



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine
en Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie
par
Amico SETTEFRATI

**Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la
formation de α dans les alliages de titane β -métastable**

Soutenue publiquement le 3 octobre 2012

Membres du Jury :

Mr Georges Cailletaud	CDM Mines ParisTech (Président)
Mr Alphonse Finel	LEM ONERA (Rapporteur)
Mr Thierry Gloriant	INSA Rennes (Rapporteur)
Mme Florence Pettinari-Sturmel	CEMES (Examineur)
Mme Elisabeth Aeby-Gautier	IJL SI2M (Directeur de thèse)
Mr Benoît Appolaire	LEM ONERA (Co-directeur de thèse)
Mr Gaël Khelifati	AIRBUS Operations (Invité)
Mr Jérôme Delfosse	EADS IW (Invité)

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie de l'Institut Jean Lamour de Nancy. Réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE avec la société AIRBUS Operations, je tiens à remercier Messieurs Gaël Khelifati et Sylvain Audion ainsi que Madame Raphaëlle Peraldi pour la confiance qu'ils m'ont accordée. J'associe à ces remerciements Monsieur Jérôme Delfosse de la société EADS qui a suivi de près ce travail.

J'exprime toute ma gratitude envers Monsieur Georges Cailletaud, Professeur à l'École des Mines de Paris, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Messieurs Alphonse Finel, Directeur de Recherche au Laboratoire d'Études des Microstructures de l'ONERA, et Thierry Gloriant, Professeur à l'INSA de Rennes, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant la lourde tâche de rapporteur.

Je souhaiterais également remercier Madame Florence Pettinari-Sturmel, Maître de Conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Ce travail s'intégrant dans un projet national, le projet PROMITI, je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des participants pour les échanges très constructifs que nous avons pu avoir ainsi que pour la formidable ambiance qui régnait au cours des différentes réunions d'avancement. Un grand merci aux partenaires industriels : Jérôme Delfosse (EADS Innovation Works), Jean-Michel de Monicault et Nadine Späth (SNECMA), Sandra Andrieu (Messier Bugatti-Dowty), Hubert Schaff et Christophe Daffos (Aubert&Duval) ainsi qu'aux partenaires universitaires : Georges Cailletaud et Loïc Nazé (Centre des Matériaux, Mines ParisTech), Patrick Villechaise (Institut P', Poitiers), Armand Coujou, Florence Pettinari-Sturmel et Joël Douin (CEMES, Toulouse). Je ne peux évidemment pas oublier les trois autres doctorants de PROMITI Guillaume Martin, Nicolas Escalé et Timothée Duval devenus des amis au fil du temps. Je tiens également à remercier la Fondation de Recherche pour l'Aéronautique et l'Espace (FRAE) pour le soutien financier apporté au projet.

Je souhaiterais maintenant témoigner toute ma reconnaissance et mon amitié envers mes directeurs de thèse Madame Elisabeth Aeby-Gautier et Monsieur Benoît Appolaire qui m'ont guidé dans ce travail avec une énergie et un enthousiasme incroyable. L'expérience que j'ai pu acquérir durant ces quatre années à leur côté dépasse de loin ce que je pouvais imaginer avant de débiter cette thèse. Je les remercie également d'un point de vue plus personnel pour leur bonne humeur et pour leur gentillesse.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Madame Sabine Denis, Directrice du Département SI2M, pour sa passion à transmettre son savoir aux étudiants et à qui je dois mes débuts au laboratoire.

Je remercie Moukrane Dehmas, Guillaume Geandier et Benoît Denand pour leur aide tout au long de cette thèse et notamment pour les expériences à l'ESRF (et les nuits blanches associées).

Un grand merci à toute l'équipe 303 (permanents et doctorants) qui a permis de réaliser ce travail dans un cadre idéal et extrêmement agréable ainsi qu'à l'ensemble du personnel scientifique, technique et administratif du laboratoire qui a contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie mes parents, ma soeur ainsi que tous mes amis pour leur soutien lors de toutes ces années d'étude. Enfin, je souhaite te remercier Anne-Claire pour tout le bonheur et les encouragements que tu m'as apportés au cours de ces années et c'est pourquoi je te dédie l'ensemble de ce travail.

Table des matières

Introduction	9
1 Transformations de phase dans les alliages de titane	13
1.1 Titane pur et alliages de titane	13
1.1.1 Le titane pur	13
1.1.2 Les alliages de titane	14
1.2 Les phases du titane	17
1.2.1 Les phases d'équilibre	17
1.2.1.1 Diagrammes d'équilibre	17
1.2.1.2 Transformation $\beta \rightarrow \alpha$	18
1.2.2 Les phases hors équilibre	21
1.2.2.1 La martensite α'	21
1.2.2.2 La martensite α''	22
1.2.2.3 Les phases ω	23
1.2.2.4 Décomposition spinodale de la phase β	25
1.3 Principales caractéristiques microstructurales des alliages β -métastable	25
1.3.1 La morphologie α lamellaire	26
1.3.2 La morphologie équiaxe	29
1.4 L'alliage Ti-5553 : étude bibliographique	31
1.5 Objectifs scientifiques et industriels	32
2 Caractérisation expérimentale des transformations de phase	37
2.1 Techniques expérimentales, matériau d'étude et traitements thermiques	38
2.1.1 Techniques expérimentales	38
2.1.1.1 Résistivimétrie électrique	38
2.1.1.2 Diffraction des rayons X	39
2.1.1.3 Caractérisations microstructurales	44
2.1.1.4 Caractérisations mécaniques	46
2.1.2 Matériau étudié, caractérisation de l'état de réception	46
2.1.3 Traitements thermiques	47
2.2 Etude de la mise en solution	51
2.2.1 Détermination de la température de transus	51

2.2.2	Evolution des phases au cours du chauffage	52
2.2.3	Définition des conditions de mise en solution	55
2.2.4	Conclusion partielle	57
2.3	Transformations de phase après mise en solution dans le domaine β	59
2.3.1	Cinétiques de transformation et évolution microstructurale	59
2.3.1.1	Variations de résistivité électrique	59
2.3.1.2	Etablissement du diagramme TTT	61
2.3.1.3	Microstructures résultantes	61
2.3.2	Caractérisations structurales des transformations de phase aux basses températures	65
2.3.2.1	Caractérisation des phases en présence	65
2.3.2.2	Evolution des paramètres de maille	69
2.3.2.3	Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$	71
2.3.2.4	Caractéristiques cristallographiques de la struc- ture orthorhombique	73
2.3.3	Caractérisation des structures obtenues en fin de transfor- mation	77
2.3.3.1	Caractérisation par DRX	77
2.3.3.2	Mesures de dureté	80
2.3.4	Conclusion partielle	81
2.4	Transformations au revenu depuis un état 100% β -métastable . . .	83
2.4.1	Caractérisation de l'état 100% β -métastable	83
2.4.2	Revenus à 650°C et 325°C	87
2.4.2.1	Evolution de la résistivité et microstructures as- sociées	87
2.4.2.2	Caractérisation des phases par DRX in situ . . .	89
2.4.3	Influence de la vitesse de chauffage	94
2.4.3.1	Evolution de la résistivité électrique et microstruc- tures associées	94
2.4.3.2	Caractérisation des phases par DRX in situ . . .	99
2.4.3.3	Influence de la métastabilité de la phase β	103
2.4.4	Conclusion partielle	106
2.5	Evolutions des phases en présence, des paramètres de maille - Dis- cussion des mécanismes mis en jeu	109
2.5.1	Cinétique de transformation - Comparaison à d'autres alliages	109
2.5.2	Evolution des paramètres de maille en condition isotherme	111
2.5.3	Evolution des paramètres de maille au cours du chauffage .	114
2.6	Etablissement des microstructures modèles et propriétés de traction	120
2.6.1	Microstructures monomodales	120
2.6.2	Morphologies obtenues au revenu depuis un état 100% β - métastable	123
2.6.3	Microstructures bimodales	126
2.6.4	Conclusion partielle	130

3	Modélisation de la précipitation intragranulaire	133
3.1	Rappels bibliographiques	134
3.2	Présentation des modèles	140
3.2.1	Modèle d'Eshelby	140
3.2.2	Modèle de champ de phase	142
3.2.2.1	Variables du champ de phase	143
3.2.2.2	Construction du modèle	143
3.2.2.3	Équilibre mécanique	149
3.2.2.4	Implémentation numérique	153
3.3	Résultats et discussion	154
3.3.1	Résultats du modèle d'Eshelby	154
3.3.1.1	Tenseur de transformation et propriétés élastiques	154
3.3.1.2	Forme et orientation d'un précipité ellipsoïdal isolé	155
3.3.2	Résultats du modèle de champ de phase	163
3.3.2.1	Hypothèses et données d'entrée	163
3.3.2.2	Calculs pour un variant	164
3.3.2.3	Influence de la densité de germes initiale	175
3.3.2.4	Interaction entre variants	178
3.3.2.5	Instabilité des extrémités de plaquettes	183
3.3.3	Discussion	186
	Conclusion générale et perspectives	193
A	Transformations de phase en condition anisotherme	199
A.1	Caractérisation des cinétiques de transformations de phase	199
A.2	Microstructures résultantes	201
B	Prédiction des cinétiques de transformations de phase par une approche globale	205
B.1	Description du modèle métallurgique	205
B.1.1	Modélisation des cinétiques en condition isotherme	205
B.1.2	Modélisation des cinétiques en condition anisotherme	207
B.2	Détermination des données d'entrée du modèle pour l'alliage Ti-5553	208
B.3	Simulations et comparaison à l'expérience	210
B.3.1	Condition isotherme	211
B.3.2	Condition anisotherme	213
B.3.3	Simulation sur une pièce massive	214
C	Transformations au revenu après mise en solution dans le do- maine $\alpha + \beta$	219
C.1	Influence de la température de revenu	219
C.2	Influence de la vitesse de chauffage	223
C.3	Evolution de α_P	225

D	Détermination des paramètres pour le modèle champ de phase	229
D.1	Détermination des paramètres ϵ et W	229
D.2	Mobilité du champ de phase M_ϕ	230
E	Intégration des équations d'évolution du modèle champ de phase	233
E.1	Pour le champ non conservé ϕ_v	233
E.2	Pour le champ conservé c^β	235
F	Modèle de déformation à ligne invariante pour la transformation	
	$\beta \rightarrow \alpha$	237
	Bibliographie	239

Introduction

Le titane et ses alliages ont des propriétés mécaniques, physiques et chimiques particulièrement remarquables, ce qui rend cette famille de matériau attractive pour une multitude d'applications. En effet, leur grande résistance associée à une faible densité et leur excellente résistance à la corrosion en font une famille de matériau de choix dans des domaines comme le biomédical, l'industrie chimique, l'aérospatial mais aussi et surtout le domaine aéronautique où l'optimisation de masse est un objectif majeur. Ainsi, les alliages de titane offrent des opportunités importantes d'allègement des structures en remplacement des aciers ou des superalliages base nickel par exemple. Le principal alliage utilisé est l'alliage Ti-6Al-4V (plus communément appelé TA6V) appartenant aux alliages $\alpha + \beta$. Cet alliage, pour lequel la microstructure d'emploi est le plus souvent constituée de grains α équiaxes et de grains α lamellaires voit de nouveaux développements avec l'utilisation de microstructures complètement lamellaires. Par ailleurs, depuis quelques années, l'utilisation d'alliages de titane dits β -métastable a considérablement augmenté. En effet, leur limite d'élasticité et leur résistance mécanique sont supérieures à celles des alliages $\alpha + \beta$. Ils résistent également mieux à la fatigue et à la propagation des fissures et il est possible de traiter thermiquement de plus larges sections. Cependant, le traitement thermique de pièces larges conduit à des vitesses de refroidissement variables dans le temps et l'espace de la pièce qui peuvent conduire à des microstructures d'emploi différentes dans la pièce.

Il est important de rappeler que les propriétés mécaniques des alliages de titane sont étroitement liées à leur microstructure obtenue suite à des traitements thermomécaniques qui conditionnent la texture et à des traitements thermiques qui permettent de contrôler cette microstructure (proportion, morphologies des phases en présence) formée par transformations de phase. Ainsi, l'optimisation des propriétés d'une pièce massive passe par la connaissance des relations entre d'une part, les procédés d'élaboration et les microstructures et d'autre part, les relations entre les microstructures et les propriétés mécaniques. Afin de pouvoir contrôler ces dernières, il est donc primordial de caractériser, en amont, les transformations de phase survenant lors des différentes opérations de mise en forme

de la pièce industrielle, opérations généralement constituées d'une série de traitements thermiques et thermomécaniques [1, 2]. L'étude des transformations de phase passe par la caractérisation des différentes phases en présence, par le suivi des cinétiques de transformation et également par la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de ces transformations. Ces connaissances peuvent aboutir à des modèles numériques permettant de prédire la formation des microstructures au cours d'un traitement de type industriel. De nombreuses études sur les alliages de titane et notamment sur la catégorie dite des β -métastable ont été conduites au LSG2M (aujourd'hui IJL-SI2M) afin de caractériser les cinétiques de transformations de phase, comme les microstructures associées aux changements de phase au cours de différents traitements thermiques. Par ailleurs, des travaux sur la modélisation des cinétiques de précipitation de la phase α ont également été abordés, soit en considérant des approches phénoménologiques globales [3, 4], soit par une approche basée sur les lois de germination-croissance [4, 5, 6].

Ce travail de thèse s'intègre d'une part dans la poursuite des études réalisées préalablement au laboratoire. Il s'intègre aussi dans un projet plus vaste, le projet PROMITI (Approches multiéchelles des PROPriétés et des MIcrostructures des alliages de TITane β -métastable) réunissant quatre laboratoires universitaires (le CEMES à Toulouse, l'Institut P' à Poitiers, le Centre des Matériaux de l'École des Mines de Paris et l'Institut Jean Lamour à Nancy) et cinq partenaires industriels (Airbus, EADS, Aubert&Duval, SNECMA et Messier-Bugatti-Dowty). Les objectifs de ce programme s'articulent autour de trois axes principaux :

- (i) l'étude et la prévision des microstructures de l'alliage de titane β -métastable Ti-5553 ¹ (IJL, CEMES),
- (ii) la caractérisation des propriétés de traction, l'étude des mécanismes de micro-déformation et la modélisation de la loi de comportement (CDM, P', CEMES, IJL),
- (iii) la caractérisation des propriétés en fatigue et de ténacité, l'analyse des mécanismes de déformation et micro-déformation à l'échelle du MEB et du MET (P', CEMES) et la modélisation en cyclique du comportement en traction comme en conditions de déformation (CDM, P').

Les objectifs majeurs de cette thèse au sein du projet sont donc d'une part, d'étudier la formation des microstructures dans l'alliage Ti-5553 au cours de différents traitements thermiques en essayant de comprendre les mécanismes de transformation mis en jeu. Les relations entre microstructures et propriétés ont été abordées au travers de comportement en traction de microstructures modèles. D'autre part, nous avons étudié plus avant la prédiction des microstructures. Pour ces alliages β -métastable, une grande part de la précipitation se produit sur des sites de germination intragranulaires. Nous avons focalisé notre intérêt sur cette

¹Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, composition en pourcentage massique

famille de précipités en nous intéressant aux interactions élastiques entre le (les) précipité(s) et la matrice.

Nous avons choisi d'organiser ce mémoire selon trois chapitres.

Le premier chapitre rassemble des points bibliographiques sur le titane pur et ses alliages. L'accent est porté sur la famille des alliages β -métastable. Les différentes phases ainsi que les microstructures pouvant être rencontrées y sont détaillées. Une synthèse des travaux de la littérature scientifique réalisés sur la famille des alliages Ti-5553 est également présentée.

Le second chapitre rassemble l'ensemble du volet expérimental du travail de thèse. Après avoir présenté les techniques expérimentales utilisées, le matériau d'étude et les traitements thermiques réalisés, la dissolution de la phase α initialement présente dans les échantillons est caractérisée par résistivimétrie électrique et DRX in situ à haute énergie.

Les cinétiques de transformation à partir du domaine monophasé β ainsi que les produits de précipitation issus de transformations en condition isotherme ou anisotherme sont ensuite étudiées. Les résultats obtenus conduisent aux données nécessaires au modèle global JMAK pour la prédiction des cinétiques de transformation au refroidissement depuis le domaine monophasé β dans des pièces massives.

La quatrième partie est axée sur l'analyse et la compréhension de la décomposition de la phase β -métastable au cours de revenus en faisant varier les paramètres du traitement thermique (vitesse de chauffage, température de revenu...). Cette phase métastable est obtenue soit par trempe depuis le domaine monophasé β , soit par trempe depuis le domaine biphasé $\alpha + \beta$. Nous révélons la précipitation de phases métastables qui influe sur la morphologie de la phase α aux plus hautes températures.

Enfin, les relations microstructures - propriétés mécaniques sont étudiées à l'aide d'essais de traction sur des éprouvettes ayant subi des traitements thermiques contrôlés de façon à obtenir des microstructures modèles définies au préalable.

Le troisième chapitre est essentiellement axé sur le volet modélisation numérique de ce travail et plus particulièrement sur la précipitation intragranulaire. Après un rappel des aspects cristallographiques ayant trait à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, nous présentons les modèles micromécaniques et champ de phase développés ainsi que l'analyse des résultats obtenus.

Enfin, nous rappelons les conclusions principales de ce travail et nous proposons des perspectives et des orientations de recherches.

Chapitre 1

Transformations de phase dans les alliages de titane

1.1 Titane pur et alliages de titane

Le titane est le quatrième élément métallique le plus abondant de la planète après l'aluminium, le fer et le magnésium. On le trouve principalement dans la croûte terrestre sous forme d'ilmenite ($FeTiO_3$) et de rutil (TiO_2). Bien que sa métallurgie extractive soit particulièrement complexe et coûteuse, le titane et ses alliages présentent des caractéristiques attrayantes (faible densité, résistance à la corrosion, propriétés mécaniques élevées...) rendant son utilisation de plus en plus conséquentes durant ces dernières décennies.

1.1.1 Le titane pur

A température ambiante et pression atmosphérique, le titane pur possède une structure cristalline hexagonale compacte (HCP α) de paramètres de maille a et c valant respectivement $2,95\text{\AA}$ et $4,68\text{\AA}$ [7]. A 882°C , le métal subit une transformation allotropique au cours de laquelle la structure hexagonale compacte se transforme en un réseau cristallin cubique centré (CC β), stable jusqu'à la température de fusion (1670°C). Le paramètre de maille de la phase β à 900°C vaut $3,32\text{\AA}$ [7].

La maille élémentaire des phases α et β est représentée figure 1.1. Sur cette figure sont également reportés les différents types de plans et de directions denses. Pour

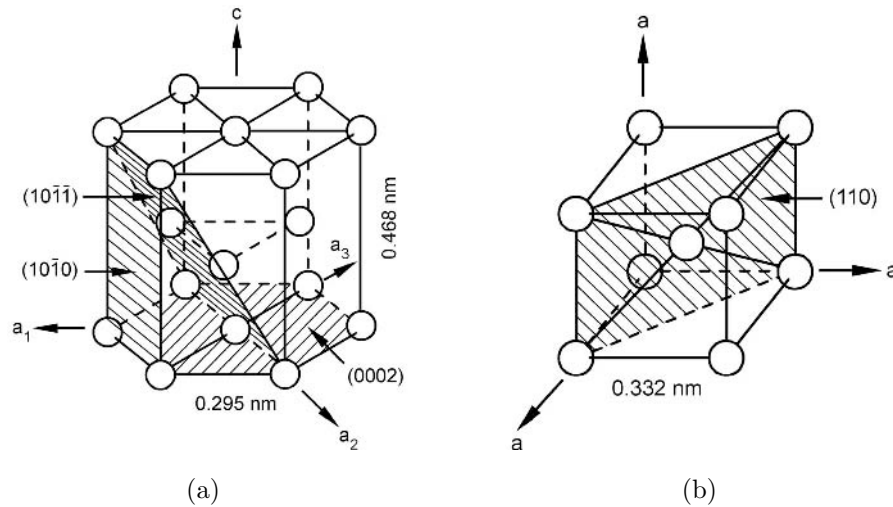


FIG. 1.1: Représentation schématique de la maille élémentaire de la phase α (a) et de la phase β (b) du titane pur [9]

la phase α , le rapport c/a vaut 1,587 et est inférieur à la valeur théorique pour les systèmes hexagonaux compacts (1,633). Ainsi, le plan de base de l'hexagone n'est plus le seul plan de grande densité. En effet, cette phase comporte trois types de plans denses (le plan basal (0001), les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ et les plans pyramidaux $\{10\bar{1}1\}$). Les axes a_1 , a_2 et a_3 sont les directions denses d'indices $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Le fait d'avoir une plus grande multiplicité de plans de glissement confère au titane une plus grande ductilité par rapport à d'autres métaux hexagonaux. La phase β comporte quant à elle six plans denses de type $\{110\}$ et des directions denses de type $\langle 111 \rangle$ [8, 9].

1.1.2 Les alliages de titane

Alors que le titane non allié présente une excellente résistance à la corrosion et une facilité de mise en oeuvre, l'ajout d'éléments d'alliage joue un rôle fondamental sur la stabilité des phases en présence, leur composition et donc sur les caractéristiques mécaniques. La classification des éléments d'alliage respecte leur affinité avec la phase α ou β [8, 10]. Comme illustré sur la figure 1.2, les éléments dits α -gènes conduisent à augmenter le domaine de stabilité de la phase α , présente à des températures plus élevées. Les principaux éléments α -gènes sont Al, O, N, C, B. Le premier forme une solution solide de substitution alors que les suivants, de par leur faible rayon atomique, s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau. Les éléments β -gènes étendent le domaine de stabilité de la phase β ,

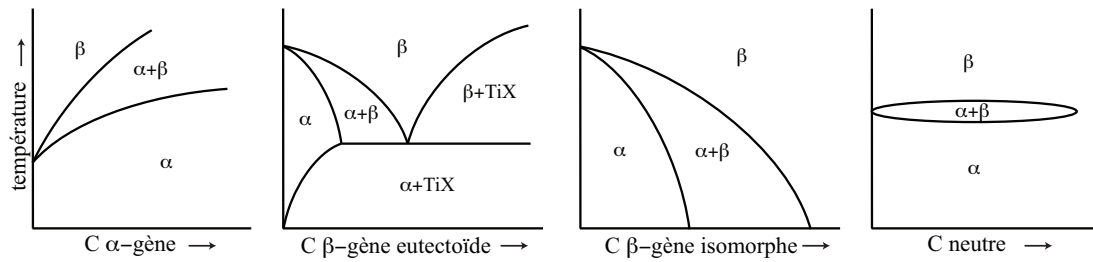


FIG. 1.2: Influence des éléments d'alliage sur les diagrammes de phase

présente à plus basse température. On sépare les éléments isomorphes qui stabilisent la phase β à température ambiante (c'est le cas de Mo, V, Nb, Ta tous substitutionnels) et les éléments eutectoïdes donnant naissance à des composés intermétalliques (H pour les interstitiels et Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si pour les substitutionnels). Certains éléments comme Zr, Sn ou Hf ne montrent pas de solubilité préférentielle dans l'une ou l'autre des phases, ils sont considérés comme neutre. L'addition d'un élément d'alliage fait apparaître un domaine biphasé $\alpha+\beta$ dans les diagrammes d'équilibre.

L'effet global des éléments d'alliage est souvent décrit par deux paramètres nommés aluminium équivalent (Al_{eq}) et molybdène équivalent (Mo_{eq}) qui tiennent compte du poids respectif des éléments α -gènes et β -gènes respectivement. Ils sont donnés par les relations suivantes [11] :

$$Al_{eq}(\%mass.) = Al + \frac{Sn}{3} + \frac{Zr}{6} + 10.O_2 \quad (1.1)$$

$$Mo_{eq}(\%mass.) = Mo + \frac{V}{1,5} + \frac{Cr}{0,6} + \frac{Fe}{0,35} + \frac{Cu}{1,3} + \frac{Ni}{3,6} \quad (1.2)$$

La position des alliages sur un diagramme Al_{eq}/Mo_{eq} permet de classer les alliages avec les phases en présence et donc grossièrement les propriétés mécaniques de ces alliages. Ceux-ci sont conventionnellement classés en trois catégories selon le type de structure favorisée à température ambiante.

Alliages α et pseudo- α

Ils contiennent essentiellement des éléments d'addition de type α -gène ce qui implique une structure uniquement composée de phase α à température ambiante. Une faible quantité de phase β peut être retenue à température ambiante pour les alliages dits pseudo-alpha lorsque l'on additionne de faibles quantités d'éléments β -gènes. Les alliages α sont caractérisés par leur manque de réponse au traitement thermique ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation à chaud, mais ont des propriétés mécaniques plus faibles que les alliages des autres familles. Ils montrent une bonne affinité au soudage.

Alliages $\alpha + \beta$

Les éléments α -gènes et β -gènes sont en quantités suffisantes pour conduire à un mélange de phases α et β à température ambiante et à l'équilibre. A l'équilibre thermodynamique, la fraction volumique de chacune des phases est fonction de la composition de l'alliage et de la température. Au cours d'une trempe depuis le domaine monophasé β , ils sont sujets à une transformation martensitique. Pour ces alliages, il est possible d'obtenir une grande diversité de microstructures et donc de propriétés en faisant varier différents facteurs tels que les quantités d'éléments d'addition, les températures de mise en solution et de revenu ainsi que les vitesses de refroidissement. On trouve dans cette famille le TA6V (Ti-6Al-4V), alliage largement utilisé dans le domaine aéronautique, présentant un bon compromis entre résistance et ductilité. Pour cet alliage, la fraction de phase α en présence à température ambiante est voisine de 95% massique.

Alliages β -métastable et β

Ils sont composés en majorité d'éléments β -gènes. Alors qu'à température ambiante et à l'équilibre les alliages β -stable ne sont composés que de phase β , les alliages β -métastable contiennent les phases α et β . Ils sont appelés alliages β -métastable car ils ne subissent pas de transformation martensitique au cours de la trempe ($M_s < T_{\text{ambiante}}$). Une phase 100% β -métastable est donc obtenue au cours d'un refroidissement rapide depuis le domaine β jusqu'à température ambiante¹. En contrôlant la formation de phase α au revenu (morphologies, tailles de précipités...), ces alliages β -métastable peuvent atteindre des propriétés mécaniques très élevées (résistances supérieures à 1,2GPa). Avec une température de transus² plus faible que celle des alliages $\alpha + \beta$, ils sont également plus faciles à mettre en forme à chaud. Il est intéressant de noter que les fractions de phase α à l'équilibre sont inférieures à celles existant dans les alliages $\alpha + \beta$.

A titre d'exemple, le tableau 1.1 donne la composition chimique nominale, les Al_{eq} et Mo_{eq} ainsi que la température de transus T_β de quelques alliages de titane β -métastable utilisés dans le domaine aéronautique pour leurs excellentes propriétés mécaniques. On peut citer le Ti-10-2-3 (utilisé en grande partie pour les trains d'atterrissage), le Ti17 (développé pour des composants tournants de moteur et plus particulièrement pour des disques de compresseurs), le β -CEZ (voisin du Ti17, développé par Cezus pour les mêmes pièces afin d'augmenter la température d'utilisation des moteurs de 30°C) ou encore le Ti-5553 qui sera l'objet de notre étude. La fraction maximale de phase α en présence dans ces alliages à température ambiante varie de 55%_m à 70%_m.

¹Une analyse plus pointue de la structure peut révéler la présence de phase ω

²Température au-dessus de laquelle la phase β est la seule phase stable à l'équilibre thermodynamique

Alliage	Ti	Al	Cr	Fe	Mo	Sn	V	Zr	Al_{eq}	Mo_{eq}	T_β (°C)
Ti-10-2-3	bal.	3	-	2	-	-	10	-	4,2	12,4	800
Ti-5553	bal.	5	3	0,5	5	-	5	-	6,3	14,3	860
Ti17	bal.	5	4	-	4	2	-	2	7	10,7	880
β -CEZ	bal.	5	2	1	4	2	-	4	7,7	10,2	890

TAB. 1.1: Composition chimique nominale, Al_{eq} , Mo_{eq} (en %m) et température de transus T_β de différents alliages de titane β -métastable

1.2 Les phases du titane

1.2.1 Les phases d'équilibre

1.2.1.1 Diagrammes d'équilibre

La connaissance des équilibres thermodynamiques est un pré-requis indispensable pour toute étude sur les microstructures issues des transformations de phase. Ces équilibres sont synthétisés en grande partie dans les diagrammes de phase. Les figures 1.3(a) et (b) représentent une partie des diagrammes d'équilibre des systèmes binaires Ti-Mo et Ti-Al respectivement. Ceux-ci ont été calculés à partir du logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique ThermoCalc utilisant la base de données de Saunders [12, 13]. Dans le cas du système Ti-Mo, plus la concentration en Mo est élevée, plus la température de transus T_β est faible, caractéristique des éléments β -gènes. Les seules phases présentes à l'équilibre thermodynamique dans l'intervalle de concentration et de température considéré sont les phases α et β . Dans le cas du système Ti-Al, la température de transus T_β augmente avec la proportion d'aluminium dénotant le caractère α -gène de cet élément. Pour des concentrations élevées en Al, la phase ordonnée α_2 (Ti_3Al) peut précipiter. Cette phase est généralement à éviter car elle peut entraîner une perte notable de ductilité.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués à l'aide du logiciel ThermoCalc pour un système multiconstitué avec la composition nominale de l'alliage Ti-5553 (tableau 1.1). A l'état solide, le calcul montre que trois phases sont susceptibles de se former : β , α et α_2 . L'évolution de la fraction massique des phases β , α et α_2 est représentée figure 1.4(a) en fonction de la température. Au delà de 826°C, β est la seule phase stable. Entre 826°C et 560°C, la fraction massique de phase β diminue : le mélange est biphasé $\alpha + \beta$. Pour les températures inférieures à 560°C, le calcul conduit à l'existence de la phase α_2 en faible proportion. La phase α_2 a

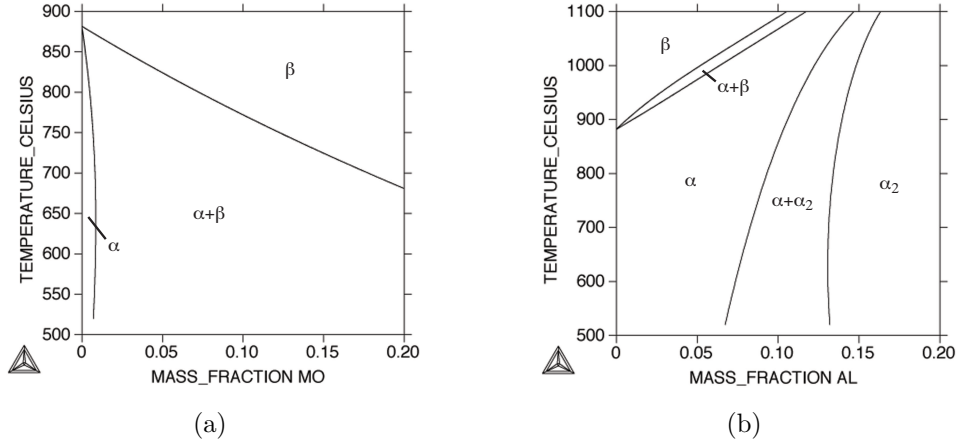


FIG. 1.3: Diagrammes de phase (a) Ti-Mo et (b) Ti-Al calculés par ThermoCalc utilisant la base de données de Saunders [13]

été observée expérimentalement par microscopie électronique en transmission en faible quantité dans les nodules α_P de l'alliage Ti-5553 [14, 15].

La figure 1.4(b) représente les limites de solubilité (concentrations d'équilibre) des éléments d'alliage Al, Mo et O dans les phases α et β en fonction de la température. La partition de ces éléments dans chacune des phases met clairement en évidence le caractère α -gène de Al et O et β -gène de Mo comme mentionné précédemment. La concentration d'équilibre en Al d' α est sensiblement constante entre 600°C et T_β . Celle de β décroît continûment en diminuant la température. Pour l'élément Mo, la concentration d'équilibre d' α est faible et sensiblement constante dans le domaine de température représenté. Par contre, celle de β augmente de manière continue lorsque la température diminue correspondant à l'augmentation du taux de phase α . A haute température, la phase α contient une grande partie de l'oxygène présent dans l'alliage. En effet, les concentrations d'équilibre diminuent lorsque la température diminue. Cette forte affinité de l'oxygène pour la phase α peut avoir des conséquences non négligeables sur les cinétiques de transformation et la distribution de l'oxygène dans les diverses morphologies α formées.

1.2.1.2 Transformation $\beta \rightarrow \alpha$

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ dans le titane pur peut être décrite selon le mécanisme proposé par Burgers pour le zirconium [16]. Le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte met en oeuvre un glissement parallèle aux plans $\{112\}_\beta$ dans les directions $\langle 111 \rangle_\beta$, suivi d'un dépla-

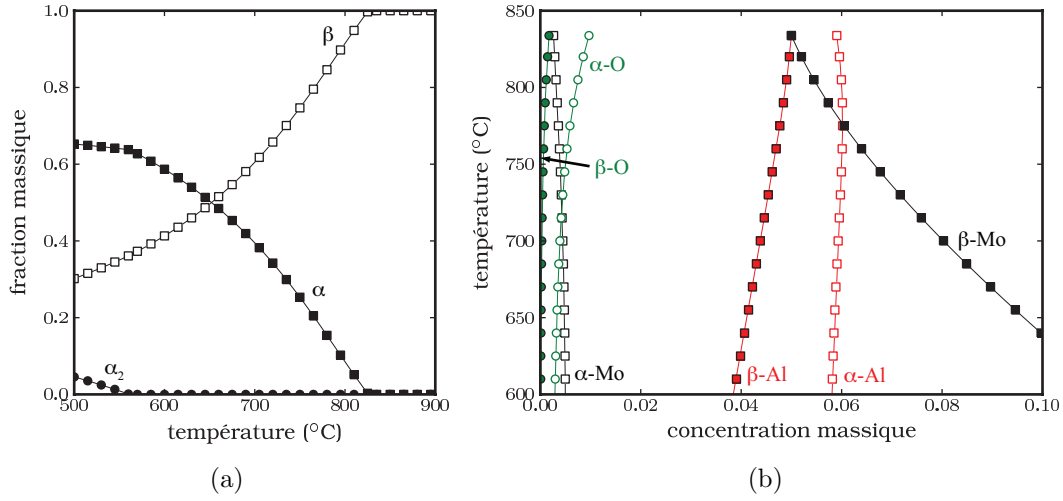


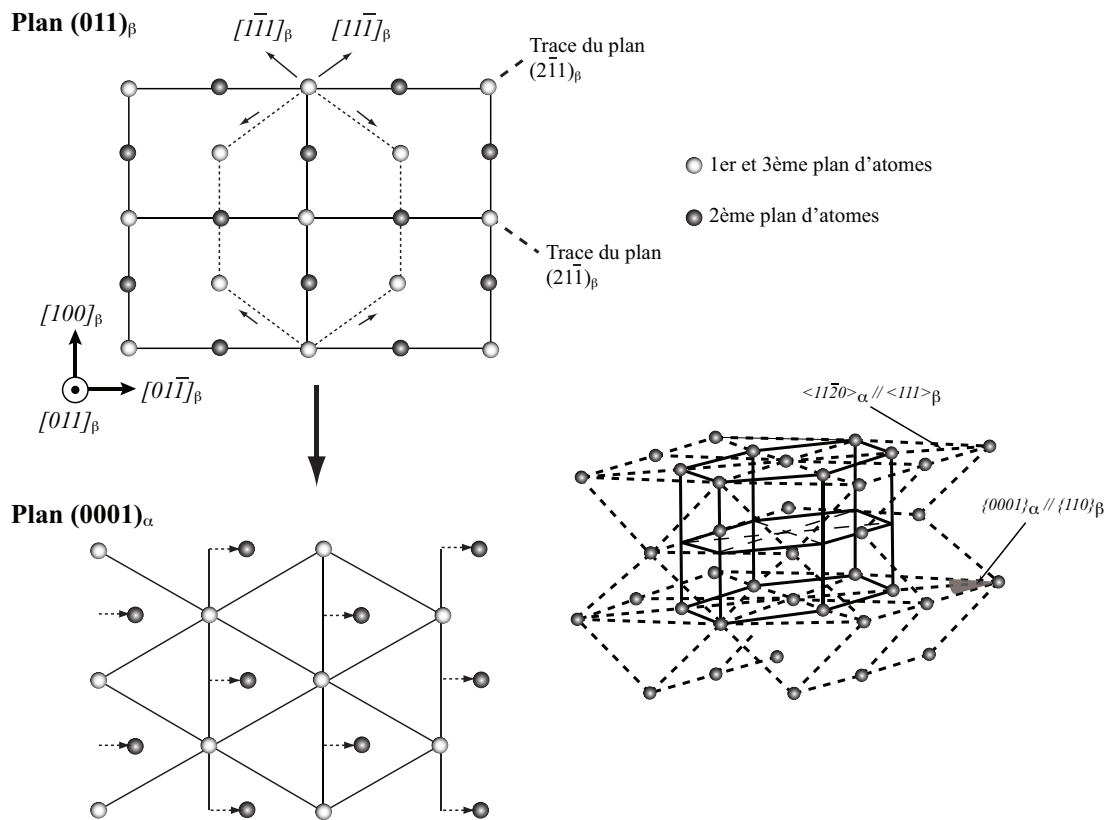
FIG. 1.4: (a) Fraction massique des phases β , α et α_2 en fonction de la température et (b) limites de solubilité dans les phases α et β des éléments d'alliage Al, Mo et O. Calculs réalisés à partir du logiciel ThermoCalc pour la composition nominale de l'alliage Ti-5553 (tableau 1.1)

cement d'atomes situés dans les plans $\{011\}_\beta$ adjacents, d'une quantité $\frac{1}{6}\langle 01\bar{1}\rangle_\beta$ (figure 1.5) [17]. Cette transformation conduit à des relations d'orientation entre les deux phases, à savoir :

$$\begin{aligned} \{110\}_\beta &\parallel (0001)_\alpha \\ \langle 111\rangle_\beta &\parallel [11\bar{2}0]_\alpha \end{aligned} \quad (1.3)$$

Selon les relations d'orientation de Burgers, un cristal cubique centré peut conduire à la formation de douze variants hexagonaux. Ces variants possèdent des orientations distinctes par rapport à la phase parente cubique.

Dans le cas des alliages de titane, des études ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Comme le montrent les diagrammes d'équilibre, la formation de phase α conduit à une partition des solutés entre les phases α et β (figure 1.4(b)). La germination et la croissance vont donc nécessiter la diffusion des espèces avec des déplacements atomiques sur des plus grandes distances.

FIG. 1.5: Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ [16, 17]

1.2.2 Les phases hors équilibre

Suivant la composition chimique de l'alliage, des phases métastables (hors équilibre) peuvent se former s'il est soumis à un refroidissement rapide, à des traitements à basse température, ou si la transformation est induite par la contrainte ou la déformation. Ainsi, les alliages de titane α ou $\alpha + \beta$ sont le siège d'une transformation martensitique au cours d'une trempe depuis le domaine β formant les structures α' ou α'' selon la composition chimique de l'alliage [18]. Les phases ω et β' (décomposition spinodale de β) peuvent quant à elle apparaître dans les alliages β -métastable. Un diagramme d'équilibre métastable a été proposé par différents auteurs pour la formation de ces différentes phases (figure 1.6). Leur présence ou non, même au cours de la séquence complète de formation des microstructures, va conditionner les propriétés mécaniques finales du matériau. Il est donc important de comprendre dans quelles conditions ces phases peuvent se former.

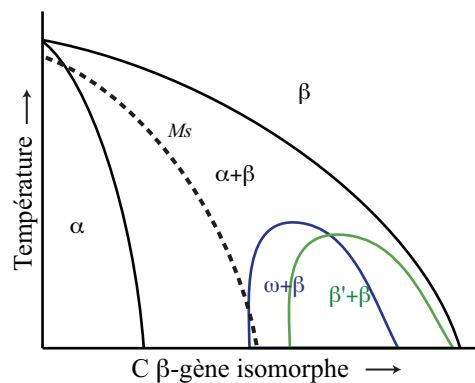
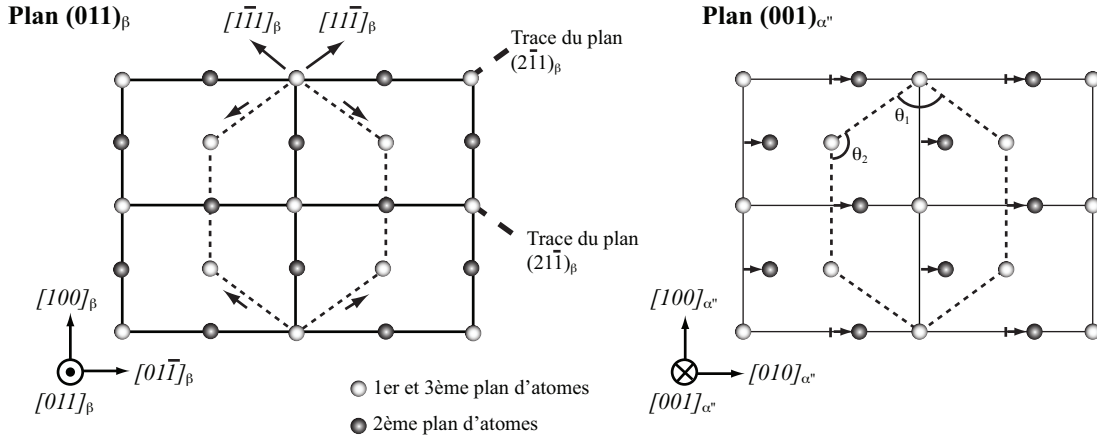


FIG. 1.6: Coupe binaire schématisé d'un diagramme de phase β -isomorphe représentant les domaines de précipitation des phases métastables

1.2.2.1 La martensite α'

Elle est obtenue pour une vitesse de refroidissement extrêmement rapide à partir du domaine β . Elle se forme à partir d'une température M_s (figure 1.6) par un mécanisme sans diffusion (mécanisme displacif). Sa structure cristallographique est identique à celle de la phase α d'équilibre mais sa composition est celle de la phase β dont elle est issue. La phase α' présente exactement les mêmes relations d'orientation que la phase α par rapport à la phase β . Dans les alliages β -métastable, la martensite α' n'est pas observée.

FIG. 1.7: Transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ [17]

1.2.2.2 La martensite α''

Sa structure cristalline est orthorhombique, structure intermédiaire entre celle de la phase α et celle de la phase β . Cette structure est produite par un faible déplacement des positions atomiques de la structure hexagonale α . Elle peut être générée à partir de la phase β par un cisaillement de type $\{112\}\langle 111 \rangle_\beta$ de faible amplitude ne conduisant pas tout à fait à un hexagone (figure 1.7), les angles θ_1 et θ_2 ne valant pas 120° . Elle présente par rapport à la phase β les relations d'orientation suivantes :

$$\begin{aligned} \{110\}_\beta &|| \{001\}_{\alpha''} \\ \langle 111 \rangle_\beta &|| \langle 101 \rangle_{\alpha''} \end{aligned} \quad (1.4)$$

La martensite α'' a été observée dans de nombreux alliages $\alpha+\beta$ et dans certains alliages binaires tels que Ti-Mo et Ti-Nb [19] après une trempe rapide. Elle apparaît généralement dans les alliages très alliés à la place de la phase α' . Les compositions limites pour la formation de α' ou α'' pour différents alliages de titane binaires ont été déterminées par Bagariatskii et al [20] et Flower et al [21]. Dans les alliages de titane β -métastable, il est possible d'induire une transformation martensitique par déformation de la structure β métastable à température ambiante [22, 23]. Dans ces conditions, la martensite α'' a été observée dans l'alliage β -CEZ [24, 25], l'alliage Ti-10-2-3 [22, 24, 26] ou encore l'alliage Ti17 [27]. La formation de α'' dans les alliages β -métastable a également été mentionnée au cours de traitements de revenu [28, 29] ou au cours de traitements isothermes à des températures voisines de 400°C [24, 29].

1.2.2.3 Les phases ω

Les phases ω se forment dans les alliages comportant des éléments qui tendent à stabiliser la structure cubique centrée à température ambiante (alliages β -métastable). On parlera d' ω athermique (ω_{ath}) la phase formée lors de la trempe depuis le domaine β et d' ω isotherme (ω_{iso}) celle formée au cours d'un revenu du matériau trempé.

La phase ω athermique

La structure cristalline de la phase ω_{ath} présente une symétrie hexagonale avec trois atomes par maille en position $(0,0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ avec un rapport $\frac{c}{a}$ égal à 0,613. La transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ présente un caractère displacif et sans diffusion. Elle ne peut être supprimée aussi rapide que soit la vitesse de refroidissement [30]. Elle a donc la même composition que la matrice β . Les relations d'orientation entre ω_{ath} et β sont définies par (1.5).

$$\begin{aligned} (110)_{\beta} \parallel (11\bar{2}0)_{\omega} \\ [111]_{\beta} \parallel [0001]_{\omega} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Un grain β peut conduire à la formation de quatre variants de phase ω [31, 32]. La transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ est illustrée figure 1.8. La phase ω se développe au sein de la maille cubique centrée par un cisaillement opposé des plans $(110)_{\beta}$ dans la direction $\langle 111 \rangle_{\beta}$ sur des distances voisines d'un sixième de la distance séparant deux plans $(111)_{\beta}$ (figure 1.8(a)). Les flèches représentées sur la figure 1.8(a) indiquent les plans d'atomes impliqués et la direction des cisaillements requis. Ce mécanisme de transformation a été décrit par De Fontaine [33] comme un effondrement périodique des plans $\{111\}$ de la matrice β (« plane collapse ») (figures 1.8(b) et (c)).

La taille des précipités ω_{ath} est extrêmement faible (quelques nanomètres). Seules des expériences de diffraction des électrons en MET permettent de mettre en évidence sa présence. Son observation en champ sombre n'est pas rapportée. Différents auteurs ont rapporté la présence de la phase ω_{ath} dans l'alliage Ti-5553 trempé à partir du domaine monophasé β [34, 35, 36]. La faible intensité des taches de diffraction traduit une présence moins marquée que pour l'alliage Ti-LCB par exemple [34]. La teneur en Al plus élevée du Ti-5553 semble expliquer ces observations. En effet, plusieurs auteurs ont observé que cet élément pouvait réduire la fraction volumique de phase ω ou retarder sa formation [37, 38].

La phase ω isotherme

La phase ω_{iso} a la même structure cristallographique que ω_{ath} . Elle se forme lors du revenu d'une structure trempée β -métastable dans une gamme de température allant de 100 à 500°C. Le mécanisme de croissance de cette phase est encore mal

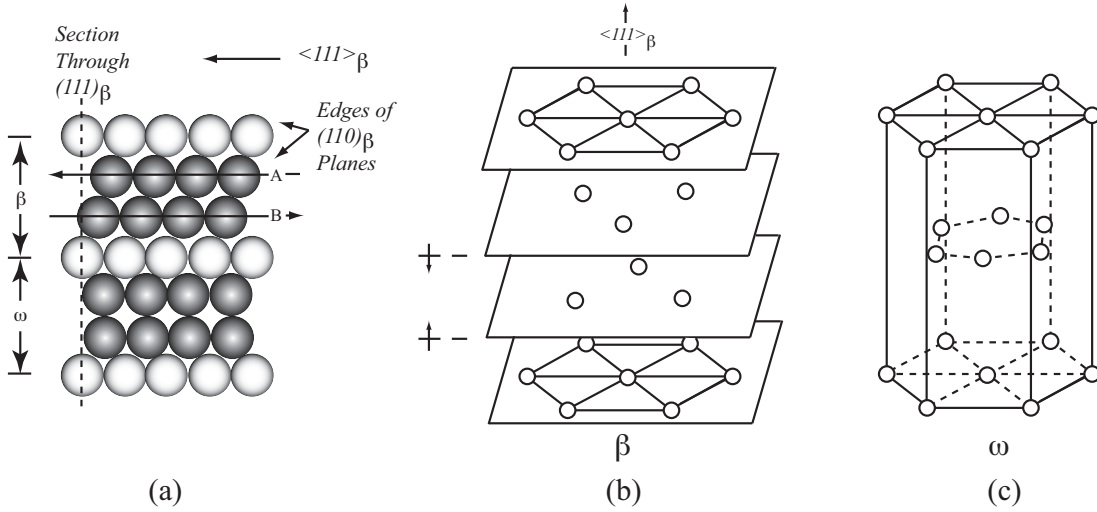


FIG. 1.8: (a) Section $(101)_\beta$ (dans le plan de la page) du cristal cubique centré illustrant la formation d' ω par déplacement des plans $(110)_\beta$ A et B; (b) Représentation de l'effondrement des plans $(111)_\beta$ (« plane collapse ») formant la maille hexagonale ω représentée sur la figure (c)

connu à l'heure actuelle. La précipitation de la phase ω_{iso} semble être liée à la présence de la phase ω_{ath} . En effet, il y a réversion de ω_{ath} en β au cours d'un traitement de revenu [39], et lors de cette réversion, des défauts au sein de la matrice sont générés [40, 41, 42, 43]. Prima [44] émet l'hypothèse que ces défauts deviennent des sites de germination privilégiés pour ω_{iso} . Hickman a montré que la croissance de ω_{iso} s'accompagne d'une diffusion à courte distance des éléments d'alliage [37]. Dans l'alliage Ti-5553, Nag et coll. ont montré, par des mesures de sonde atomique tomographique, que les précipités ω_{iso} rejettent les éléments d'alliage (V, Mo, Cr, Al) et s'enrichissent en titane au cours de leur croissance [35]. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus antérieurement sur un alliage Ti-10-2-3 [45]. La croissance de ω_{iso} peut également être favorisée par une fluctuation de composition chimique au sein de la matrice [44, 46].

Les observations micrographiques montrent qu'il existe plusieurs morphologies des particules associées à cette phase [17, 47, 48]. Williams et Blackburn [47] ont suggéré que ces différentes morphologies étaient liées à la valeur des écarts paramétriques entre les phases β et ω . S'il est faible (alliages Ti-Nb et Ti-Mo), la forme des particules est ellipsoïdale de telle sorte que l'énergie de surface soit minimisée. Si l'écart paramétrique est plus important (alliages Ti-V, Ti-Cr ou Ti-Fe), la forme des particules est cuboïdale de manière à minimiser cette fois l'énergie élastique. La taille des précipités ω_{iso} est très faible en début de transformation (quelques centaines d'angström [17]) et peut atteindre 200nm dans

certains alliages particuliers (où ω_{iso} est observée à des températures supérieures à 400°C et à des temps très longs) [37].

De nombreuses études ont porté sur le rôle de cette phase sur la formation de la phase α . En effet, la phase ω_{iso} joue un rôle de site de germination préférentiel amenant une précipitation de phase α extrêmement fine génératrice de propriétés mécaniques élevées. Cependant, plusieurs points de vue existent concernant la transformation $\omega \rightarrow \alpha$. Certains auteurs estiment que la phase α précipite à une certaine distance de l'interface ω/β à cause d'un enrichissement en Al dans ces zones [49]. D'autres affirment que la phase α germe directement sur l'interface ω/β et croît dans les deux phases en consommant la phase ω [47]. D'autres encore indiquent qu'il se produit une transformation displacive au sein des précipités ω menant à la formation d' α [50, 51]. Tous ces résultats démontrent que la phase ω joue un rôle important en tant que site de germination hétérogène pour la formation de la phase α .

1.2.2.4 Décomposition spinodale de la phase β

En augmentant la quantité d'éléments β -gènes, la phase ω devient instable et ne précipite plus [38]. En revanche, la phase β se décompose en β et β' par décomposition spinodale. β et β' font référence aux deux phases ayant la même structure cristalline que la phase mère β mais avec une composition chimique et un paramètre de maille différents (β' étant la phase la moins riche). Nag [46] a mis en évidence la décomposition spinodale de la phase β au sein de l'alliage Ti-5553 au même titre que la phase ω_{ath} après mise en solution dans le domaine β suivie d'une trempe à l'eau.

1.3 Principales caractéristiques microstructurales des alliages β -métastable

Les alliages de titane présentent une grande variété de microstructures suivant leur composition et les traitements réalisés. Par simplification, deux grandes familles de morphologie de la phase α sont généralement mentionnées : la morphologie α lamellaire ou aciculaire et la morphologie α globulaire ou équiaxe (figure 1.9).

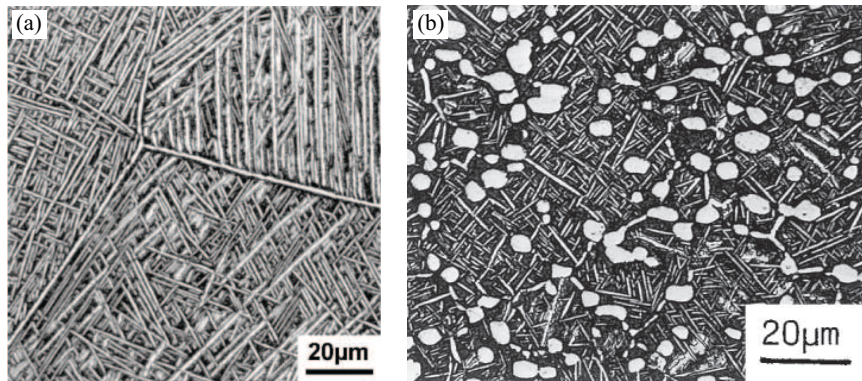


FIG. 1.9: (a) Microstructure présentant des précipités de morphologie lamellaire/aciculaire; (b) Microstructure bimodale constituée de nodules de phase α équiaxe (ou globulaire) et de grains α lamellaires/aciculaires [9]

1.3.1 La morphologie α lamellaire

La morphologie lamellaire est issue le plus souvent des transformations de phase se produisant au cours du refroidissement après mise en solution dans le domaine monophasé β . L'étude des cinétiques de transformations de phase à partir du domaine β et des microstructures en résultant a fait l'objet de nombreux travaux pour les alliages de titane $\alpha+\beta$ [52, 53, 54] comme β -métastable [3, 24, 55, 56] conduisant à l'établissement des diagrammes TTT (Temps Température Transformation) et TRC (Transformations en Refroidissement Continu). Ces diagrammes étaient préalablement établis par analyse thermo-dilatométrique [52, 53] ou par études post mortem des structures et microstructures après maintien en température et trempe (diagramme TTT) [56]. Le développement du suivi des changements de phases par résistivité électrique et son application aux alliages de titane [3, 24, 54, 55] a montré que cette technique était bien plus sensible que la thermodilatométrie classique (la faible précision de cette dernière étant due à la faible variation de volume associée à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$). Des caractérisations récentes par DRX (diffraction des rayons X) in situ ont permis de valider cette technique [57].

La figure 1.10 représente le diagramme TTT de l'alliage β -CEZ [24] après mise en solution dans le domaine β . On identifie sur ce diagramme quatre domaines de transformation différents dont on peut extraire quatre courbes en C³ dont les nez se situent autour de 750, 600, 450 et 350°C (la température de transus

³Forme courante pour les transformations dans les métaux et alliages qui font intervenir le passage d'une phase haute température à une phase à basse température au cours d'un maintien isotherme

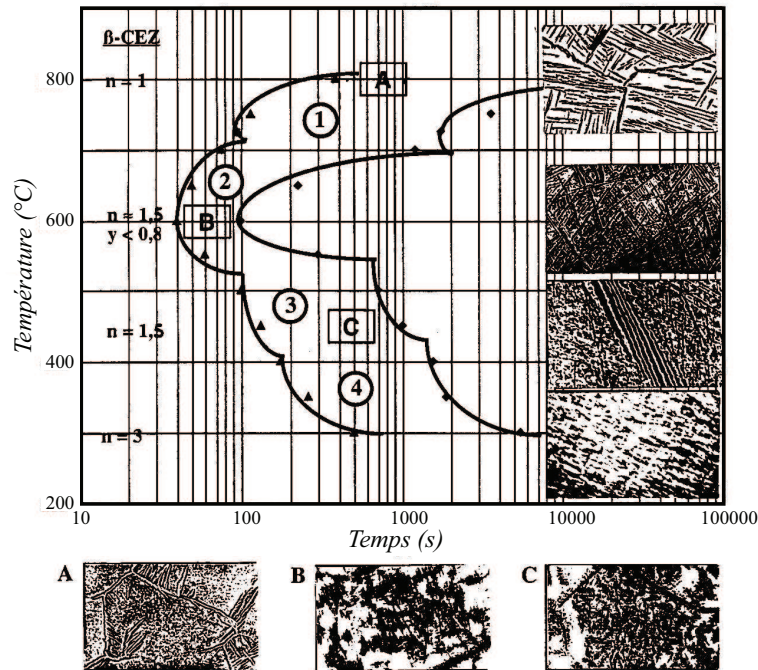


FIG. 1.10: Diagramme TTT de l'alliage β -CEZ déterminé par résistivimétrie électrique suite à une mise en solution dans le domaine β [24]. Courbes des isovaleurs d'avancement de la transformation : temps nécessaires pour atteindre 5% et 95% de la transformation

de l'alliage β -CEZ est 890°C). Les observations micrographiques montrent que chaque domaine présente des morphologies différentes de la phase formée.

Pour des températures proches du transus (supérieures à 700°C), la phase α précipite préférentiellement aux joints des grains β sous forme d'un liseré continu recouvrant le joint (figure 1.11(a)). En effet, à ces températures, la force motrice de germination est faible ce qui conduit à une précipitation sur les sites les plus favorables. Cette morphologie est nommée α_{GB} (« Grain Boundary » α). A partir de cette précipitation aux joints de grain, des colonies de plaquettes de phase α dites de Widmanstätten (α_{WGB} pour « Widmanstätten Grain Boundary » α) se développent et croissent vers le centre du grain β . Au sein d'une colonie, les plaquettes sont sensiblement parallèles entre elles (figure 1.11(a)) et ont la même orientation de Burgers [58] (figure 1.11(b)). Entre les plaquettes, la phase β parente subsiste, enrichie en éléments β -gènes. La première courbe en C du diagramme TTT correspond à la formation de l'ensemble $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$. Il est rapporté que la présence de la phase α aux joints de grains β (α_{GB}) est à éviter car elle entraîne une diminution importante de la ductilité et une dégradation des

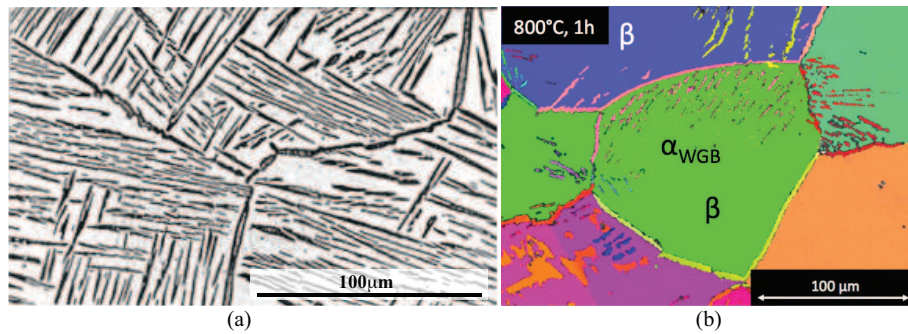


FIG. 1.11: (a) Morphologies α_{GB} et α_{WGB} observées au MEB dans l'alliage β -CEZ [24]. (b) Carte EBSD réalisée sur un alliage Ti17 traité 1h à 800°C après mise en solution dans le domaine β [59] : les plaquettes appartenant à une même colonie sont sensiblement parallèles entre elles et présentent les mêmes relations d'orientation

propriétés d'initiation de fissures [2]. L'épaisseur et la continuité de cette phase intergranulaire dépendent principalement de la vitesse de refroidissement après la mise en solution et de la composition de l'alliage [3].

Pour des températures de transformation comprises entre 525°C et 700°C (deuxième courbe en C), la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectue principalement sur des sites de germination intragranulaires (dislocations par exemple), sites activés car la force motrice de transformation est plus élevée. Cette germination conduit à un troisième type de morphologie α , de forme aciculaire sur les micrographies (figure 1.12). Les grains apparaissent sous forme de vanneries constituées de lamelles enchevêtrées; lamelles d'autant plus fines que la température de précipitation est basse. Les lamelles vérifient la relation d'orientation de Burgers avec la matrice [60]. Cette morphologie est nommée α_{WI} (« Widmanstätten Intragranular » α). Selon Bein [24], la précipitation d' α_{WI} présente à la fois les caractéristiques d'un mécanisme displacif et d'un mécanisme diffusionnel. Pour l'alliage Ti17, le caractère diffusionnel de la transformation isotherme à 620°C (où la formation de précipités α intragranulaires est prépondérante) a clairement été mis en évidence :

- (i) d'une part, par l'évolution des paramètres de maille des phases α et β obtenue par DRX in situ à haute énergie [57] et
- (ii) d'autre part, au cours de l'analyse chimique des précipités et de la matrice environnante (mesures EDX au MET) [61], où une partition des éléments d'alliage Al, Mo et Cr entre les deux phases est observée.

La diminution de la taille des précipités α_{WI} augmente fortement la résistance de l'alliage mais peut entraîner également une perte notable de ductilité.

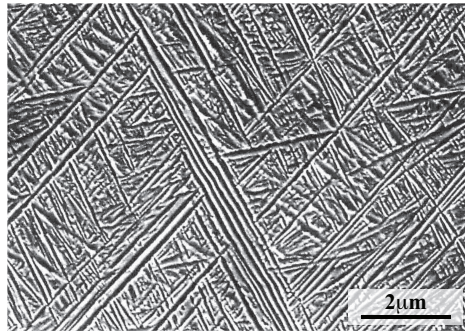


FIG. 1.12: Morphologie α_{WI} dans l'alliage β -CEZ [24]

Entre 400°C et 525°C (troisième courbe en C), un autre mécanisme de transformation intragranulaire a été observé. Dans le cas de l'alliage β -CEZ, Bein a tenté de caractériser les phases en présence par diffraction des rayons X de laboratoire. Cependant, les pics obtenus sur les diagrammes étant très élargis, ils n'ont pas permis l'identification précise des différentes phases. Bein a supposé la présence de la phase α'' , de structure orthorombique et de la phase α . Bruneseaux [57] a confirmé la présence de ces deux phases par DRX en rayonnement synchrotron dans l'alliage Ti17.

Enfin, aux températures voisines de 350°C, Bein a rapporté la formation de phase α très fine aux temps les plus longs précédée par la formation de phase ω_{iso} [62]. Il faut signaler que cette caractérisation a été faite par microscopie électronique en transmission.

L'étude des transformations anisothermes après mise en solution dans le domaine β montre que les mécanismes de transformations de phase définis en conditions isothermes peuvent se retrouver successivement lors d'un refroidissement [24, 63]. La proportion des diverses morphologies obtenues dépend alors du domaine de température où la transformation se produit et donc de la vitesse de refroidissement.

1.3.2 La morphologie équiaxe

La micrographie présentée figure 1.9(b) représente une microstructure dite bimodale. Elle est composée de nodules de phase α et d'une matrice dite β transformée. Cette dernière est en fait constituée de phase β et de lamelles de phase α dont l'épaisseur est plus fine que le diamètre moyen des nodules. La morphologie globulaire ou équiaxe (nodules) ne peut être obtenue qu'après déformation plas-

tique dans le domaine $\alpha + \beta$ suivie d'un recuit dans ce même domaine. La déformation plastique sévère de la structure lamellaire/aciculaire (issue d'un premier refroidissement depuis β) introduit une densité de dislocation et des désorientations dans les lamelles α , telles qu'il puisse y avoir restauration/recristallisation et fragmentation de ces dernières [64]. Ces nodules constituent la phase α dite primaire (α_P). La morphologie lamellaire plus fine observée figure 1.9(b) entre les nodules est formée au cours du refroidissement depuis la température de recuit et/ou au cours d'un revenu ultérieur et constitue la phase α secondaire (α_S). La taille des grains (voire sous-grains) β à la suite de ce traitement est de l'ordre de 20-30 μm (les alliages ayant subi une mise en solution dans le domaine β présentent en général des tailles de grain de l'ordre de 200 μm à 500 μm). Les cartographies EBSD réalisées par T. Duval au sein du projet PROMITI sur l'alliage Ti-5553 montrent que la désorientation locale de ces sous-domaines d'orientation β est de l'ordre du degré ou de quelques degrés [65], on parle alors de sous-grains β . Enfin, le caractère équiaxe de la phase α est perdu si une mise en solution dans le domaine β intervient ultérieurement ; la morphologie redevenant lamellaire après refroidissement. Toutefois, des microstructures bimodales lamellaires peuvent être recherchées. Elles présentent des morphologies lamellaires formées par changement de phases à partir du domaine β (sans déformation du mélange biphasé). La phase α présente alors deux populations de taille des lamelles/plaquettes.

L'étude des cinétiques de transformation après mise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$ a également permis la construction de diagrammes TTT et TRC [24, 66]. Les courbes obtenues sont décalées vers les temps plus longs et les températures plus basses en comparaison avec les diagrammes obtenus après mise en solution dans le domaine β . De plus, suite à une mise en solution à 820°C, seuls deux domaines de transformation sont mis en évidence sur le diagramme TTT de l'alliage β -CEZ dans l'intervalle de température [750°C-350°C] [24]. Le premier domaine ($T > 650^\circ\text{C}$) est caractérisé d'une part par la croissance des nodules α_P retenus après la mise en solution et d'autre part par la précipitation des morphologies intergranulaires α_{GB} et α_{WGB} définies précédemment (ces précipités se forment sur ou à partir des joints des sous-grains β). Le second domaine ($T < 650^\circ\text{C}$) est caractérisé par la précipitation intragranulaire entre les nodules α_P ainsi que par l'apparition de phase α aux joints des sous-grains β .

Les alliages β -métastable présentant une microstructure lamellaire peuvent atteindre des résistances supérieures à 1,5GPa (même s'ils ne sont jamais utilisés à ces niveaux de résistance dû à une perte de ductilité importante). Ceci peut s'expliquer par la faculté qu'ont ces alliages à former des précipités très fins créant un grand nombre d'interfaces. Ces dernières jouent le rôle de barrière pour les dislocations augmentant la résistance de l'alliage [9]. Un gain en ténacité est également observée par rapport à la morphologie équiaxe [2].

Les alliages présentant des microstructures bimodales montrent une augmentation

de la résistance à l'initiation de fissures, une plus grande ductilité ainsi qu'une meilleure tenue en fatigue due à la diminution de la taille de grains β [2].

1.4 L'alliage Ti-5553 : étude bibliographique

L'alliage Ti-5553 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr en %m) est un alliage de titane β -métastable haute résistance. Il a été introduit vers la fin des années 1990 comme une version améliorée de l'alliage russe VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr). Depuis 2003, l'intérêt pour l'alliage Ti-5553 n'a cessé d'augmenter et le nombre de publications également. Pour preuve, deux brevets sur des traitements thermiques applicables à cet alliage ont été déposés [67, 68]. Entre 2003 et 2006, les auteurs (essentiellement issus de l'industrie) ont présenté le potentiel important de cet alliage en terme de propriétés mécaniques pour des applications aéronautiques [69, 70, 71, 72, 73]. En effet, la résistance, la ductilité et la ténacité sont améliorées en comparaison à l'alliage VT22 [69]. Il se différencie de ce dernier par une concentration plus importante en éléments β -gènes qui retarde le début de la précipitation de la phase α . Grâce à sa trempabilité, il offre des améliorations pour des composants de grande section et il vise donc à remplacer le Ti-10-2-3 sur les trains d'atterrissage [71]. Des pièces structurales peuvent être réalisées en Ti-5553 en l'utilisant à un niveau de résistance mécanique moins élevé mais avec une amélioration en terme de ténacité et de tolérance aux dommages. Tout comme le Ti-10-2-3, il vise des applications dont les températures de service n'excèdent pas 315°C [72]. Au vu des gains importants en terme de procédés et de contrôle des microstructures qu'offre le Ti-5553, de nombreuses études ont émergé à partir de 2006-2007 pour comprendre plus précisément les relations traitements thermiques / microstructure / propriétés mécaniques [15, 34, 74, 75, 76].

Une grande diversité de microstructures peut être obtenue dans l'alliage Ti-5553 en contrôlant les paramètres du traitement thermique [46, 77, 78]. Celles-ci sont fortement dépendantes de la séquence de transformation, c'est-à-dire des mécanismes mis en jeu durant l'ensemble du cycle thermique. Tout comme les autres alliages de titane β -métastable, l'alliage Ti-5553 retient une phase 100% β -métastable à la suite d'une mise en solution dans le domaine monophasé haute température suivie d'une trempe rapide jusqu'à température ambiante. Plusieurs observations MET (microscopie électronique en transmission) ont montré que la phase ω_{ath} se forme à la suite de cette trempe [34, 36, 79, 80]. Au cours de sa thèse, Nag [46] a également mis en évidence la décomposition spinodale de la phase β . Au cours d'un traitement de revenu, la phase ω_{iso} peut apparaître et devenir un site de germination préférentiel pour la phase α formant une microstructure extrêmement fine. Plus récemment, des études sur l'influence des paramètres de

traitements thermomécaniques (forgeage dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$) ont été publiés [81, 82].

Les cinétiques de transformations de phase dans l'alliage Ti-5553 ont été peu étudiées. Néanmoins, un diagramme TTT est présent dans la littérature [15], obtenu à l'aide d'essais dilatométriques. Bien qu'un nez apparaisse aux alentours de 600-700°C, les auteurs déduisent que les temps de début de transformation ne dépendent pas fortement de la température. Cependant, comme mentionné précédemment, la variation de volume associée à la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ est faible ce qui rend difficile l'obtention de tels diagrammes par dilatométrie. Concernant les transformations au cours de refroidissements continus depuis le domaine β (diagramme TRC), Cotton et coll. affirment qu'au-delà d'une vitesse de refroidissement de 0,25°C/s, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ n'a plus lieu. Par ailleurs, différentes études ont montré que les mécanismes de décomposition de la phase β -métastable et les microstructures associées étaient fonction de la vitesse de refroidissement depuis β , comme de la vitesse de chauffage [57, 83]. Ces aspects sont peu étudiés dans les travaux de la littérature et ont cependant un fort impact sur la microstructure et les propriétés résultantes.

1.5 Objectifs scientifiques et industriels

L'alliage de titane β -métastable Ti-5553 a séduit de par ses capacités à atteindre des propriétés mécaniques extrêmement élevées et variées. Depuis quelques années, il est devenu un candidat majeur pour des pièces aéronautiques subissant des conditions sévères de fonctionnement (trains d'atterrissage, pièces de structure comme les mâts réacteurs). Les propriétés mécaniques des alliages de titane sont fortement dépendantes des microstructures obtenues suite à l'histoire thermomécanique et thermique qu'a subie l'alliage. Plus précisément, la nature et la proportion des phases en présence, leur morphologie et la répartition des diverses morphologies, les caractéristiques microstructurales des précipités (taille, forme, orientation par rapport à la matrice, composition chimique) et leurs interactions (arrangement spatial, contraintes internes) sont autant de facteurs jouant un rôle majeur dans la formation des microstructures. Afin de contrôler la distribution des propriétés mécaniques, la connaissance des transformations de phase solide-solide se produisant au cours des traitements thermique et thermomécanique est essentielle. L'alliage Ti-5553 étant relativement nouveau, peu de travaux y ont été consacrés dans la littérature.

Depuis la formation du lingot, une série d'opérations est effectuée afin d'améliorer son homogénéité et l'uniformité de la structure, dans le but d'obtenir une

meilleure réponse au forgeage et aux traitements thermiques. Ces derniers peuvent être complexes, souvent composés de plusieurs étapes. Les figures 1.13 et 1.14 schématisent les traitements thermiques et thermomécaniques type pouvant être appliqués aux alliages de titane β -métastable afin d'obtenir respectivement la structure lamellaire et la structure équiaxe définies précédemment [9].

Dans le premier cas (figure 1.13), après homogénéisation au-dessus de T_β (étape I), la déformation (étape II) peut soit être effectuée dans le domaine β soit dans le domaine $\alpha + \beta$. Des études sur l'alliage β -CEZ ont montré que la cinétique de transformation et la morphologie résultante de la phase α étaient fortement affectées par cette étape de forgeage dans le domaine β [3]. En effet, la déformation plastique de β conduit à la formation de défauts (bandes de déformation, nouveaux joints ou sous-joints de grains...) facilitant la germination. Une déformation dans le domaine biphasé a l'avantage de provoquer des désorientations de réseau et de créer des sous-grains et grains β plus petits (III). Un paramètre important lors de cette troisième étape est la vitesse de refroidissement depuis la température de mise en solution. Alors qu'une phase 100% β -métastable peut être retenue à température ambiante à partir d'un refroidissement rapide, des transformations structurales se produisent pour des vitesses plus lentes. Le traitement thermique final s'effectue dans le domaine $\alpha + \beta$ (étape IV). La phase α peut précipiter soit au cours du chauffage (à partir d'un état trempé β -métastable ou d'un état déjà partiellement transformé), soit lors du maintien isotherme. La température de remise en solution (étape IVa) se situe généralement proche du transus permettant de contrôler un taux désiré de lattes α grossières. Suivant la vitesse de refroidissement après cette étape, la transformation peut s'y produire, soit par croissance des précipités existant à la température de mise en solution, soit par germination et croissance de nouveaux précipités. Durant l'étape de revenu (IVb) où la température est maintenue entre 500 et 600°C, de fines plaquettes vont précipiter. On obtient ainsi une structure avec une double taille de précipités (microstructure bimodale lamellaire). La fraction volumique des lamelles très fines va dépendre de celle des lamelles grossières, influençant fortement la résistance mécanique du matériau.

Afin d'obtenir la structure équiaxe (ou nodulaire), le cycle thermique et thermomécanique utilisé est représenté schématiquement figure 1.14. La phase α précipite au cours du refroidissement depuis la température d'homogénéisation (étape I). Toutes les étapes ultérieures sont effectuées à des températures inférieures à T_β afin d'éviter la dissolution totale de la phase α . Comme mentionné précédemment, la déformation plastique (étape II) et l'étape de restauration/recristallisation/fragmentation (III) conduisent à la morphologie équiaxe de la phase α dont la présence restreint la croissance des grains β . La température de mise en solution utilisé à l'étape IVa et la vitesse de refroidissement après maintien déterminent la fraction volumique de la phase α nodulaire. Le revenu

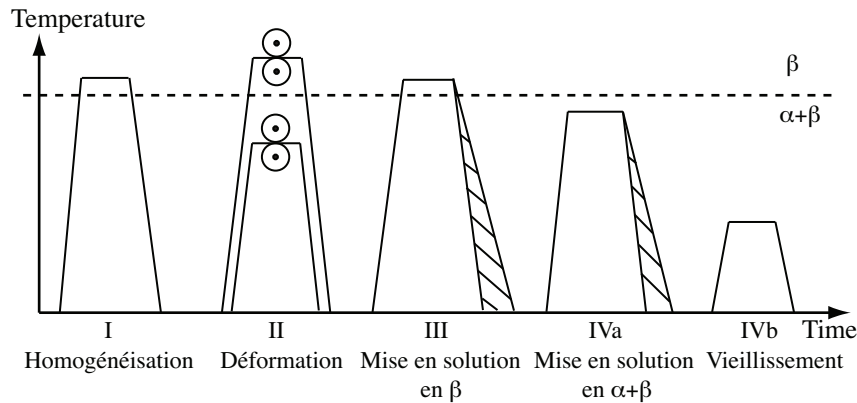


FIG. 1.13: Traitement thermique type pour l'obtention de la microstructure bimodale lamellaire [2]

ultérieur (étape IVb) conduit comme précédemment à l'obtention d'une phase α secondaire plus fine.

Les paramètres des traitements utilisés (températures de transformation, vitesses de refroidissement...) sont optimisés afin d'atteindre les spécifications requises en terme de propriétés mécaniques. Il est donc important de connaître l'influence de ces différents paramètres sur la microstructure finale de l'alliage. Dans la première partie de ce travail, nous nous attacherons à étudier expérimentalement les transformations de phase se produisant dans l'alliage Ti-5553 au cours de différents chemins thermiques et les microstructures en résultant. Ces études ont été abordées par suivi des cinétiques de transformation par résistivité électrique, par DRX (laboratoire et in situ en rayonnement synchrotron) et par microscopies optique et électroniques. La formation des phases métastables a également été abordée. Des microstructures modèles ont ensuite été choisies et les propriétés mécaniques évaluées.

D'un point de vue industriel, la mise en place d'outils de simulation numérique du comportement métallurgique est essentielle afin de réduire la durée et le coût du développement de nouveaux procédés de fabrication en limitant les démarches expérimentales lourdes. De plus, ces outils peuvent permettre d'estimer la dispersion des microstructures, donc des propriétés pour des variations de traitement et peuvent ainsi apporter des réponses aux problèmes rencontrés lors de la mise en oeuvre de ces procédés.

Différents travaux portant sur la modélisation des cinétiques de précipitation des différentes morphologies de phase α ont été réalisés au LSG2M. Elle a été abordée soit en considérant des approches phénoménologiques globales [3, 4], soit par une

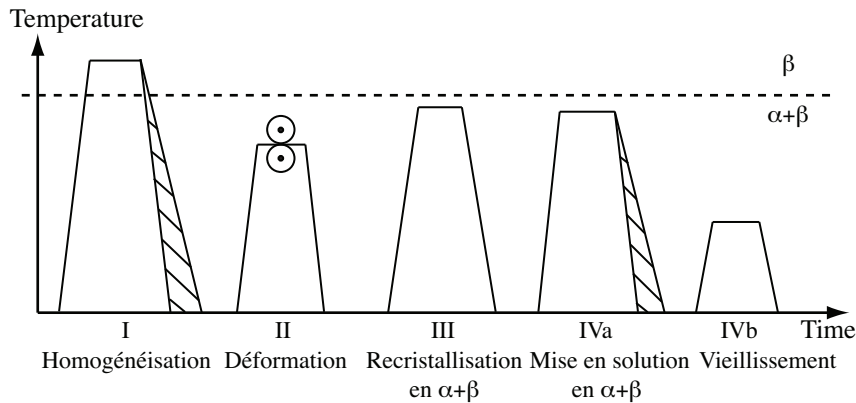


FIG. 1.14: Traitement thermique type pour l'obtention de la microstructure bimodale nodulaire [2]

approche basée sur les lois classiques de germination-croissance [6, 84, 85, 86]. Dans le premier cas, les modèles sont basés sur la connaissance des diagrammes TTT déterminés expérimentalement et de la fraction de phase d'équilibre en fonction de la température. Les cinétiques expérimentales y sont décrites par des lois globales de type Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). Couplé à un code de calcul par éléments finis, ce modèle permet de prédire la distribution des différentes morphologies dans une pièce massive type industrielle [4]. Un jeu de données expérimentales sera établi pour l'alliage Ti-5553 à partir des cinétiques de transformations isothermes obtenues après mise en solution dans le domaine β .

Dans le second cas, les modèles permettent de décrire la germination, la croissance mais également la dissolution des différentes populations de grains α pour des traitements thermiques plus complexes (l'effet d'une pré-déformation sur les cinétiques pouvant être estimé). Ils nécessitent des données thermodynamiques (diagrammes de phase) et cinétiques (coefficients de diffusion) et permettent de s'affranchir de la connaissance des diagrammes TTT expérimentaux. Outre la modélisation des cinétiques de transformations de phase, l'évolution des paramètres microstructuraux (taille des précipités, longueur et épaisseur des plaquettes d' α_{WGB} ...) et des compositions chimiques dans les différentes phases devient accessible. Néanmoins, dans le cas de la précipitation intragranulaire (α_{WI}), il a été montré que l'étape de germination est critique pour une prédiction convenable des cinétiques de transformation. De plus, le suivi en continu des transformations par DRX traduit la présence de contraintes dans les phases. C'est pourquoi l'énergie élastique associée à la différence de paramètres de maille entre les phases α et β doit être prise en compte afin d'avoir une bonne estimation de la barrière de germination. Elle a également une influence sur les morphologies des précipités. Nous nous intéresserons à ce point au chapitre 3 et nous verrons

comment cette énergie élastique joue sur les évolutions microstructurales en nous appuyant sur les caractérisations des évolutions des paramètres de maille obtenues par DRX in situ et des modèles micromécaniques et champ de phases que nous avons développés.

Chapitre 2

Caractérisation expérimentale des transformations de phase

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats acquis sur les transformations de phase dans l'alliage Ti-5553 au cours de certaines des étapes des traitements thermiques présentés en 1.5. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux transformations au refroidissement depuis une mise en solution dans le domaine β (figure 1.13 étape III). Au cours de ces traitements, l'influence des températures de transformation et des vitesses de refroidissement sur les cinétiques de précipitation et sur les microstructures résultantes est étudiée. Les transformations de phase se produisant au cours de l'étape de revenu font l'objet de la seconde partie de l'étude. La connaissance des transformations de phase et par conséquent le contrôle de la formation des microstructures au cours du traitement thermique de l'alliage Ti-5553 nous a permis de définir et de réaliser des microstructures dites modèles. Les propriétés de traction associées à ces microstructures sont présentées dans une troisième partie du chapitre.

2.1 Techniques expérimentales, matériau d'étude et traitements thermiques

2.1.1 Techniques expérimentales

2.1.1.1 Résistivimétrie électrique

Le suivi en continu des cinétiques de transformations de phase a été réalisé par résistivimétrie électrique. Dans le cas des alliages de titane, cette technique est préférée à la thermodilatométrie car la variation de volume engendrée par la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est relativement faible rendant l'exploitation des résultats délicate. Température, impuretés ou défauts cristallins sont autant de facteurs faisant croître la résistivité électrique. Dans le cas d'alliages multiphasés, la présence d'interfaces conduit également à une augmentation de cette propriété physique. En résumé, toute modification de la périodicité du réseau cristallin peut être détectée. Cette technique permet donc d'atteindre une signature des cinétiques de transformations de phase. Elle a été utilisée à ces fins dans plusieurs études sur les alliages de titane $\alpha+\beta$ et β -métastable [4, 24, 83] et a été validée par des expériences de diffraction de rayons X in situ à haute énergie [57].

La méthode employée est la méthode en quatre points. Le principe, schématisé figure 2.1, est de faire circuler un courant électrique constant de 2A dans l'échantillon à l'aide de deux fils soudés à chaque extrémité. La différence de potentiel induite est mesurée en continu à l'aide de deux autres fils situés entre les fils d'amenée de courant. Sur le dispositif que nous avons employé, les fils d'amenée de courant et de mesure de potentiel sont en platine pour limiter toute réaction avec le métal et l'effet thermoélectrique. De plus, un travail sur le traitement du signal a été effectué pour disposer d'une grande sensibilité de mesure et faire l'acquisition d'un signal numérique [87]. Les variations en continu de la différence de potentiel en fonction du temps et de la température sont ensuite traduites en variation de résistivité électrique. Ce système a été intégré à un dilatomètre à cycles rapides (DCR) vertical, conçu et réalisé au Laboratoire, qui permet d'appliquer des cycles thermiques contrôlés. Nous mesurons donc les évolutions dimensionnelles comme les évolutions de résistivité électrique en fonction de la température.

Au sein du DCR, le chauffage est assuré par un four à rayonnement constitué de quatre lampes halogènes disposées autour de l'échantillon. La température est mesurée par un thermocouple de type S (Pt-Rh10%/Pt, température d'utilisation entre 0 et 1600°C) soudé par point en surface à mi-longueur de l'éprouvette. La

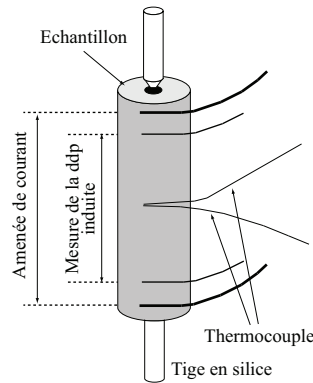


FIG. 2.1: Schéma de principe du montage à quatre points utilisé pour le suivi de la résistivité électrique

puissance du four est régulée par un ordinateur paramétré par trois coefficients Proportionnelle Intégrale Dérivée (PID), de manière à respecter la température de consigne. Le four à rayonnement permet des vitesses de chauffage contrôlées allant jusqu'à $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Le refroidissement est quant à lui assuré soit par la diminution de la puissance voire l'extinction complète des lampes, soit par projection de gaz (He, air ou Ar) à l'aide de buses disposées à moins de 2cm de l'échantillon. Le titane étant très avide d'oxygène (élément fortement α -gène), tous les essais ont été réalisés sous vide dynamique secondaire de 10^{-5} à 10^{-4} mbar. Afin de limiter au maximum l'épaisseur de la couche enrichie en oxygène, en surface de l'échantillon, une première purge à l'hélium de l'enceinte est effectuée avant le début de chaque traitement. Pour notre étude, les traitements thermiques ont été effectués sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 4mm et de longueur 30mm.

2.1.1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une des techniques communément utilisées pour l'identification des structures cristallines présentes au sein d'un échantillon métallique. A partir du diagramme de diffraction (ou diffractogramme), il est possible de déterminer la nature, les paramètres de maille ou encore la quantité de chacune des phases présentes au sein d'un alliage multiphasé par exemple. Elle peut également nous renseigner sur d'éventuels états de contrainte et de textures cristallographiques. Le principe de cette technique repose sur la mesure des distances interréticulaires relatives aux différentes familles de plans cristallins (en accord avec la relation de Bragg).

DRX de laboratoire

Le volume de matière analysé dépend de l'énergie du faisceau de rayons X utilisée. Dans le cas d'expériences de diffraction menées au laboratoire, où les photons sont générés par des tubes à rayons X composés d'une anticathode de cobalt, cette énergie n'excède pas 7keV (longueur d'onde 1,78897Å). Dans ces gammes d'énergie, le pouvoir de pénétration des photons dans la matière reste faible (une dizaine de μm), le volume analysé se trouve ainsi limité en surface d'échantillon. De plus, dans notre cas où la taille des grains β est relativement importante (quelques centaines de μm), le nombre de grains diffractants ne permet pas d'avoir une statistique suffisante pour une analyse quantitative.

Afin de limiter ces effets de gros grains, les expériences ont été réalisées sur un diffractomètre 4 cercles permettant de modifier l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident. L'avantage par rapport à un diffractomètre classique ($\theta - 2\theta$) est de mettre en position de diffraction le maximum de plans mais également de faire diffracter le maximum de grains. Une dizaine de diffractogrammes par échantillon sont ainsi collectés en faisant varier l'angle initial entre l'échantillon et le faisceau incident. L'analyse est ensuite réalisée sur la somme de tous les diffractogrammes. Du fait du faible flux délivré par le tube à rayons X, le temps nécessaire pour l'acquisition d'un diffractogramme est relativement élevé (environ une heure). Les expériences de diffraction au laboratoire ont été réalisées à température ambiante, soit en fin de transformation, soit après trempe depuis un état partiellement transformé (la structure haute température est alors figée)¹.

DRX in situ à haute énergie

Afin de suivre en continu les variations structurales se produisant au sein de nos échantillons au cours d'un traitement thermique, nous nous sommes tournés vers la DRX in situ à haute énergie. Lorsque la technique de diffraction est combinée au rayonnement synchrotron, elle présente de nombreux avantages par rapport à celle utilisée en laboratoire. Tout d'abord, le rayonnement synchrotron permet d'obtenir des faisceaux de photons avec une très grande énergie (pouvant atteindre 500-700 keV) permettant de réaliser des analyses en volume sur des échantillons massifs. La deuxième caractéristique du rayonnement synchrotron est sa brillance très élevée (de l'ordre de 10^{12} ph/s). Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est ainsi considérablement diminué (de l'ordre de la seconde, voire inférieure). Enfin, grâce à la grande stabilité temporelle du faisceau de rayons X, il est possible de réaliser des études in situ.

¹Avant chaque expérience de diffraction, les échantillons ont été polis mécaniquement afin d'éliminer la couche écrouie par l'opération de découpage

Les expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière ID15B de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble). Le principe d'émission du rayonnement synchrotron ESRF est détaillé en [57]. Grâce à un monochromateur de silicium placé dans la cabine optique, l'énergie du rayonnement synchrotron utilisée au cours des expériences est de l'ordre de 90keV. Un système de fentes horizontales et verticales permet d'obtenir un faisceau de section $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Afin de connaître précisément la longueur d'onde du faisceau incident (à $\pm 10^{-5} \text{nm}$), une poudre d'hexaborure de lanthane (LaB6) pure dont les paramètres de maille sont connus et égaux à $0,41569 \pm 10^{-5} \text{nm}$ a été prise pour référence. A partir du diffractogramme obtenu, la valeur de la longueur d'onde du faisceau synchrotron a pu être déduite, égale à $0,01423 \pm 10^{-5} \text{nm}$. L'énergie élevée du faisceau incident permet d'obtenir un excellent rapport signal/bruit mais aussi et surtout d'analyser un volume de matière beaucoup plus important (quelques mm^3) augmentant ainsi le nombre de grains analysés.

La figure 2.2 illustre le dispositif expérimental utilisé. Les échantillons sont cylindriques de diamètre 6mm et de hauteur 10mm. L'énergie élevée du faisceau incident permet de travailler en transmission. Un détecteur bidimensionnel de type PIXIUM (résolution 2640×1920 pixels), situé à environ 1m de l'échantillon, collecte les anneaux de Debye-Scherrer (figure 2.3(a)). Chaque anneau est associé à la diffraction d'un plan cristallographique. Il est composé d'un ensemble de taches correspondant chacune à la diffraction d'un ensemble de grains de même orientation. Des anneaux discontinus résultent d'une texture préférentielle de l'échantillon. Une taille importante des grains β limite le nombre de grains pouvant diffracter et peut également conduire à une discontinuité des anneaux de Debye-Scherrer. Afin de faire diffracter le maximum de grains β et ainsi obtenir des anneaux continus, l'échantillon a été placé sur un support rotatif dont l'axe de rotation est perpendiculaire à la direction du faisceau. Le temps d'acquisition total d'une image s'élève à 3,5s pour ce détecteur (1s d'acquisition, 2,5s de lecture). Ce temps relativement court permet de suivre avec une bonne précision les évolutions des phases au cours des traitements thermiques. L'analyse des images se réalise généralement après une intégration circulaire de l'intensité sur chaque anneau. Le résultat obtenu, représenté figure 2.3(b), correspond à des diffractogrammes dans le format classique (2θ , Intensité).

Le chauffage est assuré par deux lampes halogènes (four à rayonnement) d'une puissance de 1000W chacune situées de part et d'autre de l'échantillon (figure 2.2). La température est obtenue en contrôlant la puissance fournie aux lampes. La distance entre les deux lampes et la position de l'échantillon ont été optimisées dans le but d'atteindre la température maximale sur l'échantillon.

La rotation de l'échantillon ne permet pas de souder un thermocouple à sa surface afin de mesurer directement sa température. Ainsi, lors des essais, celle-ci a été mesurée à l'aide d'une sonde (thermocouple rigide de type K) positionnée à

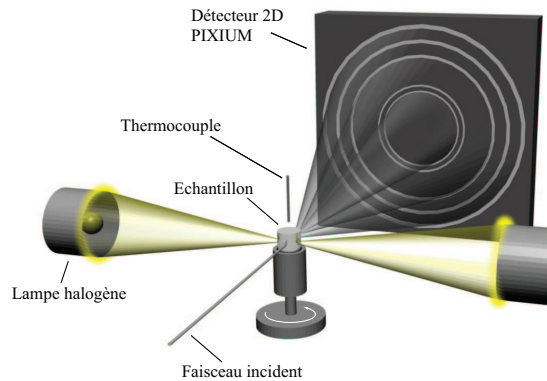


FIG. 2.2: Dispositif expérimental utilisé à l'ESRF

quelques millimètres au dessus de l'échantillon (figure 2.2). Une première étape de calibration a été nécessaire afin de prendre en compte les écarts entre température de la sonde et température réelle de l'échantillon (cette dernière étant mesurée au cours d'essais sans rotation à l'aide d'un thermocouple de type S soudé à sa surface). Les essais ont été réalisés sous air.

Deux campagnes d'essais ont été réalisées à l'ESRF. Au cours de la seconde campagne, la température de l'échantillon a pu être mesurée directement en utilisant un collecteur tournant (le thermocouple de type S soudé à la surface de l'échantillon suit le mouvement de rotation de ce dernier). Ces derniers essais ont également été réalisés sous balayage d'argon en utilisant une cloche permettant de limiter l'oxydation de la surface des échantillons.

Afin de vérifier l'homogénéité thermique de nos échantillons au cours des essais et notamment lorsque des vitesses de chauffage et de refroidissement élevées sont utilisées, une analyse par éléments finis a été menée à l'aide du code de calcul Zebulon. Le but est de quantifier les gradients thermiques existants entre la surface et le coeur des échantillons au cours des cycles appliqués. La figure 2.4 présente les résultats d'une simulation sur un cylindre de 6mm de diamètre et de hauteur 10mm. Dans cette simulation, nous faisons varier la température extérieure selon le cycle thermique illustré figure 2.4(a), défini par la température mesurée par la sonde (placée à quelques millimètres au-dessus de l'échantillon lors des essais, figure 2.2(a)). Ce cycle comprend une phase de chauffage rapide ($3^{\circ}\text{C}/\text{s}$), un maintien à 890°C puis un refroidissement rapide à 380°C (avec dans le cas de la sonde une phase de « sous refroidissement ») suivi d'un maintien à 380°C . Le calcul prend en compte un flux de transfert convectif h constant égal à $10\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et une émissivité de l'échantillon ϵ égale à 0,7. Les données thermophysiques de l'alliage (masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermique) ont été considérées équivalentes à celles de l'alliage Ti17, pour lequel ces données ont été

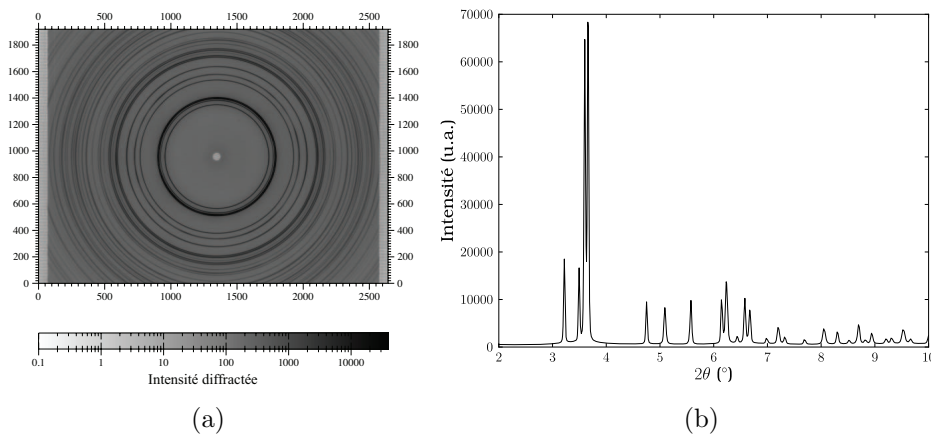


FIG. 2.3: (a) Anneaux de Debye-Scherrer de l'alliage Ti-5553 à l'état de réception. (b) Diffractogramme (2θ , Intensité) obtenu après intégration des anneaux

obtenues expérimentalement [4]. Sur la figure 2.4(b) sont représentées en fonction du temps, la température extérieure, les températures simulées au coeur et en surface d'échantillon et également la température de l'échantillon déduite à partir des mesures du paramètre de maille de la phase β ². Cette dernière a été obtenue en considérant un coefficient de dilatation linéaire égal à $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

On peut tout d'abord noter des écarts importants entre la température mesurée par la sonde et la température de l'échantillon, essentiellement au cours des étapes de chauffage et de refroidissement. En simulant ce traitement thermique par la méthode des éléments finis, il apparaît que d'une part, la différence de température entre le coeur et la surface de l'échantillon est très faible ($< 1\%$ sur l'ensemble du traitement) et que d'autre part, ces températures calculées sont très proches de la température de l'échantillon déduite à partir des paramètres de maille. On peut ainsi considérer que lors des essais, les échantillons traités sont homogènes en température et que nous sommes capables de reproduire la température réelle de l'échantillon lorsqu'une mesure indirecte est utilisée (figure 2.2).

Exploitation des diffractogrammes

Quelle que soit la technique utilisée (DRX de laboratoire ou in situ à haute énergie), nous avons analysé quantitativement les diffractogrammes en appliquant

²Le cycle thermique a été appliqué sur un échantillon monophasé β n'ayant subi aucune transformation de phase au cours de l'essai

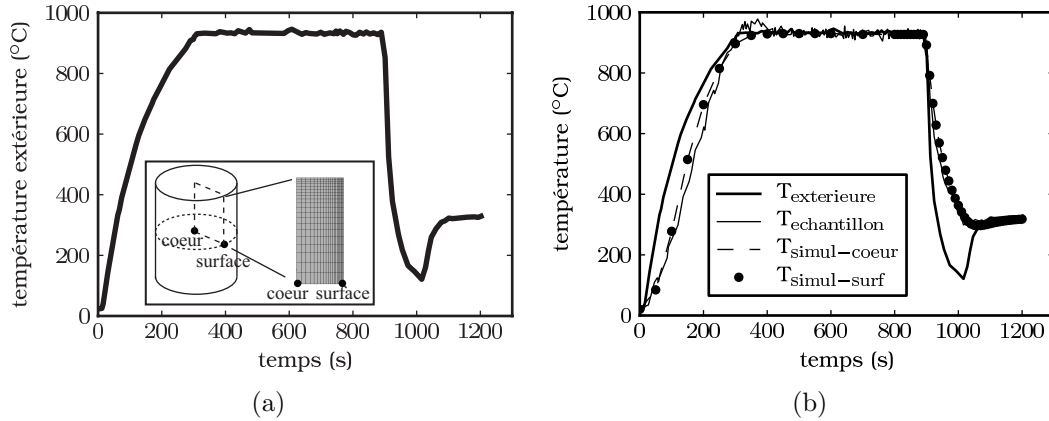


FIG. 2.4: (a) Variation de la température extérieure utilisée pour la simulation. L'encadré schématise l'échantillon, la position où les températures calculées ont été extraites et le maillage utilisé. (b) Résultats de la simulation thermique sur un cylindre de diamètre 6mm et de hauteur 10mm

la méthode de Rietveld [88]. Cette méthode utilise les caractéristiques instrumentales et les paramètres microstructuraux du matériau étudié. Son principe consiste à reproduire de façon théorique l'ensemble du diffractogramme expérimental et à l'ajuster à celui-ci en minimisant les écarts par la méthode des moindres carrés.

L'affinement des diffractogrammes a été réalisé avec le logiciel FullProf [89]. Nous avons quantifié les fractions massiques des différentes phases en présence ainsi que leurs paramètres de maille. Dans le cas des expériences in situ recensant quelques centaines de diffractogrammes pour un traitement thermique, nous avons utilisé l'option d'analyse cyclique proposé par le logiciel permettant d'affiner automatiquement chaque diffractogramme à partir du diffractogramme précédent. Une vérification visuelle de la superposition des diagrammes théoriques et expérimentaux est systématiquement effectuée en fin d'analyse.

2.1.1.3 Caractérisations microstructurales

Après traitement thermique, les microstructures ont systématiquement été caractérisées. Plusieurs techniques de microscopies ont été utilisées afin d'analyser ces microstructures à différentes échelles.

Préparation des échantillons

Le protocole de préparation des échantillons pour les observations microstructurales est le suivant :

- Tronçonnage des échantillons : micro-tronçonneuse LABOTOM-3 (Struers).
- Enrobage à chaud
- Polissage mécanique au moyen de papiers abrasifs (grains SiC) de granulométrie décroissante jusqu'à une taille de grains d'environ $5\mu\text{m}$ (grade 4000) : polisseuse LABOPOL-5 (Struers).
- Polissage mécanique fin au moyen d'une suspension de silice colloïdale OP-S de granulométrie $1\mu\text{m}$. L'ajout d'environ 10% d'eau oxygénée H_2O_2 permet d'avoir une légère attaque de la surface lors du polissage.
- Attaque chimique partielle de la surface au moyen du réactif de Kroll (10% HNO_3 , 5% HF , 85% H_2O). Ce réactif attaque essentiellement la phase α permettant d'obtenir un contraste topographique lors des observations en microscopie optique et électronique à balayage en électrons secondaires.

Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

Pour les faibles grossissements (jusqu'à x1000), les observations métallographiques ont été effectuées sur un microscope optique Axioplan 2 Imaging (Zeiss). Au delà et jusqu'à des grossissements pouvant atteindre x100000, deux microscopes électroniques à balayage (MEB) ont été utilisés, le XL30S FEG (FEI) et le Quanta 600 FEG (FEI), munis de détecteurs d'électrons secondaires (contraste topographique) et d'électrons rétrodiffusés (contraste chimique).

Microscopie électronique en transmission

L'utilisation du microscope électronique en transmission (MET) rend possible l'observation fine des structures. Il a été utilisé dans ce travail pour l'observation et la détection de phases non discernables au MEB. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir combiner une grande résolution avec des informations de l'espace de Fourier (la diffraction). Le MET utilisé est le CM200 (FEI) sous une tension d'accélération de 200kV. La préparation des lames minces comprend les étapes suivantes :

- Tronçonnage des éprouvettes dilatométriques en disques d'environ 1mm d'épaisseur.
- Polissage mécanique des disques jusqu'à une épaisseur de l'ordre de $70\mu\text{m}$.
- Amincissement ionique avec un faisceau d'énergie 5keV et 3keV et un angle d'incidence allant de 8° à 4° : Precision Ion Polishing System - PIPS (Gatan).

2.1.1.4 Caractérisations mécaniques

Deux types de caractérisations mécaniques ont été réalisées dans ce travail. Dans un premier temps, des essais de macrodureté Vickers ont été effectués après traitement thermique. La charge utilisée était de 30kg (HV30).

Dans un second temps, des essais de traction uniaxiale ont été effectués à température ambiante sur des éprouvettes préalablement traitées thermiquement (diamètre du fût 6mm, longueur de la partie utile 30mm). Une machine Instron 8500 a été utilisée. La déformation de l'éprouvette a été mesurée par un extensomètre Instron 2630-102. La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ utilisée est $2.10^{-3}s^{-1}$. Afin d'éviter toute rupture due à la présence d'une couche d'oxyde, le fût de chaque éprouvette a été usiné avant traction.

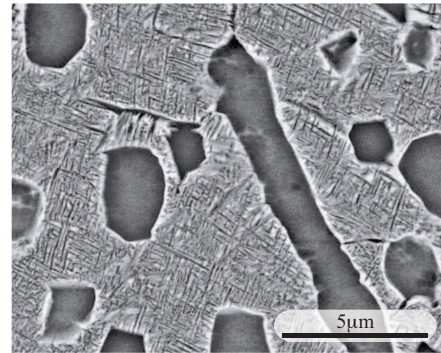
2.1.2 Matériau étudié, caractérisation de l'état de réception

L'alliage de titane étudié est l'alliage Ti-5553. Il appartient à la famille des alliages β -métastable. Elaboré par VSMPO, il a été fourni par Messier Dowty sous deux états : un état billette et un état forgé provenant du même lingot. La température de transus donnée par l'élaborateur est de 845°C. Une étude préliminaire sur plusieurs échantillons de l'état forgé a montré des variations de mesures de la température de transus comme de cinétique de dissolution de la phase α . Celles-ci ont été attribuées à des hétérogénéités de composition chimique. Dans un souci de reproductibilité des résultats, nous avons choisi d'effectuer toutes les caractérisations sur l'état billette qui présentait une variabilité plus faible. La composition chimique fournie par l'élaborateur et la composition chimique nominale sont données dans le tableau 2.1 (exprimées en pourcentage massique).

A l'état de réception, la microstructure de l'état billette est constituée des phases α et β (figure 2.5), la phase α apparaissant avec un contraste plus foncé. Cette dernière présente une microstructure duplex, i.e. une distribution bimodale pour la morphologie de la phase α . Elle est composée de grains équiaxes voire lamellaires grossiers (phase α dite primaire, α_P) et de précipités lamellaires/aciculaires beaucoup plus fins (phase α dite secondaire, α_s). Les grains équiaxes ont un diamètre équivalent compris entre $1,5\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$, les lamelles grossières peuvent présenter quant à elles des longueurs allant jusqu'à $20\mu\text{m}$. La présence de ces dernières peut s'expliquer par le fait que la billette a subi des traitements thermomécaniques moins sévères que dans le cas d'un forgeage classique dans le domaine $\alpha + \beta$, le taux de déformation n'étant pas suffisant pour conduire à la fragmentation de toutes les lamelles. La précipitation de la phase

α_s se fait de manière extrêmement dense avec une structure très enchevêtrée. Elle se produit sur des sites de germination intragranulaires mais également sur les joints des grains et sous-grains β formés lors des traitements thermomécaniques. Les précipités ont des longueurs n'excédant pas 600nm et des épaisseurs voisines de 50nm. On peut également noter sur la figure 2.5 une zone plus claire entourant la phase α_P . Cette zone de phase β , dépourvue de précipités, s'explique par la plus forte teneur en éléments β -gènes dans β , devant le front de croissance des précipités α_P . Cette zone β , ne conduit pas à une précipitation d' α_s aux plus basses températures. Les fractions massiques des phases α et β , déterminées par diffraction des rayons X, s'élèvent à 57% et 43% respectivement. La proportion de précipités α_P a été évaluée par analyse d'images et s'élève à $26\pm 5\%$ (surfactive).

Elément	Elaborateur	Nominale
Ti	bal.	bal.
Al	4,93	5
Mo	5,12	5
V	5,13	5
Cr	2,72	3
Fe	0,36	0,35
O	0,156	0,15
C,N,H,Y,Zr	$\Sigma < 0,05$	-



TAB. 2.1: Composition chimique fournie par VSMPO et composition nominale de l'alliage Ti-5553 (%m)

FIG. 2.5: Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'alliage Ti-5553 à l'état de réception

2.1.3 Traitements thermiques

Les traitements thermiques ont été réalisés soit en utilisant le dilatomètre à cycles rapides du laboratoire où l'évolution de résistivité électrique a systématiquement été suivie (voir partie 2.1.1.1), soit à l'ESRF à l'aide du dispositif expérimental présenté en 2.1.1.2. Afin d'étudier les transformations de phase dans l'alliage de titane Ti-5553, quatre cycles thermiques types ont été appliqués (figures 2.6-2.8).

Le premier cycle thermique (figure 2.6) consiste en une mise en solution dans le domaine β (c'est-à-dire au-dessus de la température de transus de l'alliage), directement suivie d'un maintien isotherme à une température comprise entre 300°C et 800°C. Le refroidissement intermédiaire entre la mise en solution et le maintien isotherme doit être le plus rapide possible afin d'éviter la précipita-

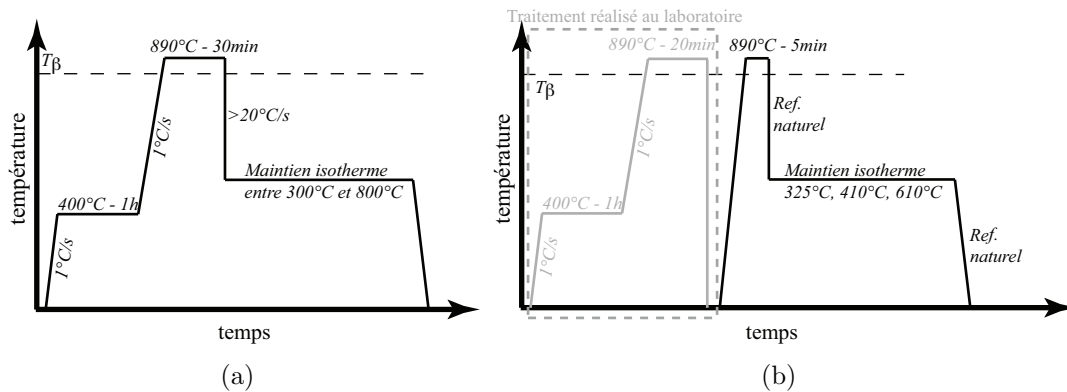


FIG. 2.6: Cycles thermiques effectués pour l'étude des transformations de phase dans l'alliage Ti-5553 en condition isotherme. (a) Essais réalisés au laboratoire (DCR), (b) essais réalisés au cours des expériences de DRX in situ

tion de la phase α au refroidissement. Au laboratoire (figure 2.6(a)), pour des températures de maintien supérieures ou égales à 750°C, le refroidissement est obtenu par extinction des lampes du four, donnant une vitesse de refroidissement de 8°C/s. Pour des températures de maintien inférieures à 750°C, un soufflage d'hélium est utilisé assurant une vitesse de refroidissement supérieure à 20°C/s. En fin de traitement, l'échantillon est refroidi le plus rapidement possible jusqu'à température ambiante (soufflage hélium et air) afin de figer la microstructure obtenue à haute température. Pour les expériences de DRX in situ (figure 2.6(b)), nous avons scindé l'étape de mise en solution en deux parties. L'une se fait au laboratoire sur le dilatomètre pour conduire à une microstructure de phase β métastable à température ambiante. La seconde est réalisée lors des essais menés à l'ESRF durant laquelle nous avons chauffé l'échantillon à la même température pour une faible durée. Cette procédure permet de réduire la durée de mise en solution à l'air ambiant et ainsi limiter l'oxydation des échantillons. Il est à noter que tous les traitements réalisés au laboratoire sont précédés d'un maintien isotherme d'une heure à 400°C afin de désorber les gaz, notamment l'oxygène à la surface de l'échantillon et de l'enceinte du four. Pour ces essais, le refroidissement est naturel, par extinction des lampes.

Le second cycle thermique consiste, comme précédemment, en une mise en solution dans le domaine β suivie d'un refroidissement continu jusqu'à température ambiante à vitesse régulée constante, comprise entre 0,01°C/s et 0,5°C/s (figure 2.7).

Les deux derniers cycles thermiques ont pour but d'étudier la décomposition de la phase β -métastable retenue à température ambiante au cours de revenus.

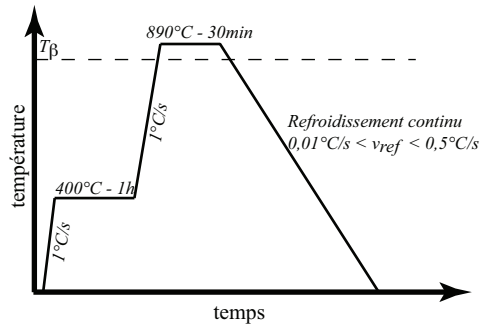


FIG. 2.7: Cycles thermiques effectués pour l'étude des transformations de phase au cours de refroidissement continu depuis le domaine monophasé β

L'état β -métastable a été obtenu après mise en solution soit dans le domaine β (figure 2.8(a)), soit dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$ (figure 2.8(c)) suivie d'une trempe jusqu'à température ambiante. Les figures 2.8(b) et (d) illustrent les microstructures obtenues après trempe depuis chacune des températures de mise en solution. Alors que la mise en solution en β conduit à une microstructure dénuée de toute phase α (figure 2.8(b)), la mise en solution dans le domaine biphasé (figure 2.8(d)) permet de garder une partie de la phase α primaire initialement présente dans le matériau (figure 2.5). Les précipités α_s sont dissous au cours de cette étape. La transformation au cours du revenu a été étudiée en faisant varier la température de maintien, comprises entre 325°C et 650°C et la vitesse de chauffage comprise entre $0,05^\circ\text{C/s}$ et 10°C/s . Pour les expériences de DRX in situ, seule l'étape de revenu a été analysée, les mises en solution ont été réalisées au laboratoire sous vide secondaire.

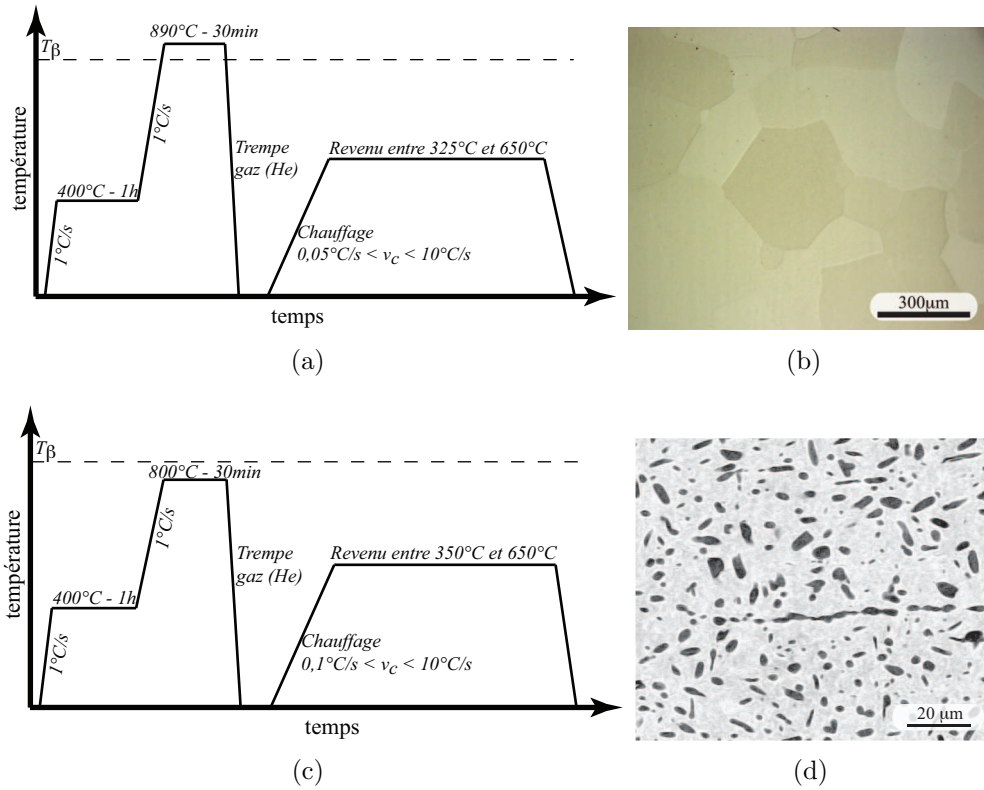


FIG. 2.8: Cycles thermiques effectués pour l'étude des transformations de phase au revenu après mise en solution dans le domaine (a) β et (c) $\alpha + \beta$. (b) Micrographie optique de la microstructure obtenue après trempe depuis la mise en solution dans le domaine β . (d) Micrographie MEB réalisée après trempe depuis la mise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$

2.2 Etude de la mise en solution

2.2.1 Détermination de la température de transus

La connaissance de la température de transus T_β de l'alliage est un préalable indispensable à toute étude impliquant un traitement thermique. Elle est la limite entre le domaine biphasé $\alpha + \beta$ et le domaine monophasé β du diagramme de phase.

La température de transus T_β de l'alliage Ti-5553 a été déterminée par DRX in situ à haute énergie et par résistivimétrie électrique. Dans les deux cas, un échantillon à l'état de réception est chauffé lentement jusqu'à 950°C. La vitesse de chauffage utilisée pour l'étude DRX est de 3°C/min, celle pour l'analyse de résistivité électrique est de 2°C/min. Il est important de choisir des vitesses extrêmement lentes afin d'approcher l'équilibre thermodynamique du système. Les résultats sont présentés figure 2.9(a) en fonction de la température de l'échantillon.

La fraction massique de phase α obtenue par DRX au cours du chauffage est sensiblement constante jusqu'à 550°C (environ 56%*m*). Au-delà, elle diminue fortement jusqu'à 720°C où est observé un changement de pente traduisant un ralentissement de la cinétique de dissolution de la phase α . A partir de 755°C, la fraction massique diminue de nouveau fortement jusqu'à la dissolution quasi complète de la phase α vers 850°C. Cette évolution en deux étapes, similaire à celle mise en évidence pour l'alliage Ti17, a été expliquée par la distribution bimodale de la morphologie des grains α , présente à l'état initial [57]. La phase α_s (précipités lamellaires fins) se dissout en premier entre 550°C et 720°C alors que la phase α_P (nodulaire) s'effectue principalement à partir de 750°C. Pour les températures supérieures à 850°C, une faible quantité de phase α (< 2%*m*) est détectée. Celle-ci est expliquée par la présence d'une couche enrichie en éléments α -gènes en surface d'échantillon (quelques dizaines de μm sous la surface) provenant essentiellement de la diffusion de l'oxygène présent dans l'atmosphère. Cette couche (nommée α -case) présente donc une température de transus plus élevée que le coeur de l'échantillon, et peut encore contenir de la phase α . Pour cette méthode, nous avons défini $T_\beta = 852 \pm 5^\circ C$.

Sur cette figure est également représentée la variation relative de résistivité électrique de l'échantillon $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$ avec ρ_0 la valeur de résistivité électrique pour le mélange biphasé mesurée à température ambiante avant le début de l'essai. Au cours du chauffage, la résistivité électrique augmente jusqu'à 540°C. Elle présente une variation non linéaire avec la température alors qu'il y a peu d'évolution mi-

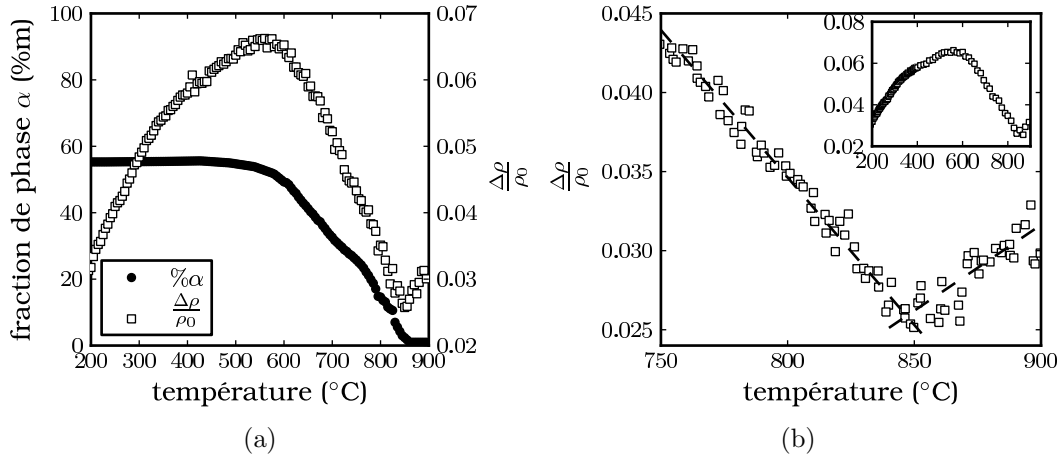


FIG. 2.9: (a) Evolution de la fraction massique de phase α et de la variation relative de résistivité électrique au cours d'un chauffage lent. (b) Détermination de T_β à partir des résultats de la résistivimétrie électrique

crostructurale (la fraction massique de phase α est sensiblement constante). De 570°C jusqu'à environ 850°C, la résistivité électrique diminue fortement avec un léger changement de pente vers 730°C. Cette diminution est associée à la dissolution de la phase α . Lorsque cette dernière a totalement disparu, la résistivité électrique augmente de nouveau avec la température. A cet instant, nous considérons que la température de transus est atteinte. Celle-ci a été déterminée par la méthode des tangentes (figure 2.9(b)) et s'élève à $847 \pm 5^\circ\text{C}$.

Les températures de transus obtenues par les deux techniques sont voisines et en bon accord avec celle fournie par l'élaborateur (845°C).

2.2.2 Evolution des phases au cours du chauffage

L'exploitation des diffractogrammes RX obtenus au cours du chauffage nous conduit à la quantité de chacune des phases et à leurs paramètres cristallins. Sur la figure 2.10 sont reportées les variations relatives des paramètres de maille a et c de la phase α et a de la phase β au cours du chauffage à partir de l'état de réception. La fraction massique de phase α y est également reportée.

Les variations relatives des paramètres de maille δa_β pour la phase β et δa_α , δc_α

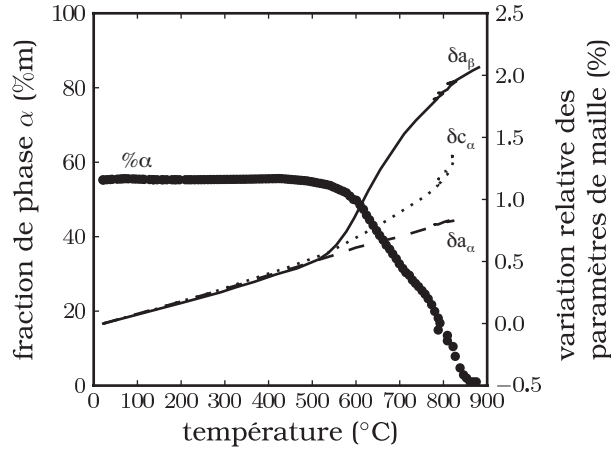


FIG. 2.10: Variation relative des paramètres de maille des phases α et β et évolution de la fraction massique de phase α au cours d'un chauffage lent à $3^\circ\text{C}/\text{min}$

pour la phase α ont été déterminées de la manière suivante :

$$\delta a_\beta = \left(\frac{da}{a} \right)_\beta = \frac{a_\beta - a_\beta^0}{a_\beta^0} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\delta a_\alpha = \left(\frac{da}{a} \right)_\alpha = \frac{a_\alpha - a_\alpha^0}{a_\alpha^0} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\delta c_\alpha = \left(\frac{dc}{c} \right)_\alpha = \frac{c_\alpha - c_\alpha^0}{c_\alpha^0} \times 100 \quad (2.3)$$

où a_β^0 , a_α^0 et c_α^0 sont les valeurs des paramètres de maille des phases β et α obtenues à température ambiante avant le début de l'essai :

- $a_\beta^0 = 0,32031 \pm 10^{-5}$ nm
- $a_\alpha^0 = 0,29255 \pm 10^{-5}$ nm
- $c_\alpha^0 = 0,467 \pm 10^{-3}$ nm (on peut noter la faible précision de c_α comparée à celle de a_α et a_β . En effet, lors de l'affinement avec la méthode de Rietveld, seul un pic associé à la diffraction du plan (002) de la phase α est présent dans la gamme angulaire considérée du diffractogramme).

Entre la température ambiante et environ 500°C , la variation relative des paramètres de maille augmente de manière sensiblement linéaire. La pente de la courbe pour δa_β est de $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, celle de δa_α est de $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et celle de δc_α est de $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Ces variations sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Elmer pour l'alliage TA6V [90] et par Bruneseaux et coll. [29, 91] pour l'alliage Ti17.

Au-delà de 500°C , les trois paramètres de maille présentent des évolutions différentes. Concernant la phase β , δa_β augmente fortement jusqu'à environ 850°C ,

température où la courbe présente un nouveau changement de pente, avec une diminution de la pente. Nous pouvons observer que l'augmentation de δa_β se produit lorsque la fraction massique de phase α diminue. La pente moyenne a été déterminée sur deux intervalles de température où l'évolution est sensiblement linéaire. Ainsi, entre 570°C et 665°C, nous avons obtenu une valeur de $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Celle-ci diminue pour des températures supérieures et s'élève à environ $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ entre 735°C et 850°C.

Le paramètre δa_α augmente de manière sensiblement linéaire sur tout le domaine de température où la phase α est observée (on peut néanmoins noter un léger changement de pente vers 630°C).

Le paramètre δc_α présente quant à lui une évolution plus complexe. Dès le début de la dissolution de la phase α à partir de 500°C, la variation de δc_α s'écarte de la linéarité et augmente notablement jusqu'à 760°C avec une variation moyenne égale à $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (mesurée entre 600°C et 760°C). A partir de cette température, la courbe présente un changement de pente important et δc_α augmente très fortement jusqu'à la dissolution quasi-complète des précipités à 850°C.

Pour compléter cette étude, nous avons analysé la largeur à mi-hauteur (FWHM³) du pic $(200)_\beta$ en fonction de la température. L'analyse de ce paramètre peut être un indicateur de l'état de cette phase (état d'hétérogénéité chimique, état de contrainte ou taille des domaines diffractants). L'évolution de FWHM du pic $(200)_\beta$ en fonction de la température est présentée figure 2.11(a). Le choix de ce pic particulier repose sur le fait qu'aucun autre pic n'apparaît à cette position angulaire lors de la transformation.

Entre la température ambiante et 460°C, FWHM est sensiblement constante avec une valeur élevée. Au-delà de 460°C, FWHM diminue fortement jusqu'à 750°C avant d'augmenter légèrement jusqu'à 820°C. Pour les températures supérieures, FWHM diminue de nouveau. En rapprochant cette évolution de l'évolution de la fraction massique de phase α (également représentée sur la figure), nous notons qu'une partie de la forte diminution de FWHM se produit à fraction massique de α sensiblement constante, et en partie durant la dissolution des précipités α_s entre 580°C et 760°C. Pour les températures supérieures, les changements de FWHM interviennent au cours de la dissolution des nodules α_P .

Une représentation différente de l'évolution de FWHM est proposée figure 2.11(b). Celle-ci est tracée directement en fonction de la fraction massique de phase α . Par cette représentation, on souligne la très forte diminution de FWHM (plus de 50% de la diminution totale) qui a lieu entre 460°C et 580°C avec la légère baisse du taux de phase α entre 56%*m* et 52%*m*.

³Full Width at Half Maximum

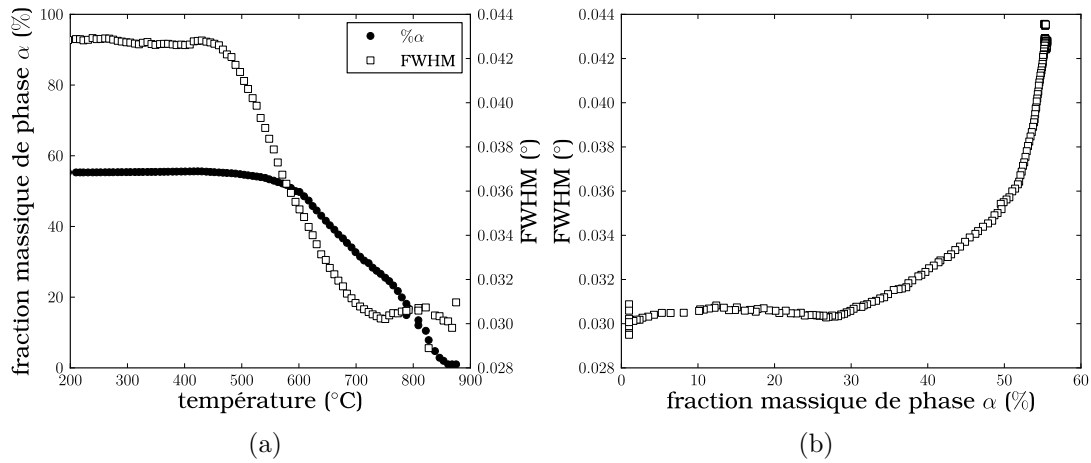


FIG. 2.11: (a) Evolution de la fraction massique de phase α et de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$ au cours d'un chauffage lent à $3^\circ\text{C}/\text{min}$. (b) Evolution de FWHM en fonction de la fraction massique de phase α

Ces évolutions de paramètres de maille sont identiques à celles observées sur l'alliage de titane β -métastable Ti17 par Bruneseaux et coll. [29, 91]. Différents facteurs ont été mis en avant pour les expliquer comme :

- les variations de température,
- les variations de composition chimique des phases,
- les évolutions des états de contrainte dans les phases.

Si certains facteurs peuvent être facilement dégagés, la compréhension fine de ces évolutions est relativement complexe. Le comportement observé est discuté plus avant dans le chapitre 2.5, afin d'intégrer d'une part des essais réalisés sur des états initiaux différents comme un essai réalisé sur du titane pur.

2.2.3 Définition des conditions de mise en solution

La connaissance de T_β nous a permis de définir les températures de mise en solution dans le domaine β et dans le domaine $\alpha + \beta$ utilisées pour l'ensemble des traitements thermiques. Nous les avons choisies de telle sorte que l'écart par rapport au transus soit équivalent ($T_\beta \pm 45^\circ\text{C}$). Ainsi, la mise en solution dans le domaine β a toujours été effectuée à 890°C et celle dans le domaine biphasé toujours à 800°C . Dans le premier cas, une étude paramétrique sur le temps de mise en solution a été réalisée afin :

- d'atteindre la dissolution complète de la phase α ,
- de limiter la croissance des grains β tout en ayant une taille homogène de

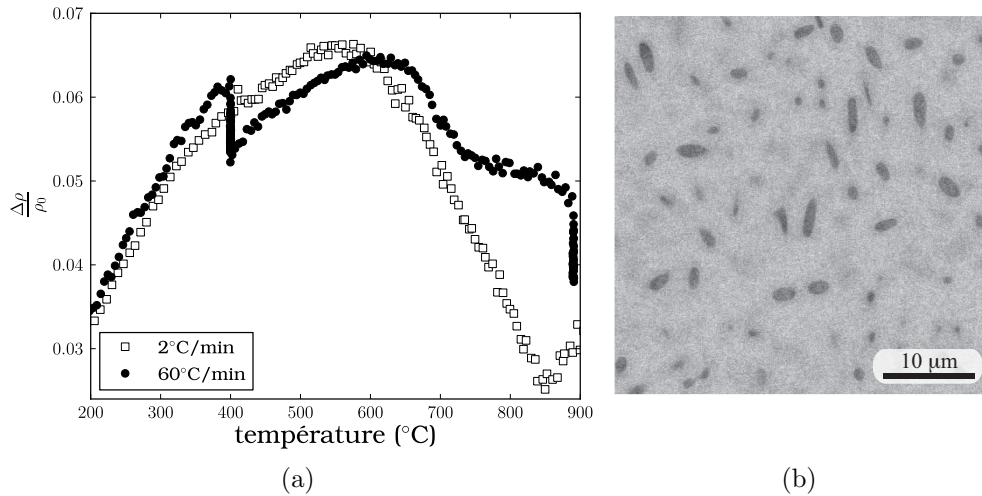


FIG. 2.12: (a) Variation relative de résistivité électrique pour deux vitesses de chauffage différentes. (b) Micrographie MEB d'un échantillon chauffé à 1°C/s jusqu'à 890°C et maintenu 5s à cette température

ces derniers,

- de limiter l'oxydation des échantillons.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de cette section, en chauffant l'échantillon dans des conditions telles que l'on soit proche de l'équilibre thermodynamique, la phase α est totalement dissoute à T_β . Il faut pour cela utiliser une vitesse de chauffage extrêmement lente. Pour optimiser les conditions des essais, nous avons réalisé le chauffage à une vitesse de 60°C/min. La figure 2.12(a) présente les variations de résistivité électrique au cours du chauffage (microstructure biphasée de l'état de réception) pour un chauffage à 60°C/min et pour la vitesse de chauffage lente de 2°C/min. Pour le chauffage à 60°C/min, le cycle thermique comprend un maintien isotherme d'une heure à 400°C (cf 2.1.3). Il est intéressant de noter qu'au cours de ce maintien, la résistivité électrique diminue au cours des 30 premières minutes avant de se stabiliser. Cette diminution à température constante suggère une évolution structurale de l'échantillon qui n'est pas due à la dissolution de la phase α . A la suite du maintien, la résistivité augmente et atteint un maximum vers 615°C avant de diminuer fortement à partir de 650°C et ce jusqu'à 735°C. A cette température, un changement de pente très marqué est observé et la résistivité diminue de manière continue jusqu'à la température de mise en solution (890°C) et se poursuit au cours du maintien isotherme. Comme dans le cas de la vitesse la plus lente, la diminution à partir de 650°C traduit la dissolution de la phase α . A partir de ces résultats, il apparaît clairement qu'une vitesse de chauffage plus importante décale le début de dissolution vers les plus

hautes températures. De plus, nous mettons très fortement en exergue les deux étapes de dissolution de la phase α , et notamment la faible vitesse de dissolution de α_P . La microstructure obtenue au bout de quelques secondes de maintien à 890°C est illustrée figure 2.12(b). Celle-ci est composée d'une partie des grains α_P initialement présents au sein de l'échantillon, les précipités fins α_s ne sont plus observés. A cette température, un maintien minimal de 15min est nécessaire afin de dissoudre totalement les nodules α_P .

Lorsque la phase α a complètement disparu, les joints de grain β/β qui étaient retenus par les nodules α_P peuvent migrer, permettant la croissance des grains β . La durée de cette étape a été optimisée afin d'éviter une croissance importante des grains β . Elle doit néanmoins être suffisamment longue pour obtenir une homogénéisation de leur taille et de leur composition moyenne. Une durée de 30min à 890°C nous a semblé être un bon compromis. La taille moyenne des grains β à l'issue de cette mise en solution a été mesurée par analyse d'images (méthode des interceptes linéaires) et est de 345 μm .

2.2.4 Conclusion partielle

Tous les traitements thermiques présentés en 2.1.3 comprennent une étape de mise en solution, soit dans le domaine monophasé β , soit dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$. Cette étape est importante pour la suite du traitement thermique, et c'est pourquoi elle a fait l'objet de notre première étude.

Nous avons déterminé dans un premier temps la température de transus T_β de l'alliage Ti-5553 d'une part par résistivimétrie électrique et d'autre part par diffraction des rayons X à haute énergie. En comparant les deux méthodes, nous confirmons que la résistivimétrie électrique met bien en évidence les transformations de phase dans les alliages de titane. La température de transus obtenue à partir de ces deux techniques est voisine et s'élève à $847 \pm 5^\circ\text{C}$, valeur proche de celle fournie par l'élaborateur.

Nous avons profité de cette première étude pour analyser plus avant l'évolution structurale au cours de la dissolution de la phase α au chauffage. L'analyse quantitative des diffractogrammes a permis de faire le lien entre fraction massique des différentes phases, paramètres de maille et largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$. Les évolutions des paramètres de maille sont très proches de celles obtenues dans une étude similaire sur l'alliage de titane β -métastable Ti17 [57]. Ces évolutions sont discutées plus avant au chapitre 2.5.

La cinétique de dissolution de la phase α dans le cas de la microstructure

bimodale de l'état de réception présente deux étapes. Pour une vitesse de chauffage lente ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), les précipités lamellaires α_s disparaissent les premiers entre 460°C et 750°C , la dissolution des nodules α_P s'effectue quant à elle entre 760°C et T_{β} . Cette cinétique est fortement dépendante de la vitesse de chauffage utilisée. Lorsque celle-ci est plus importante, la cinétique est décalée vers les plus hautes températures. Les conditions de mise en solution (temps et température) dans le cas d'un traitement dans le domaine β ont donc été optimisées afin d'obtenir un compromis entre dissolution totale de la phase α , homogénéisation de la taille des grains β et croissance de ces grains.

2.3 Transformations de phase après mise en solution dans le domaine β

Les transformations de phase dans l'alliage Ti-5553 ont été étudiées au cours du refroidissement ultérieur à la mise en solution dans le domaine β . Ceci correspond aux évolutions au cours de l'étape III de la figure 1.13.

Dans un premier temps, nous présentons les cinétiques globales de précipitation obtenues par résistivité électrique et les microstructures obtenues en fin de transformation en conditions isothermes. Les résultats obtenus au cours de refroidissements continus sont présentés en annexe A. La deuxième partie est consacrée à l'étude structurale de la précipitation intragranulaire au cours de maintiens isothermes à basses températures conduisant à la formation de phases métastables. Dans la dernière partie, les structures obtenues en fin de transformations isothermes sont caractérisées par DRX et par des mesures de dureté.

2.3.1 Cinétiques de transformation et évolution microstructurale

Les cinétiques de transformation au refroidissement depuis le domaine β ont été caractérisées au cours de maintiens isothermes par résistivité électrique. Les températures de maintien sont comprises entre 800°C et 300°C. Pour chacune de ces températures, les échantillons ont été maintenus pendant des temps suffisamment longs afin de considérer que la fin de transformation était atteinte.

2.3.1.1 Variations de résistivité électrique

La figure 2.13 représente l'évolution de la variation relative de résistivité électrique des échantillons au cours des différents maintiens isothermes. Seul un échantillonnage de ces traitements est représenté afin d'indiquer les tendances observées. Pour chaque traitement, la valeur de ρ_0 correspond à la résistivité de la phase β au début du maintien à la température considérée. Sur cette figure, l'origine des temps est l'instant de fin du traitement de mise en solution.

Quelle que soit la température, la résistivité augmente au cours du maintien après un temps dit d'incubation avant de se stabiliser pour les temps les plus longs menant à des courbes d'allure sigmoïdale (hormis les températures les plus

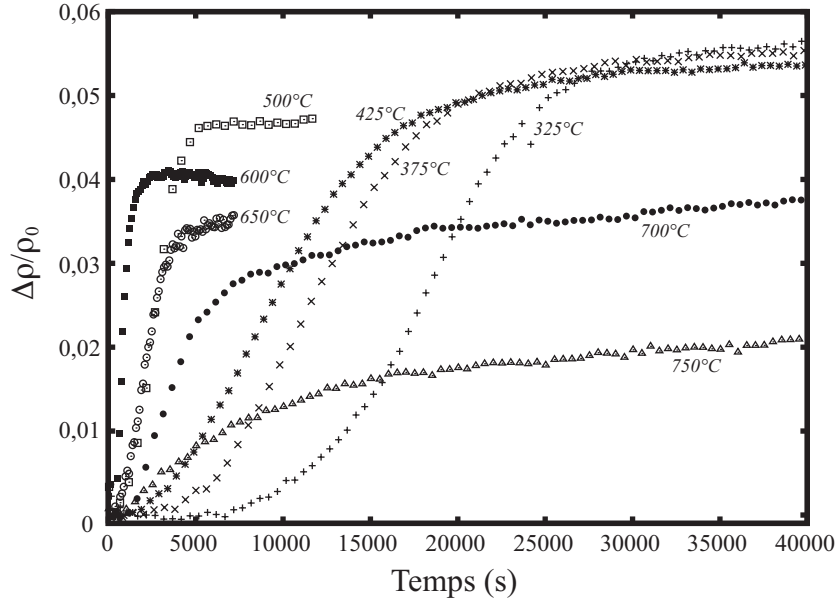


FIG. 2.13: Variation relative de la résistivité électrique au cours de maintiens isothermes. L'origine des temps correspond à la fin de la mise en solution à 890°C

élevées ou les moins élevées). En associant les variations relatives de résistivité électrique à la formation de phase α , on note que les temps de début et de fin de transformation peuvent différer fortement d'une température à l'autre traduisant la cinétique plus ou moins rapide de la transformation à la température considérée. Elle est lente dans le cas des hautes températures (750°C par exemple), passe par un maximum autour de 600°C et redevient lente pour les températures les plus basses. On peut noter également que l'amplitude maximale de variation de résistivité électrique augmente lorsque la température diminue et tend à se stabiliser pour les températures les plus basses.

A partir des courbes de la figure 2.13, il est possible de déterminer le taux d'avancement de la transformation, en supposant que la résistivité électrique de chaque phase (par exemple ρ_α et ρ_β) ne dépend que de la température de maintien et que celle de l'alliage ρ suit une loi de mélange. Ainsi, à l'instant t , on peut écrire pour la transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha$:

$$\rho(t) = z(t)\rho_\alpha + (1 - z(t))\rho_\beta \quad (2.4)$$

où $z(t)$ est la fraction massique de phase α .

Avant le début de la transformation, la résistivité de l'alliage est celle de la phase β métastable :

$$\rho_0 = \rho_\beta \quad (2.5)$$

En fin de transformation ($t = t_{fin}$),

$$\rho_{fin} = z_{fin}\rho_{\alpha} + (1 - z_{fin})\rho_{\beta} \quad (2.6)$$

où $z_{fin} = z(t_{fin})$ et $\rho_{fin} = \rho(t_{fin})$.

Ainsi, en utilisant les équations (2.4)-(2.6), le taux d'avancement de la transformation $Z(t)$ à l'instant t s'écrit :

$$Z(t) = \frac{z(t)}{z_{fin}} = \frac{\rho(t) - \rho_0}{\rho_{fin} - \rho_0} \quad (2.7)$$

L'équation (2.7) peut être reformulée en faisant apparaître les variations relatives de résistivité électrique, tel que :

$$Z(t) = \frac{z(t)}{z_{fin}} = \frac{\frac{\Delta\rho(t)}{\rho_0}}{\frac{\Delta\rho(t_{fin})}{\rho_0}} \quad (2.8)$$

2.3.1.2 Etablissement du diagramme TTT

A partir des taux d'avancement de transformation calculés pour chaque température de maintien, nous avons tracé le diagramme TTT (Température-Temps-Transformation) de l'alliage Ti-5553 (figure 2.14). Il est composé de trois courbes d'isovaleurs d'avancement de la transformation : le temps de début (t_d) et les temps à partir desquels on atteint 10% ($t_{10\%}$) et 90% ($t_{90\%}$) d'avancement de la transformation.

Quatre courbes en C se distinguent dont les nez se situent aux alentours de 700°C, 575°C, 425°C et 325°C. Ce diagramme traduit donc l'existence de plusieurs mécanismes distincts de transformation, chacun caractérisé par une des courbes en C.

2.3.1.3 Microstructures résultantes

Les microstructures ont été observées après transformation en condition isotherme suivie d'une trempe jusqu'à température ambiante.

Morphologies associées à la première courbe en C

A l'issue des maintiens isothermes à 800°C et 750°C (figure 2.15), la phase α est présente le long des joints de grain β/β (morphologie α_{GB}) et sous forme de colonies de plaquettes parallèles entre elles (morphologie α_{WGB}). Alors que la

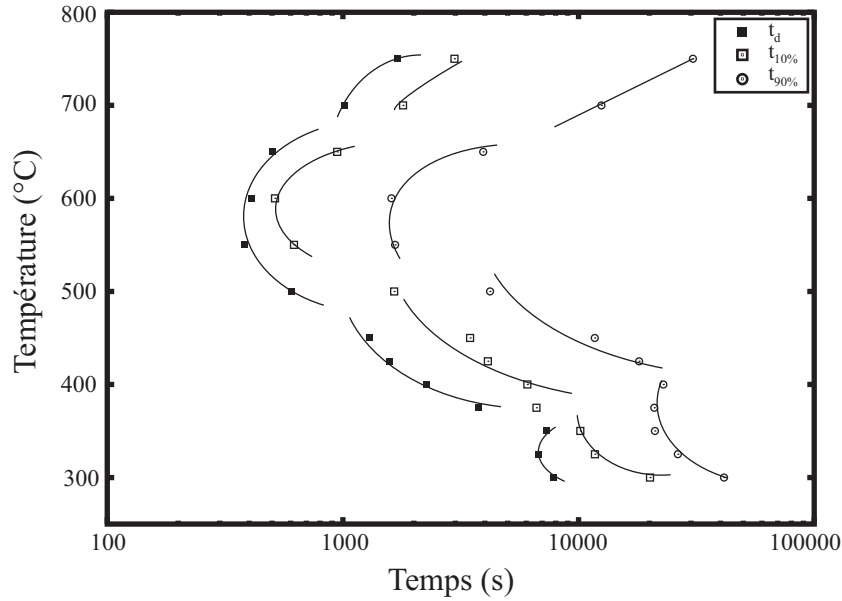


FIG. 2.14: Diagramme TTT expérimental de l'alliage Ti-5553 obtenu à partir des courbes de résistivité électrique

morphologie α_{GB} apparaît sous forme d'un liseré plus ou moins continu dans le cas du maintien à 750°C, le joint de grain β/β n'est pas totalement décoré pour la température de maintien de 800°C. De plus, à cette température, certains joints en sont même totalement dépourvus. Les colonies α_{WGB} croissent à partir de la phase α aux joints de grains vers le centre des grains β . Au sein d'une colonie, les plaquettes sont séparées par de la phase β . A la fin de notre traitement, les colonies d' α_{WGB} ne remplissent pas l'ensemble du grain β . L'épaisseur mesurée du liseré aux joints de grains et des plaquettes se situe aux alentours de 2 μ m.

Morphologies associées à la seconde courbe en C

Lorsque la température de transformation diminue, on retrouve les morphologies formées à partir des joints de grains jusqu'à 600°C environ mais elles ne sont plus prédominantes et leur taille est limitée. Par exemple, l'épaisseur du liseré d' α_{GB} passe de 800nm à 700°C à environ 70nm à 625°C. La transformation se produisant à plus basse température, la force motrice de transformation augmente conduisant à l'activation de nouveaux sites de germination. En effet, à ces températures, les sites de germination sont essentiellement intragranulaires conduisant à la morphologie de phase α appelée α_{WI} . A cette diminution de température est également associée une forte augmentation du taux de phase précipitée.

Les microstructures obtenues sont très enchevêtrées et d'autant plus fines que la température de transformation est basse, la densité de précipités intragranulaires augmentant lorsque la température diminue. Les précipités sont très allongés

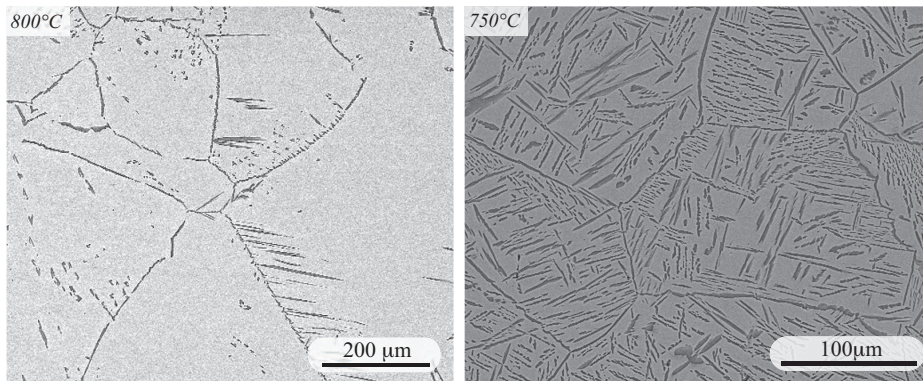


FIG. 2.15: Micrographies MEB (BSE) réalisées à la suite des maintiens isothermes à 800°C et 750°C

avec un rapport d'aspect (épaisseur/longueur) qui diminue avec la température. L'épaisseur des précipités passe de 800nm à 700°C à des valeurs pouvant être inférieures à 50nm à 550°C.

Aux températures de 550°C et 500°C, les microstructures montrent des arrangements de précipités particuliers moins visibles à plus hautes températures (700°C). Ce type d'arrangement sous forme de triangles selon le plan de coupe a souvent été associé à une sélection de variants cristallographiques des précipités afin d'accommoder les déformations de transformation [92, 93].

Morphologies associées à la troisième et quatrième courbe en C

Pour les températures inférieures à 450°C (figures 2.17 et 2.18), il devient difficile d'obtenir de bons contrastes en électrons rétrodiffusés ce qui suggère une faible différence de composition chimique entre les phases. La figure 2.17(a) illustre la microstructure obtenue à la suite d'un maintien isotherme à 400°C interrompu en cours de transformation. A ces températures où les vitesses de diffusion des éléments d'alliage sont faibles, la précipitation est observée aux premiers instants dans des zones proches des joints de grain $\beta-\beta$ (on peut voir un joint triple sur la figure) ou sur des défauts présents au coeur des grains β (lignes courbes). La transformation se poursuit principalement par germination de nouveaux précipités. La microstructure obtenue est extrêmement fine (figure 2.17(b)). Les précipités présentent un arrangement sous forme de triangles.

Pour des températures de transformation inférieures à 350°C, la phase qui précipite est très difficilement discernable par microscopie électronique à balayage (figure 2.18). Néanmoins, la microstructure semble homogène dans tout l'échantillon.

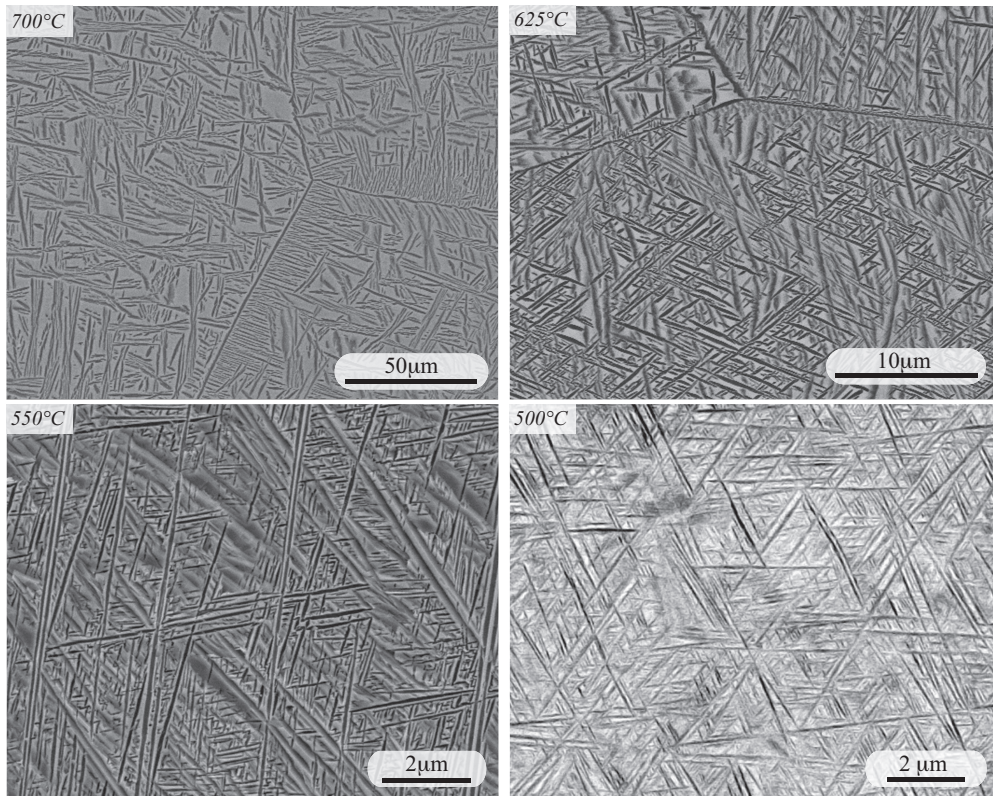


FIG. 2.16: Micrographies MEB (BSE) associées à la seconde courbe en C du diagramme TTT

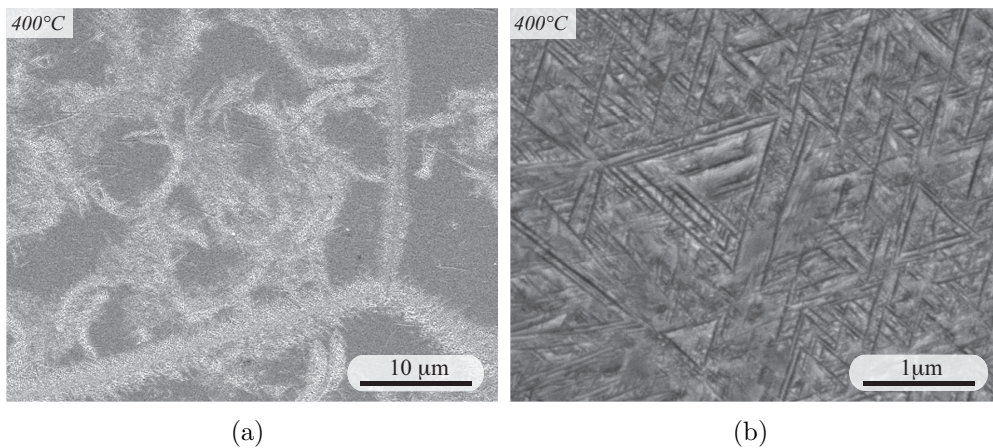


FIG. 2.17: Micrographies MEB (SE) réalisées à la suite du maintien isotherme à 400°C : (a) transformation stoppée au bout de 145min de maintien, (b) fin de transformation

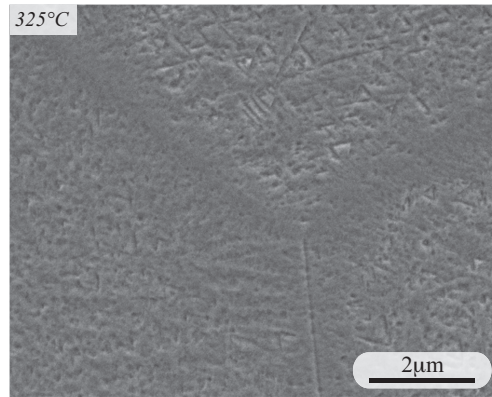


FIG. 2.18: Micrographie MEB (SE) réalisée à la suite du maintien isotherme à 325°C

2.3.2 Caractérisations structurales des transformations de phase aux basses températures

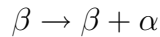
Les résultats précédents ont montré qu'aux températures inférieures à 700°C la précipitation était principalement intragranulaire suivant différents mécanismes de transformation (trois courbes en C sur le diagramme TTT). Nous avons étudié plus avant par DRX in situ à haute énergie les transformations se produisant dans trois domaines, aux températures suivantes : 610°C, 410°C et 325°C.

2.3.2.1 Caractérisation des phases en présence

Nous avons porté figure 2.19 quelques diffractogrammes ($I=f(2\theta)$) collectés au cours des trois maintiens isothermes (2θ compris entre 4,5° et 5,8°). Ces diffractogrammes sont placés sur la figure de telle sorte que la ligne de base de chaque spectre indique le temps de maintien sur l'axe représenté à gauche de la figure. L'origine des temps ($t=0\text{min}$) correspond à la fin du maintien à la température de mise en solution. Le premier diffractogramme correspond à celui de la phase β , à 900°C. Les diffractogrammes suivants correspondent à ceux obtenus à la température de maintien. Pour le premier diffractogramme (900°C), seul le pic (200) de la phase β est observé pour 2θ voisin de 5°.

Pendant le maintien isotherme à 610°C, deux nouveaux pics apparaissent au bout de 5min situés à environ 4,7° et 5,5° ; leur intensité augmentant au cours du maintien. La position (2θ) de ces pics est en accord avec une structure hexagonale qui n'est autre que la phase α . La forme du pic $(200)_\beta$ ne semble pas évoluer au cours

du temps. La séquence de transformation de phase au cours du maintien à 610°C est donc simplement :



Pour une transformation à 410°C, l'apparition de pics supplémentaires à ceux de β intervient pour des temps plus longs (après 30mn de maintien) en accord avec le diagramme TTT (figure 2.14). La transformation de phase est plus lente (il y a encore des évolutions des diffractogrammes après 400mn de maintien) et les pics sont beaucoup plus élargis qu'à 610°C. Lorsque la transformation progresse, le pic $(200)_\beta$ s'élargit avec une forte diminution de son intensité.

Pour le maintien à 325°C, la transformation de phase débute après 100mn de maintien, avec une cinétique très lente. La nouvelle phase formée est caractérisée par des doublets de pics situés autour de 4,75° et 5,5°. En fin de maintien, le pic $(200)_\beta$ est très étalé avec une intensité relativement faible.

Dans les trois cas, les temps de début de transformation correspondent à ceux obtenus par résistivité électrique pour des températures voisines.

Afin d'identifier plus avant les phases formées pour les deux températures les plus basses, la même représentation est proposée sur la figure 2.20. Pour une meilleure lisibilité, le pic $(200)_\beta$ est tronqué dans le cas du maintien à 410°C (figure 2.20(a)). A $t=0$ min, on peut noter, outre le pic $(200)_\beta$, des pics supplémentaires de faible intensité à 4,65° ou 4,8° par exemple. Ces pics sont apparus au cours de la mise en solution dans le domaine monophasé β et sont caractéristiques de la phase tétragonale TiO_2 (rutile). Bien que le temps de mise en solution sous air ait été minimisé pour ces expériences (figure 2.6(b)), nous n'avons pas pu éviter l'oxydation en surface. Présente en faible quantité et l'intensité des pics n'évoluant pas au cours des maintiens isothermes, cette phase n'affecte pas l'exploitation des diffractogrammes ultérieurs.

Dans le cas du maintien à 325°C, quatre pics distincts sont identifiables dans l'intervalle angulaire considéré et pendant toute la transformation. Ils sont positionnés à des angles voisins de 4,7°, 4,85°, 5,35° et 5,65°. Ces pics ne peuvent pas être identifiés comme étant la phase hexagonale α . Ils sont caractéristiques d'une structure orthorhombique, la phase α'' . Il est à noter que les diffractogrammes successifs n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de la phase hexagonale simple ω_{iso} . A 410°C (figure 2.20(a)), les deux paires de pics situés de part et d'autre du pic $(200)_\beta$ (caractéristiques de la structure orthorhombique α'') sont discernables en début de transformation. Ces doublets évoluent au cours de la transformation pour former des pics uniques très larges dont la position centrale évolue vers la position de pics de phase hexagonale α . L'étude à ces deux températures nous a clairement permis d'identifier la formation de la structure métastable α'' , qui pour 410°C évolue vers la phase α . Comme nous observons deux courbes en C aux températures inférieures à 500°C et bien que nous n'ayons

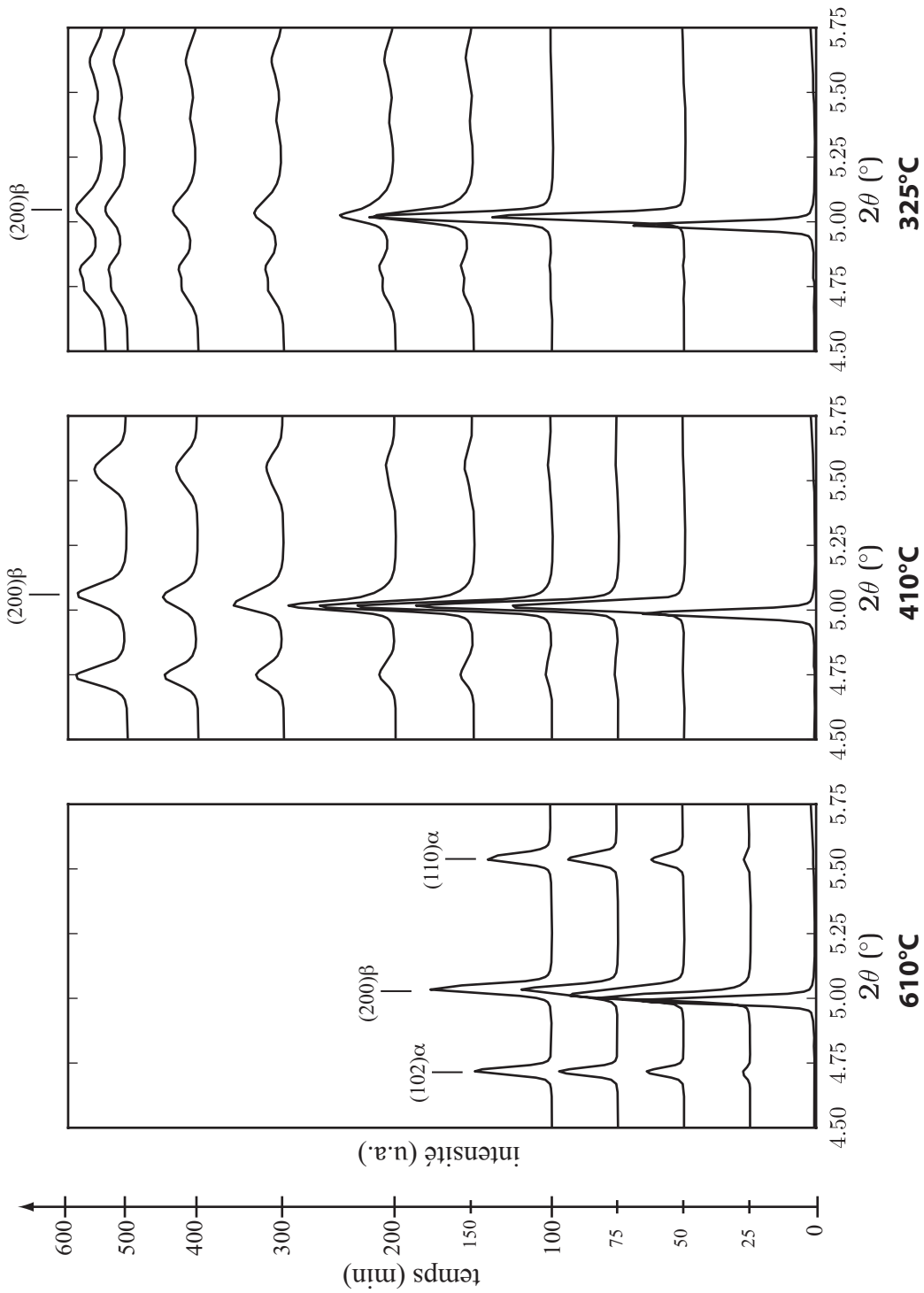


FIG. 2.19: Evolution des diffractogrammes obtenus au cours des maintiens à 610°C, 410°C et 325°C. La ligne de base des diffractogrammes indique le temps de maintien sur l'axe représenté à gauche de la figure (l'origine des temps correspond à la fin de la mise en solution)

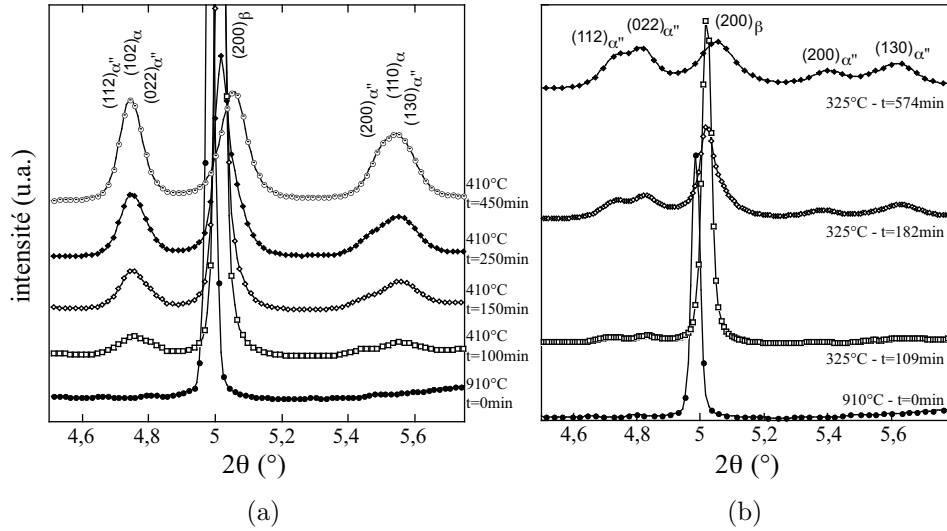
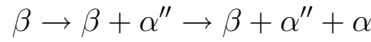


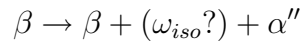
FIG. 2.20: Evolution des diffractogrammes au cours des maintiens à (a) 410°C et (b) 325°C. Le pic $(200)_{\beta}$ est tronqué sur la figure (a)

pu identifier la formation d'une structure ω , nous différencions les deux domaines et considérons les séquences de transformation suivantes :

A 410°C :



A 325°C :



Les différentes structures formées au cours des trois maintiens isothermes étant identifiées, nous avons quantifié la fraction massique de chacune d'entre elles à l'aide de la méthode de Rietveld. La figure 2.21 représente l'évolution de la fraction massique de phase β transformée au cours du temps pour les trois températures de maintien⁴.

Bien que le maintien ait été interrompu avant la fin de la transformation à 610°C, la cinétique de transformation y est la plus rapide. A 410°C, le taux de phase transformée augmente rapidement jusque 23%_m, puis de façon continue, indiquant qu'après 500min de maintien la fin de transformation n'est pas atteinte. A

⁴A 610°C, la phase β transformée correspond à la phase α ; pour les deux autres températures, à la phase orthorhombique α'' ou au mélange $\alpha + \alpha''$

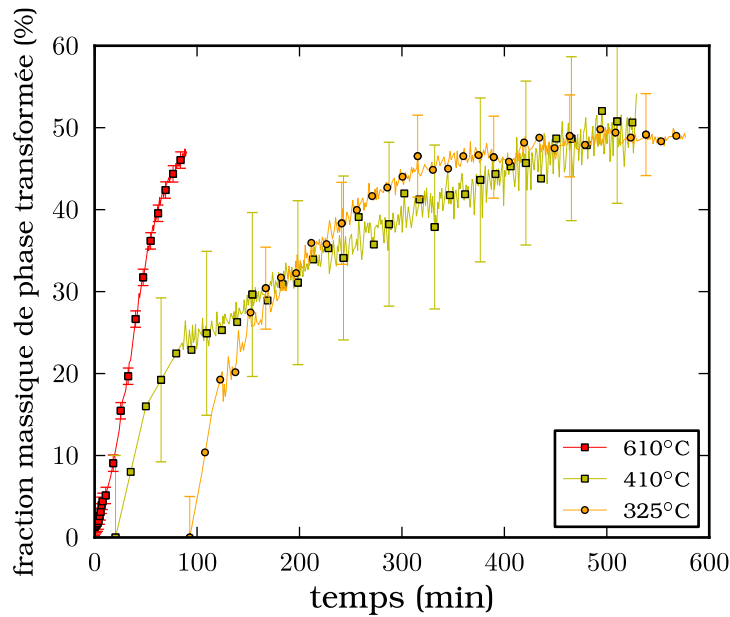


FIG. 2.21: Evolution de la fraction massique de phase transformée au cours des maintiens à 610°C, 410°C et 325°C

325°C, la fraction massique de phase α'' se stabilise après 400min de maintien. Pour les trois températures, la fraction massique maximale de phase précipitée avoisine 50%_m. Néanmoins, il faut souligner que le dépouillement des diffractogrammes est rendu difficile par la présence de pics très larges résultant en de grandes barres d'erreur pour les transformations à basses températures.

2.3.2.2 Evolution des paramètres de maille

Sur les figures 2.22(a)-(c), nous présentons les variations relatives des paramètres de maille au cours des maintiens isothermes en prenant comme paramètres de référence : (i) pour α , les paramètres de maille à température ambiante de la phase α à l'état de réception ; (ii) pour α'' , les valeurs en début de transformation à la température du maintien isotherme ; (iii) pour β , le paramètre de maille à la température du maintien avant transformation. La fraction massique de phase transformée est également reportée.

On s'intéresse dans un premier temps à l'évolution du paramètre de maille de la matrice β pendant tout le maintien isotherme. Pour le traitement à 610°C (figure 2.22(a)), δa_β présente une diminution non linéaire au cours du temps. Cette diminution est associée à l'augmentation du taux de phase α . Pour les

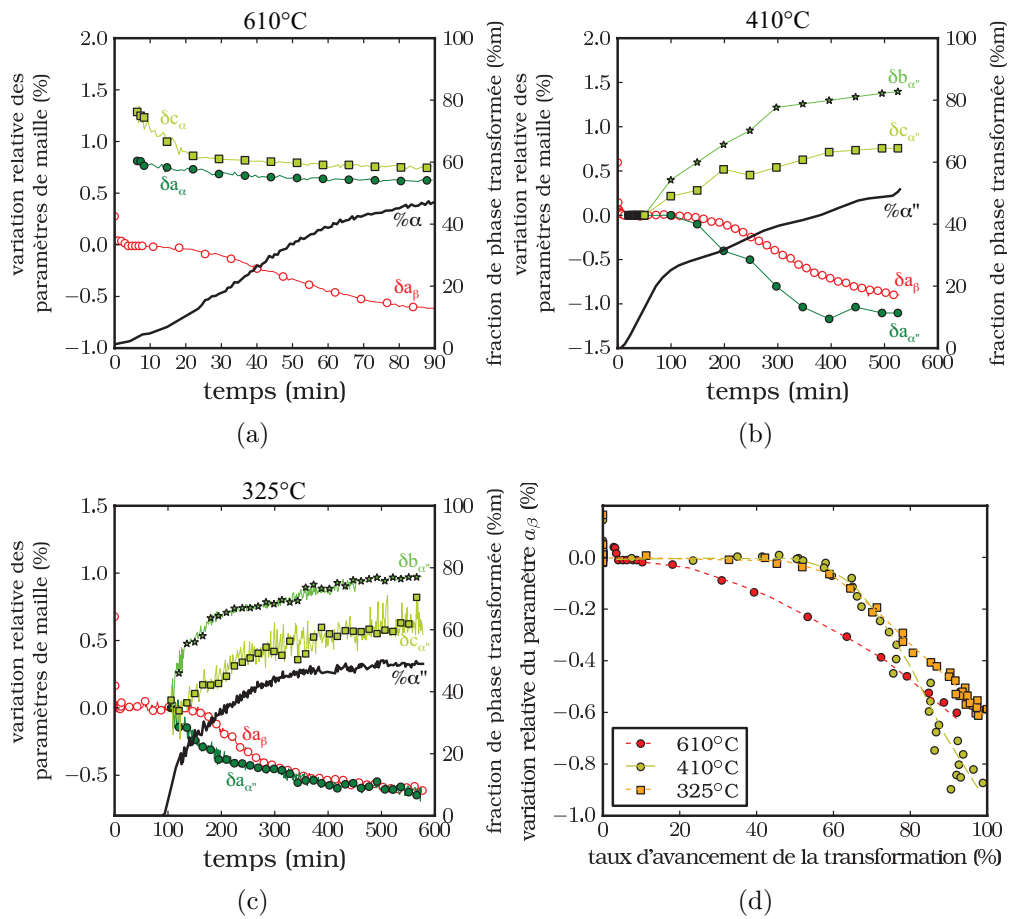


FIG. 2.22: Evolution de la variation relative des paramètres de maille de β et des phases formées (α , α'') au cours des maintiens à (a) 610°C, (b) 410°C et (c) 325°C en fonction du temps (les fractions massiques sont également reportées). (d) Evolution de la variation relative de a_{β} en fonction du taux d'avancement de la transformation pour les trois températures de maintien

traitements à 410°C et 325°C (figures 2.22(b) et (c) respectivement), le paramètre δa_β moyen mesuré diminue au cours du temps mais à partir d'un taux de phase formée important (plus de 20%_m).

Afin de comparer ces évolutions, nous avons tracé figure 2.22(d) la variation relative du paramètre a_β en fonction du taux d'avancement de la transformation ($\% \alpha / \% \alpha_{max}$). Pour 610°C, δa_β diminue dès le début de la transformation. Pour les deux autres températures, δa_β reste sensiblement constant jusqu'à environ 50% d'avancement de la transformation, puis diminue fortement pour les taux supérieurs avec une variation plus forte pour 410°C.

Les paramètres de maille des phases formées présentent également des évolutions au cours du temps. Pour une transformation à 610°C (figure 2.22(a)), δa_α présente une légère diminution au cours du temps (variation de -0,2%) alors que δc_α diminue assez fortement (variation de -0,45%) dans les premiers instants de transformation jusqu'à 20min de maintien (environ 10%_m de phase formée) puis plus légèrement pour les temps plus longs.

Pour les traitements à 410°C et 325°C (figures 2.22(b) et (c) respectivement), les trois paramètres moyens de la phase α'' évoluent fortement au cours de l'avancement de la transformation. Les comportements sont similaires pour les deux températures : le paramètre δa diminue tandis que δb et δc augmentent au cours de la transformation. On peut noter que les amplitudes des variations sont les plus importantes pour le maintien à 410°C. Ainsi $\delta a_{\alpha''}$ atteint une valeur de -1,2% pour une transformation à 410°C, alors qu'elle est de -0,6% pour une transformation à 325°C.

2.3.2.3 Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$

Nous avons reporté sur la figure 2.23 les évolutions de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic $(200)_\beta$ en fonction du taux d'avancement de la transformation pour les trois traitements isothermes.

A 610°C, FWHM reste sensiblement constante jusqu'à 50% d'avancement de transformation. Elle augmente ensuite jusqu'à 75% d'avancement avant de diminuer pour les taux supérieurs. A 410°C, on note le même type de comportement mais avec une amplitude de variation plus importante. Le maximum est également décalé vers des taux d'avancement supérieurs. En fin de transformation, la valeur de FWHM reste élevée. A 325°C, un comportement différent est observé. L'augmentation de FWHM débute à partir de 20% d'avancement et se poursuit sur l'ensemble de la transformation. En fin de transformation, la largeur du pic est la plus importante et est supérieure à celle obtenue aux autres températures.

En regardant attentivement la figure 2.19, le pic $(200)_\beta$ montre une diminution

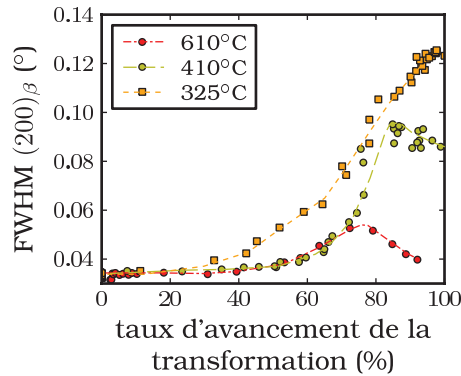


FIG. 2.23: Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$ à 610°C, 410°C et 325°C en fonction du taux d'avancement de la transformation

de son intensité au cours des maintiens isothermes, d'autant plus forte que la température de transformation est basse. Associée à cette diminution, la forme du pic est également modifiée comme on peut le voir sur la figure 2.24. Avant le début de la transformation, le pic est parfaitement symétrique avec une intensité élevée. Lorsque la transformation progresse, le pic devient dissymétrique et s'étale vers les plus grands angles. Pour les temps de maintien les plus longs, le pic redevient symétrique et le maximum se situe à une valeur d'angle plus élevée. Ce phénomène est très marqué aux températures de transformation de 410°C et 325°C. L'évolution de la forme du pic à 410°C peut expliquer le fait que FWHM n'augmente qu'à partir de 50% d'avancement de transformation. En effet, bien que la dissymétrie du pic soit observée pour des taux d'avancement inférieurs, elle n'influence pas la largeur à mi-hauteur calculée par le logiciel dans la mesure où elle reste localisée dans le pied du pic.

A 610°C, la dissymétrie est moins visible et le décalage du pic se fait progressivement au cours de la transformation (figure 2.22(d))⁵. Ainsi, les paramètres moyens de la phase parente et des phases filles évoluent au cours de la transformation. Comme signalé précédemment, ces évolutions peuvent traduire une évolution de composition des phases et des états de contrainte dans les phases. Nous reprenons une discussion globale des évolutions observées dans l'ensemble des cas étudiés au chapitre 2.5.

⁵La position des pics est directement liée aux paramètres de maille au travers la loi de Bragg

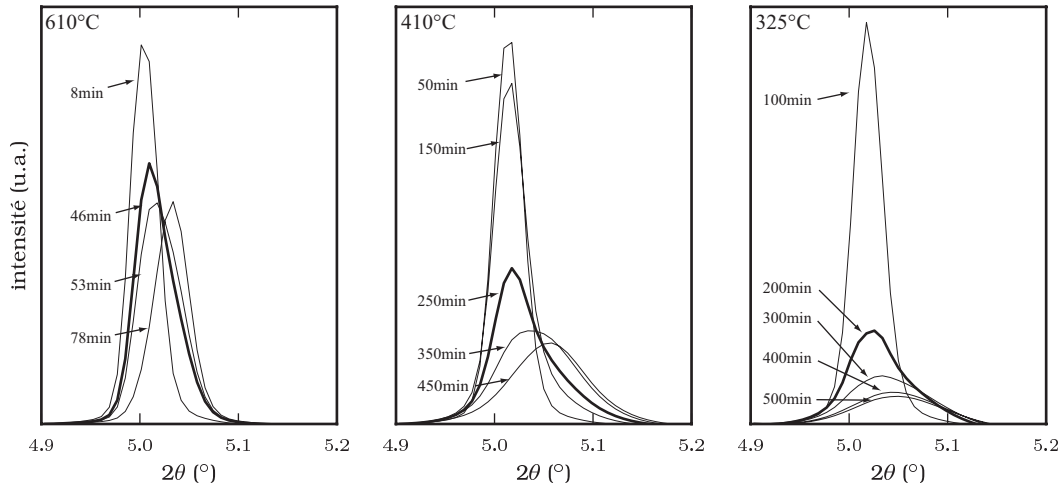


FIG. 2.24: Evolution du pic $(200)_\beta$ au cours des maintiens à 610°C, 410°C et 325°C. Les temps de maintien sont directement reportés sur la figure

2.3.2.4 Caractéristiques cristallographiques de la structure orthorhombique

Dans le cas des alliages β -métastable, la structure orthorhombique peut être soit issue d'une transformation martensitique au cours de la trempe de certains alliages, soit issue d'une transformation induite par la contrainte au cours d'une déformation de la phase β métastable à température ambiante. Dans les deux cas, la structure résulte d'une transformation martensitique. Afin d'analyser plus avant la structure qui s'est formée en condition isotherme, nous en avons étudié diverses caractéristiques. Cette structure est intermédiaire entre la structure cubique centrée de β et la structure hexagonale pseudo compacte de la phase α . En effet, elle se déduit d'un cisaillement $\{112\}\langle 111\rangle_\beta$ incomplet ne conduisant pas tout à fait à un hexagone comme présenté dans le chapitre 1 et rappelé sur la figure 2.25 (représentations inférieures). A partir de ces représentations, on note immédiatement une relation d'épitaxie existant entre les trois réseaux cristallins, à savoir :

$$\{011\}_\beta \parallel (001)_{\alpha''} \text{ et } \{011\}_\beta \parallel (0001)_\alpha \quad (2.9)$$

Il est aisé de considérer les structures cc (β) et hcp (α) comme des structures orthorhombiques particulières. Les atomes en noir sur les trois représentations supérieures composent cette maille orthorhombique associée à chacune des phases. Lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha, \alpha''$, le déplacement des atomes des plans $\{011\}_\beta$ situés de part et d'autre du plan de base fait passer d'une maille orthorhombique à faces centrées de mode de réseau de Bravais F à une maille orthorhombique de mode de réseau C (groupe spatial Cmc m [94]). Dans ces mailles orthorhombiques,

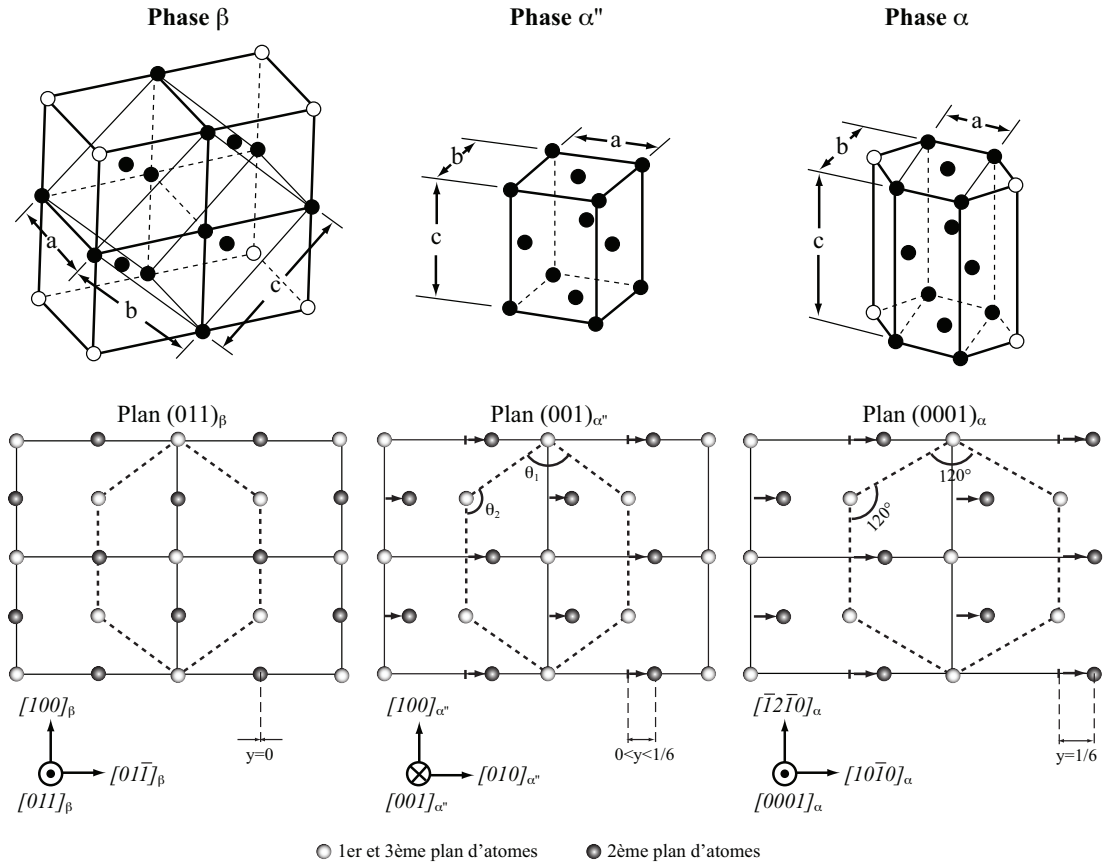


FIG. 2.25: Représentations supérieures : description des mailles des phases β , α'' et α à partir d'une maille orthorhombique (atomes en noir). Représentations inférieures : mécanismes de transformation du réseau cc de la phase β (gauche) en un réseau orthorhombique (phase α'' , milieu) ou en un réseau hexagonal (α , droite)

les quatre atomes ont pour coordonnées :

$$(0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}\right)$$

où $0 < y < \frac{1}{6}$ ($y=0 \Leftrightarrow$ phase β ; $y=\frac{1}{6} \Leftrightarrow$ phase α).

Ainsi, la structure cristalline de la phase α'' peut être vue comme un réseau hexagonal déformé dans lequel l'axe c correspond à l'axe c de la maille hexagonale et les axes a et b correspondent aux axes orthogonaux de cette dernière [94].

Les relations théoriques entre les paramètres de maille sont définies telles que,

pour la phase β :

$$a = a_\beta ; b = \sqrt{2}.a_\beta ; c = \sqrt{2}.a_\beta \quad (2.10)$$

pour la phase α'' :

$$a = a_{\alpha''} ; b = b_{\alpha''} ; c = c_{\alpha''} \quad (2.11)$$

et pour la phase α :

$$a = a_\alpha ; b = \sqrt{3}.a_\alpha ; c = c_\alpha \quad (2.12)$$

où a, b et c sont les paramètres de maille définissant la structure orthorhombique de chaque phase.

Les paramètres de maille entre les trois phases n'étant pas égaux, une distorsion du réseau cristallin est nécessaire pour passer d'une phase à l'autre. Cette déformation de transformation génère des contraintes au sein des phases comme nous le verrons au chapitre 3.

Les caractéristiques cristallographiques de la phase α'' obtenue à partir de nos essais en conditions isothermes sont comparées à celles obtenues à la suite d'une transformation martensitique sous contrainte dans le tableau 2.2. Nous avons porté les paramètres de maille mesurés en début et en fin de transformations isothermes dans l'alliage Ti-5553 (à 325°C, 410°C et 610°C⁶) ainsi que ceux de la phase α'' induite sous contrainte dans l'alliage Ti17 [27]. Les paramètres de maille de cette dernière peuvent être pris comme référence pour la transformation martensitique formée sous contrainte (c'est-à-dire sans changement de composition chimique)⁷. Les températures de transformation et les alliages étant différents, nous avons également reporté dans ce tableau les rapports $\frac{b}{a.\sqrt{3}}$ et $\frac{c}{a}$. Le premier permet de rendre compte du degré d'orthorhombicité de la maille cristalline. Il vaut 1 dans le cas d'une maille hexagonale et $\sqrt{\frac{2}{3}}$ pour une maille cubique centrée (équations (2.10) et (2.12)).

D'après ce tableau, on observe :

- des différences notables de paramètres a et c pour les trois températures de transformation. Les mesures étant faites à différentes températures, la prise en compte de cette différence de température ne représente qu'un écart de 10^{-2}Å ;
- plus la température de transformation est basse, plus les paramètres a et c sont proches de ceux obtenus pour la martensite formée sous contrainte ; ils sont même très proches en début de transformation à 325°C ;
- une augmentation du degré d'orthorhombicité et du rapport $\frac{c}{a}$ avec la température de transformation isotherme ;

⁶Pour cette température, les paramètres de maille ont été calculés à partir de l'équation (2.12)

⁷La formation de α'' n'a pu être induite au cours d'un essai de traction de la phase β métastable de l'alliage Ti-5553 à température ambiante

Traitement	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\frac{b}{a\sqrt{3}}$	$\frac{c}{a}$
325°C début	3,035	4,900	4,637	0,932	1,528
325°C fin	3,018	4,947	4,667	0,946	1,546
410°C début	2,992	5,010	4,626	0,967	1,546
410°C fin	2,959	5,080	4,661	0,991	1,575
610°C début	2,949	5,108	4,729	1	1,604
610°C fin	2,944	5,099	4,704	1	1,598
α'' induite sous contrainte (Ti17) [27]	3,031	4,904	4,634	0,934	1,529

TAB. 2.2: Paramètres de maille des phases α'' et α (en notation orthorhombique) obtenues dans des conditions isothermes (Ti-5553) ou au cours d'un essai de traction à température ambiante (Ti17). Le degré d'orthorhombicité et le rapport $\frac{c}{a}$ sont également reportés

- une augmentation de ces rapports entre le début et la fin de transformation pour les traitements à 325°C et 410°C,
- un rapport $\frac{c}{a}$ constant pour la phase α formée au cours de la transformation à 610°C.

Ces observations semblent indiquer que la phase α'' se forme de façon martensitique dans les premiers instants de la transformation à 325°C. A 410°C, le degré d'orthorhombicité plus élevé en début de transformation peut être associé à une différence de composition chimique par rapport à la phase purement martensitique. Pour cette température de transformation, une partition faible de solutés pourrait avoir lieu, même pour les premières plaquettes formées. En cours de transformation (pour les deux températures), la structure orthorhombique évolue. En fin de traitement à 410°C, les deux rapports sont proches de ceux obtenus pour la phase α à 610°C.

Ces résultats sont en accord avec des expériences réalisées par sonde atomique au cours de traitements de revenu à 350°C et 400°C à partir d'un état 100% β -métastable sur un alliage de la même famille [35]. Les auteurs ont montré que les précipités obtenus en début de transformation à 350°C ont une composition quasi identique à celle de la matrice β (de légères fluctuations de composition ont néanmoins pu être mises en évidence). A 400°C, bien que les précipités formés présentent une composition encore éloignée de la composition d'équilibre, une partition des éléments d'alliage entre les deux phases a été révélée.

2.3.3 Caractérisation des structures obtenues en fin de transformation

Dans la partie 2.3.1, nous avons présenté les microstructures obtenues à la suite de traitements isothermes dont la température de maintien variait entre 800°C et 300°C. Ces états en fin de transformation ont systématiquement été caractérisés par DRX et par des essais de dureté à température ambiante. Les résultats sont présentés ci-dessous.

2.3.3.1 Caractérisation par DRX

La figure 2.26 résume l'ensemble des résultats obtenus en fonction de la température du maintien isotherme.

Les diffractogrammes réalisés à température ambiante sur des échantillons traités en condition isotherme à différentes températures sont représentés figure 2.26(a).

Après transformation en condition isotherme aux températures comprises entre 800°C et 500°C, nous identifions uniquement les pics caractéristiques de la structure cc de la phase β et ceux de la structure hcp de la phase α . L'intensité des pics de phase α augmente au détriment de celle des pics de phase β . Aux plus basses températures, les pics sont moins bien définis et deviennent très larges. On discerne tout de même, en plus des pics de phase β , les doublets de pics caractéristiques de la structure orthorhombique α'' . Ceux-ci apparaissent à des positions voisines de celle de la phase α observée aux températures supérieures. La position des pics de la phase β évolue également avec la température de maintien (phénomène bien visible sur le pic $(200)_\beta$ proche de 5,05°).

La fraction massique de phase transformée a également été caractérisée (courbe « Isothermes » sur la figure 2.26(b)). Elle augmente entre 800°C et 550°C ce qui est en accord avec les observations microstructurales (cf 2.3.1) et les évolutions des diffractogrammes (augmentation de l'intensité des pics de phase α). Pour les températures de maintien comprises entre 500°C et 400°C, le taux de phase est sensiblement constant avant de décroître à plus basse température.

Sur cette figure sont également représentées (i) la fraction massique de phase α obtenue lors de sa dissolution au cours d'un chauffage lent (cf 2.2.2) et (ii) celle calculée par le logiciel d'équilibre thermodynamique ThermoCalc en utilisant la base de données de Saunders.

Entre T_β et 550°C, le taux de phase obtenu en fin de transformation isotherme

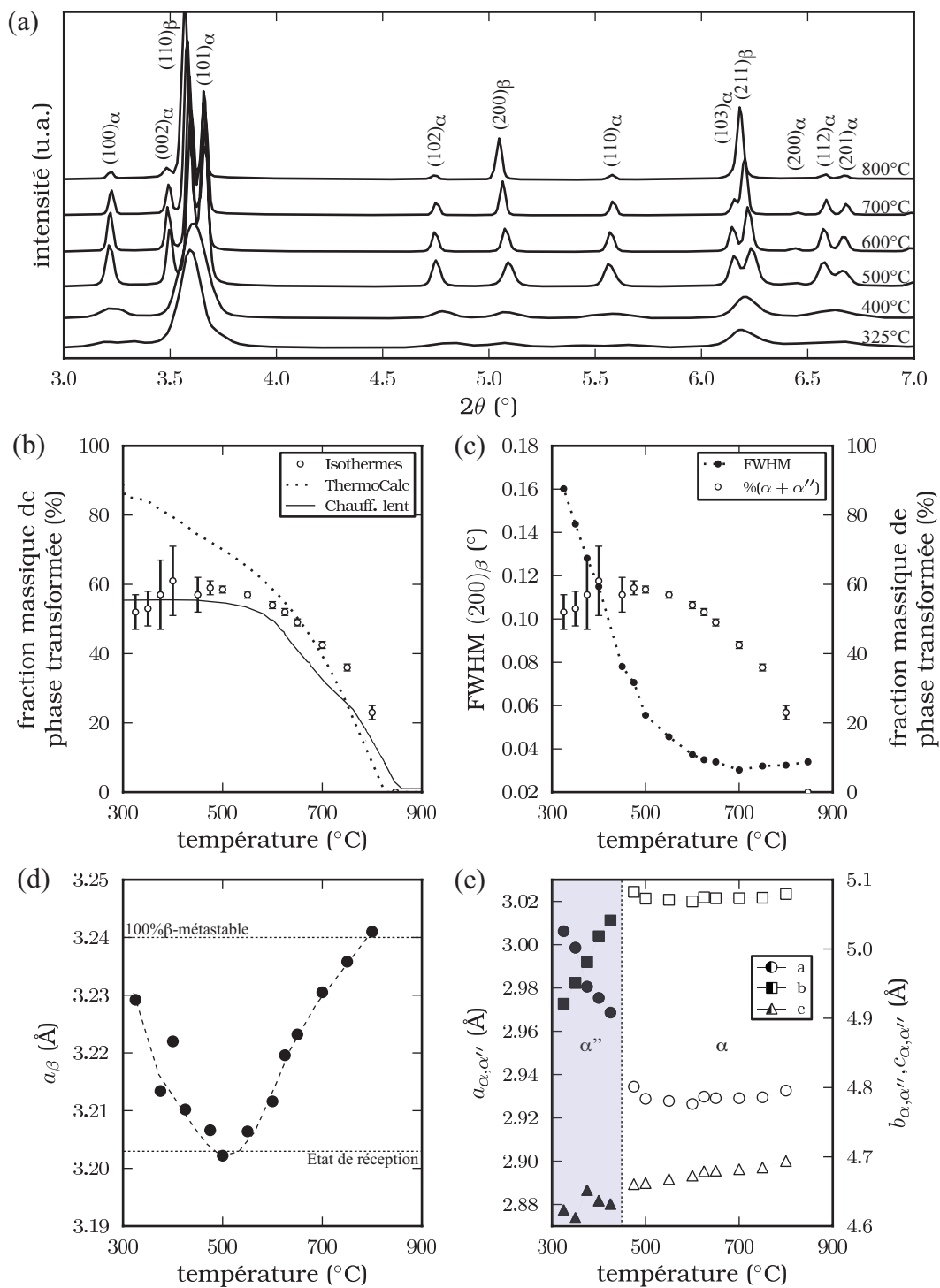


FIG. 2.26: Evolution (a) des diffractogrammes, (b) de la fraction massique de phase transformée, (c) de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$, (d) du paramètre de maille a_β et (e) des paramètres de maille des phases formées en fin de transformations isothermes (tous les résultats ont été mesurés à température ambiante après transformation)

est systématiquement plus élevé que celui caractérisé au cours du chauffage lent. Pour les températures inférieures à 550°C, les taux de phase au cours du chauffage et en fin de transformation isotherme sont sensiblement les mêmes. La fraction maximale de phase α formée pour cet alliage est donc voisine de 57%_m.

Si on compare ces résultats à ceux obtenus par ThermoCalc, des écarts sont observés. ThermoCalc prédit une température de transus T_β voisine de 823°C alors que nous avons mesuré une valeur de 847°C pour notre alliage. Entre T_β et 650°C, le taux de phase mesuré est supérieur à celui calculé. Pour les températures inférieures à 650°C, ThermoCalc prédit une augmentation continue du taux de phase. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces écarts : à basse température, les écarts peuvent être associés à l'état hors équilibre des structures obtenues. Par ailleurs, la base de données à ces faibles températures peut ne pas décrire correctement l'équilibre thermodynamique notamment pour ces alliages très alliés.

Comme on peut le voir sur la figure 2.26(a), la forme des pics change, ils deviennent très larges lorsque la température de transformation diminue. L'évolution de FWHM du pic $(200)_\beta$ en fonction de la température de maintien (pic proche de 5,05°) est présentée figure 2.26(c).

Après transformation aux températures supérieures à 700°C, FWHM est sensiblement constante et a une valeur faible, proche de celle d'une structure 100% β . La matrice β résiduelle semble donc présenter une composition chimique homogène en fin de transformation.

Entre 700°C et 500°C, FWHM augmente. Nous rappelons que ce domaine de température est associé à la précipitation de la morphologie intragranulaire α_{WI} . Dans cette gamme de température, la fraction massique de phase α passe de 42%_m à 700°C à 57%_m à 500°C.

Pour les températures inférieures à 500°C, FWHM augmente très fortement, le taux de phase transformée restant sensiblement constant. Pour ces températures, le produit de transformation est essentiellement α'' et la taille des précipités formés est extrêmement faible (longueurs submicrométriques, épaisseurs inférieures à quelques dizaines de nanomètres) conduisant à des couloirs de matrice très étroits.

L'évolution du paramètre de maille de la phase β est représentée figure 2.26(d). Celui-ci diminue lorsque la température de maintien diminue de 800°C jusqu'à 500°C et augmente pour les températures inférieures. Cette évolution est proche de celle présentée par Delannoy [95] pour l'alliage β -CEZ après transformation isotherme depuis le domaine β .

Il apparaît que la diminution continue de a_β entre 800°C et 500°C est associée à l'augmentation du taux de phase α (ce dernier passe de 22%_m à 800°C à 57%_m à 500°C).

Pour les températures de maintien inférieures à 500°C, le paramètre de maille a_β

est d'autant plus grand que la température est basse et est proche de celui d'une matrice non transformée dont le paramètre de maille est voisin de $3,24\text{\AA}$.

Sur la figure 2.26(e) sont reportés les paramètres de maille a , b et c des phases α'' et α (obtenus à partir des équations (2.11) et (2.12)). Les symboles pleins représentent ceux de la phase α'' et les symboles vides ceux de la phase α . Le paramètre a_α diminue légèrement entre 800°C et 500°C avant d'augmenter sensiblement à 475°C . c_α diminue plus fortement dans cet intervalle de température.

Concernant les paramètres de maille de la phase α'' ($T < 450^\circ\text{C}$), $a_{\alpha''}$ augmente fortement entre 425°C et 300°C alors que $b_{\alpha''}$ et $c_{\alpha''}$ diminue avec la température de maintien. Cette diminution est très marquée pour le paramètre b .

Nous pouvons noter que les paramètres de la structure orthorhombique évoluent de manière à rejoindre ceux de la structure hexagonale à plus haute température.

2.3.3.2 Mesures de dureté

Des mesures de dureté ont été réalisées sur les structures obtenues en fin de transformations isothermes. Les résultats sont présentés sur la figure 2.27 en fonction de la température du maintien. La fraction massique de phases formées est également reportée. Pour chaque échantillon, cinq mesures de dureté ont été réalisées.

Après transformation à 800°C , aucun durcissement n'est observé par rapport à une structure $100\%\beta$ -métastable. C'est même une très faible diminution de dureté qui peut être notée. En diminuant la température de transformation de 800°C à 375°C , la dureté des échantillons augmente. La courbe décroît légèrement pour les températures inférieures mais la dureté reste élevée, proche de 500HV .

Entre 800°C et 550°C , l'augmentation de dureté est associée à l'augmentation du taux de phases formées. En effet, dans les alliages de titane, le principal mode de durcissement structural se fait par précipitation. Pour les températures inférieures à 500°C , la dureté continue à augmenter alors que le taux de phases formées reste sensiblement constant. Cette augmentation est liée à la réduction de la taille des précipités comme on l'a vu au travers des microstructures présentées en 2.3.1.3. Plus la microstructure présente des précipités de grande taille, plus la dureté est faible et inversement. La diminution de la dureté aux températures inférieures à 375°C semble être associée à la diminution du taux de phases formées.

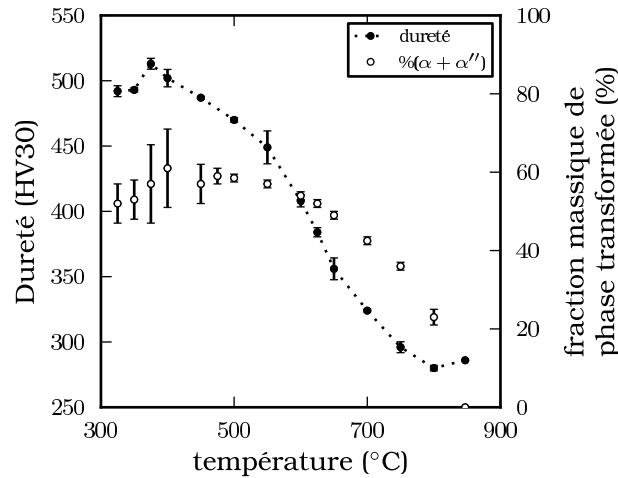


FIG. 2.27: Mesures de dureté HV30 obtenues en fin de transformations isothermes en fonction de la température du maintien. La fraction massique de phases formées est également reportée

2.3.4 Conclusion partielle

Les transformations de phase se produisant au refroidissement depuis le domaine β ont été caractérisées pour l'alliage Ti-5553. Dans un premier temps, nous avons étudié les cinétiques de précipitation par suivi de la variation de résistivité électrique des échantillons au cours du traitement thermique conduisant à l'établissement des diagrammes TTT et TRC. Les résultats montrent que l'alliage Ti-5553 possède une forte trempabilité. La présence d'une quantité importante d'éléments d'alliage substitutionnels à diffusivité modérée rendent les cinétiques de transformation relativement lentes, tant pour les cinétiques de transformation au refroidissement que pour les cinétiques de dissolution des grains α_P .

Le diagramme TTT est composé de quatre courbes en C. L'observation des microstructures obtenues en fin de transformation montre des morphologies communément observées dans les alliages de titane β -métastable pour chacune de ces courbes, associées à différents mécanismes de transformation. Aux températures supérieures à 750°C, les morphologies se formant par germination hétérogène aux joints de grains β/β (α_{GB} et α_{WGB}) sont prépondérantes. Entre 700 et 500°C, la morphologie formée sur des sites de germination intragranulaires (α_{WI}) précipite. Pour les plus basses températures, les précipités se forment là encore sur des sites intragranulaires mais il y a peu de contraste chimique entre les différentes phases. La taille des précipités (épaisseur, longueur) est d'autant plus faible que la température de transformation est basse.

Les transformations conduisant à une précipitation intragranulaire ont été caractérisées par DRX in situ à haute énergie. Nous avons choisi trois températures, chacune caractérisant une des courbes en C du diagramme TTT pour la précipitation intragranulaire.

Pour la transformation réalisée à haute température (610°C), la phase β se décompose directement en un mélange $\beta + \alpha$. Le suivi en continu de l'évolution des paramètres de maille et de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction montre une évolution de ces paramètres, pouvant être associée à une variation de composition chimique des phases dès le début de la transformation. Ce point est discuté plus avant au chapitre 2.5.

Dans le cas des transformations à plus basses températures (410°C et 325°C), les diffractogrammes montrent la formation de la phase orthorhombique α'' . Une étude sur ses caractéristiques structurales montre qu'elles sont proches de celles d'une martensite α'' formée sous contrainte. De plus, le degré d'orthorhombicité de la maille (obtenu à partir des paramètres cristallins) évolue au cours du temps et tend vers celui de la structure hexagonale de la phase α . Dans le cas du maintien à 325°C, nous n'avons pas pu mettre clairement en évidence la formation de la phase ω_{iso} par DRX in situ.

La dernière partie a concerné la caractérisation par DRX et par mesures de dureté des structures obtenues en fin de transformation isotherme. Dans un premier temps, nous avons quantifié la fraction de phases formées en fonction de la température du maintien isotherme. Celle-ci augmente lorsque la température diminue avant de se stabiliser autour de 57%*m* pour les températures inférieures à 550°C en accord avec les observations microstructurales. L'évolution des paramètres de maille montre que la structure orthorhombique de la phase α'' formée à basse température évolue vers la structure hexagonale de la phase α lorsque la température du maintien augmente. Les duretés les plus élevées ont été obtenues après des traitements isothermes à basses températures où la fraction de phases formées est maximale (environ 57%*m* pour cet alliage) et où la microstructure est composée de précipités très fins.

La connaissance du diagramme TTT expérimental et du taux de phases formées d'équilibre nous a permis d'établir un jeu de données pour un modèle de prédiction des cinétiques de transformation basé sur des lois globales de type Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (annexe B). Couplé à un code de calcul par éléments finis, ce modèle métallurgique permet de prédire la proportion de chaque morphologie en divers endroits d'une pièce massive type industrielle lors d'un refroidissement depuis le domaine β .

2.4 Transformations au revenu depuis un état 100% β -métastable

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, ces alliages contenant de la phase β métastable peuvent se décomposer au cours d'un revenu dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$ (figures 1.13 et 1.14). Dans cette partie, nous nous intéressons à cette étape et plus particulièrement à la décomposition de la phase β -métastable héritée d'un refroidissement rapide depuis la température de mise en solution dans le domaine β (les résultats concernant les revenus après mise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$ sont présentés en annexe C).

Dans un premier temps, nous avons caractérisé l'état brut de trempe. Les séquences de transformation ont ensuite été étudiées pour deux températures de revenu (650°C et 325°C) après chauffage rapide jusqu'à la température de revenu. La troisième partie est consacrée à l'influence de la vitesse de chauffage utilisée pour atteindre la température de revenu sur la décomposition de la phase β -métastable ainsi que sur les microstructurales finales obtenues.

2.4.1 Caractérisation de l'état 100% β -métastable

La figure 2.28(a) rappelle le traitement de mise en solution utilisé pour obtenir une structure 100% β . Le refroidissement rapide est réalisé par jets d'hélium gazeux. La vitesse de refroidissement (figure 2.28(b)) est supérieure à 100°C/s au début du refroidissement et diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 10°C/s autour de 300°C.

La micrographie optique obtenue en fin de refroidissement (encart de la figure 2.28(c)) montre des grains β équiaxes dont la taille moyenne est de 350 μm . La phase α ne précipite pas au cours du refroidissement comme l'atteste le diffractogramme RX de la structure trempée (figure 2.28(c)). En effet, celui-ci présente uniquement les pics de la phase parente β . Son paramètre de maille s'élève à 3,2398 $\pm 10^{-4}$ Å.

Afin d'analyser plus finement la structure trempée, une lame mince a été préparée pour l'observation au microscope électronique en transmission (MET). En effet, dans la plupart des alliages de titane β -métastable, une trempe depuis le domaine monophasé β conduit à la formation de la phase ω athermique (ω_{ath}) [37]. Cette phase, qui n'apparaît pas sur le diffractogramme présenté figure 2.28(c), a été mise en évidence par MET dans l'alliage Ti-5553 par différents auteurs [34, 35, 36, 79, 81, 96].

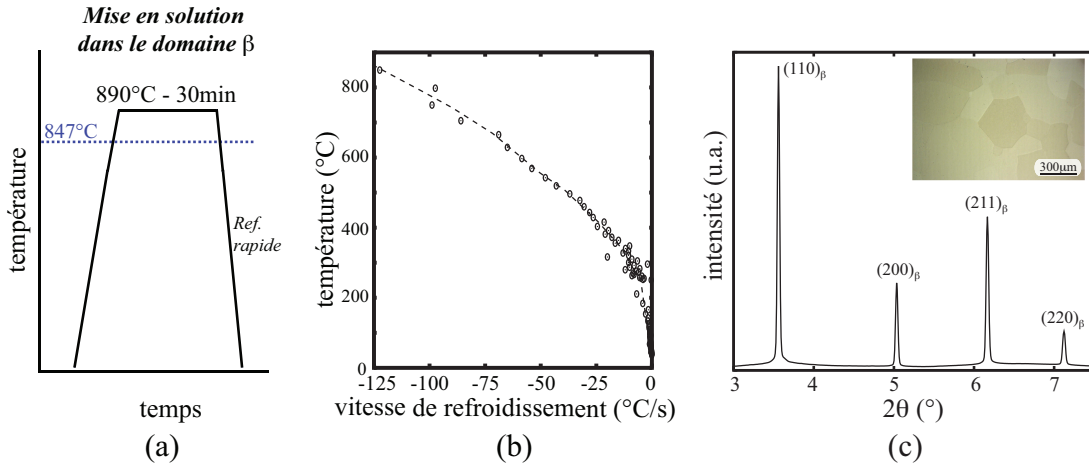


FIG. 2.28: (a) Traitement thermique pour obtenir la structure « brute de trempe ». (b) Vitesse de refroidissement mesurée depuis la température de mise en solution jusqu'à température ambiante. (c) Diffractogramme RX de la structure trempée; encart : micrographie optique de cette structure

La figure 2.29(a) illustre un cliché de diffraction électronique réalisé en axe de zone $[110]_{\beta}$, axe le mieux adapté pour l'observation de la phase ω . Les taches les plus intenses correspondent à la phase parente β . Des taches de diffraction supplémentaires, plus ou moins intenses, sont également présentes. Certaines semblent proches des positions théoriques des taches caractéristiques de la phase hexagonale ω_{ath} (figure 2.29(b) [97]). Selon cet axe de zone, seuls deux des quatre variants de la phase ω_{ath} sont en position de diffraction et positionnés en $\frac{1}{3}\{114\}_{\beta}$, $\frac{1}{3}\{222\}_{\beta}$, $\frac{1}{3}\{112\}_{\beta}$ et $\frac{2}{3}\{112\}_{\beta}$. En superposant les clichés expérimental et théorique (figure 2.29(c)), les taches supposées de ω_{ath} ne sont pas situées exactement aux positions attendues. De plus, des taches de diffraction supplémentaires apparaissent au voisinage des taches de la phase β .

On ne peut donc pas considérer que ces taches sont caractéristiques de la phase ω_{ath} . Ng et coll. ont très récemment mis en évidence la présence d'une phase cubique à faces centrées (cfc) se formant au cours de l'élaboration des lames minces par bombardement ionique dans des alliages β -métastable et β [98]. Les auteurs ont montré qu'il existait une relation d'orientation entre cette phase et la matrice β , telle que :

$$[111]_{cfc} \parallel [110]_{\beta} \quad (2.13)$$

En étudiant attentivement le cliché de diffraction de la figure 2.29(a), toutes les taches (autres que celles de β) ne présentent pas la même intensité. En reliant les taches les plus intenses (figure 2.30(a)), on note la formation d'un hexagone centré sur la tache principale, caractéristique des structures cubiques à faces centrées

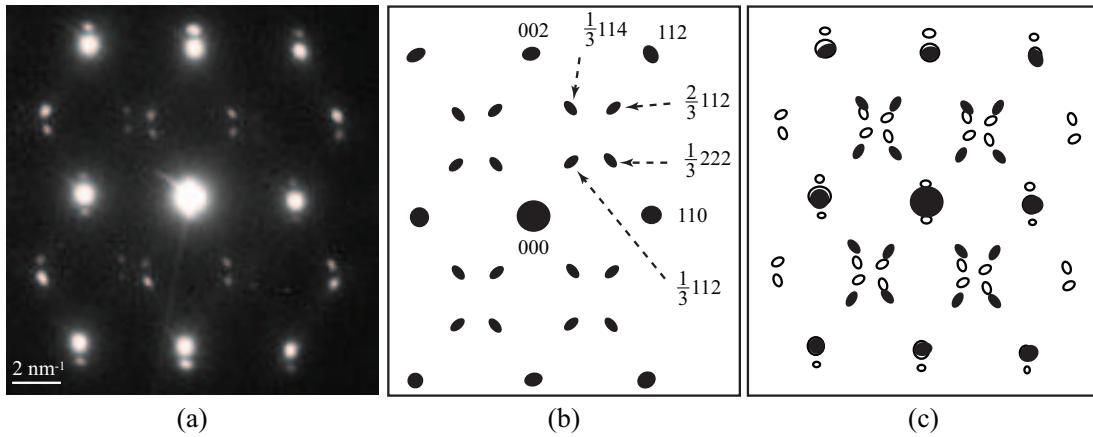


FIG. 2.29: (a) Cliché de diffraction électronique (MET) obtenu en axe de zone $[110]_{\beta}$ de la structure brute de trempe ; (b) Cliché théorique d'une structure $\beta + \omega_{ath}$ [97] ; (c) Superposition des clichés expérimental (taches vides) et théorique (taches pleines)

lorsqu'elles sont observées dans un axe de zone de type $[111]_{cfc}$. Toutes les autres taches ne sont dues qu'au phénomène dit de la double diffraction qui apparaît pour des épaisseurs de lame importantes [99]. En effet, en reportant le centre de l'hexagone sur toutes les autres taches de la phase β , on est capable de reproduire exactement le cliché de diffraction expérimental (figure 2.30(b)).

La présence de ces taches est donc due à la préparation des lames minces par bombardement ionique. De ce fait, une lame prélevée au sein du même échantillon a été amincie par voie électrolytique et observée au MET par Nicolas Escalé (CEMES, Toulouse). Le cliché de diffraction électronique obtenu est présenté figure 2.31 (axe de zone $[110]_{\beta}$). Sur ce cliché, les taches associées à la phase cfc ne sont plus observées. Néanmoins, la présence de traînées diffuses sont présentes entre les taches de β . Des clichés similaires ont été obtenus au sein d'un alliage de la même famille par différents auteurs [34, 36]. En diminuant la température de l'échantillon au cours des observations, Clément a montré qu'elles étaient caractéristiques de la phase hexagonale ω_{ath} présente en très faible quantité [77]. L'aspect diffus des taches est généralement relié à la taille extrêmement faible des précipités [100, 101, 102] mais aussi aux champs de déformation associées au caractère cohérent des interfaces β/ω_{ath} [103].

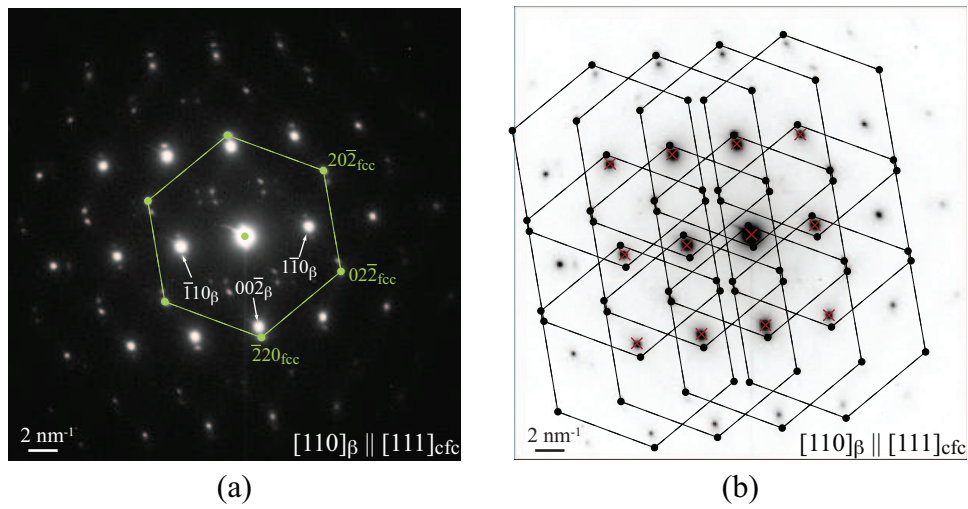


FIG. 2.30: (a) Cliché de diffraction électronique de la figure 2.29(a) où les taches les plus intenses forment un hexagone caractéristique d'une structure fcc observée dans un axe de zone de type $[111]_{fcc}$; (b) Reproduction du cliché de diffraction théorique en déplaçant le centre de l'hexagone de la figure (a) sur toutes les taches de β (phénomène de double diffraction)

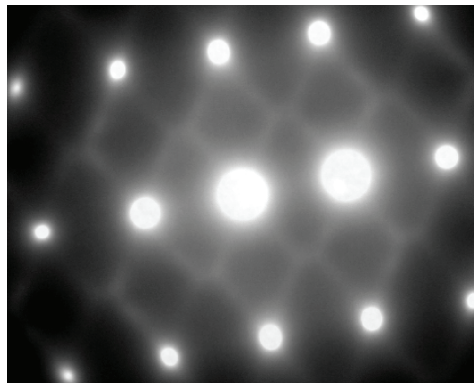


FIG. 2.31: Cliché de diffraction électronique obtenu en axe de zone $[110]_{\beta}$ de la structure brute de trempe sur une lame préparée par voie électrolytique (N. Escalé, CEMES)

2.4.2 Revenus à 650°C et 325°C

La transformation au cours de l'étape de revenu à 650°C et à 325°C (figure 2.8(a)) a été étudiée après un chauffage rapide afin de limiter toute transformation pendant l'étape de chauffe. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus au cours des maintiens isothermes directement après la mise en solution (cf 2.3) afin de comprendre l'influence du passage par la température ambiante sur les transformations de phase.

2.4.2.1 Evolution de la résistivité et microstructures associées

Pour ces essais, la vitesse de chauffage appliquée pour atteindre la température de revenu est de 10°C/s. Le premier échantillon a été maintenu à 650°C pendant 2h et le second a été maintenu à 325°C pendant 14h.

L'évolution de la résistivité électrique au cours de l'étape de chauffe pour les deux traitements est présentée figure 2.32. Dans les deux cas, une diminution de la résistivité électrique est tout d'abord observée lorsque la température augmente. Ce comportement est plutôt atypique étant donné que la majorité des alliages métalliques présente une augmentation de leur résistivité électrique avec la température due aux fortes interactions existant entre phonons et électrons de conduction à haute température. Il est appelé effet NTD (« Negative Temperature Dependence ») et a été attribué à la présence de la phase hexagonale ω_{ath} dans la matrice β [104, 105, 106]. La diminution observée au cours du chauffage est expliquée par une réversion de ω_{ath} en β [39, 107]. Le changement de pente observé vers 450°C sur la figure 2.32 peut être expliqué par la disparition complète de ω_{ath} . Pour les deux températures, une augmentation de résistivité électrique se produit au cours du maintien isotherme.

Les figures 2.33(a) et (b) rapportent les variations relatives de résistivité électrique au cours des maintiens isothermes à 650°C et 325°C respectivement. Sur ces figures sont également reportés les résultats obtenus en condition directe (cf 2.3). La valeur de référence ρ_0 a été prise en début de maintien isotherme avant transformation et l'origine des temps correspond soit au début du traitement thermique (pour les revenus), soit à la fin de la mise en solution (pour les traitements en condition directe).

Dans tous les cas, la résistivité électrique augmente au cours du maintien isotherme, la courbe présentant une allure sigmoïdale. Comme précédemment, la cinétique de transformation à 325°C est beaucoup plus lente que celle observée à 650°C. En comparant maintenant les conditions de traitement, il apparaît que,

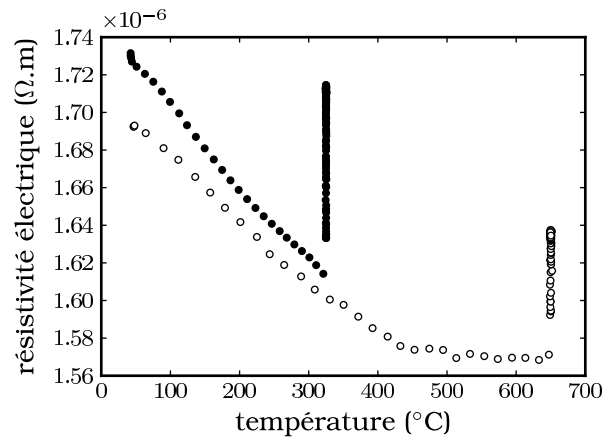


FIG. 2.32: Evolution de la résistivité électrique au chauffage (vitesse : $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$) pour deux échantillons traités à 325°C et 650°C à partir d'une structure $100\%\beta$ -métastable

pour les deux températures, la cinétique de transformation débute plus tôt pour un traitement de revenu. Les temps de fin de transformation sont sensiblement les mêmes.

Afin de comprendre ces différences de cinétique, nous avons tout d'abord analysé les microstructures obtenues en fin de transformation pour les différentes conditions de traitement thermique.

Pour la température de transformation de 650°C (figure 2.34), les micrographies optiques réalisées à faible grossissement (figures supérieures) montrent que dans les deux cas (« revenu » et « direct »), la précipitation intergranulaire se produit sur certains ex-joints de grain β/β . Dans le cas du traitement de revenu, la présence de contraste entre les différents grains β mais également au sein d'un même grain semble indiquer une hétérogénéité de la précipitation. Ce contraste n'est pas observé en condition directe. Les deux micrographies inférieures réalisées à plus fort grossissement valident cette affirmation. En effet, alors qu'en condition directe la densité et la taille des précipités intragranulaires sont homogènes dans l'échantillon, le traitement de revenu fait apparaître des zones circulaires où la précipitation y est plus fine. Des boucles de dislocation seraient à l'origine de ces motifs jouant le rôle de site de germination hétérogène pour les précipités α [77]. Ces motifs n'étant pas observés en condition directe à 650°C , on peut légitimement supposer que la trempe jusqu'à température ambiante depuis la mise en solution est responsable de l'apparition des boucles de dislocation [108]. Cette précipitation intervient en premier lieu comme on l'a vu lors du traitement isotherme à 400°C (figure 2.17(a)). Ceci permet d'expliquer le début de

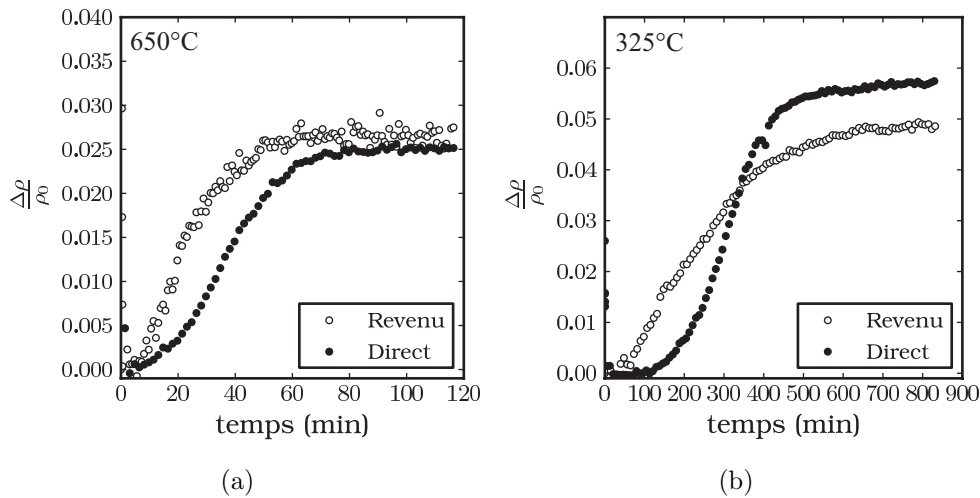


FIG. 2.33: Comparaison de la variation de résistivité électrique des échantillons au cours du maintien isotherme à (a) 650°C et (b) 325°C entre un traitement de revenu et un traitement en condition directe

transformation avancé et l'accélération de la cinétique à 650°C.

Les microstructures obtenues suite aux maintiens à 325°C sont présentées figure 2.35. Dans les deux cas, les précipités sont très difficilement discernables par MEB. Néanmoins, on observe pour le traitement en condition directe, des petits précipités arrangés sous forme de triangles selon le plan de coupe. Pour le traitement de revenu, ces précipités ne sont pas visibles.

Afin d'étudier plus avant les cinétiques de transformation de phase se produisant au cours des deux revenus présentés ci-dessus, des traitements thermiques similaires ont été réalisées sur la ligne à haute énergie ID15B de l'ESRF.

2.4.2.2 Caractérisation des phases par DRX in situ

L'étape de mise en solution a été réalisée au sein du DCR sous vide secondaire afin de limiter l'oxydation des échantillons. Seule l'étape de revenu de la structure 100% β -métastable obtenue est étudiée par DRX in situ pour des températures de 675°C et 325°C. Le dispositif expérimental (figure 2.2) a permis d'appliquer une vitesse de chauffage maximale de 5°C/s.

La figure 2.36(a) représente l'évolution d'une partie des diffractogrammes col-

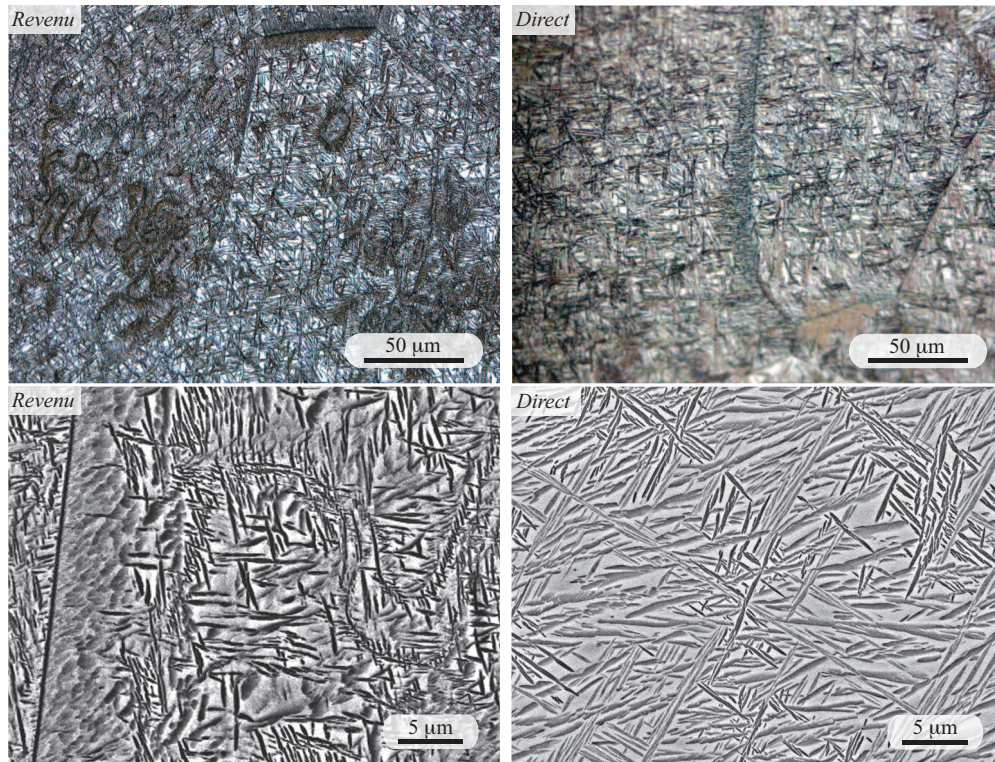


FIG. 2.34: Micrographies optiques et MEB (BSE) des échantillons ayant subi un traitement de revenu (vitesse de chauffage : 10°C/s) ou un traitement en condition directe de deux heures à 650°C

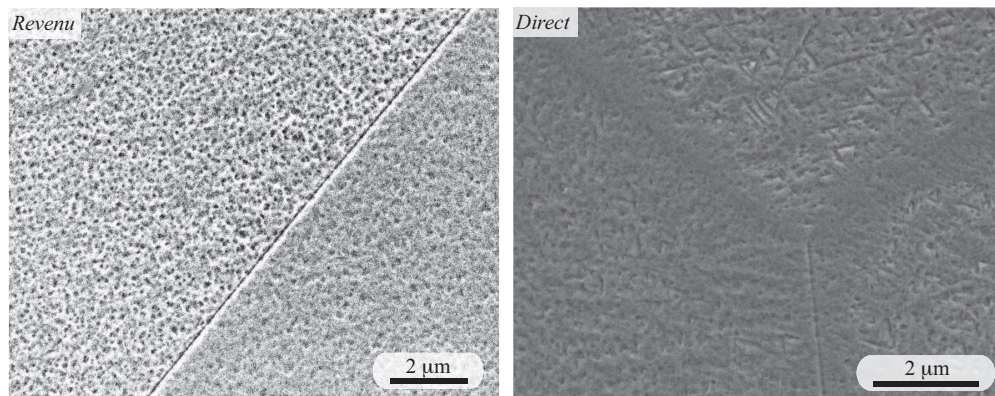


FIG. 2.35: Micrographies MEB (SE) des échantillons ayant subi un traitement de revenu (vitesse de chauffage : 10°C/s) ou un traitement en condition directe à 325°C

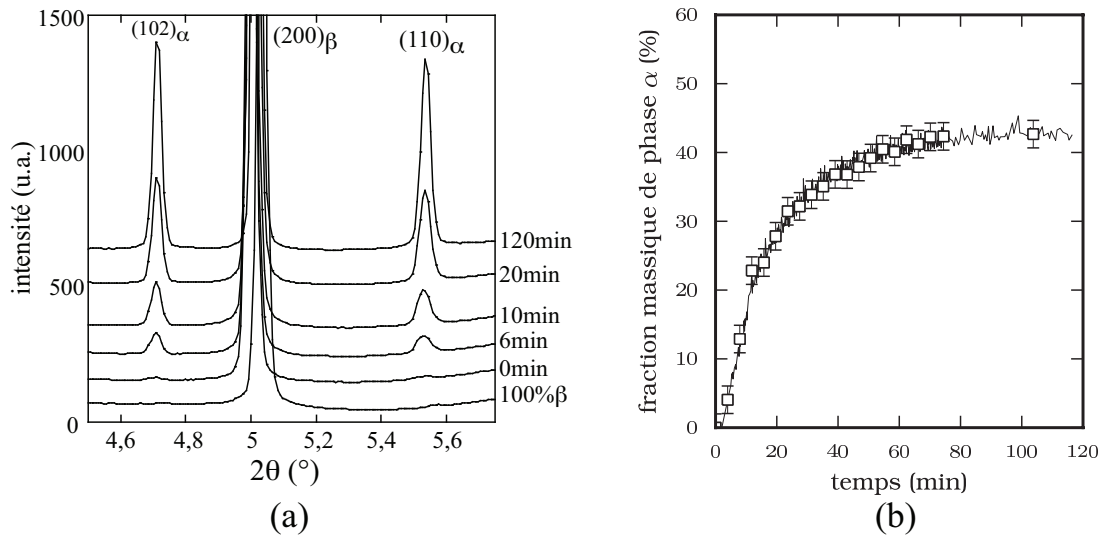
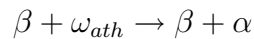


FIG. 2.36: (a) Superposition des diffractogrammes obtenus au cours du revenu à 675°C (le pic $(200)_\beta$ est tronqué) ; (b) Evolution de la fraction massique de phase α formée au cours du revenu à 675°C

lectés au cours du revenu à 675°C. Sur cette représentation, le pic $(200)_\beta$ est tronqué.

Des pics supplémentaires à ceux de la phase β apparaissent dès le début du maintien isotherme à 675°C. Ils sont caractéristiques de la phase hexagonale α (trois minutes ont été nécessaires pour atteindre la température de revenu, aucune phase n'est apparue au cours de cette étape de chauffe). L'augmentation de l'intensité de ces pics au cours du maintien suggère une augmentation de la fraction massique de cette phase. Ceci est confirmé par l'analyse quantitative réalisée à partir de la méthode Rietveld où la fraction massique de phase α formée atteint 43% m en fin de transformation (figure 2.36(b)). La séquence de précipitation pour un revenu à 675°C est donc :



Au cours du revenu à 325°C, des pics apparaissent après 25min de maintien aux positions angulaires 5,7° et 6,7° (figure 2.37(a)). Leur faible intensité rend difficile une analyse quantitative, néanmoins ils sont caractéristiques d'une phase hexagonale simple qui n'est autre que la phase ω isotherme (ω_{iso}). Un pic supplémentaire est observé à la position $2\theta = 4,2^\circ$ apparaissant en même temps que les raies de la phase ω_{iso} (figure 2.37(b)). Il est caractéristique d'une structure cubique à faces centrées que l'on a nommé β_2 . Cette phase a déjà été mise en évidence dans l'alliage Ti17. Elle est apparue lors de la décomposition de la phase β -métastable au cours d'un chauffage lent entre 280°C et 420°C [57]. Après une heure de maintien

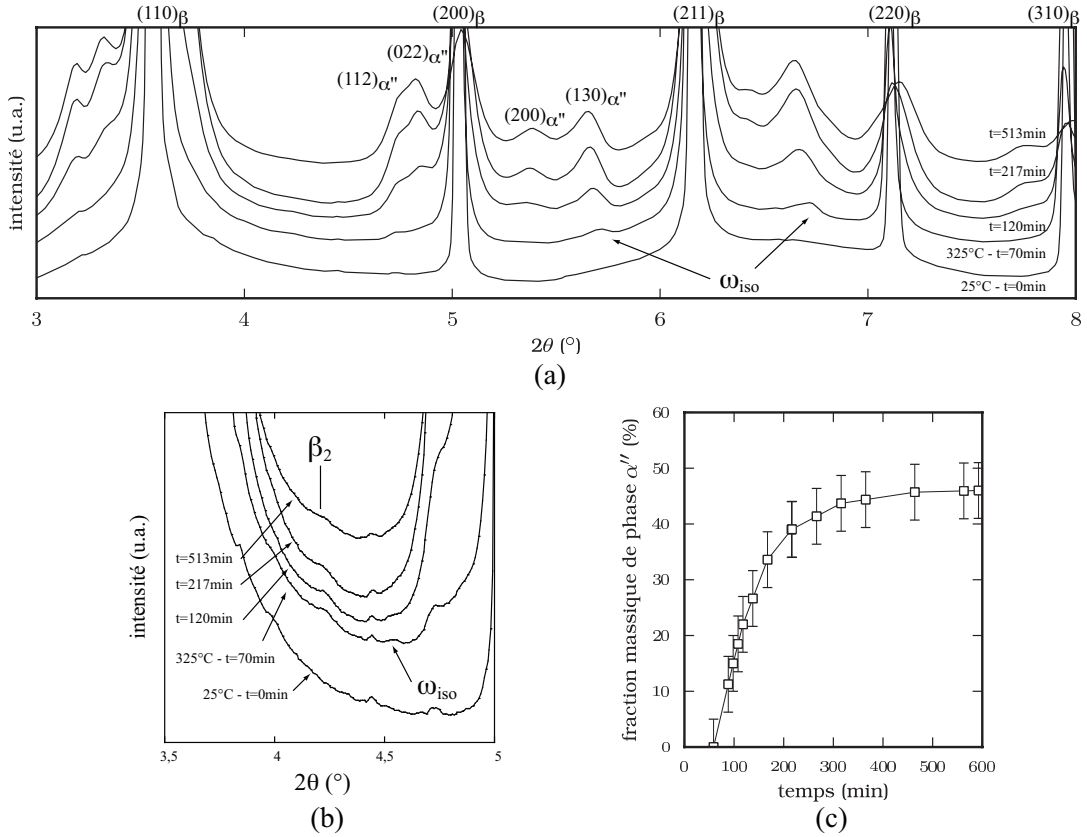
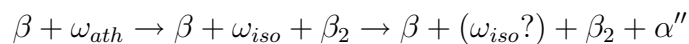


FIG. 2.37: (a) Superposition des diffractogrammes obtenus au cours du revenu à 325°C (les pics de phase β sont tronqués); (b) Même représentation que (a) sur l'intervalle angulaire [3,5°-5°]; (c) Evolution de la fraction massique de phase α'' formée au cours du revenu à 325°C

à 325°C, de nouveaux pics apparaissent et leur intensité croît jusqu'à $t=500$ min. L'ensemble de ces pics a été associé à la formation de la structure orthorhombique α'' . L'évolution de la fraction massique de phase α'' formée au cours du temps est présentée sur la figure 2.37(c). En fin de maintien, elle atteint environ 46% m. Il est difficile d'affirmer qu'en fin de transformation, la phase ω_{iso} est toujours présente. Le pic de β_2 est quant à lui toujours observé.

La séquence de précipitation au cours d'un traitement de revenu à 325°C d'une structure 100% β -métastable peut donc être décrite de la façon suivante :



L'observation d'une cinétique de transformation plus rapide au cours du traitement de revenu (figure 2.33(b)) est directement associée à cette séquence. En effet, plusieurs études ont mis en avant le rôle précurseur des précipités ω_{iso} sur

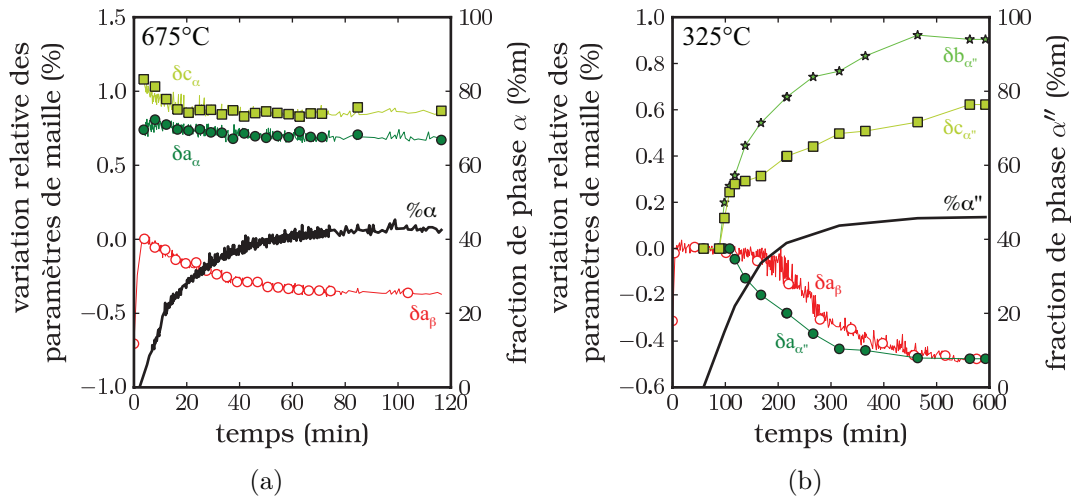


FIG. 2.38: Variation relative des paramètres de maille de β et des phases formées (α ou α'') au cours des revenus à 675°C (a) et 325°C (b). La fraction massique des phases α et α'' est également reportée

la précipitation de la phase α ⁸ (cf 1.2.2.3). Le grand nombre de particules ω_{iso} conduit à une densité élevée de précipités α'' dont la taille reste faible ce qui explique la difficulté de les mettre en évidence par microscopie électronique à balayage.

L'évolution de la variation relative des paramètres de maille des différentes phases au cours des revenus à 675°C et 325°C est illustrée figures 2.38(a) et (b) respectivement. La fraction massique de phases formées est également reportée⁹. Pour le revenu à 675°C, le paramètre de maille de la phase parente diminue dès le début de la transformation et reste constant lorsque la transformation est terminée. Les paramètres de la phase α présente une diminution jusqu'à 20mn de traitement (plus marquée pour c_α) avant de se stabiliser pour les temps supérieurs. A 325°C, la matrice β voit son paramètre diminuer au cours du temps mais la diminution ne se produit pas dès le début de la transformation. Concernant les phases transformées, le paramètre $a_{\alpha''}$ diminue au cours de la transformation alors que $b_{\alpha''}$ et $c_{\alpha''}$ augmentent. Ces évolutions sont semblables à celles observées pour des températures similaires au cours de traitements isothermes en condition directe (cf 2.3.2.2).

⁸On rappelle que la phase α'' que l'on observe clairement sur les diffractogrammes RX a rarement été mise en évidence au cours du revenu dans la littérature

⁹La quantité de phases ω_{iso} et β_2 n'est pas prise en compte du fait de la faible intensité des pics de diffraction

Cette observation est également valable si on trace la variation relative du paramètre a_β et l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$ en fonction du taux d'avancement de transformation pour les deux températures de revenu (figure 2.39).

Dans le cas du revenu à 675°C, δa_β diminue dès le début de transformation. L'amplitude maximale de variation est relativement faible (-0,37%) et inférieure à celle obtenue au cours d'un traitement isotherme à 610°C (>-0,6%, figure 2.22(d)). Ceci est relié au fait qu'en fin de transformation à cette température, la quantité de phase α formée est plus faible qu'à 610°C. Une faible variation de FWHM est observée pour le revenu à 675°C avec une augmentation jusqu'à 70% d'avancement de transformation suivie d'une diminution. La largeur du pic $(200)_\beta$ en fin de transformation est équivalente à celle obtenue pour la structure monophasée β .

Au cours du revenu à 325°C, δa_β reste sensiblement constante jusqu'à 60% d'avancement de transformation avant d'observer une chute pour des taux supérieurs. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic $(200)_\beta$ augmente fortement tout au long de la transformation. Un changement de pente sur la courbe est toutefois observé à partir d'un taux d'avancement de 70%. Comme dans le cas des transformations en condition directe, le pic $(200)_\beta$ présente une dissymétrie vers les angles 2θ les plus élevés. Localisée dans le pied du pic en début de transformation, elle n'influence pas la mesure de FWHM. Pour des taux d'avancement importants, l'intensité du pic diminue fortement, la dissymétrie est prise en compte dans la mesure de FWHM conduisant à cette augmentation abrupte.

2.4.3 Influence de la vitesse de chauffage

Dans la partie précédente, nous avons utilisé une vitesse de chauffage rapide pour atteindre les températures de revenu afin d'éviter toute transformation au cours de l'étape de chauffe. Les changements de phase au cours des maintiens isothermes ont ainsi pu être comparés à ceux mis en évidence dans le cas de traitements en condition directe (maintiens directement après la mise en solution dans le domaine β). Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la vitesse de chauffage sur la décomposition de la phase β métastable au revenu.

2.4.3.1 Evolution de la résistivité électrique et microstructures associées

La figure 2.40(a) illustre les différents traitements thermiques effectués. Trois vitesses de chauffage ont été appliquées : 0,1°C/s, 1°C/s et 10°C/s (les résultats

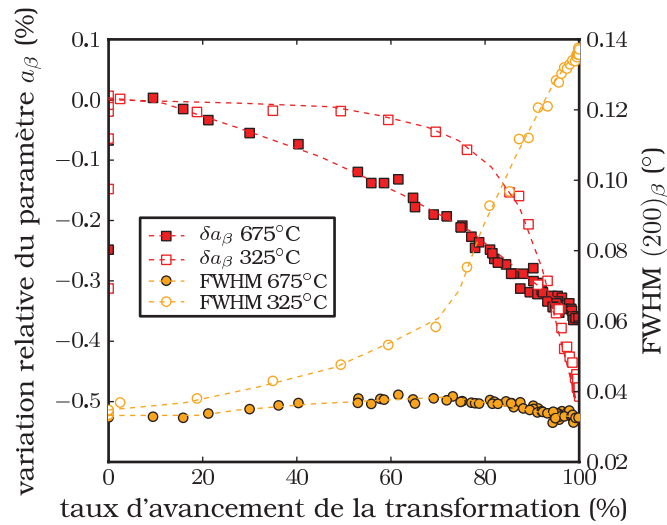


FIG. 2.39: Variation relative du paramètre de maille a_β et évolution de FWHM du pic $(200)_\beta$ en fonction du taux d'avancement de la transformation au cours de revenus à 325°C et 675°C

pour cette dernière vitesse ont été présentés dans la partie précédente et sont reportés ici). L'étape de chauffe est suivie d'un maintien isotherme de 2h à 650°C.

La figure 2.40(b) représente la variation relative de résistivité électrique en fonction du temps pour les trois conditions de revenu. Les croix indiquent l'instant où la température atteint la valeur de 650°C. Dans tous les cas, une diminution de la résistivité électrique est tout d'abord observée lorsque la température augmente. Contrairement au traitement utilisant une vitesse de chauffage rapide où l'augmentation de résistivité électrique ne se produit qu'au cours du maintien à 650°C, des variations importantes sont observées pendant l'étape de chauffe pour les deux autres traitements. En utilisant une vitesse de 1°C/s, l'échantillon voit sa résistivité électrique augmenter au cours du chauffage (à partir de $t=460s$). Cette augmentation se poursuit dans les premiers instants du maintien isotherme avant de se stabiliser. Dans le cas de la vitesse de 0,1°C/s, des variations plus importantes pendant l'étape de chauffe sont observées alors que la résistivité reste sensiblement constante au cours du maintien (nous avons volontairement tronqué cette étape sur la figure)¹⁰. Pendant l'étape de chauffe, la courbe présente des changements de pente marqués à $t=3400s$, 4000s et 4700s.

¹⁰Il est à noter que le plateau observé entre $t=1000s$ et $t=1500s$ est dû à un mauvais contrôle des coefficients PID. Entre 0s et 1000s, l'échantillon a été chauffé à 0,2°C/s en moyenne (de 20°C jusqu'à 170°C). Le four a ensuite maintenu le système à 170°C pendant 500s afin de rejoindre la température de consigne. La vitesse de chauffage entre 170°C et 650°C ($t>1500s$) correspond bien à la vitesse de consigne (0,1°C/s)

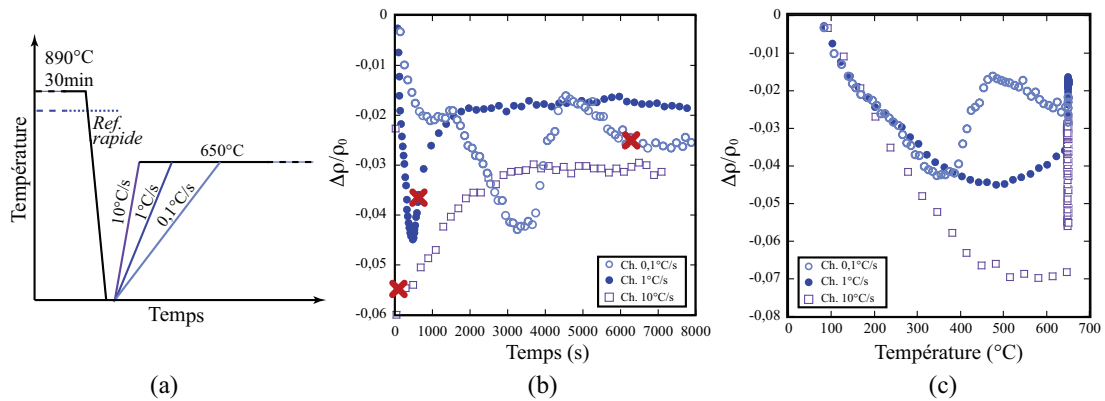


FIG. 2.40: (a) Illustration des traitements thermiques réalisés ; (b) Variation relative de résistivité électrique en fonction du temps pour les trois vitesses de chauffage (les croix représentent l'instant où la température de revenu est atteinte) ; (c) Même représentation mais en fonction de la température

La figure 2.40(c) permet de corréliser les changements de pente observés pendant les étapes de chauffe à la température. Quelle que soit la vitesse de chauffage, un premier changement de pente est observé autour de 130°C. Ce changement de pente a été associé au début de réversion de ω_{ath} en β . Aux températures plus élevées, des différences apparaissent. Nous rappelons que pour la vitesse de 10°C/s aucune précipitation n'a été mise en évidence au cours du chauffage (cf 2.4.2.2). Pour la vitesse de 1°C/s, une augmentation de résistivité électrique se produit à partir de 480°C environ et se poursuit pendant le maintien isotherme à 650°C. Pour la vitesse de 0,1°C/s, l'augmentation de résistivité électrique a lieu entre 350°C et 500°C. Une inflexion de la courbe est observée à 430°C. Au-delà de 500°C, la résistivité diminue jusqu'à la température de revenu.

Des observations microstructurales ont été réalisées à la fin de chaque traitement. Les micrographies MEB sont présentées figure 2.41. Les grains α formés pour les trois vitesses de chauffage (en contraste sombre sur les micrographies) présentent de grandes différences en terme de taille et de morphologies. La densité de précipitation est également fortement dépendante de la vitesse de chauffage.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, une vitesse de chauffage de 10°C/s mène à une microstructure relativement grossière. Les grains α ont une longueur moyenne de l'ordre de 6 μ m et une épaisseur de 600nm. La densité de précipités y est faible laissant de grandes zones de phase β sans précipités. La précipitation s'effectue en premier lieu sur des défauts issus de la trempe tels que des boucles de dislocations.

Lorsque la vitesse de chauffage diminue, la microstructure devient de plus en

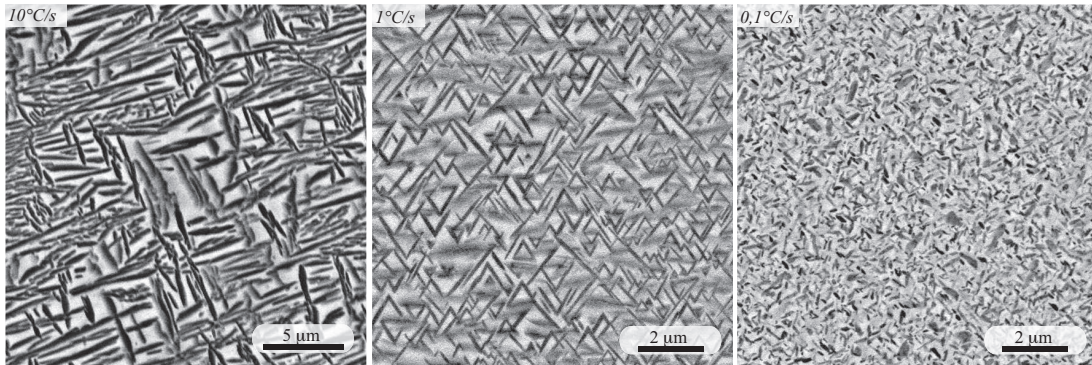


FIG. 2.41: Micrographies MEB réalisées à la suite des traitements de revenu de la figure 2.40(a)

plus fine et la densité de précipitation augmente. Pour la vitesse la plus lente, les précipités sont distribués de façon homogène dans le grain β . Ceux-ci présentent une morphologie quasi nodulaire avec une longueur moyenne de l'ordre de 320nm et une épaisseur moyenne de 100nm.

Une vitesse de chauffage intermédiaire (1°C/s) conduit à des précipités de longueur moyenne 700nm et d'épaisseur moyenne 90nm (figure 2.41). Ceux-ci présentent un arrangement sous forme de triangles sur le plan de coupe. De plus, la morphologie n'est pas homogène au sein d'un grain β comme le montrent les micrographies présentées figure 2.42. La micrographie optique (MO) présente de forts contrastes entre le centre des grains β et au voisinage des joints de grains. On note également la précipitation de phase α sur certains joints de grains β/β . Les contrastes observés sont clairement associés à un gradient de densité de précipitation et de taille de précipités lorsqu'on observe la microstructure à plus fort grossissement (MEB1). Au voisinage du joint de grains β/β , les précipités α formés présentent des tailles plus importantes qu'au centre des grains. Ces différences sont bien mises en évidence sur les micrographies MEB2 et MEB3 montrant les microstructures obtenues proches d'un joint triple et à l'intérieur d'un grain respectivement. On peut également noter sur la micrographie MEB1 des précipités de phase α formés sur des défauts linéaires voire des boucles de dislocations au voisinage du joint de grain.

Pour cette vitesse de chauffage, l'échantillon présente une augmentation de sa résistivité électrique dès l'étape de chauffe (figure 2.40(b)). Afin d'avoir un aperçu de la microstructure au début du maintien isotherme à 650°C, un essai a été réalisé dans les mêmes conditions et l'échantillon a été trempé dès que la température de revenu a été atteinte (figure 2.43). La micrographie optique (gauche) met clairement en évidence de forts contrastes. Une précipitation extrêmement fine et

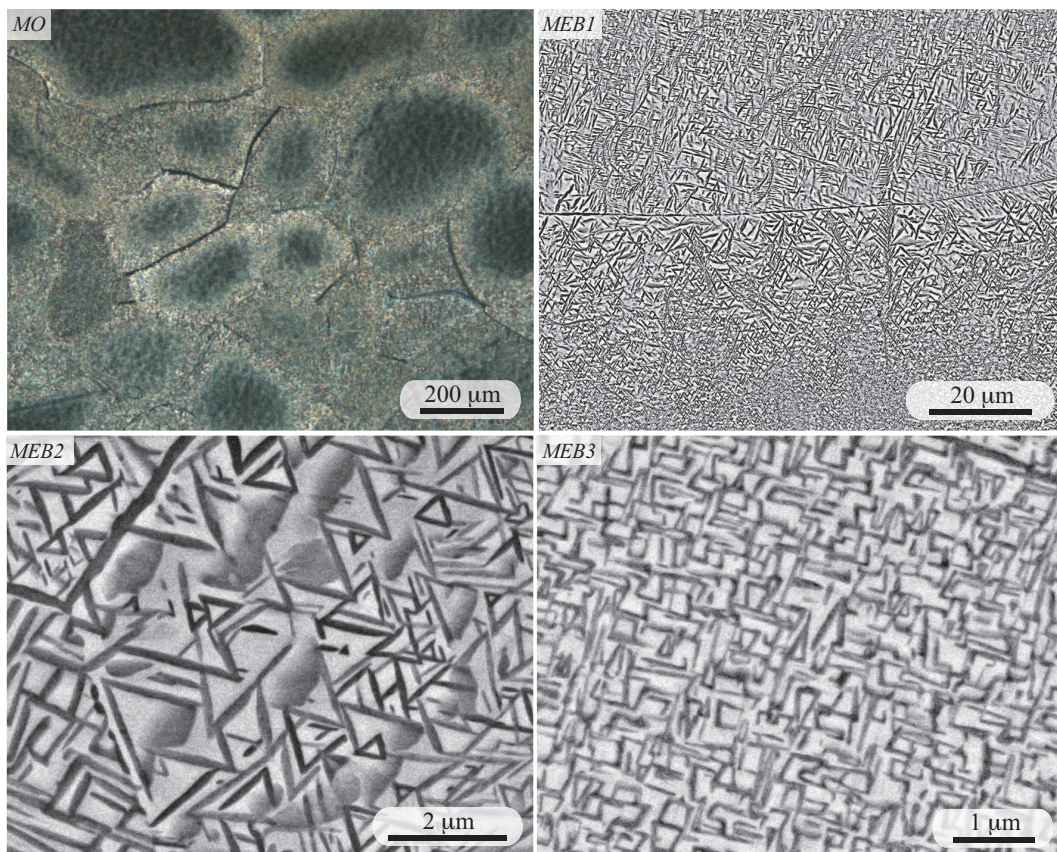


FIG. 2.42: Micrographies optique et MEB réalisées à la suite du revenu de 2h à 650°C après chauffage à 1°C/s

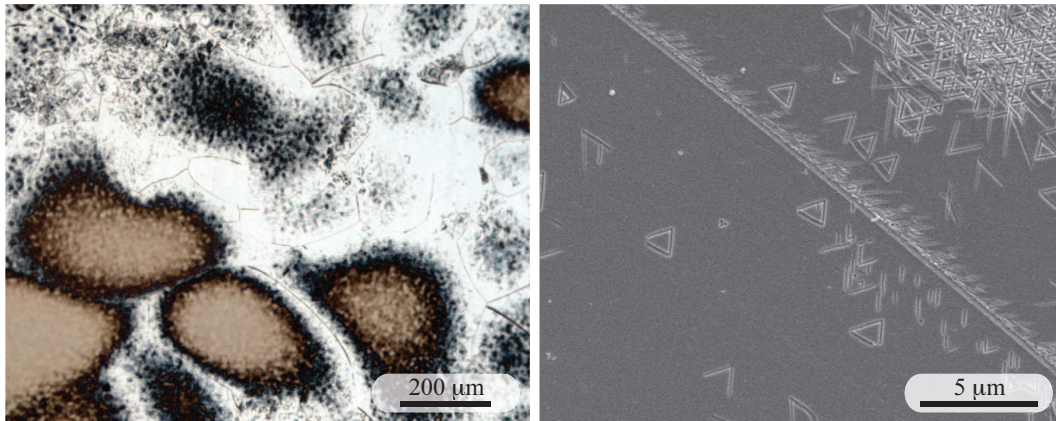


FIG. 2.43: Micrographies optique (gauche) et MEB (droite) réalisées après chauffage à 1°C/s jusqu'à 650°C directement suivi d'une trempe

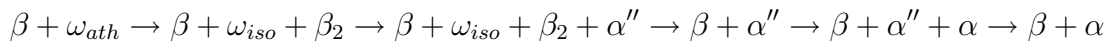
dense est observée au centre des grains β les plus gros ainsi que sur certains ex-joints de grains β/β et sur des défauts présents dans la matrice. Au voisinage des joints de grain, une zone quasiment dénuée de toute précipitation est observée. Cette hétérogénéité a déjà été mise en évidence par différents auteurs [28, 46, 77, 109, 110]. Elle a été attribuée à la distribution de lacunes dans le grain. En effet, au cours de la trempe depuis la mise en solution, les lacunes présentes au coeur des grains se retrouvent piégées car elles n'ont pas le temps d'atteindre un puits de lacunes. Celles présentes au voisinage d'un puits (un joint de grain par exemple) sont capables de se recombinaison créant une zone où la fraction de lacunes est moindre. Sachant que la présence de lacunes conduit à accélérer les cinétiques de précipitation [111, 112], le coeur des gros grains β présente une précipitation très dense et homogène alors qu'au voisinage du puits (joint de grain), la précipitation est limitée voire inexistante. Cette hypothèse est également appuyée par le fait que le coeur des grains β les plus petits n'est pas transformé. Au cours du chauffage, la précipitation au centre des grains se produit, avec des précipités de faible taille. Les précipités formés par la suite à 650°C aux joints des grains bénéficieront d'une force motrice plus faible, leur densité sera plus faible et leur taille plus importante.

2.4.3.2 Caractérisation des phases par DRX in situ

Les évolutions de résistivité électrique montrent que, pour une même température de revenu, les changements de phase se produisant au cours de l'étape de chauffe jouent un rôle fondamental sur les microstructures finales. La décomposition de la phase β -métastable au chauffage a été analysée par DRX in situ à haute énergie. Nous présentons les résultats obtenus pour des vitesses de chauffage de

0,05°C/s et 0,5°C/s jusqu'à 650°C et pendant un maintien de deux heures à cette température¹¹. Les résultats sont présentés figures 2.44 et 2.45 respectivement. Les évolutions des diffractogrammes au cours des traitements thermiques sont présentées figures (a). Pour une meilleure visualisation des nouveaux pics formés, les pics de phase β (positionnés à 3,6°, 5,05° et 6,2°) sont tronqués.

Pendant le chauffage à 0,05°C/s (figure 2.44(a)), les premiers pics apparus sont ceux de la phase ω_{iso} à partir de 270°C et de β_2 à partir de 310°C. Ces pics ne sont plus détectés pour des températures supérieures à 410°C. Le domaine d'existence de la phase ω_{iso} est en bon accord avec les résultats obtenus sur d'autres alliages de titane β -métastable tels que le Ti-LCB [44], le β -CEZ [83] ou le Ti17 [57]. A partir de 380°C, les pics caractéristiques de la structure orthorhombique α'' apparaissent et leur intensité croît avec la température. Entre 500 et 600°C, les doublets de pics caractéristiques de cette structure ne sont plus distingués et des pics très larges sont observés. La transition $\alpha'' \rightarrow \alpha$ se produit donc dans cet intervalle de température. Pour les températures supérieures à 600°C, seuls les pics des phases β et α sont observés. La largeur des pics de phase α diminue entre 600°C et 650°C et ils ne présentent pratiquement plus d'évolution au cours du maintien isotherme. La séquence de précipitation pour la vitesse de 0,05°C/s peut être décrite par :



L'évolution de la fraction massique des phases α'' et α en fonction du temps est portée figure 2.44(b). La température de l'échantillon est également donnée. Pour cette vitesse de chauffage, les transformations de phase se produisent principalement au cours de l'étape de chauffe comme le laissait supposer les variations de résistivité électrique pour un chauffage lent (figure 2.40).

Il est intéressant de signaler l'évolution continue de la position des pics de phase α'' vers la position finale des pics de phase α lorsque la température augmente (figure 2.44(a)). Ceci est également illustré figure 2.44(c), qui représente l'évolution des paramètres de maille des phases α'' et α (on considère la phase α comme une structure orthorhombique avec $b_\alpha = \sqrt{3}.a_\alpha$). Les paramètres cristallins de la phase α'' évoluent de façon continue vers ceux de la phase α à plus haute température. Ces résultats rejoignent les évolutions mentionnées pour un traitement isotherme à 410°C (cf 2.3.2.2) et semblent indiquer qu'il y ait bien une évolution de la structure orthorhombique vers la structure hexagonale plutôt que dissolution de α'' et précipitation de phase α .

Les mêmes représentations sont illustrées figure 2.45 pour la vitesse de chauffage

¹¹La mise en évidence des pics de phases formées pour les vitesses de 0,1°C/s et 1°C/s est assez délicate. Le choix de vitesses plus faibles permet d'analyser plus aisément et plus finement les diffractogrammes

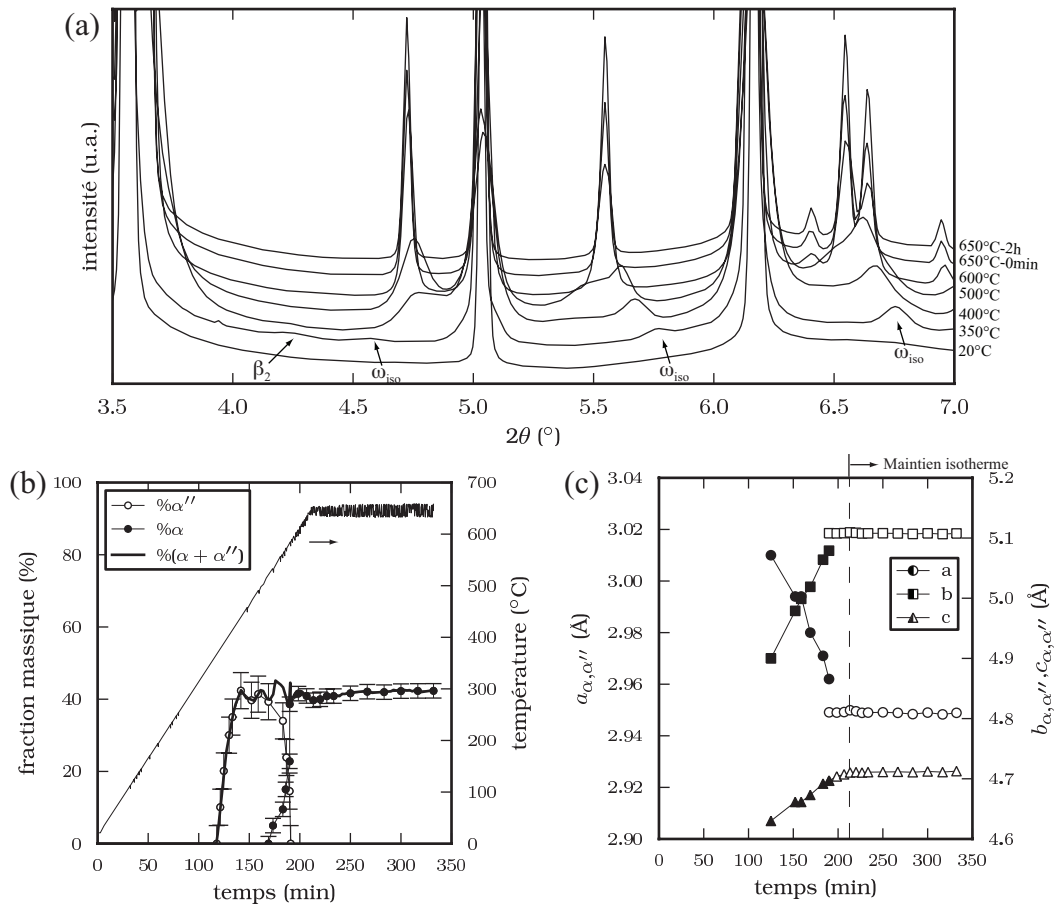


FIG. 2.44: (a) Superposition des diffractogrammes obtenus au cours du revenu à 650°C en utilisant une vitesse de chauffage de 0,05°C/s (les pics de phase β sont tronqués); (b) Evolution de la fraction massique des phases formées au cours du traitement (la température de l'échantillon est également reportée); (c) Evolution des paramètres de maille des phases formées

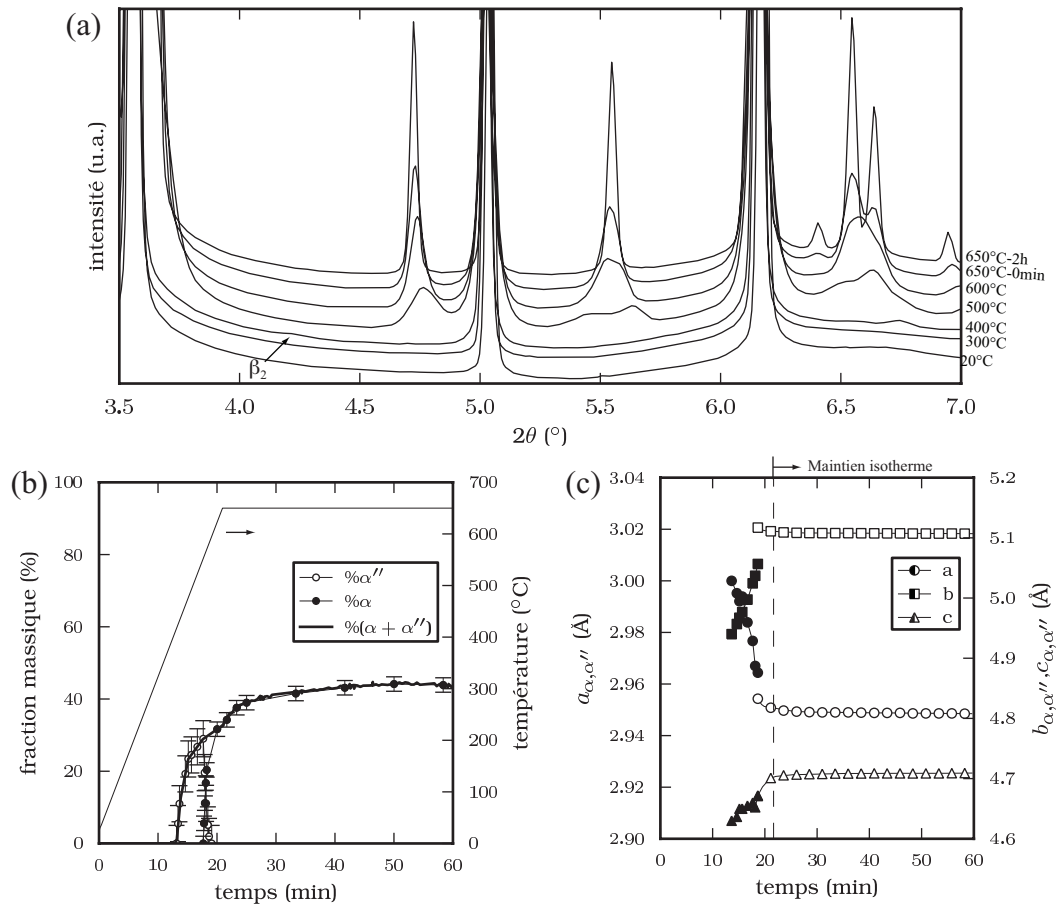


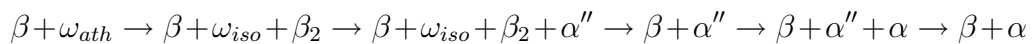
FIG. 2.45: Représentations identiques à celles de la figure 2.44 pour une vitesse de chauffage de $0,5^\circ\text{C/s}$

de 0,5°C/s. Au cours de l'étape de chauffe, les premiers pics apparus (figure (a)) sont encore ceux de la phase ω_{iso} à partir de 355°C et de β_2 à partir de 385°C. Cependant, leur mise en évidence a été rendue difficile par leur très faible intensité dénotant une faible fraction massique. Ces pics ne sont plus détectés pour des températures supérieures à 420°C. La phase α'' apparaît vers 415°C et l'intensité de ses pics augmente avec la température. A 600°C, des pics très larges sont observés. Lorsque la température atteint 650°C, seuls les pics des phases β et α sont détectés. Au cours du maintien isotherme, l'intensité de ces derniers augmente indiquant que la transformation se poursuit à 650°C. Ceci est validé par la figure 2.45(b) montrant que la fraction massique de phases formées augmente encore en début de maintien et y atteint la valeur maximale. Cette évolution explique l'augmentation de résistivité électrique pendant la chauffe et qui se poursuit à 650°C (figure 2.40) pour la vitesse intermédiaire de 1°C/s. Les paramètres de maille des phases α'' et α présentent des évolutions identiques à celles présentées précédemment. Néanmoins, la phase α'' se formant à des températures supérieures, les paramètres cristallins en début de transformation sont plus proches de ceux de la phase α .

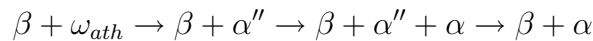
La séquence de précipitation pour cette vitesse est identique à celle présentée pour la vitesse de 0,05°C/s. Néanmoins, les températures de début de transformation sont plus élevées et une vitesse de 0,5°C/s semble être une vitesse limite pour la précipitation des phases ω_{iso} et β_2 . D'autres vitesses de chauffage ont été testées ce qui nous a permis de tracer une partie du diagramme TCC (Transformation Continue au Chauffage) de l'alliage Ti-5553 au revenu depuis une structure 100% β -métastable. Celui-ci est présenté figure 2.46.

D'après ce diagramme, la séquence de précipitation varie selon la vitesse de chauffage utilisée.

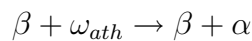
- Pour les vitesses inférieures à 0,6°C/s, elle est décrite par :



- Entre 0,6°C/s et 1,4°C/s, la formation des phases métastables ω_{iso} et β_2 est évitée conduisant à la séquence suivante :



- Pour les vitesses supérieures à 1,4°C/s, le domaine de précipitation de la phase α'' est évité. La séquence de précipitation est directement :



2.4.3.3 Influence de la métastabilité de la phase β

Les traitements de revenu directement depuis un état 100% β -métastable sont rarement utilisés pour les applications aéronautiques [9]. Une étape intermédiaire

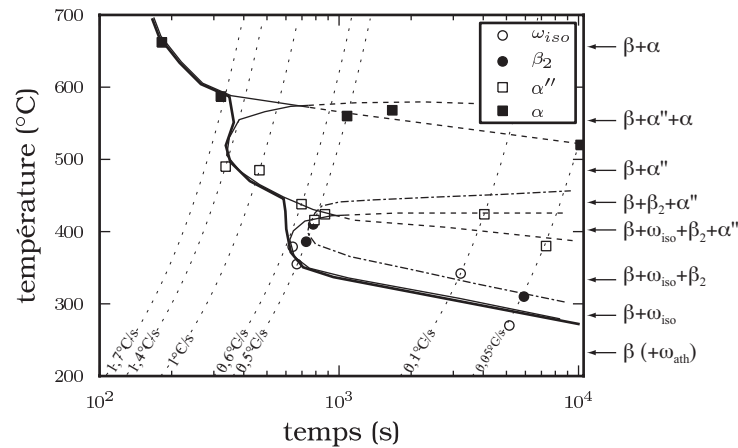


FIG. 2.46: Diagramme TCC de l'alliage Ti-5553 au revenu depuis une structure 100% β -métastable

de mise en solution dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$ proche de T_β est souvent réalisée permettant de précipiter une certaine quantité de phase α dite primaire (figure 1.13, étape IVa). Comme les éléments d'alliage partitionnent entre α_P et β , la phase β refroidie rapidement à la suite de cette mise en solution aura une composition chimique différente de celle de l'alliage : elle est enrichie en éléments β -gènes et appauvrie en éléments α -gènes. La décomposition de la phase β -métastable au revenu peut être influencée par ce chemin thermique.

Dans cette partie, nous analysons l'influence de la composition chimique de la phase β métastable sur un traitement de revenu particulier (l'ensemble des résultats au revenu depuis un état $\alpha + \beta$ -métastable est présenté en annexe C). Un échantillon à l'état de réception (microstructure bimodale, figure 2.5) a été mis en solution à 800°C pendant 30min suivi d'un refroidissement rapide jusqu'à température ambiante. Au cours de cette étape, la phase α_s est dissoute et 15% m de nodules α_P sont retenus. Un traitement de revenu à 600°C a ensuite été réalisé en appliquant une vitesse de chauffage de 0,1°C/s.

La figure 2.47(a) compare les évolutions de résistivité électrique au chauffage (0,1°C/s) à partir des deux différents états β -métastable (100% β -métastable et 15% $\alpha + 85\%\beta$ -métastable). Dès le début du chauffage, la résistivité électrique diminue dans les deux cas. Un changement de pente au cours de la diminution (autour de 150°C) est systématiquement observé. Pour l'état $\alpha + \beta$ -métastable, l'augmentation de la résistivité électrique intervient à partir de 450°C (350°C pour l'état 100% β -métastable) et se poursuit jusqu'à la température de revenu. Pendant le maintien isotherme à 600°C, une légère diminution de la résistivité électrique est observée.

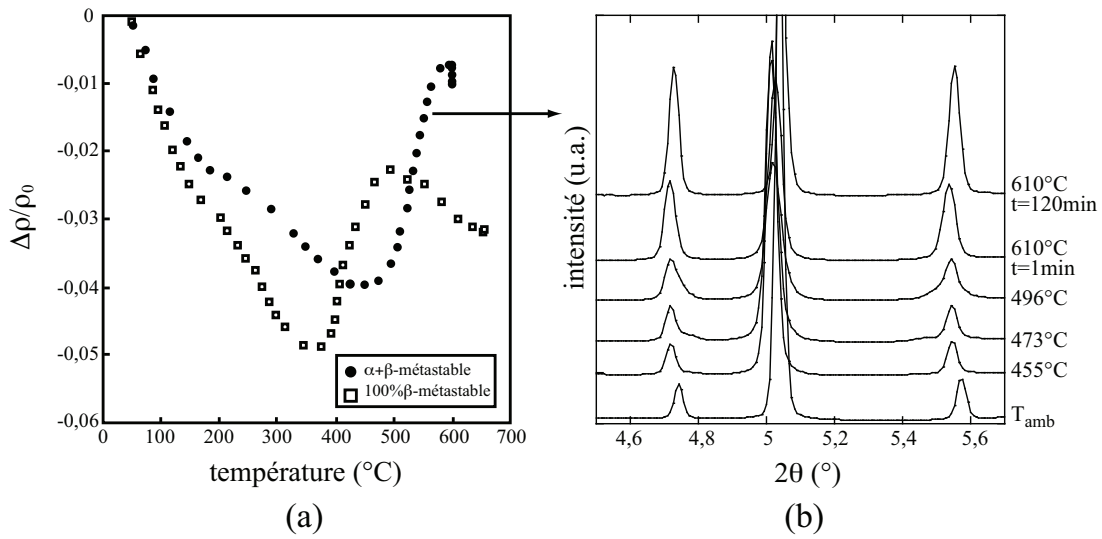
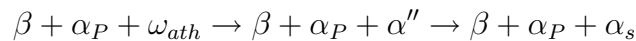


FIG. 2.47: (a) Variation relative de résistivité électrique au chauffage à 0,1°C/s pour les deux états β -métastable; (b) Superposition d'une partie des diffractogrammes collectés au cours du revenu à 610°C à partir d'un état $\alpha + \beta$ -métastable en utilisant une vitesse de chauffage d'environ 0,14°C/s

Des expériences de DRX in situ ont été réalisées en appliquant le même chemin thermique. L'évolution des diffractogrammes est illustrée figure 2.47(b). Entre la température ambiante et 455°C, les pics de phase β (autour de 5°) et de la phase α_P (4,75° et 5,55°) conservent la même intensité, mais leur position change due à l'augmentation de température. Aucune transformation de phase n'est détectée par DRX. Pour les températures supérieures à 455°C, des épaulements apparaissent côté droit du pic (102) $_{\alpha}$ (position angulaire 4,75°) et côtés gauche et droit du pic (110) $_{\alpha}$ ($2\theta=5,55^\circ$), mettant en évidence un changement de phase (un zoom sur ces pics particuliers est présenté figures C.4(c) et (d) de l'annexe C). Cette nouvelle phase est identifiée comme la structure orthorhombique α'' . A plus haute température, ces épaulements deviennent plus proéminents et dans le même temps, l'intensité des pics de phase α augmente. A 600°C, les pics α'' ne peuvent plus être distingués menant à une structure composée exclusivement des phases α et β . Au cours du maintien à 610°C, l'intensité des pics α augmente légèrement. La séquence de transformation est décrite par :



La décomposition de la phase β -métastable est similaire à celle observée à partir d'un état 100% β -métastable chauffé à 1°C/s. Ainsi, l'augmentation de la quantité d'éléments β -gènes de la matrice peut retarder voire supprimer la formation de ω_{iso} .

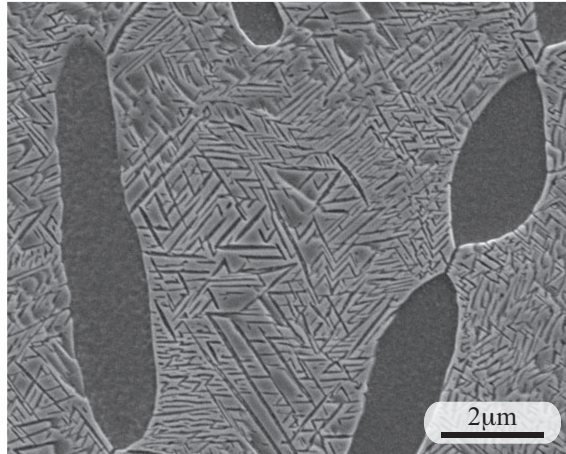


FIG. 2.48: Micrographie MEB de la structure obtenue après revenu de 2h à 600°C à partir d'un état $\alpha + \beta$ -métastable en utilisant une vitesse de chauffage de 0,1°C/s

La figure 2.48 illustre la microstructure obtenue en fin de traitement. Les grains de phase α_P n'ont pas été modifiés, mais nous pouvons observer une grande densité de précipités α_S qui se sont formés entre ces grains α_P ; leur morphologie est de type aciculaire, leur épaisseur très fine, les précipités se présentant suivant des arrangements auto-organisés. La morphologie de la phase α_S ressemble sans conteste à celle observée dans le cas d'un revenu de la structure 100% β -métastable à une vitesse environ égale à 1°C/s.

2.4.4 Conclusion partielle

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à étudier la décomposition de la phase β métastable pour diverses conditions de revenu. La présence de phase hexagonale ω_{ath} en très faible quantité à l'état brut de trempe a pu être mise en évidence par diffraction des électrons. Cette présence est appuyée par le fait que les échantillons subissant un traitement de revenu voient leur résistivité électrique diminuer avec l'augmentation de température.

Des revenus à 650°C et 325°C ont été réalisés pour évaluer l'influence du passage par la température ambiante par rapport à un traitement où les échantillons sont amenés directement à la température de maintien après la mise en solution. Une vitesse de chauffage suffisamment rapide est utilisée afin d'éviter toute précipitation au cours de l'étape de chauffe.

Pour les traitements de revenu, les cinétiques de précipitation sont plus rapides comparées à un traitement direct. A 650°C, cette accélération est justifiée par la

précipitation de la phase α en premier lieu sur des défauts formés au cours de la trempe (boucles de dislocations par exemple) devenant des sites de germination hétérogène. Cette précipitation n'est pas mise en évidence en condition directe. Pour les traitements à 325°C, le passage par la température ambiante favorise la formation de phases métastables. En effet, les résultats de DRX in situ montrent la formation des phases ω_{iso} (hexagonale simple) et β_2 (cubique à faces centrées) avant l'apparition de la structure orthorhombique α'' . En condition directe, la phase ω_{iso} n'a pas pu être clairement mise en évidence à partir des diffractogrammes. De nombreux auteurs ont montré que les précipités ω_{iso} jouent le rôle de sites de germination hétérogène pour la précipitation ultérieure (α'' dans notre cas) pouvant expliquer l'accélération des cinétiques au cours du revenu. Enfin, le rôle des lacunes est également à considérer.

Au travers des évolutions des paramètres de maille des différentes phases au cours des traitements thermiques, les mécanismes de formation des phases α et α'' ne semblent pas être fondamentalement modifiés par le passage par la température ambiante.

Des vitesses de chauffage rapides ne sont applicables qu'à des échantillons de petites dimensions. Les pièces massives peuvent présenter des gradients thermiques dans l'épaisseur conduisant à des vitesses de chauffage différentes en divers endroits de la pièce. L'influence de ce paramètre du traitement thermique a donc été étudié dans un second temps.

Selon la vitesse utilisée, des changements de phase peuvent se produire au cours de l'étape de chauffe. Si la vitesse est faible (inférieure à 0,6°C/s), les phases métastables ω_{iso} et α'' se forment avant l'observation de la structure hexagonale α . La structure cfc β_2 a également été observée et semble être associée à la précipitation d' ω_{iso} . Pour des vitesses de chauffage intermédiaires, les phases ω_{iso} et β_2 n'apparaissent plus, α'' est la première phase qui précipite avant α . Pour des vitesses de chauffage rapides, la phase β métastable se décompose directement en $\beta + \alpha$.

A partir de l'évolution des paramètres de maille, il apparaît que la structure orthorhombique α'' évolue systématiquement vers la structure hexagonale de la phase α lorsque la température augmente ou lorsque les temps de maintien isotherme sont suffisamment longs.

Enfin, le domaine de formation de ω_{iso} et α'' dépend également de la composition chimique de la phase β métastable. Pour un état enrichi en éléments β -gènes (obtenu après mise en solution dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$), la formation de ω_{iso} (et β_2) est supprimée pour une vitesse de 0,1°C/s.

Les microstructures obtenues en fin de transformation sont fortement dépendantes de la séquence de précipitation. En effet, la morphologie des précipités α est directement associée à la formation ou non des différentes phases métastables mentionnées ci-dessus. La formation de ω_{iso} mène à une distribution très

fine et homogène de précipités α . Lorsque α'' se forme directement à partir de β , les précipités présentent systématiquement un arrangement auto-organisés sous forme de triangles dans le plan de coupe. Les morphologies résultantes de ces traitements thermiques sont donc la signature des séquences de transformation.

Dans le chapitre [2.6](#), nous évaluons l'impact de ces différentes microstructures et donc de la formation de phases métastables au cours du traitement thermique sur les propriétés en traction à température ambiante.

2.5 Evolutions des phases en présence, des paramètres de maille - Discussion des mécanismes mis en jeu

Les différentes caractérisations nous ont permis d'établir les cinétiques de transformation dans diverses conditions (dissolution au chauffage, cinétique de transformation en condition isotherme, au cours de revenu...). Nous avons établi le diagramme TTT de l'alliage Ti-5553. Quatre courbes en C ont pu être mises en évidence. Les études structurale et microstructurale pour chaque température de transformation ont conduit à identifier les phases formées et leur morphologie pour chaque courbe en C. Des études in situ de DRXHE ont clairement permis d'identifier les phases stables ou métastables formées comme l'évolution de leur paramètre de maille.

2.5.1 Cinétique de transformation - Comparaison à d'autres alliages

Plusieurs études de cinétiques de transformation sur d'autres alliages de titane β -métastable ont mis en évidence la présence de différents nez de transformation sur le diagramme TTT. Les études structurales et microstructurales ont conduit à différencier la nature des phases et les sites de germination pour chaque courbe en C. L'alliage Ti-5553 présente des cinétiques de transformations de phase relativement lentes avec des temps d'incubation importants par comparaison à d'autres alliages de titane β -métastable tels que le Ti10-2-3 [24], le β -CEZ [24] ou le Ti17 [4]. Ce décalage des cinétiques vers des temps plus longs est caractéristique d'une forte trempabilité qui est confirmée par l'étude des cinétiques de transformation au cours de refroidissements continus depuis le domaine β (annexe A). Une vitesse de refroidissement légèrement supérieure à 0,5°C/s est suffisante pour éviter la précipitation de la phase α .

Afin de comparer les cinétiques de transformation de divers alliages, nous avons reporté dans le tableau 2.3 les écarts entre la température de transus T_β et la température des nez de transformation. Dans ce tableau, le nez_1 correspond à la courbe en C des plus hautes températures (formation de α aux joints des grains et croissance de colonies), le nez_2 à la formation majoritaire de α_{WI} , le nez_3 à la formation de α'' et le nez_4 à la formation de phase α'' que nous supposons précédée de phase ω .

Pour la formation de la phase α (nez_1 et nez_2), les écarts les plus faibles sont observés pour l'alliage Ti17 (130°C pour le nez_1 et 230°C pour le nez_2) alors qu'ils

Alliage	T_β (°C)	$T_\beta - T_{nez_1}$ (°C)	$T_\beta - T_{nez_2}$ (°C)	$T_\beta - T_{nez_3}$ (°C)	$T_\beta - T_{nez_4}$ (°C)
β -CEZ [62]	890	170	290	440	540
Ti17 [113]	880	130	230	430	-
Ti-5553	850	150	275	425	525
Ti-10.2.3 [62]	800	180	260	350	450
Ti-LCB [44]	800	180	280	380	-

TAB. 2.3: Nez de transformation entre différents alliages de titane β -métastable

sont de 150 à 180°C (nez_1) et de 260 à 290°C pour le nez_2 pour les autres alliages. S'il y a bien des différences, ces écarts restent néanmoins voisins. On peut donc considérer que la force motrice, nécessaire pour les étapes de germination aux joints de grains (nez_1) ou intragranulaire (nez_2)¹² et de croissance, est voisine. Si les nez sont observés à des sous-refroidissements similaires, leur position sur l'axe des temps est telle qu'ils sont situés à des temps plus longs lorsque la température de transus est la plus faible. En effet, la formation de α est de nature diffusive (voir paragraphe suivant), plus la température de transus est faible, plus la diffusion sera lente à même sous refroidissement et plus les temps d'incubation et durée de croissance seront longs. Par ailleurs, la quantité d'éléments β -gènes est bien plus importante dans cet alliage conduisant à une diffusivité apparente des solutés plus faible. Des calculs cinétiques seront à mener pour préciser le rôle de la température et celui de la teneur élevée en soluté sur la diffusion et la cinétique d'avancement de la transformation.

Pour le nez_3 et le nez_4 (transformations à plus basses températures), les écarts $T_\beta - T_{nez}$ présentent des variations beaucoup plus importantes (variations de 90°C). Il est intéressant de noter que les températures où apparaissent ces nez sont similaires pour les différents alliages si on considère les températures absolues. Pour ces deux domaines, nous avons clairement confirmé la formation de phase α'' . Ce résultat rejoint ceux de Bein [24] qui a caractérisé les produits de transformation par DRX de laboratoire à température ambiante dans le cas de l'alliage β -CEZ. Elle a signalé la présence probable de phase α'' , de structure orthorhombique. Enfin, Bruneseaux [57] a clairement mis en évidence la formation de phase α'' par DRX in situ à haute énergie dans l'alliage Ti17. La formation de phase ω est confirmée pour une transformation au revenu et est supposée pour une transformation à partir du domaine β .

¹²L'augmentation de la force motrice avec la diminution de température permet d'activer des sites de germination différents

2.5.2 Evolution des paramètres de maille en condition isotherme

Pour les transformations en condition isotherme et aux températures supérieures à 500°C, nous avons montré que la phase β se transforme en phase α . L'étude des paramètres de maille a mis en évidence :

- une diminution continue du paramètre de maille de la phase parente, dont l'amplitude est liée à la quantité de phase α formée,
- une faible diminution des paramètres a et c de la phase α au cours de la transformation isotherme, en début de transformation,
- une faible diminution des paramètres a et c de la phase α à température ambiante, en fin de transformation, lorsque la température de transformation diminue (figure 2.26(e)).

La transformation ayant lieu en condition isotherme, seules les variations de composition et les déformations élastiques peuvent expliquer ces évolutions. Kovac et coll. [61] ont récemment mesuré les compositions chimiques des phases α et β à la suite d'une transformation isotherme de l'alliage Ti17 à 710°C et 620°C. Ils ont clairement confirmé la partition des éléments d'alliage entre les deux phases, illustrant ainsi le caractère diffusif de la transformation à ces températures. Ainsi, la formation de α conduit à une modification de la composition chimique de la phase parente β . Nous avons calculé la concentration massique d'équilibre des trois principaux éléments β -gènes de l'alliage Ti-5553 (Mo, V et Cr) dans la phase β en fonction de la température avec le logiciel ThermoCalc utilisant la base de données de Saunders (figure 2.49(a)).

Les résultats obtenus montrent un enrichissement significatif en Mo, V et Cr lorsque la température diminue et la fraction de phase α augmente. Par ailleurs, les résultats de la littérature [114, 115, 116, 117, 118] montrent qu'une augmentation de la teneur en Mo et en Cr a pour effet de diminuer la valeur du paramètre de maille a_β . Nos observations qui montrent une diminution du paramètre de maille a_β avec l'avancement de la transformation et la fraction de phase α sont donc en bon accord avec les résultats attendus à partir des travaux de la littérature et confirment le caractère diffusif de la transformation.

Nos résultats montrent également des évolutions de paramètres de maille de la phase α . En effet, pour les diverses conditions de transformation isothermes, nous avons observé une légère diminution des paramètres a et c , en début de transformation. De plus, les paramètres moyens en fin de transformation traduisent également une légère diminution de a et c lorsque la température de transformation diminue. Bruneseaux a également observé de telles variations et les a reliées à des différences de composition en oxygène dans la phase α . En effet, l'oxygène, élément interstitiel, α -gène, conduit à augmenter les valeurs de c et a de

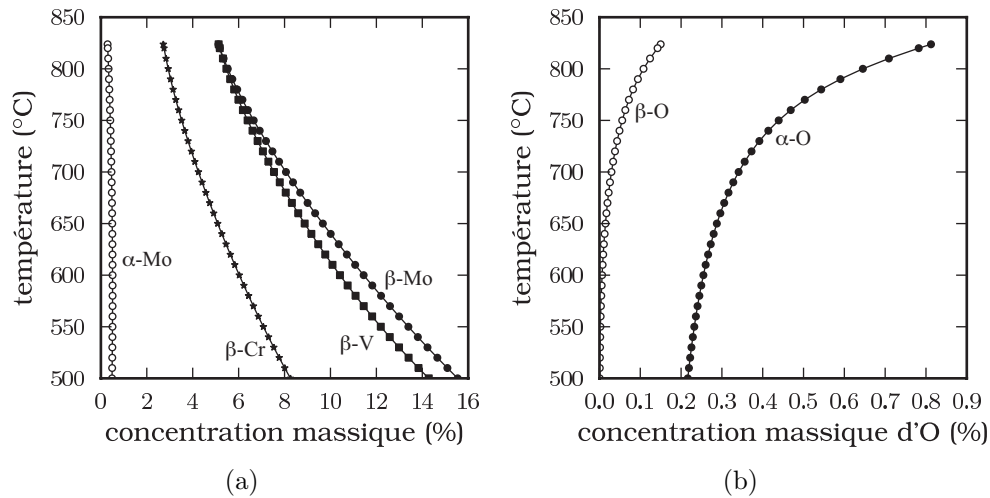


FIG. 2.49: Partition (a) des éléments d'alliage substitutionnels (Mo, V, Cr) et (b) de l'oxygène dans les phases α et β à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température (calculs réalisés avec le logiciel ThermoCalc en utilisant la base de données de Saunders [13])

la structure hexagonale, c présentant des variations plus importantes que a . La figure 2.49(b) montre qu'aux températures de transformation les plus élevées la concentration en oxygène dans la phase α est plus élevée. En conséquence le paramètre c sera plus élevé. Lorsque la température de transformation diminue, la concentration moyenne en oxygène diminue et les paramètres a et c décroissent. Les variations de a et c observées au cours de la transformation, et notamment en début de transformation peuvent être liées à la même origine. En effet, les calculs de cinétique de croissance de phase α réalisés par di Napoli ont montré que du fait de la plus grande diffusivité chimique de l'oxygène, les premiers grains α formés ont une concentration en oxygène supérieure à ceux formés ultérieurement [6]. Aussi, la faible diminution du paramètre moyen de a et c lors de la transformation en condition isotherme peut être lié à cet effet. Il faut garder cependant en tête qu'une oxydation en surface peut également se produire et venir amplifier ces effets de la concentration en oxygène sur les paramètres de maille de la phase α .

Dans cette approche, nous n'avons pas tenu compte de déformations élastiques dans les phases. Nous pouvons estimer l'amplitude de déformation élastique en début de transformation. Dans le cas de l'alliage Ti17, la contrainte d'écoulement de la phase β et du mélange $\alpha + \beta$ a été caractérisée par Khelifa [119]. Pour une vitesse de déformation de 3.10^{-4}s^{-1} , la contrainte d'écoulement à 700°C est de 75MPa pour une structure 100% β et de 150MPa après transformation à cette

température. Considérant un module d'Young de 75GPa, la déformation élastique maximale de la phase β serait de l'ordre de 1.10^{-3} . Une augmentation de la limite d'élasticité (i.e. une diminution de la température de transformation) conduirait à des déformations plus importantes. Ainsi, à 675°C et à 610°C, les variations du paramètre de maille a_β sont principalement dues aux variations de composition chimique de cette phase au cours de l'avancement de la transformation. Par ailleurs, comme Bruneseaux, nous attribuons la légère augmentation de FWHM observée pour ces températures de transformation à des hétérogénéités chimiques au cours du changement de phase.

Lorsque la transformation se produit aux températures plus faibles, le paramètre a_β reste sensiblement constant jusqu'à environ 50% d'avancement de la transformation, puis diminue fortement pour les taux supérieurs. L'amplitude maximale de variation est plus importante pour la température de 410°C. Un comportement similaire a été mis en évidence sur l'alliage Ti17 [91] au cours d'un traitement isotherme à 424°C. Les auteurs ont suggéré un caractère plutôt displacif pour la transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha''$ avec pas ou peu de variation de composition chimique des phases. Pour des taux d'avancement supérieurs à 60%, ils expliquent la chute du paramètre moyen a_β d'une part par l'existence de contraintes générées lors de la transformation de phase (interaction avec la matrice et entre les précipités) et d'autre part, par un possible changement de composition chimique. Dans l'étude menée ici, outre les variations de a_β , nous avons comparé les caractéristiques structurales de la phase α'' à celle d'une martensite formée par déformation à température ambiante. Cette comparaison nous conduit à proposer que pour ces basses températures de transformation, la transformation se produit sans ou avec une très faible partition des solutés. De plus, la morphologie notamment aciculaire des phases formées et leur arrangement spatial montrent que l'énergie élastique associée à la transformation devient un élément important dans le processus de transformation. Lorsque les conditions de transformation le permettent (temps longs, température assez élevée) les paramètres de maille de la phase α'' évoluent et tendent vers ceux de la phase α . L'existence d'une très faible partition des solutés est appuyée par les travaux de Nag et coll. [35] sur l'alliage Ti-5553. Ces auteurs ont montré par mesure de sonde atomique tomographique qu'au cours d'un revenu de deux heures à 350°C et 400°C, la partition des éléments d'alliage entre les deux phases existe mais reste très limitée.

La partition des solutés étant faible, les variations de a_β associées à ce changement de composition le seront aussi. Les fortes variations de paramètre a_β observées sont donc associées à des contraintes dans la phase parente qui augmentent lorsque la transformation progresse. Pour ces températures de transformation, les contraintes d'écoulement des différentes phases augmentent (effet de température et effet d'échelle de taille). La déformation élastique maximale est augmentée. En considérant une limite d'élasticité de 375MPa, la déformation élastique peut

atteindre une valeur de 0,5%, valeur proche de l'amplitude de variation de δa_β aux températures de transformation de 325°C et 410°C (-0,6% et -0,9% respectivement). La plus forte amplitude de variation de a_β à 410°C peut donc être associée à une partition des éléments β -gènes et à des contraintes moyennes de compression. La plus faible amplitude à 325°C peut être principalement attribuée aux états de contrainte.

Pour ces faibles températures de transformation, FWHM augmente continûment lorsque la transformation progresse et une dissymétrie des pics est observée. Ainsi, la présence de la dissymétrie et la position finale du pic vers les plus forts angles (correspondant à un paramètre de maille plus faible) traduisent un état de compression moyen de la matrice. L'élargissement du pic pour ces deux températures peut être expliqué par la finesse des microstructures obtenues (figures 2.17 et 2.18) rendant les couloirs de matrice β extrêmement étroits. A 410°C, la diminution de FWHM en fin de traitement pourrait être due à une homogénéisation de la contrainte interne dans la matrice et/ou à une relaxation de ces contraintes.

Pour ces domaines de températures de transformation nous mettons en avant l'existence de contraintes élevées dans les phases. Il faut signaler que l'existence d'un état de contrainte dans les phases a été confirmée par Escalé [14] qui a observé une distorsion des lames minces, puis une relaxation, lors de leur amincissement (fabrication du trou) pour les observations en MET pour des échantillons présentant une microstructure duplex (α_P et α_s).

2.5.3 Evolution des paramètres de maille au cours du chauffage

L'analyse du comportement des paramètres de maille au cours du chauffage nécessite de tenir compte des variations de température comme de l'état initial de la microstructure (figure 2.5). Avant de discuter ce comportement, nous complétons l'étude des variations de paramètres de maille avec la température avec des essais de caractérisation au chauffage et au refroidissement de trois échantillons :

- un échantillon Ti-5553 100% β -métastable chauffé rapidement (9,9°C/s) jusqu'à 890°C, maintenu 3min à cette température et refroidi naturellement jusqu'à température ambiante (encart figure 2.50(a)), permettant d'éviter toute précipitation au cours du traitement thermique,
- un échantillon Ti-5553 17% α_P +83% β -métastable chauffé rapidement (9,9°C/s) jusqu'à 800°C, maintenu 3min à cette température et refroidi naturellement jusqu'à température ambiante (encart figures 2.50(b)-(d)), permettant d'éviter la décomposition de la phase β -métastable,

- un échantillon de titane pur (encart figures 2.50(e)-(f)).

Les variations relatives des paramètres de maille pour les trois échantillons sont données figures 2.50(a), 2.50(b)-(d) et 2.50(e)-(f) respectivement.

On s'intéresse dans un premier temps à l'évolution du paramètre a_β pour les deux phases β -métastable (figures 2.50(a) et (b)). Dans les deux cas, nous obtenons une variation linéaire de a_β au chauffage comme au refroidissement avec des coefficients de dilatation voisins de $1,14 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La phase α présente quant à elle une anisotropie de ses coefficients si on compare la dilatation dans le plan basal de l'hexagone (paramètre a_α) et la dilatation selon la direction $[0001]_\alpha$ (paramètre c_α). δa_α présente une évolution sensiblement linéaire que ce soit pour l'alliage (figures 2.50(c) et (d)) ou pour le titane pur (figures 2.50(e) et (f)). δc_α montre une évolution plus complexe. Dans le cas de l'alliage, une évolution linéaire est mesurée entre 300°C et 550°C. Un écart à la linéarité est observé pour les températures supérieures. Cette non-linéarité est encore plus marquée dans le cas du titane pur où la tangente à la courbe voit sa pente augmenter continûment avec la température au chauffage (et diminuer continûment au refroidissement). Ce résultat est en accord avec les données issues de la littérature sur le titane pur [120]. Ici encore, les étapes de chauffage et de refroidissement présentent des évolutions similaires pour les deux matériaux. Néanmoins, on peut noter une légère augmentation du paramètre c_α au refroidissement en comparaison à l'étape de chauffe. Nous attribuons cette augmentation à l'oxydation des échantillons en surface favorisant une phase α enrichie en oxygène. De plus, dans le cas de l'alliage, une légère dissolution des nodules α_P a eu lieu au cours de la mise en solution à 800°C (la fraction de phase α passe de 17%_m à la fin du chauffage à 15%_m en début de refroidissement).

Ces résultats permettent en partie de comprendre les variations des paramètres de maille observées au cours du chauffage présentées figure 2.10. On rappelle que la microstructure initiale de l'échantillon traité est bimodale (figure 2.5) contenant 56%_m de phase α .

L'augmentation quasi-linéaire des paramètres de maille avec la température entre 20°C et 500°C est expliquée par la dilatation des réseaux cristallins (dans cet intervalle de température, nous avons vu que la fraction de phase α était sensiblement constante). Les trois courbes sont presque superposées : les pentes s'élèvent à $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour δa_β , $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour δa_α et $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour δc_α . On voit donc que le coefficient de dilatation de la phase β est voisin de celui mesuré pour les structures 100% β -métastable et $\alpha + \beta$ -métastable (figures 2.50(a) et (b) respectivement). Le comportement en dilatation de la phase α semble quant à lui fortement influencé par la phase β . En considérant l'évolution de δa_α , les niveaux de coefficient de dilatation différent pour les trois échantillons considérés : $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour le titane pur (100% $\alpha + 0\% \beta$), $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

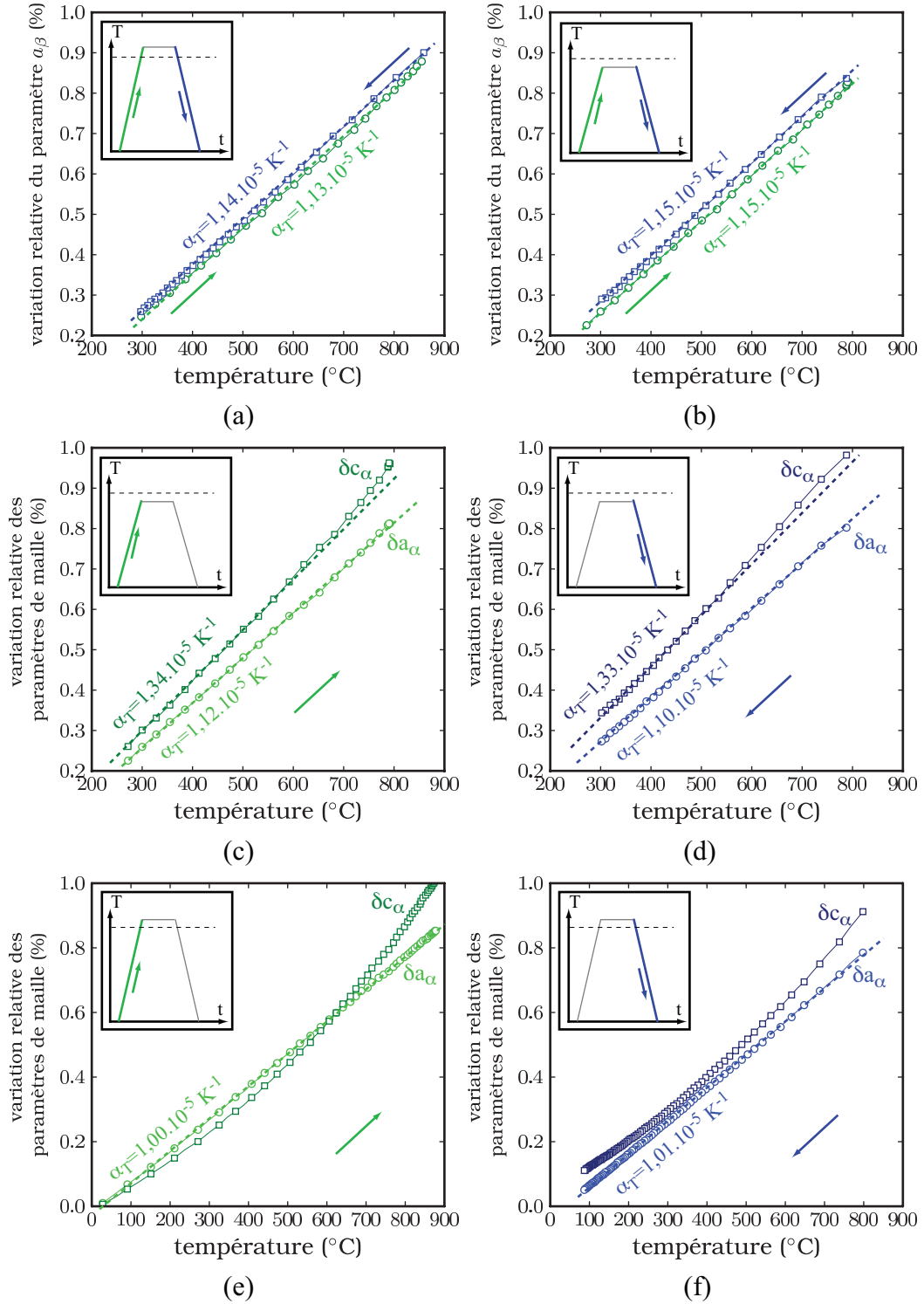


FIG. 2.50: Variation relative du paramètre a_β au chauffage et au refroidissement (a) d'une structure 100% β -métastable et (b) d'une structure $\alpha_P + \beta$ -métastable. Variation relative des paramètres a_α et c_α au chauffage ((c),(e)) et au refroidissement ((d),(f)) d'une structure $\alpha_P + \beta$ -métastable ((c),(d)) et pour du titane pur ((e),(f))

pour l'alliage à l'état de réception (56% α +44% β) et $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour la structure 17% α +83% β -métastable. On remarque donc qu'en augmentant la proportion de phase β , le coefficient α_T tend vers celui d'une structure 100% β -métastable ($1,14 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Ce comportement est donc attribué à une modification de l'état mécanique de la phase α dans l'alliage biphasé.

Nous avons montré que, sans changements de phase, la phase β -métastable présente un comportement linéaire en dilatation (figures 2.50(a) et (b)). Les écarts à la linéarité de δa_β observés au delà de 500°C (figure 2.10) ne peuvent donc pas être expliqués par une modification du coefficient de dilatation avec la température. Bruneseaux, qui avait également observé de telles variations, les a attribuées principalement à un changement de composition chimique de la matrice [57]. En effet, la forte augmentation de δa_β se produit lorsque la fraction massique de phase α diminue. A partir de calculs thermodynamiques¹³, les auteurs ont mis en évidence la diminution de la concentration en éléments β -gènes de la matrice lorsque la température augmente ayant pour conséquence l'augmentation de son paramètre de maille. Des calculs similaires ont été présentés ci-dessus pour l'alliage Ti-5553 (figure 2.49(a)).

On ne peut toutefois pas écarter une modification de l'état de contrainte de la phase β . La largeur importante du pic (200) $_\beta$ mise en évidence à température ambiante indique un état fortement contraint de la phase β au sein de la microstructure initiale. En effet, la précipitation très fine et très dense de la morphologie α_s génère des contraintes importantes au sein de la matrice (cf chapitre 3). Soumise à des niveaux différents de déformation élastique, une augmentation de la largeur des pics de diffraction peut être induite (juxtaposition de pics voisins se superposant). La forte diminution de FWHM observée entre 460°C et 750°C est en partie associée à la dissolution des précipités α_s . Pour les températures les plus élevées (>750°C), les contraintes d'écoulement des phases α et β sont faibles [119]. On peut dans une première approche considérer que les déformations élastiques de chaque phase sont également faibles et ne sont pas à l'origine de la non linéarité observée sur les évolutions des paramètres de maille.

Concernant la phase α , nous avons vu que le paramètre c présente un comportement complexe au cours du chauffage (figure 2.10). Similaire à celui observé pour l'alliage Ti17, Bruneseaux a proposé différentes origines pour l'expliquer [57]. En analysant la concentration des éléments α -gènes (aluminium et oxygène) dans la phase α , les calculs thermodynamiques montrent une faible variation de concentration de ces deux éléments pour des températures inférieures à 750°C. Ce n'est qu'à partir de 750°C que leur concentration augmente et en particulier celle de

¹³En utilisant une vitesse de chauffage très lente, nous pouvons considérer que les phases évoluent dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, notamment pour les températures supérieures à 600°C

l'oxygène (figure 2.49(b)). Cet élément interstitiel s'insère sur les sites octaédriques de la maille hexagonale ayant pour conséquence un accroissement des paramètres de maille avec une influence plus marquée sur le paramètre c . Avec une concentration plus élevée pour les températures supérieures à 800°C, la phase α voit donc son paramètre c fortement augmenter. La contamination de la surface par l'oxygène de l'air ambiant peut également expliquer ce phénomène. L'oxygène qui diffuse rapidement à ces hautes températures a tendance à stabiliser et enrichir la phase α en surface d'échantillon affectant fortement son paramètre c .

Entre 500°C et 760°C, la dissolution de la phase α concerne principalement les précipités lamellaires fins (α_s). Ainsi, l'augmentation de c_α (figure 2.10) a été attribuée à une différence de concentration en oxygène dans les précipités lamellaires (α_s) et globulaires (α_P) conduisant à une évolution du paramètre moyen mesuré. La relaxation des contraintes élastiques initialement présente au sein des phases a également été proposée. En effet, les microstructures initiales comportent une phase aciculaire extrêmement fine formée à des températures relativement basses pouvant générer des contraintes internes au sein des phases dues aux incompatibilités de déformation (thermique et changement de phase). La relaxation de ces contraintes au cours du chauffage peut faire évoluer les déformations élastiques et donc les paramètres de maille.

D'après les évolutions présentées figure 2.50, il apparaît également que le comportement en dilatation de la phase α dans la direction $[0001]_\alpha$ n'est pas linéaire. La forte augmentation de c_α observée dans le cas du titane pur pour des températures supérieures à 500°C peut également expliquer les variations mesurées sur notre alliage.

Au travers des essais au chauffage et au refroidissement sur différents états (structures monophasée ou biphasée, microstructures monomodale ou duplex), nous avons tenté de comprendre les évolutions des paramètres de maille des phases en présence. L'influence de la température sur la dilatation des réseaux cristallins a tout d'abord été abordée. En évitant la transformation de phase (essai sur du titane pur), nous avons montré que le coefficient de dilatation de la phase α est anisotrope et dépend de la température. L'étude ayant été réalisée sur des échantillons polycristallins, les paramètres de maille sont sans doute contraints. A l'écriture du manuscrit, des essais complémentaires sont réalisés au laboratoire sur des échantillons d' α monograins afin d'asseoir ces résultats et vérifier si l'anisotropie observée n'est pas une conséquence du caractère polycristallin de l'échantillon. Si tel n'est pas le cas, on peut s'interroger sur le rôle que joue cette anisotropie sur une éventuelle génération de contraintes au sein des phases. Avec un coefficient de dilatation différent, la présence de phase β induit une modification du comportement des paramètres de maille des deux phases. Ainsi, Escalé a attribué la présence d'une forte densité de dislocations aux interfaces α_P/β à cette différence de coefficient de dilatation [14]. Dans le cas de la dissolution de la phase α au chauffage, l'influence de la composition chimique intervient égale-

ment. Afin d'évaluer la part de chaque influence sur l'évolution des paramètres de maille, il est nécessaire de lancer des calculs micromécaniques sur ces différents états pour voir si une relaxation des contraintes générées est possible et pour quantifier les effets dus à la chimie.

2.6 Etablissement des microstructures modèles et propriétés de traction

La diversité des microstructures obtenues en modifiant les conditions de traitements thermiques offre un large champ d'investigation dans l'étude des relations microstructures/propriétés mécaniques pour l'alliage Ti-5553. Chaque étape du traitement thermique peut influencer sur différentes caractéristiques de la microstructure telles que la taille des grains β ou encore la taille, la morphologie et la quantité des phases formées. Il est également possible d'obtenir des microstructures contenant une ou plusieurs populations de taille de précipités.

Afin d'évaluer l'effet des caractéristiques microstructurales sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-5553, des essais de traction uniaxiale à température ambiante ont été réalisés sur des éprouvettes traitées thermiquement au laboratoire dans le but d'obtenir des microstructures modèles. Cette partie sera divisée en trois sections. La première concernera les microstructures comportant une seule population de taille de précipités. La seconde mettra en jeu des chemins thermiques plus complexes où la précipitation s'effectue au cours du revenu. La troisième et dernière section sera consacrée aux microstructures bimodales (deux populations de taille de précipités). Pour chaque traitement, des observations microstructurales et des caractérisations par DRX sont réalisées. Par ailleurs, les résultats obtenus constituent des données fiables pour la modélisation du comportement mécanique réalisée par Guillaume Martin (Mines ParisTech) au sein du projet PROMITI.

2.6.1 Microstructures monomodales

Il est clairement établi que la formation des morphologies intergranulaires ($\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$) et intragranulaire (α_{WI}) est conditionnée par la température à laquelle la transformation de phase se produit (cf 2.3). Dans cette partie, nous évaluons l'influence des aspects morphologiques des précipités α sur les propriétés en traction. Les microstructures modèles monomodales (une seule population de taille de précipités) ont été obtenues à partir des trois traitements thermiques présentés figure 2.51. Les micrographies MEB réalisées à la suite de ces traitements sont présentées figure 2.52.

Chaque éprouvette est initialement mise en solution dans le domaine monophasé β à 890°C pendant 30min. Pour les traitements thermiques de type A1 (figure 2.51(a)), les éprouvettes ont été refroidies rapidement jusqu'à la tempéra-

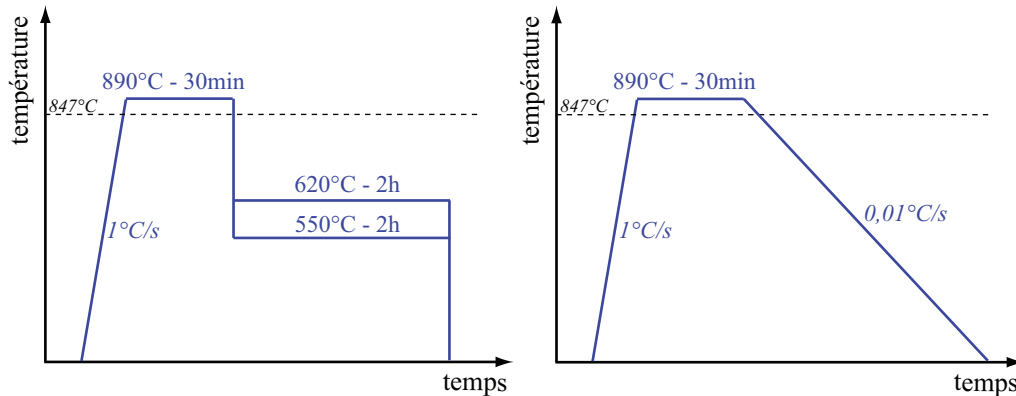


FIG. 2.51: Traitements thermiques A appliqués aux éprouvettes de traction pour obtenir les microstructures modèles monomodales : (a) A1, maintien isotherme ; (b) A2, refroidissement continu

ture de transformation isotherme (550°C ou 620°C) puis maintenues deux heures à cette température (temps suffisant pour atteindre la fin de transformation). La précipitation est majoritairement intragranulaire très enchevêtrée (figure 2.52). Les précipités α_{WI} sont d'autant plus fins que la température est basse. Pour le traitement à 620°C , on note également la présence d'une précipitation intergranulaire ($\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$) en faible proportion.

Le traitement thermique A2 (figure 2.51(b)) consiste en un refroidissement continu à $0,01^{\circ}\text{C/s}$ jusqu'à la température ambiante. Celui-ci conduit à une précipitation très grossière composée essentiellement de lisérés α_{GB} épais aux joints des ex-grains β et de colonies de plaquettes α_{WGB} épaisses. Pour cette vitesse de refroidissement, la majeure partie de la transformation s'effectue entre 780°C et 650°C (annexe A). Des précipités intragranulaires beaucoup plus fins sont observés en faible quantité dans les zones intercolonies les plus larges. Le choix d'un traitement de refroidissement continu est justifié par le fait que la croissance des morphologies intergranulaires (notamment α_{WGB}) reste limitée dans le cas de transformations isothermes pour l'alliage Ti-5553 (cf 2.3.1.3).

Le tableau 2.4 résume l'ensemble des résultats sur les caractéristiques microstructurales et propriétés en traction des éprouvettes ayant subi les traitements thermiques de type A. La fraction massique de phase α varie entre 46%_m et 57%_m et l'épaisseur moyenne des précipités entre 80nm et 600nm.

Les propriétés mécaniques en traction sont fortement affectées par les conditions de transformation. Lorsque la température de transformation diminue, la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) et la contrainte maximale (R_m) augmentent fortement alors que l'allongement à rupture ($A\%$) diminue.

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux obtenus pour l'alliage Ti17, alliage

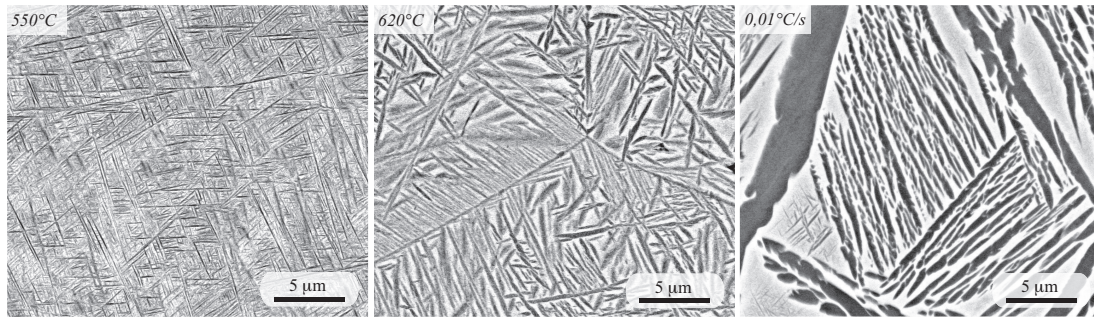


FIG. 2.52: Micrographies MEB des structures obtenues à la suite des traitements thermiques de type A

également étudié au sein du projet PROMITI. Pour ce dernier, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes ayant subi des traitements isothermes à des températures comprises entre 800°C et 600°C suivis d'un refroidissement lent jusqu'à 600°C [121]. Les précipités α obtenus en fin de transformation sont essentiellement intergranulaires pour les températures supérieures à 700°C et intragranulaires pour les températures inférieures. La quantité finale de phase α varie entre 60 et 70%. L'épaisseur moyenne des précipités α s'élève à 1,3 μm pour le traitement isotherme à 800°C et diminue avec la température de transformation. Elle atteint 80nm à 600°C. Les résultats pour les deux alliages sont portés sur la figure 2.53 en fonction de la température de formation de la microstructure. Les résultats concernant le traitement A2 (refroidissement continu) sont placés à une température de transformation moyenne de 725°C. Les tendances observées sont similaires pour les deux alliages, à savoir que $R_{p0,2}$ et R_m augmentent et A% diminue lorsque la température de transformation diminue. Néanmoins, les courbes de l'alliage Ti17 semblent être décalées (pour une même température de transformation, la limite d'élasticité et la charge de rupture sont plus élevées pour l'alliage Ti17 et l'allongement à rupture est plus faible).

L'augmentation de la résistance mécanique ($R_{p0,2}$ et R_m) avec la diminution de la température de transformation est principalement liée à la diminution de la taille des précipités α et des domaines β . En effet, le durcissement maximal est produit lorsque la taille des grains α et la distance interparticule sont faibles rendant difficile le mouvement des dislocations dans chacune des phases. De plus, l'affinement continu de la microstructure conduit à une densité d'interfaces plus élevée, source d'incompatibilités de déformation ayant pour conséquence une diminution de l'allongement à rupture.

Avec une quantité en éléments β -gènes moins importante, l'alliage Ti17 présente une température de transus plus élevée (890°C) que l'alliage Ti-5553. La précipitation des morphologies intergranulaires et intragranulaires est directement liée

Température de transformation (°C)	550	620	[800→650]
Morphologie α principale	α_{WI}	$\alpha_{WI+\alpha_{GB}+\alpha_{WGB}}$	$\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$
Fraction de phase α (%m)	57	48	46
Epaisseur moyenne (μm)	0,08	0,2	0,6
$R_{p0,2}$ (MPa)	1391	1136	987
R_m (MPa)	1441	1179	1050
A% (%)	3,9	6,3	23,4

TAB. 2.4: Caractéristiques microstructurales et propriétés de traction des éprouvettes ayant subi les traitements thermiques de type A

à l'écart par rapport à T_β quel que soit l'alliage considéré. De plus, la fraction de phase α formée est plus importante pour l'alliage Ti17. Le décalage des courbes vers des températures de transformation supérieures peut donc être expliqué par une fraction de phase α formée plus importante pour l'alliage Ti17 comme par des variations de taille des précipités. Enfin, pour cet alliage, les échantillons présentent une taille de grains β plus importante (de l'ordre du millimètre) influençant fortement l'allongement à rupture [9].

2.6.2 Morphologies obtenues au revenu depuis un état 100% β -métastable

Les transformations de phase au revenu depuis un état 100% β -métastable ont été étudiées dans la partie 2.4.3. Il a été clairement mis en évidence que la vitesse de chauffage utilisée pour atteindre la température de revenu est un paramètre crucial du traitement thermique. Elle induit le passage ou non dans les domaines de précipitation des phases métastables observées à basses températures (ω_{iso} , β_2 , α'') conduisant à des microstructures extrêmement variées.

Afin d'évaluer l'influence de la séquence de précipitation sur les propriétés mécaniques, trois éprouvettes de traction ont été traitées selon les chemins thermiques de la figure 2.54 (type B). A partir d'un état 100% β -métastable (obtenu à la suite du refroidissement rapide depuis la mise en solution dans le domaine β), les éprouvettes subissent un chauffage avec une vitesse de 0,1°C/s, 1°C/s ou 10°C/s suivi d'un maintien isotherme de deux heures à 620°C. Ces trois traitements conduisent à une séquence de précipitation distincte rappelée dans le tableau 2.5.

Les microstructures obtenues à la suite de ces traitements sont illustrées figure 2.55. On retrouve les caractéristiques microstructurales présentées dans la

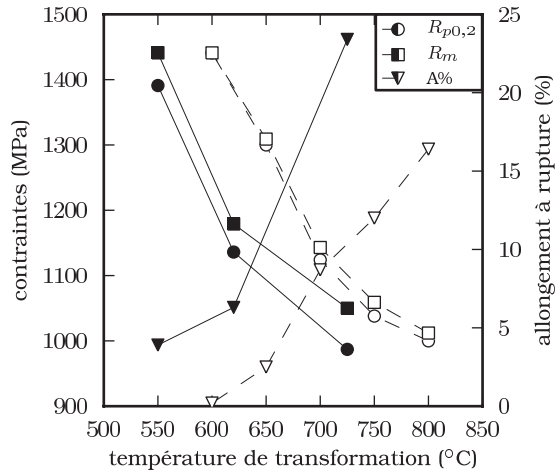


FIG. 2.53: Evolution des propriétés de traction en fonction de la température de transformation pour l'alliage Ti-5553 (symboles pleins, traits continus) et l'alliage Ti-17 (symboles vides, traits discontinus)

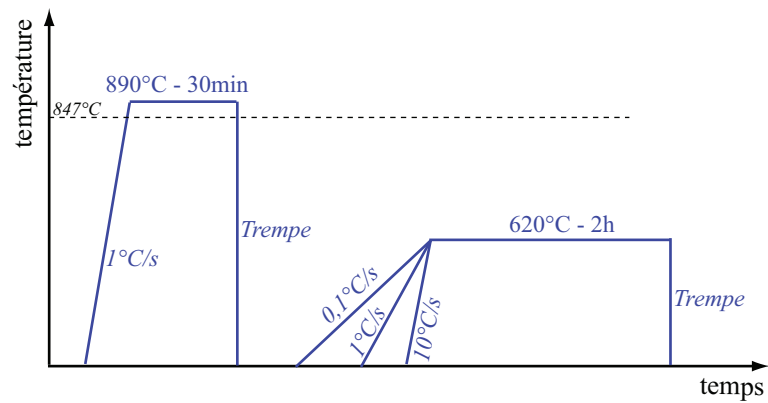


FIG. 2.54: Traitements thermiques de type B appliqués aux éprouvettes de traction

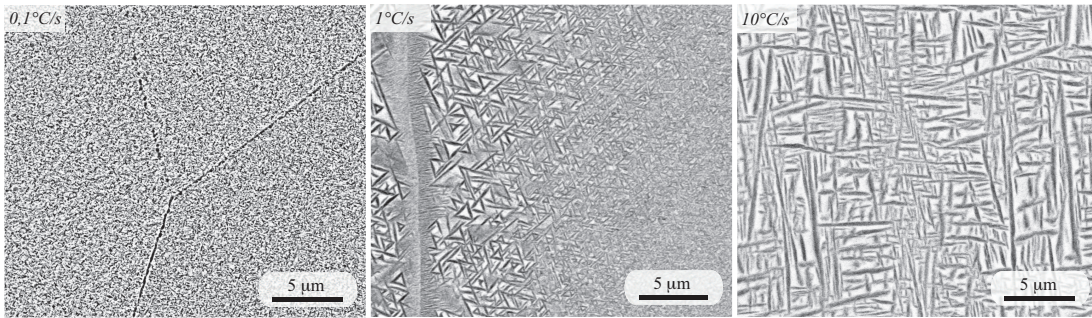


FIG. 2.55: Micrographies MEB des structures obtenues à la suite des traitements thermiques de type B

partie 2.4.3, à savoir :

- Pour un chauffage à $0,1^\circ\text{C/s}$, la précipitation est extrêmement dense et fine, distribuée de façon homogène au sein des grains β . On peut noter également la présence d'un liseré α plus ou moins continu aux ex-joints de grain β/β entourée d'une faible zone dépourvue de précipités. Les précipités ont des rapports d'aspect (épaisseur/longueur) importants.
- Pour un chauffage à 1°C/s , on retrouve le gradient de taille de précipités dans les zones proches des ex-joints de grain β/β et le coeur des grains β où la précipitation est extrêmement dense. La précipitation intergranulaire en faible proportion est également observée. Les précipités présentent des arrangements auto-organisés, leur rapport d'aspect diminue.
- Pour un chauffage à 10°C/s , la microstructure est similaire à celle obtenue au cours du maintien isotherme à 620°C directement après la mise en solution en β (figure 2.51(a)). La précipitation γ est peu dense conduisant à des couloirs β beaucoup plus larges. Les précipités sont très allongés avec des rapports d'aspect (épaisseur/longueur) faibles.

Les caractéristiques microstructurales et les propriétés en traction sont reportées dans le tableau 2.5. Ces traitements mènent à une quantité de phase α finale sensiblement équivalente. L'éprouvette chauffée à $0,1^\circ\text{C/s}$ présente la plus grande résistance mécanique mais révèle un caractère fragile (le domaine plastique est quasi inexistant). En augmentant la vitesse de chauffage, la limite d'élasticité et la contrainte maximale diminuent tandis que l'allongement à rupture augmente.

La diminution de la résistance mécanique est essentiellement attribuée à l'augmentation de l'épaisseur moyenne des précipités et des domaines β . En effet, la distance interparticule est la plus élevée pour la vitesse de chauffage de 10°C/s ce qui facilite le mouvement des dislocations. Pour cette vitesse de chauffage, les propriétés mécaniques peuvent être comparées à celles obtenues après un traite-

Vitesse de chauffage (°C/s)	0,1	1	10
Séquence de précipitation	$\omega_{iso} + \beta_2 \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha$	$\alpha'' \rightarrow \alpha$	α
Fraction de phase α (%m)	48	50	49
Epaisseur moyenne (μm)	-	-	-
$R_{p0,2}$ (MPa)	1461	1232	1124
R_m (MPa)	1461	1300	1171
A% (%)	0,2	3,9	14,5

TAB. 2.5: Caractéristiques microstructurales et propriétés de traction des éprouvettes ayant subi les traitements thermiques de type B

ment isotherme à 620°C directement après mise en solution dans le domaine β (tableau 2.4). La limite d'élasticité et la contrainte maximale sont sensiblement équivalentes ce qui est cohérent avec le fait que les microstructures obtenues à la suite de ces deux traitements sont voisines. Néanmoins, le traitement isotherme en condition directe présente un allongement à rupture plus de deux fois inférieur. Cette rupture prématurée semble être associée à un défaut de l'éprouvette car celle-ci s'est produite proche d'une des têtes. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour évaluer la reproductibilité des résultats.

Pour la vitesse de chauffage de 0,1°C/s, la rupture est fragile. Elle peut s'expliquer par la morphologie très fine des précipités et des domaines β ainsi que par la grande quantité d'interface. Une autre source d'incompatibilité est liée à la forte différence de résistance entre la matrice transformée et les zones dépourvues de précipitation autour du joint de grain [9]. La déformation plastique peut être concentrée dans ces zones et conduire à un endommagement avant qu'une déformation plastique mesurable de la matrice ne se produise. Dans le cas de la vitesse à 1°C/s, la ductilité est essentiellement portée par la précipitation plus grossière au niveau des joints de grains β mais reste limitée (3,9%). Pour la vitesse la plus élevée, la taille des précipités et des domaines β permettent des distances de glissement plus importantes.

2.6.3 Microstructures bimodales

Les résultats précédents ont montré qu'une morphologie grossière permet d'atteindre des allongements importants mais la résistance σ_y est limitée. A l'inverse, une morphologie fine conduit à augmenter fortement la limite d'élasticité de l'alliage au détriment de sa ductilité. Les traitements thermiques peuvent être optimisés afin d'obtenir des microstructures comportant deux distributions de taille de précipités, appelées microstructures bimodales. Nous avons réalisé deux types

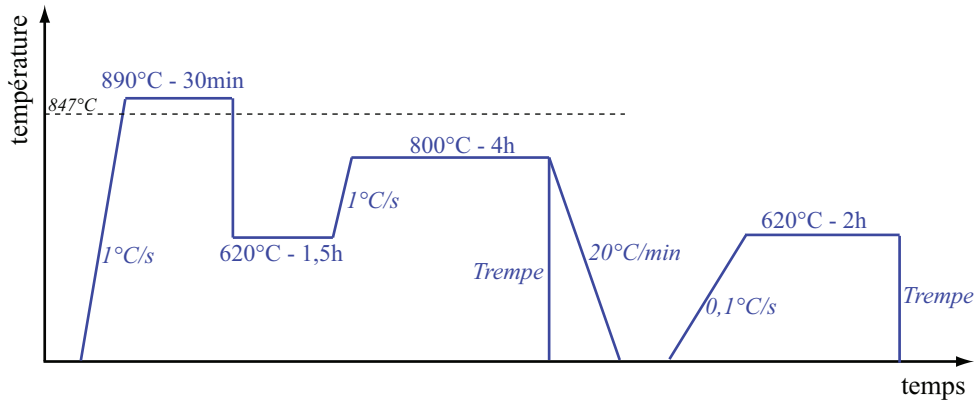


FIG. 2.56: Traitements thermiques de type C appliqués aux éprouvettes de traction pour obtenir une microstructure bimodale lamellaire. C1 : trempe depuis la mise en solution à 800°C ; C2 : refroidissement lent à 20°C/min

de microstructure bimodale, l'une ayant des précipités α primaires (α_P) lamellaires la seconde ayant des précipités α_P nodulaires. Les précipités fins α_s sont obtenus au cours de l'étape de revenu. Cette étape de revenu permet également la précipitation de phase ordonnée dans les précipités primaires et ainsi une augmentation de la contrainte critique de cisaillement [14]. Les calculs thermodynamiques présentés en annexe C (§C.3) confirment la présence de α_2 à l'équilibre dans la phase α_P , à la suite d'un revenu à une température inférieure à 690°C.

Microstructures bimodales lamellaires :

La figure 2.56 illustre les traitements thermiques réalisés pour obtenir une microstructure bimodale où les précipités α_P sont lamellaires. Les éprouvettes, initialement mises en solution dans le domaine β , sont dans un premier temps maintenues à 620°C. Durant cette étape, la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ se produit pour former la microstructure de la figure 2.52. Les éprouvettes sont ensuite amenées à 800°C où elles y sont maintenues quatre heures. Au cours de cette étape, les précipités formés à 620°C vont se dissoudre en partie et coalescer afin d'atteindre une quantité de phase α de 15%. Deux vitesses de refroidissement ont ensuite été testées : une trempe permettant de figer la microstructure et une vitesse moins rapide de 20°C/min. Cette dernière conduit à la croissance au cours du refroidissement des précipités α_P formés, la quantité de phase α finale atteignant 23% (tableau 2.6). Ces traitements de mise en solution sont suivis d'un revenu de deux heures à 620°C avec une vitesse de chauffage de 0,1°C/s.

Les microstructures obtenues à la suite de ces traitements sont présentées figure 2.57. Les précipités α_P se présentent sous forme de lamelles selon le plan de coupe avec un rapport d'aspect épaisseur/longueur faible. L'épaisseur moyenne

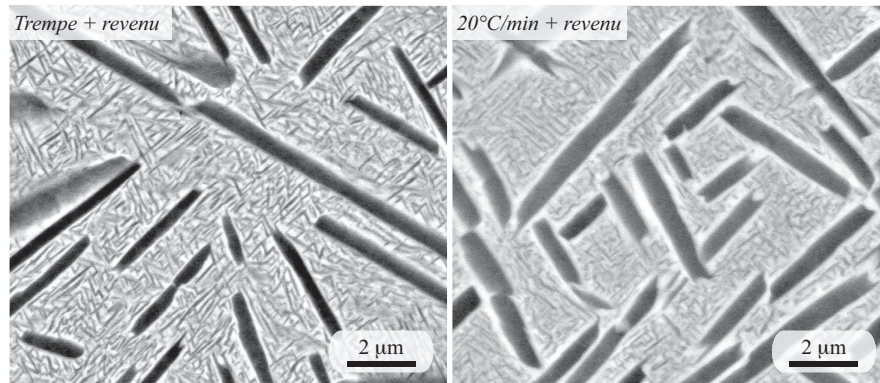


FIG. 2.57: Micrographies MEB des structures obtenues à la suite des traitements thermiques de type C

mesurée est de l'ordre de 400nm pour le refroidissement rapide et 600nm pour le refroidissement lent. Un liseré continu de phase α est également observé sur certains ex-joints de grain β/β dont l'épaisseur varie entre $0,8\mu\text{m}$ (éprouvette trempée) et $1\mu\text{m}$ (refroidissement $20^\circ\text{C}/\text{min}$). Outre l'épaisseur plus large des précipités α_P suite au refroidissement lent, des excroissances apparaissent en bout de lamelles.

Au cours de l'étape de revenu, les précipités α_s se forment entre les lamelles α_P . La précipitation est dense et fine. Une zone non transformée est observée autour des lamelles α_P dans le cas du refroidissement lent. Celle-ci est expliquée par une stabilisation de la phase β dans ces zones, due à un enrichissement en éléments β -gènes au cours de la croissance des lamelles α_P .

Microstructures bimodales nodulaires :

Afin d'évaluer l'influence de la morphologie des précipités α_P , deux éprouvettes ont été traitées suivant les chemins thermiques de la figure 2.58. On rappelle que la microstructure initiale est la microstructure bimodale de réception où les précipités α_P sont nodulaires (figure 2.5). La mise en solution à 800°C conduit à la dissolution des précipités α_s présents au sein de la microstructure initiale et permet de garder une partie des précipités α_P nodulaires. Comme précédemment, une trempe ou une vitesse de refroidissement contrôlée de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ a été appliquée à la suite de la mise en solution conduisant à une quantité de phase α de 15% et 20% respectivement (tableau 2.6). Le traitement de revenu est similaire à celui appliqué précédemment.

Les microstructures obtenues à la suite de ces traitements sont illustrées figure 2.59. Outre la précipitation fine de α_s entre les nodules α_P , certains sous-joints de grains sont marqués par un liseré continu de phase α . Comme précédemment, la croissance des nodules α_P au cours du refroidissement lent conduit

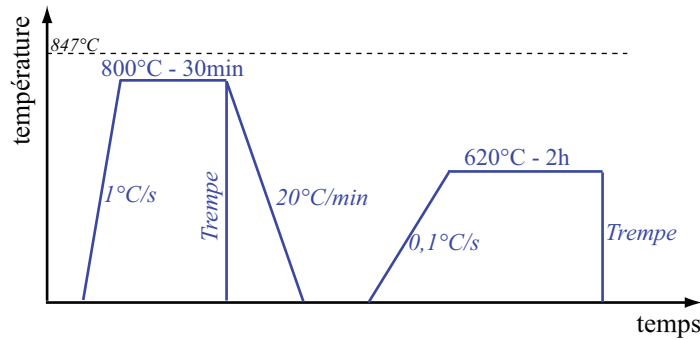


FIG. 2.58: Traitements thermiques de type D appliqués aux éprouvettes de traction pour obtenir une microstructure bimodale nodulaire. D1 : trempe depuis la mise en solution à 800°C ; D2 : refroidissement lent à 20°C/min

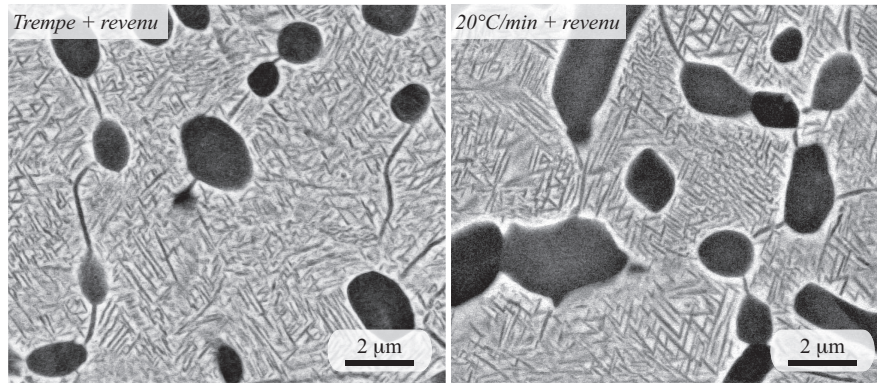


FIG. 2.59: Micrographies MEB des structures obtenues à la suite des traitements thermiques de type D

à une zone stabilisée de phase β , dépourvue de précipitation.

Le tableau 2.6 contient les résultats des essais de traction réalisés à la suite des quatre traitements thermiques présentés ci-dessus. La quantité de phase α finale varie entre 45% et 50%. Un essai sur une éprouvette non traitée (état de réception) a également été effectué.

On s'intéresse dans un premier temps à l'influence de la vitesse de refroidissement depuis la mise en solution à 800°C. Pour les deux morphologies de précipités α_P (lamellaire et nodulaire), la résistance mécanique est améliorée si une trempe est appliquée. Cependant, les éprouvettes présentent des allongements à rupture 3 à 4 fois plus faibles.

La différence de résistance mécanique est directement associée à la proportion et à

la taille des précipités α secondaires apparus au cours du revenu. Etant donné que la quantité de phase α totale est fixée par la chimie de l'alliage, le refroidissement lent (favorisant la croissance des précipités α_P) conduit à une fraction moindre de précipités α_s , synonyme de baisse du niveau de résistance mécanique.

L'augmentation de la ductilité pour le refroidissement lent peut s'expliquer par deux phénomènes : d'une part, une augmentation des distances de glissement avec l'épaisseur moyenne plus importante des précipités α_P et d'autre part, la présence de zones non transformées autour de ces précipités. En effet, les travaux menés au sein du projet PROMITI sur les micromécanismes de déformations (T. Duval/Pprime, N. Escalé/CEMES) montrent l'apparition de bandes de glissement en premier lieu dans les précipités α_P . Ces bandes de glissement se propagent ensuite dans la zone de déplétion en traversant l'interface α_P/β . La propagation se poursuit dans la matrice β transformée ($\beta + \alpha_s$) mais est rendue difficile due à la réduction de la taille des précipités et des domaines β . La faible valeur d'allongement à rupture des éprouvettes ayant subi une trempe après la mise en solution est associée à des incompatibilités de déformation entre α_P et la matrice β transformée ($\beta + \alpha_s$).

En comparant maintenant les résultats obtenus pour les deux types de microstructures (lamellaire et nodulaire), un plus faible allongement à rupture est observé dans le cas des microstructures bimodales lamellaires. Nous associons cette baisse de ductilité à la diminution des épaisseurs des précipités α_P , les distances de glissement y étant réduites et à l'augmentation des incompatibilités de déformation. La légère diminution de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale est attribuée à une diminution de la quantité de précipités α_s .

Enfin, les propriétés en traction obtenues pour la microstructure bimodale nodulaire (refroidissement lent) sont proches de celles de l'état de réception.

2.6.4 Conclusion partielle

Au travers des différentes microstructures modèles choisies, nous avons tenté de mettre en évidence l'influence de certains paramètres du traitement thermique sur les propriétés de traction à température ambiante de l'alliage Ti-5553.

L'influence de la température de transformation sur les propriétés mécaniques a été étudiée dans un premier temps. Les précipités formés aux plus hautes températures sont peu durcissants mais une bonne ductilité est conservée. Les transformations à plus basses températures mettant en jeu un mécanisme de précipitation intragranulaire conduisent à une microstructure beaucoup plus fine génératrice d'une résistance mécanique accrue. Celle-ci peut être optimisée en contrôlant la dispersion et la taille des précipités formés au cours d'un traitement de revenu.

Ainsi, dans un second temps, nous avons pu mettre en évidence l'influence de

Microstructure	Bimodale lamellaire		Bimodale nodulaire		Réception
	Trempe	20°C/min	Trempe	20°C/min	
V1*					-
%m α	45	48	50	49	57
%m α_P	15	23	15	20	26**
Ep. moy. α_P (μm)	0,4	0,6	1,1	1,2	1,8
$R_{p0,2}$ (MPa)	1276	1158	1322	1219	1260
R_m (MPa)	1302	1191	1332	1245	1296
A% (%)	2,3	6,9	2,9	11,8	12,3

*vitesse de refroidissement depuis la mise en solution à 800°C

**obtenu par analyse d'images

TAB. 2.6: Caractéristiques microstructurales et propriétés de traction des éprouvettes ayant subi les traitements thermiques de type C et D. La dernière colonne contient les résultats pour une éprouvette non traitée (état de réception)

la vitesse de chauffage pour atteindre la température de revenu, paramètre du traitement thermique rarement pris en compte. En effet, elle contrôle le mécanisme de décomposition de la phase β métastable avec le passage ou non dans les domaines de précipitation de phases métastables (ω_{iso} , α'') jouant le rôle de sites de germination hétérogènes pour la phase α .

Les microstructures bimodales ont été traitées dans une troisième partie. Elles allient une bonne ductilité grâce aux précipités α_P obtenus à la suite de la mise en solution à une forte résistance mécanique grâce aux précipités α_s intragranulaires formés au cours du revenu. Les incompatibilités de déformation entre les grains α_P et la matrice β transformée ($\beta + \alpha_s$) conduisent à une réduction de l'allongement à rupture. La présence d'une zone de phase β stabilisée autour des précipités α_P (obtenue suite à la croissance de ces derniers au refroidissement depuis la mise en solution par exemple) permet d'améliorer cette propriété. Pour ces essais, nous n'avons pas étudié l'influence du sens de prélèvement des échantillons. En effet, l'orientation des grains β influence les propriétés comme le montre T. Duval (Institut P').

Chapitre 3

Modélisation de la précipitation intragranulaire

Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à la modélisation de la précipitation intragranulaire dans les alliages de titane β -métastable pour deux raisons principales.

D'une part, c'est une morphologie que nous avons rencontrée de manière récurrente lors des différents traitements présentés au chapitre précédent, qu'ils mettent en jeu des transformations à partir d'une phase β refroidie depuis le transus, ou bien à partir d'une phase β trempée jusqu'à température ambiante. Nous avons montré qu'à cette morphologie est associée une microstructure fine et enchevêtrée conférant au matériau les limites d'élasticité les plus élevées.

D'autre part, il est apparu au cours d'études précédentes [4, 6, 85] que la morphologie intragranulaire est la pierre d'achoppement des modèles de type germination-croissance développés pour décrire les cinétiques de transformation dans les alliages de titane. La difficulté tient au rôle important que semble jouer l'énergie élastique de cohérence pour cette morphologie, comme en témoigne la forme et l'arrangement spatial particuliers des précipités.

Après quelques rappels cristallographiques sur cette morphologie permettant de recenser les points encore obscurs et d'exposer la démarche mise en oeuvre pour tenter d'y répondre, nous abordons les modèles développés. Nous présentons ensuite les résultats de ces modèles que nous discutons à la fin du chapitre.

3.1 Rappels bibliographiques

Différents travaux tendent à montrer que le mécanisme de la précipitation intragranulaire dans les alliages de titane serait de type mixte displacif/diffusif [24, 35] : alors que la structure cc de β se transforme en hcp par un mouvement coordonné d'atomes sur des distances inférieures à la taille des mailles, la diffusion des éléments d'alliage accompagne le processus pour conduire à leur partition entre les phases α et β [122]. C'est pour cette raison qu'une grande partie de la littérature s'intéresse en premier lieu aux relations d'orientation. Celles-ci sont en effet à l'origine des contraintes de cohérence dont la relaxation par des processus à différentes échelles caractérise les transformations displacives : la nature des interfaces, la morphologie particulière des précipités et l'arrangement spatial des variants cristallographiques contribuent chacun à réduire l'énergie élastique associée à la transformation.

Relations d'orientation

De nombreuses études ont mis en évidence les relations d'orientation que respecte la structure hcp de la phase α avec la structure cc de la phase β . Parmi les quatre relations d'orientation possibles entre les mailles hcp et cc, les relations d'orientation décrites par Burgers [16] sont celles qui ont été le plus souvent observées dans le cas des alliages de titane¹ [60, 126, 127, 128, 129, 130], même si certaines études récentes rapportent de légères déviations [60, 131, 132]. Ces relations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha \\ \langle 111 \rangle_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha \end{aligned} \quad (3.1)$$

Il y a trois directions denses $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ dans le plan $(0001)_\alpha$ et deux directions denses $\langle 111 \rangle_\beta$ dans le plan $(110)_\beta$. Il y a donc six combinaisons possibles de directions denses parallèles entre les phases α et β . En raison de la présence de la symétrie 6_3 le long de $[0001]_\alpha$, les trois directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ sont équivalentes. Ainsi, sur les six combinaisons, seules deux d'entre elles sont différenciées sur chacun des plans $\{110\}_\beta$. La maille cc comportant six plans denses de type $\{110\}_\beta$, douze variants α sont autorisés par les relations d'orientation de Burgers (tableau 3.1).

La maille hexagonale hcp peut être obtenue à partir d'une distorsion homogène de la maille cubique cc. Cette distorsion est généralement exprimée dans le système de coordonnées ortho-hexagonales (x_0, y_0, z_0) (figure 3.1) en utilisant les relations

¹Les trois autres relations d'orientation sont Pitsch-Schrader [123], Potter [124] et Rong-Dunlop [125]

Variant	Plans parallèles	Directions parallèles
V1	$(110)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V2	$(110)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[1\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V3	$(\bar{1}\bar{1}0)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[11\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V4	$(1\bar{1}0)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[111]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V5	$(011)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[11\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V6	$(011)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[1\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V7	$(0\bar{1}\bar{1})_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V8	$(0\bar{1}\bar{1})_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[111]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V9	$(101)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V10	$(101)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[11\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V11	$(\bar{1}01)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[1\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$
V12	$(\bar{1}01)_\beta \parallel (0001)_\alpha$	$[111]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$

TAB. 3.1: Variants α (V1-12) permis par les relations d'orientation de Burgers

d'orientation de Pitsch-Schrader, à savoir :

$$\begin{aligned} \{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha \\ [001]_\beta \parallel [\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]_\alpha \end{aligned} \quad (3.2)$$

Ainsi, pour le variant spécifique schématisé figure 3.1 où $(\bar{1}\bar{1}0)_\beta \parallel (0001)_\alpha$, les correspondances suivantes sont observées :

$$\begin{aligned} [110]_\beta \parallel [10\bar{1}0]_\alpha \\ [001]_\beta \parallel [\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]_\alpha \\ [1\bar{1}0]_\beta \parallel [0001]_\alpha \end{aligned}$$

et la distorsion homogène du réseau s'exprime par la matrice A [133] :

$$A_{(x_0, y_0, z_0)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{a_\alpha}{a_\beta} & & \\ & \frac{a_\alpha}{a_\beta} & \\ & & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{c_\alpha}{a_\beta} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

où a_α , c_α et a_β sont les paramètres de maille des phases α et β respectivement. Dans les transformations $cc \rightarrow hcp$, en plus de la distorsion homogène A , un déplacement d'atomes, sur des distances bien plus petites que les paramètres de maille, situés dans les plans $\{110\}_\beta$ adjacents est nécessaire (voir figure 1.5). Cependant, ce déplacement ne changeant pas la forme et les tailles des mailles cristallines, l'équation (3.3) représente bien la matrice de déformation du réseau cristallin. Afin d'aligner la direction de type $\langle 111 \rangle_\beta$ avec $[11\bar{2}0]_\alpha$ et ainsi obtenir la seconde relation d'orientation de Burgers (équation (3.1)), une rotation de corps solide R

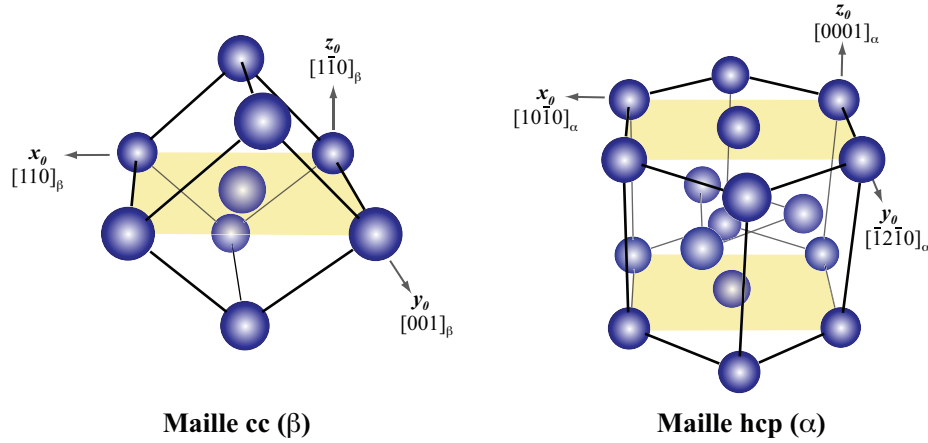


FIG. 3.1: Représentation schématique des mailles cc (β) et hcp (α) montrant les correspondances entre les deux réseaux cristallins. (x_0, y_0, z_0) est le système de coordonnées ortho-hexagonales

de $\pm 5,26^\circ$ autour de z_0 est nécessaire (figure 3.2). En prenant en compte la rotation R et la distorsion homogène A , nous déduisons le tenseur de transformation ε^* tel que [134] :

$$\varepsilon_{ij}^* = \frac{1}{2}((RA)_{ij} + (RA)_{ji}) - \delta_{ij} \quad (3.4)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Nature des interfaces

Une série de travaux a concerné la caractérisation de la structure d'interface des précipités intragranulaires dans les alliages binaires Ti-Mo et Ti-Cr [60, 126, 128, 132]. Les auteurs ont ainsi mis en évidence la présence de dislocations de misfit et de marches de structure permettant de relaxer une partie des contraintes de cohérence tout en préservant le plus possible la cohérence entre les deux réseaux cristallins. En effet, ces marches de structure sont composées de contre-marches et de terrasses de plan d'habitat $(1\bar{1}00)_\alpha || \{\bar{2}11\}_\beta$. À noter que récemment des marches ont également été mises en évidence sur les précipités intragranulaires dans un alliage Ti-5553 [35]. Un jeu de dislocations accompagne les marches afin d'accommoder la déformation volumique émanant de la différence d'espacement entre les plans de grande densité $\{110\}_\beta || (0001)_\alpha$. Les précipités intragranulaires sont donc semi-cohérents avec la matrice.

Morphologies

Furuhara et coll. [60, 126, 127, 128] ont réalisé des études systématiques sur les

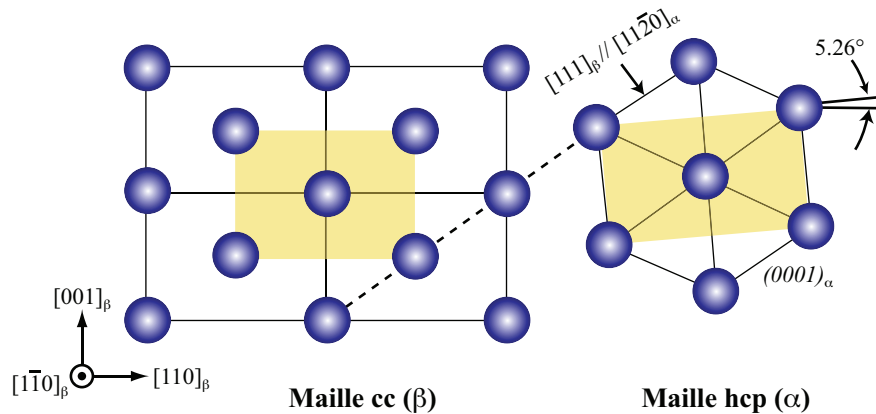


FIG. 3.2: Rotation de $\pm 5,26^\circ$ autour de $[0001]_\alpha$ afin de satisfaire la seconde relation d'orientation de Burgers (sur cette représentation, le variant V4)

différentes morphologies de la phase α . En particulier, ils ont déterminé que les précipités intragranulaires se présentent sous forme de lattes ou de plaquettes. Ils expliquent ces morphologies par la croissance qui s'effectuerait dans une direction spécifique prédite par les travaux de Dahmen [133] sur les systèmes cc/hcp. Ce dernier a en effet introduit le concept de déformation à ligne invariante² pour les transformations contrôlées par la diffusion : une aiguille ou une latte est supposée croître parallèlement à la ligne invariante afin de minimiser les déformations de transformation.

Arrangement spatial des variants

Wang et coll. ont montré que des structures auto-accommodantes se forment dans le titane pur au cours de la transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha'$ [93]. Ces structures sont composées en général de trois variants particuliers regroupés en cluster afin de minimiser les déformations de transformation.

Deux types de clusters ont été majoritairement observés. Dans le premier, les trois variants partagent une direction commune $[11\bar{2}0]_{\alpha'}$ parallèle à une direction $[111]_\beta$ spécifique. Les plans $(0001)_{\alpha'}$ ne sont pas communs, chacun étant parallèle à un plan de type $\{110\}_\beta$ différents, tournés de 60° les uns par rapport aux autres. La notation utilisée pour ce cluster est $[11\bar{2}0]_{\alpha'}/60^\circ$. Le second cluster est de type $[\bar{1}0553]_{\alpha'}/63, 26^\circ$.

Le premier cluster a souvent été observé dans les alliages de titane où la transformation est contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage [35, 129]. Il semble être associé à la morphologie en triangles observée sur les coupes 2D des microgra-

²Concept dérivé de la déformation à plan invariant utilisée pour les transformations martensitiques [135, 136, 137, 138]

phies. Au cours de ces mêmes expériences, le second cluster a rarement été mis en évidence. En revanche, les auteurs ont souvent observés que deux lattes peuvent partager le même plan $(0001)_\alpha$ avec leurs directions $[11\bar{2}0]_\alpha$ tournés de $10,53^\circ$ ($[0001]_\alpha/10, 53^\circ$) [35, 129, 139] alors que ces relations sont peu présentes dans le cas de la transformation martensitique. Les auteurs ont donc proposé un scénario pour l'évolution microstructurale associée à la précipitation intragranulaire :

- (i) formation d'un cluster de trois variants $[11\bar{2}0]_\alpha/60^\circ$;
- (ii) germination hétérogène et croissance de variants α qui ont leur direction $[11\bar{2}0]_\alpha$ parallèle aux directions de type $\langle 111 \rangle_\beta$ non utilisées par le cluster de trois variants : relation $[0001]_\alpha/10, 53^\circ$ (germination auto-catalytique sur des précipités déjà formés) ;
- (iii) ces nouveaux variants peuvent ensuite se développer en un cluster de trois variants auto-accommodants.

Questions ouvertes

Tous ces travaux montrent que la morphologie intragranulaire semble fortement affectée par les déformations de transformation. Cependant, s'ils apportent de nombreux constats reposant essentiellement sur des observations, plusieurs questions relatives aux mécanismes restent encore en suspens :

1. Est-il possible de prédire la forme des précipités (lattes, plaquettes, aiguilles ...) et leur orientation par rapport à la matrice β ? C'est en effet une étape particulièrement importante car ces caractéristiques influent beaucoup sur les propriétés mécaniques des alliages.
2. Comment expliquer la formation des arrangements spatiaux particuliers observés sur les micrographies dans le cas des transformations diffusives? Est-ce une conséquence des interactions élastiques entre les différents précipités? Si tel est le cas, la forme et l'orientation des précipités sont-ils modifiés? Enfin, quel est le rôle joué par les différents variants dans un tel arrangement?
3. La structure orthorhombique α'' apparaissant également à l'intérieur des grains β dans notre alliage peut-elle être expliquée par les contraintes internes associées à la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$?

Pour apporter des éléments de réponse à ces interrogations, nous avons appliqué une procédure pas à pas utilisant deux modèles de complexités croissantes que nous présentons dans la suite.

3.2 Présentation des modèles

3.2.1 Modèle d'Eshelby

Le modèle le plus simple pour estimer rapidement l'ordre de grandeur de l'énergie élastique associée à une transformation de phase impliquant des changements de structure cristalline et des variations de paramètres de maille repose sur les solutions analytiques qu'Eshelby a proposées pour le problème de l'inclusion ellipsoïdale [140, 141]. Pour déterminer l'énergie élastique, on décompose le calcul en une succession d'étapes (figure 3.3) mettant en évidence la signification physique des différents termes.

En considérant la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$, la séquence débute avec une phase β élastique homogène et non contrainte.

(1) Nous isolons tout d'abord un volume de β . En ignorant l'énergie d'interface, cette opération ne change pas l'énergie du système.

(2) Nous appliquons la déformation libre ε_{ij}^* (tenseur de transformation) au volume extrait le transformant en structure hcp, α . Cette étape n'implique pas de changement de l'énergie élastique étant donné que le précipité est non contraint.

(3) Nous imposons des forces à la surface du précipité afin qu'il retrouve la taille et la forme qu'il avait avant transformation. Cette restauration correspond à la déformation homogène $\varepsilon_{ij} = -\varepsilon_{ij}^*$. D'après la loi de Hooke, la contrainte introduite dans le précipité est définie par :

$$\sigma_{ij} = -C_{ijkl}^p \varepsilon_{kl}^* \quad (3.5)$$

où C_{ijkl}^p est le tenseur des rigidités de l'inclusion.

Le changement d'énergie élastique au cours de cette étape pour un précipité de volume V_p s'écrit donc :

$$\Delta E_{restaur} = \frac{1}{2} V_p C_{ijkl}^p \varepsilon_{ij}^* \varepsilon_{kl}^* \quad (3.6)$$

(4) Nous réinsérons le précipité dans le solide β . Ayant retrouvé sa forme originale (étape 3), il s'insère parfaitement dans le volume créé au cours de l'étape 1, n'induisant pas de modification de l'énergie élastique.

(5) Nous supprimons les forces appliquées au précipité pour relaxer les contraintes introduites à l'étape 3. Le précipité n'étant plus isolé, un champ de déformation est créé au cours de cette étape. Dans le cas où les modules élastiques de l'inclusion et de la matrice diffèrent, l'énergie élastique de relaxation est définie par [142] :

$$\Delta E_{relax} = \int_V \left[-\sigma_{ij}^0 \theta(r) \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} C_{ijkl}(r) \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \right] dV \quad (3.7)$$

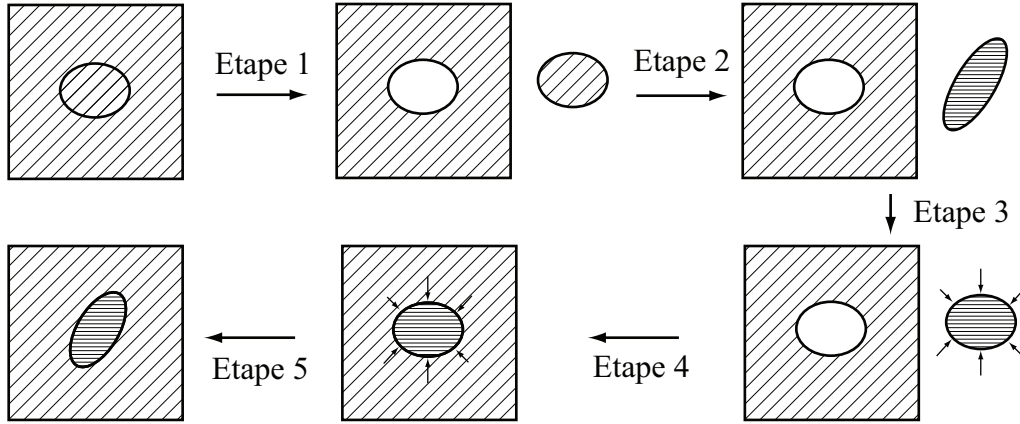


FIG. 3.3: Etapes successives pour former une nouvelle inclusion cohérente

où V est le volume total du système, $\theta(r)$ est la fonction de forme valant 1 dans le précipité et 0 dans la matrice et $\sigma_{ij}^0 = C_{ijkl}^p \varepsilon_{kl}^*$.

Les modules élastiques du système $C_{ijkl}(r)$ sont dépendants de la position et sont définis par :

$$C_{ijkl}(r) = C_{ijkl}^m + \Delta C_{ijkl} \theta(r) \quad (3.8)$$

où C_{ijkl}^m est le tenseur des rigidités de la matrice et $\Delta C_{ijkl} = C_{ijkl}^p - C_{ijkl}^m$.

L'énergie élastique totale du système s'écrit simplement en sommant les variations de chacune des étapes :

$$E_{el} = \Delta E_{restaur} + \Delta E_{relax} \quad (3.9)$$

Si la déformation libre est homogène, les contraintes et déformations sont également homogènes dans le précipité [140, 143] et le calcul de l'énergie élastique peut se faire aisément à l'aide des expressions de la fonction de Green pour le champ de déplacement [142]. Dans le cas d'une inclusion isolée dans une matrice infinie, la transformée de Fourier du champ de déplacement u s'écrit :

$$\hat{u}_i(\xi) = -i \frac{1}{\xi} \Omega_{ij}^0(n) \bar{\sigma}_{jk} n_k \hat{\theta}(\xi) \quad (3.10)$$

où $\hat{\theta}(\xi)$ est la transformée de Fourier de $\theta(r)$, $n = \xi/\|\xi\|$ représente un vecteur unitaire définissant la direction dans l'espace de Fourier, $\Omega^0(n)$ est l'inverse du tenseur $\Omega_0^{-1}(n)$ défini par $(\Omega_0^{-1})_{ij} = C_{iklj}^m n_k n_l$ et $\bar{\sigma}_{ij} = \sigma_{ij}^0 - \Delta C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^p$, ε_{kl}^p étant la déformation totale dans l'inclusion.

L'énergie de relaxation définie par (3.7) peut se réécrire comme une intégrale sur l'espace réciproque (les détails du calcul sont présentés en [142]) :

$$\Delta E_{relax} = -\frac{1}{2} \iiint \frac{d^3\xi}{(2\pi)^3} \Phi(n) |\hat{\theta}(\xi)|^2 \quad (3.11)$$

en posant $\Phi(n) = n\sigma^0\Omega^0(n)\bar{\sigma}n$. On peut noter que la fonction $\Phi(n)$ contient les caractéristiques cristallographiques et les propriétés élastiques des deux phases mais est indépendante de la forme de l'inclusion. La fonction de forme quant à elle ne dépend que de la forme.

Dans le cas d'une sphère, l'intégrale (3.11) se réduit à une intégrale de surface sur la sphère unitaire [142]. Dans le cas d'une inclusion ellipsoïdale, on peut utiliser cette méthode en réduisant l'ellipsoïde à une sphère de même volume grâce à un simple changement de variable correspondant à une déformation homogène de l'espace.

$$\iiint \frac{d^3\xi}{(2\pi^3)} \Phi(n) |\hat{\theta}(\xi)|^2 = V_p \oint \frac{dO_{n'}}{4\pi} [\Phi(n)]_{n=n(n')} \quad (3.12)$$

où $O_{n'}$ est la sphère unitaire dans l'espace réciproque, n' le vecteur normal à la sphère de même volume que l'ellipsoïde. A noter que n' est fonction de n , le vecteur unitaire normal à la surface de l'ellipsoïde qui contient les longueurs des demi-axes de l'ellipsoïde a_1 , a_2 et a_3 .

On introduit le tenseur d'ordre 4 suivant :

$$S_{ijkl} = \oint \frac{dO_{n'}}{4\pi} \frac{1}{2} [n_j\Omega_{ik}^0(n)n_l + n_i\Omega_{jk}^0(n)n_l]_{n=n(n')} \quad (3.13)$$

L'énergie élastique totale d'une inclusion ellipsoïdale de volume V_p dans une matrice infinie anisotrope est alors donnée par :

$$E_{el} = \Delta E_{restaur} + \Delta E_{relax} = \frac{1}{2} V_p [C_{ijkl}^p \varepsilon_{ij}^* \varepsilon_{kl}^* - S_{ijkl} \sigma_{ij}^0 \bar{\sigma}_{kl}] \quad (3.14)$$

3.2.2 Modèle de champ de phase

Les premiers modèles [144, 145] permettant de prédire l'évolution des microstructures lors des transformations de phase sont qualifiés de « sharp interface ». Dans ces modèles dits à interface abrupte, on propose que les interfaces séparant les différentes phases en coexistence n'ont pas d'épaisseur et sont dotées de propriétés intrinsèques. Les modèles qui reposent sur cette description nécessitent une localisation explicite de l'interface. Cette tâche s'avère extrêmement difficile

dans le cas de morphologies complexes.

Au contraire, dans les modèles de type champ de phase, la forme et la distribution des grains sont représentées par des champs continus dans l'espace, liés à la nature des phases (structure cristalline, composition). L'interface entre deux phases est définie comme une étroite région où les champs varient rapidement mais continûment. Cette approche est donc dite à interface diffuse. L'évolution de la forme des grains, c'est-à-dire la position des interfaces, est implicitement donnée par l'évolution des variables du champ de phase. Reposant sur des bases thermodynamiques, elle permet d'intégrer tous les phénomènes qu'on peut décrire dans ce cadre, comme par exemple la mécanique [142, 146, 147, 148] ou l'électromagnétisme [149, 150, 151]. Les champs d'application de cette méthode s'avèrent donc particulièrement vastes (solidification, transformations de phase à l'état solide, croissance de grains...[152]).

3.2.2.1 Variables du champ de phase

Pour caractériser l'état local de la microstructure, on utilise des champs continus qui varient fortement dans les interfaces discriminant ainsi les phases en présence. On distingue les variables associées à une quantité conservée et celles associées à une quantité non conservée. Les concentrations en éléments d'alliage sont des propriétés conservées car le nombre de mole de chaque élément du système reste constant dans un système fermé. Au contraire, les paramètres d'ordre associés à la structure cristalline ne sont pas soumis à cette contrainte. Même s'il est possible de définir rigoureusement les paramètres d'ordre en fonction des caractéristiques cristallographiques de la transformation étudiée [153], nous avons adopté la démarche moins rigoureuse mais plus simple d'introduire un champ ϕ discriminant de manière arbitraire les phases α et β , suivant en cela l'exemple de nombreux modèles de champ de phase (voir par exemple [154, 155]). Par ailleurs, pour pouvoir prendre en compte la présence de plusieurs variants cristallographiques de la phase α , nous avons utilisé un champ de phase vectoriel [156, 157].

3.2.2.2 Construction du modèle

A volume et température fixés, la force motrice thermodynamique pour l'évolution d'un système est la réduction de son énergie libre totale. Ainsi, la majorité des modèles de champ de phase est basée sur la construction d'une fonctionnelle d'énergie libre phénoménologique incorporant les champs pertinents pour les phénomènes physiques en jeu dans l'évolution microstructurale. L'évolution temporelle des variables du champ de phase est ensuite donnée par un système d'équa-

tions différentielles appelées équations d'évolution. Dans notre modèle, nous avons choisi de décrire l'état local de la microstructure hétérogène par un champ de concentration c (variable conservée) et un champ de phase ϕ non conservé discriminant les phases α et β . L'énergie élastique induite par la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est prise en compte.

(i) Fonctionnelle d'énergie libre \mathcal{F}

L'approche que nous utilisons est essentiellement phénoménologique. Contrairement à la thermodynamique classique [158], la densité d'énergie libre f sur laquelle est bâtie la fonctionnelle \mathcal{F} dépend des variables du champ de phase et de leurs dérivées spatiales. En développant cette densité d'énergie libre autour d'un état homogène caractérisé par une densité $f_0(T, c, \phi)$, on obtient dans le cas d'un alliage binaire [159] :

$$f(T, c, \phi, \nabla\phi, \nabla^2\phi, \dots) = f_0(T, c, \phi) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial(\partial_{x_i}\phi)} \Big|_{\phi} \partial_{x_i}\phi + \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial(\partial_{x_i x_j}\phi)} \Big|_{\phi} \partial_{x_i x_j}\phi + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial(\partial_{x_i}\phi)\partial(\partial_{x_j}\phi)} \Big|_{\phi} \partial_{x_i}\phi \partial_{x_j}\phi + \dots \quad (3.15)$$

où ∂_u indique une dérivation partielle par rapport à u en maintenant toutes les autres variables indépendantes constantes. En supposant que la densité d'énergie libre f est invariante par rotation et réflexion pour un milieu isotrope, le développement précédent se simplifie :

$$f(T, c, \phi, \nabla\phi, \nabla^2\phi, \dots) = f_0(T, c, \phi) + \frac{\epsilon^2}{2} |\nabla\phi|^2 \quad (3.16)$$

Le terme de gradient prend en compte au plus bas ordre de la pénalisation énergétique engendrée par les hétérogénéités du champ de phase qui ont lieu essentiellement aux interfaces.

$f_0(T, c, \phi)$ représente une densité locale homogène. Elle est souvent approximée par un développement polynomial à la Landau décrivant le changement de symétrie entre la phase parente et la phase fille [160]. Nous avons choisi d'utiliser une autre formulation, proposée par Kim et coll. [155]. Dans le cas d'un alliage de titane biphasé $\alpha + \beta$ comprenant $n + 1$ espèces chimiques i , $n + 1$ désignant l'élément majoritaire Ti, on définit :

$$f_0(T, c_1, \dots, c_n, \phi) = Wg(\phi) + f_{chim}(T, c_1, \dots, c_n, \phi) \quad (3.17)$$

où $g(\phi)$ est une fonction de type double puits :

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2 \quad (3.18)$$

Cette fonction présente deux minima en $\phi = 0$ et $\phi = 1$ ($g(0) = g(1) = g'(0) = g'(1) = 0$) et un maximum local en $\phi = 1/2$ ($g'(1/2) = 0$ et $g''(1/2) < 0$). Elle est associée à l'excès d'énergie libre de l'interface proportionnel à la constante W .

En prenant en compte l'énergie élastique associée à la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$, l'énergie libre totale \mathcal{F} est obtenue par intégration sur le volume Ω du système de la somme des contributions interfaciale, chimique et mécanique :

$$\mathcal{F} = \int_{\Omega} (f_{int} + f_{chim} + f_{el}) d\Omega \quad (3.19)$$

(a) Contribution de l'interface f_{int}

f_{int} est définie comme la somme du terme en gradient de ϕ (équation (3.16)) et du double puits (équation (3.17)). On relie donc les coefficients ϵ et W à l'énergie d'interface γ et à l'épaisseur de l'interface δ (annexe D).

(b) Contribution chimique f_{chim}

Le second terme de l'équation (3.17) est défini à partir des densités d'énergie libre chimique f^α et f^β des phases α et β respectivement [155]. Dans le cadre de cette étude, les calculs ont été réalisés à température constante pour un alliage binaire Ti-X, où X est l'élément d'alliage de concentration c . Ainsi,

$$f_{chim}(c, \phi) = h(\phi)f^\alpha(c^\alpha) + [1 - h(\phi)]f^\beta(c^\beta) \quad (3.20)$$

$h(\phi)$ est une fonction polynomiale variant de façon monotone entre 0 et 1 permettant d'interpoler f_{chim} pour les valeurs intermédiaires de ϕ . Cette fonction doit respecter les propriétés suivantes : $h(0) = 0$, $h(1) = 1$, $h'(0) = h'(1) = 0$. Dans notre étude, nous avons choisi le polynôme d'ordre 5 défini par (3.21) communément utilisé dans la littérature.

$$h(\phi) = \phi^3(6\phi^2 - 15\phi + 10) \quad (3.21)$$

Les propriétés de h assurent que les valeurs d'équilibre ($\phi = 0$ et $\phi = 1$) dans g ne sont pas affectées par les densités d'énergie libre chimique f^α et f^β et que les concentrations d'équilibre en $\phi = 0$ et $\phi = 1$ restent des minima locaux.

Par simplicité, nous avons choisi de décrire les densités d'énergie libre f^α et f^β par des fonctions quadratiques :

$$\begin{aligned} f^\alpha &= \frac{K^\alpha}{2}(c^\alpha - a)^2 \\ f^\beta &= \frac{K^\beta}{2}(c^\beta - b)^2 \end{aligned} \quad (3.22)$$

K^α (K^β) est la courbure de l'énergie libre de la phase α (β) par rapport à la concentration de l'élément d'alliage. a et b sont les concentrations d'équilibre de l'élément dans α et β , délimitant le domaine biphasé du diagramme de phase à la température T . Soulignons que c^α et c^β sont des champs de concentration auxiliaires introduits par Kim et coll. [155] et reliés à la concentration réelle c et au champ de phase ϕ de la manière suivante :

$$c = h(\phi)c^\alpha + (1 - h(\phi))c^\beta \quad (3.23)$$

et

$$\partial_{c^\alpha} f^\alpha = \partial_{c^\beta} f^\beta \quad (3.24)$$

L'utilisation de ces champs de concentration auxiliaires permet de s'affranchir d'un problème pénalisant les premières formulations reposant sur un unique champ de concentration [161, 162]. En effet, pour $c^\alpha = c^\beta = c$, la variation de concentration dans l'interface contribue à la valeur de l'énergie d'interface prédite par le modèle, de façon d'autant plus importante que l'épaisseur d'interface est grande. La calibration des paramètres ϵ et W devient délicate. En revanche, dans le cas du modèle de Kim et coll., la contribution de la variation de concentration dans l'interface disparaît à l'équilibre.

(c) Densité d'énergie élastique f_{el}

La densité d'énergie élastique f_{el} induite par la présence d'une déformation de transformation $\underline{\underline{\varepsilon}}^*$ est donnée par :

$$f_{el}(\phi) = \frac{1}{2}(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^*(\phi)) : \underline{\underline{\mathcal{C}}}(\phi) : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^*(\phi)) \quad (3.25)$$

où $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est la déformation totale. $\underline{\underline{\mathcal{C}}}(\phi)$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}^*(\phi)$ représentent le tenseur des rigidités local (d'ordre 4) et le tenseur de transformation local respectivement. Comme pour f_{chim} , ces tenseurs sont obtenus en pondérant les propriétés de chacune des phases par la fonction $h(\phi)$.

$$\underline{\underline{\mathcal{C}}}(\phi) = h(\phi)\underline{\underline{\mathcal{C}}}^p + [1 - h(\phi)]\underline{\underline{\mathcal{C}}}^m \quad (3.26)$$

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^*(\phi) = h(\phi)\underline{\underline{\varepsilon}}^{*p} + [1 - h(\phi)]\underline{\underline{\varepsilon}}^{*m} \quad (3.27)$$

A noter que nous avons négligé la dépendance de $\underline{\underline{\mathcal{C}}}^p$, $\underline{\underline{\mathcal{C}}}^m$, $\underline{\underline{\varepsilon}}^{*p}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}^{*m}$ vis à vis de la concentration.

La détermination des champs locaux de déformations est présentée dans la partie 3.2.2.3.

(ii) Équations d'évolution

La façon la plus simple d'obtenir une équation d'évolution déterministe hors équilibre est de supposer que :

- pour un champ non conservé (ϕ), la force motrice est proportionnelle à la dérivée variationnelle par rapport au champ : l'équation d'évolution s'écrit

$$\partial_t \phi = -M_\phi \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right) \quad (3.28)$$

- pour un champ conservé (c), c'est le flux J qui est proportionnel au gradient de la dérivée variationnelle :

$$J = \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \quad (3.29)$$

La conservation de l'élément d'alliage devient

$$\partial_t c = \nabla \cdot \left[L \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \right] \quad (3.30)$$

Dans les équations (3.28) et (3.30), M_ϕ est la mobilité du champ de phase et L celle de l'élément d'alliage. Ces mobilités peuvent être vues comme des coefficients de relaxation définissant l'échelle temporelle de l'évolution déterministe du système. Nous proposons en annexe D une expression pour M_ϕ à partir des travaux de Kim et coll. [155].

Les dérivées variationnelles de \mathcal{F} s'écrivent en fonction des dérivées partielles de la façon suivante :

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} = -\epsilon^2 \Delta \phi + \partial_\phi f_0 + \partial_\phi f_{el} \quad (3.31a)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} = \partial_c f_0 = \partial_c f_{chim} \quad (3.31b)$$

(a) Équation d'évolution de ϕ

En combinant (3.17) et (3.31a), l'équation (3.28) devient :

$$\partial_t \phi = M_\phi (\epsilon^2 \Delta \phi - W g' - \partial_\phi f_{chim} - \partial_\phi f_{el}) \quad (3.32)$$

À partir des équations (3.23) et (3.24), on obtient [155] :

$$\partial_\phi f_{chim} = -h'(\phi) [f^\beta(c^\beta) - f^\alpha(c^\alpha) - \partial_{c^\beta} f^\beta(c^\beta - c^\alpha)] \quad (3.33)$$

En posant $\chi = K^\beta/K^\alpha$, l'équation (3.33) devient :

$$\partial_\phi f_{chim} = h'(\phi) \frac{K^\beta}{2} (c^\beta - b) [(1 - \chi)c^\beta - 2a + (1 + \chi)b] \quad (3.34)$$

La dérivée de la densité d'énergie élastique par rapport au champ ϕ s'écrit quant à elle de la manière suivante :

$$\partial_\phi f_{el} = h'(\phi) \left[-\sigma : (\underline{\varepsilon}^{*p} - \underline{\varepsilon}^{*m}) + \frac{1}{2} (\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}^*(\phi)) : (\underline{\underline{Q}}^p - \underline{\underline{Q}}^m) : (\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}^*(\phi)) \right] \quad (3.35)$$

(b) Équation d'évolution de c

L'équation (3.30) peut se réécrire sous la forme

$$\partial_t c = \nabla \cdot \left[L \nabla \frac{\partial f^\beta}{\partial c^\beta} \right] \quad (3.36)$$

en remarquant que [155]

$$\partial_c f_{chim}(c, \phi) = \frac{df^\beta}{dc^\beta} = \frac{df^\alpha}{dc^\alpha} \quad (3.37)$$

L'équation (3.36) peut ensuite être transformée afin de ne faire apparaître que la dérivée temporelle de la concentration auxiliaire c^β (le lecteur pourra se référer à [163] pour la démonstration complète) :

$$[hR_\alpha^\beta + (1 - h)] \partial_t c^\beta = \nabla \cdot (D' \nabla c^\beta) + (1 - k) c^\beta h' \partial_t \phi \quad (3.38)$$

où $R_\alpha^\beta = (\partial_{c^\alpha c^\alpha} f^\alpha)^{-1} \partial_{c^\beta c^\beta} f^\beta$ ($\partial_{c^\varphi c^\varphi} f^\varphi$ est la dérivée seconde de f^φ par rapport à c^φ), $k = c^\alpha/c^\beta$ et D' est définie à partir de la mobilité L de l'élément d'alliage telle que [164] :

$$D' = hD^\alpha R_\alpha^\beta + (1 - h)D^\beta \quad (3.39)$$

où D^φ représente la diffusivité de l'élément d'alliage dans la phase φ .

On remarquera la forme non conservative de l'équation (3.38), faisant apparaître comme variable principale non plus la concentration réelle c mais la concentration auxiliaire c^β , fictive dans α mais néanmoins reliée à la concentration pertinente par :

$$c^\alpha = \chi(c^\beta - b) + a \quad (3.40)$$

obtenue à partir de (3.24). Cette formulation particulière possède un avantage numérique non négligeable [165] mais il faut s'assurer que le schéma de discrétisation temporel et le pas de temps choisi n'engendrent pas de variation substantielle de

la masse du soluté.

Dans cette étude, une série d'hypothèses permet de simplifier l'équation d'évolution (3.38). Dans le cas de densités d'énergie libre chimique quadratiques (équation (3.22)), R_α^β est simplement le rapport des courbures de l'énergie libre $\chi = K^\beta/K^\alpha$. En supposant que $K^\beta = K^\alpha$ et que la diffusivité de l'élément d'alliage est la même dans les deux phases ($D^\alpha = D^\beta = D$), l'équation (3.38) devient :

$$\partial_t c^\beta = D\Delta c^\beta + (b-a)h' \partial_t \phi \quad (3.41)$$

(iii) Variants cristallographiques

Afin de prendre en compte les différents variants cristallographiques des précipités α par rapport à la matrice β (tableau 3.1), nous définissons autant de variables de champ de phase qu'il y a de variants α (ϕ_v , $v = \{1, 2, \dots, 12\}$). Ceux-ci sont différenciés uniquement par les tenseurs $\underline{\zeta}^v$ et $\underline{\varepsilon}^{*v}$, lorsqu'ils sont exprimés dans le même repère (celui de la simulation par exemple). L'énergie libre totale prenant en compte n variants de phase α ($n > 1$) s'écrira désormais :

$$\mathcal{F} = \int_{\Omega} \sum_{v=1}^n \left(\frac{\epsilon^2}{2} |\nabla \phi_v|^2 + Wg(\phi_v) \right) + f_{chim} + f_{el} \, d\Omega \quad (3.42)$$

où

$$h(\phi) = \sum_{v=1}^n h(\phi_v) \quad (3.43)$$

et

$$g(\phi_v) = \phi_v^2(1 - \phi_v)^2 + A.h(\phi_v)^2 \sum_{k \neq v}^n h(\phi_k)^2 \quad (3.44)$$

Le dernier terme de (3.44) pénalise les interfaces entre variants de phase α et permet d'éviter la coalescence de variants différents de phase α au cours de la croissance des précipités [166].

3.2.2.3 Équilibre mécanique

Lorsque plusieurs inclusions sont présentes, il devient difficile d'employer le modèle d'Eshelby. Il est alors nécessaire de simuler de manière complète le système hétérogène (inclusions+matrice). Plusieurs techniques peuvent être utilisées à ces fins et la plus répandue est sans doute la méthode des éléments finis [167, 168, 169, 170, 171, 172]. Cependant, pour des comportements élastiques dans l'hypothèse

des petites déformations, les méthodes spectrales reposant sur la transformée de Fourier rapide (FFT) sont plus efficaces. Parmi les nombreux algorithmes proposés [173, 174, 175, 176, 177, 178], nous avons choisi de mettre en oeuvre celui de Moulinec et Suquet [173] que nous exposons dans la suite pour un matériau élastique biphasé $\alpha + \beta$ pouvant contenir plusieurs variants de phase α .

(i) Problème local

La réponse d'un matériau hétérogène sollicité par des déformations et contraintes macroscopiques peut être déterminée numériquement via la résolution du problème local sur un élément de volume V représentatif de l'ensemble du système (RVE). Le champ de contrainte vérifie l'équilibre mécanique qui s'écrit en absence d'inertie et de toute force extérieure :

$$\operatorname{div}(\sigma(x)) = 0 \quad \forall x \in V \quad (3.45)$$

On exprime le tenseur des contraintes $\sigma(x)$ en fonction du tenseur des déformations $\varepsilon(x)$ grâce à une loi de comportement qui, dans notre cas, dérive de la densité d'énergie $w(x, \varepsilon)$:

$$\sigma(x) = \frac{\partial w(x, \varepsilon)}{\partial \varepsilon(x)} \quad \forall x \in V \quad (3.46)$$

Le champ de déformation locale $\varepsilon(x)$ est défini en fonction du champ de déplacement u (conditions de compatibilité) :

$$\varepsilon(x) = \frac{1}{2} (\nabla u + (\nabla u)^T) \quad \forall x \in V \quad (3.47)$$

$\varepsilon(x)$ peut être décomposé en sa moyenne E sur le volume V et en une fluctuation $\delta\varepsilon(x)$ représentant une déformation locale hétérogène :

$$\varepsilon(x) = \delta\varepsilon(x) + E \quad \forall x \in V \quad (3.48)$$

Afin de fermer le problème, des conditions aux limites périodiques sont utilisées. Celles-ci impliquent que $\delta\varepsilon(x)$ est périodique et que $\sigma \cdot n$ est anti-périodique sur les frontières du RVE de normale n .

Dans le cadre de notre étude où les phases α et β sont considérées purement élastiques et en associant une déformation de transformation ε^* aux précipités α , la loi de comportement (3.46) peut être réécrite sous la forme :

$$\sigma(x) = C(x) : (\varepsilon(x) - \varepsilon^*(x)) \quad \forall x \in V \quad (3.49)$$

Dépendant de la position x , le tenseur des rigidités $C(x)$ est égal soit à C^v (celui du variant v) soit à C^m (celui de la matrice). Le tenseur de déformation libre $\varepsilon^*(x)$ est quant à lui égal à ε^{*v} dans le variant v et ε^{*m} dans la matrice β . Il est important de noter que les différents variants de phase α se distinguent dans les calculs par leurs tenseurs de rigidités et de transformation dès lors qu'ils sont exprimés dans le repère unique de la simulation.

(ii) Résolution par transformée de Fourier

Les équations (3.45)-(3.49) et les conditions de périodicité définissent complètement le problème local que l'on doit résoudre. En choisissant un milieu homogène de référence de rigidité C^0 , la loi constitutive (3.49) peut être transformée en se ramenant à un problème d'élasticité homogène soumis à un champ de polarisation $\tau(x)$:

$$\sigma(x) = C^0 : \varepsilon(x) + \tau(x) \quad (3.50)$$

où

$$\tau(x) = [C(x) - C^0] : \varepsilon(x) - C(x) : \varepsilon^*(x) \quad (3.51)$$

Ce champ de polarisation $\tau(x)$ est associé à l'hétérogénéité des constantes élastiques ($C(x) - C^0$) et à la déformation libre $\varepsilon^*(x)$. Il traduit les fluctuations de la contrainte locale par rapport à celle découlant du milieu de référence de rigidité C^0 . Ce problème homogène dit auxiliaire se réduit à l'équation périodique de Lippman-Schwinger [179] et peut aisément être résolu en utilisant le tenseur de Green périodique symétrisé Γ^0 d'ordre 4 en écrivant que :

$$\varepsilon(x) = -\Gamma^0(x) \star \tau(x) + E \quad (3.52)$$

où \star représente un produit de convolution. En passant dans l'espace de Fourier, la convolution de l'équation (3.52) se réduit à un simple produit contracté :

$$\hat{\varepsilon}(\xi) = -\hat{\Gamma}^0(\xi) : \hat{\tau}(\xi) \quad \forall \xi \neq 0 \quad \hat{\varepsilon}(0) = E \quad (3.53)$$

où le symbole $\hat{\cdot}$ représente la transformée de Fourier. Γ^0 ne dépend que du milieu élastique de référence. Dans l'espace direct, ce tenseur s'exprime analytiquement dans certains cas simples seulement (lorsque C^0 est isotrope notamment). En revanche, dans l'espace de Fourier, le tenseur $\hat{\Gamma}^0$ peut être calculée explicitement³ :

$$\hat{\Gamma}_{ijkl}^0 = \frac{1}{2} (N_{jk}^0(\xi) \xi_l \xi_i + N_{ik}^0(\xi) \xi_l \xi_j) \quad (3.54)$$

³L'équation (3.54) est similaire au tenseur de Green doublement symétrisé $\hat{\Gamma}_{ijkl}^0 = \frac{1}{4} (N_{jk}^0(\xi) \xi_l \xi_i + N_{ik}^0(\xi) \xi_l \xi_j + N_{jl}^0(\xi) \xi_k \xi_i + N_{il}^0(\xi) \xi_k \xi_j)$ défini par Moulinec et Suquet [173] et utilisé dans notre modèle

avec N^0 l'inverse du tenseur acoustique K^0 du matériau homogène défini par $K_{ik}^0(\xi) = C_{ijkl}^0 \xi_l \xi_j$.

Ainsi, les conditions aux limites et les équations (3.53) et (3.54) permettent d'obtenir le champ de déformation locale si le tenseur $\hat{\tau}(\xi)$ est connu. Cependant, le champ de polarisation dans l'espace réel $\tau(x)$ n'est a priori pas connu étant donné qu'il est lui-même fonction du champ de déformation locale (voir équation (3.51)). Le problème doit donc être résolu de manière itérative en estimant un champ de déformation $\varepsilon(x)$ initial. L'algorithme de point fixe proposé par Moulinec et Suquet [173] se décompose comme suit :

- (i) Estimation de $\varepsilon(x)$ initial et calcul du champ de polarisation $\tau(x)$
- (ii) Calcul de $\hat{\tau}(\xi) = \mathcal{TF}(\tau(x))$
- (iii) Calcul de $\hat{\varepsilon}(\xi)$ en utilisant la relation (3.53)
- (iv) Obtention d'une nouvelle estimation de $\varepsilon(x)$ par transformée de Fourier inverse : $\varepsilon(x) = \mathcal{TF}^{-1}(\hat{\varepsilon}(\xi))$
(\mathcal{TF} et \mathcal{TF}^{-1} représente la transformée de Fourier et la transformée de Fourier inverse respectivement)
- (v) Itération jusqu'à convergence. Celle-ci est atteinte lorsque le champ de contrainte est à l'équilibre mécanique et est définie numériquement par $\|\nabla \cdot \sigma\| < \epsilon$ où ϵ est une tolérance imposée

Afin de procéder à la résolution numérique du problème, le RVE choisi (qui doit être représentatif de la microstructure biphasée $\alpha + \beta$ dans notre cas) est discrétisée sur une grille régulière de $L_x \times L_y \times L_z$ voxels (étude tridimensionnelle). Les coordonnées $\{x_d\}$ du centre de chaque voxel dans l'espace réel sont données par :

$$\{x_d\} = \left\{ \left((i_x - 1) \frac{T_x}{L_x}, (i_y - 1) \frac{T_y}{L_y}, (i_z - 1) \frac{T_z}{L_z} \right); \right. \\ \left. i_X = 1, \dots, L_X, \quad X = \{x, y, z\} \right\} \quad (3.55)$$

où T_X est la taille de la cellule élémentaire dans la direction X .

Les grandeurs mécaniques locales, déformation, contrainte, déplacement, sont des champs discrétisés sur ce même réseau. L'application de l'algorithme ci-dessus nécessite donc d'obtenir les transformées de Fourier discrètes des champs. Pour ce faire, nous utilisons des algorithmes de transformées de Fourier rapides éprouvés et numériquement efficaces (FFTW [180]). Le critère de convergence utilisé est relié à la réalisation de la condition d'équilibre (3.45). Afin de vérifier cette condition, il est conseillé de travailler dans l'espace de Fourier plutôt que dans l'espace réel étant donné qu'une divergence dans ce dernier est transformé en un simple produit contracté dans le premier. Ainsi la transformée de Fourier de

l'équation (3.45) mène au critère suivant :

$$\frac{\langle |\xi_j \hat{\sigma}_{ij}| \rangle}{\|\hat{\sigma}(\xi = 0)\|} < \delta \quad (3.56)$$

où $\langle . \rangle$ représente la moyenne sur l'ensemble des noeuds de la grille de l'espace de Fourier, δ est une constante seuil donnée (10^{-5} pour nos calculs) et $\|\hat{\sigma}(\xi = 0)\|$ la norme de la contrainte moyenne [173].⁴

La vitesse de convergence de la méthode est sensible au choix du tenseur de rigidité du milieu homogène C^0 . Aucun argument théorique ne permet de connaître la valeur optimum de ce tenseur, celui-ci devant être déterminé numériquement [181]. Dans notre cas, nous l'avons choisi de la manière suivante :

$$C^0 = \frac{C^m + \frac{1}{k} \sum_{v=1}^k C^v}{2} \quad (3.57)$$

où k est le nombre de variants de phase α intervenant dans la simulation.

3.2.2.4 Implémentation numérique

La résolution des équations aux dérivées partielles décrivant l'évolution des champs caractéristiques de la microstructure (3.28)-(3.30) est réalisée dans l'espace de Fourier (méthode spectrale). Cette méthode est particulièrement bien adaptée lorsque les domaines d'étude sont rectangulaires/parallélépipédiques, discrétisés de manière régulière, et surtout lorsque les coefficients des opérateurs différentiels sont constants. Dans les cas où les transformations de phase génèrent des interactions à longue portée élastiques, comme c'est souvent le cas à l'état solide, ces méthodes s'avèrent presque incontournables pour peu que les contrastes entre propriété des phases restent modérées et que les conditions aux frontières sont homogènes (cf 3.2.2.3).

La résolution dans l'espace de Fourier permet l'implémentation d'un algorithme semi-implicite ayant pour avantage l'utilisation de pas de temps beaucoup plus importants que les méthodes explicites classiques [182]. L'annexe E décrit l'intégration des équations d'évolution dans l'espace de Fourier ainsi que l'algorithme semi-implicite utilisé.

⁴La norme d'un tenseur \underline{a} d'ordre 2 est définie par $\|a\| = \max_x \left((a(x) : a(x))^{\frac{1}{2}} \right)$ [181]

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Résultats du modèle d'Eshelby

3.3.1.1 Tenseur de transformation et propriétés élastiques

Comme présenté dans la partie 3.1, une distorsion du réseau est nécessaire pour transformer la maille cc de la phase β en maille hcp de la phase α . Le tenseur de transformation $\underline{\xi}^*$ obtenu (équation (3.4)) représente le tenseur de déformation libre au sens d'Eshelby (tenseur de déformation non contraint). Le calcul du tenseur de transformation nécessite les paramètres de maille des phases α et β . Ceux-ci peuvent être déterminés à partir des expériences de diffraction des rayons X présentées au chapitre 2 pour l'alliage Ti-5553. Le tableau 3.2 contient les valeurs des paramètres de maille issus des résultats de diffraction pour différentes conditions de traitement ainsi que les composantes diagonales du tenseur de transformation lorsque la rotation R n'est pas prise en compte (on se ramène ainsi à la distorsion A de l'équation (3.3) à laquelle est retranchée la matrice identité). Le paramètre a_β est déterminé avant le début de la transformation à la température de transformation considérée. Les paramètres de maille de la phase α sont déterminés soit en début soit en fin de transformation. Dans ce tableau sont également mentionnés les paramètres de maille tirés de travaux de modélisation micromécanique appliqués aux alliages de titane [134].

Une première observation concerne les niveaux de déformation obtenus lorsqu'on calcule la trace du tenseur de transformation. Cette dilatation volumique importante devrait être observée lors des mesures dilatométriques au cours de la transformation. La variation de volume associée à la transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ étant faible, une analyse critique du choix des paramètres de maille s'avère nécessaire. Alors que a_β peut être déterminé sans ambiguïté (avant le début de la transformation, la structure est composée uniquement de phase β -métastable), le choix des paramètres de maille de la phase fille est quant à lui sujet à discussion. D'une part, ceux-ci sont forcément contraints du fait de la structure biphasée et ce dès le début de la transformation. D'autre part, les paramètres de maille dépendent de la composition chimique des phases. Dans le travail de Kato et coll. [134], a_β est issu de résultats expérimentaux de diffraction des rayons X sur un alliage Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al [183] alors que a_α et c_α sont ceux du titane pur. Ainsi, en choisissant deux matériaux différents pour l'établissement du tenseur de transformation, les auteurs négligent l'influence des éléments d'alliage sur les paramètres de maille de la phase α . Concernant nos expériences, nous avons vu dans le chapitre 2 que c_α pouvait être fortement influencé, en début de transformation, pour la phase α

Traitement	a_β (Å)	a_α (Å)	c_α (Å)	ε_{11}^*	ε_{22}^*	ε_{33}^*	$tr(\varepsilon^*)$
610°C ^a	3,259	2,948	4,72	0,108	-0,095	0,024	0,037
610°C ^b	3,259	2,944	4,71	0,106	-0,097	0,021	0,031
500°C ^{b,c}	3,241	2,93	4,67	0,107	-0,096	0,019	0,030
Kato et coll. [134]	3,232	2,956	4,693	0,120	-0,085	0,027	0,062

^a a_α et c_α déterminés en début de transformation

^b a_α et c_α déterminés en fin de transformation

^c Paramètres de maille déterminés à température ambiante

TAB. 3.2: Paramètres de maille des phases α et β et composantes du tenseur de transformation

enrichie en oxygène en surface des échantillons conduisant à une augmentation de ce paramètre.

Afin de s'affranchir de l'influence de la composition chimique et obtenir une estimation du tenseur de déformation non contraint, les paramètres de maille du titane pur ont été finalement utilisés. Nous les avons déterminés par diffraction des rayons X in situ à haute énergie pour une température voisine de la température de transformation allotropique (882°C). A 880°C, $a_\alpha = 2,980\text{Å}$, $c_\alpha = 4,74\text{Å}$ et à 910°C, $a_\beta = 3,316\text{Å}$; ces valeurs sont proches de celles signalées dans la littérature [7]. Elles conduisent à la distorsion A suivante :

$$A_{(x_0, y_0, z_0)} = \begin{pmatrix} 1,1006 & & \\ & 0,8987 & \\ & & 1,0106 \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

La trace du tenseur de transformation résultant (sans prise en compte de la rotation R) n'est plus que de 1%.

Il est admis que le caractère anisotrope et hétérogène des constantes élastiques a une forte influence sur la sélection de la forme des précipités. Ainsi, nous avons utilisé pour β (symétrie cubique) les trois composantes indépendantes suivantes [184] : $C_{1111}=134\text{GPa}$, $C_{1122}=110\text{GPa}$ et $C_{1212}=36\text{GPa}$. Pour α , la symétrie est isotrope transverse avec cinq composantes indépendantes : $C_{1111}=125,3\text{GPa}$, $C_{3333}=154,5\text{GPa}$, $C_{1122}=99,4\text{GPa}$, $C_{1133}=68,8\text{GPa}$ et $C_{2323}=31,6\text{GPa}$ [185].

3.3.1.2 Forme et orientation d'un précipité ellipsoïdal isolé

La déformation de transformation nécessaire pour le développement d'un précipité α augmente l'énergie élastique du matériau. Dans un cristal de phase pa-

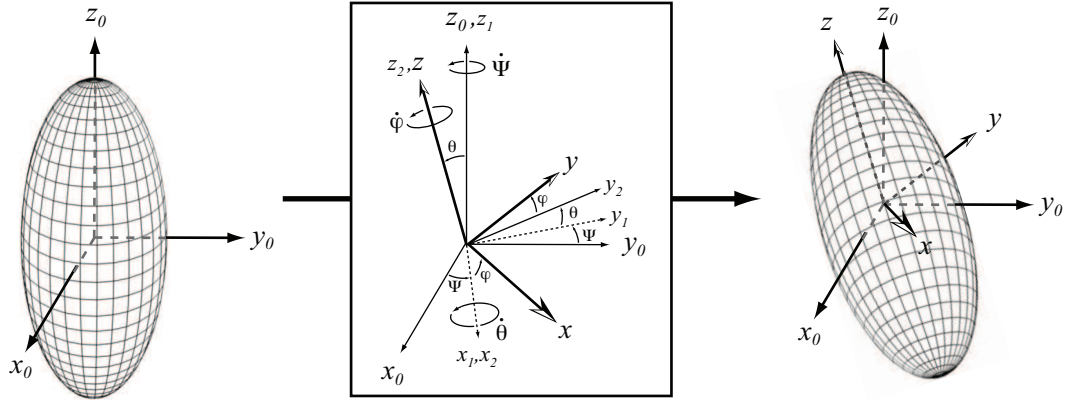


FIG. 3.4: Rotation d'un précipité ellipsoïdal (orientation initiale à gauche) à partir des angles d'Euler (ψ, θ, φ) définissant le repère du calcul (x, y, z)

rente infinie, l'énergie élastique par unité de volume de précipité V_p est identique pour les 12 orientations autorisées par les relations de Burgers. En effet, les 12 tenseurs de transformation sont liés par des opérations de symétrie dès lors qu'ils sont exprimés dans le repère de la phase parente β . Dans cette partie, $\mathcal{E}_{el} = E_{el}/V_p$ (E_{el} est donné par (3.14)).

(i) Minimisation de l'énergie élastique

Pour un précipité ellipsoïdal, la longueur des trois demi-axes a_1, a_2 et a_3 et leurs angles d'Euler par rapport au repère de la phase β définissent totalement sa forme et son orientation. Ainsi, en faisant varier les rapports d'aspect a_1/a_3 et a_2/a_3 , il est possible d'approcher la forme minimisant l'énergie élastique, en négligeant toute contribution de l'interface. Ensuite, en variant les angles d'Euler, on peut déduire quelle orientation, ou quel plan d'habitat pour une forme oblate, serait sélectionné. Comme illustré sur la figure 3.4, le repère ortho-hexagonal (x_0, y_0, z_0) a été choisi comme repère cristallographique de référence, fixant les mailles hcp et cc selon les relations d'orientation de Burgers (figure 3.1). Initialement positionné de telle sorte que $(x, y, z) = (x_0, y_0, z_0)$, trois rotations successives (d'angles ψ, θ et φ) sont ensuite appliquées au précipité. Les calculs étant effectués dans le repère de l'ellipsoïde (x, y, z), le tenseur de transformation $\underline{\varepsilon}^*$ ainsi que les tenseurs de rigidité doivent être exprimés dans ce même repère. La matrice de passage $\mathcal{P}_{(x_0, y_0, z_0) \rightarrow (x, y, z)}$ s'écrit :

$$\mathcal{P}_{(x_0, y_0, z_0) \rightarrow (x, y, z)} = \begin{pmatrix} c\psi c\varphi - s\psi c\theta s\varphi & -c\psi s\varphi - s\psi c\theta c\varphi & s\psi s\theta \\ s\psi c\varphi + c\psi c\theta s\varphi & -s\psi s\varphi + c\psi c\theta c\varphi & -c\psi s\theta \\ s\theta s\varphi & s\theta c\varphi & c\theta \end{pmatrix} \quad (3.59)$$

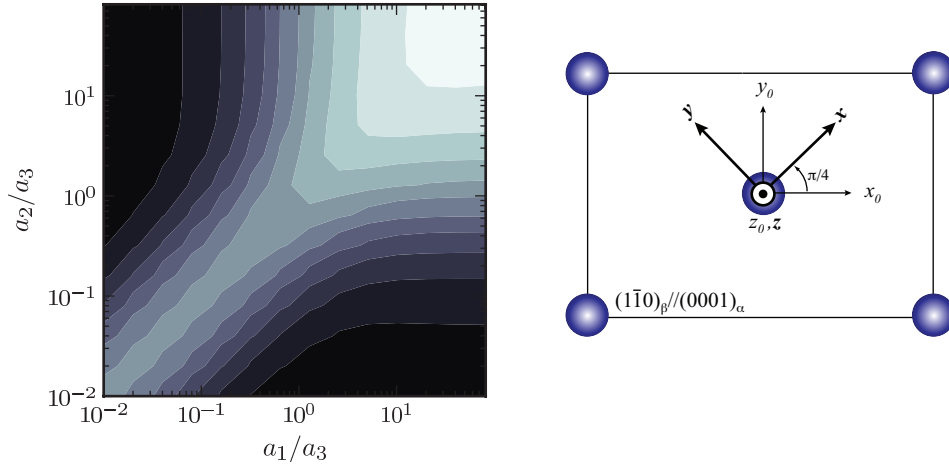


FIG. 3.5: Énergie élastique d'un précipité α ellipsoïdal en fonction des rapports d'aspect a_1/a_3 et a_2/a_3 (en sombre 9 MJ/m³; en clair 260 MJ/m³). Pour cette carte, $\psi = \theta = 0$ et $\varphi = \pi/4$

où c et s représentent les fonctions cosinus et sinus respectivement.

Afin de déterminer le minimum global de l'énergie élastique, nous avons travaillé dans l'espace paramétrique de dimension 5 (deux rapports d'aspect et trois angles de rotation). La figure 3.5 représente une carte « 2D » (variations de deux paramètres, les trois autres étant fixés) d'évolution de l'énergie élastique. Pour l'établissement de cette carte, nous faisons varier les deux rapports d'aspect et nous fixons le repère de l'ellipsoïde tel que $\psi = \theta = 0$ et $\varphi = \pi/4$. Le minimum obtenu pour cette configuration spécifique est également le minimum global dans l'espace paramétrique couvert. Contrairement au cas simple d'un système isotrope homogène présentant un tenseur de transformation sphérique (dilatation pure), l'énergie élastique est ici fortement dépendante de la forme du précipité. En effet, celle-ci est la plus importante (~ 260 MJ/m³) dans le cas où les deux rapports d'aspect sont les plus élevés (aiguille) et chute à des valeurs inférieures à 10 MJ/m³ lorsque a_1/a_3 et a_2/a_3 présentent un comportement opposé (l'un correspondant au rapport d'aspect le plus faible et l'autre au plus élevé). Le système semble donc favoriser une plaquette infinie d'épaisseur infiniment fine (un des deux rapports d'aspect tendant vers 0). Dans le cas d'une minimisation de l'énergie élastique seule, ce résultat peut être démontré [142]. Le plan d'habitat de la plaquette est alors normal au vecteur \underline{n} correspondant au maximum de la fonction $\Phi(\underline{n})$ (équation (3.11)).

Afin de déterminer plus précisément l'orientation de cette plaquette infiniment fine et donc son plan d'habitat, des calculs ont été effectués avec des rapports

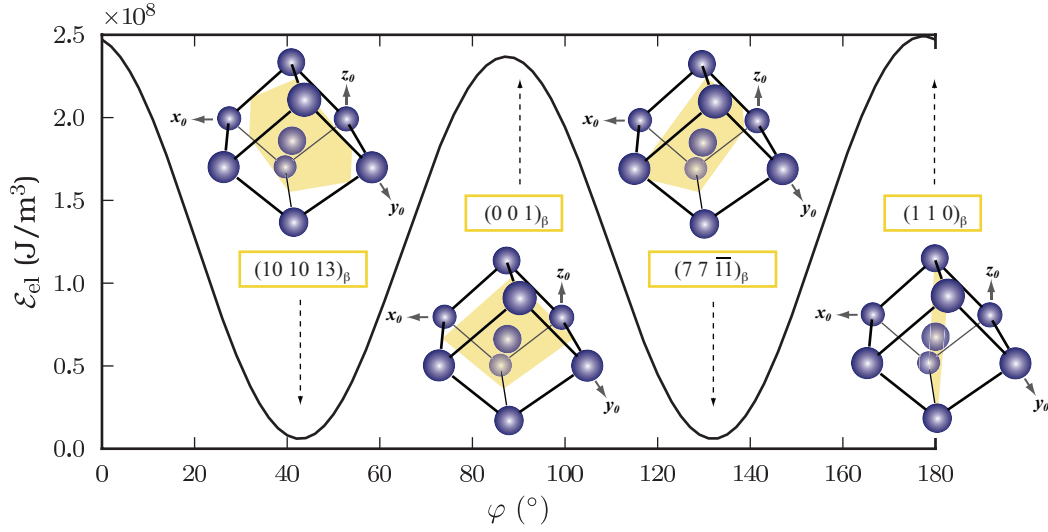


FIG. 3.6: Energie élastique d'une plaquette α extrêmement fine ($a_1/a_3 = 1.10^{-20}$ et $a_2/a_3 = 1$) en fonction de l'angle de rotation φ ($\psi = \theta = 0$)

d'aspect plus sévères, à savoir : $a_1/a_3 = 1.10^{-20}$ et $a_2/a_3 = 1$. La figure 3.6 représente l'évolution de l'énergie élastique en fonction de l'angle φ ($\psi = \theta = 0$, équivalent à une rotation de la plaquette autour de l'axe $z_0 = z$). Sur cette courbe apparaissent deux minima, situés à $\varphi = 42,7^\circ$ et $\varphi = 132^\circ$ ($\mathcal{E}_{el} \sim 6 \text{ MJ/m}^3$). Les plans d'habitat correspondant à ces angles sont proches de $(10\ 10\ 13)_\beta$ et $(7\ 7\ \bar{1}1)_\beta$ respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec des mesures expérimentales reportées dans la littérature [132, 183, 186, 187, 188] ainsi qu'avec les résultats du modèle de déformation à ligne invariante traités en annexe F. En effet, dans le cas des alliages de titane, le plan d'habitat $\{334\}_\beta$ est souvent mentionné pour les précipités intragranulaires. Les deux orientations déterminées par le calcul s'écartent de ce plan d'un angle de $0,7^\circ$ pour la première et de $4,7^\circ$ pour la seconde. Il est également intéressant de souligner que l'axe c de la maille hexagonale (qui est parallèle à l'axe z_0) est contenu dans le plan d'habitat de la plaquette. Miyano et coll. [189] sont parvenus à la même conclusion en remarquant que le parallélisme entre le plan $(0001)_\alpha$ et la face large des précipités conduit à une augmentation de l'énergie élastique.

(ii) Prise en compte de l'énergie d'interface

L'analyse précédente qui repose sur la minimisation de l'énergie élastique seule ne peut prédire que des morphologies en plaquettes infiniment fines. Dans les systèmes réels, cette géométrie est impossible car elle conduirait à une augmentation

illimitée de l'énergie d'interface. C'est la compétition entre ces deux contributions énergétiques, l'une volumique, l'autre surfacique, qui produit des formes finies.

Afin de déterminer la forme d'équilibre du précipité α isolé dans la matrice β , la minimisation ne concerne plus uniquement l'énergie élastique seule mais la quantité $\mathcal{E}_{tot} = V_p \mathcal{E}_{el} + S \gamma_{\alpha\beta}$ où V_p est le volume de l'ellipsoïde, S sa surface et $\gamma_{\alpha\beta}$ l'énergie d'interface. Cette dernière est choisie isotrope, égale à $0,1 \text{ J/m}^2$. Sur la figure 3.7(a), nous avons tracé l'évolution de \mathcal{E}_{tot} pour un volume V_p constant de $10^{-3} \mu\text{m}^3$ en fonction des deux rapports d'aspect. L'orientation du précipité est la même que celle utilisée pour la représentation de la figure 3.5, à savoir $\psi = \theta = 0$ et $\varphi = \pi/4$ (le minimum obtenu pour cette configuration est également le minimum global pour l'ensemble des calculs). Contrairement à la figure 3.5, la minimisation de l'énergie \mathcal{E}_{tot} conduit à des rapports d'aspects finis valant respectivement 1,8 et 4.10^{-2} et inversement. Ainsi, les précipités d'équilibre se présentent ici encore sous forme de plaquettes mais leur épaisseur ne tend plus vers 0. Ce résultat est en accord avec les caractérisations microstructurales (par exemple, figure 3.8) : les aiguilles 2D observées sont en réalité des coupes normales aux faces larges des précipités ; très peu de micrographies montrent des plans de coupe dans le plan de la plaquette 3D. La carte d'énergie de la figure 3.7(b) permet de vérifier si l'orientation des précipités est modifiée lorsque l'énergie d'interface est prise en compte. Sur cette représentation, $a_2/a_3 = 1,8$ et $\psi = \theta = 0$ (rotation autour de $z_0 = z$, voir encadré). Les positions angulaires des minima sont équivalentes à celles déterminées précédemment, les plans d'habitat ne sont donc pas modifiés.

La figure 3.9 représente les rapports d'aspect obtenus par minimisation de \mathcal{E}_{tot} pour différents volumes de précipités. Alors que a_2/a_3 évolue peu (compris entre 0,7 et 2,1), le rapport a_1/a_3 montre une forte diminution avec l'augmentation de V_p . Les précipités présentent des formes quasi sphériques pour des volumes de l'ordre du nm^3 et tendent vers des plaquettes extrêmement fines lorsque V_p augmente. Nous pouvons comparer les rapports d'aspect obtenus à ceux déterminés expérimentalement par analyse d'images. Laude [3] a mesuré un rapport d'aspect moyen proche de 3.10^{-2} pour un alliage β -CEZ lors d'une transformation isotherme à 600°C . L'épaisseur moyenne des précipités s'élevait à environ $0,1 \mu\text{m}$ conduisant à un volume moyen de $\sim 0,6 \mu\text{m}^3$. Nous avons reproduit cette analyse sur un échantillon Ti-5553 refroidi à $0,2^\circ\text{C/s}$ depuis le domaine monophasée β conduisant à une faible fraction volumique de phase α formée (micrographie figure 3.8). L'épaisseur et la longueur moyenne des précipités s'élèvent à environ $0,05 \mu\text{m}$ et $2,3 \mu\text{m}$ respectivement, conduisant à un volume moyen de $0,14 \mu\text{m}^3$ pour un rapport d'aspect de 2, 2.10^{-2} . Les rapports d'aspect mesurés sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par le calcul. Outre l'erreur faite sur les mesures des longueurs expérimentales, d'autres facteurs peuvent expliquer cette différence. Les rapports d'aspect réels sont obtenus lorsque le plan de coupe (surface polie)

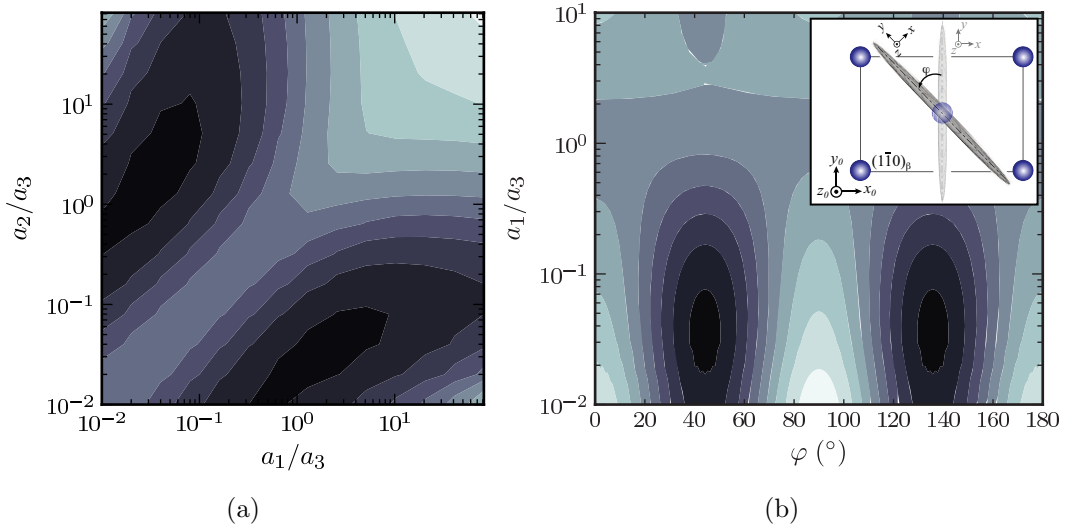


FIG. 3.7: (a) Evolution de $\mathcal{E}_{tot} = V_p \mathcal{E}_{el} + S \gamma_{\alpha\beta}$ ($V_p = 10^{-3} \mu\text{m}^3$, $\gamma_{\alpha\beta} = 0,1 \text{ J/m}^2$) pour un précipité α ellipsoïdal en fonction des rapports d'aspect a_1/a_3 et a_2/a_3 (en sombre $5 \cdot 10^{-14}$ J; en clair $3 \cdot 10^{-13}$ J). Pour cette carte, $\psi = \theta = 0$ et $\varphi = \pi/4$. (b) Même évolution que (a) mais en fonction du rapport d'aspect a_1/a_3 et de l'angle de rotation φ ($a_2/a_3 = 1,8$; $\psi = \theta = 0$)

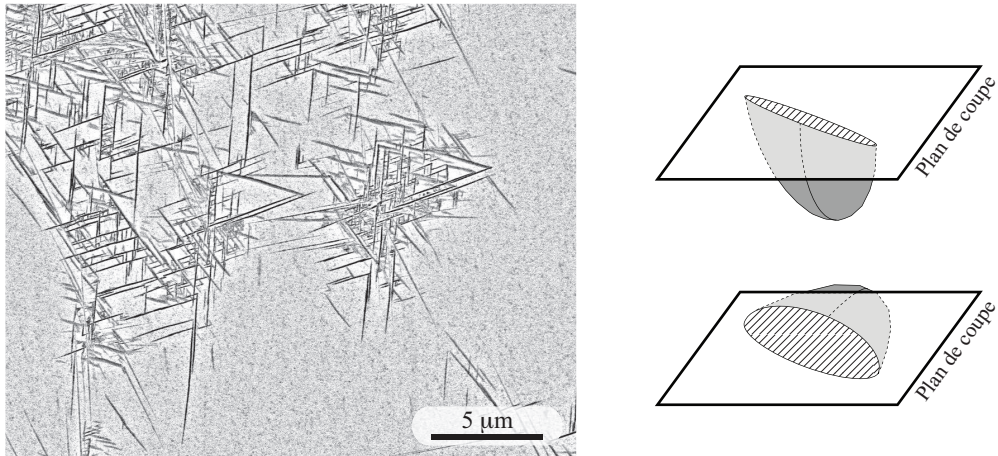


FIG. 3.8: (g) Micrographie MEB d'un échantillon Ti-5553 refroidi à $0,2^\circ\text{C/s}$ depuis le domaine monophasé β . (d) Visualisations schématiques de coupes 2D d'un ellipsoïde

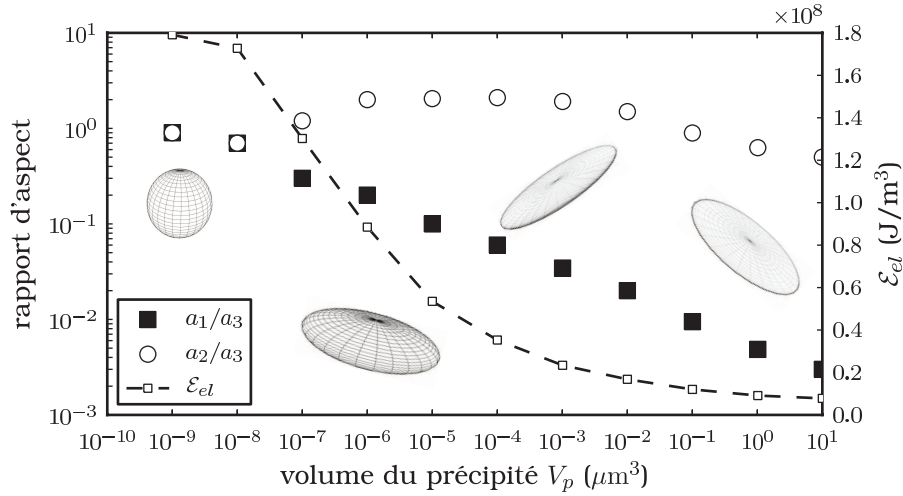


FIG. 3.9: Rapports d'aspect et énergie élastique associée obtenue par minimisation de \mathcal{E}_{tot} en fonction du volume du précipité ($\psi = \theta = 0^\circ$, $\varphi = 42, 7^\circ$)

est parallèle au plan (x_0, y_0) ou lorsqu'il est orthogonal à la direction de croissance du précipité (se trouvant dans le plan (x_0, y_0)). Les plans de coupe s'écartant de ces deux orientations conduisent inévitablement à une augmentation de l'épaisseur observée et donc du rapport d'aspect expérimental comme schématisé sur la figure 3.8.

Sur la figure 3.9 est également représentée l'énergie élastique en fonction du volume du précipité lorsque \mathcal{E}_{tot} est minimale. \mathcal{E}_{el} décroît continûment de 180 MJ/m³ pour $V_p \sim 1 \text{ nm}^3$ jusqu'à 9 MJ/m³ pour $V_p \sim 1 \text{ } \mu\text{m}^3$. Nous pouvons comparer ces valeurs à celles utilisées par P. di Napoli dans le modèle TITAN pour le calcul de la barrière de germination associée à la formation d'un germe α_{WI} [6]. L'auteur a déterminé une relation linéaire entre la température de transformation et \mathcal{E}_{el} par ajustement des temps caractéristiques de remplissage des sites de germination⁵ au cours des maintiens isothermes dans un alliage Ti-17. Dans l'étude citée, \mathcal{E}_{el} décroît de 67 MJ/m³ à 550°C jusqu'à 5 MJ/m³ à 750°C. Ces valeurs sont cohérentes avec nos calculs : pour $\mathcal{E}_{el} = 67 \text{ MJ/m}^3$, $V_p \sim 4.10^{-6} \text{ } \mu\text{m}^3$ et $a_1/a_3 \sim 0,12$. Il est à noter que la forme du germe critique a un rôle non négligeable sur les vitesses de croissance des précipités.

Aucun des travaux micromécaniques issus de la littérature réalisés sur les alliages de titane ne mentionnent les niveaux de déformations, de contraintes ou même d'énergie élastique obtenus. Différents auteurs comme Eshelby [140] ou Lee et coll. [143] ont montré que les déformations et les contraintes sont homogènes dans le précipité à condition que le tenseur de transformation soit également

⁵Défini comme l'inverse du flux de germination stationnaire

homogène. Nous écrivons ci-dessous les tenseurs de déformation totale $\underline{\varepsilon}$ et de contrainte $\underline{\sigma}$ obtenus pour la dernière configuration mentionnée ($a_1/a_3 = 0,12$, $a_2/a_3 = 2$, $\psi = \theta = 0^\circ$, $\varphi = 42,7^\circ$). Ces tenseurs sont exprimés dans le repère de la plaquette (x, y, z) (la composante 11 est la composante normale au plan d'habitat ; les contraintes sont en MPa).

$$\underline{\varepsilon}_{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} -3,6 \cdot 10^{-3} & -7,9 \cdot 10^{-2} & 0 \\ & -3,3 \cdot 10^{-4} & 0 \\ sym & & 2,7 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix} \quad (3.60)$$

et

$$\underline{\sigma}_{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} 18 & 579 & 0 \\ & 44 & 0 \\ sym & & -873 \end{pmatrix} \quad (3.61)$$

On peut tout d'abord noter que la composante de cisaillement σ_{12} et la composante diagonale σ_{33} sont relativement élevées alors que toutes les autres sont quasi nulles. Ceci peut être expliqué par la forme du tenseur de transformation lorsqu'il est exprimé dans le repère de la plaquette. Le passage du repère ortho-hexagonal du réseau cristallin vers le repère (x, y, z) de la plaquette consiste en une simple rotation autour de l'axe z_0 , la troisième direction reste donc inchangée. ε^* présente une composante dilatationnelle de plus de 1% suivant la direction $z = z_0$ (cf 3.3.1.1) conduisant à une forte contrainte de compression dans le précipité suivant cette direction (C_{3333}^p est également la rigidité la plus importante). On rappelle que la direction $z = z_0$ correspond à l'axe c de la maille hexagonale. ε_{12}^* (repère (x, y, z)) est quant à elle voisine de -10% expliquant la contrainte de cisaillement observée.

Concernant le tenseur de déformation $\underline{\varepsilon}$, on note que la composante ε_{22} (axe y) est quasi nulle. Ce résultat est en cohérence avec les résultats issus du modèle de déformation à ligne invariante présentés en annexe F. En effet, la direction y représente la direction de croissance du précipité. Suivant ce modèle, elle ne subit pas de déformation ni de rotation au cours de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

3.3.2 Résultats du modèle de champ de phase

3.3.2.1 Hypothèses et données d'entrée

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.2.2, nous avons considéré trois types de contribution énergétique (interface, chimie et mécanique) composant l'énergie libre totale du système. Pour chacune d'entre elles, plusieurs hypothèses ont été émises. Celles-ci sont rappelées ci-dessous avec les données d'entrée utilisées.

Interface

Nous avons considéré des interfaces α/β totalement cohérentes avec une énergie d'interface isotrope $\gamma_{\alpha\beta} = 0,1 \text{ J/m}^2$. Cette hypothèse reste néanmoins sujette à discussion dès lors que des travaux expérimentaux semblent montrer la présence de dislocations au voisinage des interfaces dans certaines directions particulières (cf 3.1). L'épaisseur d'interface δ est définie entre $\phi = 0,05$ et $\phi = 0,95$ et fixée à 1 nm (δ représente l'échelle de longueur du système, nous l'avons choisie proche d'une valeur réaliste). Elle comprend six noeuds de la grille conduisant à un pas de discrétisation spatiale Δx de 0,17 nm.

Chimie

Dans cette étude, nous ne nous intéressons pas aux aspects cinétiques de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Le but premier est de comprendre l'influence des contraintes générées par le changement de phase sur l'évolution microstructurale. Nous avons donc choisi arbitrairement un alliage binaire Ti-X où l'élément d'addition X a un caractère β -gène (tendance à stabiliser la phase β à température ambiante) tel que Mo, V ou Cr. Nous avons donc choisi de travailler avec une concentration normalisée $\tilde{c} = (c - a)/(b - a)$.

Dans l'ensemble de nos simulations, l'état initial est composé d'un ou de plusieurs germes α . Nous imposons le champ de concentration initial \tilde{c}^0 tel que :

- (i) dans les précipités α , $\tilde{c}^0 = 0$ (équivalent à la concentration d'équilibre dans la phase α donnée par le diagramme de phase),
- (ii) dans la matrice β , $\tilde{c}^0 = 1 - \tilde{\Omega}^0$ où $\tilde{\Omega}^0$ est la sous-saturation initiale de la matrice en élément β -gène. Lorsque $\tilde{\Omega}^0 = 0$, la concentration de la matrice correspond à la limite de solubilité b donnée par le diagramme de phase et le système est à l'équilibre si l'élasticité est absente. Lorsque $\tilde{\Omega}^0 > 0$, la matrice est sous-saturée, favorisant ainsi la croissance de la phase α .

Nous avons considéré le molybdène comme élément β -gène, car c'est l'élément de l'alliage Ti-5553 qui diffuse le plus lentement, susceptible d'être l'élément limitant la cinétique de transformation. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à une température de 500°C, température à laquelle la précipitation intragranulaire est largement majoritaire. En reprenant les paramètres de la loi d'Arrhénius déter-

L (nm)	21,3
Nombre de noeuds	128 ³
Δx (nm)	0,17
δ (nm)	1
$(b - a)^2 K \tilde{\Omega}^0$ (MJ/m ³)	361,8
t'_{max}	11800
$\Delta t'$	0,5

TAB. 3.3: Paramètres de calcul pour la croissance d'un précipité unique. $t' = t/\tilde{\tau}_\phi$ est le temps adimensionnel

minés pour le molybdène par couples de diffusion par Héricher [5] ($D^0 = 5,54 \cdot 10^{-8}$ m²/s, $Q = 147,4$ kJ/mol), la diffusivité de l'élément β -gène à 500°C est $6,1 \cdot 10^{-18}$ m²/s.

Afin de simplifier l'analyse, nous avons également supposé que les densités d'énergie libre chimique f^α et f^β sont quadratiques de courbure égale ($K^\alpha = K^\beta = K$). Dans ce cas, la force motrice chimique $\partial_\phi f_{chim}$ (équation (3.34)) s'écrit simplement : $\partial_\phi f_{chim} = -h'(\phi)(b - a)^2 K \tilde{\Omega}$ où $\tilde{\Omega}$ est la sous-saturation de la matrice en élément β -gène, évoluant au cours du temps pendant une transformation. Afin d'étudier l'incidence de l'élasticité sur la croissance des précipités intragranulaires, nous avons choisi $(b - a)^2 K \tilde{\Omega}^0$ de telle sorte que la force motrice chimique soit du même ordre de grandeur que la force motrice élastique $\partial_\phi f_{el}$ (équation (3.35)).

Mécanique

Comme pour le modèle d'Eshelby, nous avons supposé que les phases ont un comportement purement élastique. Le modèle de champ de phase permettant de prendre en compte les douze variants cristallographiques, ceux-ci sont différenciés par leurs tenseurs de rigidité (\tilde{C}^v) et de transformation ($\tilde{\varepsilon}^{*v}$) lorsqu'ils sont exprimés dans un repère unique. Les calculs ont été effectués à déformation moyenne nulle imposée.

3.3.2.2 Calculs pour un variant

En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'évolution d'un précipité unique vers sa forme et son orientation d'équilibre. Pour cela, nous avons simulé en 3D la croissance d'un germe α sphérique placé au centre d'un système fermé cubique de 21,3 nm de côté (les paramètres utilisés dans la simulation sont reportés dans le tableau 3.3). Le rayon du germe initial est de 3 nm correspondant à une fraction volumique de 1,2%.

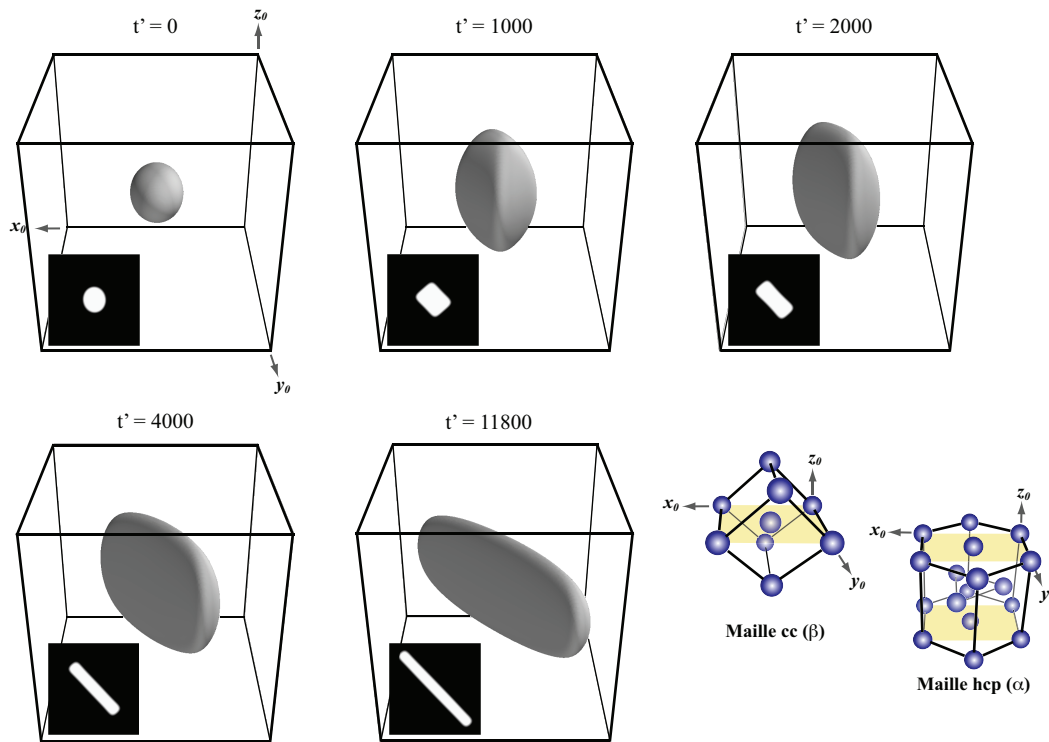


FIG. 3.10: Simulation 3D (1 précipité / V1) - Représentations de l'isovaleur $\phi = 0,5$. Le repère du calcul est le repère ortho-hexagonal (x_0, y_0, z_0) associé au variant V1. Encarts : évolution du champ ϕ dans le plan (x_0, y_0) passant par le centre du précipité

La figure 3.10 représente l'évolution du précipité sphérique ($t'=0$) au cours de la simulation. Etant donné la présence d'un unique variant cristallographique, nous avons choisi le repère ortho-hexagonal (x_0, y_0, z_0) pour la boîte de simulation. En considérant le variant V1 (tableau 3.1), on a $x_0 \parallel [\bar{1}10]_\beta$, $y_0 \parallel [001]_\beta$, $z_0 \parallel [110]_\beta$. En encart, nous avons représenté le champ ϕ parallèlement au plan (x_0, y_0) passant par le centre de la boîte de simulation (et donc par le centre du précipité).

Le précipité s'allonge dans un premier temps le long de la direction z_0 avant de croître selon une direction préférentielle dans le plan (x_0, y_0) . Cette dernière correspond à la direction $[2\bar{2}3]_\beta$ en cohérence avec les résultats du modèle à ligne invariante présentés en annexe F. En fin de simulation, le précipité tend vers une plaquette dont le plan d'habitat est orthogonal au plan (x_0, y_0) . Comprenant la direction de croissance $[2\bar{2}3]_\beta$ et la direction $[110]_\beta$ ($\parallel z_0$), le plan d'habitat est voisin de $(\bar{3}34)_\beta$.

En fin de simulation, la fraction volumique de phase α s'élève à 4,4%. Le volume du précipité V_p à $t'=11800$ vaut donc $4,3 \cdot 10^{-7} \mu\text{m}^3$. Des rapports d'aspect ont

	Champ de phase	Eshelby
a_1/a_3	0,25	0,24
a_2/a_3	2	1,8
E_{el} (J)	$4,1 \cdot 10^{-17}$	$4,4 \cdot 10^{-17}$

TAB. 3.4: Rapports d'aspect et énergie élastique obtenus par les deux modèles pour $V_p = 4,3 \cdot 10^{-7} \mu\text{m}^3$

été déduits afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus à partir du modèle d'Eshelby. Nous définissons a_1 et a_2 l'épaisseur et la longueur du précipité respectivement dans le plan (x_0, y_0) . a_3 est défini comme la longueur du précipité dans la direction z_0 . L'énergie élastique totale a été obtenue par somme de la densité d'énergie élastique f_{el} sur l'ensemble des noeuds du système. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.4.

En reprenant la figure 3.9, nous pouvons déterminer les rapports d'aspect ainsi que l'énergie élastique calculés par le modèle d'Eshelby⁶ pour $V_p = 4,3 \cdot 10^{-7} \mu\text{m}^3$ (tableau 3.4).

Les résultats des deux modèles sont très proches tant au niveau de la forme que pour l'orientation du précipité validant le choix d'une géométrie ellipsoïdale pour le modèle d'Eshelby. Les faibles différences observées peuvent être attribuées à la matrice β non infinie dans le cas du modèle champ de phase, où on ne peut pas négliger la présence d'interaction avec les boîtes voisines (conditions périodiques).

Du fait d'un nombre important de noeuds, les calculs 3D sont extrêmement gourmands en temps de calcul et en espace mémoire. Au vu de la géométrie du précipité et afin d'analyser plus avant son évolution au cours de la simulation, nous avons reproduit le calcul précédent en pseudo-2D⁷. Les paramètres de la simulation sont identiques à ceux du cas 3D à l'exception du nombre de noeuds qui s'élève désormais à 128^2 . Le précipité α (sous forme de disque de rayon initial 2,13 nm) est placé au centre de la boîte de simulation. La direction de croissance étant contenue dans le plan (x_0, y_0) , le calcul est mené dans ce plan. La figure 3.11 représente l'évolution du champ ϕ au cours de la simulation. Cette évolution est similaire à celle obtenue dans le cas 3D (voir encarts de la figure 3.10). Ainsi, dans cette configuration spécifique, la direction z_0 influe peu sur l'évolution dans le plan (x_0, y_0) et les résultats obtenus en pseudo-2D sont représentatifs du cas 3D⁸.

⁶On rappelle que ces résultats ont été obtenus par minimisation de $\mathcal{E}_{tot} = V_p \mathcal{E}_{el} + S \gamma_{\alpha\beta}$

⁷Ce n'est pas réellement un calcul 2D étant donné qu'on utilise des conditions aux limites périodiques. Le précipité est donc infiniment long dans la direction orthogonale au plan

⁸Un calcul pseudo-2D dans le plan orthogonal à la direction de croissance montre également des résultats cohérents par rapport au cas 3D

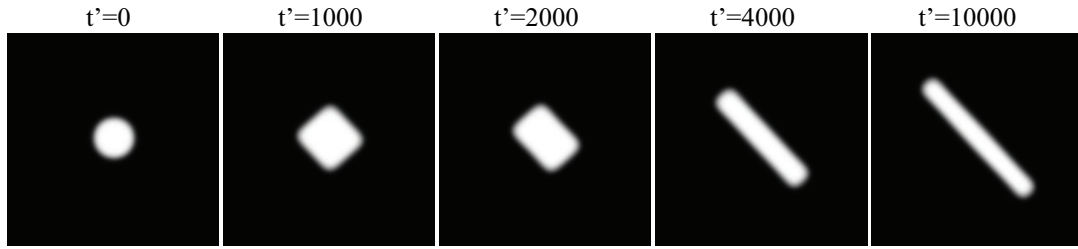


FIG. 3.11: Simulation pseudo-2D (1 précipité / V1) - Evolution du champ ϕ dans le plan (x_0, y_0)

La figure 3.12(a) représente l'évolution de \mathcal{F} ainsi que celle des trois contributions qui la composent (chimique, élastique et interface). Ces valeurs globales sont définies par :

$$\mathcal{E}_{chim} = \int_V f_{chim} dv, \quad \mathcal{E}_{el} = \int_V f_{el} dv, \quad \mathcal{E}_{interf} = \int_V f_{int} dv$$

où f_{chim} , f_{el} et f_{int} sont les densités locales d'énergie chimique, élastique et d'interface respectivement. La fraction de phase α est également reportée sur la figure. Comme attendu, l'énergie libre totale diminue au cours du temps alors que la fraction de phase α , initialement de 2,7%, augmente jusqu'à 6,3%. Afin de pouvoir faire le lien avec la morphologie du précipité, nous avons tracé sur la figure 3.12(b) l'évolution de son épaisseur, de sa longueur et du rapport épaisseur/longueur.

Chacune des grandeurs reportées sur la figure suit une évolution en quatre étapes. La première, entre $t'=0$ et $t'=1000$, correspond à une forte diminution de \mathcal{E}_{chim} alors que \mathcal{E}_{el} et f_{α} augmentent brutalement. Au cours de cette étape, le précipité s'épaissit et s'allonge légèrement avec un rapport d'aspect proche de 1. Sa morphologie est proche d'un carré (figure 3.11 à $t'=1000$).

On identifie la seconde étape ($t' \in [1000, 2000]$) par la présence d'un plateau où les différentes énergies et la fraction de phase évoluent peu. \mathcal{E}_{el} y est maximale. Le précipité présente une diminution de son rapport d'aspect (0,7 à $t'=2000$) conduisant à une morphologie rectangulaire (figure 3.11 à $t'=2000$).

Entre $t'=2000$ et $t'=6000$, les contributions chimique et élastique diminuent et le précipité croît de nouveau en s'allongeant le long de la direction préférentielle vue précédemment. Il devient également plus fin.

Pour les temps supérieurs, les différentes courbes se stabilisent, marquant ainsi la fin de l'évolution microstructurale.

Pour comprendre ces différentes étapes, nous avons tracé les évolutions du champ de concentration \tilde{c} et de la densité d'énergie élastique f_{el} sur les figures 3.13 et 3.14 respectivement.

Pour une meilleure visualisation, nous avons tracé figure 3.13 les profils de concen-

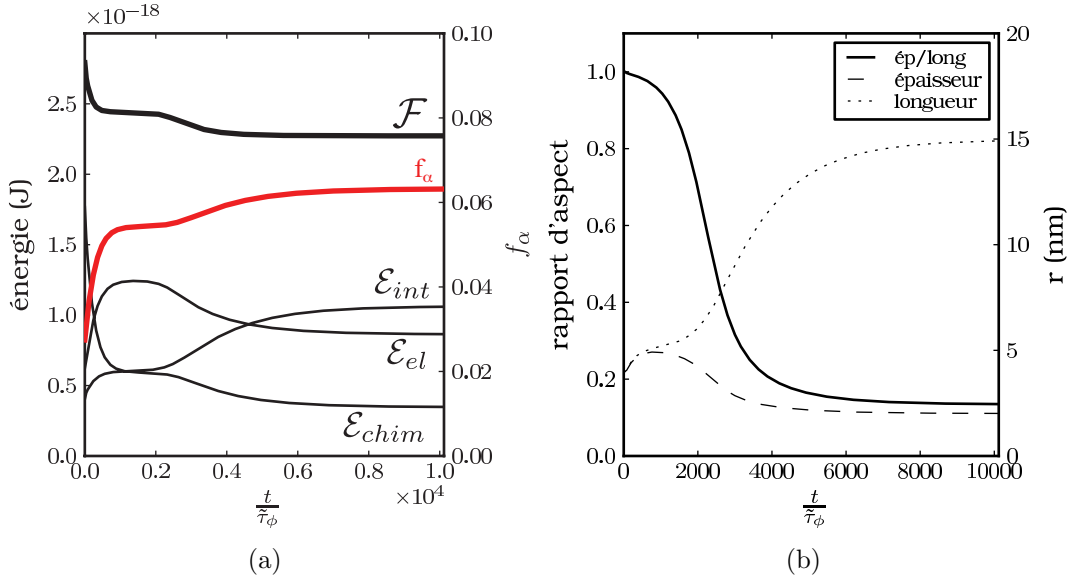


FIG. 3.12: Simulation pseudo-2D (1 précipité / V1) - (a) Evolution de la fraction de phase α et des différentes énergies ; (b) Evolution de l'épaisseur et de la longueur du précipité ainsi que du rapport épaisseur/longueur

tration le long des demi-diagonales (approximativement suivant la longueur et l'épaisseur du précipité, cf encarts). En encarts, le champ de concentration \tilde{c}_β est représenté. Fictif dans α , il est relié à la concentration réelle par $\tilde{c} = \tilde{c}_\beta - h(\phi)$. A l'état initial, la matrice β est sous-saturée et se trouve donc loin de la concentration d'équilibre, ce qui explique que \mathcal{E}_{chim} est très importante à $t'=0$. De forts gradients apparaissent dans la matrice à l'interface α/β localement à l'équilibre. Ces gradients favorisent la croissance du précipité. A $t'=1000$, les gradients sont largement atténués (figure 3.13) entraînant un brusque ralentissement de sa croissance (deuxième étape). Pour les temps supérieurs, la concentration d'équilibre aux interfaces évolue de façon importante créant une nouvelle fois de forts gradients au sein de la matrice et du précipité. Les pentes indiquent clairement une croissance dans la direction de la diagonale descendante (carrés vides) et une dissolution dans celle de la diagonale ascendante (ronds pleins). A $t'=10000$, la concentration est homogène en tout point et la microstructure n'évolue plus.

Les densités d'énergie élastique les plus élevées sont localisées dans le précipité (figure 3.14). Entre $t'=0$ et $t'=1000$, on note même une augmentation en cohérence avec l'évolution de \mathcal{E}_{el} (figure 3.12(a)). Dans cette première étape, la force motrice chimique est tellement forte que le système peut voir son énergie élastique augmenter. Afin de limiter cette augmentation, l'interface forme des facettes suivant des directions particulières. Durant la seconde étape, \mathcal{E}_{el} devient prédominante

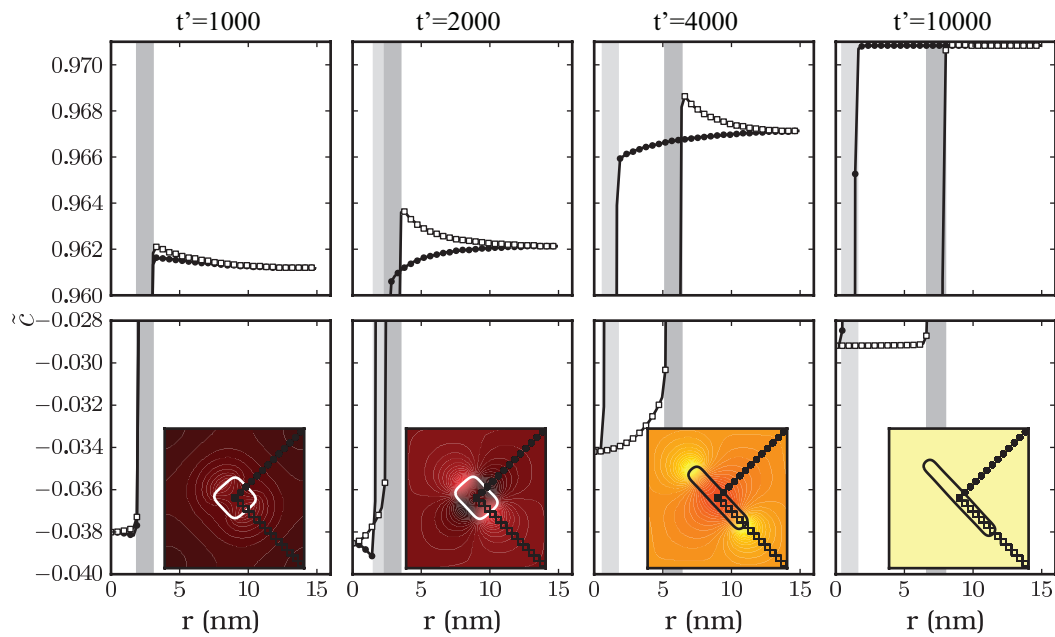


FIG. 3.13: Profils de concentration adimensionnée le long des demi-diagonales (l'axe des ordonnées est coupé, l'origine des abscisses correspond au centre de la boîte de simulation), l'interface diffuse, centrée en $\phi = 0,5$, est repérée par les zones grisées. Encarts : Concentration \tilde{c}_β (en sombre 0,96 ; en clair 0,971)

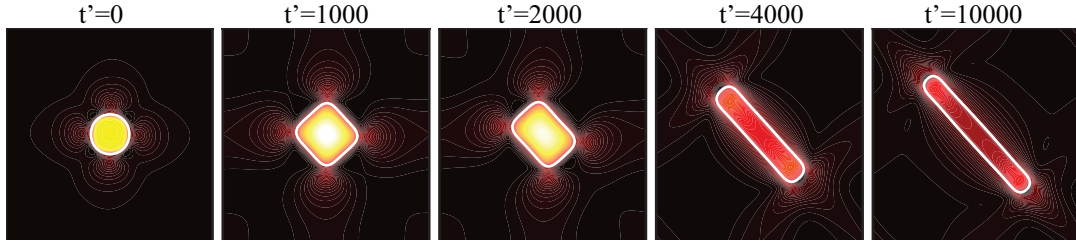


FIG. 3.14: Densité d'énergie élastique f_{el} (en sombre 0 MJ/m³; en clair 135 MJ/m³)

et freine la croissance de manière importante. Au cours des étapes suivantes, le système cherche à diminuer son énergie élastique et s'allonge suivant la direction de croissance.

Comme nous l'avons vu sur la figure 3.13, la concentration à l'interface d'une part n'est pas égale à la limite de solubilité donnée par le diagramme de phase, d'autre part elle évolue au cours du temps. Afin d'expliquer ce comportement, nous avons employé les théories « sharp interface » tenant compte de l'élasticité sur l'équilibre thermodynamique [190, 191, 192]. De nombreux travaux ont en effet montré que pour un système homogène en température et soumis à une transformation de phase générant des contraintes de cohérence, les conditions d'équilibre à l'interface entre deux phases α et β dans un alliage constitué de n espèces chimiques (n étant l'élément majoritaire) sont données par [190, 192] :

$$\frac{\partial f^\alpha}{\partial c_i} = \frac{\partial f^\beta}{\partial c_i} \quad \forall i \neq n \quad (3.62)$$

et

$$(\omega^\beta - \omega^\alpha) + \kappa\gamma_{\alpha\beta} - \underline{n}^\beta \cdot (\underline{F}^{\beta T} - \underline{F}^{\alpha T}) \cdot \underline{T}^\beta \cdot \underline{n}^\beta = 0 \quad (3.63)$$

L'équation (3.62) représente l'égalité des potentiels de diffusion des éléments d'alliage dans les deux phases. La deuxième équation fait apparaître les grands potentiels ω^β et ω^α définis par :

$$\omega^\varphi = f^\varphi - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial f^\varphi}{\partial c_i^\varphi} c_i^\varphi + f_{el}^\varphi \quad (3.64)$$

où f_{el}^φ est la densité d'énergie élastique à l'interface dans la phase φ . κ est la courbure de l'interface et $\gamma_{\alpha\beta}$ son énergie. Le dernier terme de l'équation (3.63) est l'énergie dite de cohérence. \underline{n}^β est le vecteur normal à l'interface, $\underline{T}^\beta \cdot \underline{n}^\beta$ le vecteur contrainte dans β à l'interface et \underline{F}^β représente le gradient de déformation reliant un vecteur infinitésimal dx dans la configuration déformée (après transformation) au vecteur dx' correspondant dans une configuration de référence (avant

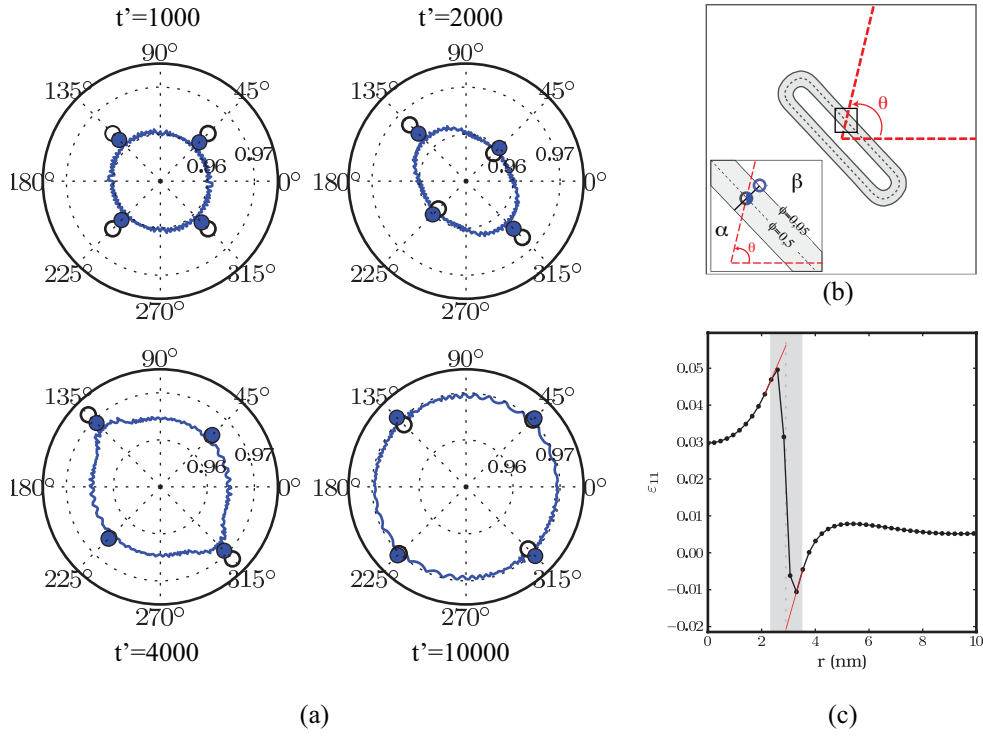


FIG. 3.15: (a) Représentations polaires de \tilde{c}_{eq}^β (origine en 0,95); (b) Définition de l'angle θ pour les graphes polaires (l'interface diffuse est repérée par la zone grisée); (c) Extrapolations de ε_{11} jusqu'à l'isovaleur $\phi=0,5$ représentées en rouge

distorsion du réseau par exemple). Dans l'hypothèse des petites déformations, l'équation (3.63) devient :

$$\mathcal{E}_{coh} = \underline{n}^\beta \cdot (\underline{F}^{\beta T} - \underline{F}^{\alpha T}) \cdot \underline{T}^\beta \cdot \underline{n}^\beta \approx \sum_{i,j} \sigma_{ij}^\beta \llbracket \varepsilon_{ij} \rrbracket_\alpha^\beta \quad (3.65)$$

où $\llbracket \varepsilon_{ij} \rrbracket_\alpha^\beta$ est le saut de déformation totale à l'interface ($= \varepsilon_{ij}^\beta - \varepsilon_{ij}^\alpha$) et σ^β le tenseur des contraintes à l'interface dans la phase β .

En considérant un alliage binaire dont les densités d'énergie libre chimique f^α et f^β sont quadratiques (équation (3.22)) de courbure équivalente ($K^\beta = K^\alpha = K$), les équations (3.62) à (3.65) permettent d'obtenir la concentration à l'interface c_{eq}^β du côté de la matrice β :

$$c_{eq}^\beta = \frac{-\llbracket f_{el} \rrbracket_\alpha^\beta + \mathcal{E}_{coh} + \kappa \gamma_{\alpha\beta}}{K(a-b)} + b \quad (3.66)$$

A partir des résultats du modèle de champ de phase, nous pouvons déduire la courbure ($\nabla \cdot (\nabla \phi / |\nabla \phi|)$), les densités d'énergie élastique ainsi que les tenseurs de contrainte et de déformation à l'interface nécessaires au calcul de c_{eq}^β avec l'équation (3.66). Cette dernière peut ensuite être comparée à la concentration à l'interface prédite par le modèle de champ de phase. Soulignons qu'en raison de la nature diffuse de l'interface, il est nécessaire d'extrapoler toutes les quantités depuis les régions extérieures mais adjacentes à l'interface jusqu'à la ligne de niveau $\phi = 0,5$ (figure 3.15(c)).

Les concentrations obtenues sont portées figure 3.15(a) sous forme de représentations polaires. L'angle polaire θ , défini figure 3.15(b), varie de 0° à 360° . Les valeurs représentées en trait bleu continu sont obtenues par lecture directe de la concentration (à partir du champ \tilde{c}^β) en $\phi = 0,05$ (voir encart de la figure 3.15(b)). Les symboles bleus correspondent à celles issues du champ \tilde{c}^β mais extrapolées en $\phi = 0,5$. Les concentrations symbolisées par des cercles noirs sont calculées à partir de l'équation (3.66) où f_{el} et les composantes des tenseurs $\underline{\varepsilon}$ et $\underline{\sigma}$ sont extrapolées linéairement en $\phi = 0,5$ comme le montre la figure 3.15(c).

Les résultats montrent un bon accord, les écarts relatifs étant systématiquement inférieurs à 8%. Les différences observées peuvent être attribuées d'une part aux extrapolations (certaines quantités présentent des gradients très importants au niveau de l'interface) et d'autre part au calcul de la courbure du précipité. Pour les angles $\theta = 45^\circ$ et 225° , cette dernière est quasi nulle influençant peu la concentration d'équilibre. Par contre, pour $\theta = 135^\circ$ et 315° , la courbure devient très importante (figure 3.15(b)). Une légère erreur sur la détermination du rayon de courbure peut conduire à un écart important sur \tilde{c}_{eq}^β .

On remarque qu'à $t' = 1000$, lorsque le précipité a commencé à adopter une forme carrée (figure 3.11), la concentration est encore homogène le long de l'interface (comme initialement à $t' = 0$). À $t' = 2000$, la forme du précipité est encore proche d'un carré (comme le montre la figure 3.12(b) le facteur de forme est d'environ 0,7), mais on observe une différenciation très nette des concentrations interfaciales entre les faces normales à la diagonale descendante ($\theta = 45^\circ$ et $\theta = 225^\circ$) et les deux autres ($\theta = 135^\circ$ et $\theta = 315^\circ$). La très légère brisure de symétrie de la forme qui laisse l'énergie pratiquement inchangée comme le montrent les plateaux sur la figure 3.12 conduit néanmoins à une forte dissymétrie des concentrations interfaciales, moteur par la suite du développement en plaquette. En effet, les gradients de concentration dans la phase β et donc les vitesses de croissance, deviennent plus importants aux faces orientées suivant la diagonale descendante. À $t' = 4000$, lorsque la forme de plaquette est déjà bien développée conduisant à une diminution substantielle de l'énergie élastique du système (figure 3.14) l'hétérogénéité de concentration le long de l'interface s'est atténuée : les contributions de l'élasticité (saut de densité d'énergie élastique et énergie de cohérence) sont compensées par la forte variation de courbure entre les extrémités de plaquette et les plans d'habitat (équation (3.66)). À $t' = 10000$, le précipité a atteint sa forme d'équilibre et la concentration est homogène dans l'ensemble de la matrice β . La forme

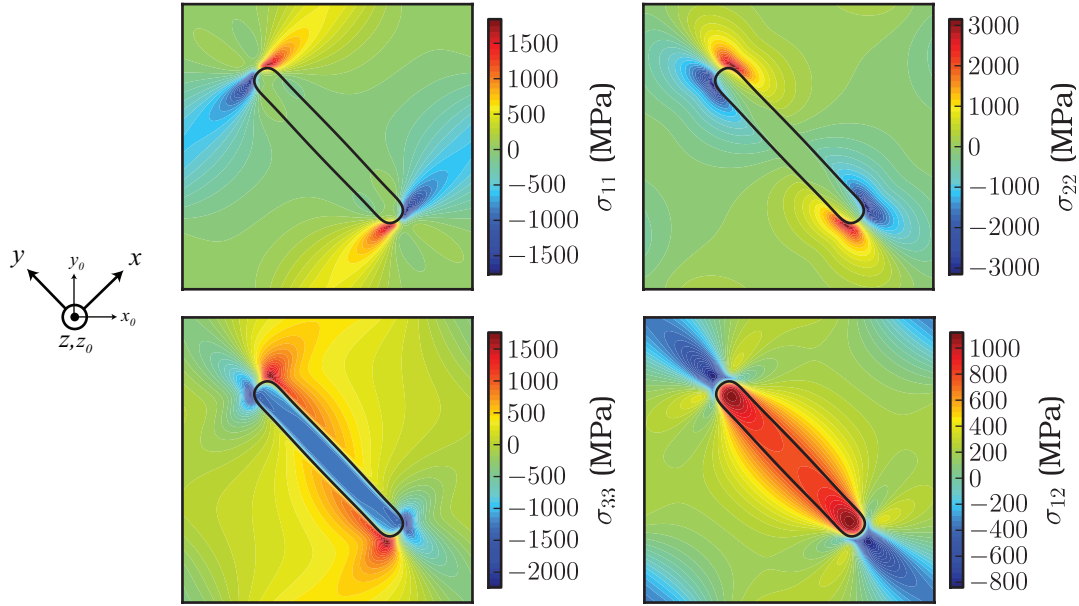


FIG. 3.16: Composantes non nulles du tenseur des contraintes exprimées dans le repère de la plaquette (x, y, z)

de la plaquette restant finie, la densité d'énergie élastique est hétérogène avec des valeurs plus fortes aux extrémités (figure 3.14). Comme précédemment, ce sont les fortes courbures qui permettent d'équilibrer les contributions élastiques et maintenir une concentration constante le long de l'interface.

La figure 3.16 représente les composantes diagonales ainsi que la composante de cisaillement σ_{12} (les composantes σ_{13} et σ_{23} sont nulles) du champ de contrainte exprimées dans le repère de la plaquette (x, y, z) à $t'=10000$. Le plan (x, y) est confondu avec le plan (x_0, y_0) , l'axe x est normal au plan d'habitat de la plaquette et l'axe y est parallèle à la direction de croissance du précipité.

On constate une forte hétérogénéité des contraintes au sein de la matrice où des niveaux très élevés sont observés, notamment en pointes de plaquette. Conduisant localement à une variation du paramètre de maille a_β , cette hétérogénéité apporte un élément de réponse concernant l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction observée expérimentalement.

Dans le précipité, la contrainte de cisaillement est importante alors que les composantes diagonales σ_{11} et σ_{22} sont quasi nulles. La plaquette est fortement en compression dans la troisième direction. Ces résultats sont cohérents avec ceux du modèle d'Eshelby (équation (3.61)). Afin de comparer les résultats des deux modèles, nous avons déterminé le tenseur $\underline{\sigma}^\alpha$ en effectuant la moyenne de chaque

composante de ϱ sur l'ensemble des noeuds où $\phi \geq 0,5$. On obtient (en MPa) :

$$\varrho_{(x,y,z)}^\alpha = \begin{pmatrix} -27 & 863 & 0 \\ & -91 & 0 \\ sym & & -1070 \end{pmatrix} \quad (3.67)$$

Le modèle champ de phase prédit des niveaux de contrainte plus élevés qu'Eshelby. En effet, la simulation est effectuée en pseudo-2D en imposant une déformation moyenne nulle aux frontières. Ainsi, le précipité ne peut se déformer dans la direction z , il est totalement contraint. Les contraintes dans le plan (x, y) s'en trouvent également affectées. Une simulation en utilisant les mêmes paramètres a été lancée mais en imposant aux frontières une contrainte moyenne nulle. Les résultats, non présentés ici, montrent que l'orientation finale du précipité n'est pas modifiée par rapport au calcul précédent. Dans le précipité, $\sigma_{12}^\alpha = 499$ MPa et $\sigma_{33}^\alpha = -883$ MPa, valeurs proches de celles obtenues par le modèle d'Eshelby. Ainsi, il semblerait que pour un calcul pseudo-2D, l'hypothèse de contraintes moyennes nulles aux frontières soit plus réaliste dans le cas d'un variant unique. Le rapport épaisseur/longueur obtenu en fin de simulation vaut 0,1. La plaquette est donc légèrement plus allongée que dans le premier calcul (avec un rapport de 0,14). Comme vu précédemment, la modification des niveaux de contraintes et de déformation change la concentration d'équilibre à l'interface et donc l'évolution microstructurale. Pour ce calcul, la déformation totale moyenne $\underline{\varepsilon}^\alpha$ a également été déterminée dans le précipité (nous l'exprimons volontairement dans le repère (x_0, y_0, z_0)) :

$$\underline{\varepsilon}_{(x_0,y_0,z_0)}^\alpha = \begin{pmatrix} 7,2 \cdot 10^{-2} & -7 \cdot 10^{-3} & 0 \\ & -7,6 \cdot 10^{-2} & 0 \\ sym & & 1,7 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix} \quad (3.68)$$

Il est intéressant de comparer ces niveaux de déformation à ceux obtenus expérimentalement à partir des paramètres de maille. En effet, dans le cas de l'alliage Ti-5553, il y a coexistence des deux phases au cours de la transformation. Ainsi, les paramètres de maille de la phase fille mesurés sont contraints et ne peuvent pas être utilisés pour le calcul de la déformation libre (cf partie 3.3.1.1). En revanche, en utilisant le paramètre a_β non contraint (déterminé sans ambiguïté avant le début de la transformation) et les paramètres contraints de la phase fille, on peut calculer la déformation totale subie par le précipité. Cette déformation a déjà été calculée pour certaines conditions de transformation (tableau 3.2) aux températures de 610°C et 500°C. Si les sens sont respectés, des écarts subsistent. Néanmoins, à ces températures et en fin de transformation, les éléments d'alliage ont partitionné dans les phases α et β modifiant le tenseur de transformation $\underline{\varepsilon}^*$ ce qui rend délicat la comparaison avec le modèle. Nous choisissons donc de reprendre les paramètres de maille mesurés à plus basse température (410°C ou 325°C) où l'on sait qu'en début de transformation, la composition chimique des

Traitement	a_β (Å)	$a_{\alpha''}$ (Å)	$b_{\alpha''}$ (Å)	$c_{\alpha''}$ (Å)	$\varepsilon_{11}^{\alpha''}$	$\varepsilon_{22}^{\alpha''}$	$\varepsilon_{33}^{\alpha''}$
410°C	3,253	2,992	5,01	4,63	0,089	-0,080	0,006
325°C	3,249	3,035	4,90	4,64	0,066	-0,066	0,009
Modèle (éq.(3.68))	-	-	-	-	0,072	-0,076	0,0017

TAB. 3.5: Paramètres de maille des phases α'' et β et composantes du tenseur de déformation totale

phases évolue peu [35, 80]. Pour ces températures, la phase α'' précipite et on suppose qu'elle conduit à la déformation $\underline{\varepsilon}^{\alpha''}$ suivante :

$$\underline{\varepsilon}_{(x_0, y_0, z_0)}^{\alpha''} = \begin{pmatrix} \frac{b_{\alpha''}}{\sqrt{2}a_\beta} - 1 & & \\ & \frac{a_{\alpha''}}{a_\beta} - 1 & \\ & & \frac{c_{\alpha''}}{\sqrt{2}a_\beta} - 1 \end{pmatrix} \quad (3.69)$$

Le tableau 3.5 contient les valeurs des paramètres de maille mesurés par DRX sur l'alliage Ti-5553 ainsi que les composantes diagonales du tenseur de déformation. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par le calcul. Ainsi, on peut émettre l'hypothèse que la structure orthorhombique α'' observée expérimentalement est en réalité une phase hexagonale compacte fortement déformée par les contraintes de cohérence.

3.3.2.3 Influence de la densité de germes initiale

Les microstructures présentées figures 3.8 et 3.17 montrent une précipitation localisée en majorité sur des sites intragranulaires. Toutefois, les morphologies des précipités (taille, rapport d'aspect) entre ces différents traitements varient fortement. Dans le cas du traitement de refroidissement (figure 3.8) où la précipitation est limitée, les plaquettes sont longues et très élancées (faible rapport d'aspect) avec une taille relativement homogène. Pour le traitement de revenu (figure 3.17(a)), la longueur des plaquettes est là encore homogène mais elle a largement diminué. Les précipités présentent un rapport d'aspect beaucoup plus important et une forte densité de précipités est observée. Le traitement isotherme à 550°C (figure 3.17(b)) conduit à une microstructure très enchevêtrée (forte densité de précipités) où les plaquettes présentent des tailles et des rapports d'aspect très différents.

Dans les calculs précédents, les conditions aux limites périodiques associées à une petite taille de boîte de simulation impliquent que les précipités de deux

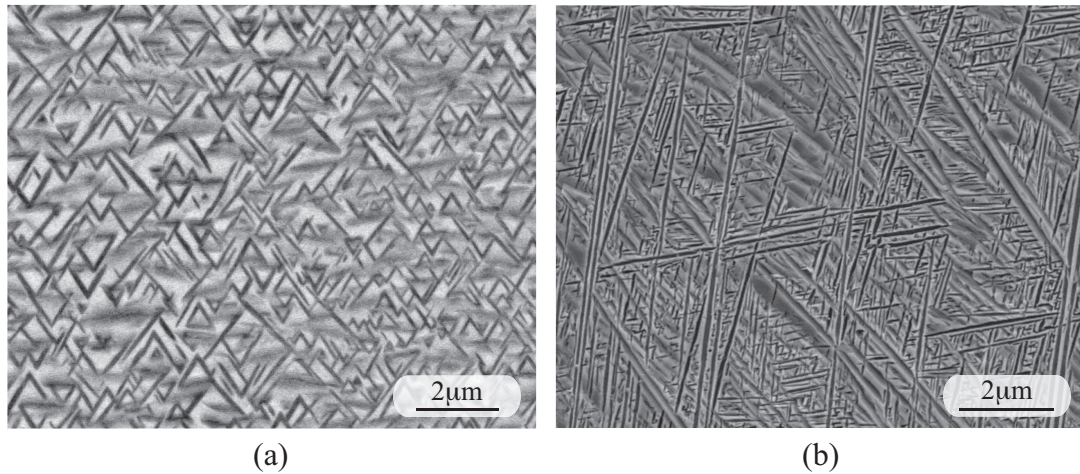


FIG. 3.17: Microstructures de l'alliage Ti-5553 obtenues à la suite (a) d'un traitement de revenu d'une structure 100% β -métastable et (b) d'un traitement isotherme à 550°C

boîtes voisines sont très proches conduisant à une densité de précipités importante. Dans cette partie, nous évaluons l'influence de cette densité sur l'évolution microstructurale. Pour ce faire, deux simulations pseudo-2D supplémentaires ont été réalisées avec les mêmes paramètres que précédemment en augmentant uniquement le nombre de noeuds (et donc la taille de la boîte de simulation) à 256^2 ($L=42,7$ nm) et 512^2 ($L=85,3$ nm). Le rayon initial du germe (2,13 nm) et la sous-saturation de la matrice ($\tilde{\Omega}=0,067$) sont identiques pour les trois simulations.

La figure 3.18 représente les champs ϕ initiaux (rangée du haut) et finaux (rangée du bas). En augmentant la taille du système, la fraction volumique de phase α initiale diminue et la distance initiale entre précipités augmente. Pour les deux premières simulations, la microstructure n'évolue plus au-delà du temps indiqué sur la figure; pour la dernière, le calcul a été stoppé avant que le précipité n'atteigne les bords de la boîte pour former une plaquette infinie.

L'augmentation de la taille du système conduit d'une part à l'augmentation de la longueur finale de la plaquette et d'autre part à la diminution du rapport épaisseur/longueur. Ces résultats peuvent expliquer, de manière qualitative, les différences de morphologie observées expérimentalement et décrites ci-dessus. En effet, pour le traitement de refroidissement (figure 3.8), des précipités isolés se forment dans la matrice β (faible densité) avec peu d'interactions avec leurs voisins. Cette situation correspondrait à la simulation 3 ci-dessus où on retrouve des plaquettes très élancées. Dans le cas du revenu (figure 3.17(a)), une multitude de germes (forte densité) croissent simultanément conduisant à une distance réduite

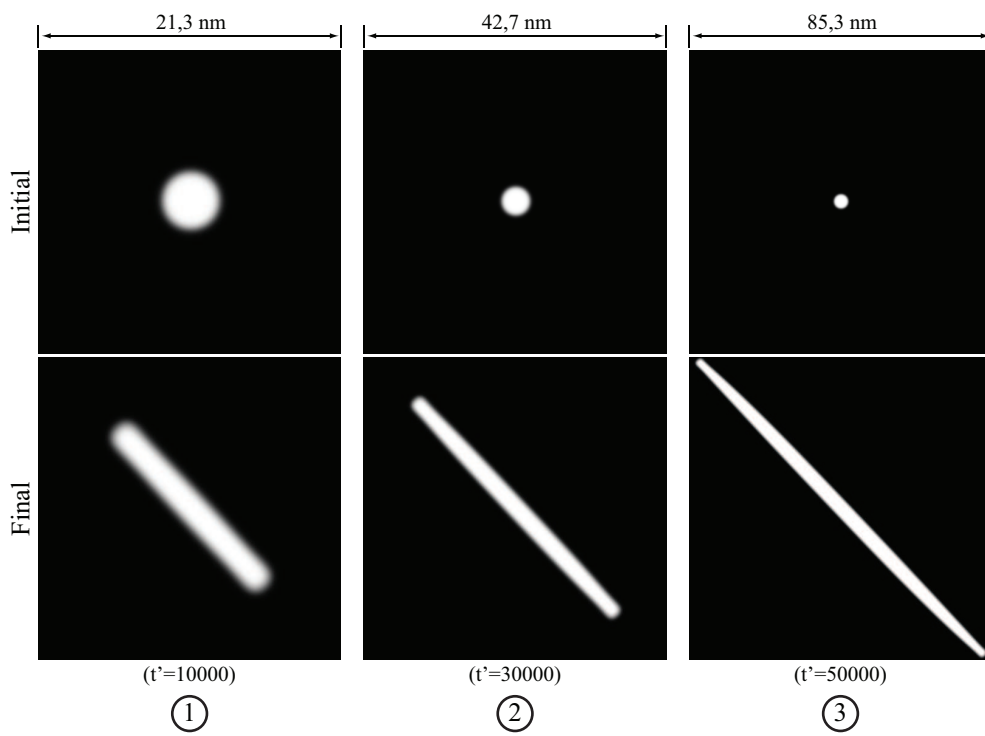


FIG. 3.18: Simulations pseudo-2D (1 précipité / V1) - Champs ϕ initiaux et finaux obtenus par trois simulations se différenciant uniquement par la taille du système

entre précipités. La longueur finale des précipités est limitée alors que leur rapport d'aspect augmente ce qui est caractéristique de la simulation 1. Pour le troisième traitement (figure 3.17(b)), la germination ne semble pas se faire de manière quasi instantanée dans tout le volume comme dans le cas du revenu. Les premières plaquettes formées sont très élancées car la densité est faible (simulation 3). Au fur et à mesure de la transformation, le volume à transformer se réduit entraînant la formation de plaquettes moins longues mais avec des rapports d'aspect plus importants (simulation 2 puis 1). Ces résultats paraissent cohérent avec les mesures que Laude [3] a réalisées sur la précipitation intragranulaire lors d'un maintien à 600°C dans l'alliage β -CEZ. L'auteur a en effet mis en évidence d'une part une diminution légère de l'épaisseur moyenne des précipités pendant la transformation, imputée à une germination progressive; d'autre part une légère augmentation du rapport épaisseur/longueur. D'après les calculs présentés ci-dessus, cette tendance s'expliquerait par la diminution de la place disponible pour les nouveaux précipités, l'augmentation des interactions élastiques et l'augmentation conjointe du rapport d'aspect.

3.3.2.4 Interaction entre variants

Comme illustré sur les figures 3.8 et 3.17, les micrographies montrent généralement des clusters de précipités α arrangés sous forme de triangles en 2D. Dans cette partie, nous étudions différentes interactions entre variants de phase α afin de comprendre l'origine de ces arrangements particuliers.

Dans un premier temps, deux simulations pseudo-2D ont été réalisées dans le plan (x_0, y_0) . Les états initiaux sont composés de deux précipités sphériques de variants cristallographiques V1 et V2 respectivement. Ces deux variants partagent le même plan dense $(0001)_\alpha \parallel (110)_\beta$ ($\parallel(x_0, y_0)$) et ne se différencie que par la seconde relation d'orientation de Burgers (tableau 3.1). Les paramètres de la simulation sont identiques à ceux utilisés précédemment.

Les deux simulations se différencient par la position initiale des précipités (figures 3.19(a) et (b) où est représentée l'évolution de la densité d'énergie élastique f_{el}). Dans le premier cas (a), les précipités sont placés de telle sorte que la structure soit parfaitement périodique (équidistance entre chaque variant et également entre les variants des boîtes voisines). D'après le profil de concentration le long de la diagonale descendante (figure 3.19(c))⁹, le précipité associé au variant V1 est en situation de croissance alors que celui associé au variant V2 est en situation de dissolution dans cette direction. Les deux précipités croissent suivant les directions $\langle 223 \rangle_\beta$ respectives à chaque variant comme présenté ci-dessus.

⁹La concentration auxiliaire \tilde{c}_β est représentée pour une meilleure visualisation

Dans la seconde simulation (b), nous déstabilisons la structure parfaitement périodique en rapprochant les précipités. Les champs élastiques sont modifiés impactant les concentrations d'interface (éq.(3.66)). Les gradients le long de la diagonale descendante s'en trouvent également affectés (figure 3.19(d)) conduisant à une modification de la direction de croissance pour le variant V2. En fin de simulation, un joint α/α apparaît entre les deux précipités.

Ainsi, les interactions élastiques entre différents variants peuvent modifier leur plan d'habitat. Elles jouent donc un rôle essentiel sur la distribution spatiale.

Différents auteurs ont montré que l'arrangement triangulaire des précipités observé en 2D est composé de trois variants particuliers partageant une direction commune $[11\bar{2}0]_\alpha$ parallèle à une direction $\langle 111 \rangle_\beta$ spécifique (cf 3.1). D'après les dénominations utilisées dans le tableau 3.1, ces clusters sont aux nombres de 4 (4 directions denses de type $\langle 111 \rangle_\beta$) : (i) V1/V6/V11, (ii) V2/V7/V9, (iii) V3/V5/V10 et (iv) V4/V8/V12. Nous avons simulé la croissance de ce dernier (les trois autres clusters sont obtenus par de simples changements de base).

Un premier calcul 3D a été réalisé avec initialement trois précipités sphériques de rayon 2,13 nm. Chaque précipité appartient à un variant cristallographique spécifique (V4, V8 ou V12). Les paramètres utilisés dans la simulation sont reportés dans le tableau 3.6. Le repère de la boîte de simulation est le repère cubique de la matrice $(x_\beta, y_\beta, z_\beta)$ comme schématisé sur la figure 3.20. Sur la droite de cette figure sont également représentées les orientations des trois variants cristallographiques α par rapport à la maille cubique β . D'après ces schémas, on note clairement que la direction dense $[111]_\beta$ est commune aux trois variants. Les représentations de gauche illustrent l'évolution des champs $\phi_v=0,5$ ($v=[1,3]$). Du fait du nombre réduit de précipités utilisé au cours de la simulation, leur centre est initialement placé à équidistance les uns des autres, sur un plan \mathcal{P} parallèle à $(111)_\beta$ représenté en pointillés (expérimentalement, l'arrangement triangulaire apparaît distinctement lorsque l'axe d'observation est normal à ce plan).

Au cours de la simulation, chaque précipité croît selon une direction spécifique ($[223]_\beta$ pour V4, $[322]_\beta$ pour V8 et $[232]_\beta$ pour V12) formant une plaquette de plan d'habitat $(33\bar{4})_\beta$ (V4), $(\bar{4}33)_\beta$ (V8) et $(3\bar{4}3)_\beta$ (V12). Ces orientations sont cohérentes avec les résultats précédents pour un précipité unique. Le centre des précipités est toujours situé sur le plan \mathcal{P} mais la distance les séparant diminue au cours de la simulation. Les encarts représentent une vue en coupe dans le plan \mathcal{P} . Un motif triangulaire apparaît comme observé expérimentalement. La structure tridimensionnelle forme une pyramide à base triangulaire. Quelques auteurs ont supposé la formation de cette structure dans les alliages de titane pour la précipitation intragranulaire [188, 193].

La simulation 3D ci-dessus ne permet pas de reproduire de manière satisfaisante un volume représentatif de matière (peu de germes initiaux, positions particu-

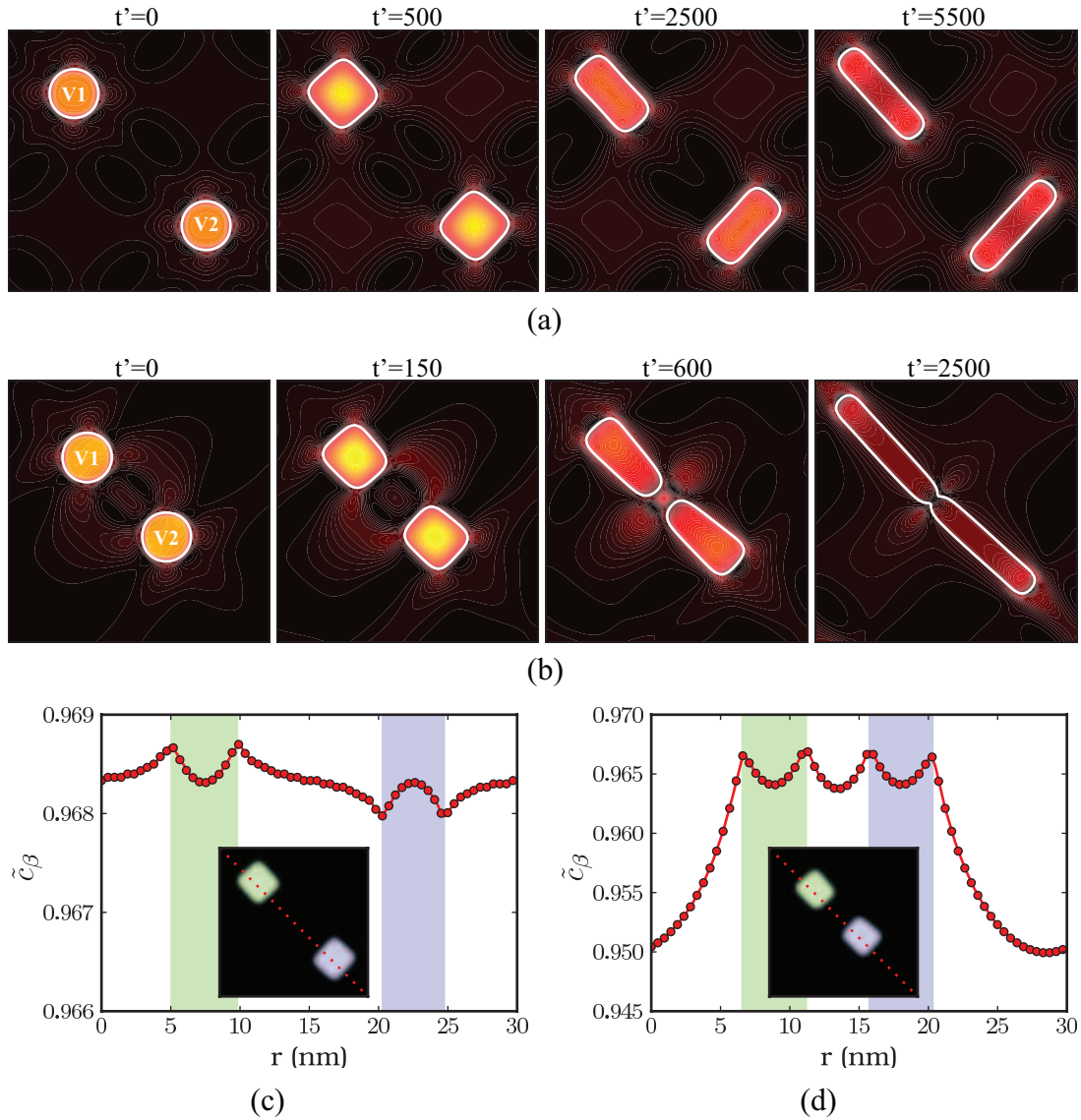


FIG. 3.19: Simulations pseudo-2D (2 précipités / V1+V2) - Evolutions de la densité d'énergie élastique f_{el} pour deux simulations (a) et (b) se différenciant uniquement par la position initiale des précipités (en sombre 0 MJ/m^3 ; en clair 135 MJ/m^3). Les isovaleurs $\phi_v=0,5$ sont représentées en blanc. (c) et (d) Profils de concentration \tilde{c}_β le long de la diagonale descendante associés respectivement à la simulation (a) à $t'=1000$ et à la simulation (b) à $t'=150$

L (nm)	21,3
Nombre de noeuds	128^3
Δx (nm)	0,17
δ (nm)	1
$(b-a)^2 K \tilde{\Omega}^0$ (MJ/m ³)	361,8
t'_{max}	16000
$\Delta t'$	0,5

TAB. 3.6: Paramètres de calcul pour la croissance de trois précipités chacun appartenant à un variant cristallographique différent (V4, V8 ou V12)

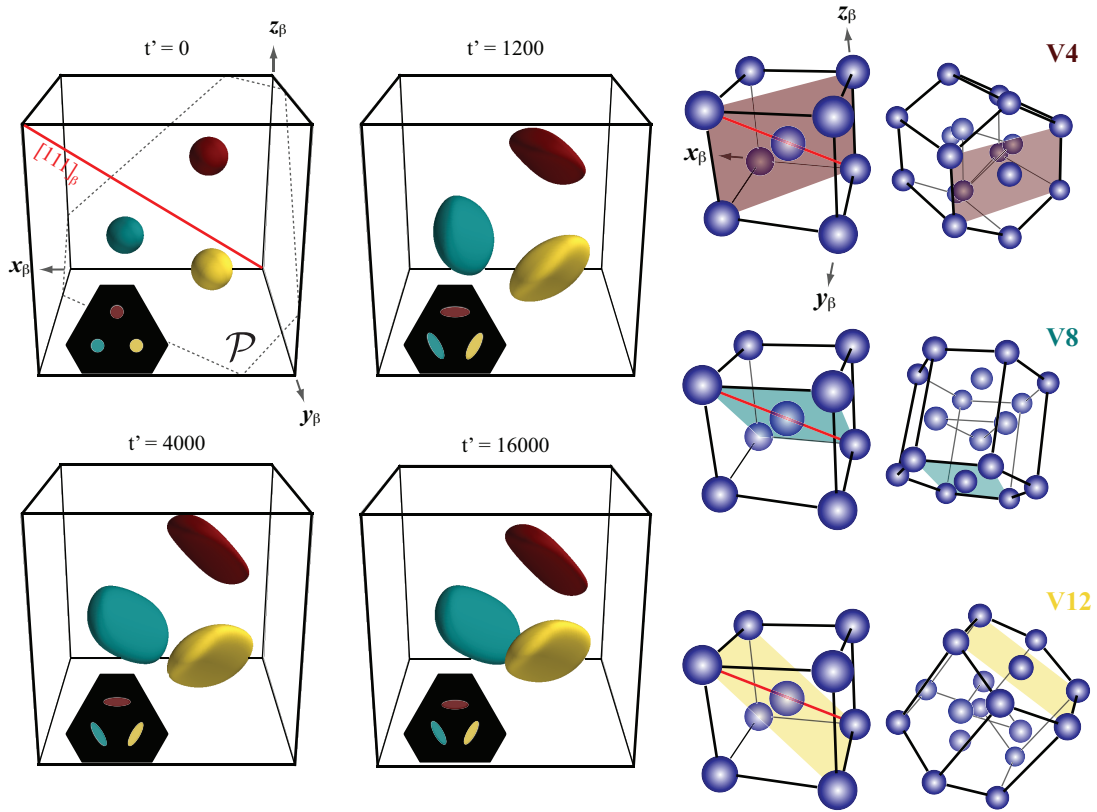


FIG. 3.20: Simulation 3D (3 précipités / V4+V8+V12) - (g) Représentations des isovaleurs $\phi_v = 0,5$. Encarts : évolution des champs ϕ_v dans le plan $(111)_\beta$ passant par le centre des précipités. (d) Représentations schématiques des trois variants V4, V8, V12 partageant la même direction dense parallèle à $[111]_\beta$

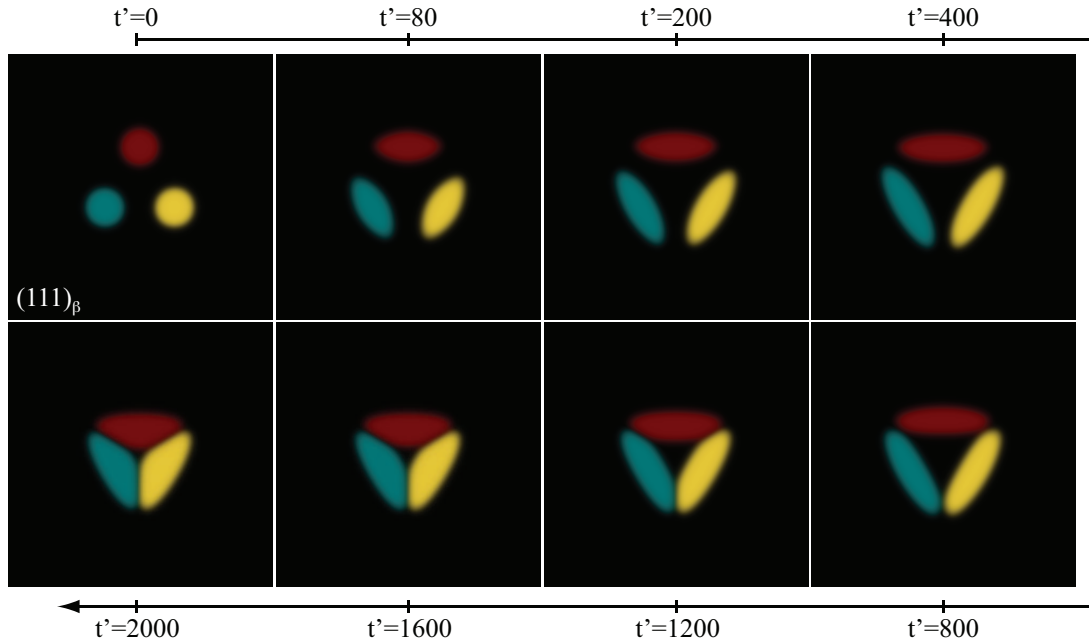


FIG. 3.21: Simulation pseudo-2D (3 précipités / V4+V8+V12) - Evolution des champs ϕ_v dans le plan $(111)_\beta$ (le code couleur est similaire à celui utilisé dans la simulation 3D)

lières). Comme précédemment, nous avons cherché un plan permettant de lancer des simulations pseudo-2D représentatives du cas 3D. Dans le cas d'un variant unique ou de deux variants (tels que leur plan $(0001)_\alpha$ soit parallèle au même plan $\{110\}_\beta$), le choix était évident. Pour trois variants différents, il n'existe pas de plans de symétrie. Néanmoins, les variants du cluster précédent croissent selon des directions voisines de $[111]_\beta$, chacune s'écartant d'un angle de $11,4^\circ$ par rapport à cette dernière. Nous avons donc choisi de réaliser les simulations pseudo-2D dans le plan $(111)_\beta$ qui est proche des trois plans orthogonaux aux directions de croissance de chaque précipité.

Nous avons vérifié dans un premier temps que les résultats étaient cohérents avec l'évolution dans le plan \mathcal{P} de la simulation 3D précédente. Pour ce faire, une simulation pseudo-2D (à déformations moyennes nulles) a été lancée avec les mêmes variants (V4/V8/V12). Le plan (x, y) de la boîte de simulation est confondu avec le plan $(111)_\beta$. Le rayon initial des précipités est légèrement plus faible que précédemment (1,71 nm). La figure 3.21 représente l'évolution des trois champs ϕ_v . Comme pour le cas 3D, on retrouve la formation du motif triangulaire ainsi que le rapprochement des centres des précipités au cours de l'évolution microstructurale. Des joints α/α se forment comme observé dans la littérature [193].

Le choix du plan $(111)_\beta$ pour les simulations pseudo-2D impliquant les variants

V4, V8 et V12 permet, en première approximation, de s'affranchir de la troisième direction. La simulation suivante met en jeu un nombre initial de germes plus important. 100 particules sphériques ont été placés de manière régulière dans la boîte de simulation comportant 512^2 noeuds. Chaque germe appartient à un des trois variants V4, V8 ou V12 choisi aléatoirement. Le rayon initial des germes est fixé à 2,56 nm. La figure 3.22 représente l'évolution des champs ϕ_v au cours de la simulation. Le code couleur utilisé pour différencier chaque variant reste inchangé.

Dans les premiers instants, chaque précipité appartenant au même variant s'étend suivant une direction commune pour cette configuration initiale régulière dans l'espace. La microstructure voit ensuite sa densité de précipités diminuer associée à une augmentation de leur taille moyenne. La coalescence de différents précipités de même variant cristallographique est observée. En fin de simulation, trois précipités sont conservés présentant un motif triangulaire. Le modèle prédit un arrangement spatial très similaire à celui de la microstructure obtenue après revenu d'une structure 100% β -métastable (présentée sur la même figure).

En s'intéressant aux deux premiers instants de la figure 3.22 ($t'=0$ et $t'=500$), le modèle prédit la dissolution partielle voire complète de certains précipités alors que d'autres croissent et ce quel que soit le variant cristallographique. Afin de comprendre pourquoi certains précipités sont favorisés plutôt que d'autres, nous avons représenté sur la figure 3.23(a) l'évolution de la densité d'énergie élastique f_{el} . A $t'=0$, celle-ci est très hétérogène et on remarque que les précipités qui se dissolvent les premiers présentent les valeurs de f_{el} les plus importantes (en clair sur la figure). Inversement, les précipités associés à une faible f_{el} sont favorisés et croissent. La viabilité d'un germe est donc fortement dépendant de son voisinage. La figure 3.23(b) représente l'évolution des différentes énergies et de la fraction de phase α . Il est particulièrement intéressant de signaler que l'augmentation de f_α est très rapide en début de simulation puis reste sensiblement constante au cours du temps. Ainsi, l'évolution microstructurale semble être gouvernée d'une part par un mécanisme de coalescence de précipités de même variant cristallographique et d'autre part par un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald où les précipités de petite taille disparaissent au profit des plus gros.

3.3.2.5 Instabilité des extrémités de plaquettes

Dans la partie 2.6.3, nous avons présenté des traitements thermiques pour l'établissement de microstructures bimodales lamellaires. Nous avons remarqué qu'une vitesse de refroidissement lente depuis la mise en solution à 800°C (20°C/min) conduisait à la croissance des précipités α primaires (α_P) ainsi qu'à la formation de pointes en bouts de ces plaquettes (figure 2.57). Celles-ci n'étaient pas obser-

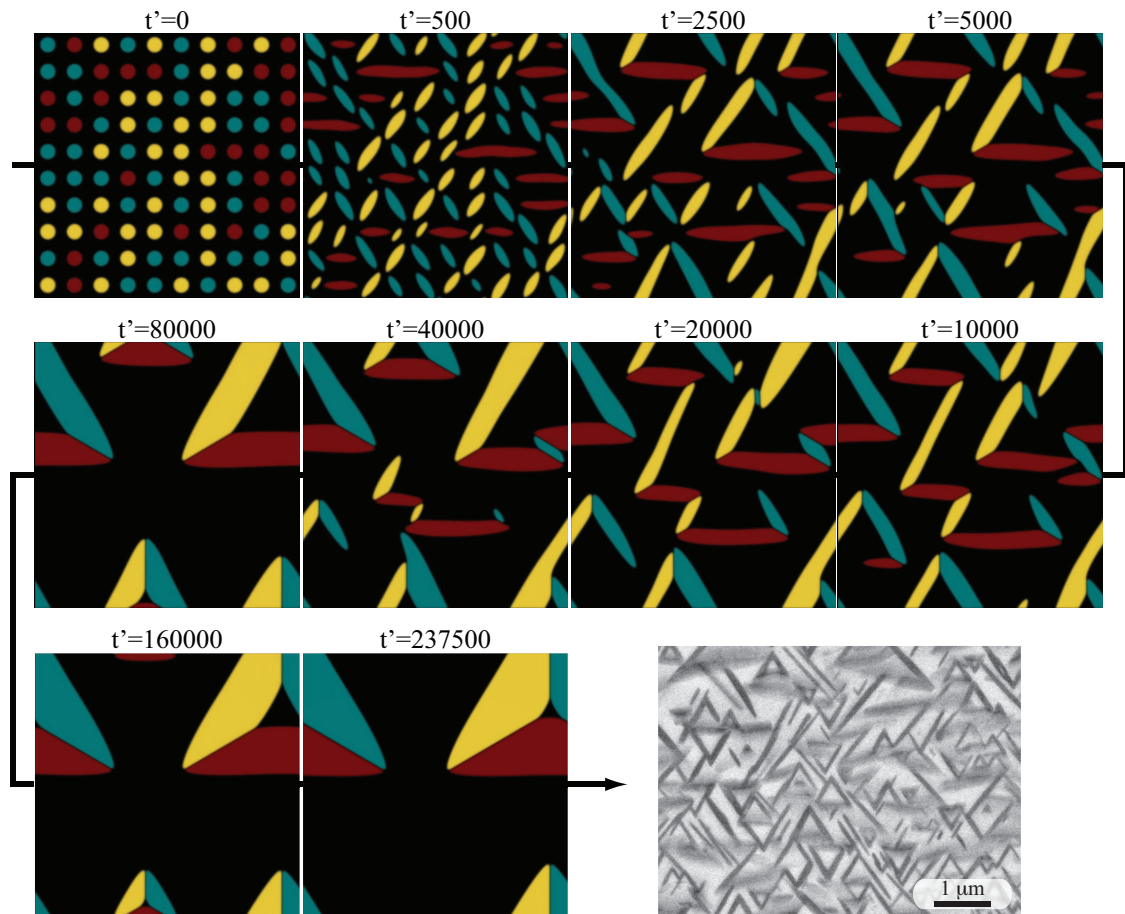


FIG. 3.22: Simulation pseudo-2D (100 précipités / $V_4+V_8+V_{12}$) - Evolution des champs ϕ_v dans le plan $(111)_\beta$; Microstructure de l'alliage Ti-5553 obtenue à la suite d'un traitement de revenu d'une structure 100% β -métastable

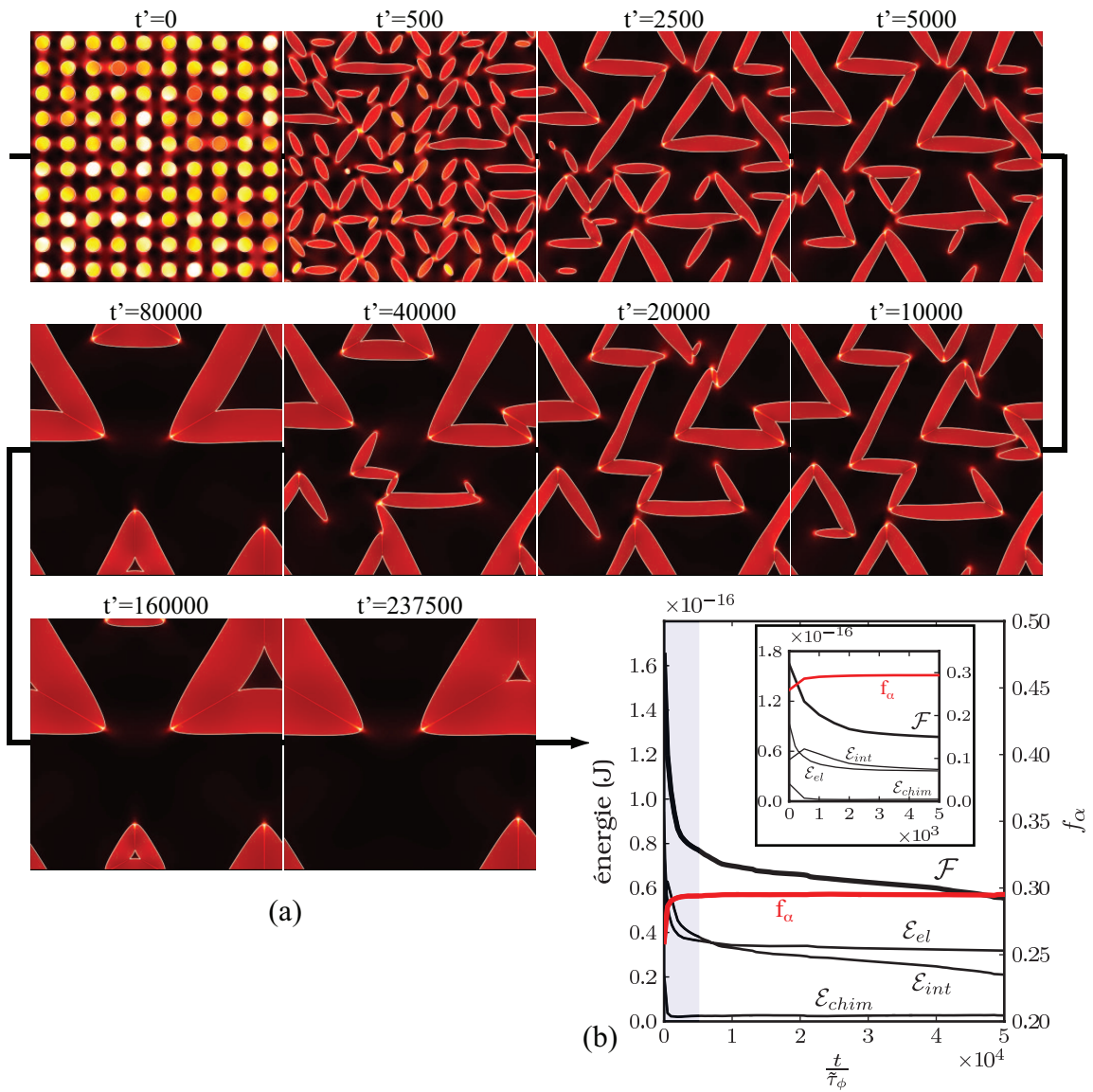


FIG. 3.23: Simulation pseudo-2D (100 précipités / V4+V8+V12) - (a) Evolution de la densité d'énergie élastique f_{el} (en sombre 0 MJ/m³; en clair 135 MJ/m³); (b) Evolution de la fraction de phase α et des différentes énergies

vées lorsque l'échantillon avait subi une trempe.

Nous avons tenté de comprendre la formation de ces « excroissances » en simulant l'évolution d'une plaquette α_P au refroidissement. Pour ce faire, nous avons placé initialement une plaquette de variant V1 au centre de la boîte (figure 3.24). La simulation est lancée dans le repère ortho-hexagonal (x_0, y_0, z_0) associé à V1. La plaquette α_P étant déjà formée, nous l'orientons de telle sorte que son plan d'habitat soit parallèle au plan $(\bar{3}34)_\beta$. La boîte de simulation est composée de 256^3 noeuds. La forme initiale de la plaquette est choisie parallélépipédique de dimensions 6,4nm x 17nm x 12,8nm.

Au cours de la simulation (figure 3.24), l'orientation du précipité n'est pas modifiée mais on note clairement une déstabilisation des arêtes supérieures et inférieures du parallélépipède où la croissance dans la direction z_0 y est la plus prononcée. Lorsque la transformation progresse, les arêtes des faces parallèles à z_0 développent des excroissances. Au bout de $t'=750$, seules les instabilités correspondant aux arêtes les plus longues croissent suffisamment pour former la morphologie particulière dont la coupe suivant $(2\bar{2}3)_\beta$ (encart de la micrographie) est très similaire aux observations micrographiques.

3.3.3 Discussion

L'ensemble des résultats obtenus montre que la prise en compte de l'élasticité est primordiale pour la prédiction des évolutions microstructurales associées à la précipitation intragranulaire dans les alliages de titane. L'énergie élastique générée lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ pilote en grande partie la forme et l'orientation des précipités ainsi que leur distribution spatiale.

Les deux modèles développés prédisent la formation de précipités α sous forme de plaquettes. Le choix d'une géométrie ellipsoïdale des précipités pour les calculs type Eshelby a été validé par le modèle champ de phase. Cette simplification permet une estimation rapide de l'énergie élastique, rendant possible une intégration dans un modèle de type germination/croissance par exemple (l'énergie élastique est indispensable au calcul de la barrière de germination).

Les rapports d'aspect des plaquettes sont dépendants de la compétition énergétique entre les contributions élastique et d'interface. Un précipité présentant un volume important adoptera la forme d'une plaquette très élancée. A l'inverse, un précipité de faible volume (surface spécifique élevée) verra son rapport d'aspect (épaisseur/longueur) augmenter. La taille des précipités est dépendante de la densité de germe initiale et donc de la densité de sites de germination activés. Si la densité est faible (distance entre germes élevée), le volume des précipités formés est important. C'est notamment le cas d'un traitement de refroidissement continu où la vitesse de refroidissement est élevée par rapport à la cinétique de

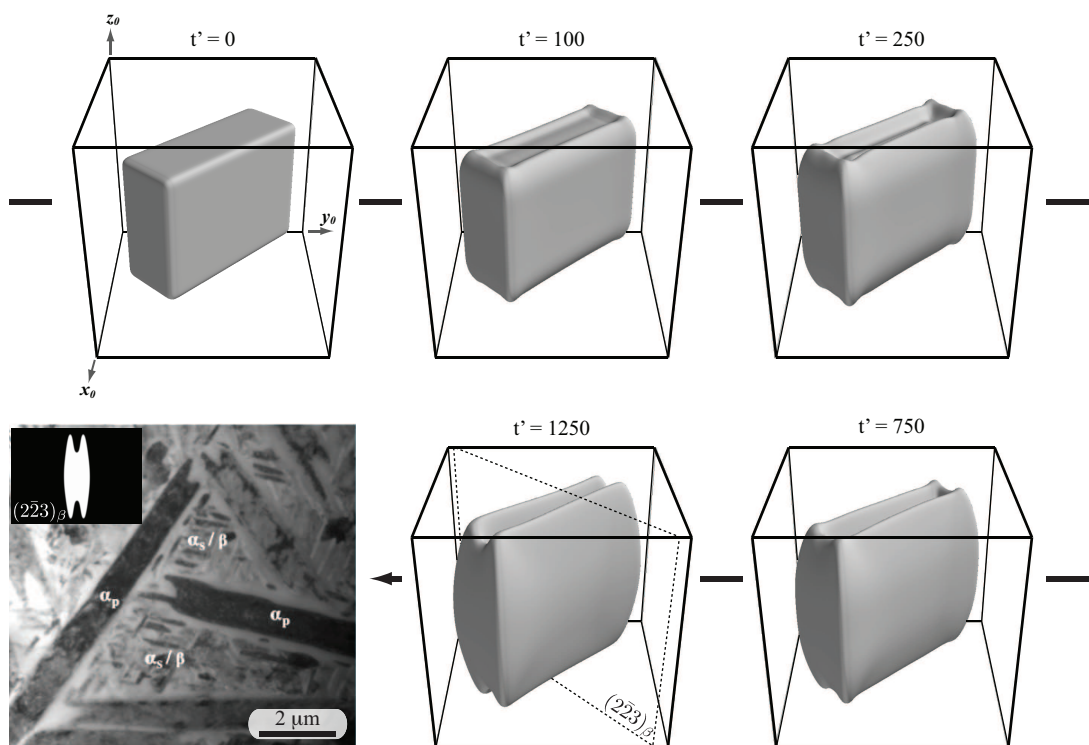


FIG. 3.24: Simulation 3D (1 précipité / V1) - Représentations de l'isovaleur $\phi=0,5$. Le repère du calcul est le repère ortho-hexagonal (x_0, y_0, z_0) associé au variant V1. Micrographie MET [14] de l'alliage Ti-5553 dont les précipités α_P présentent des « excroissances ». Encart : Champ ϕ dans le plan $(2\bar{2}3)_\beta$

transformation (faible fraction volumique finale). Par contre si les sites de germination sont nombreux (distance entre germes réduite), le volume des précipités diminue. Cette situation peut être rencontrée au cours d'un traitement de revenu d'une structure 100% β -métastable pour des vitesses de chauffage intermédiaires. La germination semble avoir lieu sur des défauts (lacunes ?) piégés au centre des grains β lors de la trempe depuis la température de mise en solution. La distribution des précipités intragranulaires est beaucoup plus homogène.

Les plaquettes croissent selon une direction spécifique, celle qui minimise l'énergie élastique. Le plan d'habitat obtenu par les deux modèles est voisin de $\{334\}_\beta$, en cohérence d'une part avec les résultats issus de la littérature et d'autre part avec les résultats issus du modèle à ligne invariante. De plus, il est intéressant de noter que la direction $[0001]_\alpha$ de l'hexagone est contenue dans le plan d'habitat.

La sélection de la forme et de l'orientation des précipités est expliquée par la configuration des champs élastiques générés lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. A partir du modèle champ de phase, nous avons clairement mis en évidence comment l'élasticité modifiait les concentrations d'équilibre à l'interface. La croissance du précipité s'effectue naturellement dans la direction où les contraintes de cohérence sont minimales.

Lorsque plusieurs précipités appartenant à différents variants sont présents, les champs élastiques sont modifiés induisant un changement des concentrations d'interface. A partir de trois variants particuliers, nous avons mis en évidence la formation de clusters dont la distribution spatiale est similaire à celle observée expérimentalement (motifs triangulaires en 2D), le système pouvant favoriser la création d'interfaces α/α .

La dernière simulation a également prédit une croissance préférentielle des extrémités des plaquettes α_P formant des pointes sur une coupe 2D.

En étudiant les champs de déformation et de contrainte au sein d'un précipité, nous avons remarqué un fort cisaillement dans le plan de grande densité ainsi qu'une importante contrainte de compression dans la direction $[0001]_\alpha$. Cet état mécanique semble cohérent avec l'évolution du paramètre de maille c_α mesurée lors de la dissolution de la phase α au chauffage représentée figure 2.10. A l'état initial (état de réception), c_α est faible et on peut supposer qu'il est dans un état de compression. Pendant la dissolution de la phase α (à partir de 500°C), la maille hexagonale voit son paramètre c_α augmenter de façon notable (la courbe s'écarte de la linéarité observée entre la température ambiante et 500°C, associée à la dilatation du réseau cristallin avec la température). Outre les variations de la composition chimique de la phase α , cette augmentation laisse suggérer une relaxation des contraintes à hautes températures (glissement plastique ?).

De plus, les niveaux de déformation calculés sont proches de ceux mesurés pour la phase α'' de structure orthorhombique. Ainsi, il semblerait que la phase α'' soit en réalité une phase hexagonale α fortement déformée par les contraintes internes

dues à la transformation de phase.

Les résultats obtenus à partir des deux modèles sont donc cohérents avec les observations et mesures expérimentales. Néanmoins, le choix de certaines hypothèses peut être discuté et devrait être vérifié.

Mutivariants

De fortes interactions existent entre les précipités appartenant à des variants différents conduisant à des distributions spatiales particulières. Les arrangements obtenus permettent de diminuer l'énergie libre du système. Dans les calculs présentés dans cette étude, nous avons été contraint de prendre en compte trois variants particuliers au maximum (permettant des calculs pseudo-2D) sur les douze définis par les relations d'orientation de Burgers. Bien que les structures obtenues soient proches de celles observées expérimentalement, une question peut se poser : quelles sont les interactions entre les variants des différents clusters et comment modifient-elles l'évolution microstructurale ? Dans ce cas, seules des simulations 3D sont viables mais sont limitées pour l'instant à des tailles de boîte nanométriques. Une étude sur l'influence de l'épaisseur de l'interface δ (qui fixe l'échelle de longueur dans les calculs) s'avère être un préalable nécessaire. En effet, en augmentant δ , des tailles voisines de celles des précipités observés expérimentalement (submicrométriques voire micrométriques) pourraient être simulées.

Germination et croissance

Bien que le modèle champ de phase soit un outil puissant pour la prédiction des évolutions microstructurales, il est difficile de reproduire quantitativement l'étape de germination en ajoutant un bruit de Langevin aux équations d'évolution [194]. C'est pour cette raison que nous avons choisi de construire l'étape initiale en définissant la forme, la position et la nature des variants susceptibles d'avoir germé.

En construisant la microstructure initiale, nous faisons l'hypothèse d'une germination instantanée dans le volume. Cette hypothèse semble forte au vu de certaines microstructures où différentes tailles de précipités sont observées laissant suggérer que la transformation se produit de manière séquentielle. Si tel est le cas, on peut se demander comment les précipités déjà formés influencent la germination des nouveaux et est-ce qu'une sélection de variants peut être mise en évidence, on parlerait alors de germination auto-catalytique. Pour répondre à ces questions, une voie possible à suivre est la méthode utilisée par Shen et coll. [195]. Les auteurs montrent que dans le cas d'une précipitation cohérente, la position spatiale d'un germe qui se forme dans une microstructure pré-existante est dictée par l'énergie d'interaction élastique entre le germe et le précipité existant. Ce travail permettrait sans doute une avancée importante dans la compréhension de la formation de structures auto-organisées dans les alliages de titane.

Les résultats du modèle d'Eshelby ont été validés par le modèle champ de phase concernant la forme et l'orientation des précipités d'équilibre. Ce dernier peut également fournir des données d'entrée réalistes au premier. Comme mentionné ci-dessus, cette étape est importante car elle permet d'améliorer la prédiction des cinétiques de transformation dans les modèles de type germination/croissance. Les calculs type Eshelby pourront être utilisés dans la détermination de la barrière de germination par exemple. Néanmoins, une estimation plus rigoureuse de la forme et de l'orientation du germe critique est indispensable. Cela nécessiterait l'implémentation d'un algorithme type NEB (« Nudged Elastic Band ») [196, 197, 198]. Cet algorithme est basé sur la détermination du chemin d'énergie minimum entre un état initial et un état final d'une transition. Cette transition peut par exemple être la formation d'un précipité α_{WI} d'équilibre (état final) à partir d'une matrice vierge de précipités (état initial). Ces deux états deviendraient alors des minimums locaux d'énergie. Le maximum local entre ces deux états représenterait alors le point col pour l'étape de germination. Associé au modèle d'Eshelby, il déterminerait directement les variables associées à l'orientation et à la forme du germe critique (angles d'Euler et rapports d'aspect). L'étape de germination est particulièrement importante car elle influence également l'étape de croissance.

Les mécanismes observés à partir du modèle champ de phase (coalescence et mûrissement) nous amène également à revoir nos positions sur les lois de croissance à utiliser pour la précipitation intragranulaire dans les modèles plus classiques de type germination/croissance.

Chimie

Etant donné la difficulté à obtenir des paramètres de maille non contraints dans le cas d'un alliage β -métastable (notamment ceux de la phase α), le tenseur de transformation $\underline{\varepsilon}^*$ a été déterminé à partir des paramètres de maille du titane pur. Bien que l'orientation des précipités soit cohérente avec les observations expérimentales, il serait intéressant d'évaluer l'influence des éléments d'alliage sur les composantes de $\underline{\varepsilon}^*$ afin de s'assurer que l'orientation et les aspects morphologiques des précipités ne soient pas fortement modifiés.

Les champs de concentration étant calculés par le modèle champ de phase, il serait alors possible d'avoir un tenseur de transformation dépendant de la composition chimique locale. Dans ce cas, les équations d'évolution déterministes seraient modifiées et il faudrait également travailler avec des courbures d'énergie de Gibbs réalistes. Comme mentionné précédemment, ceci nécessiterait des boîtes de simulation plus grandes.

L'influence de la température de transformation sur la morphologie des précipités intragranulaires pourrait également être étudiée.

Vers une modélisation de la plasticité... ?

L'hypothèse de phases purement élastiques semble forte au vu des niveaux de contraintes et de déformations calculés (certaines composantes pouvant être largement supérieures au GPa). Quels seraient alors les modes de relaxation de ces contraintes ? Les observations MET réalisées par N. Escalé [14] dans le cadre du projet PROMITI montrent que certains précipités intragranulaires (les plus gros) sont composés de sous-structures, probablement des domaines maclés, alors que les plus petits sont monodomaines. Des observations expérimentales plus approfondies seraient nécessaires pour étudier plus avant la structure interne des plaquettes et mettre en évidence s'il y a présence ou non de dislocations au voisinage ou à l'intérieur des précipités intragranulaires, notamment des plus petits. On pourrait alors imaginer intégrer un modèle de plasticité dans le modèle champ de phase.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette étude, nous avons dans un premier temps caractérisé les transformations de phase et les microstructures résultantes lors des différentes étapes d'un traitement thermique susceptible d'être appliqué à l'alliage de titane β -métastable Ti-5553. Dans un second temps, des modèles micromécaniques et champ de phase ont été développés afin d'améliorer la compréhension sur la formation de la morphologie intragranulaire dans les alliages de titane, morphologie prépondérante dans l'alliage étudié.

L'étude expérimentale s'est appuyée sur des techniques variées mais complémentaires. En suivant la variation de résistivité électrique des échantillons au cours des traitements thermiques, nous avons principalement caractérisé les cinétiques de transformation dans diverses conditions (dissolution au chauffage, transformations en condition isotherme et anisotherme et au cours de revenus). L'exploitation des diffractogrammes issus des expériences de DRX in situ à haute énergie a conduit à l'analyse quantitative de chacune des phases en présence en donnant accès notamment à leur structure cristalline, leur quantité et leurs paramètres de maille au cours des transformations de phase. Les séquences de précipitation ont ainsi pu être mises en évidence.

Les cinétiques de transformation dans l'alliage Ti-5553 sont relativement lentes en comparaison à d'autres alliages de titane β -métastable. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la dissolution de la phase α présente au sein de la microstructure initiale au cours d'un chauffage lent (pour l'alliage Ti-5553, le taux de phase α maximal retenu à température ambiante s'élève à 57% environ). Avec une population de précipités α bimodale, la cinétique de dissolution présente deux étapes. Les précipités lamellaires fins α_s disparaissent les premiers suivis par la dissolution des nodules α_P . En augmentant la vitesse de chauffage, la transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ est fortement ralentie (particulièrement celle de la phase α_P), la cinétique étant décalée vers les températures supérieures. De la

même façon, les diagrammes TTT et TRC établis au cours des transformations au refroidissement depuis le domaine monophasé β montrent clairement la forte trempabilité de l'alliage Ti-5553. Nous attribuons la lenteur des cinétiques de transformation à la présence d'une quantité importante d'éléments d'alliage substitutionnels à diffusivité modérée.

L'étude des cinétiques de transformation au refroidissement a permis de mettre en évidence quatre courbes en C sur le diagramme TTT, associées à différents mécanismes de transformation. Les observations microstructurales réalisées en fin de transformation montrent les morphologies communément observées dans les alliages de titane β -métastable pour chacune de ces courbes. De manière globale, les résultats que nous avons obtenus sont très proches de ceux obtenus par Bruneseaux pour l'alliage Ti17 [57], tant pour le comportement au cours du chauffage, que pour les transformations en condition isotherme à haute température.

La connaissance du diagramme TTT expérimental et du taux de phases formées d'équilibre a permis de créer les données nécessaires au modèle de prédiction des cinétiques de transformation basé sur des lois globales de type Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov. Ce modèle peut être utilisé pour des transformations en condition isotherme et anisotherme après mise en solution dans le domaine β .

Dans cette étude, nous avons choisi de porter l'accent sur les transformations aux basses températures ($<650^\circ\text{C}$) que ce soit pour les traitements en condition isotherme après mise en solution dans le domaine β ou pour les traitements de revenu depuis un état $100\%\beta$ -métastable ou $\alpha+\beta$ -métastable. A ces basses températures, les morphologies se forment principalement sur des sites de germination intragranulaires (morphologies prépondérantes dans l'alliage Ti-5553).

La DRX in situ à haute énergie a permis de caractériser les séquences de précipitation au cours des différents traitements thermiques. Nous avons ainsi montré que lors des transformations à des températures voisines de 300°C ou lorsqu'une vitesse de chauffage lente était appliquée, la phase ω_{iso} hexagonale est initialement formée suivie de la phase de structure orthorhombique α'' . Pour ces basses températures, des pics associés à une structure cfc (β_2) a également été mise en évidence sur les diffractogrammes conjointement aux pics de phase ω_{iso} . Pour des températures de transformation supérieures, des vitesses de chauffage plus rapides ou pour une composition plus riche en éléments β -gènes, la phase orthorhombique peut se former directement. Au-delà de 500°C , la phase α est observée. Dans le cas d'une mise en solution dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$), la cinétique de décomposition au cours du vieillissement de la phase β -métastable issue de ce maintien est décalée vers des temps plus longs.

L'étude des caractéristiques structurales et notamment le suivi en continu de l'évolution des paramètres de maille et de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction a permis de nous guider sur les mécanismes de transformation mis en jeu au cours des différents traitements. Pour les transformations à des températures supérieures à 600°C , la principale source de variation du paramètre de maille

de la matrice est attribuée à un changement de composition chimique de cette phase au cours de la transformation (partition des éléments d'alliage). Lorsque la transformation se produit aux températures inférieures à 500°C où α'' est mise en évidence, la comparaison des caractéristiques structurales de cette phase à celle d'une martensite formée par déformation à température ambiante a conduit à conclure sur une faible partition des solutés lors de sa formation. Une étude sur le degré d'orthorhombicité de la maille montre que la structure α'' a tendance à évoluer vers la structure hexagonale de la phase α lorsque les conditions de traitement le permettent. Enfin, les amplitudes de variation des paramètres de maille pour ces basses températures traduisent l'existence de contraintes élevées au sein des phases.

Les morphologies obtenues en fin de transformation sont fortement dépendantes des températures de transformation et de la séquence de précipitation. Par exemple, la formation d' ω_{iso} mène à une précipitation homogène très dense et fine alors qu'une morphologie aciculaire, présentant des arrangements auto-organisés, est obtenue via la précipitation directe de phase α'' . Au travers des différentes microstructures modèles choisies, nous avons tenté de mettre en évidence l'influence de certains paramètres du traitement thermique sur les propriétés de traction à température ambiante de l'alliage Ti-5553 : (i) l'influence de la température de transformation, (ii) l'influence de la vitesse de chauffage pour atteindre la température de revenu et (iii) l'influence d'un traitement de revenu après mise en solution dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$. Il en résulte une très forte dépendance des propriétés mécaniques avec la taille, la proportion, la distribution spatiale et la morphologie des précipités formés.

Les évolutions des paramètres de maille et des diffractogrammes au cours des différents traitements (dissolution de la phase α au chauffage, transformations isothermes ou au cours de revenus) montrent clairement la présence de contraintes internes au sein des phases. Afin d'évaluer le rôle des contraintes élastiques associées à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (due à la différence de paramètres cristallins entre les mailles cc et hcp) sur la morphologie intragranulaire dans les alliages de titane, deux modèles micromécaniques et champ de phase ont été développés.

Au vu de la difficulté pour obtenir des paramètres de maille non contraints (notamment pour la phase fille), le tenseur de transformation a été déterminé à partir des paramètres cristallins mesurés sur du titane pur. Les douze variants cristallographiques issus des relations d'orientation de Burgers ont été pris en compte. Sous l'hypothèse d'un comportement purement élastique des phases, nous avons montré que les précipités α se développent sous forme de plaquettes avec un plan d'habitat proche de $\{334\}_\beta$ afin de minimiser les énergies élastique et d'interface. La direction $[0001]_\alpha$ de l'hexagone est contenue dans le plan d'habitat. Ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales, celles issues de la

littérature et les résultats issus du modèle à ligne invariante.

A partir du modèle champ de phase, nous avons mis en évidence que les interactions élastiques sont prédominantes pour expliquer la formation des microstructures (formes réelles des précipités, clusters présentant des motifs triangulaires, instabilité des extrémités de plaquettes). Par ailleurs, le modèle fournit des indications quant aux mécanismes de transformation mis en jeu au cours de l'évolution microstructurale (croissance, coalescence, mûrissement d'Ostwald...).

Les premiers calculs semblent également montrer que la phase orthorhombique α'' observée expérimentalement serait en réalité une phase hexagonale fortement déformée par la transformation de phase (quid de la composition chimique?).

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ouvrent des perspectives de recherche pouvant s'orienter sur plusieurs voies.

D'une part, une analyse expérimentale fine s'avère nécessaire sur la formation des précipités intragranulaires. Des études en microscopie électronique en transmission permettraient notamment :

- de préciser les distributions spatiales des différentes phases (ω_{iso} , α'') au cours des transformations isothermes à des températures voisines de 300°C après mise en solution dans le domaine β ,
- de comprendre les mécanismes associés à l'observation de pics caractéristiques d'une structure cfc (β_2),
- de comprendre plus avant les étapes de germination et de croissance associées à la morphologie intragranulaire, point crucial pour l'amélioration des modèles développés.

Par ailleurs, des mesures locales de composition chimique permettraient d'asseoir les conclusions avancées sur les évolutions des paramètres de maille moyens obtenues par DRX in situ (changement de composition chimique et/ou d'état de contraintes dans les phases).

D'autre part, les différents axes de recherche concernant l'étude numérique ont été discutés dans la partie 3.3.3. Ils s'articulent autour de quatre points principaux :

- (i) améliorer l'étape de germination que ce soit pour le modèle d'Eshelby (intégration au sein d'un algorithme NEB pour la détermination du point col) ou pour le modèle champ de phase (germination auto-catalytique, bruit de Langevin),
- (ii) augmenter la taille de la boîte de simulation pour le modèle champ de phase afin de pouvoir prendre en compte tous les variants cristallographiques simultanément avec des tailles de précipités réalistes,
- (iii) prendre en compte la dépendance du tenseur de transformation avec la concentration,
- (iv) intégrer un modèle de plasticité pour étudier la relaxation des contraintes internes existant au sein des phases.

Enfin, la grande variété de microstructures pouvant être obtenue dans l'alliage Ti-5553 nous amène également à nous questionner d'une part, sur leurs caractéristiques mécaniques (en plus des propriétés de traction, il serait intéressant d'évaluer la tenue en fatigue, la résistance à la propagation de fissures ou encore l'endommagement) et d'autre part, sur leur stabilité au cours du temps (vieillessement).

Annexe A

Transformations de phase en condition anisotherme

Les transformations de phase dans l'alliage Ti-5553 ont été étudiées au cours de refroidissements continus après mise en solution dans le domaine β (figure 2.7). Les vitesses de refroidissement appliquées sont comprises entre $0,01^\circ\text{C/s}$ et $0,5^\circ\text{C/s}$. Les résultats permettront de valider le jeu de données établi pour cet alliage lors des simulations à partir du modèle JMAK (annexe B).

A.1 Caractérisation des cinétiques de transformations de phase

Les cinétiques de précipitation sont obtenues par suivi in situ de la variation de résistivité électrique. Les résultats sont portés figure A.1(a) en fonction de la température (ρ_0 est la valeur de résistivité à la fin du traitement de mise en solution à 890°C).

Hormis pour la vitesse de $0,01^\circ\text{C/s}$, toutes les courbes présentent une décroissance sensiblement linéaire en début de refroidissement associée à la diminution de température, puis une augmentation de la résistivité électrique le plus souvent associée à la précipitation de la phase α . Dans le cas de la vitesse la plus lente ($0,01^\circ\text{C/s}$), l'augmentation de résistivité électrique dès le début du refroidissement peut être attribuée à la formation de la phase α dans la couche enrichie en oxygène en surface d'échantillon. Bien que les essais soient réalisés sous vide secondaire, il a été difficile d'éviter totalement la présence de cette couche d' α -case. Les températures de début de transformation (déterminées dès que les courbes

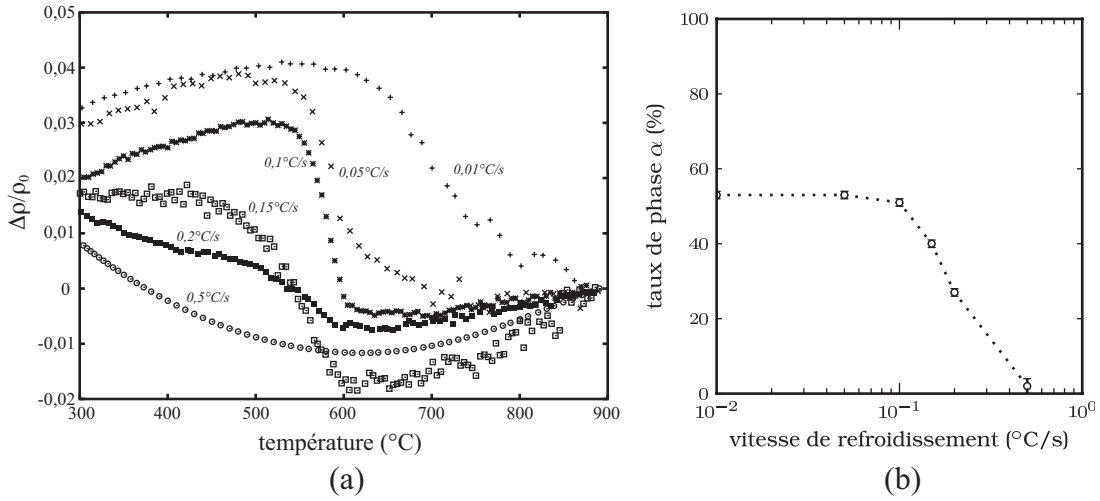


FIG. A.1: (a) Variation relative de la résistivité électrique au cours de refroidissements continus pour des vitesses variant de 0,01°C/s à 0,5°C/s; (b) Taux de phase α obtenu en fin de refroidissement

s'écartent de la linéarité au refroidissement) diminuent avec l'augmentation de la vitesse. Pour les vitesses de 0,05°C/s, 0,1°C/s et 0,15°C/s, un changement de pente est également observé au cours de l'augmentation de la résistivité électrique à 630°C, 610°C et 600°C respectivement. Les variations pour la vitesse de 0,5°C/s ne présentent aucun changement de pente abrupt au cours du refroidissement. La fin de la précipitation est marquée par une diminution de la pente des courbes. Deux comportements différents sont ensuite observés pour les températures les plus basses en fonction de la vitesse de refroidissement :

- Pour les trois vitesses de refroidissement les plus lentes, après avoir atteint un maximum, la courbe décroît avec une pente sensiblement équivalente pour les trois courbes.
- Pour les vitesses supérieures à 0,15°C/s, les courbes ne saturent jamais et présentent même une augmentation de résistivité électrique jusqu'à température ambiante.

Le taux de phase α en fin de traitement a été caractérisé par DRX et est représenté figure A.1(b) en fonction de la vitesse de refroidissement. Les échantillons refroidis à une vitesse supérieure à 0,1°C/s voit leur quantité de phase α formée chuter de 51% à environ 2% pour la vitesse de 0,5°C/s dénotant le caractère très trempant de l'alliage Ti-5553.

Pour les trois vitesses les plus rapides, les échantillons présentent donc de larges zones de phase β non transformées pouvant expliquer l'augmentation de la résistivité électrique aux basses températures. Ce caractère anormal (comportement négatif de la résistivité ou effet NTD) est relié au degré de stabilité de la phase β

et/ou à la précipitation de la phase ω_{ath} [39, 47, 199]. Avec peu de phase α formée, la métastabilité de la phase β non transformée peut entraîner ce phénomène.

A.2 Microstructures résultantes

Les microstructures obtenues en fin de refroidissement sont présentées figure A.2.

Pour une vitesse de refroidissement de $0,01^\circ\text{C/s}$, la structure est composée de liserés épais aux joints des ex-grains β (α_{GB}) et de colonies de plaquettes épaisses très enchevêtrées (α_{WGB}). Les épaisseurs associées à ces morphologies s'élèvent en moyenne à $2\mu\text{m}$ pour le liseré α_{GB} et à $1\mu\text{m}$ pour les plaquettes des colonies. Ces épaisseurs sont similaires à celles mesurées à la fin du traitement isotherme à 750°C (cf 2.3.1.3) en accord avec le domaine de températures où la transformation se produit (figure A.1(a)). A plus fort grossissement, des précipités très fins sont observés (dont l'épaisseur peut être inférieure à 50nm) dans les zones où la distance entre colonies est importante. Cette précipitation est de type intragranulaire et correspond à la fin de l'augmentation de résistivité électrique sur la figure A.1(a).

Pour la vitesse de $0,05^\circ\text{C/s}$, les morphologies α_{GB} et α_{WGB} sont encore observées mais en plus faible quantité. Les épaisseurs des précipités formant ces morphologies ont diminué (700nm pour α_{GB} et 400nm pour α_{WGB} en moyenne) ce qui est cohérent avec le fait qu'ils se forment à plus basse température. La morphologie intragranulaire α_{WI} est majoritaire pour cette vitesse. Les microstructures obtenues sont cohérentes vis-à-vis du domaine de température où la résistivité électrique augmente. La double cinétique observée semble être justifiée par la précipitation aux plus hautes températures des morphologies α_{GB} et α_{WGB} et aux plus basses températures de la morphologie α_{WI} .

Cette hypothèse est encore justifiée pour la vitesse de refroidissement de $0,1^\circ\text{C/s}$ où l'on peut noter la présence d'un liseré de phase α aux joints de grains (épaisseur de 500nm en moyenne) et la précipitation en proportion très importante de morphologie α_{WI} . La croissance des colonies α_{WGB} semble être limitée par la précipitation de la morphologie intragranulaire dans les zones proches des joints de grains. Les précipités α_{WI} présentent des épaisseurs inférieures à 90nm . Pour cette vitesse, des zones de phase β non transformées (contraste clair au sein des grains sur la figure à gauche) sont observées.

En augmentant encore la vitesse de refroidissement, les zones de phase β non

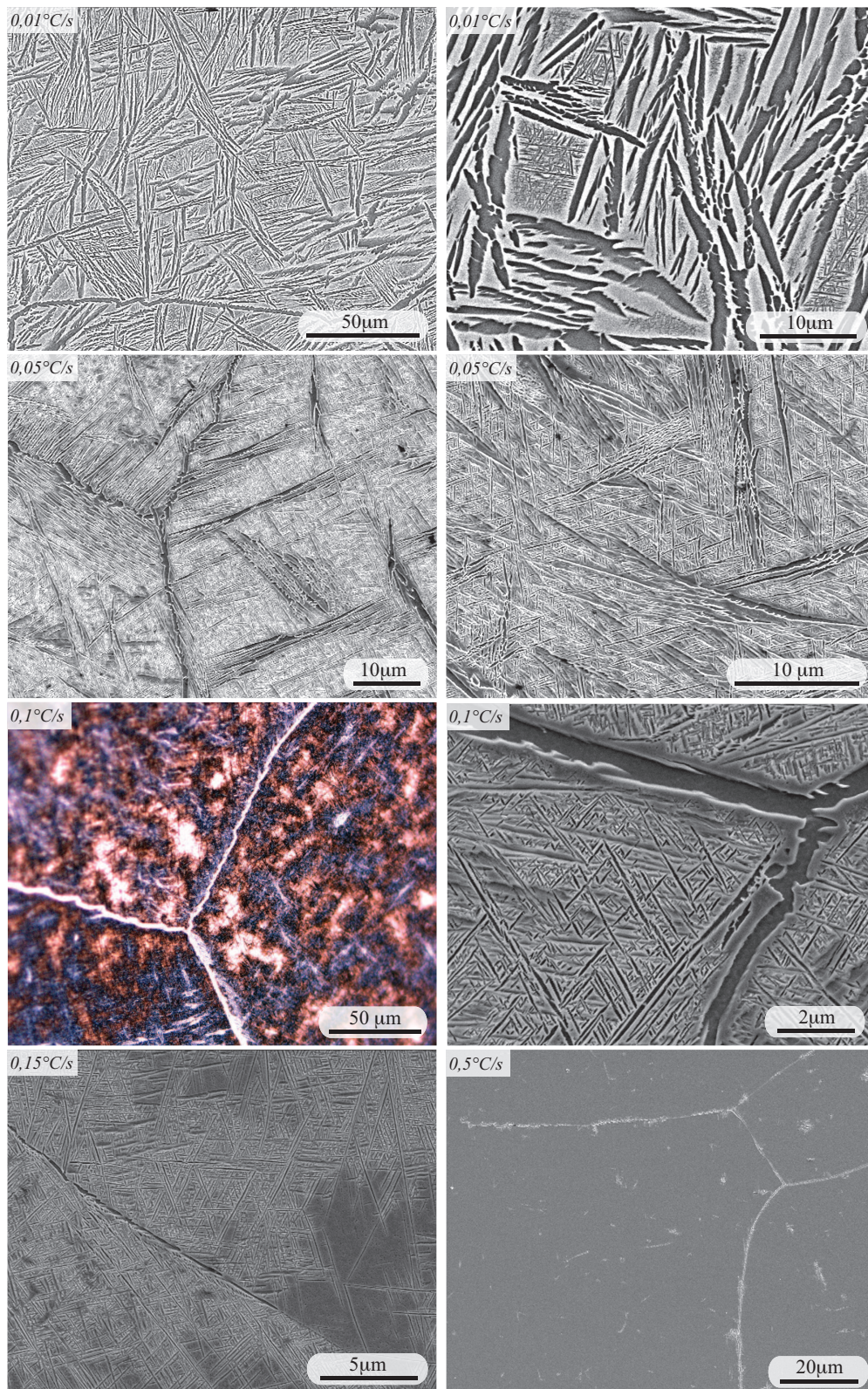


FIG. A.2: Micrographies MEB et optique réalisées en fin de refroidissement

transformée deviennent de plus en plus larges en accord avec la diminution du taux de phase α mesuré (figure A.1(b)). Pour la vitesse de $0,15^\circ\text{C/s}$, la précipitation est essentiellement intragranulaire bien que de fins lisérés de phase α peuvent apparaître sur quelques joints de grains avec un mouillage partiel de ceux-ci. L'épaisseur des précipités α_{WI} se situe aux alentours de 50nm . Concernant la vitesse la plus rapide de $0,5^\circ\text{C/s}$, la transformation est très limitée avec un très faible taux de précipitation sur certains sites intragranulaires et au niveau de certains joints de grains.

Annexe B

Prédiction des cinétiques de transformations de phase par une approche globale

Afin de prédire les cinétiques de précipitation des différentes morphologies de phase α au refroidissement depuis le domaine β , l'approche utilisée s'appuie sur la description des cinétiques de transformation isotherme expérimentales par la loi globale de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) et sur une hypothèse d'additivité. Après une brève présentation du modèle utilisé, les données d'entrée seront déterminées pour l'alliage Ti-5553. La validation du jeu de données établi (comparaison aux cinétiques expérimentales) sera effectuée dans une troisième partie.

B.1 Description du modèle métallurgique

B.1.1 Modélisation des cinétiques en condition isotherme

La loi JMAK (équation (B.1)) permet de décrire globalement les cinétiques de précipitation en condition isotherme mettant en jeu la germination et la croissance de la nouvelle phase [200, 201, 202, 203, 204].

$$y = y_{eq}(T) \cdot [1 - \exp(-k \cdot (t - t_d)^n)] \quad (\text{B.1})$$

où y est la fraction volumique de la nouvelle phase formée, $y_{eq}(T)$ la fraction volumique maximale pouvant se former à la température T , t_d le temps de début

de transformation, k et n les coefficients de la loi JMAK.

Dans le cas des alliages de titane, la description des cinétiques de transformation isotherme par cette loi pour chaque morphologie de phase α est très concluante [4, 63, 205, 206]; nous le vérifierons par la suite pour notre alliage. Cependant, l'équation (B.1) ne peut s'appliquer que pour des domaines de température où un mécanisme principal gouverne la cinétique globale de transformation de phase. Dans ce cas, le coefficient n de la loi JMAK est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation et k une constante de vitesse dépendant essentiellement de la température [207]. Ainsi, pour des températures de maintien où il y a coexistence de plusieurs morphologies (formées à partir de différents mécanismes, cf 1.3.1), l'équation (B.1) ne peut plus être appliquée. La cinétique globale de transformation de phase peut alors s'établir à partir d'un bilan différentiel des fractions volumiques de chacune des morphologies formées [3]. Teixeira [113] a amélioré ce modèle afin de mieux prédire la formation simultanée des différentes morphologies en utilisant la notion de volume transformé [200, 201, 202].

Ce modèle repose sur différentes hypothèses :

- les interactions entre les précipités α au cours de leur germination et de leur croissance se limitent au hard-impingement ;
- les morphologies α_{GB} et α_{WGB} sont décrites par une seule entité appelée $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ par la suite (cette hypothèse est justifiée par le fait que la morphologie α_{GB} est indispensable à l'apparition de la morphologie α_{WGB}) ;
- les cinétiques de transformation isotherme pour chaque morphologie peuvent être prédites par la loi JMAK.

Dans un premier temps, un volume transformé étendu V_i^e est défini pour chaque morphologie calculé de la manière suivante [208] :

$$V_i^e = V \cdot k_i \cdot (t - t_{d_i})^{n_i} \quad (\text{B.2})$$

V étant le volume initial à transformer, k_i et n_i les coefficients de la loi JMAK pour la morphologie i , et t_{d_i} le temps de début de transformation pour cette morphologie.

Ces volumes étendus peuvent être vus comme les volumes de nouvelle phase (morphologie) qui se formeraient si toute la matrice était non transformée, les interactions entre des précipités déjà existants n'étant pas pris en compte.

Le volume transformé réel V_i pour chaque morphologie i n'est qu'une partie de ce volume étendu et se déduit par la relation :

$$dV_i = \left(1 - \frac{\sum_i V_i}{V} \right) dV_i^e \quad (\text{B.3})$$

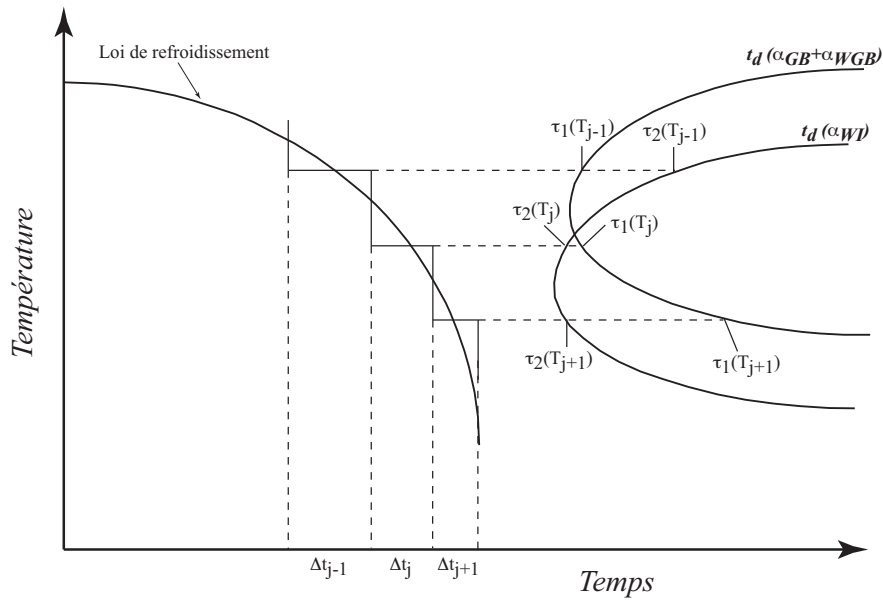


FIG. B.1: Décomposition de la loi de refroidissement en une succession de courts paliers isothermes [3]

L'équation (B.3) n'est valide que si la germination des précipités de nouvelle phase est localisée aléatoirement et si les interactions entre précipités se limitent au hard-impingement [200, 201, 202]. En supposant que le taux de phase α à l'intérieur du volume transformé a la valeur d'équilibre de la température courante $y_{eq}(T)$ [4], la fraction volumique de phase α de morphologie i s'écrira :

$$y_i = y_{eq}(T) \cdot \frac{V_i}{V} \quad (\text{B.4})$$

B.1.2 Modélisation des cinétiques en condition anisotherme

Le calcul de la cinétique de transformation au cours d'un refroidissement continu est le plus souvent réalisé en discrétisant la loi de refroidissement en une succession de courts paliers isothermes (figure B.1). La proportion de phase transformée est calculée pendant la durée du palier isotherme comme vu précédemment et est ajoutée au taux de phase total calculé pour les paliers antérieurs. Ceci nécessite que l'incubation et la progression de la transformation soient additives [209].

Dans le cas d'un traitement anisotherme, le temps d'incubation est calculé à l'aide

de la méthode de Scheil [210] :

$$S_i = \int \frac{dt}{t_{d_i}(T)} \quad (\text{B.5})$$

S_i est nommée somme de Scheil de la morphologie i . Lorsque S_i est égale à 1, la morphologie i commence à précipiter. $t_{d_i}(T)$ correspond au temps de début de transformation de la morphologie i lors du maintien isotherme à la température T après mise en solution.

La vitesse de transformation ne dépend jamais du chemin thermique antérieur mais uniquement du taux de phase α courant et de la température [211]. Ainsi, pour la morphologie i , on peut écrire :

$$d_t V_i = f(T, y^\alpha) \quad (\text{B.6})$$

où $y^\alpha = \sum_i y_i^\alpha$ et d_t représente une dérivation temporelle.

B.2 Détermination des données d'entrée du modèle pour l'alliage Ti-5553

Outre les cinétiques de transformation isotherme déterminées par résistivimétrie électrique (cf 2.3.1), le modèle nécessite la connaissance de l'évolution des données expérimentales suivantes en fonction de la température : le taux de phase α maximal y_{eq} , le temps d'incubation (t_{d_i}) et les coefficients de la loi JMAK (n_i et k_i) pour chaque morphologie. Dans cette étude, nous nous intéressons à la prédiction des morphologies intergranulaires $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ et intragranulaires α_{WI} et α'' . Le mécanisme de transformation aux plus basses températures (inférieures à 350°C) ne sera pas pris en compte.

Evolution du taux de phase α maximal

L'évolution de y_{eq} a été interpolée à partir des mesures de taux de phase par DRX à la suite des traitements isothermes après mise en solution dans le domaine β . Les résultats sont reportés figure B.2. Sur cette figure est également représenté le taux de phase obtenu au cours de la dissolution au chauffage des précipités α de la microstructure de réception (cf 2.2.2).

Détermination des temps d'incubation et des coefficients de la loi JMAK

Dans les intervalles de température où existe un seul mécanisme de transformation, t_{d_i} , k_i et n_i ont été déterminés directement à partir des mesures de résistivité électrique.

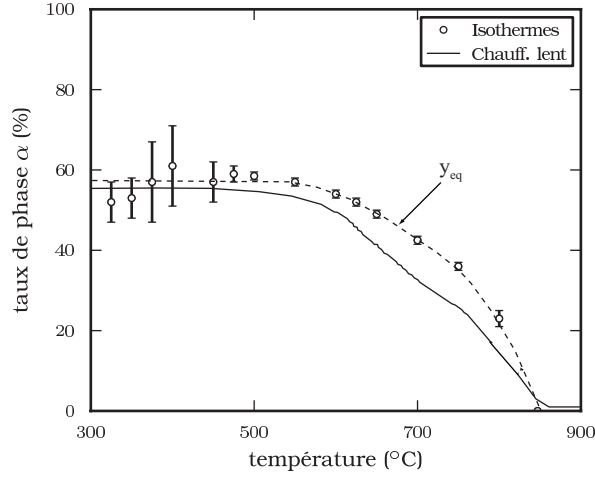


FIG. B.2: Ajustement du taux de phase α maximal y_{eq} en fonction de la température à partir des résultats obtenus par DRX in situ au cours d'un chauffage lent depuis une structure $\alpha + \beta$ (ESRF) et en fin de transformations isothermes

Le temps de début de transformation est la durée entre le début du refroidissement depuis la température de mise en solution dans le domaine β (origine des temps) et l'instant où la résistivité électrique commence à augmenter à cause de la précipitation de la phase α .

Les coefficients n_i et k_i sont quant à eux déterminés par la méthode suivante : si la cinétique isotherme suit la loi JMAK (équation (B.1)), une relation linéaire est obtenue en traçant $\ln(\ln(1/(1 - y_i/y_{eq})))$ en fonction de $\ln(t - t_{d_i})$, telle que :

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - \frac{y_i}{y_{eq}}} \right) \right) = n_i \ln(t - t_{d_i}) + \ln k_i \quad (\text{B.7})$$

La pente de la droite donne directement le paramètre n_i ; l'ordonnée à l'origine, égale à $\ln(k_i)$, permet de déterminer le paramètre k_i . Ces évolutions sont tracées figure B.3 pour les températures de transformation de 750°C, 600°C et 375°C (les taux d'avancement y_i/y_{eq} ont été déduits à partir des résultats de la résistivimétrie). Une relation linéaire est obtenue indiquant qu'à ces températures, un mécanisme de transformation principal est observé. Ceci est confirmé par les observations microstructurales présentées dans la partie 2.3.1.3.

L'ensemble des résultats montre que le paramètre n_i dépend du mécanisme de transformation mais ne montre pas d'évolution en température pour le mécanisme considéré. Des observations similaires sont mentionnées dans la littérature pour d'autres alliages de titane [54]. Le paramètre n est voisin de 1 pour la morphologie intergranulaire $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$, de 1,7 pour la morphologie intragranulaire α_{WI} et

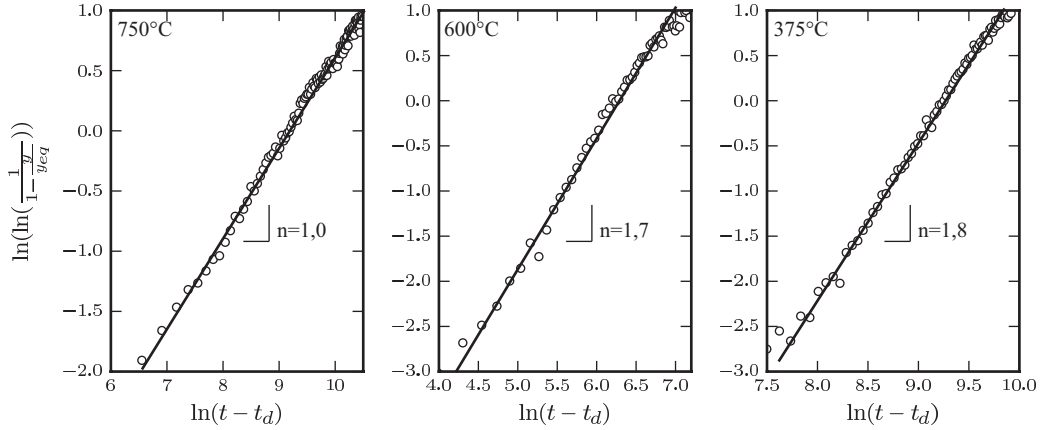


FIG. B.3: Détermination des paramètres k et n de la loi JMAK pour les traitements isothermes à 750°C, 600°C et 375°C

de 1,8 pour la formation de α'' . Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature [3, 24, 44, 113].

Dans les intervalles de température où plusieurs mécanismes de transformation peuvent avoir lieu simultanément, la démarche présentée ci-dessus n'est plus valable. Dans ce cas, les coefficients de la loi JMAK sont extrapolés à partir des coefficients obtenus dans les domaines monocinétiques (un mécanisme de transformation principal). Ceci est possible en considérant que les mécanismes de formation des différentes morphologies sont indépendants permettant de déconvoluer le diagramme TTT expérimental en différentes courbes en C représentatives de chaque mécanisme [3] (figure B.4).

B.3 Simulations et comparaison à l'expérience

Afin de valider le jeu de données établi pour notre alliage, cette partie compare les résultats issus des simulations numériques et les résultats expérimentaux sur des pièces homogènes en température (échantillons dilatométriques par exemple).

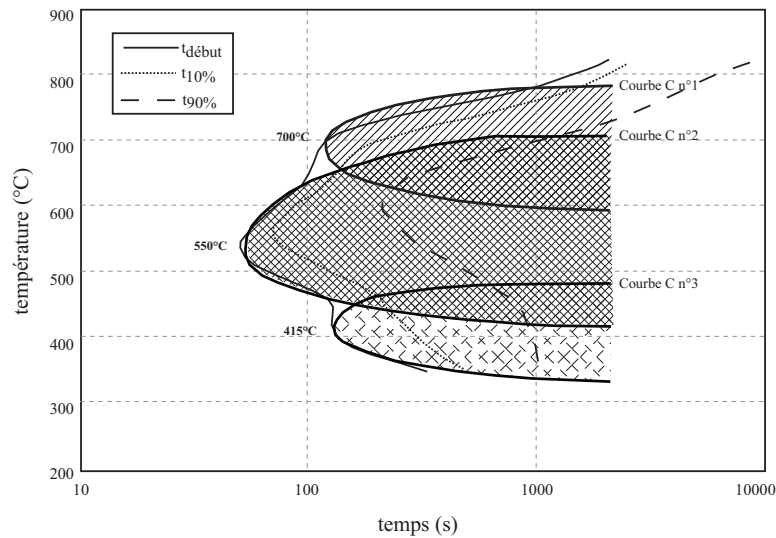


FIG. B.4: Déconvolution en trois courbes en C du diagramme TTT de l'alliage β_{cez} [3]

B.3.1 Condition isotherme

Dans un premier temps, des simulations en condition isotherme ont été effectuées à 400°C, 550°C, 650°C et 700°C (figure B.5). Pour ces quatre températures, le modèle rend bien compte des cinétiques globales observées expérimentalement ainsi que de la quantité de phase α finale obtenue.

A 400°C et 550°C, un mécanisme de transformation unique se produit (formation de α'' et α_{WI} respectivement). A 650°C et 700°C, on peut noter la précipitation concomitante des morphologies $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ et α_{WI} comme observé sur les micrographies de la partie 2.3.1.3. En augmentant la température de transformation, la quantité de phase α associée aux morphologies intergranulaires augmente au détriment de la morphologie intragranulaire. Afin de vérifier qualitativement la proportion respective de ces morphologies en fin de transformation, celles-ci ont été déterminées par analyse d'images à partir des micrographies optiques. Les résultats sont présentés dans le tableau B.1. Les valeurs représentent le pourcentage de chaque morphologie par rapport au taux de phase α total à la température considérée. Pour les deux températures de transformation, le modèle rend compte de manière satisfaisante de la proportion de chaque morphologie en fin de transformation.

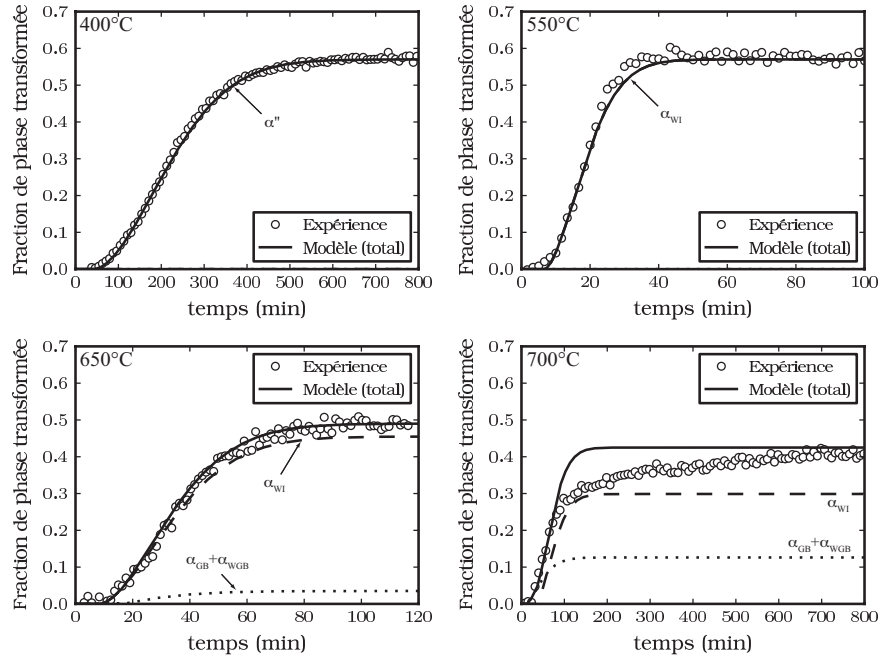


FIG. B.5: Comparaison des cinétiques expérimentales et simulées au cours de traitements isothermes à 400°C, 550°C, 650°C et 700°C

Température	650°C		700°C	
Morphologie	$\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$	α_{WI}	$\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$	α_{WI}
Analyse d'images	9%	91%	21%	79%
Modèle	7,8%	92,2%	28,9%	71,1%

TAB. B.1: Proportions des morphologies intergranulaires et intragranulaires en fin de traitement isotherme à 650°C et 750°C obtenues à partir du modèle JMAK et par analyse d'images

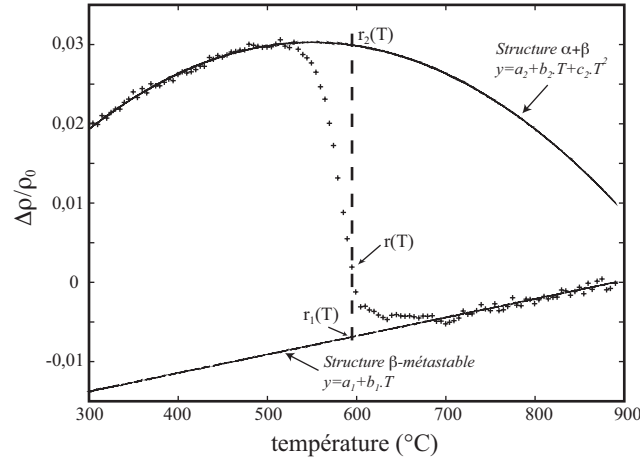


FIG. B.6: Méthode de détermination du taux d'avancement de la transformation au cours d'un refroidissement continu

B.3.2 Condition anisotherme

Des simulations en refroidissement continu ont également été effectuées pour des vitesses de refroidissement allant de $0,01^\circ\text{C/s}$ à $0,5^\circ\text{C/s}$. Afin de déduire le taux d'avancement de la transformation à partir des courbes de résistivité électrique et de s'affranchir de l'effet de la température sur celles-ci, nous avons suivi la méthodologie décrite en [63] en supposant que (figure B.6) :

- la partie de la courbe de résistivité associée à la phase β seule peut être approximée par une ligne droite et extrapolée jusqu'à température ambiante,
- la partie associée à la structure biphasée $\alpha + \beta$ peut être approximée par un polynôme du second degré.

Ainsi, le taux d'avancement de la transformation Y à la température T est donnée par :

$$Y(T) = \frac{r(T) - r_1(T)}{r_2(T) - r_1(T)} \quad (\text{B.8})$$

Les taux de phase α au cours du refroidissement sont ensuite déduits à partir des taux de phase α mesurés en fin de transformation (annexe A).

Les comparaisons calculs/expériences sont présentées figure B.7. Dans l'ensemble, le modèle reproduit bien les cinétiques globales déterminées expérimentalement ainsi que les fractions finales de phase α formée.

Pour la vitesse de refroidissement de $0,01^\circ\text{C/s}$, la température de début de transformation calculée est cohérente avec l'expérience se situant autour de 750°C . Le modèle prédit la précipitation dans un premier temps de la morphologie

$\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ entre 750°C et 550°C et dans un second temps de la morphologie α_{WI} entre 690°C et 550°C. La présence de ces deux morphologies a été mise en évidence sur les micrographies (annexe A). Néanmoins, la proportion de morphologie $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ semble être sous-estimée d'après les micrographies.

Pour la vitesse de refroidissement de 0,05°C/s, la microstructure finale est encore composée des morphologies $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ et α_{WI} . La température de début de transformation est bien décrite par le modèle ainsi que le domaine de précipitation des morphologies intergranulaires (entre 700°C et 600°C). Néanmoins, le modèle prédit un domaine de précipitation de α_{WI} entre 650°C et 550°C alors que les résultats expérimentaux semblent le situer entre 620°C et 500°C impliquant des écarts plus importants sur la cinétique globale. Le modèle sous-évalue légèrement la quantité de morphologies intergranulaires au profit de la morphologie intragranulaire.

A 0,1°C/s et 0,15°C/s, la cinétique globale ainsi que le taux de phase en fin de transformation sont bien décrits par le modèle. La précipitation est essentiellement intragranulaire comme on peut le voir sur les microstructures présentées en A.

Pour les vitesses de refroidissement supérieures à 0,15°C/s, il n'a pas été possible de déduire la fin de transformation à partir des mesures de résistivité électrique (cf A) et donc de tracer les évolutions de la figure B.7. Nous pouvons néanmoins comparer le taux de phase α obtenu en fin de refroidissement. Pour une vitesse de 0,2°C/s, le modèle prédit la précipitation de 20% de phase α (morphologie α_{WI} uniquement), la mesure par DRX donne 27% de phase formée.

B.3.3 Simulation sur une pièce massive

Le modèle JMAK, alimenté par le jeu de données établi pour l'alliage Ti-5553, reproduit de manière satisfaisante les cinétiques globales de précipitation au cours des traitements en conditions isotherme et anisotherme. De plus, la proportion des différentes morphologies formées prédite par le calcul est en accord avec les caractérisations expérimentales.

Des calculs sur pièces massives type industrielle peuvent désormais être réalisés. Dans ce cas, l'hypothèse d'un échantillon homogène en température (cas des éprouvettes dilatométriques) n'est plus justifiée. Afin de prendre en compte les gradients thermiques et donc les différentes vitesses de refroidissement existant au sein de la pièce, il est nécessaire de coupler un calcul thermique au calcul métallurgique. Au cours de sa thèse, Teixeira [4] a intégré le modèle JMAK dans le code de calcul par éléments finis ZéBuLoN [212] qui se charge de résoudre l'équation de la chaleur en chaque noeud du maillage, à savoir :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \vec{\text{grad}} T) + \rho \Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} \frac{dy}{dt} \quad (\text{B.9})$$

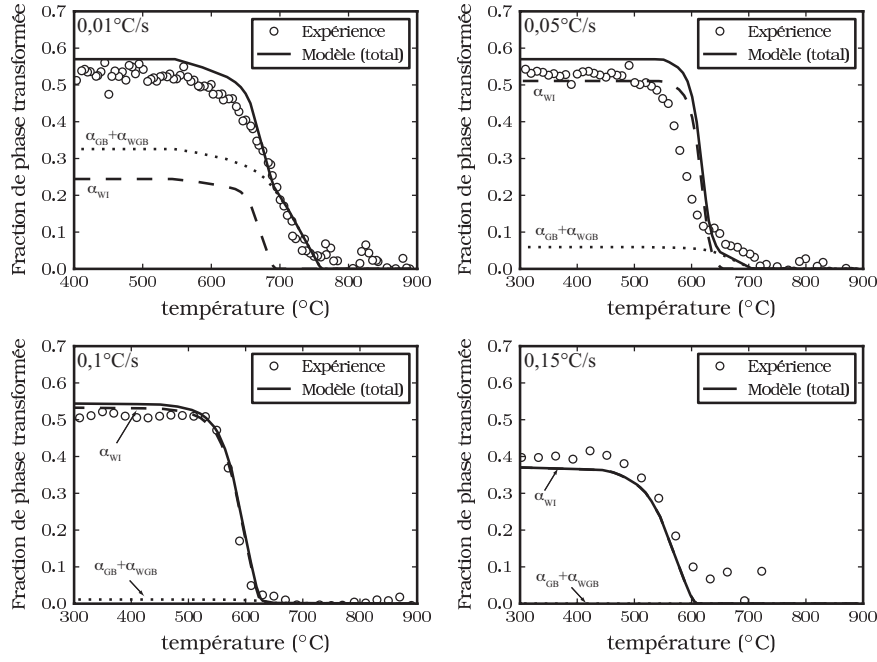


FIG. B.7: Comparaison des cinétiques expérimentales et simulées au cours de refroidissements continus à $0,01^{\circ}\text{C/s}$, $0,05^{\circ}\text{C/s}$, $0,1^{\circ}\text{C/s}$ et $0,15^{\circ}\text{C/s}$

avec ρ la masse volumique de l'alliage ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), C_p sa chaleur spécifique ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), λ sa conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) et $\Delta H_{\beta\rightarrow\alpha}$ l'enthalpie de transformation de phase ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Ces propriétés thermophysiques ont été déterminées expérimentalement pour l'alliage Ti17 [4]. En émettant l'hypothèse que ces données ne varient que très peu entre les deux alliages, nous choisissons de les utiliser pour nos simulations sur le Ti-5553.

Nous choisissons ici de présenter les résultats d'un calcul sur une billette Ti-5553 de diamètre 350mm et de hauteur 1840mm (schéma inséré dans la figure B.8(a)) soumis à un refroidissement air. La simulation reproduit la situation où la billette, initialement mise en solution à 890°C (domaine monophasé β), est sortie du four et placée dans un espace infini dont la température est la température ambiante ($T_{ext} = 25^{\circ}\text{C}$). La géométrie de la billette présentant une géométrie cylindrique, un domaine rectangulaire 2D axisymétrique a été maillé avec des éléments quadratiques à huit nœuds. Une condition de flux de chaleur nul a été imposée selon l'axe r (maillage de la moitié de la pièce).

Les conditions aux limites consistent en un transfert convectif de la chaleur de la

pièce vers le milieu extérieur défini par :

$$\pm \lambda \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = h(T_s - T_{ext}) \quad (\text{B.10})$$

avec \vec{n} la normale à la surface, h le coefficient de transfert convectif entre la pièce et le milieu extérieur ($W.m^{-2}.K^{-1}$), T_s la température de surface de l'échantillon et T_{ext} la température du milieu extérieur. Nous avons choisi un coefficient de transfert convectif h constant de $10W.m^{-2}.K^{-1}$.

Les pertes de chaleur par rayonnement q_r sont également prises en compte et s'expriment de la manière suivante :

$$q_r = \sigma \epsilon (T_s^4 - T_{ext}^4) \quad (\text{B.11})$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann et ϵ l'émissivité du matériau (prise égale à 0,7 [213]).

La figure B.8(a) représente l'évolution de la température en fonction du temps en trois différents endroits du plan médian (au coeur, à 2/3 du rayon et en surface). Les vitesses de refroidissement les plus importantes sont logiquement observées proche de la surface conduisant à des gradients thermiques au sein de la pièce. Les changements de pente observés sur les courbes autour de $t=50\text{min}$ sont expliqués par le dégagement de chaleur associé à la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ (réaction exothermique).

Sur la figure B.8(b) sont représentées les isovaleurs des fractions de morphologie α_{WI} et $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ en fin de refroidissement. Excepté au niveau des « arêtes » de la pièce, la fraction de phase α totale en tout point avoisine la fraction maximale pour l'alliage Ti-5553 (environ 57%). La microstructure semble homogène avec presque exclusivement des précipités de morphologie α_{WI} (la précipitation intergranulaire est uniquement observée au coeur de la pièce mais à des fractions très faibles, inférieures à 2,5%).

La figure B.8(c) donne les évolutions de la fraction de morphologie α_{WI} simulées en douze points précis de la pièce, définis sur le schéma. Sur cette figure, un symbole représente la position radiale du point (coeur de pièce, 2/3 du rayon ou surface). Pour chaque symbole, quatre courbes sont tracées correspondant chacune à une position sur l'axe z : au coeur de la pièce, à 1/3 de la hauteur maximale, à 2/3 de la hauteur maximale et en surface sur le haut de la billette. Les courbes associées aux positions sur le haut de la billette sont représentées par des traits discontinus. Pour chacune des trois positions radiales choisies, les évolutions montrent que la position sur l'axe z ne modifie pas fondamentalement le domaine de température au cours duquel s'effectue la transformation de phase (à l'exception des évolutions en surface). C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas les distinguer. A partir de ces évolutions, on peut aisément établir les intervalles de température au cours desquels la transformation de phase a lieu. Ainsi, les précipités α_{WI} apparaissent majoritairement :

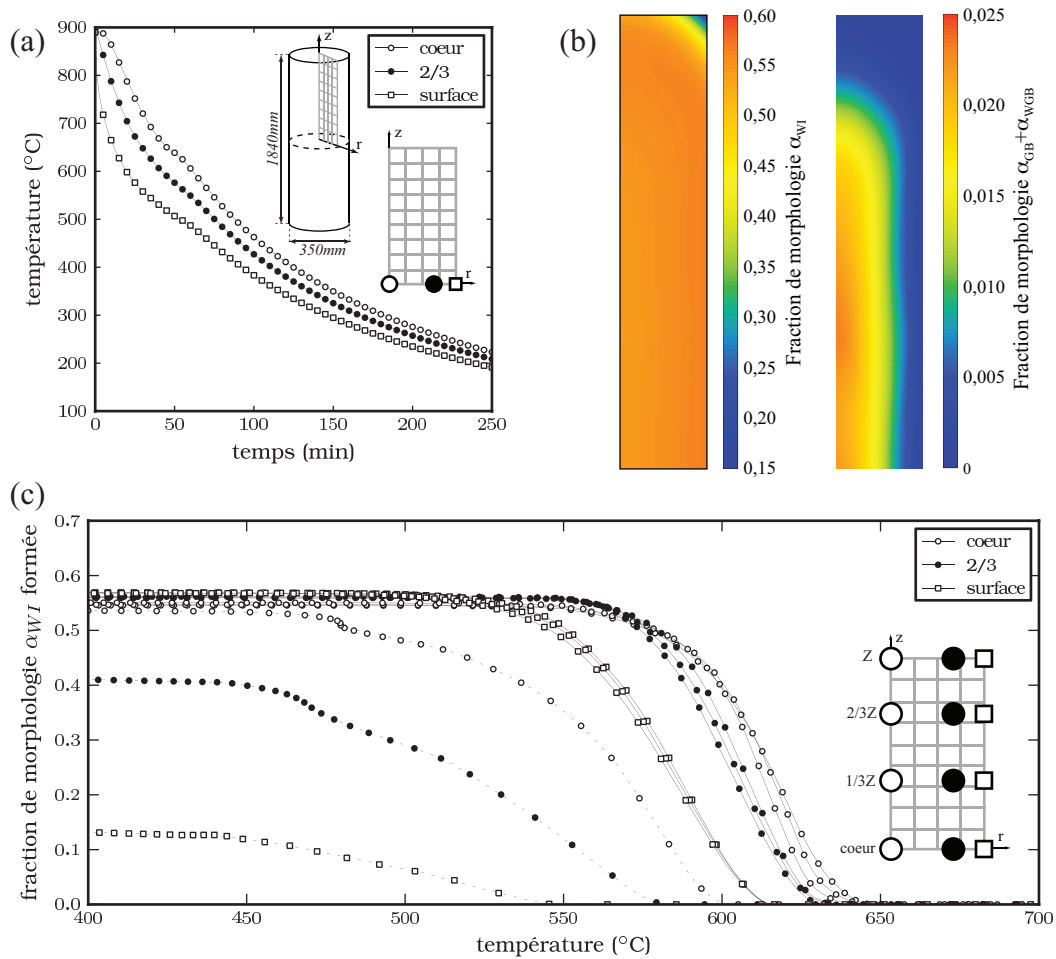


FIG. B.8: (a) Lois de refroidissement en différents endroits de la billette soumise à un refroidissement air depuis 890°C ; (b) Isovaleurs des fractions de morphologie α_{WI} et $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ en fin de refroidissement; (c) Evolution de la fraction de morphologie α_{WI} en différents endroits de la pièce

- entre 640°C et 570°C au coeur de la pièce,
- entre 630°C et 560°C sur une couronne positionnée à 2/3 du rayon,
- entre 615°C et 530°C en surface.

Sur le haut de la billette, les transformations se produisent à des températures plus basses dû à des vitesses de refroidissement plus élevées, le taux de phase α maximal pouvant ne pas être atteint.

Ces informations peuvent donc nous renseigner sur l'homogénéité de la microstructure au sein d'une pièce massive et, de manière qualitative, sur la taille des précipités formés au travers des domaines de température où la précipitation a lieu.

Annexe C

Transformations au revenu après mise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$

Cette partie concerne l'étude des transformations de phase au revenu après mise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$ (800°C pendant 30min) suivie d'une trempe jusqu'à température ambiante. L'état $\alpha + \beta$ -métastable obtenu est composé en moyenne de 15%_m de phase α primaire (α_P) de morphologie nodulaire et de 85% de phase β métastable. Dans un premier temps, nous analysons l'influence de la température de revenu sur la formation des précipités α secondaires (α_s). Dans un second temps et comme dans le cas du revenu depuis une structure 100% β -métastable, nous étudions l'influence de la vitesse de chauffage pour atteindre la température de revenu sur les séquences de précipitation. Les microstructures obtenues en fin de transformation sont systématiquement analysées.

C.1 Influence de la température de revenu

Quatre conditions de revenu avec des températures variant de 650°C à 450°C ont été appliquées. Les échantillons ont été maintenus suffisamment longtemps à ces températures afin d'atteindre la fin de transformation. Une vitesse de chauffage de 10°C/s permet d'éviter toute précipitation au cours de l'étape de chauffe. Les traitements thermiques ainsi que les microstructures obtenues en fin de traitement sont présentés figure C.1.

Pour toutes les températures, le revenu a permis la précipitation d'une phase se-

conculaire d'autant plus fine que la température de transformation est basse. Après les maintiens à 650°C et 600°C, nous observons également une augmentation de la taille des nodules α_P . Pour ces températures, de nouveaux grains α sont formés essentiellement sur les joints des sous-grains β/β sous forme d'un liseré continu reliant les nodules α_P . Des colonies de plaquettes parallèles entre elles croissent à partir de cette phase vers le centre des sous-grains β . La précipitation d' α secondaire est plus importante pour la température de 600°C. Les morphologies observées pour ces deux températures sont similaires à celles mises en évidence dans le cas des transformations isothermes après mise en solution dans le domaine β , à savoir α_{GB} et α_{WGB} . Dans le cas d'une mise en solution en $\alpha + \beta$, la phase β métastable est enrichie en éléments β -gènes (tableau C.3). La force motrice de transformation dans cette phase β enrichie est plus faible. Ceci peut limiter la précipitation sur des sites de germination intragranulaires et expliquer la présence de ces morphologies à plus basse température.

Après les maintiens à 500°C et 450°C, la nouvelle phase formée se forme essentiellement sur des sites intragranulaires, les précipités présentant des arrangements auto-organisés. Une précipitation limitée aux joints des sous-grains β (α_{GB}) est également observée, la longueur des colonies α_{WGB} n'excédant pas 1 μm .

Les taux de phase α primaire et de phase α totale à la suite de ces traitements ont été déterminés par analyse d'images et/ou par DRX (tableau C.1). La dernière ligne correspond à la structure trempée avant revenu. Les nodules α_P ne montrent que peu de variation au cours du revenu, leur proportion est plus ou moins celle de la structure trempée $\alpha + \beta$ -métastable (15% en moyenne). La quantité de phase α formée au cours du revenu varie quant à elle de 28% à 650°C jusqu'à 42% à 450°C.

Des essais de dureté ont été réalisés à la suite de ces traitements. Les résultats sont également reportés dans le tableau C.1. Dans un premier temps, on peut noter que la présence des nodules α_P durcit peu la structure, la dureté d'un état 15% α_P +85% β -métastable s'élève à 300HV contre 286HV pour un état 100% β -métastable. Le durcissement est essentiellement apporté par les transformations de phase se produisant au cours du revenu. Celui-ci est d'autant plus fort que la quantité de précipités α_s est importante et que la microstructure est fine.

Les transformations de phase se produisant au cours des étapes de revenu ont été suivies par DRX in situ à haute énergie pour des températures de 615°C, 480°C et 440°C. La vitesse de chauffage atteinte est de l'ordre de 3°C/s. L'évolution des diffractogrammes obtenus est présentée figure C.2 (seule une partie est représentée afin de mettre en évidence la formation des nouvelles phases). Les temps de maintien sont reportés à droite des diffractogrammes. Les premiers diffractogrammes collectés présentent les pics caractéristiques des phases β et α (diffraction des nodules α_P). Dans le cas du revenu à 615°C, ces deux phases sont les seules détectées et l'intensité des pics de phase α augmente au cours du maintien associée à la croissance des nodules α_P et à la formation des précipités

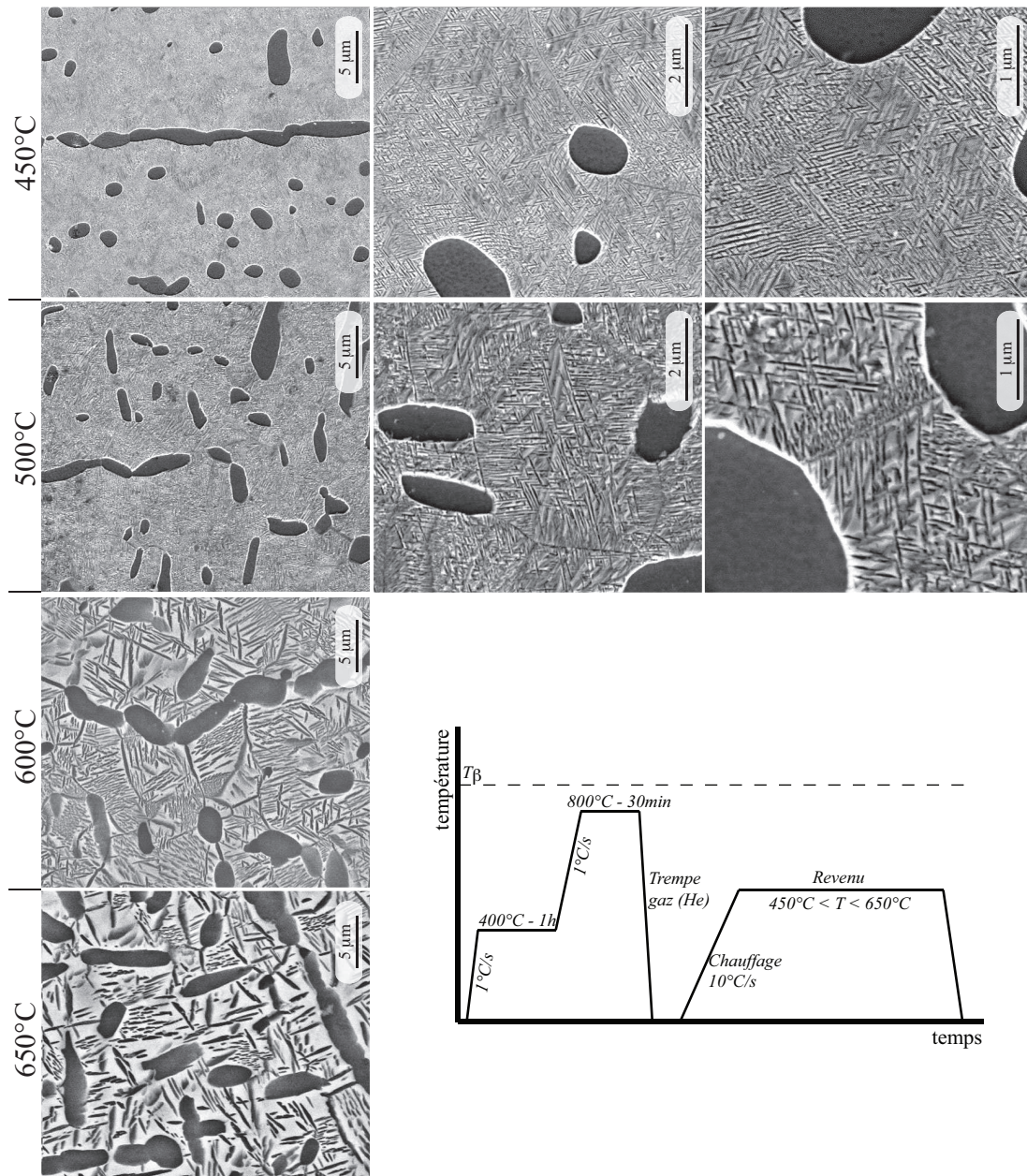


FIG. C.1: Evolution des microstructures (micrographies MEB) avec la température de transformation à la suite des traitements de revenu à partir d'une structure $\alpha + \beta$ -métastable

Température (°C)	% α_P (AI)	% α_{tot} (AI / DRX)	% α_s *	Duretés (HV30)
650	17	48 / 45	28	344
600	15	47 / 48	33	366
500	14	- / 50	36	468
450	10	- / 52	42	495
$\alpha + \beta_{met}$	13	13 / 15	0	300

*% $\alpha_s = \% \alpha_{tot}^{DRX} - \% \alpha_P$

TAB. C.1: Taux de phase et duretés mesurés à la suite des traitements thermiques de la figure C.1

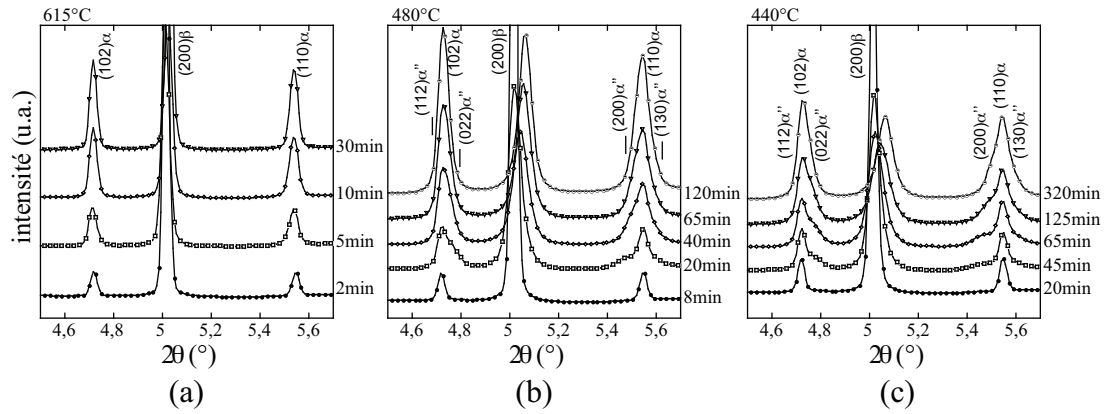
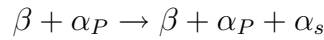
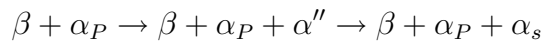


FIG. C.2: Superposition d'une partie des diffractogrammes RX collectés au cours de revenus après mise en solution en $\alpha + \beta$ à 615°C (a), 480°C (b) et 440°C (c)

α_s . La séquence de précipitation pour cette température est décrite par :



Pour les deux températures de revenu les plus basses, la précipitation au cours du revenu est mise en évidence sur les diffractogrammes par la présence d'épaulements autour des pics de phase α_P . Les pics formés sont très larges et la structure cristalline associée est orthorhombique. La phase β métastable à ces températures se décompose donc, en début de transformation, en phase α'' . L'intensité de ces pics augmente au cours du maintien et leur position évolue vers la position centrale des pics de phase α . La séquence de précipitation à ces températures est donc :



Vit. de chauff.	% α_P (AI)	% α_{tot} (AI / DRX)	% α_s^*	Dureté (HV30)
10°C/s	15	47 / 48	33	366
1°C/s	13	- / 50	37	401
0,1°C/s	14	- / 50	36	424

$$*\% \alpha_s = \% \alpha_{tot}^{DRX} - \% \alpha_P$$

TAB. C.2: Taux de phase et duretés mesurés à la suite des traitements thermiques de la figure C.3

C.2 Influence de la vitesse de chauffage

Dans cette partie, nous analysons l'influence de la vitesse de chauffage utilisée sur la décomposition de la phase β métastable. Trois revenus différents ont été appliqués : ils consistent en une étape de chauffe à des vitesses de 0,1°C/s, 1°C/s ou 10°C/s et un maintien isotherme de deux heures à 600°C. Les traitements thermiques ainsi que les microstructures obtenues en fin de transformation sont présentés figure C.3.

La microstructure obtenue en utilisant la vitesse de 10°C/s a été présentée dans la partie précédente. Plus la vitesse de chauffage diminue, plus la taille des précipités formés est faible. Pour une vitesse de 1°C/s, on retrouve la précipitation au niveau des joints des sous-grains β/β mais le liseré est beaucoup moins épais que pour la vitesse de 10°C/s. Des colonies de plaquettes α_{WGB} sont également observées simultanément à une précipitation intragranulaire. Pour la vitesse la plus lente, peu de joints de grains sont marqués par α_{GB} , la précipitation étant essentiellement intragranulaire et présentant un arrangement spatial identique à celui observé dans la partie précédente pour les températures de transformation les plus basses (500°C-400°C).

De même que précédemment, les taux de phase α total et de phase α_P ont été mesurés en fin de traitement par analyse d'images et/ou DRX ; des essais de dureté ont également été effectués. Les résultats sont reportés dans le tableau C.2. Les taux de phase mesurés sont sensiblement équivalents pour les trois traitements. En modifiant uniquement la vitesse de chauffage, l'échantillon présente une dureté variant de 366HV (10°C/s) à 424HV (0,1°C/s), augmentation expliquée par la réduction de la taille des précipités α_s .

La figure C.4(a) compare la variation de résistivité électrique au chauffage pour les trois traitements. La diminution de celle-ci dès le début du chauffage suggère la présence de la phase ω_{ath} au sein de la matrice mais cette hypothèse n'a pas été vérifiée. La résistivité électrique de l'échantillon chauffé à 10°C/s diminue jusqu'à

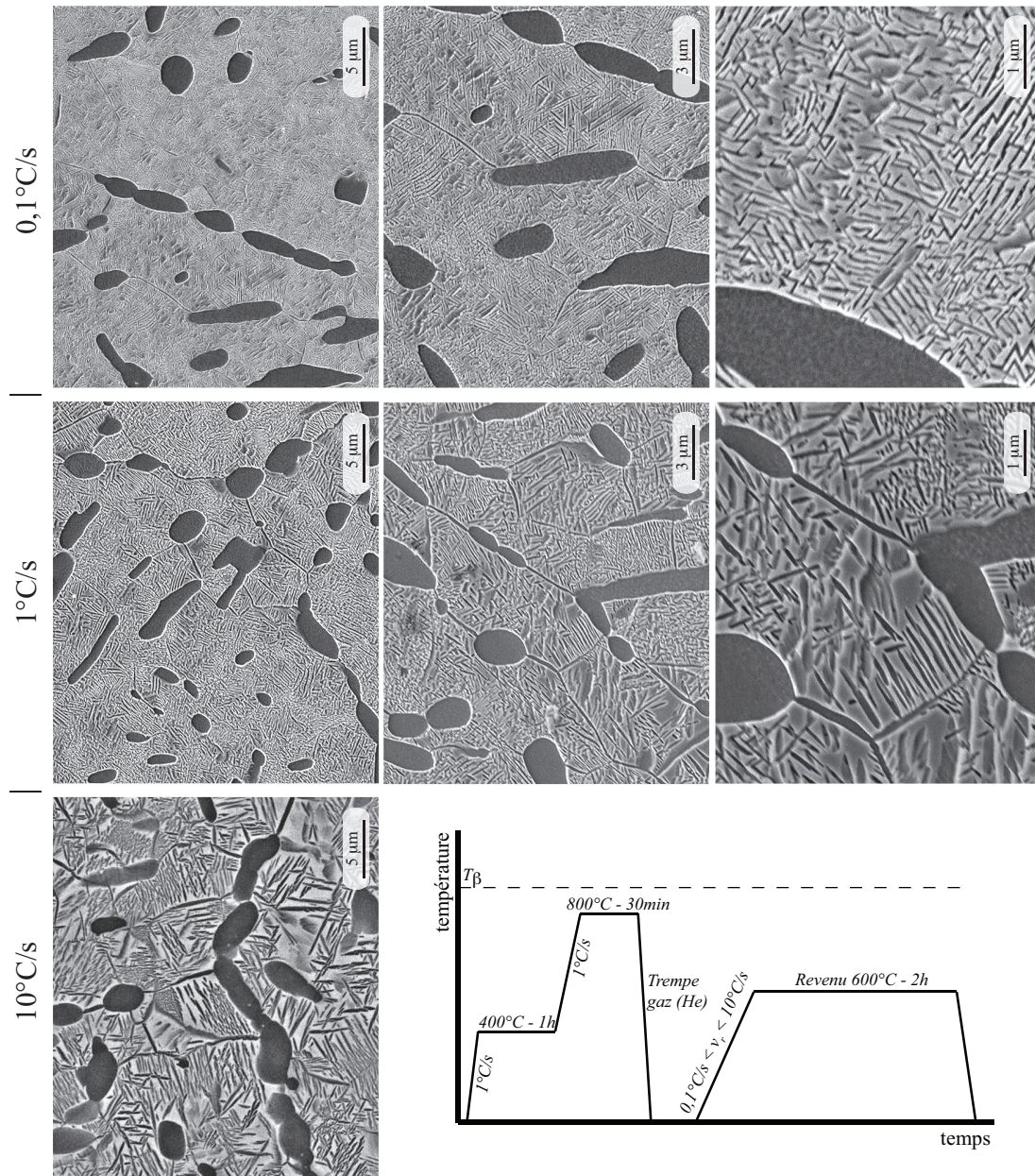
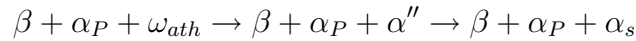


FIG. C.3: Evolution des microstructures (micrographies MEB) avec la vitesse de chauffage à la suite des traitements de revenu à partir d'une structure $\alpha + \beta$ -métastable

la température de revenu avant d'augmenter au cours du maintien. Pour les deux vitesses les plus lentes, un premier changement de pente abrupt est observé autour de 150°C et un second autour de 300°C, la résistivité poursuivant sa diminution. Pour la vitesse intermédiaire de 1°C/s, la courbe présente un plateau entre 480°C et 600°C avant de croître au cours du maintien. Les différences observées sur les microstructures entre les deux vitesses de chauffage les plus rapides laissent suggérer qu'une partie de la transformation se produit au cours de l'étape de chauffe à 1°C/s activant des sites de germination intragranulaire. La vitesse la plus lente conduit quant à elle à un changement de pente autour de 450°C où la résistivité augmente fortement jusqu'à 600°C et diminue légèrement pendant le traitement isotherme. Pour cette vitesse, l'ensemble de la transformation semble se produire au cours de l'étape de chauffe.

Une expérience de DRX in situ a été réalisée en appliquant une vitesse voisine de 0,1°C/s. L'évolution des diffractogrammes est illustrée figure C.4(b). Nous rappelons les conclusions évoquées §2.4.3.3 concernant cette évolution. Pour les températures supérieures à 455°C, la précipitation de la phase α'' est tout d'abord mise en évidence (figures C.4(c) et (d)). A 600°C, seuls les pics des phases α et β sont discernables. La séquence de transformation est décrite par :



Il est à noter que la phase ω_{iso} n'a pas été détectée au cours du chauffage.

C.3 Evolution de α_P

En supposant que l'équilibre thermodynamique soit atteint suite à la mise en solution à 800°C, les éléments d'alliage partitionnent dans les phases α primaire et β résiduelle (β_{res}) comme le montre le tableau C.3. Ainsi, avant l'étape de revenu, la phase α primaire est enrichie en éléments α -gènes et appauvrie en éléments β -gènes et inversement pour la phase β_{res} . En émettant l'hypothèse qu'il n'y ait pas d'interaction entre les phases β_{res} et α_P , nous pouvons calculer les évolutions de chacune d'elles prises séparément. Pour un alliage dont la composition chimique est celle de la phase β_{res} , une température de revenu inférieure à 800°C entraîne la formation de la phase α (figure C.5(a)). Plus la température de revenu est basse, plus la proportion de phase α à l'équilibre est importante. α_2 n'est observée qu'à partir de 530°C en très faible quantité. Si nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la phase α_P au revenu, celle-ci peut se décomposer en un mélange $\alpha_P + \alpha_2$ à partir d'une température de 690°C (figure C.5(b)). La présence de phase α_2 a été observée expérimentalement par microscopie électronique en transmission en faible quantité dans les précipités α_P de l'alliage Ti-5553 [14, 15].

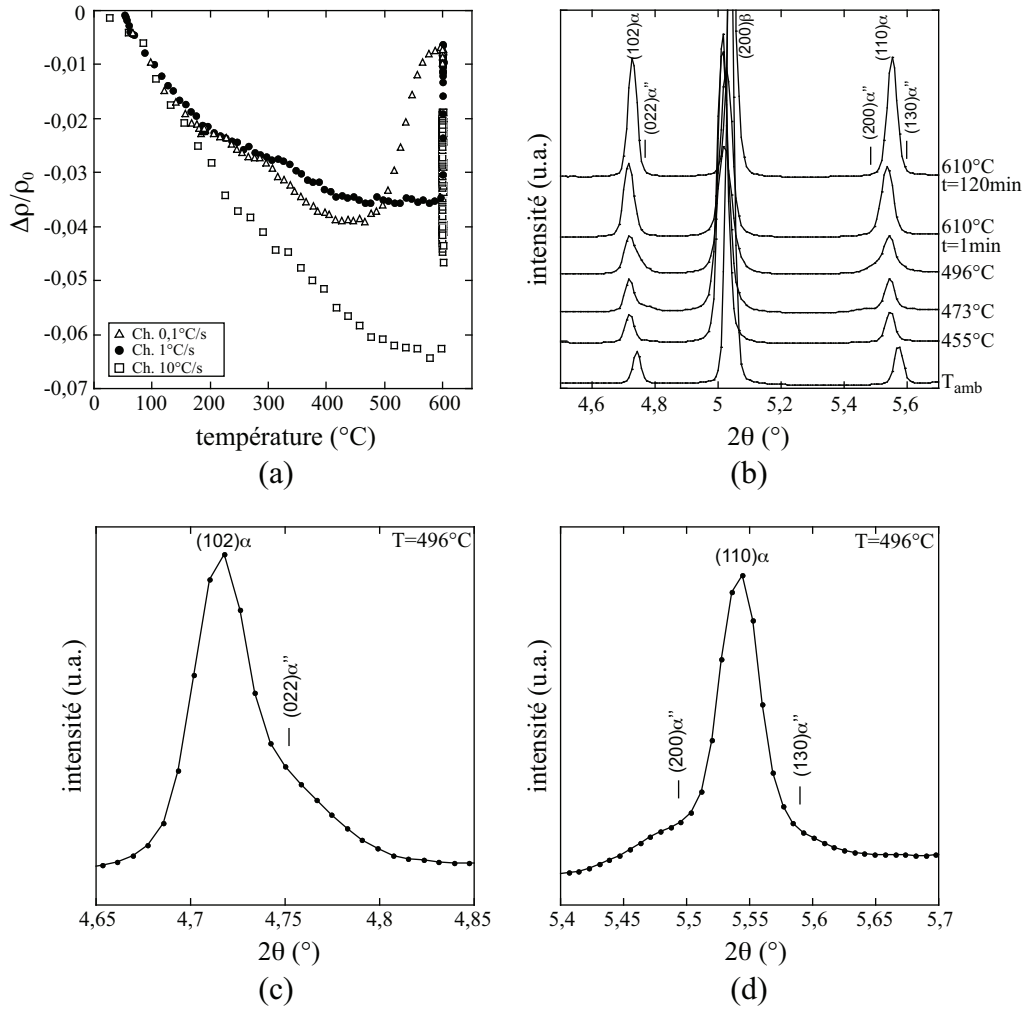


FIG. C.4: (a) Variation relative de résistivité électrique au chauffage à 0,1°C/s, 1°C/s et 10°C/s à partir d'un état $\alpha + \beta$ -métastable; (b) Superposition d'une partie des diffractogrammes RX collectés au cours du revenu à 610°C à partir d'un état $\alpha + \beta$ -métastable en utilisant une vitesse de chauffage d'environ 0,14°C/s; (c)-(d) Zoom sur les pics $(102)_{\alpha}$ et $(110)_{\alpha}$ du diffractogramme collecté à $T=496^{\circ}\text{C}$

Elément	Ti	Al	Mo	V	Cr	Fe	O
α_P	bal.	6,10	0,33	1,13	0,25	0,002	0,66
β_{res}	bal.	4,90	5,41	5,34	3,24	0,38	0,11
Comp. nom.	bal.	5	5	5	3	0,35	0,15

TAB. C.3: Composition chimique (%m) des phases α_P et β_{res} à l'équilibre calculée par ThermoCalc à 800°C à partir de la composition chimique nominale de l'alliage Ti-5553

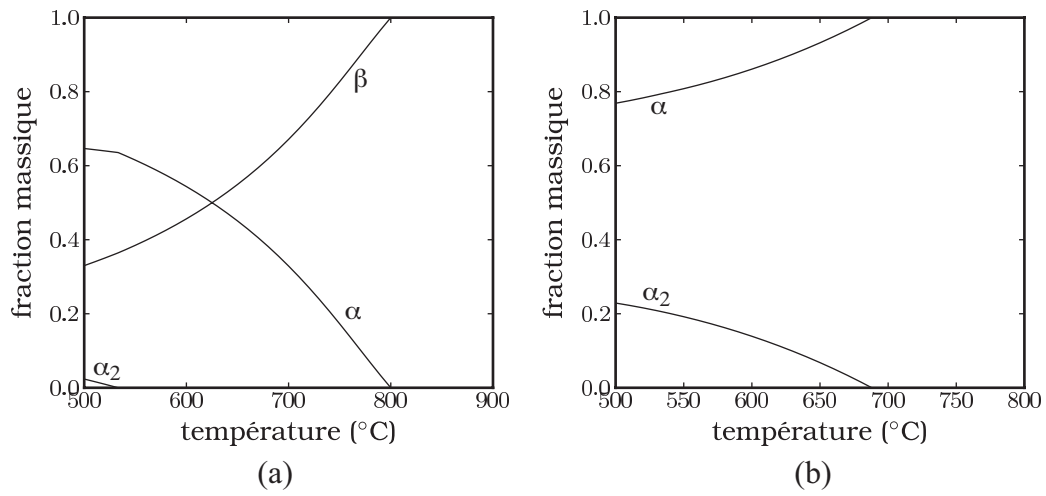


FIG. C.5: Fraction massique calculée des phases β , α et α_2 en fonction de la température pour (a) la composition de la phase β_{res} calculée à 800°C et (b) la composition de la phase α_P à 800°C (tableau C.3)

Annexe D

Détermination des paramètres pour le modèle champ de phase

D.1 Détermination des paramètres ϵ et W

Les constantes ϵ et W sont déterminées en considérant un état d'équilibre entre deux phases d'extension infinie séparées par une interface plane. Dans ce cas, la force motrice $\partial f/\partial\phi$ est nulle et l'équation d'évolution du champ de phase (3.28) devient :

$$\epsilon^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - W \frac{dg}{d\phi} = 0 \quad (\text{D.1})$$

avec comme conditions aux limites $\phi = 1$ lorsque $x \rightarrow -\infty$, et $\phi = 0$ lorsque $x \rightarrow +\infty$. La forme explicite de g (équation (3.18)) étant suffisamment simple, il est possible d'intégrer analytiquement l'équation et ainsi obtenir :

$$\phi(x) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{\sqrt{W}}{\sqrt{2\epsilon}} x \right) \right) \quad (\text{D.2})$$

$\frac{\sqrt{2\epsilon}}{\sqrt{W}}$ est la longueur sur laquelle ϕ varie de manière significative : elle définit ainsi naturellement l'épaisseur de l'interface δ . Cette épaisseur doit toutefois être pondérée par une constante α dépendante de la définition de l'épaisseur d'interface : dans notre étude par exemple, nous considérons que l'interface est comprise entre $\phi = 0,05$ et $\phi = 0,95$. Ainsi $\alpha = \ln(0,95/0,05)$ et

$$\delta = \alpha \frac{\sqrt{2\epsilon}}{\sqrt{W}} \quad (\text{D.3})$$

L'énergie d'interface associée à la réunion de deux sous-systèmes semi-infinis constitués des phases seules est donnée par :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\epsilon^2}{2} |\partial_x \phi|^2 + Wg \right) dx \quad (\text{D.4})$$

Combinant (D.2) et (D.4), on obtient :

$$\gamma = \frac{\epsilon \sqrt{W}}{3\sqrt{2}} \quad (\text{D.5})$$

Les équations (D.3) et (D.5) donnent :

$$W = \frac{6\alpha\gamma}{\delta} \quad (\text{D.6})$$

et

$$\epsilon^2 = \frac{3\gamma\delta}{\alpha} \quad (\text{D.7})$$

D.2 Mobilité du champ de phase M_ϕ

La détermination de la mobilité M_ϕ du champ de phase consiste en une analyse asymptotique raccordée des équations d'évolution (3.28) et (3.30) avec pour paramètre infinitésimal l'épaisseur de l'interface δ . L'analyse asymptotique standard [161] aboutit à la relation suivante entre l'écart à l'équilibre à l'interface ΔF et la mobilité du champ de phase M_ϕ :

$$\frac{\nu_n}{\delta} = M_\phi \Delta F \quad (\text{D.8})$$

L'écart ΔF peut être exprimé en fonction d'un paramètre mesurable, le coefficient de cinétique interfaciale β de la manière suivante : $\beta\nu_n = \Delta F$. On en déduit l'expression de M_ϕ en fonction de β :

$$M_\phi = \frac{1}{\beta\delta} \quad (\text{D.9})$$

Cette analyse montre qu'il est impossible, à priori, d'étudier des transformations telles que l'équilibre thermodynamique local soit atteint à l'interface. En effet, dans ce cas on aurait $\beta \rightarrow 0$ et donc $M_\phi \rightarrow +\infty$ ce qui est inenvisageable d'un point de vue numérique. La stratégie pour éliminer la cinétique interfaciale repose sur un développement jusqu'au deuxième ordre en δ comme l'ont montré Almgren [214] et Karma et Rappel [215]. Nous ne reproduisons pas cette analyse. Néanmoins, le modèle de Kim et coll. [155] utilisé pour notre travail s'appuie sur

une analyse asymptotique similaire qui permet de fixer une mobilité M_ϕ telle que $\beta = 0$. L'expression de M_ϕ est modifiée par la présence de plusieurs éléments d'alliage. En suivant Ode et coll. [216] :

$$\frac{1}{M_\phi} = \frac{\epsilon^3}{\gamma\sqrt{2W}} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{D_i^\beta} \zeta_i(a_i, b_i) \quad (\text{D.10})$$

où la somme concerne tous les éléments d'alliage (mais exclut l'élément majoritaire), et où les ζ_i sont des intégrales, fonctions de ϕ et des concentrations d'équilibre en élément i dans les deux phases α et β :

$$\zeta_i = K_i^\beta (b_i - a_i)^2 \int_0^1 \frac{h(1-h)}{(1-h) + h\chi_i} \frac{d\phi}{\phi(1-\phi)} \quad (\text{D.11})$$

232ANNEXE D : Détermination des paramètres pour le modèle champ de phase

Annexe E

Integration des équations d'évolution du modèle champ de phase

La résolution numérique des équations d'évolution du modèle champ de phase nécessite une discrétisation de l'espace et du temps. Comme nous le verrons ci-dessous, la résolution sera réalisée dans l'espace de Fourier. Le principal avantage du passage dans l'espace de Fourier réside dans l'utilisation d'algorithmes d'intégration très efficaces (méthode d'implémentation semi-implicite). Pour passer dans le réseau réciproque, des bibliothèques de transformées de Fourier rapides très performantes sont utilisées (FFTW).

E.1 Pour le champ non conservé ϕ_v

On rappelle ci-dessous l'équation d'évolution pour le champ non conservé ϕ_v associé à un variant unique de phase α :

$$\partial_t \phi_v = M_\phi (\epsilon^2 \Delta \phi_v - W \partial_{\phi_v} g - \Delta F) \quad (\text{E.1})$$

avec $\Delta F = \partial_{\phi_v} f_{chim} + \partial_{\phi_v} f_{el}$. En posant $\partial_{\phi_v} g = g'$ et $\tilde{\tau}_\phi = \frac{1}{WM_\phi}$, on obtient :

$$\tilde{\tau}_\phi \partial_t \phi = \frac{\epsilon^2}{W \Delta x^2} \Delta' \phi_v - g' - \frac{1}{W} \Delta F \quad (\text{E.2})$$

où $\Delta' \phi_v = \Delta x^2 \Delta \phi_v$.

En définissant le temps adimensionnel $\tilde{t} = t/\tilde{\tau}_\phi$,

$$\partial_{\tilde{t}} \phi_v(\underline{r}, \tilde{t}) = d \Delta' \phi_v(\underline{r}, \tilde{t}) - g'(\underline{r}, \tilde{t}) - \frac{1}{W} \Delta F(\underline{r}, \tilde{t}) \quad (\text{E.3})$$

avec $d = \epsilon^2 / (W \Delta x^2)$.

Nous effectuons la discrétisation temporelle de l'équation (E.3). Ainsi, sur un intervalle de temps $\Delta \tilde{t}$, on obtient :

$$\phi_v(\underline{r}, \tilde{t} + \Delta \tilde{t}) - \phi_v(\underline{r}, \tilde{t}) = \int_{\tilde{t}}^{\tilde{t} + \Delta \tilde{t}} \left(d \Delta' \phi_v(\underline{r}, t) - g'(\underline{r}, t) - \frac{1}{W} \Delta F(\underline{r}, t) \right) dt \quad (\text{E.4})$$

L'approximation de plus bas ordre pour évaluer l'intégrale consiste à considérer l'intégrande comme constante, choisie à un temps $\tilde{t}_i \in [\tilde{t}; \tilde{t} + \Delta \tilde{t}]$. Pour $\tilde{t}_i = \tilde{t}$, le schéma est explicite, alors qu'il est implicite quand $\tilde{t}_i = \tilde{t} + \Delta \tilde{t}$. Il est également possible d'évaluer les différents termes de l'intégrande à des temps différents, comme nous le verrons plus bas. Dans ce cas, \tilde{t}_i désignera l'ensemble de ces temps pour simplifier.

$$\phi_v(\underline{r}, \tilde{t} + \Delta \tilde{t}) - \phi_v(\underline{r}, \tilde{t}) = \left[d \Delta' \phi_v(\underline{r}, \tilde{t}_i) - g'(\underline{r}, \tilde{t}_i) - \frac{1}{W} \Delta F(\underline{r}, \tilde{t}_i) \right] \Delta \tilde{t} \quad (\text{E.5})$$

La discrétisation de l'espace réel reviendrait à remplacer l'opérateur Laplacien par une différence finie liée à la maille de discrétisation Δx de l'espace. Le calcul numérique de cet opérateur dans l'espace des phases nécessite de visiter le voisinage de chaque site. Par passage dans le réseau réciproque, cet opérateur devient une simple multiplication algébrique. En effet, $\mathcal{TF}(\Delta \phi) = -\xi^2 \hat{\phi}$ où $\hat{\phi}$ est la transformée de Fourier de ϕ . ξ^2 est la norme du vecteur $\underline{\xi}$, ce dernier définissant les coordonnées des sites du réseau réciproque, à savoir :

$$\underline{\xi} = \frac{2\pi}{\Delta x} \left(\frac{l}{l_x}; \frac{m}{l_y}; \frac{n}{l_z} \right)$$

où $l = -\frac{l_x}{2} + 1, \dots, \frac{l_x}{2}$; $m = -\frac{l_y}{2} + 1, \dots, \frac{l_y}{2}$; $n = -\frac{l_z}{2} + 1, \dots, \frac{l_z}{2}$ ($l_x \Delta x$, $l_y \Delta x$ et $l_z \Delta x$ définissent les dimensions linéaires de la boîte de simulation).

Ainsi, dans l'espace de Fourier, l'équation (E.5) devient :

$$\hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta \tilde{t}) - \hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t}) = \left[-d \Delta x^2 \xi^2 \hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t}_i) - \hat{g}'(\underline{\xi}, \tilde{t}_i) - \frac{1}{W} \widehat{\Delta F}(\underline{\xi}, \tilde{t}_i) \right] \Delta \tilde{t} \quad (\text{E.6})$$

La méthode d'implémentation semi-implicite consiste à traiter à des temps différents la partie non linéaire et la partie linéaire de l'équation d'évolution ; la partie

linéaire étant évaluée au temps $\tilde{t} + \Delta\tilde{t}$. Cet algorithme permet donc l'utilisation de pas de temps largement supérieurs diminuant considérablement le temps de calcul. On peut donc écrire que :

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) - \hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t})}{\Delta\tilde{t}} &= -d\Delta x^2 \xi^2 \hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) \\ &\quad - \left(\hat{g}'_{lin}(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) + \hat{g}'_{nonlin}(\underline{\xi}, \tilde{t}) \right) \\ &\quad - \frac{1}{W} \widehat{\Delta F}(\underline{\xi}, \tilde{t}) \quad (\text{E.7}) \end{aligned}$$

\hat{g}'_{lin} et \hat{g}'_{nonlin} sont les parties linéaire et non linéaire en $\hat{\phi}_v$ de \hat{g}' respectivement. On peut facilement montrer que $\hat{g}'_{lin} = 2\hat{\phi}_v$. Nous aboutissons ainsi à l'expression suivante :

$$\hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) = \frac{\hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t}) - \left(\hat{g}'_{nonlin}(\underline{\xi}, \tilde{t}) + \frac{1}{W} \widehat{\Delta F}(\underline{\xi}, \tilde{t}) \right) \Delta\tilde{t}}{1 + (d\Delta x^2 \xi^2 + 2) \Delta\tilde{t}} \quad (\text{E.8})$$

E.2 Pour le champ conservé c^β

De même que précédemment, nous avons adimensionné en temps l'équation d'évolution associée au champ conservé c^β . Ainsi, l'équation (3.41) devient :

$$\partial_{\tilde{t}} c^\beta = \tilde{\tau}_\phi D' \Delta' c^\beta + (b - a) \sum_v h'(\phi_v) \partial_{\tilde{t}} \phi_v \quad (\text{E.9})$$

où $D' = D/\Delta x^2$ et $\Delta' c^\beta = \Delta x^2 \Delta c^\beta$.

On choisit de normaliser les concentrations d'équilibre des phases α et β entre 0 et 1 respectivement. Ainsi, en définissant la concentration normalisée $\tilde{c} = (c - a)/(b - a)$, l'équation (E.9) s'écrit désormais :

$$\partial_{\tilde{t}} \tilde{c}^\beta(r, \tilde{t}) = \tilde{\tau}_\phi D' \Delta' \tilde{c}^\beta(r, \tilde{t}) + \sum_v h'(\phi_v) \partial_{\tilde{t}} \phi_v(r, \tilde{t}) \quad (\text{E.10})$$

Après discrétisation temporelle et passage dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\hat{\tilde{c}}^\beta(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) - \hat{\tilde{c}}^\beta(\underline{\xi}, \tilde{t})}{\Delta\tilde{t}} = -\tilde{\tau}_\phi D' \Delta x^2 \xi^2 \hat{\tilde{c}}^\beta + \sum_v h'(\phi_v) \frac{\hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) - \hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t})}{\Delta\tilde{t}} \quad (\text{E.11})$$

L'évaluation des termes linéaires en \tilde{c}^β au temps $\tilde{t} + \Delta\tilde{t}$ permet d'aboutir à l'expression suivante :

$$\hat{\tilde{c}}^\beta(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) = \frac{\tilde{c}^\beta(\underline{\xi}, \tilde{t}) + \sum_v h'(\phi_v) \left(\hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t} + \Delta\tilde{t}) - \hat{\phi}_v(\underline{\xi}, \tilde{t}) \right)}{1 + \tilde{\tau}_\phi D' \Delta x^2 \xi^2 \Delta\tilde{t}} \quad (\text{E.12})$$

Annexe F

Modèle de déformation à ligne invariante pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$

La déformation à ligne invariante introduit par Dahmen [133] est un concept dérivé de la déformation à plan invariant valable pour les transformations martensitiques [135, 136, 137, 138]. Le précipité croît naturellement dans une direction à ligne invariante afin de minimiser l'énergie de déformation associée à la transformation. En étendant ce modèle au cas 3D [217], il est également possible de déterminer le plan d'habitat d'une plaquette.

Une ligne invariante est définie comme un vecteur de direction du réseau de la phase parente qui n'est ni tourné ni étendu (ou contracté) par la transformation de phase. Mathématiquement, un vecteur à ligne invariante X_1 possède les caractéristiques suivantes :

$$RAX_1 = X_1 \quad (\text{F.1})$$

où R est la rotation de corps solide d'un angle θ autour de $z_0 = [0001]_\alpha || \{110\}_\beta$ et A la distorsion homogène du réseau définies en 3.1. Le produit RA est la déformation à ligne invariante pour une transformation diffusive. Dans le cas de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, elle s'écrit aisément dans le repère orthohexagonal (x_0, y_0, z_0) (repère défini par les relations d'orientation de Pitsch-Schrader [123]) sous la forme :

$$RA = \begin{pmatrix} \eta_1 \cos \theta & -\eta_2 \sin \theta & 0 \\ \eta_1 \sin \theta & \eta_2 \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{F.2})$$

où $\eta_1 = \sqrt{3/2} \cdot a_\alpha / a_\beta$, $\eta_2 = a_\alpha / a_\beta$ et $\eta_3 = c_\alpha / (\sqrt{2} a_\beta)$. L'angle θ donne la relation

Valeurs propres	Vecteurs propres ^a	Ligne invariante ^b
$\lambda_1 = 1,0106$	$\underline{V}_1 = (0 \ 0 \ 1)$	
$\lambda_2 = 1$	$\underline{V}_2 = (0,9545 \ 1 \ 0)$	$\sim \langle 2 \ 2 \ 3 \rangle$
$\lambda_3 = 0,99$	$\underline{V}_3 = (0,8636 \ 1 \ 0)$	

^a Exprimés dans le repère orthohexagonal

^b Exprimée dans le repère cubique de la phase β

TAB. F.1: Valeurs et vecteurs propres calculés pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en utilisant les paramètres de maille du titane pur (cf. 3.1)

d'orientation finale entre les précipités et la matrice. Il indique l'écart par rapport à la relation de Pitsch-Schrader.

Afin d'obtenir la ligne invariante de la transformation, il suffit de résoudre l'équation (F.1). A partir de cette équation, on peut écrire que $(RA - I)X_1 = 0$ et $\det|RA - I| = 0$ (I est la matrice identité). Ainsi

$$\cos\theta = \frac{1 + \eta_1\eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \quad (\text{F.3})$$

En utilisant les paramètres de maille du titane pur pour calculer la distorsion homogène A (cf 3.1), on obtient $\theta = \pm 5,79^\circ$. On peut noter que la relation d'orientation obtenue s'écarte d'un angle d'environ $0,53^\circ$ par rapport à celle de Burgers ($\theta_{Burgers} = \pm 5,26^\circ$). Afin de calculer les indices de X_1 , les vecteurs propres \underline{V}_1 , \underline{V}_2 et \underline{V}_3 de RA , eux-mêmes déterminés à partir des valeurs propres λ_1 , λ_2 et λ_3 , doivent être calculés dans un premier temps. Il a été démontré qu'il existe toujours une des trois valeurs propres égale à 1 ; le vecteur propre associé est la ligne invariante. Contrairement à cette dernière, un vecteur propre est étendu (ou contracté) durant la transformation (mais il n'est pas tourné).

Le tableau F.1 liste les valeurs et les vecteurs propres ainsi que la ligne invariante calculés pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en utilisant les paramètres de maille du titane pur. La direction de croissance du précipité est $\langle 223 \rangle_\beta$ en accord avec des travaux antérieurs [60]. Le plan d'habitat étant une interface à déformation de misfit minimum, il contient la ligne invariante ainsi qu'une ligne non tournée (comme un vecteur propre). \underline{V}_2 représente la ligne invariante, ainsi $\underline{V}_1 \wedge \underline{V}_2$ ou $\underline{V}_2 \wedge \underline{V}_3$ définissent les normales aux plans d'habitat potentiels. Nous obtenons

$$\underline{V}_1 \wedge \underline{V}_2 = \langle 334 \rangle_\beta \text{ et } \underline{V}_2 \wedge \underline{V}_3 = \langle 110 \rangle_\beta$$

Le choix d'une des deux normales est basé sur les magnitudes de \underline{V}_2 et \underline{V}_3 et/ou la densité de défauts à l'interface. Dans le titane pur et ses alliages, le plan $\{334\}_\beta$ est souvent mentionné comme plan d'habitat pour les précipités α . Néanmoins, Miyano et coll. [189] ont observé expérimentalement la présence de ces deux interfaces sur un même précipité dans un alliage Ti-22V-4Al.

Bibliographie

- [1] I. Weiss and S.L. Semiatin. Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview. *Materials Science and Engineering*, A243 :46–65, 1998.
- [2] C. Sauer and G. Luetjering. Thermo-mechanical processing of high strength β -titanium alloys and effects on microstructure and properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 117 :311–317, 2001.
- [3] E. Laude. *Etude expérimentale et calcul des cinétiques de transformation de phase d'alliages de titane β -métastables en fonction des traitements thermomécaniques*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997.
- [4] J. Da Costa Teixeira. *Etude expérimentale et modélisation des évolutions microstructurales au cours des traitements thermiques post forgeage dans l'alliage de titane Ti17*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
- [5] L. Héricher. *Contribution à la modélisation des transformations de phases dans les alliages de titane. Application à l'alliage β -CEZ*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
- [6] P. di Napoli. *Modélisation des évolutions microstructurales de l'alliage de titane Ti17 au cours de traitements thermiques post forgeage dans le domaine β* . PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.
- [7] R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings, editors. *Materials Properties Handbook : Titanium Alloys*. ASM International, 1994.
- [8] B. Champin and B. de Gélas. Traitements thermiques des alliages de titane. *Techniques de l'Ingénieur*, (M1335), 1983.
- [9] G. Lütjering and J.C. Williams. *Titanium*. Springer, 2007.
- [10] R. Tricot. Traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l'aéronautique. *Matériaux et Techniques*, 76(1-2) :47–64, 1988.
- [11] R. Molinier, L. Seraphin, R. Tricot, and R. Castro. Les alliages de titane alpha-beta. *Revue de Métallurgie*, 71(1) :37–49, 1974.
- [12] Logiciel ThermoCalc, <http://www.thermocalc.com/>.

- [13] N. Saunders. Modelling of phase equilibria in Ti-alloys. In P.A. Blenkinsop, W.J. Evans, and H.M. Flower, editors, *Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium*, pages 2167–2176. The Institute of Materials, 1996.
- [14] N. Escalé. *Etude par Microscopie Electronique en Transmission des microstructures et des micromécanismes de déformations d'alliages de titane β -métastables*. PhD thesis, 2012.
- [15] J.D. Cotton, R.R. Boyer, R.D. Briggs, R.G. Baggerly, C.A. Meyer, M.D. Carter, W. Wood, G. Tewksbury, V. Li, and X. Yao. Phase transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe. *The Japan Institute of Metals*, pages 471–474, 2007.
- [16] W.G. Burgers. The process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium. *Metallwirtschaft*, 13 :785, 1934.
- [17] M.H. Campagnac. *Structures et propriétés mécaniques d'alliages de titane à bas transus Ti-10V-2Fe-3Al et Ti-10V-3Cu-3Al*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1988.
- [18] R. Davis, H.M. Flower, and D.R. West. The decomposition of Ti-Mo alloy martensites by nucleation and growth and spinodal mechanisms. *Acta Metal.*, 27 :1041–1052, 1979.
- [19] J.P. Morniroli and M. Gantois. Etude des conditions de la formation de la phase omega dans les alliages Titane-Niobium et Titane-Molybdène. *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 70(11) :831–842, 1973.
- [20] Yu.A. Bagariatskii, G.I. Nosova, and T.V. Tagunova. Factors in the formation of metastable phases in titanium-base alloys. *Sov. Phys. Dokl.*, 3 :1014–1018, 1959.
- [21] H.M. Flower, R. Davis, and D.R.F. West. Martensite formation and decomposition in alloys of titanium containing β -stabilizing elements. In J.C. Williams and A.F. Belov, editors, *Titanium and Titanium alloys : Scientific and Technological Aspects*, pages 1703–1715. Basic Books, 1982.
- [22] T.W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, and P. Fischer. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al. *Acta Metall.*, 30 :2161–2172, 1982.
- [23] T. Grosdidier and M.J. Philippe. Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 291 :218–223, 2000.
- [24] S. Bein. *Transformation de phases dans les alliages de titane $\alpha + \beta$ quasi β . Approches comparatives des évolutions morphologiques et des mécanismes de précipitation observés dans l'alliage β -CEZ*. PhD thesis, Conservatoire National des Arts et Métiers, Jan 1996.

- [25] T. Grosdidier, Y. Combres, E. Gautier, and M.J. Philippe. Effect of microstructure variations on the formation of deformation induced martensite and associated behaviour tensile properties in a β metastable Ti-alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A :1095–1106, 2000.
- [26] Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, and S. Kobayashi. Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha, \alpha''$ transformations in a metastable β titanium alloy. *Materials Science and Engineering*, A(312) :182–188, 2001.
- [27] E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, F. Bruneseaux, B. Appolaire, B. Denand, M. Dehmas, G. Geandier, and P. Boulet. Isothermal α'' formation in β metastable titanium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, page submitted, 2012.
- [28] O.M. Ivasishin, P.E. Markovsky, S.L. Semiatin, and C.H. Ward. Aging response of coarse- and fine-grained β titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, A405 :296–305, 2005.
- [29] F. Bruneseaux, G. Geandier, E. Gautier, M. Dehmas, and P. Boulet. In situ characterization of the transformation sequences of Ti17 alloy by high energy X-ray diffraction. Influence of the thermal path. In M. Niinomi, S. Akiyama, M. Hagiwara, M. Ikeda, and K. Maruyama, editors, *Ti-2007 Science and Technology*, volume 3, pages 563–566, 2007.
- [30] T.W. Duerig, G.T. Terlinde, and J.C. Williams. The ω -phase reaction in titanium alloys. In H. Kimura and O. Izumi, editors, *Titanium '80 : Science and Technology*, pages 1299–1305. The metallurgical society of AIME, 1980.
- [31] J.M. Silcock. An X-ray examination of the ω phase in TiV, TiMo, and TiCr alloys. *Acta Metallurgica*, 6 :481–492, 1958.
- [32] Yu.A. Bagariatskii and G.I. Nosova. A more accurate determination of atomic coordinates of the metastable ω -phase in Ti-Cr alloys. *Sov. Phys. Cryst.*, 3, 1958.
- [33] D. De Fontaine, N.E. Paton, and J.C. Williams. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions. *Acta Metallurgica*, 19(11) :1153–1162, 1971.
- [34] N. Clément, A. Lenain, and P.J. Jacques. Mechanical property optimization via microstructural control of new metastable beta titanium alloys. *JOM*, pages 50–53, 2007.
- [35] S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J.Y. Hwang, M. Harper, and H.L. Fraser. ω -assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy. *Acta Materialia*, 57(7) :2136–2147, 2009.
- [36] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, and D. Dye. β phase decomposition in ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. *Acta Materialia*, 57 :3830–3839, may 2009.
- [37] B.S. Hickman. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys : a review. *Journal of Materials Science*, 4 :554–563, 1969.

- [38] J.C. Williams, B.S. Hickman, and D.H. Leslie. The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys. *Metallurgical Transactions*, 2 :477–484, 1971.
- [39] M. Ikeda, S.Y. Komatsu, T. Sugimoto, and K. Kamei. Negative temperature dependence of electrical resistivity in Ti-Mo binary alloys. In P. Lacombe, R. Tricot, and G. Béranger, editors, *Sixth World Conf. on Titanium - Proceedings*, volume I, page 313. Les Editions de Physique, Paris, 1988.
- [40] J.M. Sanchez and D. De Fontaine. Model for anomalous self-diffusion in group-IVb transition metals. *Physical Review Letters*, 35(4) :227–230, 1975.
- [41] J.M. Sanchez and D. De Fontaine. Anomalous diffusion in omega forming systems. *Acta Metallurgica*, 26(7) :1083–1095, 1978.
- [42] S.L. Sass. The structure and decomposition of Zr and Ti b.c.c. solid solutions. *Journal of the Less Common Metals*, 28(1) :157–173, 1972.
- [43] T.S. Kuan and S.L. Sass. The direct imaging of a linear defect using diffuse scattering in Zr-Nb b.c.c. solid solutions. *Philosophical Magazine*, 36(6) :1473–1498, 1977.
- [44] F. Prima. *Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2000.
- [45] L. Hadjadj, M.H. Campagnac, A. Vassel, and A. Menand. Atom-probe and TEM study of the isothermal ω and secondary α phases in a Ti-10V-2Fe-3Al alloy. *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 3 :471–482, 1992.
- [46] S. Nag. *Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys*. PhD thesis, The Ohio State University, 2008.
- [47] J.C. Williams and M.J. Blackburn. Influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium-transition metal alloys. *Met Soc of AIME-Trans*, 245(10) :2352–2355, 1969.
- [48] A. Henri. *Relation microstructure-propriété d'emploi dans les alliages de titane β -CEZ*. PhD thesis, Université Paris VII, 1993.
- [49] S. Azimzadeh and H.J. Rack. Phase transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, 29(10) :2455–2467, 1998.
- [50] F. Langmayr, P. Fratzl, G. Vogl, and W. Miekeley. Crossover from ω -phase to α -phase precipitation in bcc Ti-Mo. *Physical Review B*, 49(17) :11759–11766, 1994.
- [51] F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, and T. Gloriant. Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy. *Scripta Materialia*, 54 :645–648, 2006.

- [52] F. Le Maitre. Etude des transformations en refroidissement continu de l'alliage de titane TA6V. *Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie*, LXVII(9) :563–574, 1970.
- [53] B. Hocheid, R. Klima, C. Beauvais, M. Rapin, and C. Roux. Contribution à l'étude des transformations de l'alliage de titane TA6V en conditions isothermes. *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.*, LXVII(9) :583–590, 1970.
- [54] S. Malinov, P. Markovsky, W. Sha, and Z. Guo. Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 314 :181–192, 2001.
- [55] N. Come-Dingremont. *Déformation à chaud et évolutions microstructurales des alliages de titane TA6V et β -CEZ dans le domaine β* . PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Dec 1991.
- [56] J. Béchet and B. Hocheid. Decomposition of the beta-phase in titanium alloy Ti17. In G. Lütjering, U. Zwicker, and W. Bunk, editors, *Titanium '84 : Science and Technology*, volume III, pages 1613–1619. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde E.V., Oberursel, 1985.
- [57] F. Bruneseaux. *Apport de la diffraction des rayons X à haute énergie sur l'étude des transformations de phases. Application aux alliages de titane*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [58] T. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe, and T. Maki. Crystallography of grain boundary α precipitates in a β titanium alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, 27(6) :1635–1646, 1996.
- [59] J. Teixeira, L. Germain, E. Lamielle, N. Gey, B. Denand, and E. Gautier. Microstructure and microtexture associated to heterogeneous precipitation of the α phase on β/β grain boundaries in the Ti17 titanium alloy. *Communication orale PTM2010*, 2010.
- [60] T. Furuhashi, T. Makino, Y. Idei, H. Ishigaki, A. Takada, and T. Maki. Morphology and crystallography of α precipitates in β Ti-Mo binary alloys. *Materials Transactions, JIM*, 39(1) :31–39, 1998.
- [61] M. Dehmas, J. Kovac, E. Aeby-Gautier, B. Appolaire, B. Denand, and J. Da Costa Teixeira. $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ isothermal phase transformation in Ti17 titanium alloy : chemical composition and crystallographic aspect. *Solid state phenomena*, 172-174 :396–401, 2011.
- [62] S. Bein and J. Béchet. Phase transformation kinetics and mechanisms in titanium alloys Ti-6.2.4.6, β -CEZ and Ti-10.2.3. *Journal de physique IV*, 6(C1) :99–108, 1996.

- [63] C. Angelier, S. Bein, and J. Béchet. Building a continuous cooling transformation diagram of beta-CEZ alloy by metallography and electrical resistivity measurements. *Metallurgical and materials transactions A*, 28(12) :2467–2475, 1997.
- [64] I. Weiss, F.H. Froes, D. Eylon, and G.E. Welsch. Modification of alpha morphology in Ti-6Al-4V by thermomechanical processing. *Metallurgical Transactions A*, 17(11) :1935–1947, 1986.
- [65] T. Duval. Rapport interne d’avancement PROMITI. Technical report, LMPM-ENSMA, 2011.
- [66] C. Angelier. *Transformations structurales par traitements thermiques et thermomécaniques du β -CEZ et relations avec les propriétés d’emploi*. PhD thesis, Conservatoire National des Arts et Métiers, 1993.
- [67] R.D. Briggs. Method for heat treating tough and high-strength titanium alloys. *European patent application*, Dec 2004.
- [68] S. Veeck and D. Lee. Near-beta titanium alloy heat treated casting. *Brevet*, dec 2005.
- [69] J.C. Fanning and R.R. Boyer. Properties of TIMETAL 555 - a new near-beta titanium alloy for airframe components. In G. Lütjering and J. Albrecht, editors, *Ti-2003 : Science and Technology, Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*, volume IV, pages 2643–2649, 2004.
- [70] S. Veeck, D. Lee, R. Boyer, and R. Briggs. The castability of Ti-5553 alloy. *Advanced materials and processes*, pages 47–49, October 2004.
- [71] R.R. Boyer and R.D. Briggs. The use of beta titanium alloys in the aerospace industry. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14(6) :681–685, dec 2005.
- [72] S.L. Nyakana, J.C. Fanning, and R.R. Boyer. Quick reference guide for β titanium alloys in the 00s. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14(6) :799–811, 2005.
- [73] J.C. Fanning. Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe). *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14(6) :788–791, 2005.
- [74] N. Clément, A. Lenain, and P.J. Jacques. Comparison of the microstructure and mechanical properties of the metastable beta titanium alloys Ti-LCB and Ti-555. *The Japan Institute of Metals*, pages 495–498, june 2007.
- [75] M. Büscher, G. Terlinde, G. Wegmann, C. Thoben, Y. Millet, G. Lütjering, and J. Albrecht. Forgings from Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr with optimized fracture toughness. Technical report, Otto Fuchs KG, May 2007.
- [76] J.C. Fanning, S.L. Nyakana, K.M. Patterson, and R.C. McDaniel. Heat treatment, microstructure, and properties of TIMETAL 555. *The Japan Institute of Metals*, pages 499–502, june 2007.

- [77] N. Clément. *Phase transformations and mechanical properties of the Ti-5553 β -metastable titanium alloy*. PhD thesis, Ecole Polytechnique de Louvain - Université Catholique de Louvain, may 2010.
- [78] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, and D. Dye. Development of chevron-shaped alpha precipitates in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. *Scripta Materialia*, 60 :571–573, dec 2009.
- [79] M.L. Harper. A study of the microstructural and phase evolutions in Ti-metal 555. Master of science, The Ohio State University, 2004.
- [80] S. Nag, R. Banerjee, J.Y. Hwang, M. Harper, and H.L. Fraser. Elemental partitioning between alpha and beta phases in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe (Ti5553) alloy. *Philosophical Magazine*, 89(6) :535–552, february 2009.
- [81] N.G. Jones, R.J. Dashwood, D. Dye, and M. Jackson. Thermomechanical processing of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. *Materials Science and Engineering*, A 490 :369–377, january 2008.
- [82] N.G. Jones, R.J. Dashwood, D. Dye, and M. Jackson. The flow behavior and microstructural evolution of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr during subtransus isothermal forging. *Metallurgical and materials transactions A*, 40A :1944–1954, August 2009.
- [83] R.A. Sanguinetti Ferreira. *Influence des séquences de traitements thermiques sur les transformations structurales de l'alliage β -CEZ (aspects cinétiques et morphologiques)*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994.
- [84] B. Appolaire, L. Hélicher, and E. Aeby-Gautier. Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys - Isothermal treatments. *Acta Materialia*, 53(10) :3001–3011, 2005.
- [85] J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, S. Denis, and L. Hélicher. Modeling of the phase transformations in near- β titanium alloys during the cooling after forging. *Computational Materials Science*, 42 :266–280, 2008.
- [86] P. di Napoli, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, and A. Beneteau. Modeling of $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in complex titanium alloys. *Solid State Phenomena*, 172-174 :1044–1049, 2011.
- [87] P. Archambault and D. Godard. High temperature precipitation kinetics and TTT curve of a 7xxx alloy by in-situ electrical resistivity measurements and differential calorimetry. *Scripta Materialia*, 42 :675–680, 2000.
- [88] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, (2) :65–71, 1969.
- [89] J. Rodriguez-Carvajal. Logiciel FullProf, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.

- [90] J.W. Elmer, T.A. Palmer, S.S. Babu, and E.D. Specht. In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering A*, 391 :104–113, 2005.
- [91] E. Aeby-Gautier, F. Bruneseaux, J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, G. Geandier, and S. Denis. Microstructural formation in Ti alloys : In-situ characterization of phase transformation kinetics. *JOM*, pages 54–58, January 2007.
- [92] T. Furuhashi and T. Maki. Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation. *Materials Science and Engineering*, (A312) :145–154, 2001.
- [93] S.C. Wang, M. Aindow, and M.J. Staring. Effect of self accommodation on α/α boundary populations in pure titanium. *Acta Materialia*, (51) :2485–2503, 2003.
- [94] A.R.G. Brown, D. Clark, J. Eastbrook, and K.S. Jepson. The Titanium-Niobium system. *Nature*, 201 :914–915, 1964.
- [95] D. Delannoy. Mémoire d'ingénieur, CNAM, 1997.
- [96] N. Wain, X.J. Hao, G.A. Ravi, and X. Wu. The influence of carbon on precipitation of α in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. *Materials Science and Engineering A*, 527 :7673–7683, 2010.
- [97] T.W. Duerig, G.T. Terlinde, and J.C. Williams. Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al. *Metallurgical Transactions A*, 11(12) :1987–1998, 1980.
- [98] H.-P. Ng, C. Bettles, and B. Muddle. On the occurrence of a nano-scale FCC phase in thin-foil specimens of titanium alloys. In *12th world conference on titanium, Beijing*, 2011.
- [99] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*, volume 1-4. Plenum press, 1996.
- [100] C.W. Dawson and S.L. Sass. *Metallurgical Transactions*, 1 :2225, 1970.
- [101] A.J. Perkins, P.E. Yaffee, and R.F. Hehemann. *Metallurgical Transactions*, 1 :2785, 1970.
- [102] W. Lin, H. Spalt, and B.W. Battermann. *Physical Review B*, 13 :5158, 1976.
- [103] B. Borie and H.L. Yakel. *Acta Cryst.*, A39 :287, 1983.
- [104] E.W. Collings. Anomalous electrical resistivity, bcc phase stability, and superconductivity in Titanium-Vanadium alloys. *Physical Review*, 9 :3989–3999, 1974.
- [105] J.C. Ho and E.W. Collings. Anomalous electrical resistivity in Titanium-Molybdenum alloys. *Physical Review B*, 6 :3727–3738, 1972.

- [106] V. Chandrasekaran, R. Taggart, and D.H. Polonis. The influence of constitution and microstructure on the temperature coefficient of resistivity in Ti-base alloys. *Journal of Materials Science*, 9 :961–968, 1974.
- [107] M. Ikeda, S.Y. Komatsu, T. Sugimoto, and K. Kamei. Temperature range of formation of athermal ω phase in quenched β Ti-Nb alloys. *J. Jpn. Inst. Met.*, 52 :1206–1211, 1988.
- [108] B. Henderson. *Defects in Crystalline Solids*. Edward Arnold, 1972.
- [109] H. Fujii and H.G. Suzuki. Effect of solutioning conditions on aging response in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al. *J. Jpn. Inst. Met.*, 55 :1063–1070, 1991.
- [110] H. Fujii and H.G. Suzuki. Effect of quenched-in vacancies on microstructures of aged Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al. *J. Jpn. Inst. Met.*, 55(10) :1071–1077, 1991.
- [111] R.W. Cahn and P. Haasen. *Physical metallurgy*. Elsevier, 1996.
- [112] R.E. Smallman and R.J. Bishop. *Modern physical metallurgy and materials engineering*. Butterworth-Heinemann, 1999.
- [113] J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, S. Denis, G. Cailleaud, and N. Späth. Transformation kinetics and microstructures of Ti17 titanium alloy during continuous cooling. *Materials Science and Engineering A*, 448 :135–145, 2007.
- [114] R.P. Elliott, B.W. Levinger, and W. Rostoker. System Titanium-Chromium-Molybdenum. *Trans. AIME*, 197 :1544–1548, 1953.
- [115] M. Hansen, E.L. Kamen, H.D. Kessler, and D.J. McPherson. System titanium-molybdenum and titanium-columbium. *J. Metals (N.Y.)*, 3 :881–889, 1951.
- [116] J.L. Taylor and P. Duwez. System Aluminum-Molybdenum-Titanium. *J. Metals*, 5 :253, 1953.
- [117] W.B. Pearson. *Metal physics and physical metallurgy - A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. Pergamon Press, 1956.
- [118] J.L. Murray. *Phase diagram of binary titanium alloys - The Chromium-Titanium system*. Materials Park, 1987.
- [119] M. Khelifa, E. Aeby-Gautier, S. Denis, P. Archambault, and J.P. Sarteaux. Analysis of the mechanical behaviour of metastable β titanium alloys. Influence of the phase transformation. In G. Lütjering and J. Albrecht, editors, *Ti-2003, Science and Technology Proc. 10th conference on Titanium*, pages 1599–1606. Wiley-VCH, 2004.
- [120] W.B. Pearson. *Handbook of lattice spacings and structures of metals*, volume 2. Pergamon Press, 1967.
- [121] E. Aeby-Gautier, B. Denand, J. Teixeira, M. Dehmas, B. Appolaire, and A. Settefrati. Influence of microstructure on tensile properties of β -metastable Ti 17 alloy. *12th World Conference on Titanium, Beijing*, 2012.

- [122] J.W. Christian. Lattice correspondence, atomic site correspondence and shape change in "diffusional-displacive" phase transformations. *Progress in Materials Science*, 42 :101–108, 1997.
- [123] W. Pitsch and A. Schrader. The shape of precipitation of the ϵ carbide in the ferrite and in the martensite during tempering. *Archs. Eisenhütt.*, 29 :715–719, 1958.
- [124] D.I. Potter. The structure, morphology and orientation relationship of V_3N in α -Vanadium. *Journal of the Less Common Metals*, 31(2) :299–309, 1973.
- [125] W. Rong and G.L. Dunlop. The crystallography of secondary carbide precipitation in high speed steel. *Acta Metallurgica*, 32(10) :1591–1599, 1984.
- [126] T. Furuhashi, J.M. Howe, and H.I. Aaronson. Interphase boundary structures of intragranular proeutectoid α plates in a hypoeutectoid Ti-Cr alloy. *Acta metall. mater.*, 39(11) :2873–2886, 1991.
- [127] T. Furuhashi and H.I. Aaronson. Computer modeling of partially coherent b.c.c. :h.c.p. boundaries. *Acta metall. mater.*, 39(11) :2857–2872, 1991.
- [128] T. Furuhashi, T. Ogawa, and T. Maki. Atomic structure of interphase boundary of an α precipitate plate in a β Ti-Cr alloy. *Philosophical Magazine Letters*, 72(3) :175–183, 1995.
- [129] E. Lee, R. Banerjee, S. Kar, D. Bhattacharyya, and H.L. Fraser. Selection of α variants during microstructural evolution in α/β titanium alloys. *Philosophical Magazine*, 87(22-24) :3615–3627, 2007.
- [130] G. Qiang, W. Qing, H. Xiu-Li, S. Dong-Li, W. Xu, and W. Gao-Hui. Crystalline characteristics of alpha precipitates in Ti-15V-3Sn-3Al-3Cr alloy. *Micron*, 4 :565–570, 2010.
- [131] N. Miyano, H. Fujiwara, K. Ameyama, and G.C. Weatherly. Preferred orientation relationship of intra- and inter-granular precipitates in titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 333 :85–91, 2002.
- [132] F. Ye, W.Z. Zhang, and D. Qiu. A TEM study of the habit plane structure of intragranular proeutectoid α precipitates in a Ti-7.26 wt%Cr alloy. *Acta Materialia*, 52 :2449–2460, 2004.
- [133] U. Dahmen. Orientation relationships in precipitation systems. *Acta Metallurgica*, 30(1) :63–73, 1982.
- [134] M. Kato, S. Onaka, and T. Fujii. Energy consideration for variant selection in precipitation on dislocations. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2 :375–380, 2001.
- [135] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, and T.A. Read. On the theory of the formation of martensite. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 197 :1503–1515, 1953.
- [136] J.S. Bowles and J.K. Mackenzie. The crystallography of martensite transformations I. *Acta Metallurgica*, 2 :129–137, 1954.

- [137] J.K. Mackenzie and J.S. Bowles. The crystallography of martensite transformations II. *Acta Metallurgica*, 2 :138–147, 1954.
- [138] J.S. Bowles and J.K. Mackenzie. The crystallography of martensite transformations. III. Face-centred cubic to body-centred tetragonal transformations. *Acta Metallurgica*, 2 :224–234, 1954.
- [139] S.M.C. van Bohemen, A. Kamp, R.H. Petrov, L.A.I. Kestens, and J. Sietsma. Nucleation and variant selection of secondary α plates in a β Ti alloy. *Acta Materialia*, 56 :5907–5914, 2008.
- [140] J.D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 241(1226) :376–396, 1957.
- [141] J.D. Eshelby. The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 252(1271) :561–569, 1959.
- [142] A.G. Khachaturyan. *Theory of structural transformations in solids*. John Wiley and Sons, 1983.
- [143] J.K. Lee, D.M. Barnett, and H.I. Aaronson. The elastic strain energy of coherent ellipsoidal precipitates in anisotropic crystalline solids. *Metallurgical Transactions A*, 8A :963–970, 1977.
- [144] C. Zener. Kinetics of decomposition of austenite. *Transactions of AIME*, 167 :550–595, 1946.
- [145] F.C. Frank. Radially symmetric phase growth controlled by diffusion. *Proc. Roy. Soc.*, A 201 :586–599, 1950.
- [146] Y. Le Bouar, A. Loiseau, and A.G. Khachaturyan. Origin of chessboard-like structures in decomposing alloys. Theoretical model and computer simulation. *Acta Materialia*, 46(8) :2777–2788, 1998.
- [147] D. Rodney, Y. Le Bouar, and A. Finel. Phase field method and dislocations. *Acta Materialia*, 51(1) :17–30, 2003.
- [148] A. Finel, G. Boussinot, Y. Le Bouar, and Q. Bronchart. Quantitative phase field modeling. *JOM*, 56 :215, 2004.
- [149] Y. Li, S. Hu, Z. Liu, and L. Chen. Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :3878–3880, 2001.
- [150] S. Choudhury, Y. Li, C. Kril III, and L.Q. Chen. Phase-field simulation of polarization switching and domain evolution in ferroelectric polycrystals. *Acta Materialia*, 53 :5313–5321, 2005.
- [151] J. Zhang and L. Chen. Phase-field microelasticity theory and micromagnetic simulations of domain structures in giant magnetostrictive materials. *Acta Materialia*, 53 :2845–2855, 2005.

- [152] L.Q. Chen. Phase-field models for microstructure evolution. *Annual Review of Materials Research*, 32 :113–140, 2002.
- [153] R. Abeyaratne and J.K. Knowles. *Evolution of phase transitions. A continuum theory*. Cambridge University Press, 2006.
- [154] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelber, R. Prieler, G.J. Schmitz, and J.L.L. Rezende. A phase field concept for multiphase systems. *Physica D*, 94 :135–147, 1996.
- [155] S.G. Kim, W.T. Kim, and T. Suzuki. Phase-field model for binary alloys. *Physical Review E*, 60(6) :7186–7197, 1999.
- [156] Y. Wang and A.G. Khachaturyan. Three-dimensional field model and computer modeling of martensitic transformations. *Acta Materialia*, 45(2) :759–773, 1997.
- [157] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants. An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32 :268–294, 2008.
- [158] H.B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. John Wiley and Sons, 1985.
- [159] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J. Chem. Phys.*, 28 :258–267, 1958.
- [160] L.D. Landau. Theory of phase transformations. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 11(26) :545, 1937.
- [161] J.A. Warren and W.J. Boettinger. Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase field method. *Acta metall. mater.*, 43(2) :689–703, 1995.
- [162] D. Kessler, O. Krüger, and J.F. Scheid. Construction d’un modèle de champ de phase à température homogène pour la solidification d’un alliage binaire. Rapport technique, chaire d’analyse et analyse numérique, département de mathématiques, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1998.
- [163] A. Viardin. *Modélisation par champs de phase de la croissance de la ferrite allotriomorphe dans les aciers Fe-C-Mn*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.
- [164] J. Eiken, B. Böttger, and I. Steinbach. Multiphase-field approach for multicomponent alloys with extrapolation scheme for numerical application. *Physical Review E*, 73 :066122, 2006.
- [165] J. Tiaden, B. Nestler, H. Diepers, and I. Steinbach. The multiphase-field model with an integrated concept for modelling solute diffusion. *Physica D*, 115 :73–86, 1998.
- [166] N. Zhou, C. Shen, M. Mills, and Y. Wang. Large-scale three-dimensional phase field simulation of γ' -rafting and creep deformation. *Philosophical Magazine*, 90(1-4) :405–436, 2010.

- [167] J.F. Ganghoffer, S. Denis, E. Gautier, A. Simon, K. Simonsson, and S. Sjöström. Micromechanical simulation of a martensitic transformation by finite elements. *Journal de Physique IV*, 1 :77–82, 1991.
- [168] J.F. Ganghoffer and K. Simonsson. A micromechanical model of the martensitic transformation. *Mechanics of Materials*, 27 :125–144, 1998.
- [169] F. Barbe, R. Quey, and L. Taleb. Numerical modelling of the plasticity induced during diffusive transformation. case of a cubic array of nuclei. *European Journal of Mechanics A/Solids*, 26(4) :611–625, 2007.
- [170] F. Barbe, R. Quey, L. Taleb, and E. Souza de Cursi. Numerical modelling of the plasticity induced during diffusive transformation. an ensemble averaging approach for the case of random arrays of nuclei. *European Journal of Mechanics A/Solids*, 27 :1121–1139, 2008.
- [171] K. Ammar, B. Appolaire, G. Cailletaud, F. Feyel, and S. Forest. Formulation éléments finis des modèles de champ de phases basée sur la théorie de l'équilibre des microforces. *PlastOx 2007*, pages 117–129, 2009.
- [172] K. Ammar, B. Appolaire, G. Cailletaud, and S. Forest. Phase field modeling of elasto-plastic deformation induced by diffusion controlled growth of a misfitting spherical precipitate. *Philosophical Magazine Letters*, 91(3) :164–172, 2011.
- [173] H. Moulinec and P. Suquet. A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 157 :69–94, 1998.
- [174] J.C. Michel, H. Moulinec, and P. Suquet. A computational method based on augmented Lagrangians and Fast Fourier Transforms for composites with high contrast. *CMES*, 1(2) :79–88, 2000.
- [175] V. Vinogradov and G.W. Milton. An accelerated FFT algorithm for thermoelastic and nonlinear composites. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 76(11) :1678–1695, 2008.
- [176] G. Boussinot, Y. Le Bouar, and A. Finel. Phase-field simulations with inhomogeneous elasticity : Comparison with an atomic-scale method and application to superalloys. *Acta Materialia*, 58 :4170–4181, 2010.
- [177] J. Zeman, J. Vondřejc, J. Novák, and I. Marek. Accelerating a FFT-based solver for numerical homogenization of periodic media by conjugate gradients. *Journal of Computational Physics*, 229 :8065–8071, 2010.
- [178] S. Brisard and L. Dormieux. FFT-based methods for the mechanics of composites : A general variational framework. *Computational Materials Science*, page In press, 2010.
- [179] E. Kröner. *Statistical Continuum Mechanics*. Springer-Verlag, Wien, 1972.
- [180] <http://www.fft.w.org/>.

- [181] J.C. Michel, H. Moulinec, and P. Suquet. A computational scheme for linear and non-linear composites with arbitrary phase contrast. *Int. J. Numer. Meth. Engng*, 52 :139–160, 2001.
- [182] L.Q. Chen and J. Shen. Applications of semi-implicit Fourier-spectral method to phase field equations. *Computer Physics Communications*, 108 :147–158, 1998.
- [183] T. Furuhashi, H. Nakamori, and T. Maki. Crystallography of α phase precipitated on dislocations and deformation twin boundaries in a β titanium alloy. *Materials Transactions, JIM*, 33(6) :585–595, 1992.
- [184] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, and G. Vogl. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. I. bcc titanium. *Physical Review B*, 43 :10933–10947, 1991.
- [185] E.S. Fischer and C.J. Renken. Single-crystal elastic moduli and the hcp \rightarrow bcc transformation in Ti, Zr, and Hf. *Physical Review*, 135 :482–494, 1964.
- [186] J.B. Newkirk and A.H. Geisler. Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium. *Acta Metallurgica*, 1 :370–374, 1953.
- [187] A.J. Williams, R.W. Cahn, and C.S. Barrett. The crystallography of the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in titanium. *Acta Metallurgica*, 2 :117–128, 1954.
- [188] N. Miyano, T. Norimura, T. Inaba, and K. Ameyama. Reasons for formation of triangular α precipitates in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al β titanium alloy. *Materials Transactions, JIM*, 47(2) :341–347, 2006.
- [189] N. Miyano, K. Ameyama, N. Hirano, and Y. Takao. FEM analysis based on the 3D-NCS model for precipitate morphology in the BCC/HCP system. *Materials Science and Engineering A*, 480 :464–471, 2008.
- [190] F. Larché and J.W. Cahn. Thermochemical equilibrium of multiphase solids under stress. *Acta Metallurgica*, 26 :1579–1589, 1978.
- [191] J. Cahn and F. Larché. A simple model for coherent equilibrium. *Acta Metallurgica*, 32(11) :1915–1923, 1984.
- [192] W.C. Johnson and J.D. Alexander. Interfacial conditions for thermomechanical equilibrium in two-phase crystals. *J. Appl. Phys.*, 59(8) :2735–2746, 1986.
- [193] Y.W. Chai, H.Y. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki. Self-accommodation in Ti-Nb shape memory alloys. *Acta Materialia*, 57 :4054–4064, 2009.
- [194] Q. Bronchart, Y. Le Bouar, and A. Finel. New coarse-grained derivation of a phase field model for precipitation. *Physical Review Letters*, 100(015702), 2008.
- [195] C. Shen, J.P. Simmons, and Y. Wang. Effect of elastic interaction on nucleation : I. Calculation of the strain energy of nucleus formation in an

- elastically anisotropic crystal of arbitrary microstructure. *Acta Materialia*, 54 :5617–5630, 2006.
- [196] G. Mills and H. Jonsson. Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption : Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems. *Physical Review Letters*, 72 :1124–1127, 1994.
- [197] G. Mills, H. Jnsson, and G.K. Schenter. Reversible work transition state theory : application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surface Science*, 324(2-3) :305–337, 1995.
- [198] H. Jonsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, chapter Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. World Scientific, 1998.
- [199] F. Prima, J. Debuigne, M. Boliveau, and D. Ansel. Control of omega phase volume fraction precipitated in a beta titanium alloy : Development of an experimental method. *Journal of Materials Science*, (19) :2219–2221, 2000.
- [200] M. Avrami. Kinetics of phase change. I : General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12) :1103–1112, 1939.
- [201] M. Avrami. Kinetics of phase change. II : Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2) :212–224, 1940.
- [202] M. Avrami. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. *The Journal of Chemical Physics*, 9(2) :177–184, 1941.
- [203] W.A. Johnson and R.F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. AIME*, 135 :416, 1939.
- [204] A.N. Kolmogorov. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Matem*, (3) :355, 1937.
- [205] E. Laude, E. Gautier, and S. Denis. Calculation of transformation kinetics of titanium alloys during continuous cooling. application to the β -CEZ alloy. In P.A. Blenkinsop, W.J. Evans, and H.M. Flower, editors, *Titanium '95 : Science and Technology, Proceedings of the 8th World Conference on Titanium*, pages 2330–2337, 1996.
- [206] S. Malinov, W. Sha, and P. Markovsky. Experimental study and computer modelling of the $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ phase transformation in β 21s alloy at isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 348(1-2) :110–118, 2003.
- [207] J. Burke. *The kinetics of phase transformations in metals*. Pergamon Press, 1965.
- [208] J.W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys. PART I - Equilibrium and general kinetic theory*. Pergamon Press, 1975.
- [209] J.W. Cahn. Transformation kinetics during continuous cooling. *Acta Metall.*, 4(6) :572–575, 1956.

- [210] E. Scheil. Anlaufzeit der Austenitumwandlung. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 8 :565–567, 1935.
- [211] J. Da Costa Teixeira, L. Hélicher, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, G. Cailleaud, S. Denis, and N. Späth. Prediction of the kinetics of the phase transformations and the associated microstructure during continuous cooling in the Ti17 alloy. *J. Phys. IV*, 120 :93, 2004.
- [212] Code de calcul par éléments finis ZéBuLoN, http://www.mat.ensmp.fr/recherche/valorisation/fr_zebulon.php.
- [213] Y. Combres and B. Champin. Traitements thermiques des alliages de titane. In *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, number M 1 335.
- [214] R.F. Almgren. Second order phase field asymptotics for unequal conductivities. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, 59 :2086–2107, 1999.
- [215] A. Karma and W.J. Rappel. Phase field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics. *Physical Review E*, 53 :3017–3020, 1996.
- [216] M.Ode, W.T. Kim, S.G. Kim, and T. Suzuki. Phase-field model for solidification of ternary alloys. *ISIJ International*, 40(9) :870–876, 2000.
- [217] C.P. Luo and G.C. Weatherly. The invariant line and precipitation in a Ni-45 wt%Cr alloy. *Acta Metallurgica*, 35(8) :1963–1972, 1987.

Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable

Résumé

L'étude réalisée porte sur la formation des microstructures par changement de phases dans l'alliage de titane β -métastable Ti-5553.

Les transformations de phase ont été caractérisées au refroidissement depuis le domaine monophasé β et au cours de revenus après mise en solution dans le domaine β (ou $\alpha + \beta$) et trempe. L'influence des paramètres du traitement thermique (vitesses de refroidissement et de chauffage, températures de transformation) sur les cinétiques de changements de phase, sur les séquences de précipitation et sur les mécanismes de transformation a été abordée par suivi des variations de résistivité électrique, par DRX in situ sous rayonnement synchrotron et par microscopies (optique et électronique). L'évolution des paramètres de maille des phases et de la largeur à mi-hauteur des pics de la phase β a permis de mettre en évidence les variations de composition chimique et les changements d'état de contrainte engendrés lors des transformations. Les conditions de formation des phases métastables (α'' , ω) aux températures inférieures à 500°C ont été caractérisées comme leur influence sur les microstructures finales et en conséquence sur les propriétés mécaniques.

Pour mieux appréhender la précipitation intragranulaire de la phase α , deux modèles (Eshelby et champ de phase) ont été développés afin de prédire les évolutions morphologiques des précipités. Ces modèles prennent en compte un comportement élastique anisotrope et hétérogène pour les deux phases. Nous avons montré que l'énergie élastique générée lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ pilote en grande partie la forme et l'orientation des précipités ainsi que leur arrangement spatial. Les résultats du calcul sont proches des observations microstructurales.

Mots clés : Alliages de titane β -métastable, transformations de phase, modélisation par champ de phase, diffraction des rayons X à haute énergie

Experimental study and phase field modelling of α formation in near β titanium alloys

Abstract

The present study is mainly about microstructures formation during phase changes in the near β titanium alloy Ti-5553.

Phase transformations were characterized on cooling from the β phase field and on ageing after solutionizing in the β (or $\alpha + \beta$) phase field and quenching. The influence of heat treatment parameters (cooling and heating rates, transformation temperatures) on phase transformation kinetics, precipitation sequences and transformation mechanisms was analysed using electrical resistivity measurements, in situ high energy X-Ray diffraction and microscopy (optical and electron). Cell parameters evolution of each phase and full width at half maximum variations of β phase peaks have allowed to highlight the changes of the chemical composition and the stress state during phase transformation. Formation of metastable phases (α'' , ω) at temperatures lower than 500°C were characterized as well as their influence on final microstructures and therefore on mechanical properties.

For better understanding the intragranular precipitation of the α phase, two models (Eshelby and phase field) were developed in order to predict morphological evolutions of the precipitates. These models take into account the anisotropic and heterogeneous behaviour for both phases. We have shown that the elastic strain energy generated by $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation drives to a large extent the precipitate shape and orientation as well as their spatial arrangement. Calculation results are close to microstructural observations.

Keywords : Near β titanium alloys, phase transformations, phase field modelling, high energy X-Ray diffraction