6, 5/6, 1/2),
(2/3, 5/6, 1/2).

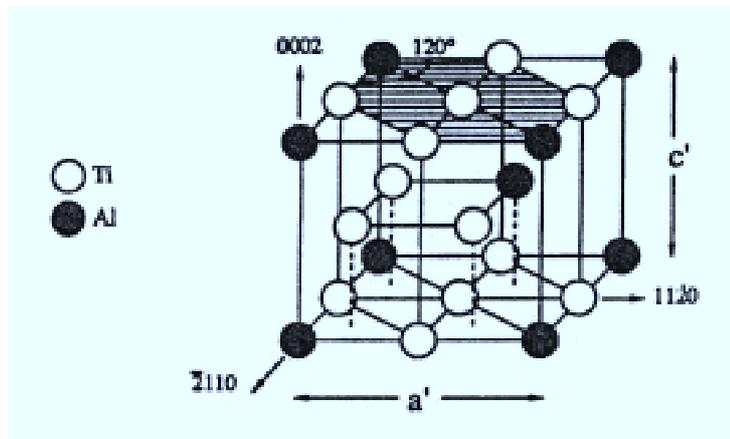


figure 2.1 : Structure hexagonale du composé $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ($a' = 5,77\text{\AA}$, $c' = 4,62\text{\AA}$).

Le facteur de structure de la phase désordonnée prend alors la forme suivante :

$$F_{(hkl)} = f \left\{ \begin{array}{l} 1 + e^{-2i\pi(2/3h + 1/3k + l/2)} + e^{-i\pi h} + e^{-i\pi k} + e^{-i\pi(h+k)} + \\ e^{-2i\pi(h/6 + k/3 + l/2)} + e^{-2i\pi(h/6 + 5k/6 + l/2)} + e^{-2i\pi(2h/3 + 5k/6 + l/2)} \end{array} \right\}$$

Les raies d'extinction ou raies interdites, correspondantes à la structure désordonnée, sont telles que $F_{(hkl)} = 0$. Ces raies sont identifiées par les indices hkl des plans réticulaires qui diffractent en vérifiant la loi de Bragg. Dans le cas du Ti_3Al , ces raies sont au nombre de trois, et les indices des plans ainsi que les angles de Bragg correspondants sont :

$$(100) \Rightarrow 2\theta = 20,6^\circ$$

$$(101) \Rightarrow 2\theta = 30,69^\circ$$

$$(110) \Rightarrow 2\theta = 36,18^\circ$$

Donc, sur les spectres de diffraction X, si ces raies ne sont pas visibles, la poudre de $TiAl$ analysée a probablement une structure désordonnée α . En effet, en raison de la faible intensité de ces raies, elles seront difficilement identifiables, laissant toujours s'installer un doute sur l'état ordonné ou non de la phase hexagonale.

ANNEXE 3 : CALCUL DE LA DENSITE THEORIQUE DES POUDRES TiAl ET TiCuNi

A partir des spectres de diffraction X réalisés sur la poudre TiAl recuite, on peut calculer la densité théorique "cristallographique" des phases γ -TiAl et α_2 -Ti₃Al en tenant compte de leur structure cristallographique.

- Calcul de la densité théorique "cristallographique" du α_2 -Ti₃Al

On fait l'hypothèse que le Cr et le Nb sont en trop faible quantité pour influencer les paramètres de maille a et c de la phase α_2 -Ti₃Al. La structure hexagonale de la phase α_2 possède $8 * \frac{1}{4} + 2 * \frac{1}{2} + 3 = 6$ atomes de Ti et $8 * \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes de Al, soit 2 motifs de Ti₃Al.

Comme α_2 -Ti₃Al cristallise dans un système hexagonal, on a comme relation :

$$a = d_{hkl} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}$$

La raie 002 permet de déterminer c: $c=2d_{002}=4,635 \text{ \AA}$

La raie 200 nous donne a: $a=4d_{200} / \sqrt{3} = 5.764 \text{ \AA}$

La densité théorique "cristallographique" de Ti₃Al se calcule alors par la relation:

$$\rho_{th} = n M / V N$$

où M (g.mol⁻¹) est la masse molaire du motif unitaire,

V = a² c.sin120° (cm³) représente le volume de la maille cristalline,

n représente le nombre de motif unitaire par maille cristalline,

N (mol⁻¹) représente le nombre d'Avogadro.

Le calcul numérique donne:

$$\rho_{th}(Ti_3Al) = \frac{2 * (3 * 47,90 + 26,98)}{\left(5,764 \cdot 10^{-8}\right)^2 \cdot \left(4,635 \cdot 10^{-8}\right) * \sin 120^\circ * 6,02 \cdot 10^{23}} = 4.25 \text{ g / cm}^3$$

Calcul de la densité théorique "cristallographique" du γ -TiAl

La maille de TiAl possède $8 * \frac{1}{8} + 2 * \frac{1}{2} = 2$ atomes de Ti et $4 * \frac{1}{2} = 2$ atomes de Al, soit 2 motifs de TiAl par maille cristalline.

Le système tétragonal impose comme relation :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2} \quad \text{où hkl sont les indices du plan diffractant, } d_{hkl} \text{ l'équidistance des plans réticulaires, a et c les paramètres de maille.}$$

paramètres de maille.

Soit pour la raie 200: $a=2d_{200}=3.98\text{\AA}$

et pour la raie 001: $c=d_{001}=4.0701\text{\AA}$

La densité théorique "cristallographique" du TiAl est alors donnée par la relation:

$$\rho_{th}(TiAl) = \frac{nM}{VN} = \frac{2 * (47,90 + 26,98)}{(3,98 \cdot 10^{-8})^2 (4,0701 \cdot 10^{-8}) * 6,02 \cdot 10^{23}} = 3,85 \text{ g / cm}^3$$

Ces densités théoriques "cristallographiques" calculées pour les phases γ -TiAl, et α_2 -Ti₃Al sont proches des valeurs tirées de la littérature, à savoir respectivement 3,7-3,9 g/cm³ et 4,1-4,7 g/cm³. Les poudres recuites sont donc majoritairement constituées de la phase γ , car leur densité théorique "chimique" déduite de leur composition massique par la relation donnée dans le paragraphe suivant, est de 3,8g/cm³, proche de la densité cristallographique de la phase γ -TiAl.

- Calcul de la densité théorique "chimique" de la poudre de TiAl

La densité théorique de la poudre peut être approchée en tenant compte de sa composition massique. Cependant, ce calcul est entaché d'une erreur car il ne prend pas en compte la différence de structure cristalline des éléments chimiques constitutifs de la poudre (Ti: hP2, Al: cF4, Nb et Cr: cI2).

La densité théorique "chimique" est alors donnée par la relation suivante:

$$\rho_{th} = \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{\rho_i}} \text{ avec } \sum_i X_i = 1$$

où i représente les éléments chimiques majeurs constitutifs de la poudre donnés dans le tableau IV.1.

X_i , représente la concentration massique de chaque élément i de la poudre (sans unité).

et ρ_i est la densité théorique de chaque élément exprimée dans la même unité que ρ_{th} , soit g/cm³.

Aussi, ρ_i est de 4,5; 2,7; 8,6 et 7,1 g/cm³, pour respectivement le Ti, Al, Nb et Cr.

L'application numérique de cette formule indique que la densité théorique de la poudre TiAl est de 3,8g/cm³, plutôt proche de celle de la phase γ -TiAl que de celle de α_2 -Ti₃Al.

- Calcul de la densité théorique "chimique" de la poudre de TiCuNi

Le même raisonnement que précédemment peut être tenu ici. En effet, à partir de la composition massique de la poudre de TiCuNi donnés dans le tableau IV.3 du chapitre IV et des densités théoriques des éléments constitutifs de la poudre (4,5; 8,96 et 8,90g/cm³ pour respectivement Ti, Cu et Ni), on trouve 5,29g/cm³ pour la densité théorique "chimique" de la poudre de fondant TiCuNi.

ANNEXE 4 : PRINCIPE DE BASE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Cette technique qui a été de loin la plus utilisée et la plus développée au cours de cette étude permet de déterminer les températures des transformations et réactions non athermiques c'est-à-dire celles accompagnées d'une variation d'enthalpie.

Le principe repose sur la mesure de la différence de température entre un échantillon et un corps de référence (témoin) placés dans un même four sous un balayage dynamique d'argon U. L' échantillon et le témoin (inerte pour le cycle thermique envisagé) sont placés chacun dans un creuset (figure 4.2) en dessous desquels les détecteurs thermiques sont connectés en opposition (figure 4.1). Chaque détecteur est constitué de 3 thermocouples Pt-Pt rhodié 10% montés en série, dont l'avantage est d'augmenter la sensibilité du signal et le rapport signal/bruit. Les soudures de ces trois thermocouples sont réunies dans une perle alumine sur laquelle vient s'ajuster le creuset. Le détecteur recevant le creuset contenant l'échantillon est appelé "mesure" et celui recevant le creuset contenant le matériau inerte pour la gamme de température étudiée est appelé "référence". Un thermocouple du détecteur "mesure" est utilisé pour la mesure de la température de l'échantillon. La différence de température ΔT est amplifiée car elle est très faible (quelques centaines de μV) alors que le signal donnant la température de l'échantillon, de l'ordre du mV, est directement enregistré. En effet, le capteur tricouple permet de mesurer trois fois ΔT et par un gain rediviser le signal par trois en sortie de l'amplificateur.

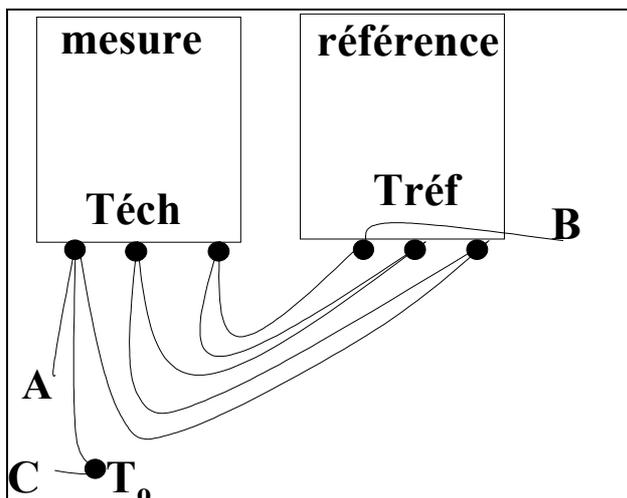


figure 4.1 : Principe du capteur tricouple

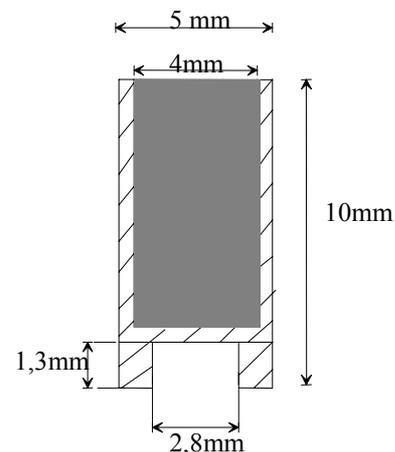


figure 4.2 : Schéma du creuset ATD

$$\text{Entre A et B : } \Delta T = T_{\text{éché}} - T_{\text{réf}}$$

$$\text{Entre A et C : } T_{\text{éché}}$$

$$T_0 \text{ symbolise la soudure froide}$$

Au cours d'un cycle thermique, on impose au four de suivre une certaine loi de variation de température:

- si les deux corps ne subissent aucune transformation : $\Delta T = \text{cte} \Rightarrow$ aucun signal (ligne de base)
- si l'échantillon subit une transformation : dégagement ou absorption de chaleur \Rightarrow Téch varie

$\Delta T > 0$ (pic exothermique)

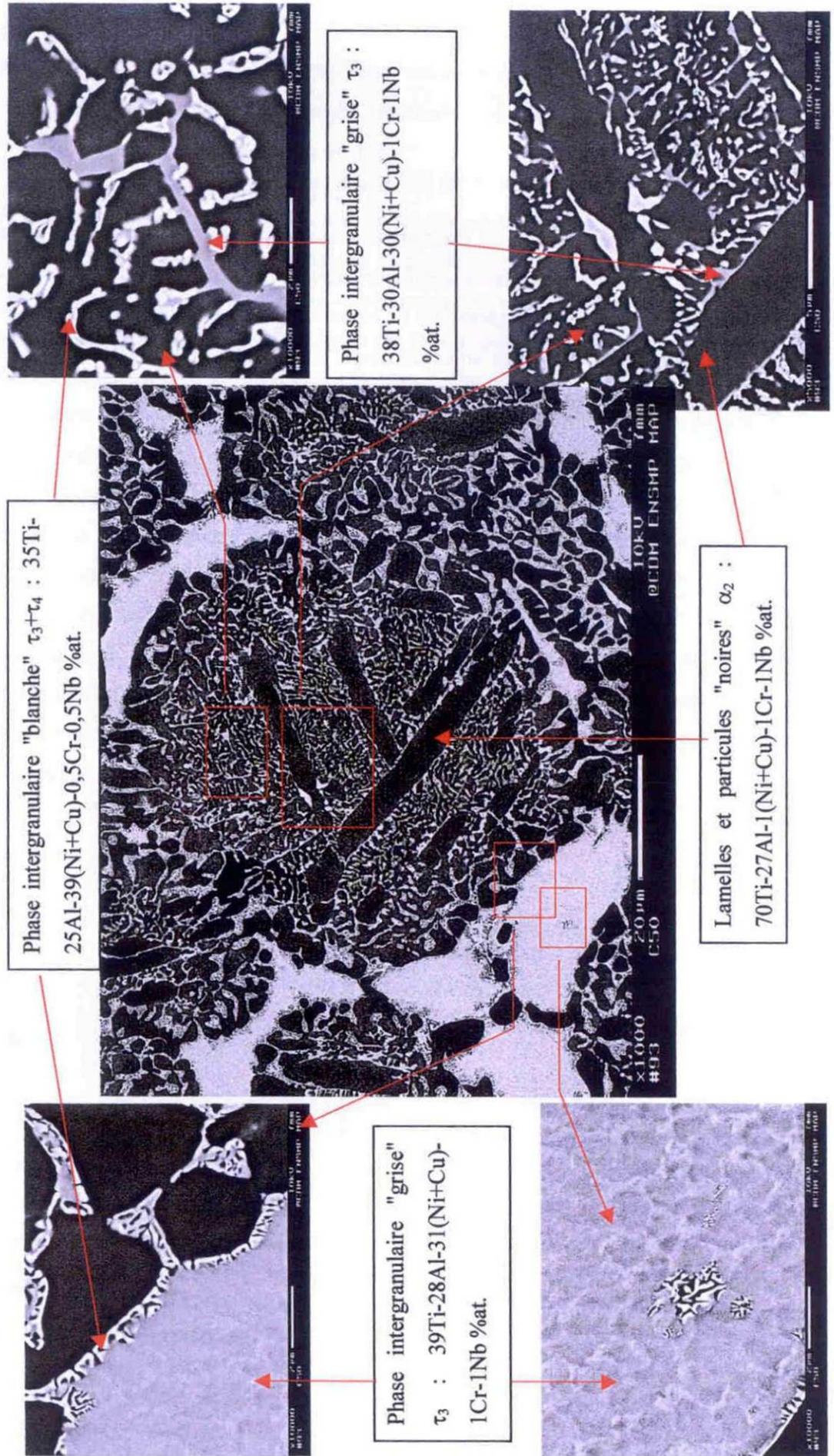
$\Delta T < 0$ (pic endothermique)

L'aire des pics relevée dans un diagramme température/écart thermique est alors proportionnelle à l'enthalpie de transformation et le coefficient de proportionnalité dépend entre autre de la vitesse de montée en température, de la géométrie de l'échantillon, de son contact thermique avec le creuset...

Les essais ont été effectués sur un appareillage SETARAM de type TG-DTA 92-16, équipé d'un four pouvant monter jusqu'à 1600°C.

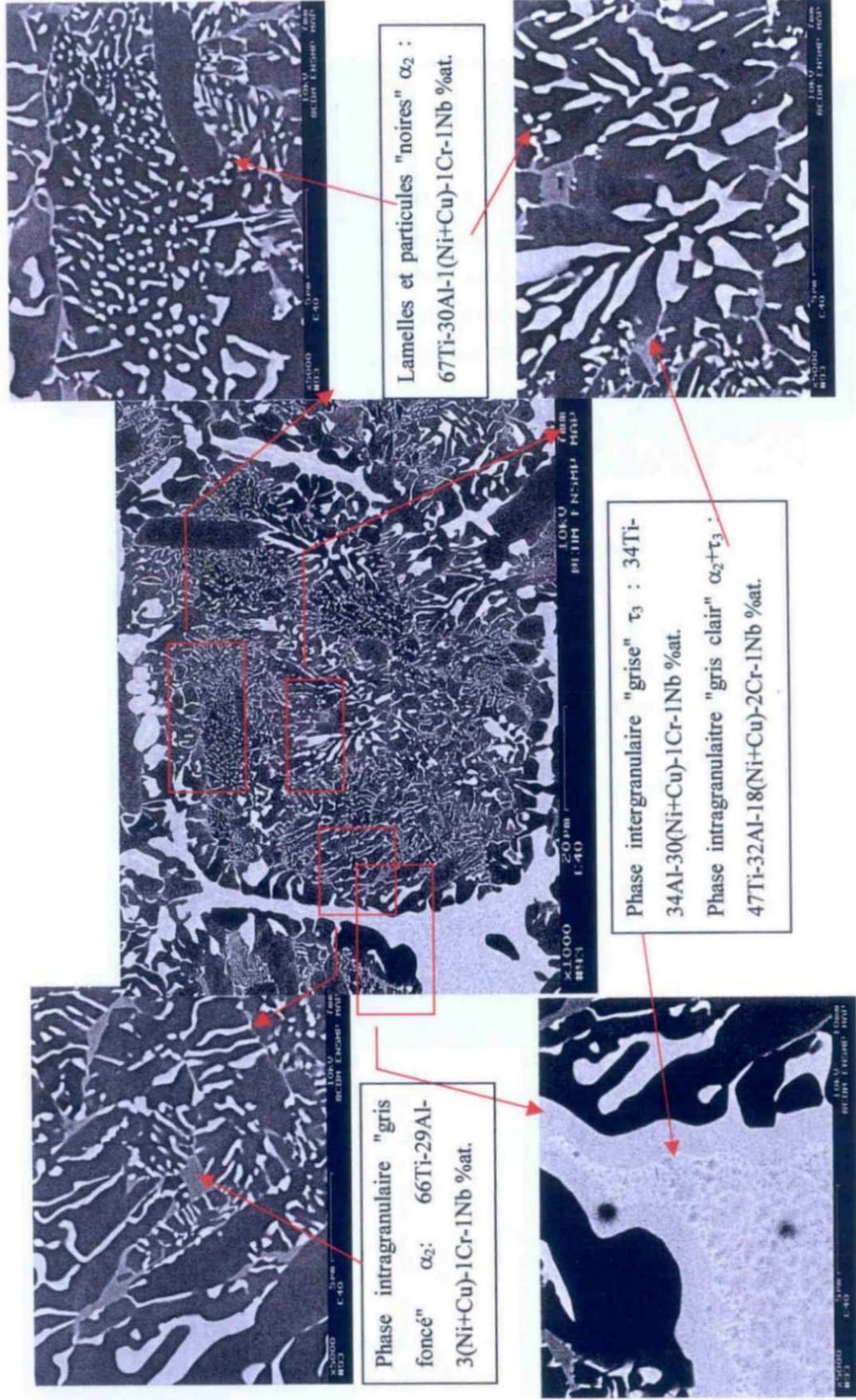
ANNEXE 5 : MICROSTRUCTURE TYPE D'UN MÉLANGE TiAl/50TiCuNi FRITTE À 1150°C PENDANT 15 MINUTES SOUS VIDE

SECONDAIRE À 20°C/MIN

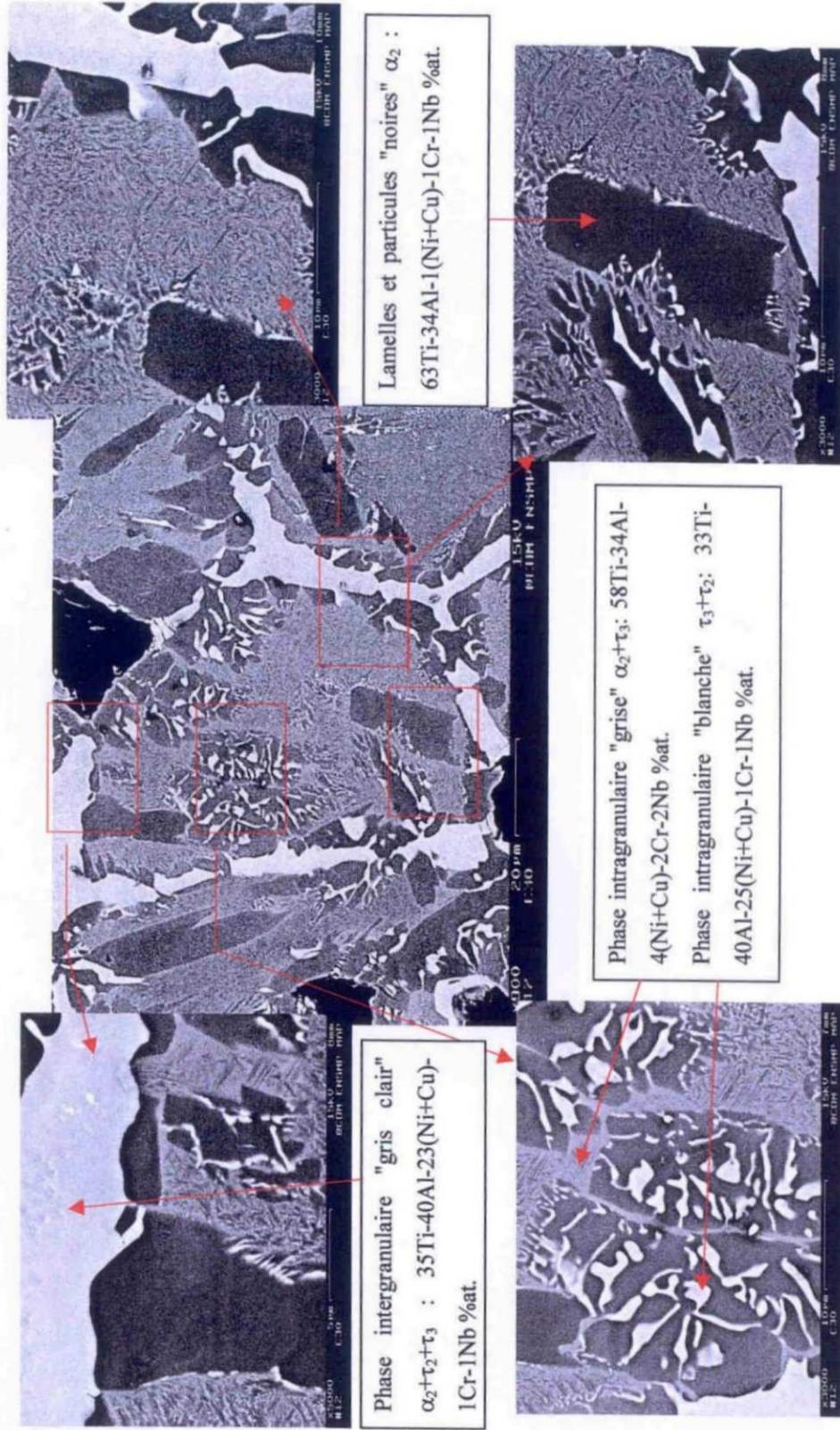


ANNEXE 6 : MICROSTRUCTURE TYPE D'UN MÉLANGE TiAl/40TiCuNi FRITTÉ À 1200°C PENDANT 15 MINUTES SOUS VIDE

SECONDAIRE À 20°C/MIN

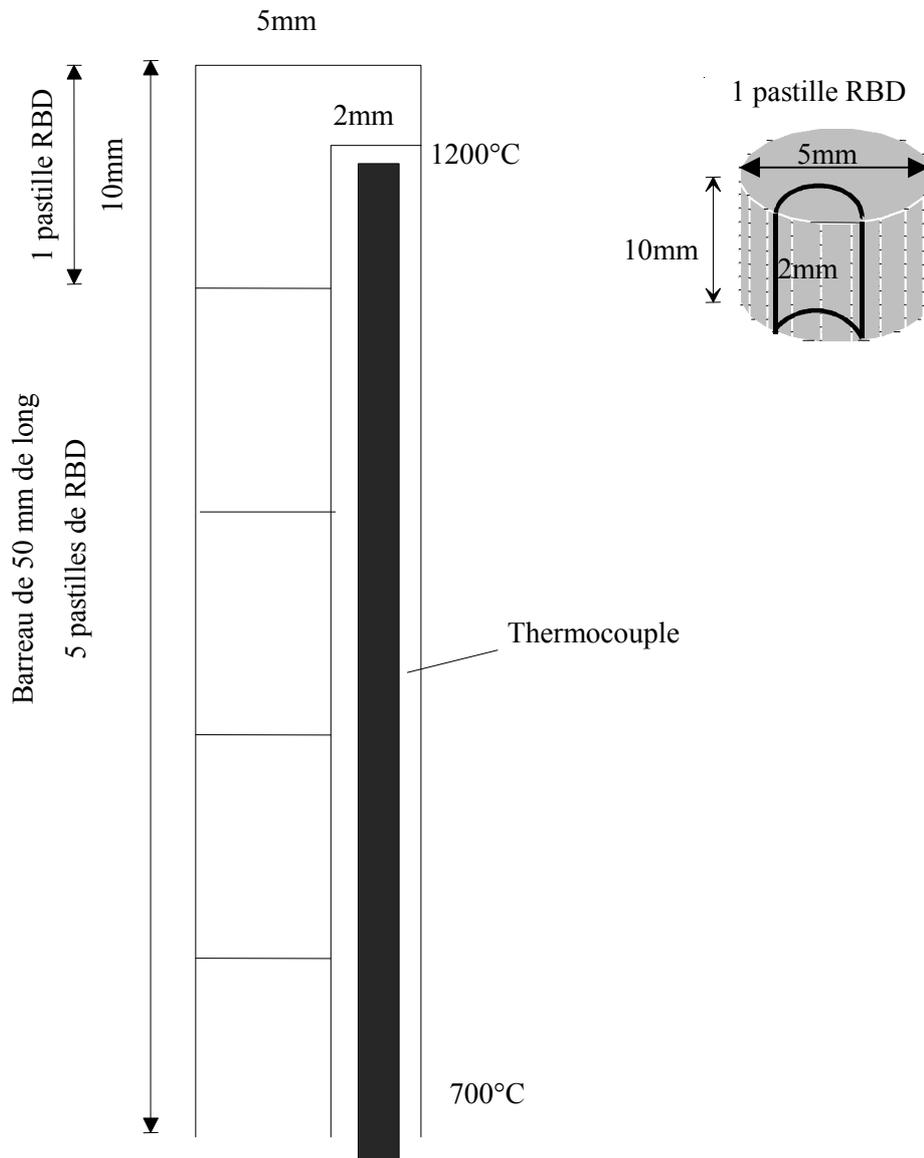


ANNEXE 7 : MICROSTRUCTURE TYPE D'UN MÉLANGE TiAl/30TiCuNi FRITTÉ À 1200°C PENDANT 15 MINUTES SOUS VIDE
 SECONDAIRE À 20°C/MIN



ANNEXE 8 : PRINCIPE DE LA TREMPE D'UN MELANGE RBD TiAl/50TiCuNi REALISEE DANS UN GRADIENT DE TEMPERATURE CONTROLE

La microstructure à différentes températures d'un mélange de poudres TiAl/TiCuNi porté dans un gradient de température peut être déterminée grâce à un essai appelé "trempe dans un gradient de température contrôlé". Le barreau, constitué par 5 pastilles RBD de densité relative 0,9 et de hauteur 10mm est placé dans un tube en alumine de 150mm de haut puis dans un four vertical. On introduit dans le barreau, par un trou excentré de 2mm de diamètre un thermocouple gainé d'alumine. Le thermocouple est fixé en un point du barreau où le RBD est porté à une température maximale de 1200°C pendant 30 minutes sous argon U. On impose grâce au four chauffé en haut et refroidi en bas, un gradient de température de 500°C tout le long du barreau. Le haut de la zone analysée du barreau à 1150°C est pâteux tandis que le bas à 750°C est solide. Lorsque la température de consigne est stable, le thermocouple et sa gaine sont déplacés à une certaine vitesse, V , contrôlée le long du barreau afin d'enregistrer les profils de température (T, x) ou $(T, t=x/V)$, pour ensuite remonter à la température exacte en chaque point du barreau. Enfin, le barreau avec son tube en alumine est tiré par le bas très rapidement jusque dans la boîte à eau qui se trouve en dessous du four. La microstructure en chaque point du barreau est alors figée. Le barreau est ensuite découpé longitudinalement, enrobé entièrement et poli afin d'observer sa microstructure dans le domaine de température 1150°C-750°C. Ainsi, on peut déterminer quelles sont les phases présentes à chaque température et dans quelle proportion.



ANNEXE 9 : METHODE DES TROIS PESEES

Cette technique permet de déterminer la densité apparente d'un échantillon et d'en évaluer la porosité ouverte. Elle est basée sur la pesée d'un échantillon dans l'air et dans un autre fluide de densité connue (du xylène dans notre cas).

La mesure de trois masses est nécessaire:

- m_1 : la masse dans l'air de l'échantillon à sec.
- m_2 : la masse dans l'air de l'échantillon imprégné de liquide mouillant (la pesée est faite après une journée d'immersion dans ce liquide pour lui laisser le temps de remplir les porosités ouvertes).
- m_3 : la masse de l'échantillon dans le liquide.

L'application du principe d'Archimède conduit alors à la formule suivante:

$$m_3 \cdot g = m_3 \cdot g - V_{app} \cdot d_L \cdot g \quad (1)$$

où d_L = densité du liquide (0.861 g/cm³ pour le xylène).

V_{app} = volume apparent de l'échantillon (porosité comprise) par opposition à V_{th} , volume théorique de l'échantillon, exempt de porosité.

Tirant alors de (1) la valeur du volume apparent de l'échantillon, on obtient la densité apparente du corps poreux: (2):

$$d_{app} = \frac{m_1}{V_{app}} = \frac{m_1 \cdot d_L}{m_2 - m_3}$$

Dans le cas particulier où m_1 est peu différent de m_2 (échantillon ne contenant que de la porosité fermée et en faible quantité), l'équation (2) devient:

$$d_{app} = \frac{m_1 \cdot d_L}{m_1 - m_3} \approx d_{th} \quad (3)$$

où d_{th} = densité théorique de l'échantillon.

La porosité totale se mesure en exprimant le volume apparent comme la somme du volume théorique et du volume de porosité totale:

$$V_{app} = V_{th} + V_{pt} \quad (4)$$

Donc

$$V_{pt} = \frac{m_1}{d_{app}} - \frac{m_1}{d_{th}} = \frac{m_1 \cdot \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{th}}\right)}{d_{app}} = V_{app} \cdot \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{th}}\right) \quad (5)$$

Ainsi la fraction volumique de la porosité totale vaut:

$$P_t = \frac{V_{pt}}{V_{app}} = 1 - \frac{d_{app}}{d_{th}} = 1 - D \quad (6)$$

où D est la densité relative de l'échantillon.

Enfin la porosité ouverte P_o de l'échantillon s'exprime par la relation:

$$P_o = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \quad (8)$$

$$P_o = \frac{V_{Po}}{V_{app}} \quad \text{où } V_{Po} = \frac{m_2 - m_1}{d_L}$$

ANNEXE 10 : PRINCIPES DE L'ANALYSE D'IMAGES

I Principes de base

Cette technique a été utilisée pour quantifier les proportions des différentes phases (grains métallurgiques, phase intergranulaire, porosité) ainsi que leur dispersion en fonction des paramètres opératoires du frittage et du brasage : quantité de métal d'apport, vitesse de montée en température, température, temps de maintien isotherme et atmosphère de frittage.

Le traitement de l'information utilisé dans cette étude est basé soit sur l'analyse individuelle, soit sur l'analyse locale.

- L'analyse individuelle sert ici pour déterminer l'aire des particules et en déduire la distribution de leur taille dans les échantillons. Elle consiste à sélectionner chaque objet de l'image, par exemple un grain, et à mesurer un certain nombre de paramètres caractéristiques choisis tels que:
 - la surface
 - les fêrets en X et en Y (projection selon les axes X et Y)
 - le rayon équivalent d'un cercle ayant la même surface
 - la circularité (périmètre² / surface)
- L'analyse locale a, quant à elle, permis de quantifier la proportion de porosité dans les mélanges TiAl/TiCuNi encore dit RBD. Elle considère l'image comme un tout, c'est-à-dire sans tenir compte des différents objets la constituant en tant qu'individus mais plutôt comme une foule

L'analyseur utilisé est le TN8502 (Tracor Northern) possédant une trame carrée de 512*512 points par image ou pixels. Un avantage de cet analyseur réside dans sa compatibilité avec plusieurs appareils, tels que les microscopes optiques et électroniques en début de chaîne d'acquisition.

Les différentes étapes nécessaires pour "extraire" les données souhaitées, sont :

- ↳ Acquisition de l'image en microscopie optique.
- ↳ Filtrage de l'image en niveaux de gris pour améliorer le contraste (filtre "Min-Max").
- ↳ Seuillage de l'image en niveaux de gris pour obtenir une image binaire.

L'acquisition des images est une étape critique: il est important de soigner les conditions de prises de vue, car leur qualité conditionne le traitement et par la suite le résultat. En effet l'oeil s'accommode de beaucoup d'imperfections rédhibitoires pour un traitement automatique, telles qu'une variation progressive du contraste d'une même phase en deux endroits de l'image.

Etant donné le très faible écart entre les numéros atomiques moyens des deux phases qui constituent le solide et le liquide, il est impossible d'effectuer un traitement d'image pour quantifier leur proportion en utilisant un microscope optique; seul le MEB, en début de chaîne d'acquisition avec les électrons rétrodiffusés nous permet d'obtenir un contraste chimique suffisant pour que les images puissent être

traitées et analysées. Le microscope optique servira à évaluer le nombre de porosité dans un échantillon.

Après l'acquisition et le stockage d'une image, on filtre l'image pour améliorer le contraste (Min-Max) et éliminer le bruit c'est-à-dire supprimer tous les pixels allumés isolés dans l'image.

Après le filtrage, nous opérons un seuillage de cette image en niveaux de gris pour la transformer en une image binaire. Le seuillage est l'opération qui va permettre d'extraire de l'image les objets que l'on veut analyser. C'est l'opération délicate et primordiale de l'analyse d'images binaires car d'elle dépend la représentativité de l'image binaire par rapport à l'image initiale et donc la représentativité des mesures ultérieures vis-à-vis de la structure vraie d'autant plus que les frontières entre la phase sombre et la phase claire ne sont pas toujours très franches.

La méthode utilise pour chaque image binaire l'histogramme des niveaux de gris avec seuillage par borne inférieure. Du calcul de l'histogramme des niveaux de gris se déduit la densitométrie de l'objet. Dans l'image binaire, l'histogramme donne le nombre de pixels affecté à des niveaux de gris de 0 à 256. Pour séparer les phases blanches du fond, il faut prendre un seuil situé entre le pic du Max de courbe et 256. Tous les pixels dont le niveau de gris est supérieur à celui du seuil sont affectés à la valeur de 1, les autres à la valeur de 0. La borne inférieure classiquement utilisée est un minimum de l'histogramme. Ce type de seuillage a l'avantage de bien restituer la forme des particules.

II Application de la notion de covariogramme et de coefficient de variation aux préfrittés

Le taux de porosité de tous les préfrittés a été calculé à partir de la méthode des trois pesées et de l'analyse d'images. La première méthode basée sur la pénétration d'un liquide mouillant dans l'échantillon renseigne sur la fraction volumique de la porosité ouverte P_o . L'analyse d'images réalisée sur des sections polies d'échantillons, fournit quant à elle la fraction volumique⁽²⁾ de la porosité totale P_t , c'est-à-dire la somme de la porosité ouverte P_o et fermée P_f . L'analyse d'images donne en effet accès uniquement à la porosité totale car on ne sait pas distinguer à partir d'une image la porosité fermée de la porosité ouverte. Cette même porosité totale peut être évaluée par la méthode des trois pesées à la condition que l'on connaisse la densité théorique des mélanges.

Il est d'usage de considérer que la porosité totale est égale à la porosité ouverte lorsque la porosité totale dans un matériau fritté est supérieure à 10% (densité relative inférieure à 90%), ce qui revient à dire que le réseau poreux est entièrement ouvert. De plus, lorsque la porosité totale est inférieure à 10% deux cas peuvent se produire. Si P_o est supposé nul, la porosité totale s'identifie à la porosité fermée qui ne peut être évaluée par la méthode des trois pesées que si on connaît la densité théorique du préfritté. Aussi, en l'absence d'une telle donnée, pour apprécier la porosité fermée la seule méthode

⁽²⁾ Dans un milieu stationnaire, l'estimation de la fraction surfacique selon une coupe quelconque d'une particule revient à estimer la fraction volumique de la particule.

envisagée est l'analyse d'images. Ce cas survient généralement pour de faibles taux de porosité ($P_t < 2\%$). Dans le cas où la porosité totale est comprise entre 2 et 10%, il se peut que P_0 et P_f soient non nuls. Aussi, les deux méthodes (3 pesées et analyse d'images) ont chacune un intérêt l'une donnant accès à P_0 et l'autre à P_t .

En résumé :

Si $P_t > 10\%$ $\Rightarrow P_t \approx P_0$ et $P_f \approx 0$ \Rightarrow méthode des 3 pesées ou analyse d'images (si ces deux méthodes sont équivalentes pour la mesure de la porosité, elles devraient donner les mêmes valeurs de porosité) ;

Si $0 < P_t < 10\%$ et P_0 et $P_f \neq 0$ \Rightarrow méthode des 3 pesées pour évaluer P_0 , et analyse d'images pour déterminer P_t (si ces deux méthodes sont équivalentes, la différence ($P_t - P_0$) devrait estimer P_f) ;

Si $0 < P_t < 10\%$ et $P_0 \approx 0$ $\Rightarrow P_t \approx P_f \Rightarrow$ analyse d'images (si la méthode des 3 pesées fournit une valeur de P_0 non nulle, celle-ci reflète l'erreur expérimentale commise sur P_0).

En analyse d'images, pour que les paramètres mesurés aient une bonne représentativité statistique, il est nécessaire de déterminer d'une part la taille du champ d'investigation (grandissement) en fonction de la taille de la structure à analyser (les porosités), et d'autre part le nombre d'images minimum à acquérir pour être représentatif de l'ensemble du matériau à analyser.

L'analyse d'images met à notre disposition l'outil statistique qu'est la covariance [1, 2] de façon à déterminer le grandissement à utiliser au microscope optique pour l'acquisition des images. Ce grandissement doit être adapté à la taille de la structure à analyser (l'ensemble des porosités). Puisqu'on ne peut couvrir l'ensemble du matériau dans sa totalité, une analyse locale [3] à travers un masque de mesure (écran de largeur $L=512$ x taille pixel) est nécessaire.

En analyse locale, la fonction covariance notée $C(X,h)$ n'est autre que la probabilité pour qu'un point x et un point $x+h$ appartiennent au même ensemble X . Pour ce faire, après la translation d'une image d'un pas h (augmentant après chaque opération), une intersection est définie entre l'image de surface $L \times L$ initiale et l'image traduite de même surface : on calcule alors la surface restante en pixels² des particules (porosités). Pour obtenir $C(X,h)$, on rapporte la surface restante des porosités à la taille du masque de mesure, qui subit lui aussi la même translation h et dont la surface $((L-h) \times L)$ diminue au fur et à mesure que h augmente. L'évolution de $C(X,h)$ en fonction de h dans quatre directions (Nord, Ouest, Nord-Ouest, et Sud-Ouest), fournit une courbe appelée covariogramme qui permet de déterminer plusieurs paramètres liés aux propriétés de la fonction covariance. Enfin, pour comparer les covariogrammes entre eux, on effectue une normalisation qui consiste à ramener la valeur initiale du covariogramme à 1 et l'asymptote à 0.

- Lorsque la translation h n'a pas encore été réalisée, $C(X,0)$ représente la fraction surfacique $A_A(X)$.
- La pente à l'origine renseigne sur la taille de la structure: elle est d'autant plus grande que la structure est fine.
- Le covariogramme normalisé $C_n(X,h)$ atteint alors un palier quand $C(X,h) = 0$. La valeur de h pour laquelle on atteint ce palier asymptotique et pour laquelle la covariance s'annule est appelée la

portée de la covariance. C'est la distance au-delà de laquelle deux points ne sont plus corrélés. Si cette portée est inférieure ou égale à la taille du champ d'investigation (largeur d'une image), le grandissement choisi est acceptable : il est assez petit pour prendre en compte toutes les échelles de la structure.

Une simple observation au microscope optique montre que les préfrittés peuvent être classés en trois catégories :

- Les préfrittés présentant le plus de porosités ($P_t > 10\%$) interconnectées les unes aux autres et regroupées en amas. Dans ce cas, on a calculé le covariogramme moyen normalisé à partir des covariances obtenues pour 10 images dans quatre directions différentes.
- Les préfrittés qui ont une porosité très dispersée et peu nombreuse ($0 < P_t < 10\%$). L'acquisition de 20 images a été effectuée et le covariogramme moyen normalisé correspondant a été réalisé.
- Dans le dernier cas, les échantillons sont pratiquement denses ($P_t \approx 0$). Le peu de porosité, voire l'absence de porosité dans certaines images ne permet pas la réalisation du covariogramme, et seule l'acquisition par champs jointifs peut rendre compte de l'état de dispersion des porosités.

Ci-après, deux exemples de covariogramme normalisé illustrent respectivement les deux premiers cas cités ci-dessus (figure 10.1 et figure 10.2) :

Dans les deux cas, et comme pour tous les autres échantillons, la taille du champ utilisée pour l'acquisition des images au microscope optique à très faible grandissement était de $1650\mu\text{m}$ ($512 \times 3,2225$). On constate quel que soit le préfritté, que la portée est toujours comprise entre 50 et $200\mu\text{m}$ ce qui prouve que le grandissement utilisé rend compte de manière satisfaisante de l'état de dispersion des échantillons. On vérifie aussi que plus la portée est élevée, plus les porosités sont dispersées dans le matériau.

Pour s'assurer que le nombre d'images acquises est suffisant (hormis pour les champs jointifs), on calcule le coefficient de variation CV, c'est-à-dire l'écart type divisé par la moyenne des mesures. Ainsi, on obtient des courbes telles que celles apparaissant sur la figure 10.3 et la figure 10.4. Le nombre de champ minimum au-delà duquel le coefficient de variation du taux de porosité demeure faible et constant est par exemple 11 dans le premier cas et 8 dans le second.

L'analyse d'images donne donc a priori des valeurs ayant un sens statistiquement parlant pour un même échantillon, alors que les pesées réalisées par la méthode des 3 pesées n'ont pas été répétées pour un même échantillon. Le désavantage de la méthode des 3 pesées est par ailleurs d'exprimer la porosité de l'échantillon sans rendre compte de sa répartition dans le volume que permet cependant l'analyse d'images.

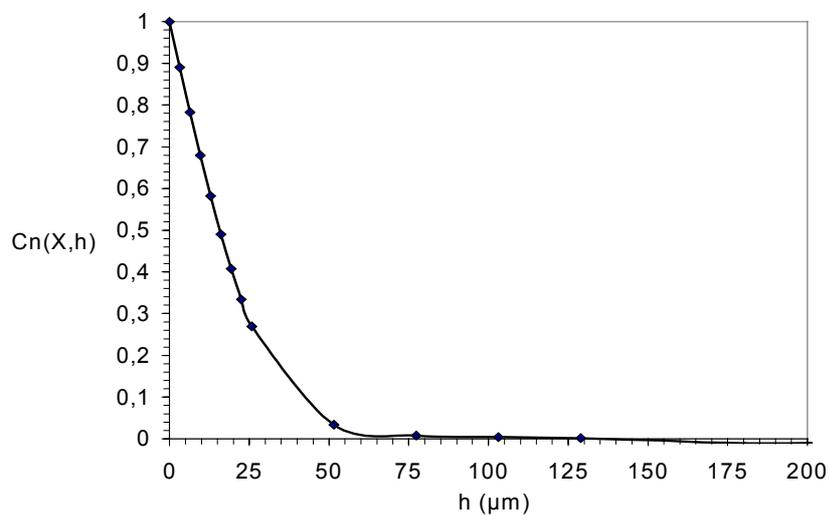


figure 10.1 : Covariogramme normalisé du préfritté 3-1200-240 réalisé à partir de 10 images dans 4 directions et dont $P_t=24,5\%$.

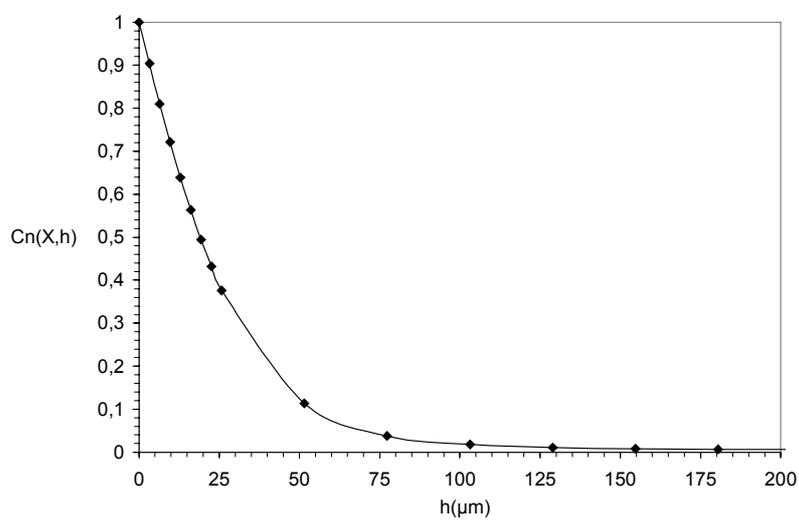


figure 10.2 : Covariogramme normalisé du préfritté 5-1250-240 réalisé à partir de 20 images dans 4 directions et dont $P_t= 3,5\%$.

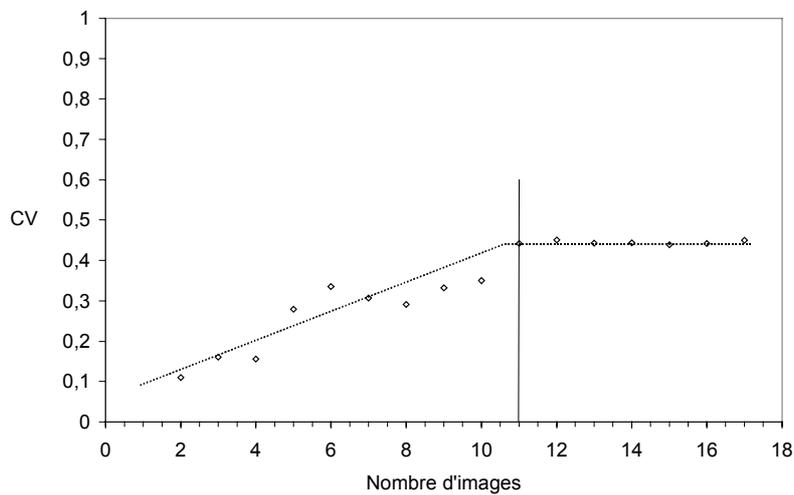


figure 10.3 : Evolution du coefficient de variation avec le nombre d'images acquises pour le préfritté 4-1200-480 dont $P_t = 0,74\%$.

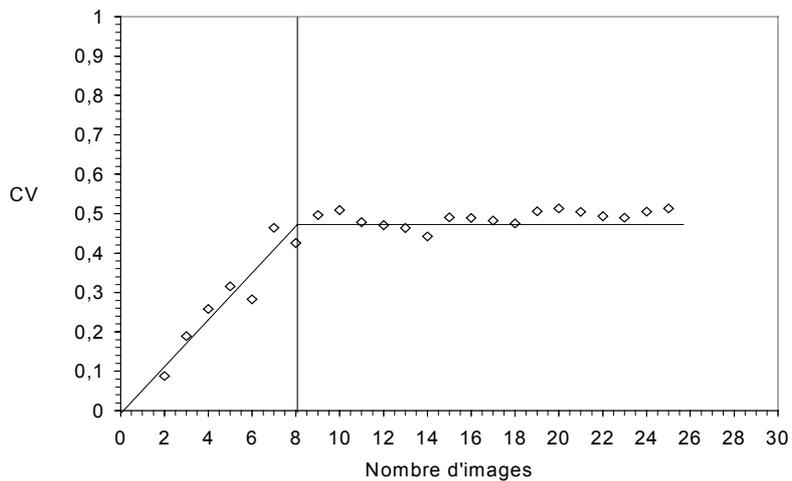


figure 10.4 : Evolution du coefficient de variation avec le nombre d'images acquises pour le préfritté 3-1250-240 dont $P_t = 1,29\%$.

Néanmoins, quelle que soit la méthode utilisée, les 72 préfrittés étant tous uniques, la reproductibilité des valeurs mesurées est limitée. La réalisation de plusieurs préfrittés dans chacune des 72 conditions opératoires aurait été nécessaire pour connaître la dispersion des mesures, mais, faute de temps, ceci n'a pu être fait. Aussi, les valeurs obtenues par ces deux méthodes permettent simplement dans un premier temps d'effectuer un choix parmi les six paramètres du frittage. En effet, en estimant l'erreur commise par l'analyse d'images sur les mesures du taux de porosité totale à 5% et sachant qu'un préfritté "dense" doit vérifier $P_t \leq 2\%$ (suivant le cahier des charges SNECMA), on peut d'ores et déjà éliminer les échantillons qui ont une porosité totale maximale supérieure à 7%.

ANNEXE 11 : COMPARAISON DES VALEURS DE POROSITE OBTENUES PAR LA METHODE DES TROIS PESEES ET L'ANALYSE D'IMAGES

- Cas où $P_t > 10\%$: les figure 11.1, figure 11.2 et figure 11.3 suivantes présentent la porosité ouverte évaluée par la méthode des 3 pesées et la porosité totale mesurée par analyse d'images. On constate que P_o qui devrait être égale à P_t , lui est toujours nettement inférieure et malgré les erreurs commises sur ces deux mesures, on peut supposer que la porosité fermée n'est pas négligeable si toutefois les deux méthodes sont équivalentes. Néanmoins, aucune des conditions d'élaboration figurant sur ces 3 graphes ne seront retenues pour réaliser les préfrittés étant donné qu'ils ont tous des taux de porosité totale supérieure à 10%. On constate sur ces figures, qu'une densification marquée se fait à d'autant plus basse température que le mélange est riche en fondant. En effet, pour le 70/30 on observe une constante diminution de la porosité à partir de seulement 1150°C tandis que pour les deux autres mélanges on a une constante diminution dès lors qu'on fritte à 1100°C pour le 60/40 et 1000°C pour le 50/50. On peut facilement imaginer que le premier liquide venant de la fusion du fondant s'épuise progressivement par réaction au contact des poudres solides TiAl conduisant à la formation de nouvelles phases solides. Aussi, si le mélange au départ est trop pauvre en fondant et n'est pas porté suffisamment haut en température (au-delà du solidus), après formation des nouvelles phases solides, le liquide peut disparaître et la densification ne peut alors se poursuivre qu'à l'état solide caractérisée par une cinétique relativement faible. A la suite de la disparition du liquide et formation de nouvelles phases solides (frittage à l'état solide), on observe quelle que soit la composition du mélange, un plateau de densification caractérisée par une porosité totale voisine de 45% (densité relative proche de 55%). Toutefois, le mélange le plus pauvre en fondant présente un plateau très accidenté vraisemblablement dû à un mauvais mélange de poudres conduisant à une densification non homogène.
- Cas où $P_t < 10\%$ et $P_o \neq 0$: sur les figure 11.4 et figure 11.5, on note une large dispersion de la porosité totale, et dans bien des cas, une porosité ouverte supérieure à la porosité totale. Ceci ne peut s'expliquer que par les erreurs commises sur ces deux mesures évaluées en première approximation à 5% (différence entre P_o et P_t). D'une manière générale, la porosité ouverte devient supérieure à la porosité totale lorsque cette dernière est inférieure à 3%.
- Cas où $P_t < 10\%$ et $P_o \approx 0$: sur la figure 11.6, la porosité totale mesurée par analyse d'images n'est pas nulle ce qui implique que la porosité fermée ne l'est pas non plus. Tous les échantillons vérifient le critère SNECMA $P_t < 2\%$, il s'agit des moins poreux, et leur densité théorique sera calculée par la loi des mélanges et comparée à celle déduite de la méthode des trois pesées en supposant qu'on puisse calculer la densité théorique par la relation $\rho_{th} = m_1\rho_L/(m_1-m_3)$ où ρ_L est la densité du liquide mouillant.

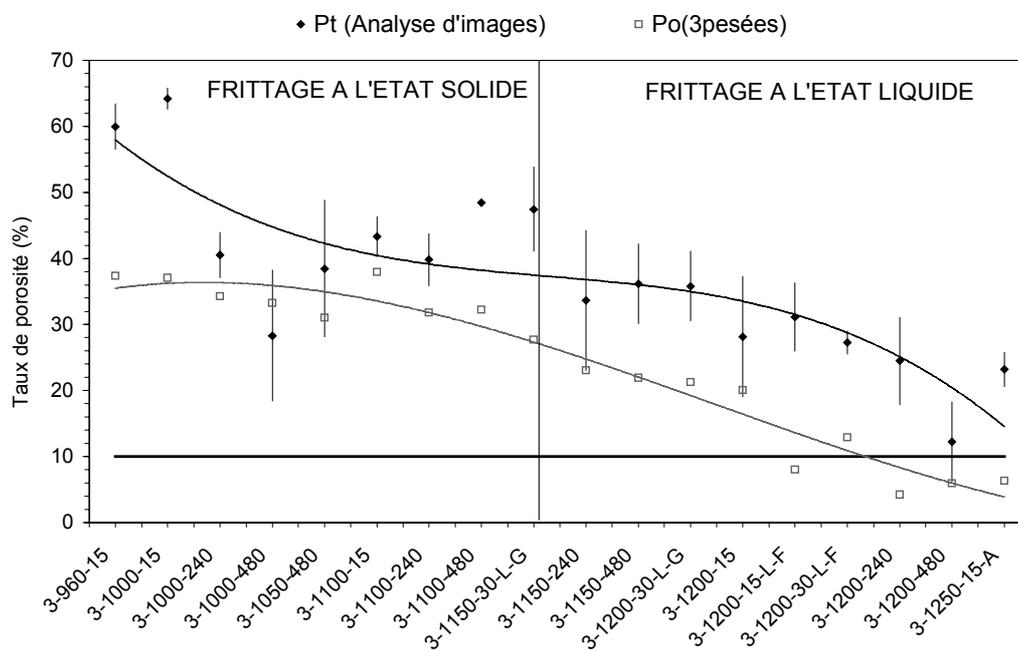


figure 11.1 : Porosité ouverte calculée par la méthode des trois pesées et porosité totale mesurée par analyse d'images pour les préfrittés à 30% mass. TiCuNi dont $P_t > 10\%$.

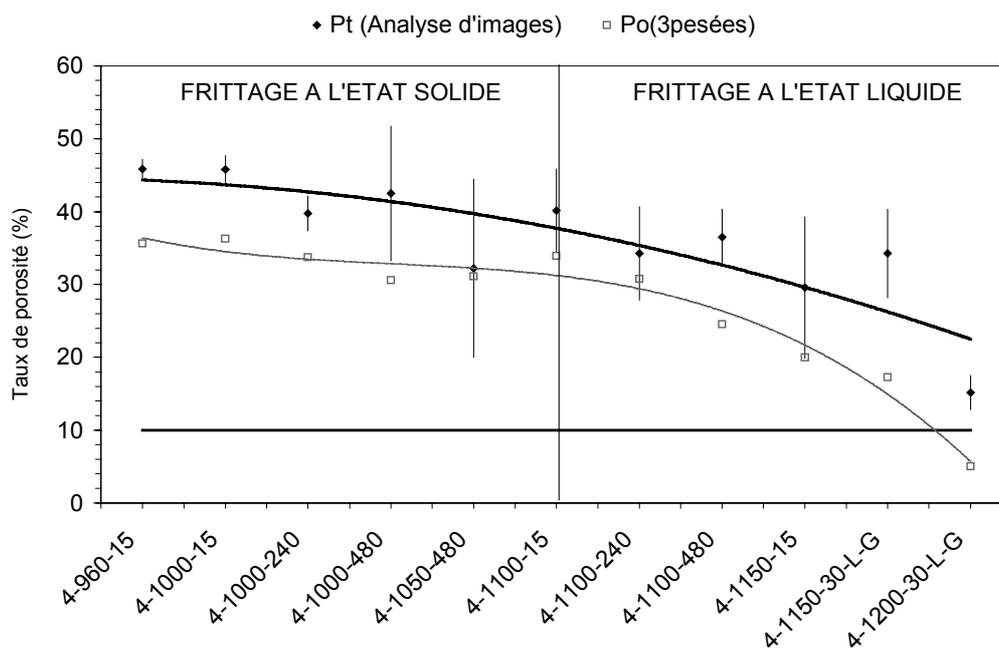


figure 11.2 : Porosité ouverte calculée par la méthode des trois pesées et porosité totale mesurée par analyse d'images pour les préfrittés à 40 %mass. TiCuNi dont $P_t > 10\%$.

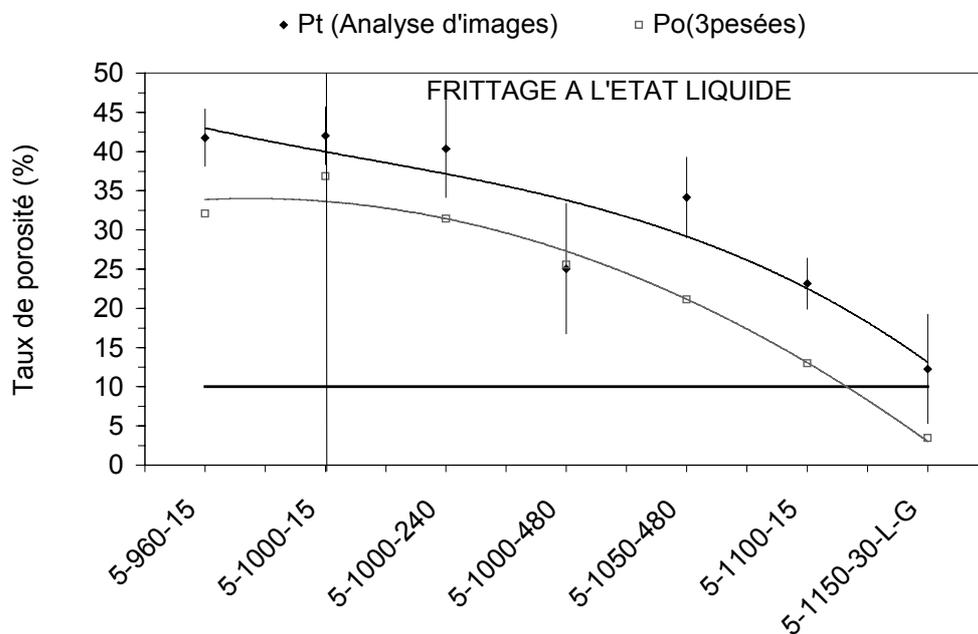


figure 11.3: Porosité ouverte calculée par la méthode des trois pesées et porosité totale mesurée par analyse d'images pour les préfrittés à 50 %mass. TiCuNi dont $P_t > 10\%$.

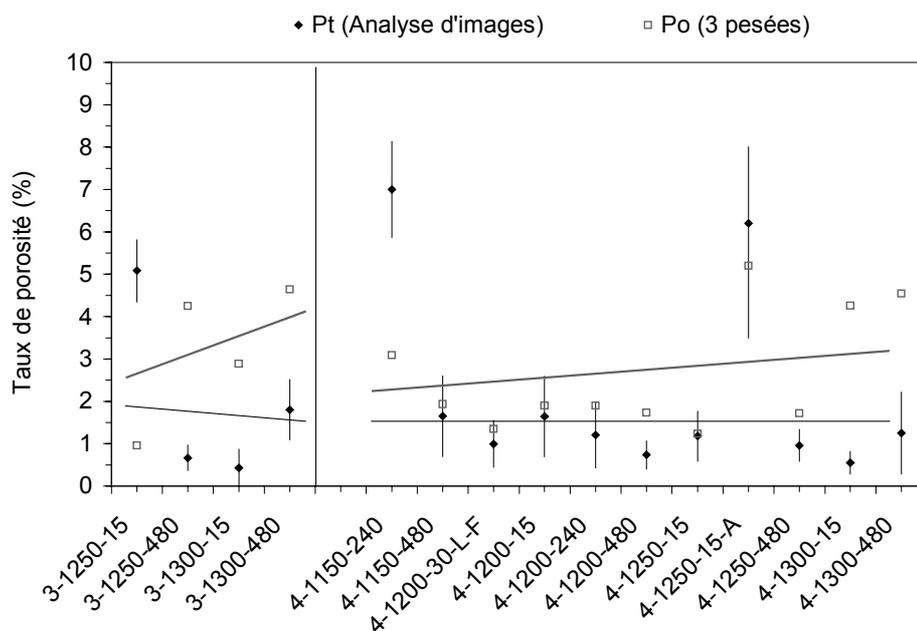


figure 11.4 : Porosité ouverte calculée par la méthode des 3 pesées et porosité totale mesurée par analyse d'images lorsque $P_t < 10\%$ et $P_o \neq 0$ pour les préfrittés à 30 et à 40%mass. TiCuNi.

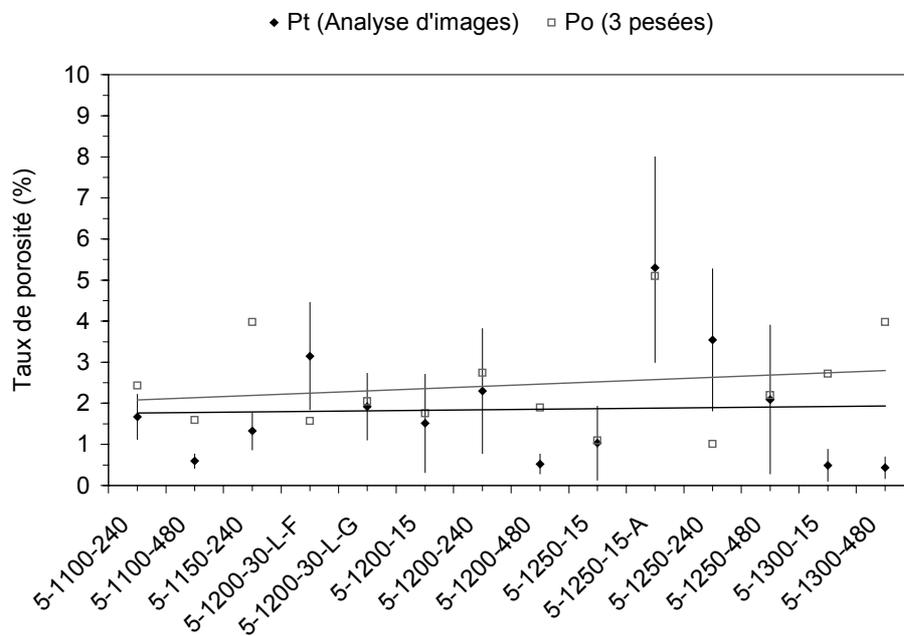


figure 11.5 : Porosité ouverte calculée par la méthode des 3 pesées et porosité totale mesurée par analyse d'images lorsque $P_t < 10\%$ et $P_o \neq 0$ pour le préfritté à 50%mass.TiCuNi.

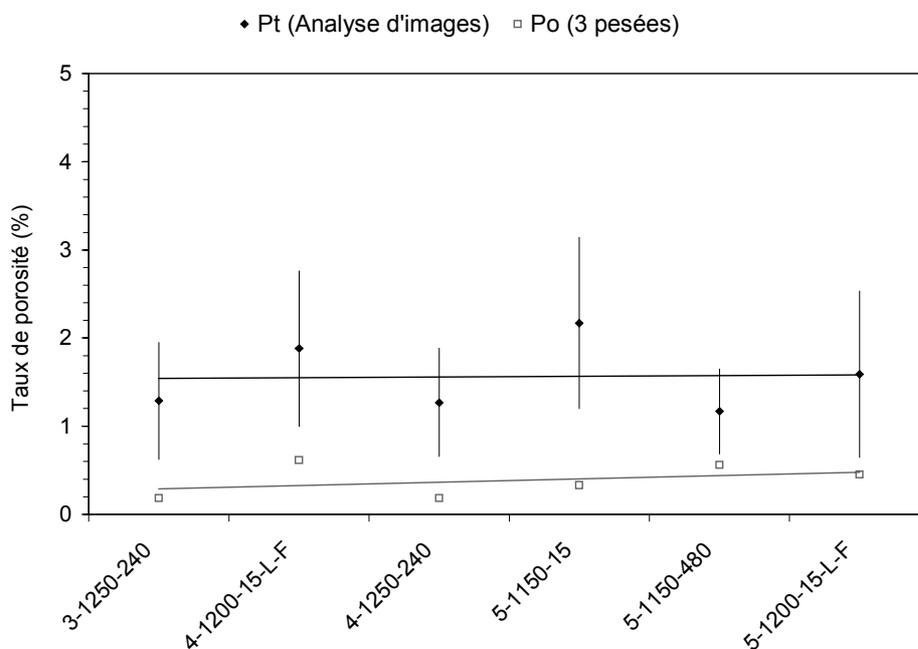
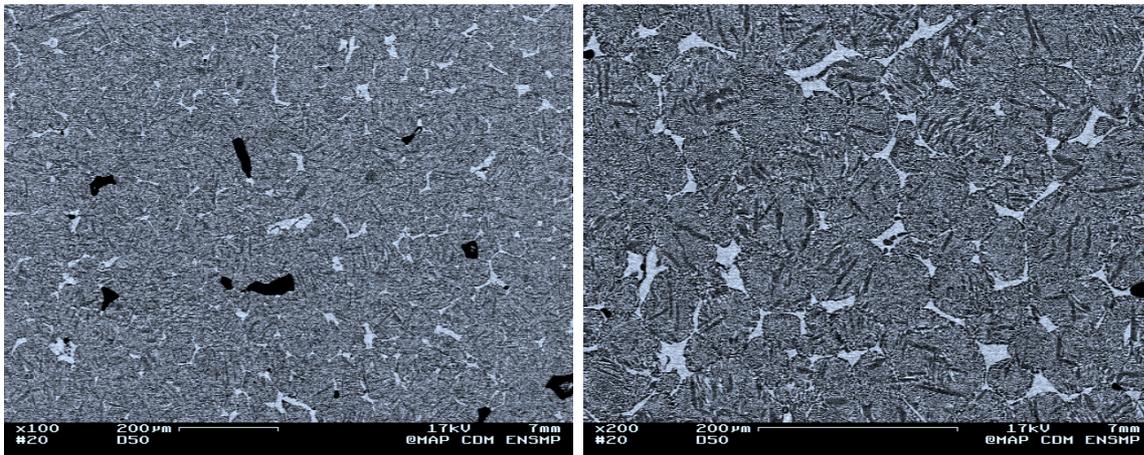


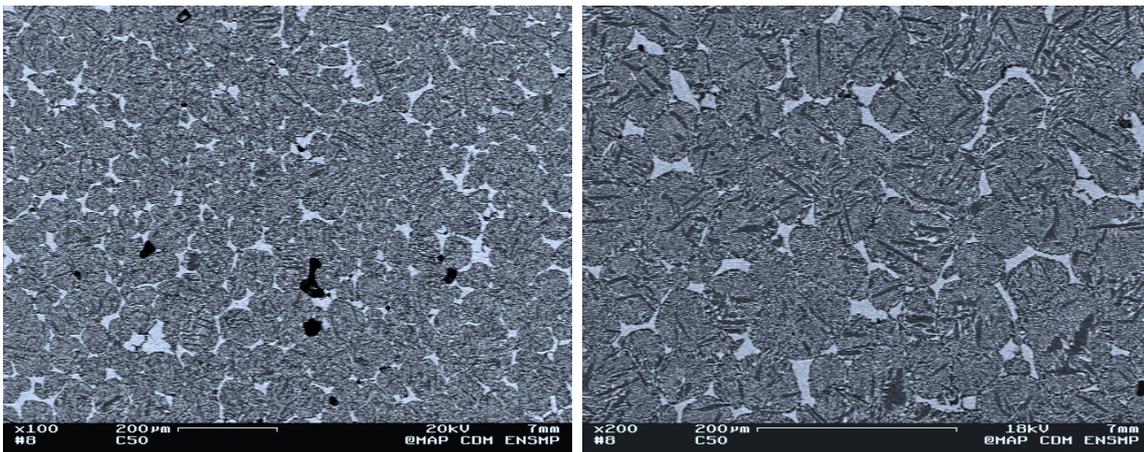
figure 11.6 : Porosité ouverte calculée par la méthode des 3 pesées et porosité totale mesurée par analyse d'images lorsque $P_t < 10\%$ et $P_o \approx 0$.

ANNEXE 12 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFE SUR LA MICROSTRUCTURE
DU MELANGE TiAl/50TiCuNi FRITTE A 1200°C-30MIN, <63µM, SOUS VIDE
SECONDAIRE

10°C/min

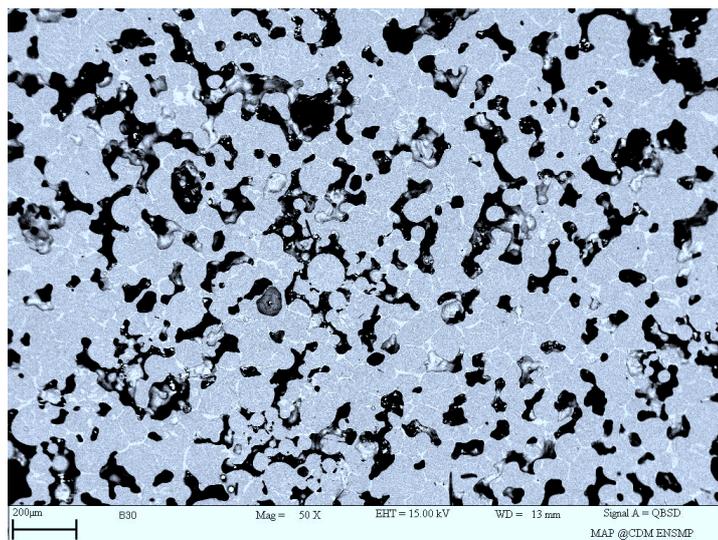


20°C/min

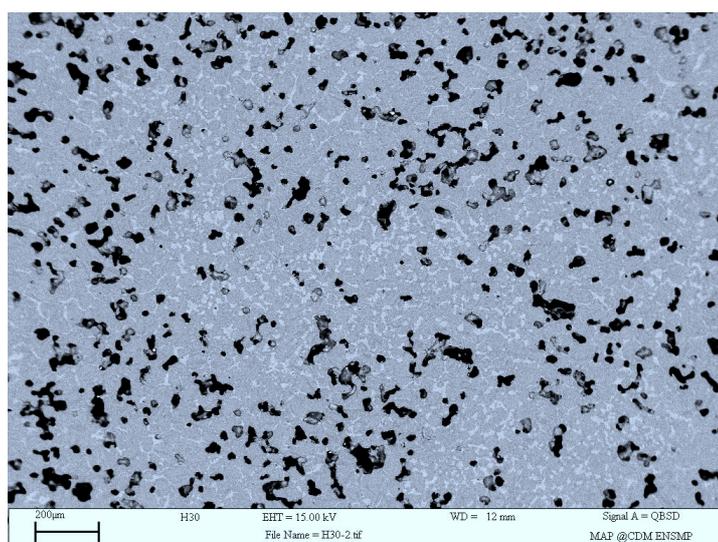


ANNEXE 13 : INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LA MICROSTRUCTURE DU
MELANGE TiAl/50TiCuNi FRITTE A 1200°C-30MIN, SOUS VIDE SECONDAIRE A
20°C/MIN

<150µm

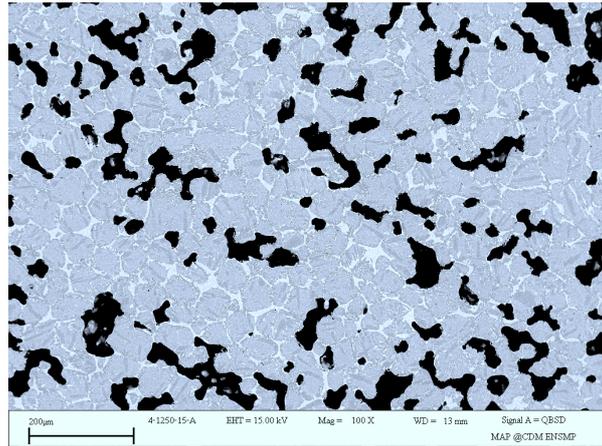
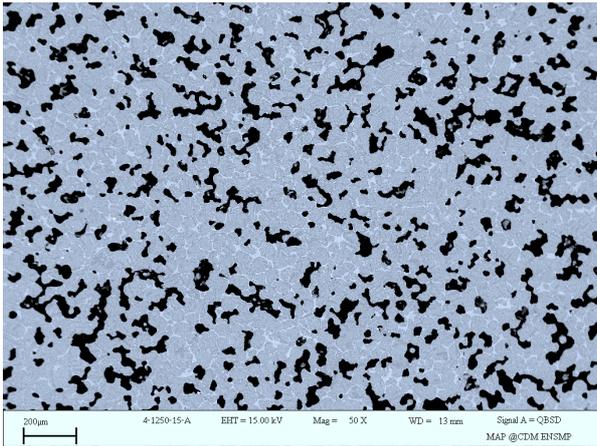


<63µm

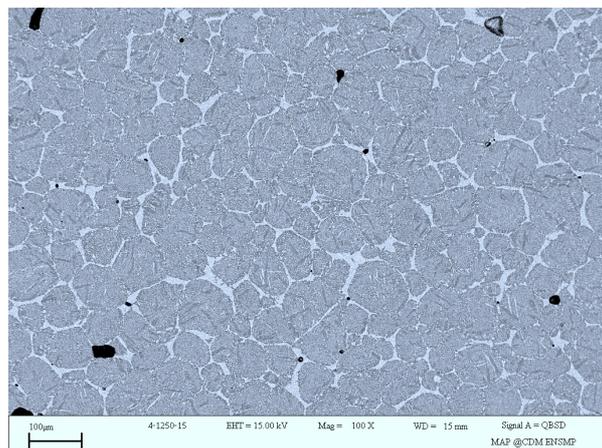
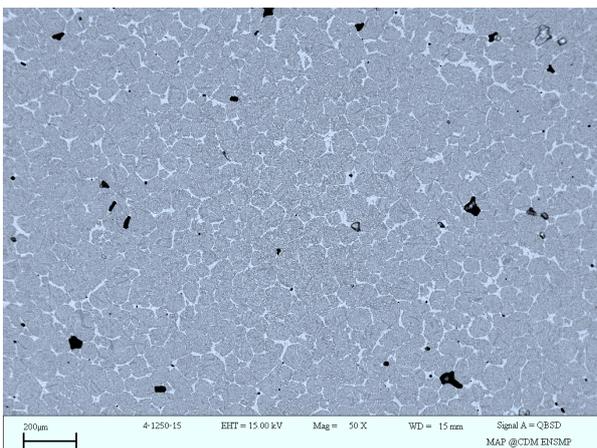


ANNEXE 14 : INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE SUR LA
MICROSTRUCTURE DU MELANGE $TiAl/40TiCuNi$ FRITTE A $1250^{\circ}C-15min$,
< $63\mu m$, $20^{\circ}C/min$.

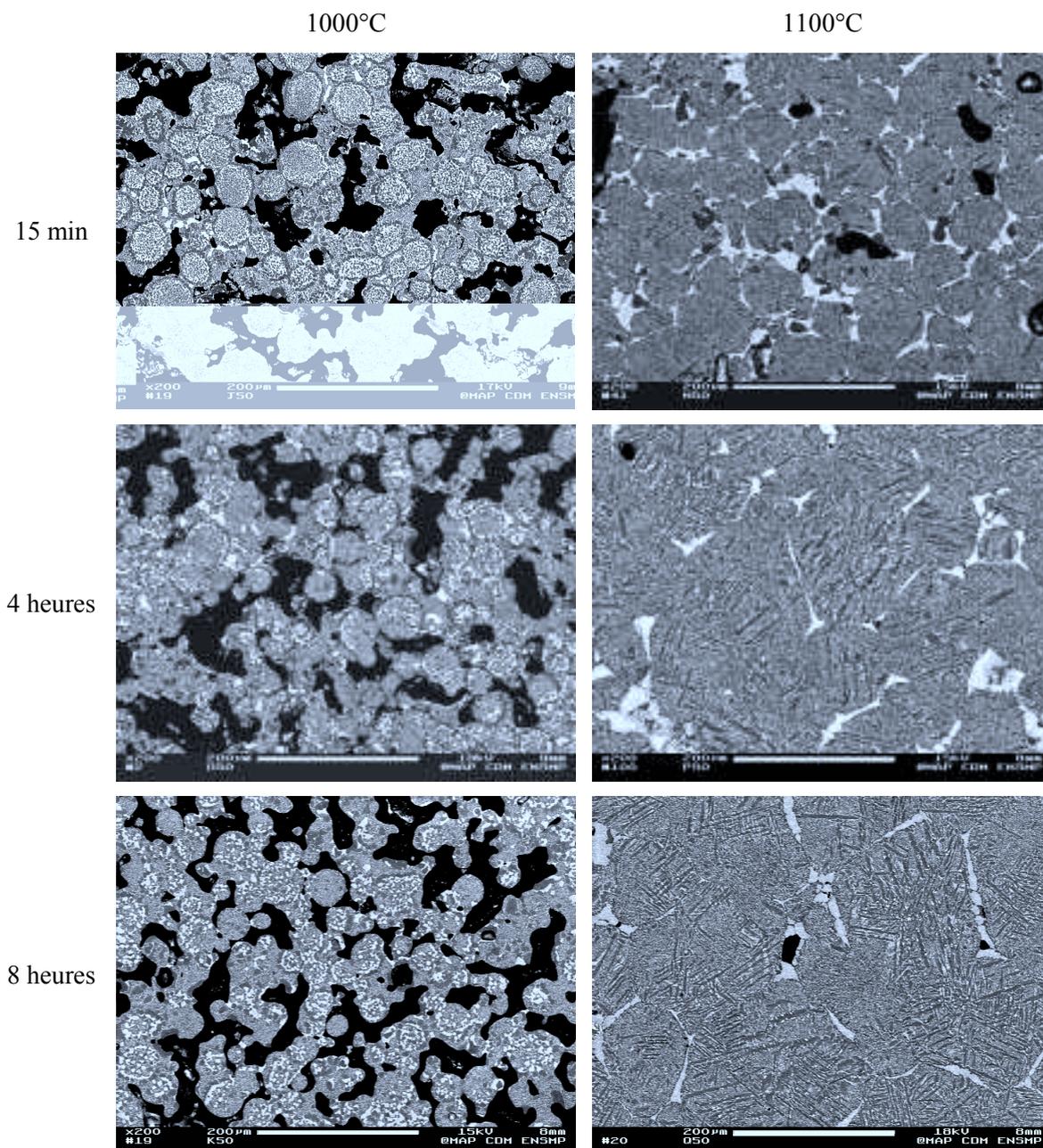
Sous Argon

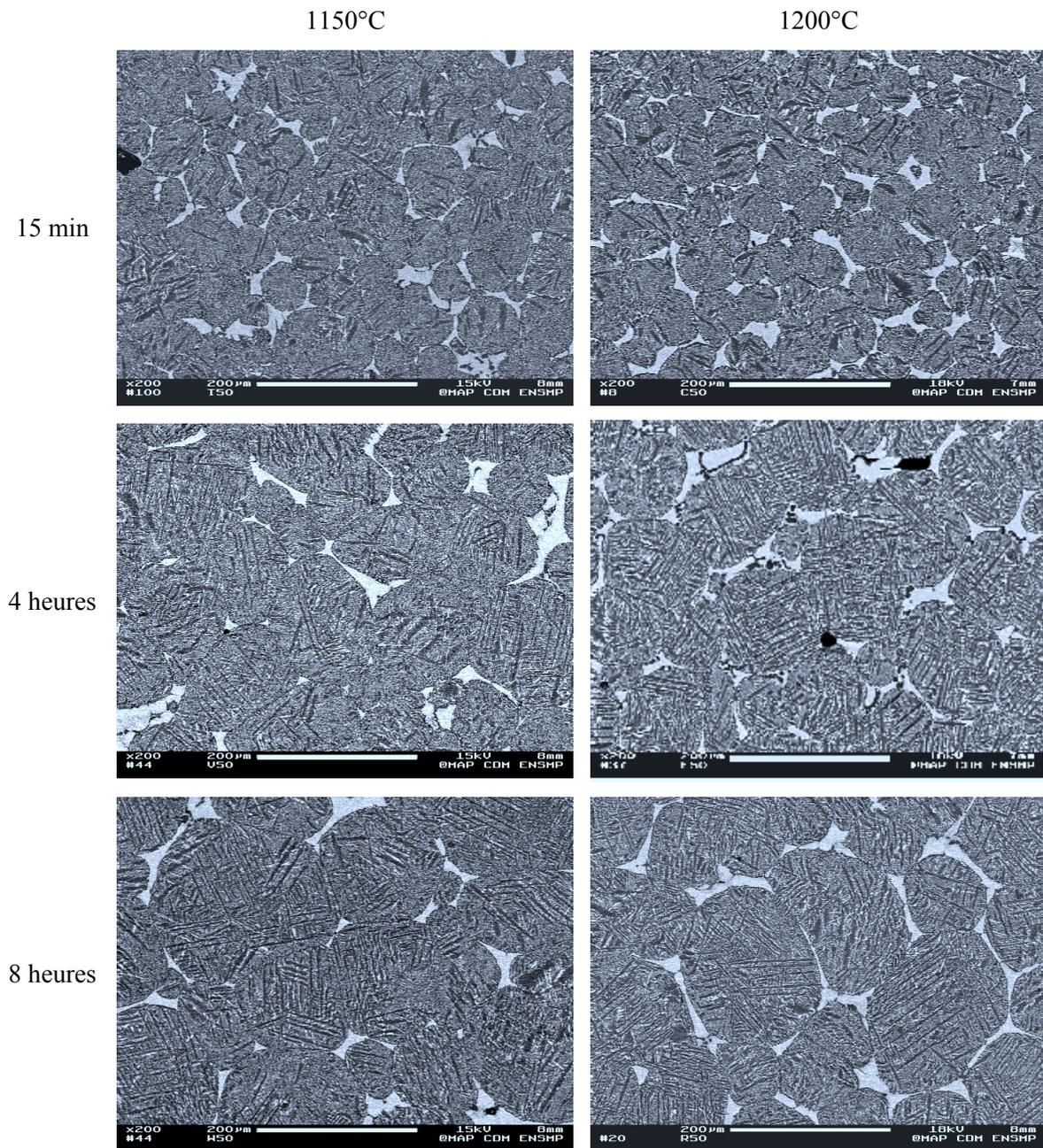


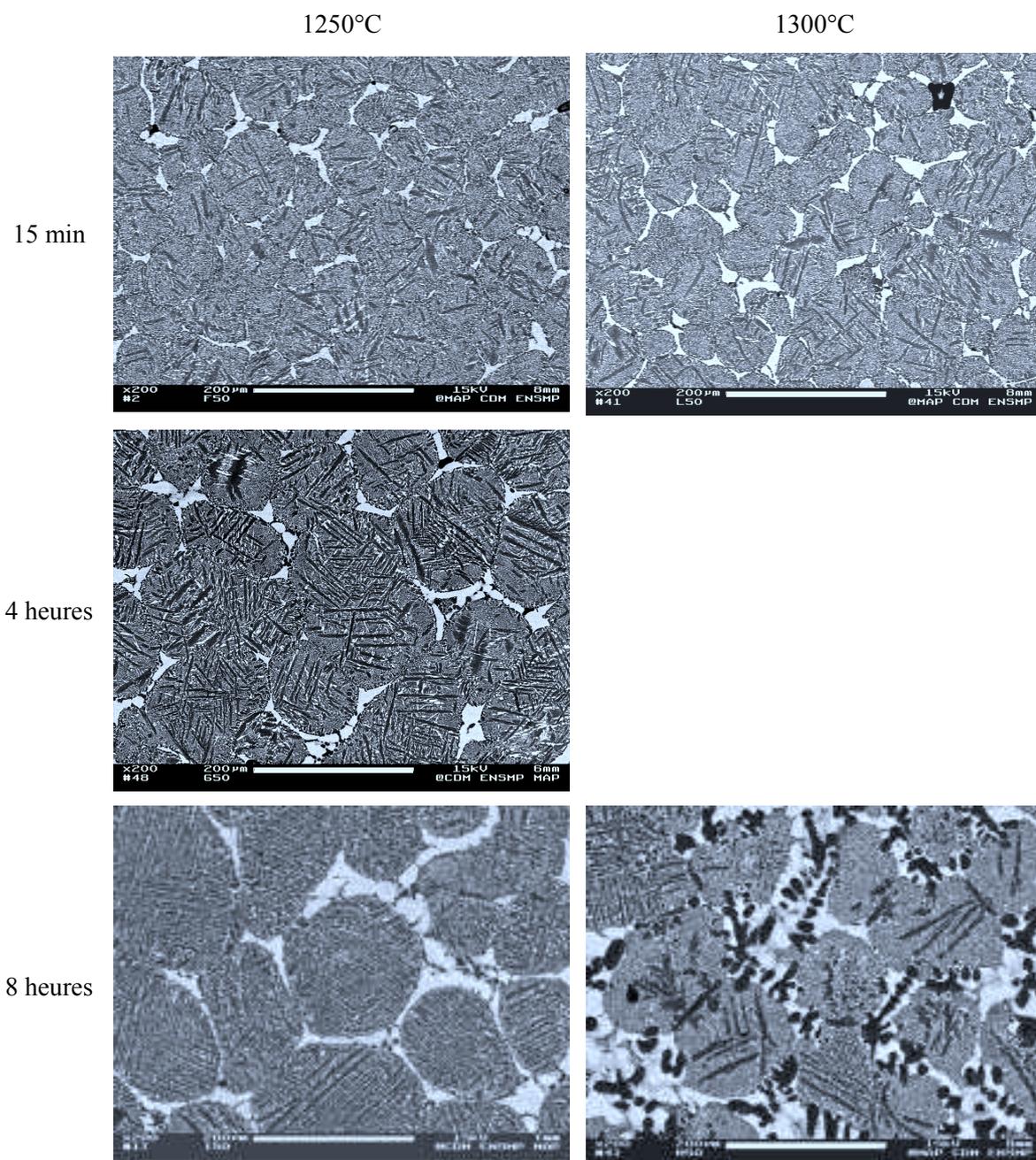
Sous vide



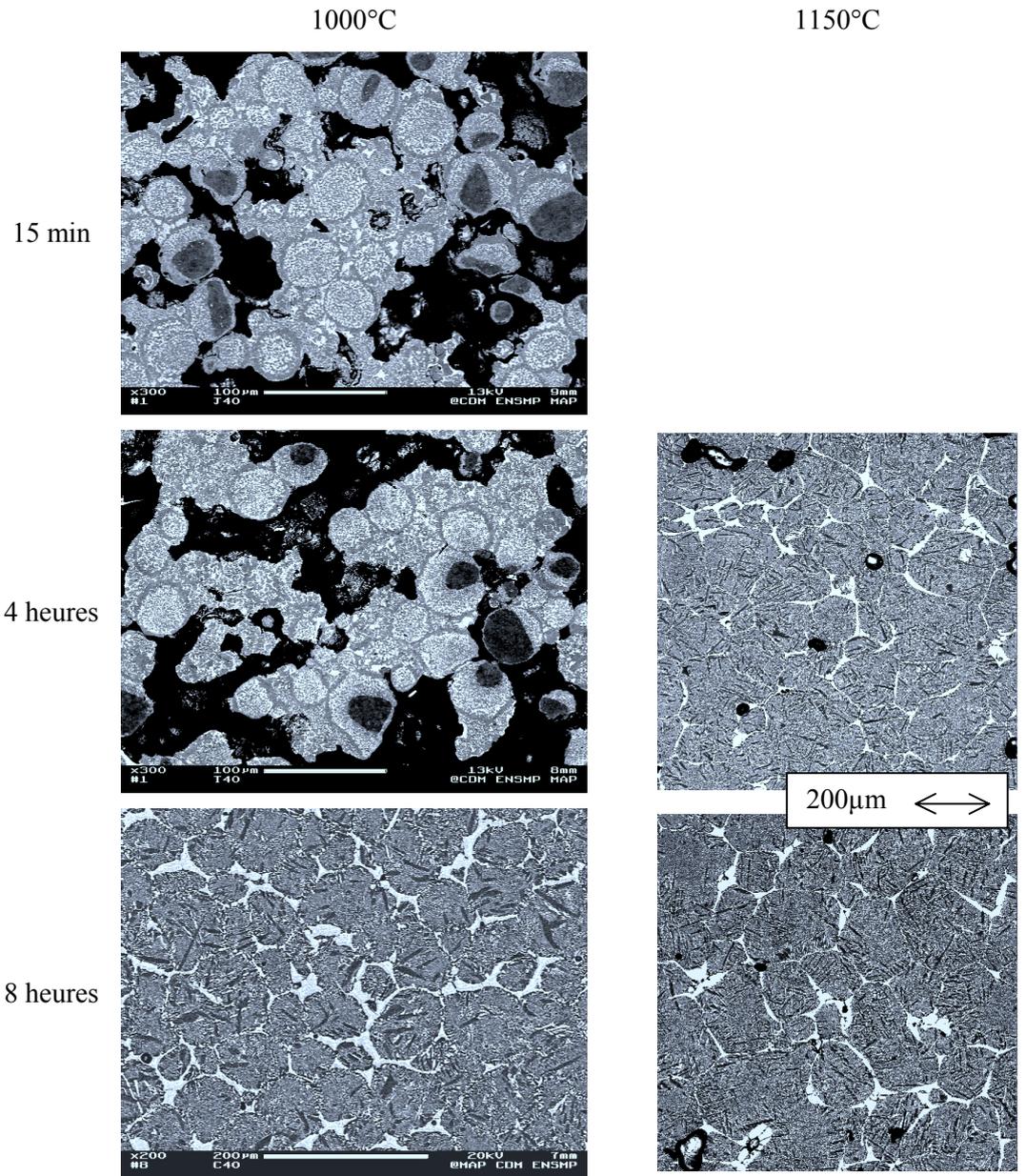
ANNEXE 15 : INFLUENCE DU TEMPS DE MAINTIEN ISOTHERME ET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE DES PREFRITES $\text{TiAl}/50\text{TiCuNi}$, FRITTES A $20^\circ\text{C}/\text{MIN}$, SOUS VIDE SECONDAIRE, $<63\mu\text{M}$

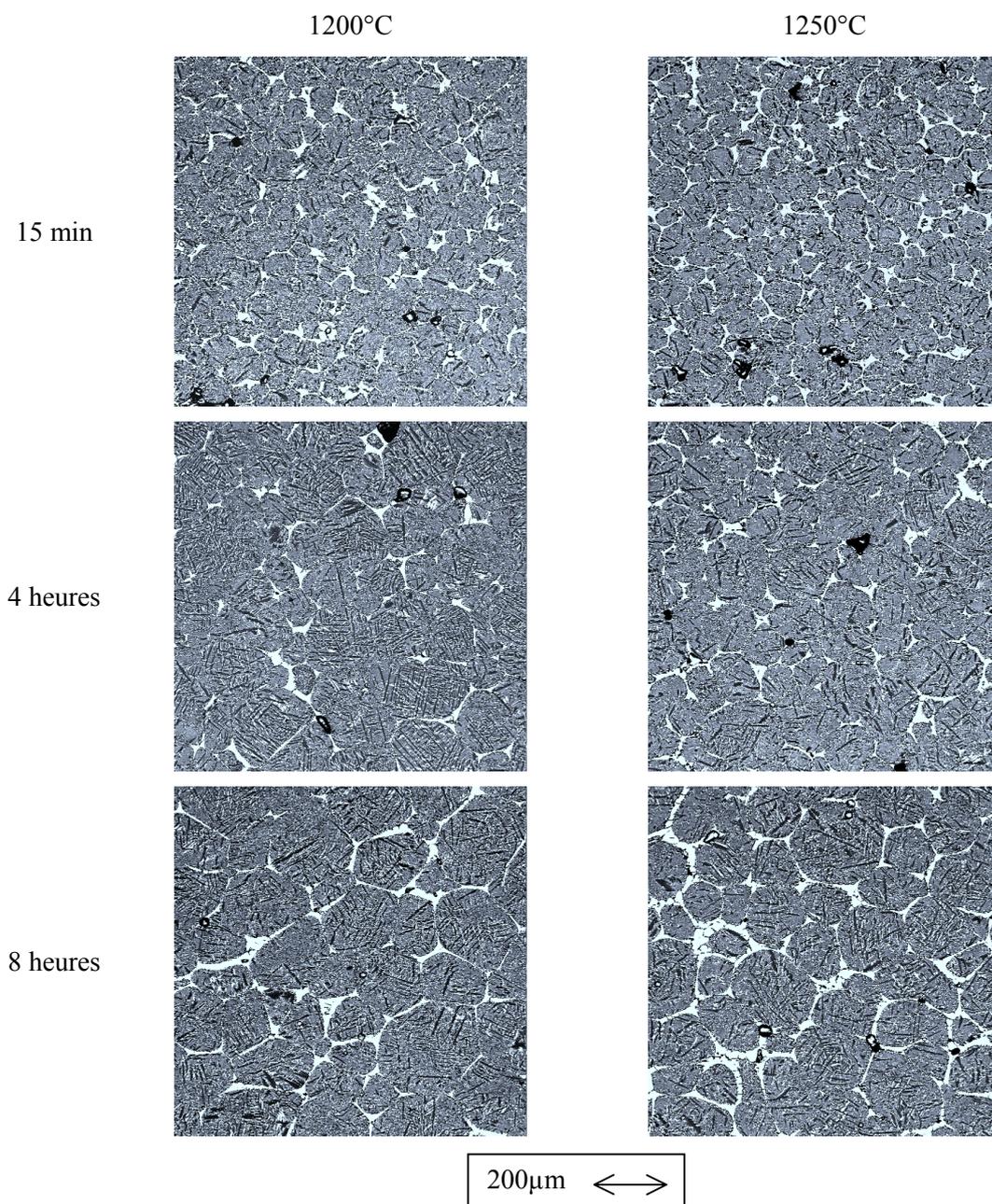




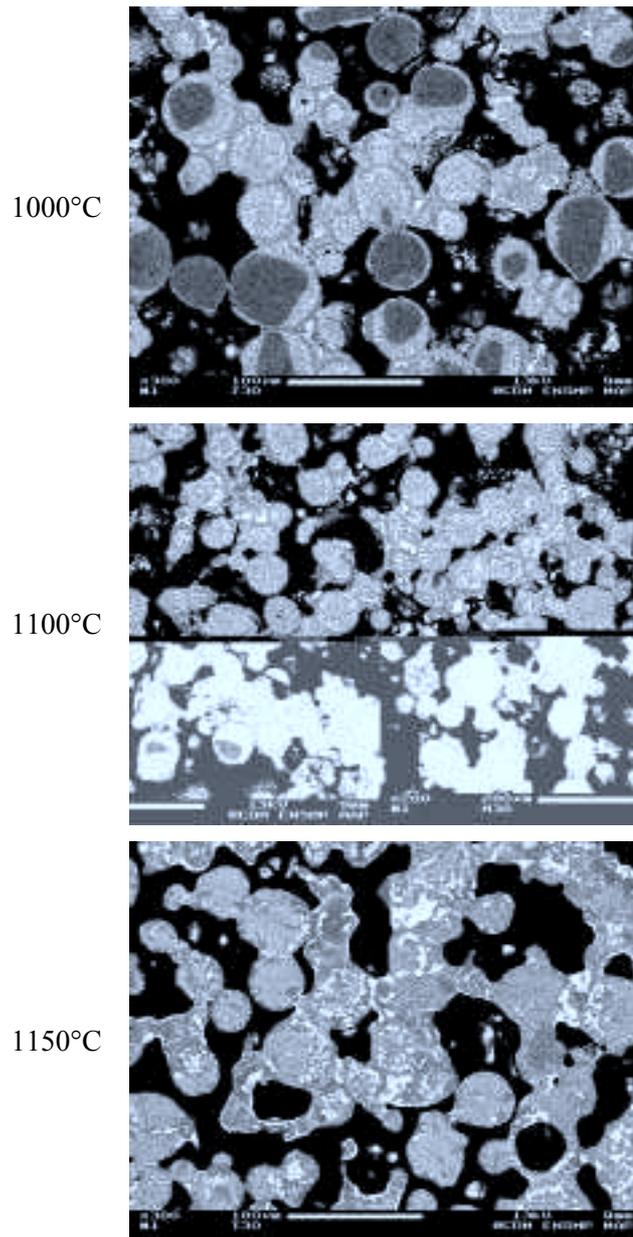


ANNEXE 16 : INFLUENCE DU TEMPS DE MAINTIEN ISOTHERME ET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE DES PREFRITES $TiAl/40TiCuNi$, FRITES A $20^{\circ}C/MIN$, SOUS VIDE SECONDAIRE, $<63\mu m$



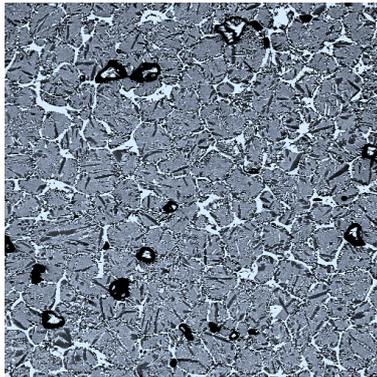


ANNEXE 17 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE SUR LA
MICROSTRUCTURE DES PREFRITES $TiAl/30TiCuNi$, FRITES 15 MINUTES A
 $20^{\circ}C/MIN$, SOUS VIDE SECONDAIRE, $<63\mu m$

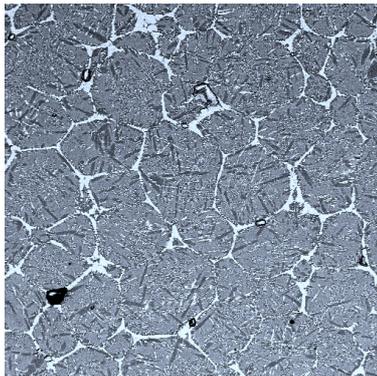


ANNEXE 18 : INFLUENCE DU TEMPS DE MAINTIEN ISOTHERME SUR LA
MICROSTRUCTURE DES PREFRITES $TiAl/30TiCuNi$, FRITES A $1250^{\circ}C$, SOUS
VIDE SECONDAIRE, $<63\mu m$

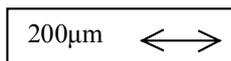
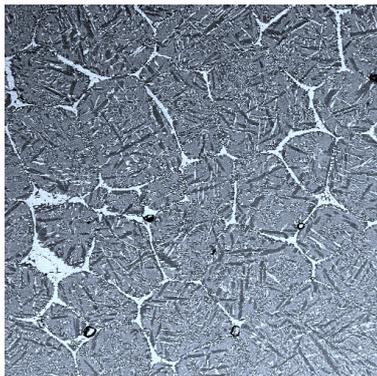
15min



4 heures



8 heures



ANNEXE 19 : LA DILATOMETRIE

Afin d'étudier les cinétiques de densification au cours du frittage en phase liquide, des essais dilatométriques ont été réalisés à l'aide d'un dilatomètre de type SETARAM TMA92 (photos ci-contre).

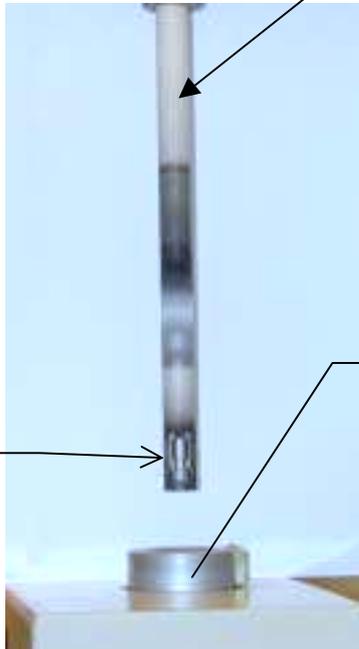
Le principe de la dilatométrie consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'un matériau poreux en fonction de la température de frittage jusqu'à sa densification complète (densité relative=1).

Pour réaliser ces essais, plusieurs précautions ont été nécessaires. L'échantillon a été placé entre deux pastilles de zircone afin de protéger le palpeur et le socle en alumine, et un anneau en zircaloy a été disposé autour de l'échantillon afin de s'affranchir de toute trace d'oxygène malgré l'utilisation d'un vide secondaire. Pour chaque température de frittage, le déplacement "échantillon+zircone+porte-échantillon en alumine" est enregistré en fonction du temps de frittage. Ces données sont corrigés d'un essai "à blanc" pour pouvoir être exploitées. En effet, le dilatomètre n'étant pas différentiel, pour chaque condition expérimentale, le déplacement de l'ensemble "alumine+zircone" doit être connu afin de déterminer le retrait intrinsèque de l'échantillon.



Pompe
turbomoléculaire

Canne en
alumine



Nacelle contenant
l'échantillon

Entrée du
four

ANNEXE 20 : CALCUL DE LA DENSITE THEORIQUE A PARTIR DE LA DILATOMETRIE

Au cours du frittage en présence d'une phase liquide, un matériau poreux peut présenter une densification isotrope ou anisotrope. Pour distinguer ces deux cas, on calcule le facteur d'anisotropie k . Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser des essais dans le sens axial puis dans le sens radial.

Les retraits instantanés axiaux, A , et radiaux, R (comptés négativement) sont calculés suivant les équations ci-dessous :

$$A = \frac{\Delta h}{h_0} = \frac{h - h_0}{h_0}$$

$$R = \frac{\Delta \phi}{\phi_0} = \frac{\phi - \phi_0}{\phi_0}$$

avec (h_0, ϕ_0) et (h, ϕ) la hauteur et le diamètre de l'échantillon respectivement avant et pendant l'essai de dilatométrie.

A partir de ces valeurs, on peut déterminer le facteur d'anisotropie : $k = \left(\frac{h}{h_0}\right) \left(\frac{\phi_0}{\phi}\right) = \frac{1+A}{1+R}$

Il s'ensuit que si $|A| = |R|$ alors $k=1$ (frittage isotrope),

si $|A| > |R|$ alors $k < 1$ (gonflement radial),

et si $|A| < |R|$ alors $k > 1$ (gonflement axial).

A partir de ces valeurs, on peut aussi déterminer la densité relative du matériau.

- Cas anisotrope

Dans la cas où le matériau présente une densification anisotrope ($k \neq 1$) il est nécessaire de tenir compte à la fois de son retrait radial et axial. Pour un échantillon cylindrique de hauteur h_0 et de diamètre ϕ_0 ,

son volume initial vaut alors $V_0 = \frac{\pi \phi_0^2}{4} h_0$

Pendant l'essai de dilatométrie, le volume V de l'échantillon varie d'une valeur dV infinitésimale:

$$dV = \frac{\pi \phi^2}{4} dh + \frac{2\pi \phi}{4} h d\phi \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dh}{h} + 2 \frac{d\phi}{\phi}$$

Soit

$$\boxed{\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta h}{h_0} + 2 \frac{\Delta \phi}{\phi_0} = A + 2R}$$

Etant donné que par définition $D_0 = \frac{\rho_0}{\rho_{th}} = \frac{\frac{m_0}{V_0}}{\frac{m_0}{V_{th}}} = \frac{m_0}{V_0} \frac{V_{th}}{m_0} = \frac{V_{th}}{V_0} \Rightarrow V_0 = \frac{V_{th}}{D_0}$

$$D = \frac{\rho}{\rho_{th}} = \frac{\frac{m_0}{V}}{\frac{m_0}{V_{th}}} = \frac{m_0}{V} \frac{V_{th}}{m_0} = \frac{V_{th}}{V} \Rightarrow V = \frac{V_{th}}{D}$$

La variation du volume de l'échantillon au cours du frittage s'exprime par :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V_{th} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right)}{\frac{V_{th}}{D_0}}$$

On aura, on regroupant les équations ci-dessus :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\frac{D_0 - D}{DD_0}}{\frac{1}{D_0}} = \frac{D_0 - D}{D} = \frac{D_0}{D} - 1$$

D'où $\frac{D_0}{D} = \frac{\Delta V}{V_0} + 1 \Rightarrow \frac{D}{D_0} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta V}{V_0}}$

Aussi, la densité relative du matériau après frittage, en fonction de son retrait axial (A), radial (R), et de sa densité relative initiale D_0 , s'écrit:

$$D = \frac{D_0}{\left(1 + \frac{\Delta h}{h_0} + 2 \frac{\Delta \phi}{\phi_0} \right)} = \frac{D_0}{(1 + A + 2R)}$$

- Cas isotrope

Dans le cas isotrope, le retrait radial s'égale au retrait axial, soit $A=R$. Ainsi, le volume de l'échantillon peut être indifféremment assimilé à un cube de côté h , ($V = h^3$), ou à une sphère de diamètre ϕ ($V = \pi\phi^3/6$).

Sa variation de volume s'exprime alors :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta h}{h_0} = 3 \frac{\Delta \phi}{\phi_0} = 3A = 3R$$

et la densité relative vaut:

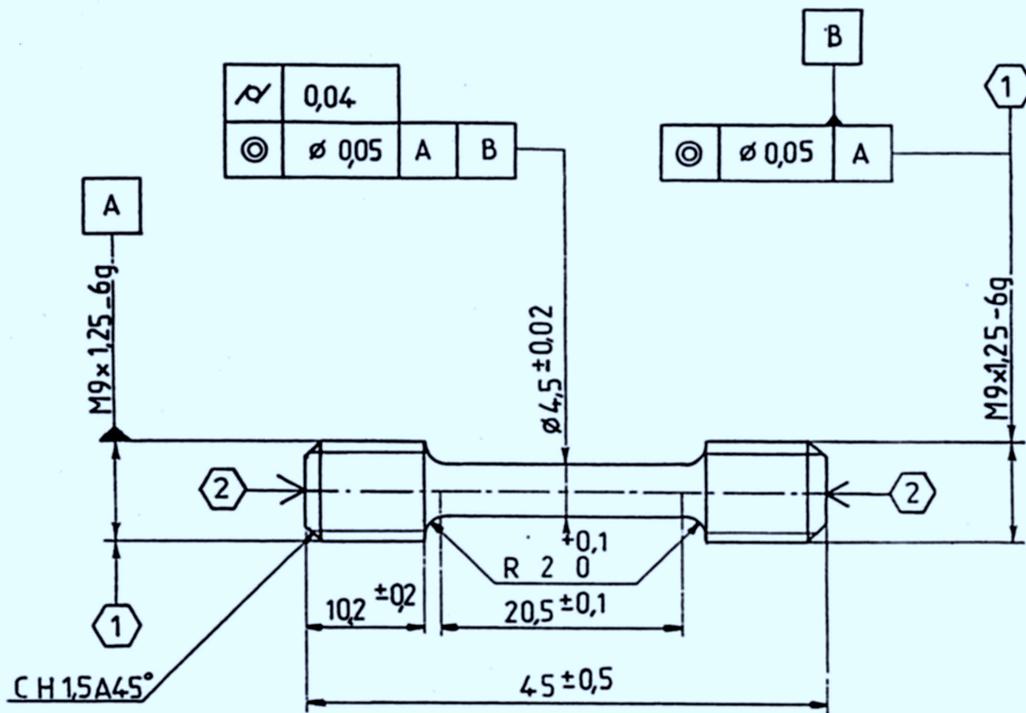
$$D = \frac{D_0}{\left(1 + 3 \frac{\Delta h}{h_0} \right)} = \frac{D_0}{\left(1 + 3 \frac{\Delta \phi}{\phi_0} \right)} = \frac{D_0}{(1 + 3A)} = \frac{D_0}{(1 + 3R)}$$

Dans le cas où D_0 varie d'un échantillon à l'autre malgré les précautions prises pour que D_0 soit voisin de 0,7, il est apparu nécessaire de définir une densité relative normalisée à 0,7 pour que les courbes de densité relative D commence au même point. Aussi, il suffit dans la relation ci-dessus de diviser D par la valeur expérimentale de D_0 et de multiplier par 0,7. Soit dans le cas général :

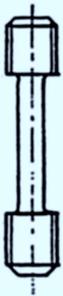
$$\frac{D}{D_0} \times 0,7 = \frac{0,7}{1 + \frac{\Delta V}{V}}$$

Cela revient donc à faire une erreur sur les valeurs de D de $(1 - 0,7/D_0)$.

ANNEXE 21 : GEOMETRIE DES EPROUVETTES DE TRACTION ET DE FLUAGE-
RUPTURE



ECH: 1



$$L_0 = 5d = 5,65\sqrt{S_0}$$

- ① Filetage métrique profil DT10-18 dimensions
 ϕ ext 8,760/8,972
 ϕ sur flancs 8,042/8,160
 ϕ int 7,411/7,619
- ② Trous de centre-NFE 60051-A2/4,25

Conditions d'usinage: DMC113

TOLERANCE GEOMETRIQUE: DT 05-57		RUGOSITE DT 05-75	1,6/	[0,8]		
SNECMA SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION		DENOMINATION: EPROUVETTE CYLINDRIQUE LISSE DE FLUAGE RUPTURE ($L_0=5d$)-(4,5)				
					8/8a	A
DESSIN		ÉCHELLE: 2:1 1:1	NUMERO OU DESSIN		AMN	Ed.
VERIF.						

Références Bibliographiques

- [1] G. Matheron, « Les variables régionalisées et leur estimation », Ed. Masson, (1965).
- [2] J. Serra, « Image Analysis and Mathematical Morphology », Academic Press, Londres, (1982).
- [3] M. Coster, J.L. Chermant, « Précis d'analyse d'images », Ed. Presses du CNRS, (1989).

Résumé

L'objectif de ce travail est de déterminer les paramètres opératoires du procédé de rechargement brasage-diffusion en vue de réparer ou de recharger des pièces massives en alliages intermétalliques γ -TiAl. Ces alliages intermétalliques à base de TiAl présentent une faible densité et constituent une nouvelle classe de matériaux structuraux qui allie à température élevée résistance et ductilité. Le rechargement brasage-diffusion (RBD) est un procédé tout désigné pour la réparation de fissures, de criques, mais aussi pour la reconstruction de zones usées ou endommagées de ces aluminiums en cours de fonctionnement. La particularité du procédé RBD réside dans le fait que le métal d'apport est constitué d'un mélange de poudres préfrittées ou non. Ce mélange de poudres est constitué d'une poudre appelée métal de base, de composition proche de celle de la pièce à réparer, soit Ti-48Al-2Cr-2Nb (%at.) et d'une autre poudre dénommée fondant ou métal d'apport, Ti-15Cu-15Ni (%mass.), dont la température de fusion est inférieure à la température de frittage ou de brasage.

La première partie de la thèse a consisté dans l'étude de la réalisation de préformes frittées à partir de mélanges de poudres TiAl/TiCuNi. Ces mélanges subissent un frittage-réactif en présence de phase liquide et sont appelés "pré-frittés" ou "préformes". Il s'agissait d'une part de comprendre et d'expliquer la formation de la microstructure de ces préformes en fonction de la température, du temps de palier isotherme et de la composition du mélange, et d'autre part de déterminer les paramètres opératoires qui mènent à des mélanges homogènes et denses avec un retrait contrôlé.

La deuxième partie de l'étude consistait à utiliser les préformes réalisées dans les conditions optimales, afin d'assembler par brasage-diffusion des pièces massives en TiAl. Les joints obtenus, formés d'une zone de réaction à l'interface avec le TiAl, ont fait l'objet de caractérisations microstructurales et mécaniques. Les résultats indiquent que les joints denses avec moins de 2% de porosité et dont la microstructure est homogène, atteignent des résistances en traction à 750°C de l'ordre de 80% de celle du TiAl massif.

Mots clés

Brasage-diffusion; frittage réactif en phase liquide, intermétalliques, densification, homogénéisation, transformations hors d'équilibre...

Summary

With their many outstanding properties, titanium-aluminides have a potential to become one of the important high temperature structural materials. However, appropriate joining and reparation techniques are indispensable for the full utilization of these materials.

Currently, local repairs of hot components of gas turbine aeroengines are often done with a powder mixture : a refractory powder with a composition similar to the base metal and a brazing powder with an eutectic composition. Industrial supersolidus sintering processes are widely used today for the local repair of Ni base superalloy components and the scope of our research is to propose a process for joining γ -TiAl, an emerging class of high temperature intermetallics.

The investigated process is diffusion-brazing using Ti-Cu-Ni alloys powders as filler metal mixed with γ -TiAl powders. At a temperature lower than the melting point of base metals, the filler melts and liquid reacts with solids particles to form new intermetallic phases at the interface. The feasibility of using this technique and the evaluation of its parameters are assessed. A comprehensive investigation is first made of the powders, of their heat treatment response and of the parameters affecting their densification and homogenization. This study was carried out with DTA analysis in reference to the Ti-Al-Ni ternary equilibrium phase diagram in order to understand and control at least, microstructural transformation at high temperature. Sintering and dilatometry experiments allow to study the kinetics of the densification of preforms.

In the second parts of the study, these sintered preforms produced under optimal conditions are considered to join massive TiAl parts by a diffusion-brazing process. The joints show a reaction zone of the vicinity of TiAl and they have been characterized (microstructure and mechanical behaviour). Dense (less than 2% residual porosity) joints with a rather homogeneous microstructure (obtained by an interdiffusion treatment) show rupture strengths at the level 80% of reference massive material.