

Influence du chrome et du niobium sur l'équilibre α - γ dans les aluminures de titane

D. Daloz¹, A. Hazotte², J. Lacaze³ et M. Charpentier¹

¹ *Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie, CNRS UMR 7584, Nancy, France*

² *Laboratoire d'Étude des Textures et Application aux Matériaux, CNRS UMR 7078, Metz, France*

³ *Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, CNRS UMR 5085, Toulouse, France*

Résumé. L'influence du chrome et du niobium sur les transformations et équilibres de phases des aluminures de titane dans le domaine biphasé α/γ est étudiée par analyse thermique différentielle, dilatométrie, et métallographie quantitative après traitements thermiques suivis de trempe. Les compositions et les taux de phases à l'équilibre sont déterminés pour différentes températures du domaine biphasé α/γ . Les résultats sont comparés aux calculs thermodynamiques réalisés à l'aide d'une banque de données relative aux intermétalliques de base Ti-Al.

1 INTRODUCTION

Compte tenu de leur faible densité et de leurs propriétés mécaniques élevées, les aluminures de titane sont des candidats sérieux au remplacement des super-alliages dans les turbomoteurs pour le domaine des températures inférieures à 800°C [1]. Les nuances les plus prometteuses sont basées sur des concentrations molaires sensiblement égales de titane et d'aluminium. A température ambiante, ces alliages sont constitués de deux phases intermétalliques ordonnées, α_2 (base Ti_3Al) et γ (base TiAl), la seconde étant largement majoritaire (cf. Figure 1). L'amélioration de leurs propriétés mécaniques passe par l'ajout d'éléments mineurs et par l'optimisation des microstructures. Le chrome augmente la ductilité et le niobium la tenue à l'oxydation, de telle sorte que la composition Ti-48Al-2Cr-2Nb (at.%) présente une combinaison de propriétés intéressantes. Un bon compromis entre résistance au fluage, ténacité et ductilité peut être assuré par des traitements thermiques effectués dans le domaine α/γ . Ils confèrent à ce type d'alliages une structure dite 'duplex', formée d'un mélange de grains fins lamellaires biphasés $\alpha_2 + \gamma$ et de grains monophasés γ . Or, si le domaine biphasé α/γ est bien caractérisé pour l'alliage binaire et pour quelques ternaires, peu de données existent sur l'effet couplé du chrome et du niobium sur les compositions et taux de phases d'équilibre dans ce domaine.

Afin de valider et de compléter les données existantes, des traitements thermiques suivis de caractérisations chimiques et microstructurales ont été effectués entre 1000 et 1400°C sur un alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. Cet article présente les résultats obtenus et leur confrontation aux calculs d'équilibre thermodynamique effectués avec le logiciel Thermocalc[®], à partir d'une banque de données disponible pour ce système.

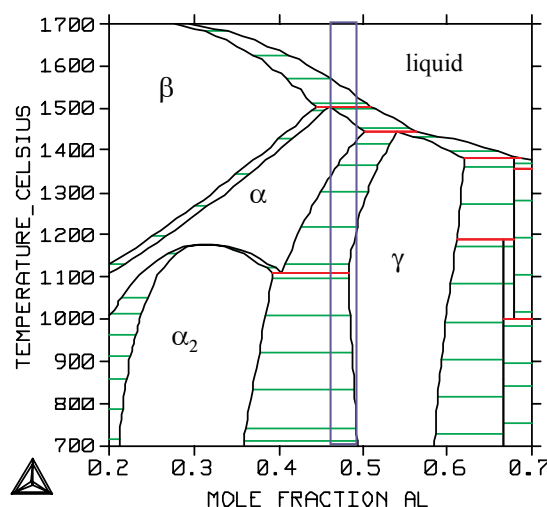


Figure 1. Diagramme binaire Ti-Al, montrant la fenêtre de composition des alliages les plus prometteurs (calculs ThermoCalc®).

2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 Matériaux

L'alliage utilisé dans cette étude a été élaboré par compaction isostatique à chaud (CIC) dans le domaine α/γ , à partir de poudres obtenues par atomisation par gaz. Le choix de cette voie assure une meilleure reproductibilité des résultats de par la grande homogénéité chimique des grains de poudre. Dans l'état brut de CIC, l'alliage se présente sous forme presque monophasée γ , avec une taille des grains γ moyenne de 10 μm et une fraction volumique de phase α_2 de 3,6% [2]. Sa composition, mesurée par microsonde de Castaing, est de 47,73 at.% Ti, 48,15 % Al, 2,01% Cr, 1,97% Nb et 0,14% O.

2.2 Traitements thermiques et caractérisation

Les domaines de transformation de phases ont été déterminés par analyse thermique différentielle (ATD) pour des vitesses de chauffage et de refroidissement de 5, 10, 20 et 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les échantillons et la référence, d'une masse de l'ordre de 200 mg, ont été placés dans des creusets en alumine pure, la référence étant, elle aussi, composée d'alumine pure à 99,99 %. Un flux d'argon a été maintenu dans l'enceinte durant toute l'expérience. En complément nous avons également suivi les transformations de phases par analyse dilatométrique. Dans ce cas, la température a été mesurée par un thermocouple de type S soudé sur une pastille de tantale de 25 μm d'épaisseur préalablement soudée par point à la surface des échantillons.

Les traitements thermiques réalisés pour déterminer les équilibres de phases ont consisté en des maintiens isothermes à différentes températures comprises entre 1000 et 1400 $^{\circ}\text{C}$, pour des durées de 1 à 96 heures, suivis d'un refroidissement rapide par trempe à l'eau. Pour les températures inférieures à 1200 $^{\circ}\text{C}$, les traitements ont été réalisés dans un four horizontal, sous un vide de l'ordre de 10^{-2} Pa. Les échantillons ont été emballés dans un feuillet de tantale d'une épaisseur de 0,25 mm et une vitesse de chauffage de 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a été utilisée. Les traitements aux températures supérieures à 1200 $^{\circ}\text{C}$ ont été

réalisés dans un four vertical, les échantillons emballés dans du tantale étant alors traités à l'intérieur d'ampoules de quartz scellées sous un vide de l'ordre de 5.10^{-2} Pa. La vitesse de chauffage employée était de l'ordre de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dans les deux cas de traitement, le choix d'une faible vitesse de montée en température a permis d'éviter que la phase α n'apparaisse sous forme de lamelles. Au cours des traitements, la température des échantillons a été contrôlée par des thermocouples situés sur le feuillet de tantale ou à proximité de l'ampoule de quartz.

Les analyses métallographiques quantitatives ont été réalisées sur des images de microscopie électronique à balayage obtenues en contraste d'électrons rétrodiffusés sur des échantillons polis et non attaqués. Le microscope utilisé (Philips XL30) était équipé d'un canon à émission de champ. Les proportions des différentes phases présentes à l'issue des traitements thermiques ont été déterminées par analyse d'image, à l'aide du logiciel Aphelion®. Les quantifications ont été effectuées sur des séries de 30 à 50 micrographies.

Les compositions des phases ont été déterminées par microsonde électronique de Castaing (CAMEBAX), en mode de dispersion de longueur d'onde, en appliquant la méthode de correction ZAF.

Enfin, les résultats expérimentaux ont été comparés aux calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel Thermocalc® et de la banque de données TiAl-DATA [3].

3 RÉSULTATS

3.1 Analyse thermique et dilatométrie

La figure 2a présente un thermogramme caractéristique obtenu par ATD au chauffage, pour une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Seul le domaine entre 1000 et 1400°C est représenté, aucun accident thermique n'ayant été noté en dessous de 1000°C . Le thermogramme présente un ensemble de deux pics endothermiques débutant à 1150°C et finissant à 1380°C . Le premier pic, de faible intensité, est centré autour de 1210°C . Sa nature sera discutée par la suite. Le second pic, plus important, est attribué à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et chevauche le premier pic de faible intensité. Sur la figure 2a est également reporté l'enregistrement dilatométrique obtenu pour la même vitesse de chauffage. Le traitement des données dilatométriques est reporté sur la figure 2b représentant l'avancement de la réaction et sa courbe dérivée par rapport à la température. La courbe d'avancement de la réaction permet de déterminer des températures de début et de fin de transformation en très bon accord avec les mesures ATD. On remarque sur la courbe dérivée, une augmentation significative de la vitesse d'avancement de la réaction dans le domaine de température $1180^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$ qui correspond au pic de faible amplitude observé en ATD.

La détermination des températures d'équilibre a été effectuée par extrapolation à vitesse de chauffage nulle des températures de transformation (températures correspondant aux pics endothermiques, et température de retour à l'équilibre). Selon ce traitement, le début des transformations est situé à 1180°C , la température de transformation associée au premier pic est de 1205°C , le maximum du pic associé à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est situé à 1325°C et enfin la température du transus de l'alliage est évaluée à 1365°C , en bon accord avec les valeurs citées par différents auteurs [4-5]. Au refroidissement, l'apparition de la phase γ nécessite de forts sous-refroidissements (de l'ordre de 80°C), et il a été noté qu'il est moins aisé d'identifier le pic de faible intensité.

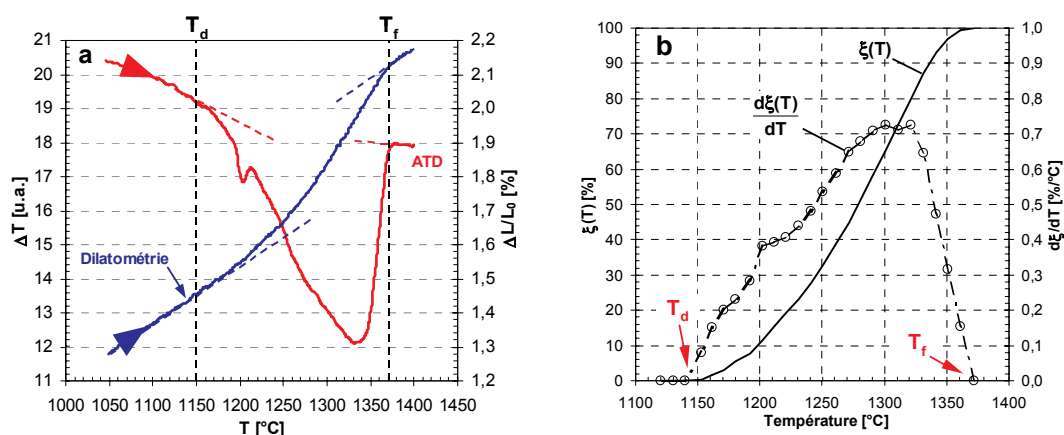


Figure 2. a) Comparaison entre analyse dilatométrique et ATD au chauffage (5°C/min) ; b) Evolution avec la température de l'avancement de la réaction et de sa dérivée déterminés à partir des courbes dilatométriques.

3.2 Traitements thermiques

Des traitements thermiques d'une durée de 1 à 96h ont été réalisés entre 1000 et 1400°C destinés à caractériser la cinétique de transformation et le taux de phases d'équilibre. Pour une température donnée, l'équilibre est supposé atteint quand le taux des différentes phases présentes n'évolue plus en fonction du temps. A 1100 °C, 40h sont nécessaires à l'obtention de l'équilibre, 20h à 1250°C, 10h à 1300°C et 1h à 1350°C. Les micrographies de la figure 3 représentent des microstructures caractéristiques obtenues après trempe. La phase γ apparaît en sombre, α_2 en clair. En dessous de 1150°C, le taux de phase α/α_2 mesuré reste constant de l'ordre de 3%, voisin des 3,6% mesuré dans l'état brut de CIC. Ceci est en bon accord avec les thermogrammes ATD. A partir de 1200°C, la fraction de phase α est suffisamment importante (9,8%) pour être analysée par microsonde. Le tableau 1.a reporte les compositions mesurées des phases d'équilibre, après traitement à 1200, 1250 et 1300°C.

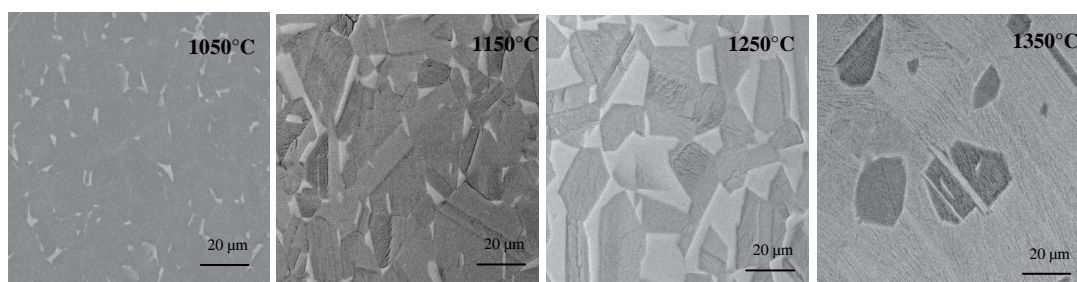


Figure 3. Evolution microstructurale de l'alliage en traitement isotherme.

Tableau 1. a) Compositions chimiques (at.%) des phases α et γ mesurées après traitement thermique à différentes températures ; b) Compositions chimiques calculées avec ThermoCalc.

a)	1200°C		1250°C		1300°C	
	Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α
Ti	47,35 $\pm$ 0,12	52,17 $\pm$ 0,28	46,81 $\pm$ 0,31	51,83 $\pm$ 0,50	44,67 $\pm$ 0,13	49,59 $\pm$ 0,14
Al	48,76 $\pm$ 0,12	42,71 $\pm$ 0,27	49,46 $\pm$ 0,38	43,25 $\pm$ 0,10	51,85 $\pm$ 0,13	46,14 $\pm$ 0,13
Cr	1,90 $\pm$ 0,02	3,27 $\pm$ 0,04	1,61 $\pm$ 0,05	2,93 $\pm$ 0,03	1,37 $\pm$ 0,01	2,36 $\pm$ 0,01
Nb	1,99 $\pm$ 0,02	1,85 $\pm$ 0,02	2,12 $\pm$ 0,05	1,99 $\pm$ 0,04	2,11 $\pm$ 0,02	1,91 $\pm$ 0,02

b)	1200°C		1250°C		1300°C	
	Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α	Phase γ	Phase α
Ti	46,60	52,34	45,99	51,30	45,23	50,10
Al	49,64	42,84	50,34	44,12	51,19	45,56
Cr	1,74	3,03	1,64	2,73	1,53	2,44
Nb	2,02	1,79	2,03	1,85	2,05	1,90

3.3 Comparaison avec les calculs thermodynamiques

La figure 4 représente l'évolution de la fraction molaire de phase calculée entre 950 et 1400°C à partir de la base de données TiAl DATA [3], ainsi que l'évolution de la fraction volumique des phases γ et α_2/α mesurée après traitements thermiques. En dessous de 1125°C les calculs prévoient que l'alliage est composé de trois phases : α_2 , γ et B₂ (cubique centré, riche en chrome par rapport aux deux autres phases). En dessous de 1100°C, un accord satisfaisant entre les calculs et les mesures est observé. Au-delà, les taux de phases mesurés et calculés diffèrent notablement : de 1100 à 1280°C, le calcul prévoit une stabilité moindre de la phase γ , avec des écarts de fraction molaire pouvant atteindre 10% ; au-delà de 1280°C la stabilité calculée de γ est supérieure à celle mesurée, conduisant à une température de transus calculée de 1380°C contre une valeur mesurée de 1365°C. Les compositions calculées des phases α et γ sont reportées dans le tableau 1.b.

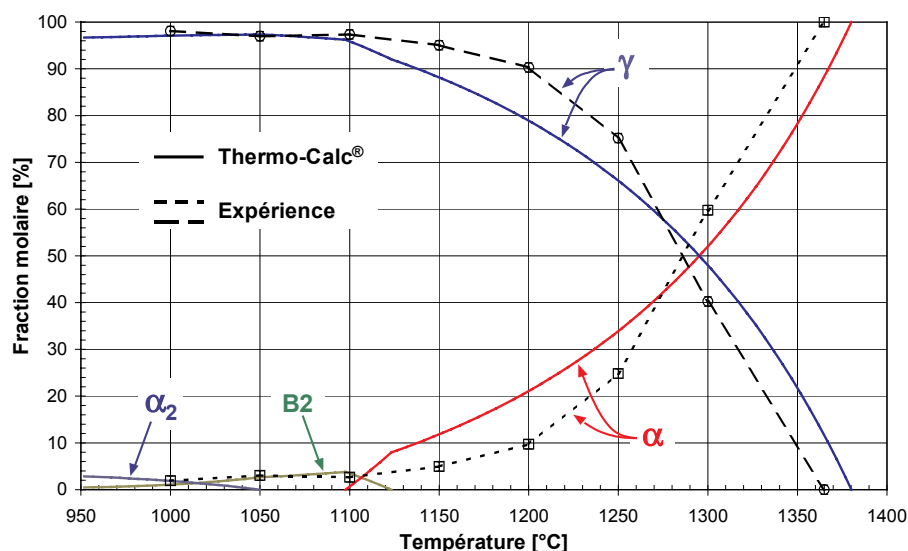


Figure 4. Variation de la fraction molaire des phases mesurée et calculée entre 950 et 1400°C.

4 DISCUSSION – CONCLUSION

Dans cette étude les températures de transformation, ainsi que l'évolution de la proportion et des compositions d'équilibre des phases entre 1000 et 1400°C ont été déterminées expérimentalement et confrontées à des calculs thermodynamiques réalisés à partir de la base de données Ti-Al DATA [3].

Dans le domaine γ - α , calcul et expérience montrent des différences significatives. En particulier, la température du solvus α calculée est supérieure à celle mesurée, et le calcul indique une solubilité du Cr dans les phases α et γ inférieure à celles mesurées pour des températures inférieures à 1250°C. On peut noter qu'il existe cependant un meilleur accord sur les compositions d'équilibres de la phase α que de γ [2].

Pour cette composition, le calcul prévoit entre 950°C et 1120°C la substitution du palier eutectoïde du binaire (cf. figure 1) par une suite de transformations mettant en jeu la phase B2 riche en chrome : $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \gamma + B_2 \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha$. Expérimentalement, compte tenu du faible taux de phase secondaire observé en dessous de 1150°C, la différenciation des phases α_2 et B2 n'a pu être faite. Deux interprétations de la séquence de transformations détectées par ATD au chauffage sont alors envisageables, i) $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \gamma + B_2 \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha$ ou ii) $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha$. Dans le premier cas, prévu par le calcul, le premier décrochement sur les courbes ATD correspondrait à la transformation $\alpha_2 \rightarrow B_2$, le pic secondaire correspondant alors à la transformation $B_2 \rightarrow \alpha$. Dans le second cas, l'absence de phase B2 pourrait s'expliquer soit par la difficulté de réaliser une transformation d'équilibre à partir des phases ordonnées de basse température [6], soit par une stabilité moindre de B2 associée à la solubilité plus grande de Cr dans α et γ notée plus haut. Le décrochement à 1150°C de la ligne de base sur le thermogramme ATD traduirait le début de transformation de la phase γ en α , alors que le pic secondaire serait associé à la transformation directe de α_2 en α . Quelle que soit la séquence réactionnelle, on doit cependant noter que les températures de transformation mesurées sont toujours supérieures à celles calculées.

Ces premiers résultats montrent l'intérêt, d'une part de mener des études complémentaires pour lever l'incertitude quant au schéma réactionnel suivi dans ce type d'alliages, d'autre part de réviser la base de données disponibles pour tenir compte des tendances observées expérimentalement.

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du contrat de programme de recherche (CPR) « Intermétalliques de base Titane », en collaboration avec l'INP Grenoble (LTPCM), l'Université de Haute Normandie (GPM), l'Ecole Polytechnique (LMS), l'ENS Mécanique et Aérotechnique (LMPM), le Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (CECM) et le Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), avec le soutien financier du CNRS, de SNECMA MOTEURS, de TURBOMECA et de la DGA et la collaboration scientifique de l'ONERA.

Références

- [1] Mc Quay P., *Foundry Management & Technology*, n°9 (1998) 58-67
- [2] Charpentier M., Thèse de doctorat INPL Nancy (2003)
- [3] Saunders N., TiAl-DATA, Thermotech Ltd., 1997
- [4] Hu D. et Botten R.R., *Intermetallics*, **10** (2002) 701-715
- [5] Fuchs G.E., *Structural Intermetallics* (Ed. R. Darolia et coll., TMS, Warrendale (1993) 195-203
- [6] Jones S.A. et Kaufman M.J., *Acta Metallurgica et Materialia*, **41** (1993) 387-398