

## Nouvelles Surstructures Ordonnées dans le Composé TiAl Non Stoechiométrique

PAR A. LOISEAU ET A. LASALMONIE

ONERA, 29 avenue de la Division Leclerc, 92320 Châtillon, France

(Reçu le 19 juillet 1982, accepté le 3 mai 1983)

### Abstract

Three types of precipitates are observed in TiAl alloys containing from 50 to 58 at.% Al. Two types were found in the alloys  $Ti_{46}Al_{54}$  and  $Ti_{42}Al_{58}$ . Both correspond to ordered superstructures of an f.c.c. lattice, different from CuAu; their composition is equiatomic. One of these structures can be transformed into the other by introducing periodic anti-phase boundaries. The crystallographic parameters of the new structures are  $a_1 = [100]$ ,  $b_1 = [001]$ ,  $c_1 = 2[010]$  (tetragonal structure);  $a_{11} = 2[110]$ ,  $b_{11} = [110]$ ,  $c_{11} = [001]$  (orthorhombic structure). The third type of precipitate is particularly present in the alloys  $Ti_{46}Al_{54}$  and  $Ti_{50}Al_{50}$ . The proposed structure corresponds to the compound  $Ti_2Al$  and can be described as a stacking of six close-packed planes of type  $AB'ABA'B$  or  $AB'CBC'B$ , in which the planes  $A$  are pure Ti planes and the planes  $A'$  pure Al planes. A phase diagram around the equiatomic composition is proposed, which summarizes the results.

### I. Introduction

L'examen des diagrammes de phases relatifs au système TiAl révèle un certain désaccord entre les auteurs.

Du côté riche en titane la présence du composé  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ ) qui est une surstructure  $DO_{19}$  du réseau du titane est bien établie. D'après Crossley (1966), ce composé est rigoureusement stoechiométrique et se désordonne vers 1073 K si bien qu'il existe entre 38 at.% d'Al et 50 at.% un domaine biphasé à haute température  $\alpha + TiAl$ . Par une étude des propriétés magnétiques des alliages renfermant entre 30 et 57 at.% Al, Collings (1979) a confirmé l'existence à haute température d'un domaine biphasé  $\alpha + TiAl$  et à basse température  $\alpha_2 + TiAl$ . D'après Osato, Huang & Kondi (1959)  $Ti_3Al$  peut au contraire présenter un écart à la stoechiométrie important et reste stable jusqu'à 1673 K. Ence & Margolin (1961) avaient proposé un diagramme comportant les phases  $Ti_3Al$  et  $Ti_2Al$ ; il semble (Crossley, 1966) que  $Ti_2Al$  était en fait le composé de structure  $DO_{19}$  (donc  $Ti_3Al$ ); l'autre

phase  $Ti_3Al$  était centrée sur la composition  $Ti_6Al$ ; son existence n'a pas été clairement confirmée.

Du côté riche en aluminium plusieurs phases ont été décrites dont la structure correspond à une mise en ordre du titane dans le réseau c.f.c. de l'aluminium. La phase la mieux connue est  $Al_3Ti$  qui est quadratique de type  $DO_{22}$ . D'autres phases quadratiques ont également été décrites comme  $TiAl_2$  de type  $HfGa_2$  (Potschke & Schubert, 1962) et  $Ti_5Al_{11}$  (Raman & Schubert, 1965). Des études récentes ont montré que le composé  $Ti_5Al_{11}$  est en fait le composé  $Ti_2Al_5$  (Van Loo & Rieck, 1973). Miida, Kasahara & Watanabe (1980) ont également mis en évidence que le composé  $TiAl_3$  se transforme à basse température en une structure à longue période 1d-APS avec  $M = 8/6$ :  $Ti_8Al_{24}$ .

A la limite entre les deux domaines correspondant à des surstructures du réseau hexagonal compact ou c.f.c. se trouve le composé TiAl de structure  $L1_0$  (phase  $\gamma$ ) légèrement quadratique.

### II. Méthodes expérimentales

Les compositions suivantes ont été étudiées:  $Ti_{50}Al_{50}$ ,  $Ti_{46}Al_{54}$ ,  $Ti_{44}Al_{56}$ ,  $Ti_{42}Al_{58}$ . Les alliages ont été préparés au four à arc, sous atmosphère d'argon. Les lingots ont subi quatre fusions successives pour obtenir une bonne homogénéisation avec une perte de poids d'environ 0,1%. Les alliages étaient cependant dendritiques. Ils ont été homogénéisés 50 h à 1573 K sous vide ( $1,3 \times 10^{-4}$  Pa). Après ce traitement thermique, les fluctuations de composition n'étaient plus détectables, à la microsonde électronique. La teneur en oxygène a été déterminée:  $\sim 300$  p.p.m. Les grains observés en métallographie sont très gros (diamètre de l'ordre de 1 à 3 mm): ceci est une bonne indication de la pureté des alliages.

Les traitements thermiques pour l'étude de la précipitation ont été effectués entre 1223 et 1573 K sous vide ( $< 1,3 \times 10^{-4}$  Pa). La température de traitement était réglée avec une précision de  $\pm 1$  K. Les durées de traitement étaient de 80 h pour les températures les plus hautes et de 150 h pour les températures les plus basses, ce qui paraît suffisant pour atteindre un équilibre thermodynamique.

### III. Résultats

Les alliages ont été observés en microscopie électronique. Les lames sont découpées dans les échantillons recuits, d'une épaisseur de 0,2 mm environ puis amincies électrolytiquement avec un bain  $A_3$  de Struers (mélange acide perchlorique alcool) à 233 K. Trois nouvelles structures ont été identifiées qui précipitent dans la phase  $\gamma$ .

Les deux premières que nous appellerons  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$  sont, comme  $\gamma$ , des surstructures ordonnées d'un réseau de base c.f.c., de composition  $AB$ , mais présentent un ordre différent de celui de  $\gamma$ .  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$  sont observées uniquement dans les alliages contenant au moins 54 at.% Al. Le troisième type de précipités, qui est présent pour toutes les compositions, apparaît d'autant plus facilement que la teneur en aluminium est plus faible. Les alliages contenant 56 et 58 at.% Al ne contiennent en fait qu'une fraction volumique extrêmement faible de ces précipités. Cette phase est riche en titane et son réseau est une surstructure du réseau hexagonal compact  $\alpha$ , différente de  $DO_{19}$ . La structure que nous proposons correspond à la composition  $Ti_2Al$ . Nous allons décrire successivement ces différentes phases.

#### III.1. Description des phases $\gamma_I$ et $\gamma_{II}$

Quel que soit le traitement thermique, ces deux phases coexistent dans les alliages contenant 56 et 58 at.% Al. Dans l'alliage contenant 54 at.% Al seule  $\gamma_I$  précipite mais ne donne lieu qu'à des réflexions extrêmement faibles.  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$  sont totalement absentes dans l'alliage équiatomique. La précipitation de  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$  se traduit par l'apparition de nombreuses réflexions supplémentaires dans le plan de base du réseau réciproque de  $\gamma$  (Fig. 1a). La Fig. 1(c) est la zone  $(100)_\gamma$ . La répartition des précipités de  $Ti_2Al$  étant très hétérogène, il est facile de faire diffracter des zones ne contenant pas ces précipités, et les diagrammes de diffraction de la Fig. 1 ne sont relatifs qu'à la précipitation de  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$ . Les images en champ sombre sur ces réflexions révèlent l'existence de petits précipités répartis régulièrement dans la matrice (Fig. 2). La Fig. 2 montre que la fraction volumique de ces précipités est importante, de plus de 50% et que leur taille est d'environ 100 à 150 Å.

Les réflexions de surstructure de la zone  $(001)_\gamma$  peuvent être classées en deux familles (Fig. 1b):

- taches I à  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  et positions équivalentes;
- taches II à  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  et positions équivalentes.

Il est visible sur la Fig. 1(a) que les taches I et II ne peuvent appartenir au même réseau car elles sont décalées de manière différente par rapport aux positions idéales données ci-dessus. On a par exemple pour la famille I une tache en  $(0, \frac{1}{2} + \frac{1}{40}, 0)$  et pour la famille II une tache en  $(\frac{1}{4} + \frac{1}{100}, \frac{1}{4} - \frac{1}{100}, 0)$ . De plus les taches I sont légèrement allongées dans les directions

$[100]_\gamma$  ou  $[010]_\gamma$  et sont toujours beaucoup moins intenses que les taches II.

Rappelons aussi que dans l'alliage  $Ti_{46}Al_{54}$  les taches II sont invisibles au contraire des taches I, qui ne sont cependant pas suffisamment intenses pour observer les précipités en champ sombre.

Sur la Fig. 1(c), qui est la zone  $(100)_\gamma$ , aucune tache de surstructure n'est observée sur les rangées du réseau réciproque de  $\gamma$  parallèles à  $[001]_\gamma$ .

Les deux types de taches ont été indexés en utilisant les surstructures suivantes.

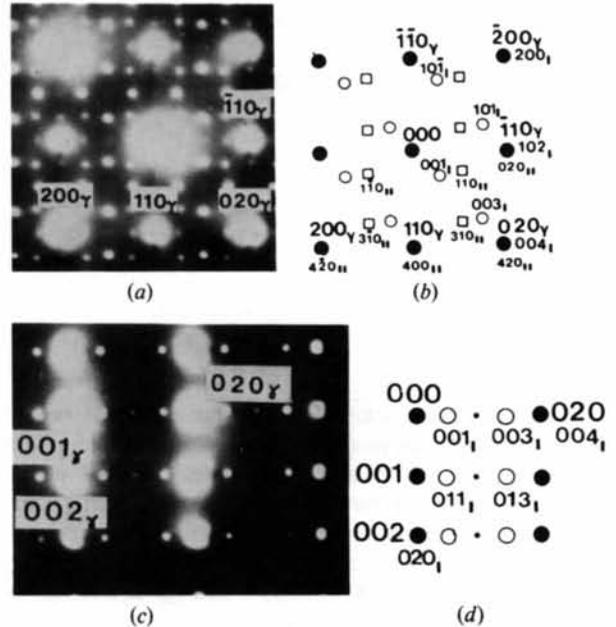


Fig. 1. (a) Réflexions de surstructure dues aux précipités  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$  dans le plan  $(001)$  du réseau réciproque ( $Ti_{42}Al_{58}$  48 h à 1573 K). (b) Identification des taches de surstructure;  $\circ = \gamma_I$ ,  $\square = \gamma_{II}$ ,  $\bullet =$  matrice; une seule variante de chaque famille est représentée. (c) Réflexions de surstructures dues aux précipités  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$  dans le plan  $(100)$  du réseau réciproque ( $Ti_{42}Al_{58}$  48 h à 1573 K). (d) Identification des taches de surstructure;  $\circ = \gamma_I$ ,  $\bullet =$  matrice.

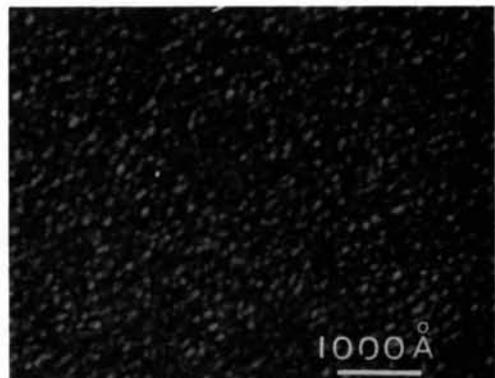


Fig. 2. Image en champ sombre des précipités  $\gamma_I$  et  $\gamma_{II}$ .

Type I: structure quadratique:  $a_1 = [\bar{1}00]_p$ ,  $b_1 = [001]_p$ ,  $c_1 = 2[010]_p$ . Les paramètres mesurés par rayons X de la phase TiAl ( $L1_0$ ) sont connus avec une grande précision. Compte tenu des décalages décrits ci-dessus, les paramètres de la maille peuvent être estimés avec une incertitude inférieure à  $\frac{1}{10}$  Å:  $a_1 = a_p = 4$  Å,  $c_1 = \frac{40}{11} a_p = 7,6$  Å.

Type II: structure orthorhombique:  $a_{II} = 2[\bar{1}10]_p$ ,  $b_{II} = [110]_p$ ,  $c_{II} = [001]_p$ . Les paramètres de la maille sont:  $a_{II} = 2\sqrt{2}a_p = 11,3$  Å,  $b_{II} = [100/(51^2 + 49^2)^{1/2}] \times a_p = 5,7$  Å,  $c_{II} = 4$  Å. Chaque type présente deux variantes symétriques par rapport à  $(100)_p$  et  $(110)_p$ .

L'indexation complète des diagrammes 1(a), 1(c) est donnée en 1(b) (une seule variante a été reportée en 1b pour plus de clarté) et 1(d).

Les conditions d'extinction correspondant à la structure I sont:

$$F_{hkl} = 0 \text{ si } \begin{cases} h + \frac{l}{2} = 2p + 1 \\ \text{ou} \\ k + \frac{l}{2} = 2p + 1. \end{cases}$$

#### Remarques

(1) Il est évidemment possible que certaines taches observées sur la coupe  $(001)_p$  soient dues uniquement à la double diffraction et correspondent en fait à des nœuds éteints. Ce pourrait être le cas des taches 101, 103... Nous avons vérifié sur de nombreuses coupes du réseau réciproque que ces conditions d'extinction étaient bien les seules. Il ne reste d'ambiguïté que sur les réflexions confondues avec celles de la matrice. Une étude aux rayons X pourrait résoudre ce problème. L'étude sur poudre de  $Ti_{44}Al_{56}$  n'a donné aucun résultat à cause de la petite taille des précipités.

(2) Les taches  $002n$  sont en fait très faiblement visibles. Si elles correspondent à des réflexions réelles, il faut supprimer toute condition sur  $l$ . Nous discuterons de ce point plus loin.

(3) Les indices  $h$  et  $k$  jouent le même rôle, ce qui indique que la structure est quadratique.

Les conditions d'extinction correspondant à la structure II sont:

$$F_{hkl} = 0 \text{ si } \begin{cases} h + k = 2p + 1 \\ \text{ou} \\ h = 2(2p + 1). \end{cases}$$

Pour cette structure également, nous avons vérifié sur de nombreuses coupes que dans le cas des réflexions qui ne sont pas confondues avec celles de  $\gamma$ , il n'y a pas de condition plus restrictive qui pourrait être masquée par des phénomènes de réflexion multiple.

Il est alors possible de discuter, pour chaque maille, les positions des atomes d'aluminium et de titane, de

façon à en déduire un facteur de structure qui donne des conditions d'extinction compatibles avec les invisibilités décrites ci-dessus.

Dans chaque cas, des solutions ont pu être déterminées avec les hypothèses suivantes:

les structures ont une composition comprise entre TiAl et  $TiAl_3$ ;

les structures sont des surstructures d'une maille c.f.c.

#### III.2. Structure I

Avec les paramètres donnés plus haut, la maille est constituée de deux cubes c.f.c. accolés, donc contient huit atomes.

Les compositions possibles sont alors:

$$4A + 4B: AB \quad (\text{TiAl})$$

$$3A + 5B: A_3B_5 \quad (\text{Ti}_3\text{Al}_5)$$

$$2A + 6B: AB_3 \quad (\text{TiAl}_3).$$

Pour tenir compte des deux conditions d'extinction  $h + (l/2) = 2p + 1$  et  $k + (l/2) = 2p + 1$  le facteur de structure doit être du type:

$$F_{hkl} = A \left\{ 1 + \exp \left[ 2i \frac{\pi}{2} \left( h + \frac{l}{2} \right) \right] \right\} \\ \times \left\{ 1 + \exp \left[ 2i \frac{\pi}{2} \left( k + \frac{l}{2} \right) \right] \right\}.$$

La maille n'est ni centrée, ni à base centrée: le réseau est de type  $P$  et les conditions d'extinction sont dues au motif. Dans le motif, qui contient huit atomes, on peut associer à un atome donné  $A$  trois atomes identiques se déduisant par les translations  $(a/2) + (c/4)$ ,  $(b/2) + (c/4)$  et  $(a + b + c)/2$ ; de la même façon quatre atomes  $B$  sont reliés par les mêmes translations. La seule composition possible est donc la composition équiatomique. La maille ainsi obtenue est donnée sur la Fig. 3. Dans la direction  $c$ , la composition des plans a la séquence:  $AB, AA, AB, BB$ .

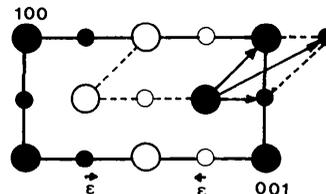


Fig. 3. Maille de la structure  $\gamma_1$ : ● Ti ○ Al. Le motif est indiqué par les traits pointillés, les flèches désignent les translations  $(a/2) + (c/4)$ ,  $(b/2) + (c/4)$ ,  $(a + b + c)/2$ , qui sont les translations liées au motif. Les vecteurs  $\epsilon$  indiquent les petits déplacements possibles des plans mixtes par rapport aux positions idéales. (Grands cercles: atomes à la cote 0; petits cercles: atomes à la cote 0,5.)

Le facteur de structure complet s'écrit:

$$F = (f_{Ti} + e^{i\pi l} f_{Al}) (1 + e^{i\pi(h + (l/2)l)}) (1 + e^{i\pi l(k + (l/2)l)})$$

et les conditions d'extinction sont bien celles observées expérimentalement:  $h + (l/2)$  ou  $k + (l/2)$  impair.

Le groupe d'espace est  $P4/nmm$  et les atomes occupent les positions de symétrie suivantes:

en $\bar{4}2m$ : 2Ti en 000, $\frac{1}{2}\bar{2}0$	et	2Al en $00\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}\bar{2}\bar{2}$ ;
en $4mm$ : 2Ti en $0\frac{1}{2}z$	et	$\frac{1}{2}0\bar{z}$ avec $z = \frac{1}{4}$
	et	$\frac{1}{2}0\bar{z}$ avec $z = \frac{3}{4}$ .

La symétrie de la maille reste inchangée si la valeur de  $z$  est modifiée. Dans la direction  $c$ , les plans équiatomiques  $AB$  peuvent ne pas être exactement aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ . Ceci revient à considérer une légère relaxation des plans mixtes sur le plan pur, qui contient les atomes de plus petite taille (Fig. 3). Comme le titane et l'aluminium sont de taille très voisine, cette relaxation doit être très petite. Si on tient compte d'un déplacement  $\varepsilon$  de ces plans, dans le calcul du facteur de structure,  $l$  peut alors prendre toute valeur paire; et les intensités des nœuds ( $hk2n$ ) sont proportionnelles à  $\varepsilon^4$ . Cet effet de relaxation peut donc expliquer sur le diagramme 1(b) l'existence des taches  $002n$  très peu visibles, cet effet s'ajoutant bien entendu à celui de réflexion multiple, toujours présent.

### III.3. Structure II

La maille définie par les paramètres donnés plus haut contient 16 atomes. La première condition d'extinction  $h + k = 2p + 1$  indique que la maille est à base centrée; la maille renferme donc un nombre pair d'atomes de chaque espèce; les atomes présents dans la maille peuvent donc être:  $8A + 8B$  (TiAl),  $6A + 10B$  ( $Ti_3Al_5$ ),  $4A + 12B$  ( $TiAl_3$ ). D'après la deuxième condition d'extinction  $h = 2(2p + 1)$ , le facteur de structure est proportionnel au terme:  $[1 + \exp(i\pi h/2)]$ . Dans le motif qui contient huit atomes, on peut associer à l'atome  $A(B)$  un atome identique qui s'en déduit par la translation  $\frac{1}{2}a$ . La maille contient donc  $4n$  atomes  $B$  et  $4m$  atomes  $A$ . Il ne reste que deux solutions possibles

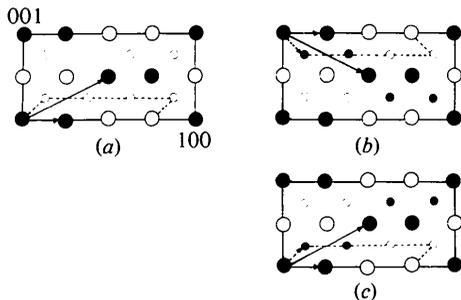


Fig. 4. Mailles pour la structure  $\gamma_{11}$ . (b) et (c): mailles de composition  $AB$ , symétriques l'une de l'autre par rapport au plan (010); (a) maille de composition  $AB_3$ . Les motifs sont indiqués par les traits pointillés. Les flèches  $\rightarrow$  désignent les translations déduites des diagrammes de diffraction:  $(a + b)/2$ ,  $a/4$ . La flèche  $-\cdot-$  désigne les translations supplémentaires.

pour la composition:  $AB$  et  $AB_3$ . Les mailles correspondant à chacun de ces deux cas sont représentées sur la Fig. 4.

Pour la composition  $AB$ , nous avons trouvé deux mailles possibles symétriques l'une de l'autre par rapport au plan (010). Les facteurs de structure complet s'écrivent, pour chaque structure:

$$F_{AB}^a = (f_A + f_B e^{i\pi h}) (1 + e^{i\pi(h+k)}) \times [1 + \exp(i\pi h/2)] \times \{1 + \exp[i\pi(h/4 + k/2 + l)]\}$$

$$F_{AB}^b = (f_A + f_B e^{i\pi h}) (1 + e^{i\pi(h+k)}) \times [1 + \exp(i\pi h/2)] \{1 + \exp[i\pi(3h/4 + k/2 + l)]\}.$$

Pour ces deux solutions, les conditions d'extinction sont plus restrictives que celles que nous avons déduites des diagrammes de diffraction.

Pour la maille  $a$  la condition supplémentaire est:

$$h + 2k + 4l = 4(2p + 1).$$

Pour la maille  $b$  la condition supplémentaire est:

$$3h + 2k + 4l = 4(2p + 1).$$

Cependant, il est facile de montrer que ces deux conditions impliquent l'extinction de nœuds, qui se superposent systématiquement à des nœuds visibles de la matrice [exemple pour la maille  $a$ : le nœud (020) qui devrait être éteint est confondu avec le nœud (220) <sub>$\gamma$</sub>  visible]. Il n'est donc pas possible de trancher entre les deux mailles  $a$  et  $b$ .

Pour la maille  $AB_3$ , le facteur de structure complet s'écrit:

$$F_{AB_3} = [f_A + f_B \{e^{i\pi h} + \exp[i\pi(h/4 + k/2 + l)]\}] \times (1 + e^{i\pi h}) [1 + \exp(i\pi h/2)] (1 + e^{i\pi(h+k)}).$$

Il n'y a évidemment pas dans ce cas de condition d'extinction supplémentaire. Les trois mailles données sur la Fig. 4 ont même plan de base et ne diffèrent entre elles, que par la composition du plan ( $00\frac{1}{2}$ ). En effet les conditions d'extinction, que nous avons déduites des figures de diffraction, ne font pas intervenir de relation entre des atomes de cote  $z$  différente. Le plan à la cote  $\frac{1}{2}$  peut donc être soit monoatomique, soit identique au plan de base, d'où les solutions  $AB$  et  $AB_3$ .

L'excès d'aluminium dans la phase  $\gamma$  est de 4 à 8 at.%, pour l'ensemble de nos observations. Aussi il paraît tout à fait improbable de former dans ces conditions une phase aussi riche en aluminium que  $TiAl_3$ . De plus avant de faire apparaître  $TiAl_3$ , on devrait observer à haute température les autres phases moins riches en aluminium déjà citées.

En conclusion, la structure  $\gamma_{11}$  correspond vraisemblablement à une structure de composition  $AB$ , ce qui est possible dans un alliage où l'excès d'aluminium est inférieur à 10% par rapport à la composition équiatomique.

Remarquons enfin, que les mailles  $a$  et  $b$  peuvent se décrire à partir de la maille de la structure  $\gamma_1$  en introduisant des antiphases périodiques  $\frac{1}{2}\{201\}_1$  (soit  $\frac{1}{2}\{1\bar{1}0\}_1$ ) dans tous les plans  $(102)_1$  [soit  $(110)_1$ ]. Ce passage est décrit pour la maille  $a$  sur la Fig. 5, où seul le plan de base a été représenté pour plus de clarté.

La structure  $\gamma_{11}$  peut donc être considérée comme dérivée de la structure  $\gamma_1$ .

Une étude d'images en champ sombre sur chaque type de taches de surstructures a été entreprise pour distinguer les deux types de précipités. Cette étude n'a pas donné de résultats décisifs. En effet les précipités sont très petits, leur taille est inférieure à l'épaisseur de la lame, si bien que des précipités de structure différente peuvent se superposer. Dans ce cas, les images en champ sombre sur des réflexions différentes paraissent révéler le même précipité.

Ainsi dans certains cas, il semble que les mêmes précipités soient éclairés par des réflexions de nature différente, dans d'autres cas, le résultat est contraire. Les nombreuses images observées, laissent cependant supposer qu'un même précipité peut être constitué de domaines  $\gamma_1$  et  $\gamma_{11}$ . Une étude en microscopie à haute résolution est en cours pour comprendre cette microstructure.

#### IV. Phase riche en titane, $\alpha_3$

Cette phase a été observée dans les quatre alliages étudiés. Elle apparaît d'autant plus facilement que la composition est plus riche en titane. L'alliage  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  qui est à 1573 K, biphasé  $\text{TiAl} + \text{Ti}_3\text{Al}$ , comme l'ont noté déjà beaucoup de travaux antérieurs, devient biphasé  $\text{TiAl} + \alpha_3$  après un recuit à 1273 K. Les alliages  $\text{Ti}_{44}\text{Al}_{56}$  et  $\text{Ti}_{42}\text{Al}_{58}$  présentent quelques précipités  $\alpha_3$  isolés en-dessous de 1273 K. Nous avons suivi la formation de  $\alpha_3$  plus particulièrement dans

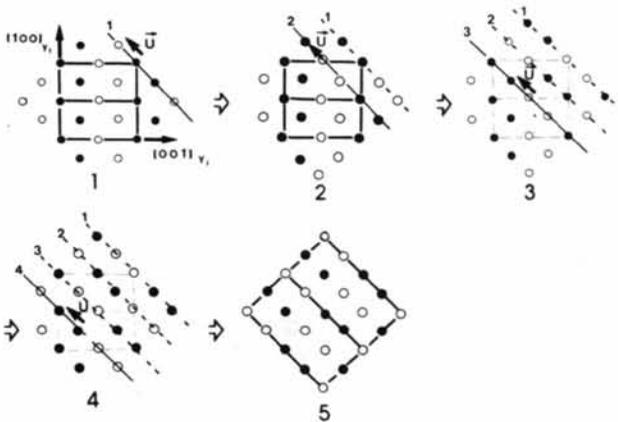


Fig. 5. Construction de la maille  $\gamma_{11}$  de composition  $AB$ , par introduction d'antiphases périodiques  $\mathbf{u} = \frac{1}{2}\{201\}_1$  dans les plans  $(102)_1$  de la maille  $\gamma_1$ .

l'alliage  $\text{Ti}_{46}\text{Al}_{54}$  qui était à 1573 K, le seul alliage homogène.

Dès que le composé  $\text{Ti}_{46}\text{Al}_{54}$  a subi un traitement thermique en-dessous de 1523 K de fines plaquettes apparaissent sur les dislocations. Les plaquettes ne sont en général pas distribuées de façon uniforme (Fig. 6). Ces plaquettes sont dans les plans  $\{111\}$ ; elles ont été précédemment observées dans des échantillons déformés à basse température (Shechtman, Blackburn & Lipsitt, 1974) et interprétées comme des fautes d'empilement  $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$  bordées par des dislocations de Schockley  $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ . Nous avons constaté que dans certains cas le contraste de ces plaquettes correspondait à des fautes d'empilement de type extrinsèque: un exemple est donné sur la Fig. 7: l'image en champ clair de la faute est symétrique alors que l'image en champ sombre est asymétrique; ce contraste de faute correspond bien à un déphasage:  $2gR = \frac{2}{3}\pi$ ; on a pu remarquer fréquemment que les deux dislocations bordant la faute étaient de même nature, ce qui montre qu'il s'agissait d'une boucle fautive et non d'une configuration obtenue par dissociation d'une dislocation parfaite.

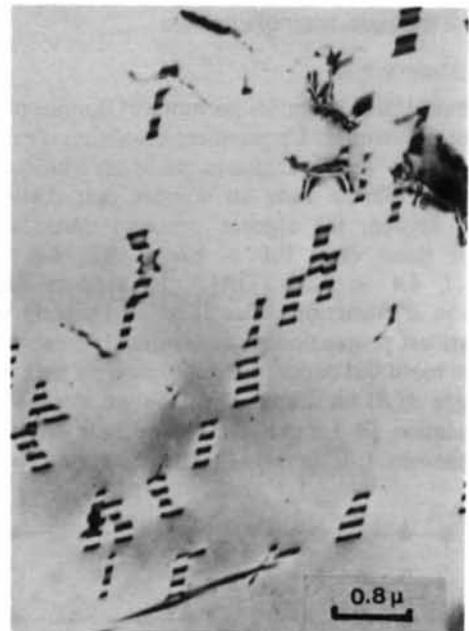


Fig. 6. Précipités en plaquettes dans  $\text{Ti}_{46}\text{Al}_{54}$  recuit 80 h à 1523 K.

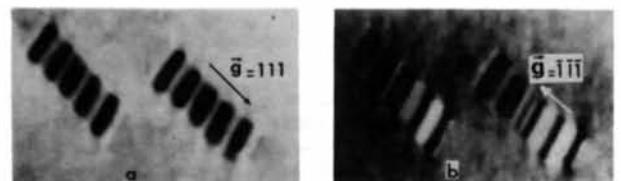


Fig. 7. Contraste de type  $\frac{2}{3}\pi$ : (a) champ clair; (b) champ sombre.

Pour ces mêmes traitements thermiques on pouvait également observer des fautes dont le contraste ne correspondait pas à un déphasage  $\frac{2}{3}\pi$ ; nous avons en particulier rencontré de nombreux cas correspondant à un déphasage égal à  $\pi$ .

Un exemple est donné sur la Fig. 8. Les contrastes en champ clair et champ sombre sont tous deux symétriques et pseudo complémentaires l'un par rapport à l'autre.

Des recuits en-dessous de 1273 K ont permis de faire croître ces plaquettes montrant ainsi qu'il s'agissait de précipités et non de fautes d'empilement; ces précipités prennent après un long recuit la forme de lentilles aplaties dans les plans  $\{111\}$  (Fig. 9).

Des microanalyses par spectrométrie de rayons X ont révélé un enrichissement en titane par rapport à la matrice TiAl.

Les diagrammes de diffraction de la Fig. 10(a, b) montrent que cette nouvelle phase (phase  $\alpha_3$ ) a une structure hexagonale dérivée du réseau du titane: les paramètres de la structure sont:

$$a_{III} = \frac{1}{2}[110]_{\gamma}$$

$$c_{III} = 2[111]_{\gamma}$$

La Fig. 10(a) correspond à la zone  $(111)_{\gamma} \parallel (001)_{III}$ ; les réflexions supplémentaires sont exactement celles du titane; on a en fait une légère dilatation du plan compact  $(0001)$  par rapport au plan compact  $(111)_{\gamma}$  si bien que  $a_{III} = 1,06a_{\gamma}(\sqrt{2}/2) \approx 2,98 \text{ \AA}$ , cette dilatation du plan compact est compatible avec un enrichissement en titane puisque la distance entre

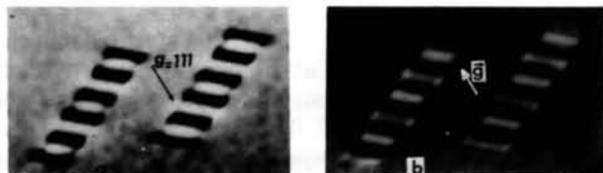


Fig. 8. Contraste de type  $\pi$ : (a) champ clair; (b) champ sombre.

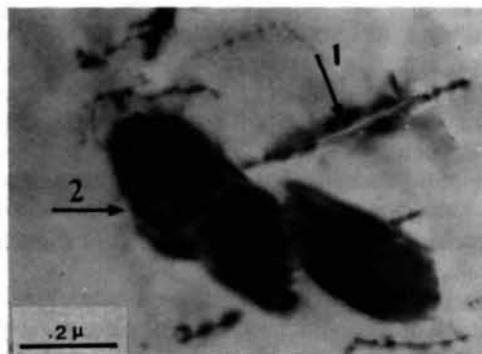


Fig. 9. Précipités lenticulaires (1 dans un plan vertical, 2 dans un plan un peu incliné) dans  $Ti_{46}Al_{54}$  recuit 15 jours à 1223 K.

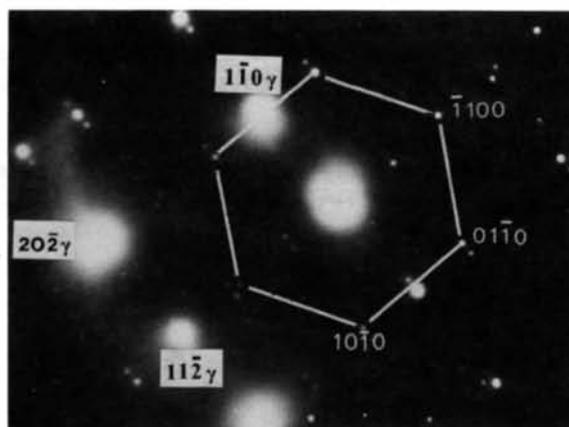
premiers voisins décroît lorsque l'on passe du titane pur à TiAl.

La Fig. 10(b) met en évidence la périodicité de six plans compacts dans la direction  $[0001]$ . Nous avons constaté que les réflexions  $(0,0,0,2p+1)$  provenaient de réflexions multiples et étaient en réalité invisibles.

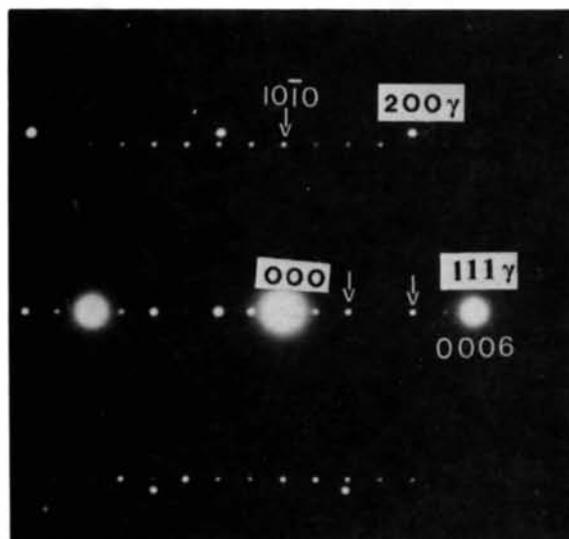
Par contre les réflexions  $(0,0,0,2p)$  sont toujours très intenses. Le réseau réciproque complet est schématisé sur la Fig. 11.

La structure  $\alpha_3$  se décrit donc comme un empilement de six plans compacts monoatomiques.

Dans l'hypothèse où les plans sont tous identiques on ne peut former que deux séquences d'empilement du type  $6H = ABCACB\dots$  et  $ABCBCB\dots$ ; on constate que la deuxième permet d'expliquer toutes les tâches de surstructure, exceptées celles situées sur la rangée  $[111]_{\gamma}$  (c'est-à-dire  $[0001]_{III}$ ).



(a)



(b)

Fig. 10. Diagrammes de diffraction dus aux précipités lenticulaires: (a) zone  $(111)_{\gamma}$ ; (b) zone  $(001)_{\gamma}$ .

En effet, une séquence périodique de fautes d'empilement dans des plans  $(111)_\gamma$ , ne fait jamais apparaître de réflexions supplémentaires sur la rangée  $[111]_\gamma$  du réseau réciproque.

Il est donc nécessaire, pour expliquer les réflexions  $(0,0,0,2p)$ , d'introduire une modulation de composition dans la direction  $[0001]_{111}$ .

Deux séquences d'empilement sont possibles pour interpréter l'ensemble des taches de surstructure:  $AB'ABA'B\dots$  et  $AB'CBC'B\dots$ .

Les précipités étant riches en titane, les plans  $ABC$  seraient soit du titane pur, soit des plans désordonnés riches en titane alors que les plans  $A'B'C'$  seraient soit de l'aluminium pur, soit désordonnés mais riches en aluminium. Ceci correspond à des précipités de composition  $Ti_2Al$ .

### V. Discussion et conclusion

Nous avons tenté de résumer les résultats, que nous venons de décrire, sur un diagramme  $T$ -concentration donné sur la Fig. 12.

Pour expliquer nos observations sur  $Ti_{50}Al_{50}$  et  $Ti_{46}Al_{54}$  nous envisageons l'existence d'un palier peritectoïde  $Ti_3Al + TiAl \rightarrow Ti_2Al + TiAl$  entre 1523 et

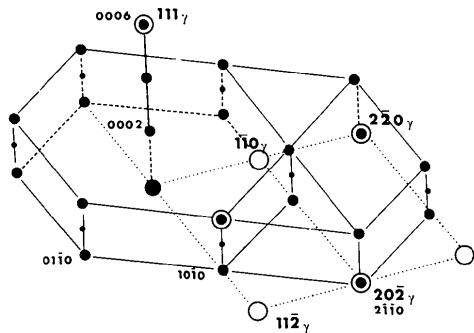


Fig. 11. Réseau réciproque de  $Ti_2Al$ ; ○ réflexion  $TiAl$ , ● réflexion  $Ti_2Al$ .

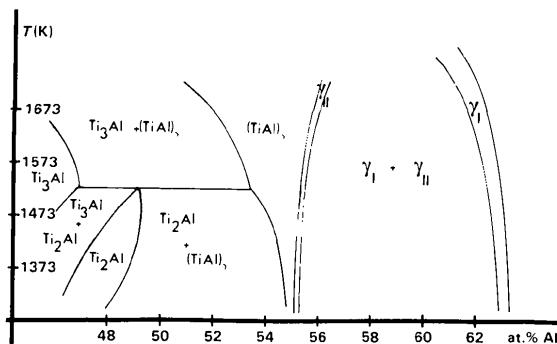


Fig. 12. Diagramme  $T$ -concentration autour de la composition équiatomique.

1573 K. Pour les phases  $\gamma$ ,  $\gamma_I$ ,  $\gamma_{II}$  nous envisageons l'existence de domaines d'ordre très schématisés sur la figure. Nous supposons que le domaine  $\gamma_{II}$  est du côté plus riche en titane, très proche du domaine  $TiAl + Ti_2Al$  pour expliquer les traces de  $\gamma_{II}$  dans  $Ti_{46}Al_{54}$  et les traces de  $Ti_2Al$  dans  $Ti_{44}Al_{56}$  et  $Ti_{42}Al_{58}$ . De nombreux composés ordonnés apparaissent ainsi dans des intervalles de concentration très petits. Ceci explique que l'on puisse observer plus de deux phases dans un même alliage simultanément, une variation locale de composition même très faible suffit pour faire apparaître une autre phase.

Ainsi la phase  $(TiAl)_\gamma$  ne serait stable qu'à très haute température et pour une composition riche en aluminium. La phase riche en titane précipite sous forme de plaquettes sur les dislocations. La structure de cette phase correspond à un empilement de six plans compacts monoatomiques; il est cependant indispensable de distinguer dans la séquence deux types de plans, les uns  $(A,B\dots)$  riches en titane, les autres  $(A',B'\dots)$  riches en aluminium. Les diagrammes de diffraction électronique ne nous permettent pas de distinguer entre les séquences  $AB'ABA'B\dots$  et  $AB'CBC'B\dots$ .

On remarque que seule la séquence  $AB'CBC'B$  fait intervenir des fautes extrinsèques qui donnent un contraste semblable à celui de la Fig. 7.

Le passage de  $\gamma$  à  $Ti_2Al$  peut se décrire comme une modification de la séquence d'empilement des plans compacts suivie d'un changement de composition de ces plans. On comprend donc que dans les premiers stades de la précipitation on puisse avoir soit un contraste de faute d'empilement (Fig. 7), soit un contraste différent associé à la variation de composition des plans fautés.

L'apparition de plans compacts purs est inhabituelle dans le système titane-aluminium; il est cependant intéressant de noter que dans le composé  $CuAu_1$  qui a la même structure que  $TiAl$ , il est possible de former des empilements de plans compacts purs alternativement de cuivre et d'or à l'aide de cisaillements  $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$  (Hanson & Barnes, 1964; Pashley, Robertson & Stowell, 1969).

L'existence des structures ordonnées  $\gamma$ ,  $\gamma_I$ ,  $\gamma_{II}$  dans des alliages de concentrations très proches, suggère qu'elles ont des énergies très voisines et que les conditions de stabilisation de ces phases varient très rapidement avec la concentration. Il serait très intéressant de pouvoir estimer les termes d'énergie d'interaction et de connaître leur variation avec la concentration. Une évaluation directe à partir des structures électroniques de Ti et Al n'est pour le moment pas possible.

Cependant, il existe plusieurs travaux théoriques discutant des conditions d'existence des surstructures dans le cas d'alliages binaires c.f.c. Les états fondamentaux ont été déterminés pour toute concentration dans différents modèles. Le premier, celui de de

Fontaine (1979) prend en compte les termes d'énergie d'interaction de paires jusqu'aux 2° voisins; puis Kanamori & Kakehashi (1977) ont supposé que l'interaction s'étendait aux 4° voisins et ont établi une liste de 44 surstructures ordonnées. Les hypothèses de de Fontaine (1979) suffisent pour stabiliser les phases simples telles que  $\text{CuAu}[(\text{TiAl})_p]$  et  $\text{TiAl}_3$ . Plus récemment Sanchez & de Fontaine (1981) ont repris ces modèles en introduisant en plus des interactions de paires de 4° voisins, des interactions de multipôles (tétraèdre, octaèdre). De nouvelles surstructures apparaissent alors comme états fondamentaux. La maille  $\gamma_1$  est une de ces surstructures (phase  $AB/b$  dans leur notation), apparentée à la structure 40 de la liste de Kanamori & Kakehashi (1977). En utilisant la notation de Kanamori qui caractérise les structures par le nombre de paires  $AB$  en 1°, 2°, ..., 4° voisins par atome, la phase  $\text{TiAl}_p$  s'écrit:  $S(2,3,4,6;\frac{1}{2})$  et  $\gamma_1$ :  $S(3,2,6,2;\frac{1}{2})$ . Ces deux structures diffèrent dès les premiers voisins: pour la structure  $\text{TiAl}_p$ , il y a un seul type de sites, pour  $\gamma_1$ , il y a deux types de sites: un site équivalent à celui de  $\text{TiAl}_p$  et un deuxième pour lesquels la nature des voisins de range impair est inversée par rapport à celle du premier site. Ainsi un atome  $A$  dans le premier site a pour premiers voisins  $4A$  et  $8B$ , tandis que dans le deuxième site il a  $8A$ ,  $4B$ .

Remarquons que les atomes d'aluminium et de titane ont des tailles très voisines. En considérant le seul effet de taille, ces deux atomes peuvent se substituer facilement l'un à l'autre. Par contre ils ont des structures électroniques très différentes. L'aluminium est un élément de la colonne IIIb. La structure électronique est celle d'électrons presque libres donc très délocalisés ce qui favorise les interactions à longue distance. On peut donc s'attendre à l'existence de surstructures d'une maille c.f.c. de longue période lorsque la teneur en aluminium évolue entre 0,5 et 1: c'est bien ce qui se passe pour toutes les phases riches en aluminium déjà décrites.

Le modèle de Sanchez & de Fontaine (1981) nous apparaît d'un très grand intérêt pour essayer de mieux comprendre la structure et la stabilité relative des

phases du système  $\text{TiAl}$ . Pour le moment notre étude sur ces phases est orientée dans cette direction, en vue de résultats plus approfondis.

Nous remercions très vivement le Dr Schubert de l'Institut M. Plank de Stuttgart, le Dr Kröner de l'Institut de Physique Théorique et Appliquée de Stuttgart, le Dr Ducastelle de l'ONERA, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour de nombreuses discussions très fructueuses, et le Dr Michel du LCAE, Vitry, pour son aide dans l'étude de  $\text{Ti}_2\text{Al}$ .

*Addendum:* Des observations en microscopie électronique par haute résolution, réalisées depuis la soumission de cet article, ont montré que la description du composé riche en aluminium basée sur les deux structures  $\gamma_1$  et  $\gamma_{II}$  était certainement beaucoup trop schématique. Il semblerait que l'on a plutôt une phase dont la structure dépend de la composition locale.

#### Références

- COLLINGS, E. W. (1979). *Metall. Trans. A*, **10**, 463–474.  
 CROSSLEY, F. A. (1966). *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **236**, 1174–1185.  
 ENCE, E. & MARGOLIN, H. (1961). *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **221**, 151–157.  
 FONTAINE, D. DE (1979). *Solid State Phys.* **34**, 73–274.  
 HANSON, V. & BARNES, R. S. (1964). *Acta Metall.* **12**, 315–319.  
 KANAMORI, J. & KAKEHASHI, Y. (1977). *J. Phys. (Paris) Colloq.* **38**(12), 274–279.  
 MIIDA, R., KASAHARA, M. & WATANABE, D. (1980). *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**(11), 707–710.  
 OSATO, T., HUANG, Y. C. & KONDI, K. (1959). *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **23**, 456.  
 PASHLEY, D. W., ROBERTSON, J. L. & STOWELL, M. J. (1969). *Philos. Mag.* **19**, 83–98.  
 POTSCHKE, M. & SCHUBERT, K. (1962). *Z. Metallkd.* **53**, 548–561.  
 RAMAN, A. & SCHUBERT, K. (1965). *Z. Metallkd.* **56**, 44–52.  
 SANCHEZ, J. M. & DE FONTAINE, D. (1981). *Structure and Bonding in Crystals*, Tome 2, pp. 117–132. London, New York: Academic Press.  
 SHECHTMAN, D., BLACKBURN, M. J. & LIPSITT, H. A. (1974). *Metall. Trans.* **15**, 1373–1381.  
 VAN LOO, F. J. J. & RIECK, G. D. (1973). *Acta Metall.* **21**, 73–84.