



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

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité: Science et Ingénierie des Matériaux

Modélisation des évolutions microstructurales par changement de phases dans les alliages de titane β -métastables

présentée par

Paolo DI NAPOLI

soutenue publiquement le 12 novembre 2010

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Mr Yves Bréchet Mr Michel Rappaz
<i>Examineurs</i>	Mr Sybrand Van der Zwaag Mr Éric Andrieu
<i>Encadrants</i>	Mme Elisabeth Aeby-Gautier, directrice de thèse Mr Benoît Appolaire, co-directeur de thèse
<i>Invitée</i>	Mme Adeline Bénéteau

À ma sœur

Remerciements

My first acknowledgement to Elisabeth Gautier, director of this PhD work, whose support with extremely valuable suggestions, comments and discussions has been of great help to pursue the targets of the project and it has more than positively contributed to a smooth excursus of this three years work.

Special thanks to SNECMA and to the French government for the sponsorship of the PhD with a CIFRE scholarship. In particular I am grateful to Marie Mineur and Adeline Bénéteau for believing in my work and offering at each meeting a very active participation, enhancing a stimulating interaction between industry demands and scientific research.

This thesis could not have reached its goals without the modelling and experimental work on titanium alloys of Julien Teixeira, Ludovic Hélicher, Fabien Bruneseaux and Emmanuelle Laude. I would wish to thank them for the precious basis over which my model has been developed.

The large experimental data and the strong “know how” on titanium metallurgy and on simulation techniques constitute some of the peculiar features of the former GT3 team (now IJL-303) whose members belongs now to department SI2M, directed and represented by Sabine Denis, head of the department, I am pleased to acknowledge.

My biggest thanks goes to Benoît Appolaire, upon whom my knowledge, my experience and my scientific career have grown. His daily and strong support, spanning from science to everyday life has allowed me to believe in my work, by stimulating and challenging me in many moments during these three years. I feel in debt towards the incredible assistance Benoît has offered me and no other projects I shall start in my future without thinking of his extremely valuable tips. The entire period in another country, working and living as a foreigner, has constituted an important challenge and, even more evident, it has provided me with a unique enrichment. I sense neither regrets nor negative feelings about it, this coming from the amazing hospitality I’ve been offered, naturally cradling me to the real sensation of being at Home, from the very beginning. I really appreciate for this the close presence of many people in my same conditions and the important friendships created with some of them. Thank you Ghassan, JF, Parham, Miha, Olivier, Julien, Benoît, Ozlem, Pilin and Raphaëlle.

Constantly, during this whole time, my strength in difficult moments and the integrity of thinking when doubts have arisen have been powered by the warm and sure presence in my heart of my family and my love Serena.

Thank you all, Merci, grazie di cuore a tutti!

Table des matières

Introduction	3
1 Généralités	5
1.1 Métallurgie des alliages de titane	6
1.1.1 Le titane et ses alliages	6
Alliages α et pseudo- α	7
Alliages $\alpha + \beta$	7
Alliages β et pseudo- β	7
1.1.2 Transformations de Phases et Microstructures associées	8
1.2 Objectifs scientifiques et industriels	12
Traitement thermo-mécanique de l'alliage	12
1.3 Quelques considérations générales sur le modèle	16
2 Le modèle TITAN	19
2.1 Description thermodynamique	20
2.1.1 L'approche CalPhaD	20
2.1.2 Le modèle de sous-réseaux	22
2.1.3 Conditions d'équilibre dans un système fermé	25
2.2 Unités morphologiques et séquence de transformation	29
2.2.1 Du β polycristallin aux classes de joints de grain	31
2.2.2 α_{gb} aux joints de grain β	33
2.2.3 Colonies : α_{wgb} et β_i	34
2.2.4 Morphologie intragranulaire α_{wi}	36
2.3 Germination	37
2.3.1 Germination d' α_{gb}	37
2.3.2 Apparition des colonies : α_{wgb} et β_i	39
2.3.3 Germination d' α_{wi}	41
2.4 Croissance-dissolution	43
2.4.1 Équilibre aux interfaces α/β	44
2.4.2 Longueurs caractéristiques de diffusion	47
2.5 Bilans de soluté	51

3 Résultats	53
3.1 Thermodynamique et validation numérique	54
3.1.1 Thermodynamique des systèmes d'alliage Ti17 et Ti5553	54
3.1.2 Influence de l'oxygène	59
3.2 Germination	62
3.2.1 Force motrice de germination	62
3.2.2 Flux de germination d' α_{gb}	63
3.2.3 Apparition des colonies d' α_{wgb}	65
3.2.4 Germination d' α_{wi}	66
3.3 Croissance/dissolution	70
3.3.1 Croissance sphérique	71
Sans diffusion dans α	71
Avec diffusion dans α	77
3.3.2 Croissance de colonies de plaquettes	81
3.3.3 Croissance compétitive : sphères contre plaquettes	92
3.3.4 Dissolution	94
3.4 Application à l'alliage Ti17	98
3.4.1 Introduction	98
Données d'entrée	99
3.4.2 Cinétiques de transformation en condition isotherme	103
3.4.3 Cinétiques de transformation en condition anisotherme	112
Conclusion	115
Références	119
A Équations d'équilibre : considérations numériques	123
B Formulation des bilans globaux	133
C Longueurs de diffusion	137
C.1 Dans un précipité	137
C.2 Échanges entre β_i et β_e	138
D Données de diffusion	141
D.1 Système Ti-V-O	141
D.2 Système Ti17	142
Table des notations et symboles	144

Introduction

Les alliages de titane sont employés dans de nombreux secteurs industriels, grâce d'une part à leurs très bonnes propriétés spécifiques, depuis la température ambiante jusqu'à des températures d'emploi de 500°C ; d'autre part à leur excellente résistance à la corrosion. La densité du titane est en effet environ la moitié de celle des aciers et le double de celle des alliages d'aluminium. L'utilisation importante de ce matériau dans le secteur aéronautique a conduit à l'amélioration et l'optimisation des outils d'élaboration, de mise en forme et des gammes de traitement, comme au développement de nouveaux alliages. Les gammes de traitements thermomécanique et thermique suivies dans l'industrie permettent de mettre en forme le matériau, en vue d'obtenir la pièce finale, et d'acquérir les propriétés physiques et mécaniques spécifiques à chaque application. Dans un moteur aéronautique, par exemple, on peut compter plusieurs familles d'alliages de titane, dans différents composants soumis à diverses sollicitations. Parmi les alliages les plus communément employés, outre le titane commercialement pur ou très faiblement allié (Ti-CP ou Ti40 par exemple), nous pouvons citer les alliages Ti6242 (6%Al, 2%Sn, 4%Zr, 2%Mo), le Ti6246 (6%Al, 2%Sn, 4%Zr, 4%Mo), le Ti17, le nouveau Ti5553, et le plus connu TA6V4 (6%Al, 4%V). Les propriétés de chaque alliage dépendent de leur composition chimique et des gammes de traitement appliquées. Ces propriétés sont liées aux microstructures obtenues après traitements. Parce que dans les pièces industrielles, généralement massives, les conditions de traitement sont locales, et changent d'un endroit à l'autre, on observe une distribution hétérogène des propriétés associée à la distribution microstructurale. Pour connaître la variabilité des propriétés, et la prendre en compte, il est donc nécessaire de connaître la distribution des microstructures, d'une part, et les relations entre microstructures et propriétés d'autre part. Par ailleurs, il est également important d'analyser l'influence de divers paramètres du traitement sur la microstructure finale.

Nous avons réalisé ce travail dans le cadre d'une coopération entre Snecma et le LSG2M (IJL-SI2M aujourd'hui). Son objectif principal est de créer un outil numérique permettant de calculer les évolutions microstructurales associées aux changements de phases à l'état solide $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ des alliages de titane, lors de traitements thermiques complexes, à partir d'un état initial monophasé β , qui a pu, ou non, être déformé plastiquement. On rend compte de cette dernière condition par l'état microstructural de la phase parente β , issu des opérations de forgeage. Cette étude fait suite aux travaux de thèse d'E. Laude [11], L. Hélicher [6] et J. da Costa Teixeira [7]. Nous nous en sommes inspirés pour développer un outil générique utilisable pour un ensemble d'alliages de titane ; nous l'avons appliqué à l'alliage industriel dénommé commercialement Ti17.

L'objectif principal étant la prévision des microstructures, nous introduisons dans le chapitre 1, les différentes phases et morphologies caractéristiques des alliages de titane, qui sont la signature des conditions de transformation, c'est-à-dire du traitement thermique appliqué. Nous n'avons pas cherché à détailler toutes les transformations de phases qu'on peut rencontrer, ni à traiter certains cas plus particuliers ou spécifiques. Nous nous sommes focalisés sur le schéma de traitement industriel caractéristique de la famille d'alliages β -métastables, dont le Ti17 fait partie. Par la suite, nous mentionnons très rapidement quelques modèles antérieurs pour prédire les cinétiques de transformation de phase, avant d'identifier les éléments absents des modèles existants, mais cependant nécessaires pour atteindre les objectifs de cette étude.

Le chapitre 2 est dédié à la description synthétique des différentes composantes du modèle, que certaines annexes exposent de manière plus détaillée. L'approche utilisée pour décrire la thermodynamique de l'alliage est tout d'abord présentée. Puis nous abordons la description géométrique simplifiée des microstructures et les lois de germination/apparition des différentes morphologies d' α que nous avons adoptées. Nous complétons la description du modèle par la formulation des conditions aux interfaces, puis des bilans globaux de soluté.

Au chapitre 3, nous présentons les résultats obtenus avec ce nouvel outil : en premier lieu sur un alliage ternaire modèle Ti-V-O ; en second lieu sur l'alliage industriel Ti17. Nous avons réalisé les calculs sur Ti-V-O dans le but d'analyser plus avant les prédictions du modèle, notamment (i) les évolutions de composition des phases au regard des équilibres thermodynamiques, (ii) d'étudier l'influence de la forme des précipités, et (iii) d'évaluer l'importance de la diffusion des éléments d'alliage dans la phase fille. Dans ce chapitre, nous indiquons clairement les paramètres d'entrée du modèle et nous présentons les évolutions d'un certain nombre de grandeurs, soigneusement sélectionnées, que le modèle est capable de prédire. Enfin, dans le cas de l'alliage Ti17, on compare les calculs de cinétique de transformation en conditions de transformation isotherme, et au cours de refroidissements continus, à des mesures expérimentales (diagrammes TTT et TRC). Ces comparaisons servent à déterminer, en conclusion, les points forts du modèle comme ses points faibles, qui constituent une base pour les perspectives futures de ce travail.

1. Généralités

Le titane pur et ses alliages présentent un ensemble de propriétés particulièrement intéressantes dont une faible densité, d'environ $4,5 \text{ kg/m}^3$, de très bonnes caractéristiques mécaniques (charge de rupture allant jusqu'à $1,5 \text{ GPa}$), une résistance à la corrosion incomparable et des propriétés de biocompatibilité. Ces alliages sont donc utilisés pour diverses applications, allant du domaine biomédical (implants dentaires, prothèse de hanche ou de genou, vis, orthodontie ...), à l'industrie chimique (échangeurs), pétrolière avec des environnements agressifs (milieu salin), à l'industrie aéronautique pour les bonnes propriétés mécaniques spécifiques et la tenue à la corrosion (disques de moteur, aubes fan, train d'atterrissage ...). Les propriétés finales sont obtenues par le choix de la composition de l'alliage et par une optimisation de l'ensemble de la chaîne d'élaboration, de traitements thermomécaniques et thermiques qui visent à conférer à la pièce les microstructures souhaitées. Les microstructures d'emploi peuvent être complexes et résultent de la déformation à chaud ainsi que des transformations de phases à l'état solide qui se produisent au cours des traitements. Aussi, pour une composition chimique donnée, les conditions de déformation (température, vitesse, taux) et les traitements thermiques sont à prendre en compte pour prévoir la microstructure finale. Dans le cas d'un forgeage dans le domaine monphasé β , la température de déformation, la vitesse et le taux de déformation vont jouer sur la taille, la morphologie et la texture des grains β , comme sur leurs cinétiques de restauration et de recristallisation. La morphologie des nouveaux grains/précipités et leur arrangement spatial sont en revanche contrôlés par les transformations de phases à l'état solide qui se produisent au refroidissement, et au cours des traitements ultérieurs. Ils sont également dépendants de la taille des grains parents. C'est pourquoi nous rappelons quelques généralités sur les alliages de titane, les transformations de phases qui sont observées et les microstructures résultantes.

1.1 Métallurgie des alliages de titane

1.1.1 Le titane et ses alliages

À température ambiante et pression atmosphérique, la structure cristalline du titane pur est hexagonale compacte (HCP α) avec un rapport c/a de 1,587 [1, 2]. À 882°C, température de transus, le métal subit une transformation allotropique de la structure HCP vers la structure cubique centrée (CC β). La phase β est stable jusqu'à la température de fusion égale à 1670°C. Pour une grande part des alliages de titane, les phases stables sont les phases α et β . Suivant leur composition chimique, des phases métastables (hors équilibre) peuvent se former s'ils sont soumis à un refroidissement rapide, voire à des traitements à basse température, ou à des déformations. Les structures formées peuvent être de type martensitique α' et α'' , respectivement hexagonale compacte et orthorhombique, ou de type non-martensitique, comme ω . La formation de cette dernière est expliquée par le passage d'une onde de déplacement (de l'anglais *displacement wave*) qui confère un caractère non-diffusif à la transformation, mais sans qu'il y ait déformation à plan invariant (IPS)¹ comme pour la martensite [3]. La présence de phase ω conduit généralement à une diminution des propriétés de l'alliage (notamment la ductilité), à la différence de la martensite qui peut conduire à améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Notre travail ne porte pas sur la formation de ces phases métastables, mais sur celle des phases d'équilibre α et β , dans les domaines de température où elles coexistent.

L'emploi des alliages de titane a fortement augmenté depuis les années quarante, qui ont vu une amélioration notable des procédés d'élaboration de l'éponge de titane, comme celle des alliages. L'introduction de l'alliage TA6V (autrement dit Ti-6Al-4V ou plus simplement Ti64) a conduit à un changement radical dans les applications aéronautiques à cause du bon compromis haute résistance mécanique et tenue à la corrosion. Le TA6V est encore l'alliage le plus utilisé, mais des demandes de propriétés plus spécifiques ont conduit à la conception de plusieurs autres types d'alliage. La nature des éléments d'alliage et leurs interactions mutuelles jouent un rôle fondamental sur les phases en présence, leur composition et donc sur les caractéristiques mécaniques. Le rayon atomique du titane vaut $r_{\text{Ti}} = 1,47 \text{ \AA}$; les éléments d'alliage substitutionnels sont tous les éléments dont le rayon atomique est compris entre $0,85 r_{\text{Ti}}$ et $1,15 r_{\text{Ti}}$. Les éléments de petit rayon atomique ($r_{\text{H}}, r_{\text{O}}, r_{\text{N}}, r_{\text{C}} < 0,59 r_{\text{Ti}}$) s'insèrent dans les sites interstitiels. La classification des éléments d'alliage respecte leur affinité avec la phase α ou β . Comme montré sur la figure 1.1, la nature d'un élément α -gène conduit à augmenter le domaine de stabilité de la phase α qui est présente à des températures plus élevées. De même, un élément β -gène conduit à étendre le domaine de stabilité de la phase β , c'est-à-dire à l'observer à plus basse température. En conséquence, les éléments chimiques sont classés comme α -gènes ou β -gènes. Les principaux éléments α -gènes sont Al, O, N, C, B. Les éléments β -gènes sont Mo, V, Nb, Ta, Mn, Fe, H... Certains éléments comme Zr, Sn et Si n'affectent pas visiblement le diagramme de phase et sont considérés comme neutres. Les alliages de titane sont classés suivant les phases existant à température ambiante. On distingue ainsi principalement trois classes.

¹Invariant Plane Strain.

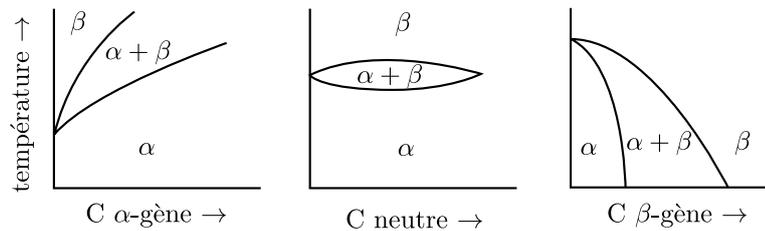


Fig. 1.1 – Représentation schématique de l'influence des éléments d'alliage sur les diagrammes de phases.

Alliages α et pseudo- α

Les alliages α sont constitués à température ambiante de 100% de phase α . Ils sont riches en éléments α -gènes. Les alliages pseudo- α acceptent une faible quantité de phase β à température ambiante, suite à des traitements dans le domaine biphasé haute température. L'aluminium étant un élément substitutionnel α -gène prépondérant, l'effet global des éléments d'alliage est souvent décrit en terme d'aluminium équivalent, qui tient compte du poids des éléments principalement α -gènes [2] :

$$\text{Al éq. (\%mass.)} = \text{Al} + \frac{1}{3} \text{Sn} + \frac{1}{6} \text{Zr} + 10 (\text{O} + \text{C} + 2\text{N}) \quad (1.1)$$

Pour une valeur d'Al éq. > 9 %mass. il peut y avoir précipitation d'aluminure de titane (Ti_3Al), qui est indésirable pour les propriétés mécaniques. Les alliages α ont une très bonne résistance à corrosion, mais ont des propriétés mécaniques plus faibles que les alliages des autres familles. Enfin, cette famille d'alliages offre une bonne affinité au soudage.

Alliages $\alpha + \beta$

Les alliages $\alpha + \beta$ sont biphasés à température ambiante. La fraction volumique des phases (à l'équilibre) est fonction de la composition de l'alliage. La présence d'éléments β -gènes conduit à une diminution de la température de transus, facilitant la mise en forme à chaud, et le contrôle des microstructures (formation de précipités plus fins, double population de taille ...) conduisant à une augmentation de propriétés mécaniques. Ces alliages, parmi lesquels le TA6V, montrent un bon compromis entre résistance et ductilité.

Alliages β et pseudo- β

Ces alliages sont constitués à température ambiante de phase β , stable pour les alliages β ou β -métastable, et après refroidissement rapide pour les alliages pseudo- β . Ces derniers ont une température de transus plus faible que les alliages $\alpha + \beta$ ou α . Ils sont donc plus faciles à mettre en forme à chaud, voire à froid à l'état β -métastable. De plus, on les traite thermiquement facilement, avec notamment une précipitation au revenu contrôlable, conduisant à de très bonnes propriétés mécaniques. Une déformation à froid, dans le domaine β -métastable, préalable au traitement de revenu peut encore améliorer le comportement. Enfin, les alliages β sont généralement soudables. Le caractère β -gène de ces alliages est calculé à partir d'une concentration équivalente qui est

Élément	Al	Cr	Mo	Sn	Zr	O
Concentration (%massique)	5	4	4	2	2	0,1 - 0,2

Tab. 1.1 – Composition nominale (hors titane) de l’alliage Ti17.

celle du Mo éq. donnée par l’équation empirique suivante :

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

L’alliage Ti17, sur lequel porte notre étude est un alliage pseudo- β . Sa composition est donnée dans le tableau 1.1.

1.1.2 Transformations de Phases et Microstructures associées

Les alliages de titane présentent une grande variété de microstructures, notamment une grande variété d’arrangements des phases α et β , suivant la composition de l’alliage et suivant les traitements réalisés [4]. On distingue très souvent deux grandes familles de morphologie : la morphologie lamellaire ou aciculaire, et la morphologie globulaire ou équiaxe. La première morphologie est le plus souvent issue des transformations de phases se produisant au cours du refroidissement de la phase β . Quand à la seconde elle ne peut être obtenue qu’après traitement thermomécanique dans le domaine biphasé, suivi d’un recuit dans ce même domaine. Tout traitement ultérieur de l’alliage présentant cette morphologie dans le domaine monophasé β conduira à la formation d’une structure lamellaire au refroidissement. Notre étude portant sur les cinétiques de transformation $\beta \rightarrow \alpha + \beta$, nous ne présentons que les microstructures formées par changement de phases après une mise en solution dans le domaine β .

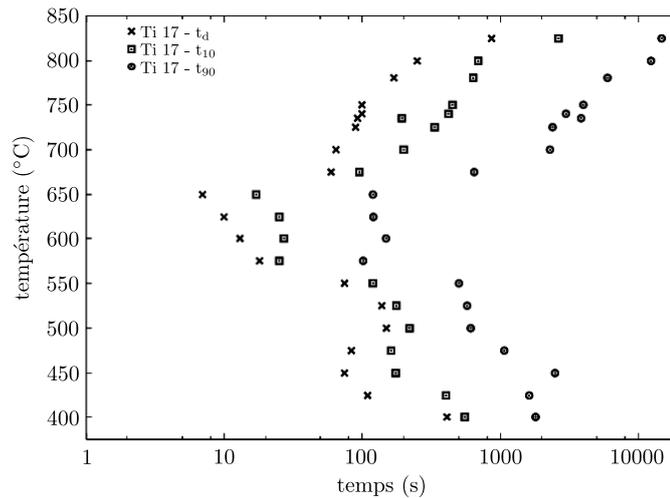


Fig. 1.2 – Diagramme TTT du Ti17 déterminé par résistivimétrie électrique [7]. Courbes des isovaleurs d’avancement de la transformation : temps de début t_d , et temps nécessaires pour atteindre 10% (t_{10}) et 90% (t_{90}) de la transformation.

L'étude des cinétiques de transformation de phases à partir du domaine β , comme celle des microstructures en résultant a fait l'objet de plusieurs travaux tant pour l'alliage Ti17 [5, 6, 7, 8, 9, 10] que pour d'autres alliages $\alpha + \beta$ et β -métastables [6, 11, 12, 13]. De nos jours, la caractérisation des cinétiques de transformation des alliages de titane se fait principalement par suivi en continu de la résistivité électrique. En effet, l'analyse thermo-dilatométrique est très peu sensible car la variation de volume qui lui est associée est très faible. Par ailleurs des méthodes calorimétriques sont généralement peu adaptées pour imposer des conditions isothermes nécessaires à l'établissement des diagrammes TTT (Transformations Temps Températures), ou encore des refroidissements rapides pour obtenir des diagrammes TRC (Transformations en Refroidissement Continu). Des études in situ plus récentes par DRX à haute énergie ont également été menées permettant de valider les méthodes globales.

La description des différentes morphologies d' α s'appuie sur les résultats obtenus par [7] pour l'alliage Ti17. La figure 1.2 présente le diagramme TTT de cet alliage, où J. Teixeira a synthétisé un ensemble de valeurs obtenues par mesures de résistivité caractérisant les cinétiques isothermes de transformation. L'alliage a été préalablement mis en solution dans le domaine β à 920°C (la température de transus pour le Ti17 vaut 890°C). Comme pour plusieurs autres alliages de titane (voir par exemple [6, 11, 13]), on identifie trois domaines de transformation différents, qui correspondent à trois types de morphologie. On peut ainsi extraire trois courbes en C de ces données, avec des nez situés à 750, 650 et 450°C.

En considérant des maintiens isothermes à des températures décroissantes, ou bien des refroidissements continus depuis le domaine β , on peut observer la séquence de transformation suivante [8].

À l'état initial, après mise en solution, la microstructure est celle d'un alliage monophasé β polycristallin, comme l'illustre la micrographie présentée figure 1.3. L'apparition d' α se produit tout d'abord aux joints des grains. Cette morphologie occupe la surface du joint et croît vers l'intérieur du grain β . Les mécanismes de germination et le mouillage de la phase α aux joints de grain sont fortement liés à l'orientation entre les grains adjacents. La présence d'une couche de phase α aux joints de grain, qu'on identifiera par la notation α_{gb} (de l'anglais : grain boundary α), conduit à l'apparition de colonies de plaquettes parallèles d' α , dites de Widmanstätten. Dans une même colonie, ces plaquettes possèdent une même orientation cristallographique et enserrant une partie de la matrice β , enrichie en éléments β -gènes. La morphologie de ces plaquettes est similaire à celle observée dans les météorites ferreuses et bien connue dans la métallurgie des aciers. Leur nom fait référence au savant autrichien Alois von Beckh-Widmanstätten qui les a décrites en 1808. La micrographie présentée figure 1.4 montre ce type de microstructure. Dans cette étude, on fera référence à cette morphologie avec le symbole α_{wgb} (de l'anglais Widmanstätten grain boundary α). On considérera souvent l'ensemble $\alpha_{\text{gb}} + \alpha_{\text{wgb}}$. La première courbe en C du diagramme TTT (figure 1.2) qui correspond au domaine de température supérieur, immédiatement sous la température de transus (700°C– 890°C), correspond à la formation de cet ensemble de morphologies [α aux joints de grain + colonies d' α]. E. Laude [11] et S. Bein [13] ont étudié la formation de ces colonies, sous forme d'ensemble $\alpha_{\text{wgb}} + \beta$ -enrichi en éléments β -gènes au cours

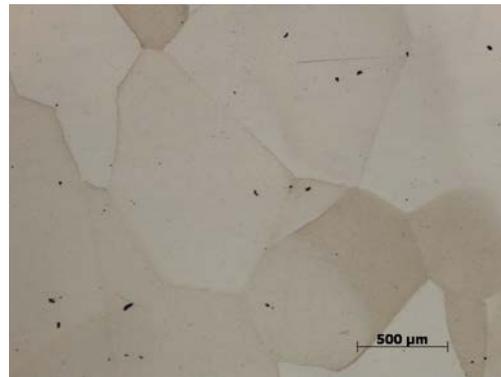


Fig. 1.3 – Microstructure résultant d'une mise en solution de 30 min à 920°C. Micrographie obtenue par microscope électronique à balayage aux électrons rétrodiffusés.

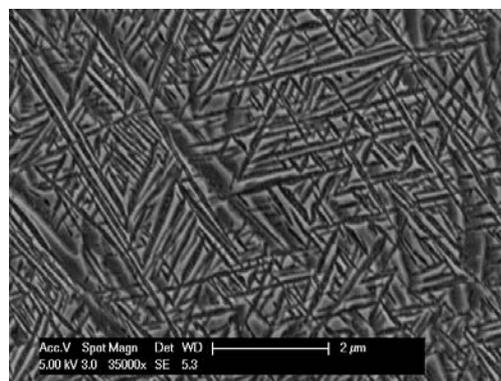


Fig. 1.4 – Maintien isotherme à 800°C : microstructure en fin de transformation. Observation MEB aux électrons rétrodiffusés.

de la croissance dans la matrice β . Les régions de β enrichies en éléments β -gènes et appauvries en éléments α -gènes présentent la même orientation cristalline que le grain parent. Nous allons la considérer comme une sorte de « morphologie » supplémentaire dans notre modélisation. Nous la noterons β_i pour β « intra-colonie ».

Aux températures de transformation inférieure à 700°C, la force motrice de transformation est suffisante pour conduire à une germination sur des sites intragranulaires (dislocations par exemple). Cette germination va conduire à un troisième type de morphologie α , de forme aciculaire sur les micrographies, et dont l'épaisseur diminue avec la température de transformation. Des épaisseurs très fines, de l'ordre de 100 nm, sont couramment observées. Nous l'appellerons α_{wi} , de l'anglais Widmanstätten intragranular. Cette morphologie α intragranulaire, que nous pouvons observer sur la figure 1.5, constitue la morphologie prépondérante de 650 à 500°C. Dans le domaine de température compris entre 700 et 600°C, les microstructures de type α_{gb} , α_{wgb} et α_{wi} coexistent. La germination se fait de manière quasi simultanée aux joints des grains et sur les sites intragranulaires. Enfin, aux températures inférieures à 500°C, la phase orthorhombique

	$\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$	α_{wi}
prépondérante	$750 < T < T_\beta$	$550 < T < 700$
présente	$525 < T < 750$	$700 < T < 750$
absente	$T < 525$	$T > 750$ et $T < 525$

Tab. 1.2 – Domaines de température (en °C) où les morphologies $\alpha_{gb}, \alpha_{wgb}$ et α_{wi} sont observées.

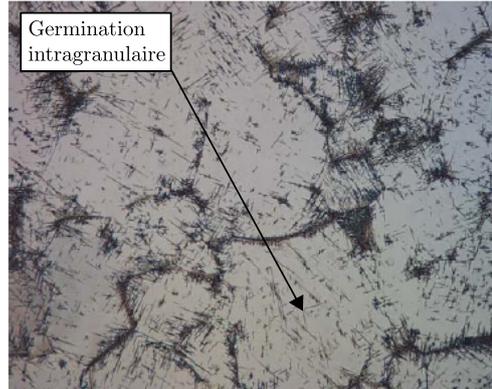


Fig. 1.5 – Maintien isotherme à 700°C, interrompu à 500 s. Observation de la microstructure en microscope optique.

α'' apparaît, comme l'a récemment étudié [9, 10]. La germination est intragranulaire et la phase formée est hors équilibre. En nous appuyant sur les travaux de [7], rappelons les « domaines de température » où l'on observe ces trois morphologies d' α . Le tableau 1.2 résume les domaines de température associées. La position des nez de température des courbes en C du diagramme TTT sont les suivantes :

- 750°C pour $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$;
- 625°C pour α_{wi} .

L'étude des cinétiques isothermes de transformation des alliages de titane montre que les diagrammes TTT présentent de grandes similarités, avec notamment dans le domaine de températures élevées² la même séquence de formation en fonction de $T_\beta - T$. De telles constatations ont été réalisées par S. Bein pour les alliages Ti6246, β -cez et Ti1023 [13], par E. Laude pour le β -cez [11], et plus récemment par M. Péquignot et A. Settefrati pour le Ti5553 [14].

On retrouve les séquences de transformation observées en condition isotherme au cours de transformations en refroidissement continu, comme l'ont par exemple montré E. Laude [11], S. Bein [13] et J. Teixeira [7, 8].

²domaine qui nous intéresse et qui correspond à la formation des trois morphologies α_{gb} , α_{wgb} et α_{wi}

1.2 Objectifs scientifiques et industriels

Notre objectif est d'établir un modèle permettant de prévoir les cinétiques de formation et d'évolution des différentes morphologies de phase α au cours des traitements thermiques post forgeage de l'alliage Ti17. Outre les cinétiques d'évolution, nous souhaitons pouvoir décrire les évolutions de taille caractéristique associée à chaque morphologie, comme celle de leur composition chimique.

L'alliage Ti17, employé principalement par Snecma pour la production de disques des compresseurs dans les moteurs aéronautiques, est un alliage pseudo- β ; sa composition a été donnée dans le tableau 1.1. Les disques sont obtenus après diverses étapes de traitements thermo-mécaniques et thermiques. Les microstructures de transformation de phases sont contrôlées par le traitement thermique post-forgeage et les traitements thermiques ultérieurs. La description de la séquence de traitement industriel et les points importants que nous avons considéré pour le modèle sont donnés ci-dessous.

Traitement thermo-mécanique de l'alliage

Les disques en alliage Ti17 sont obtenus après différentes séquences de traitement schématisées figure 1.6. Le matériau initial est généralement issu d'une billette. Les premières opérations de forgeage, non représentées ici, sont effectuées dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$. Pour le matriçage final, la pièce est chauffée à une température supérieure à la température de transus β , puis forgée. Cette étape conduit à une déformation géométrique du grain β , à une microstructure de déformation constituée de sous grains restaurés, voire de grains recristallisés dynamiquement. Au cours de la trempe ou du refroidissement après forgeage jusqu'à la température ambiante, nous observons la succession des phénomènes des germinations/croissances des populations d' α_{gb} , α_{wgb} et α_{wi} . Suite à ces étapes de mise en forme, une mise en solution en $\alpha + \beta$, à une température proche de T_β est réalisée comme indiqué sur le schéma de la figure 1.6. Au cours du chauffage et du maintien isotherme les précipités α déjà formés se dissolvent partiellement, changeant de forme, voire coalescençant. Le refroidissement ultérieur est le siège d'une croissance des précipités α présents en fin de maintien, ainsi que de la germination suivie de la croissance de nouveaux précipités. Cette nouvelle population de précipités est appelée α secondaire. Les précipités présents à la fin de la mise en solution dans le domaine biphasé sont appelés précipités primaires. La vitesse de refroidissement depuis le domaine biphasé est généralement très rapide afin de limiter la croissance voire la précipitation d' α secondaire au refroidissement. La phase β , refroidie depuis la température de mise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$ étant métastable, la précipitation de plaquettes d' α secondaire très fines est contrôlée par un traitement de revenu. La fraction volumique de cette dernière morphologie dépend de la température de mise en solution et de la vitesse de refroidissement. La température de revenu détermine quant-à-elle la taille et la fraction volumique d' α secondaire. C'est cette dernière qui conduit à augmenter énormément la résistance mécanique de l'alliage.

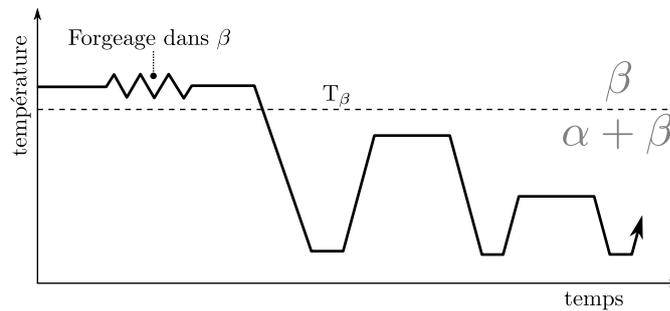


Fig. 1.6 – Schéma des étapes finales du traitement thermo-mécanique pour la fabrication de disques moteur en alliage Ti17.

Le modèle de cinétique de transformation de phases doit être capable d'une part de décrire les cinétiques de formation et d'évolution des diverses morphologies qui germent soit aux joints de grain, soit sur des sites de germination intragranulaires, d'autre part de prendre en compte l'influence du forgeage dans le domaine β . Le forgeage de la pièce massive conduit à des taux et vitesses de déformation variables, suivant la position dans la pièce. Les conditions locales de déformation se traduisent au niveau microstructurale par une évolution de la taille des sous-grains β , et une configuration de la distribution des joints de grain et de leur énergie $\sigma_{\beta\beta}$ différente de celle du matériau non déformé. En effet, dans les structures déformées, il y a notamment présence d'angles de faibles désorientations correspondant à la formation de sous-grains β . Ces phénomènes sont pris en compte en considérant que la taille moyenne des grains est fonction des conditions locales de déformation, et que la distribution des désorientations des joints de grain est également fonction des conditions de déformation. F. Chaussy [12] a établi des histogrammes de désorientations des joints de grain pour différentes conditions de déformation (taux ε et vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$), pour l'alliage β -cez. Cet alliage étant proche de l'alliage Ti17, nous considérons ces données applicables à l'alliage que nous étudions. Notre microstructure de départ sera donc celle correspondant à la phase β présentant une distribution de grains dont la taille moyenne et la distribution des désorientations sont fonctions des conditions locales de déformation au cours du forgeage.

Pour simuler correctement la formation séquentielle ou simultanée des nouveaux grains α de diverses morphologies, il faut tenir compte de leur germination et de leur mode de croissance-dissolution. Nous avons comme objectif le développement d'un module géométrique qui soit fidèle aux observations microstructurales : en d'autres termes, nous voulons décrire la formation des deux morphologies α_{gb} et α_{wgb} , en tenant compte de l'influence de la germination de la phase α aux joints des grains sur l'apparition et la croissance des colonies. De même, il nous faut prendre en l'influence de tous les phénomènes qui affectent la germination hétérogène de la morphologie intragranulaire dans la matrice.

Les résultats bibliographiques montrent que les séquences de transformation décrites ci-dessus sont similaires pour les classes d'alliage de titane $\alpha + \beta$ et β -métastable. Dans notre modèle, nous avons souhaité prendre en compte l'influence de la composition de l'alliage. En effet, celle-ci joue un rôle primordial (i) sur les conditions d'équilibre (température de transus, évolution des fractions de phase à l'équilibre, de leur composition chimique), (ii) sur le calcul de la force motrice de germination, (iii) sur le calcul de l'équilibre local à l'interface, (iv) et sur la prise en compte de la diffusion des solutés dans les deux phases au cours de la croissance. Les diagrammes d'équilibre thermodynamique, ainsi que des suivis expérimentaux des évolutions des paramètres de maille des deux phases au cours de chauffages ou de refroidissements montrent que les compositions chimiques des phases varient au cours des changements de phases. Ces variations sont prises en compte en considérant les éléments d'alliage principaux (Al, Mo, V, Cr ...). Cependant, des éléments présents en faible proportion peuvent avoir une forte influence sur les conditions d'équilibre (voire sur les cinétiques et les propriétés). Ainsi, l'oxygène, dont la teneur est de l'ordre de 1000 à 1500 ppm dans l'alliage, modifie fortement la température de transus T_β . Des calculs réalisés avec Thermo-Calc [15] et la banque de données de Saunders [16] ont montré un décalage de +25°C par ajout de 1000 ppm d'O (§3.1.2, Tab. 3.4). Par ailleurs, cet élément est fortement α -gène, et la composition en oxygène de la phase α est plus élevée aux températures les plus hautes du domaine biphasé. Des expériences de DRX in situ ont montré une évolution du rapport c/a de la maille HCP qui se produit au chauffage, lors de la dissolution de la phase α , et qui est attribuée à une augmentation de la composition moyenne en oxygène de la phase [9, 10]. Ces évolutions de composition des phases au cours des traitements successifs sont donc à prendre en compte, non seulement pour une description la plus fine possible des phénomènes mis en jeu, mais aussi parce qu'ils affectent les cinétiques de germination et de croissance de la phase α à partir de la mise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$. L'oxygène étant un élément interstitiel qui a un coefficient de diffusion plus élevé que les éléments d'alliage substitutionnels, sa prise en compte dans la modélisation nous a semblé incontournable. D'une part pour pouvoir décrire les évolutions des concentrations ; d'autre part pour examiner la sensibilité des cinétiques de germination et de croissance à des variations de composition en oxygène. Inclure cet aspect demande de s'appuyer sur une modélisation thermodynamique des phases, suffisamment pragmatique pour entreprendre des calculs sur des alliages multiconstitués. Nous avons ainsi choisi l'approche CalPhaD et adopté un modèle de sous-réseaux pour les deux phases α et β , afin de prendre en compte la présence de l'oxygène.

Pour résumer, notre objectif dans ce travail est de tenir compte des éléments suivants :

- l'influence de la composition chimique de l'alliage, avec la présence de l'oxygène comme élément interstitiel ;
- la déformation préalable en β dont la microstructure résultante constitue la microstructure initiale de notre modèle ;
- la formation et l'évolution des microstructures lors d'une succession d'étapes anisothermes et isothermes ;
- la formation simultanée de diverses morphologies de phase α ;
- l'évolution de la composition chimique des phases et des morphologies différentes, suite aux transformations contrôlées par la diffusion des éléments d'alliage.

Nous ne nous sommes pas intéressé à la texture de transformation. Ceci pourrait constituer une perspective future à notre travail, orienté vers l'identification des mécanismes associant la distribution d'énergie des joints de grain et sous-grain, et l'apparition des morphologies α_{gb} et α_{wgb} .

1.3 Quelques considérations générales sur le modèle

Ce travail de thèse s'appuie sur différents travaux réalisés préalablement au LSG2M, visant à modéliser les cinétiques de transformation de phases au cours du refroidissement post-forgeage d'une pièce massive. L. Hélicher puis J. Teixeira [6, 7, 8] ont développé des modèles numériques permettant le calcul des cinétiques de transformation de phases lors de refroidissements continus à partir du domaine monophasé β . Pour les morphologies $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$, ils s'appuyaient sur des lois de germination-croissance reposant sur une description physique des phénomènes. En revanche, les cinétiques de transformation à basses températures, notamment associées aux morphologies intragranulaires, étaient décrites par un modèle de cinétique globale, basé sur la loi JMAK³ dont les paramètres sont identifiés à partir d'essais expérimentaux. La prise en compte explicite des lois de germination et croissance des phases formées aux joints de grain a permis de prendre en compte la déformation initiale de la phase parente. De plus, J. Teixeira a réalisé des calculs de cinétique de transformation de phases dans une pièce massive, en prenant en compte les couplages thermique-évolutions microstructurales en incluant son modèle dans le logiciel de calcul de structure par éléments finis Zébulon au travers de l'interface Zebfront [17].

Dans ces travaux, les auteurs ont utilisé comme données d'entrée les valeurs du diagramme TTT de l'alliage lorsque la cinétique est décrite par une loi globale JMAK. Lorsque la cinétique est calculée avec des modèles physiques de germination-croissance, en particulier pour les morphologies $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$, la thermodynamique de l'alliage sur laquelle reposent ces modèles est décrite par un produit de solubilité : la phase α y est considérée comme stœchiométrique. Aussi, au cours du refroidissement, seule la phase β change de composition, et ce changement est notamment localisé dans la phase β enrichie, située entre les lamelles α , dans les colonies. Malheureusement, une telle approximation ne permet pas d'étendre de manière satisfaisante la description physique à la morphologie intragranulaire, comme l'a montré J. Teixeira [7]. C'est pourquoi, les travaux antérieurs se sont tournés vers les modèles empiriques à base de JMAK pour les domaines de transformations aux plus basses températures. Si dans ces approches hybrides le modèle JMAK est suffisant lorsque les transformations se produisent à partir du domaine monophasé β , il ne l'est plus au cours de traitements successifs.

Aussi, pour réaliser une simulation des évolutions microstructurales au cours d'un traitement tel que celui schématisé sur la figure 1.6, il faut développer un modèle qui s'appuie sur des lois de germination-croissance pour la morphologie α_{wi} , et coupler les cinétiques de transformation à hautes températures à celles se produisant ultérieurement à températures plus basses. De même, il faut être capable d'enchaîner des calculs pour plusieurs séquences de traitement, comme par exemple refroidissement, chauffage, mise en solution, refroidissement et revenu. Pour atteindre cet objectif, notre formulation sera nécessairement différente de celles employées auparavant. Dans cette étude, nous avons donc mis l'accent sur les points suivants.

³Loi de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [18, 19, 20, 21, 22].

1. Nous avons mis en œuvre une description thermodynamique améliorée qui puisse tenir compte des évolutions des compositions chimiques des phases.
2. Nous avons basé l'ensemble du modèle sur l'hypothèse que le mécanisme contrôlant l'évolution de toutes les morphologies de phase α est la diffusion des éléments d'alliage. Nous proposons ainsi une formulation unifiée prédisant l'évolution de la fraction volumique, des tailles caractéristiques et de la composition des phases, en traitant la diffusion au sein de chaque phase.
3. Le modèle doit être capable d'aborder de la même façon chaque condition thermique, isotherme, chauffage ou refroidissement.

Pour le premier point, nous avons opté pour une description thermodynamique de type Cal-Phad qui prend en compte les éléments substitutionnels présents dans les alliages de titane industriels, ainsi qu'un élément interstitiel, l'oxygène. Pour les second et troisième points, nous avons développé une formulation générale basée sur l'hypothèse d'équilibre local à l'interface. Cette formulation se décline facilement pour chacune des morphologies rencontrées dans les alliages de titane. À terme, ce modèle doit permettre le calcul des cinétiques de transformation en modifiant la composition de l'alliage ou la taille du grain parent sans avoir à caractériser de diagramme TTT ou TRC.

2. Le modèle TITAN

Dans ce chapitre, nous présentons le modèle que nous avons développé pour décrire les transformations de phase diffusives dans les alliages de titane, notamment le Ti17.

Ce chapitre est divisé de la façon suivante. Nous commençons par exposer la description thermodynamique des phases α et β , nécessaire à tout calcul d'équilibre, qu'il soit global (système fermé), ou local (système ouvert). Puis nous énumérons l'ensemble des simplifications géométriques associées aux différentes morphologies décrites au chapitre précédent. Par la suite, après avoir détaillé les modèles employés pour prédire l'apparition des différentes morphologies, nous abordons le mouvement des interfaces α/β que nous supposons à l'équilibre local, qui permet de prédire la croissance ou la dissolution de la phase α . Enfin, les morphologies interagissant par l'intermédiaire des champs de diffusion des éléments d'alliage, nous présentons les bilans de soluté ainsi que les tailles caractéristiques, nécessaires à la fois aux calculs du mouvement des interfaces et aux bilans de soluté.

2.1 Description thermodynamique

2.1.1 L'approche CalPhaD

La description thermodynamique des alliages de titane est un élément très important de notre modèle, dans la mesure où celle-ci doit permettre son application à une large gamme d'alliages. Pour cela, nous avons suivi l'approche CalPhaD (pour *Calculation of Phase Diagrams*), car à ce jour, c'est la seule qui soit capable d'appréhender des alliages multiconstitués. Elle repose sur une description empirique des énergies de Gibbs des structures cristallines correspondant aux différentes phases présentes dans le système étudié, et doit son efficacité aux nombreuses banques de données compulsant de manière cohérente des ensembles très importants de résultats expérimentaux.

Pour une structure cristalline donnée, l'énergie de Gibbs molaire s'exprime de la façon suivante :

$$G_m = G_m^{\text{ref}} + G_m^{\text{mix}} + G_m^{\text{ex}} \quad (2.1)$$

où G_m^{ref} est l'énergie de Gibbs molaire de référence, G_m^{mix} la contribution de l'entropie molaire de mélange d'une solution idéale, et G_m^{ex} l'énergie de Gibbs molaire dite d'excès.

G_m^{ref} est la partie qui dépend linéairement des concentrations des éléments d'alliage. On la construit à partir de la connaissance des énergies de Gibbs molaires des espèces chimiques pures dans la structure considérée :

$$G_m^{\text{ref}} = \sum_{i=1}^e x_i {}^0G_i \quad (2.2)$$

où e est le nombre d'espèces chimiques, x_i la fraction molaire de l'élément i et 0G_i l'énergie de Gibbs molaire de l'élément pur i dans la structure cristalline étudiée. Cette énergie est évaluée à partir d'un état de référence arbitraire. On suit habituellement la convention du HSER (Standard Element Reference), où l'enthalpie molaire de l'élément est considérée nulle à la température de 298 K et à la pression de 1 bar, lorsqu'il est sous sa forme la plus stable expérimentalement dans ces conditions.

G_m^{mix} tient compte de l'augmentation d'entropie due au mélange des atomes, en supposant qu'ils constituent une solution idéale dans laquelle la distribution est aléatoire et indépendante de toute interaction énergétique entre espèces différentes.

$$G_m^{\text{mix}} = RT \sum_{i=1}^e x_i \ln x_i \quad (2.3)$$

Enfin, l'énergie de Gibbs molaire d'excès représente la différence entre une solution idéale et une solution réelle. En effet, les interactions entre atomes d'espèces différentes participent non seulement à la contribution énergétique de l'énergie de Gibbs de la solution, mais influencent également la répartition des atomes, et donc le terme d'entropie de mélange. Ainsi, pour un alliage binaire contenant deux éléments A et B , on peut montrer que le terme d'excès s'écrit :

$$G_m^{\text{ex}} = x_A x_B I \quad (2.4)$$

où I est généralement fonction de la température et des concentrations. La formulation phénoménologique de ce terme utilisée dans l'approche CalPhaD repose sur la description polynomiale de Redlich-Kister [26] (pour d'autres formulations voir [27]) :

$$I = {}^0L + {}^1L(x_A - x_B) + {}^2L(x_A - x_B)^2 + \cdots + {}^nL(x_A - x_B)^n \quad (2.5)$$

Soit :

$$G_m^{\text{ex}} = x_A x_B \sum_{k=0}^n {}^kL(x_A - x_B)^k \quad (2.6)$$

où k est l'ordre d'interaction. Les paramètres kL dits d'interaction dépendent de la température et sont généralement déterminés par ajustement des diagrammes et propriétés thermodynamiques sur des données expérimentales. On doit souligner que le signe des paramètres correspondant aux ordres n impairs dépendent de la convention choisie pour ordonner les éléments dans les listes $\{i = 1, \dots, e\}$. D'autre part, cette formulation possède l'avantage d'inclure un certain nombre d'approximations proposées pour décrire les alliages. Ainsi, lorsqu'ils sont indépendants de la température, les paramètres 0L , 1L et 2L sont appelés paramètres de solution respectivement régulière, sous-régulière et sous-sous-régulière. Enfin, il faut noter que des paramètres positifs favorisent la démixion des éléments concernés.

L'intérêt de l'approche empirique de CalPhaD ne réside pas tant sur la description des systèmes binaires que sur sa capacité à appliquer le même formalisme sur les systèmes multiconstitués. Ainsi, en présence d'au moins trois éléments, G_m^{ex} est la somme de toutes les combinaisons possibles d'interactions binaires, plus, éventuellement, des interactions ternaires ou supérieures. À titre d'illustration, dans un système constitué de trois éléments A , B et C , l'énergie de Gibbs molaire d'excès s'écrit :

$$G_m^{\text{ex}} = x_A x_B \sum_{k=0}^2 {}^kL_{AB}(x_A - x_B)^k + x_A x_C \sum_{k=0}^2 {}^kL_{AC}(x_A - x_C)^k + x_B x_C \sum_{k=0}^2 {}^kL_{BC}(x_B - x_C)^k + x_A x_B x_C {}^0L_{ABC} \quad (2.7)$$

où ${}^kL_{AB}$, ${}^kL_{AC}$ et ${}^kL_{BC}$ sont les interactions binaires, et où ${}^0L_{ABC}$ est le paramètre d'interaction ternaire supposé indépendant de la composition.

Par la suite, nous aurons besoin d'exprimer les potentiels chimiques des éléments dans une phase, notamment pour exprimer les conditions d'équilibre dans diverses situations. Cela se fait sans peine à partir de l'expression (2.1). En effet, par définition :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (2.8)$$

où G est l'énergie de Gibbs totale (grandeur extensive) de la phase considérée contenant n moles, et n_i le nombre de moles de l'espèce i dans cette même phase.

Soit, en faisant apparaître les fractions molaires en fonction desquelles l'énergie de Gibbs est exprimée :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial(nG_m)}{\partial N_i} \right|_{T,p,n_{j \neq i}} = G_m + n \sum_j \left. \frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right|_{T,p,x_{k \neq j}} \times \left. \frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right|_{n_{k \neq i}} \quad (2.9)$$

Si l'on exprime G_m en fonction des fractions molaires de tous les éléments de l'alliage, sans utiliser la relation $\sum_i x_i = 1$ pour éliminer l'une des variables, on trouve alors [28] :

$$\mu_i = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial x_i} - \sum_j x_j \frac{\partial G_m}{\partial x_j} \quad (2.10)$$

où pour alléger les notations, on a omis de préciser que toutes les autres variables sont maintenues constantes dans le calcul des dérivées partielles.

2.1.2 Le modèle de sous-réseaux

Le formalisme précédent est bien adapté aux solutions dans lesquelles les atomes occupent des positions équivalentes d'un point de vue spatial. Il est en revanche plus difficile de l'appliquer tel quel au cas des solutions dites réciproques $(A,B)_p(C,D)_q$, extensions des composés stoechiométriques A_pC_q [28]¹. En effet, dans ces phases, les atomes occupent des positions différentes dans le réseau cristallin, suivant leurs natures. Outre les phases ordonnées, cette situation concerne également les phases contenant des atomes en positions interstitiels. On décompose alors ces solutions réciproques en sous-réseaux respectant une stoechiométrie imposée par la cristallographie, dans lesquels se répartissent les différentes espèces chimiques. À la base du modèle de sous-réseaux (appelé aussi « Compound Energy Model » d'après [29]), il y a donc une description cristallographique de la phase précisant où se placent les éléments (ce que Hillert appelle la « constitution » de la phase).

La fraction molaire x n'est plus la grandeur pertinente pour décrire la composition de ces solutions réciproques. On introduit alors la fraction de site ${}^s y_i$ définie simplement comme le rapport du nombre d'atomes i au nombre total d'atomes dans le sous-réseaux s considéré. Par définition, la conservation du nombre de sites interstitiels impose la condition suivante pour chaque sous-réseau s :

$$\sum_{i=1}^{e_l} {}^l y_i = 1 \quad (2.11)$$

où e_l est le nombre d'espèces chimiques dans le sous-réseau l .

Pour des raisons pédagogiques, considérons d'abord le cas particulier d'une phase décrite par deux sous-réseaux contenant quatre éléments A , B , C et D formant le « composé » $(A,B)_p(C,D)_q$. On peut noter que cet exemple exclut d'emblée la description des phases partiellement ordonnées dans lesquelles les atomes d'une même espèce peuvent occuper les deux sous-réseaux. Pour chacun des termes de la formulation CalPhaD (2.1), il faut considérer la nature de l'élément présent sur le sous-réseau conjoint.

Ainsi, l'énergie de Gibbs molaire de référence fait intervenir les énergies de Gibbs des composés constitués de tous les couples d'éléments des deux sous-réseaux. Dans l'espace construit à partir des axes des fractions de site ${}^l y_i$ et de l'énergie de Gibbs G_m , G_m^{ref} se présente sous la forme d'une

¹On a en effet une solution solide entre les atomes A et B , et réciproquement entre les atomes C et D .

surface, dite surface de référence² :

$$G_m^{\text{ref}} = y_A y_C {}^0G_{A_p C_q} + y_A y_D {}^0G_{A_p D_q} + y_B y_C {}^0G_{B_p C_q} + y_B y_D {}^0G_{B_p D_q} \quad (2.12)$$

On généralise facilement cette expression à un nombre quelconque d'éléments et de sous-réseaux. Nous ne donnons néanmoins l'expression que pour deux sous-réseaux contenant chacun e_l espèces différentes (où $l = 1, 2$), car c'est le cas des phases α et β des alliages de titane contenant des éléments interstitiels comme l'oxygène :

$$G_m^{\text{ref}} = \sum_{i=1}^{e_1} \sum_{j=1}^{e_2} y_i y_j {}^0G_{ij} \quad (2.13)$$

L'énergie de Gibbs molaire de mélange idéal est constitué des contributions entropiques dans chacun des sous-réseaux, similaires à (2.3), pondérées par les fractions des sous-réseaux considérés :

$$G_m^{\text{mix}} = RT [p(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + q(y_C \ln y_C + y_D \ln y_D)] \quad (2.14)$$

ou encore, de manière générale :

$$G_m^{\text{mix}} = RT \sum_l a_l \sum_{i=1}^{e_l} y_i \ln y_i \quad (2.15)$$

où a_l est le nombre de sites dans le sous-réseau l rapporté au nombre total de sites.

Enfin, les paramètres d'interactions apparaissant dans l'énergie de Gibbs molaire d'excès doivent également tenir compte de la nature de l'élément sur le sous-réseau conjoint. Ainsi, pour notre exemple, les paramètres d'interaction d'ordre n , nécessairement binaires, s'écrivent ${}^n L_{AB:C}$, ${}^n L_{AB:D}$, ${}^n L_{A:CD}$, ${}^n L_{B:CD}$ et ${}^n L_{AB:CD}$, où $i:j$ indique que l'élément i appartient au premier sous-réseau et j au second. À noter le dernier terme, dit d'interaction réciproque, spécifique au modèle de sous-réseau. On a ainsi :

$$G_m^{\text{ex}} = y_A y_B y_C I_{AB:C} + y_A y_B y_D I_{AB:D} + y_A y_C y_D I_{A:CD} + y_B y_C y_D I_{B:CD} + y_A y_B y_C y_D I_{AB:CD} \quad (2.16)$$

Par analogie avec (2.5), les coefficients d'interaction s'écrivent :

$$I_{ij:k} = {}^0L_{ij:k} + {}^1L_{ij:k} (y_i - y_j) + {}^2L_{ij:k} (y_i - y_j)^2 + \dots + {}^nL_{ij:k} (y_i - y_j)^n \quad (2.17)$$

$$I_{i:kl} = {}^0L_{i:kl} + {}^1L_{i:kl} (y_k - y_l) + {}^2L_{i:kl} (y_k - y_l)^2 + \dots + {}^nL_{i:kl} (y_k - y_l)^n \quad (2.18)$$

$$I_{ij:kl} = {}^0L_{ij:kl} \quad (2.19)$$

où les indices i, j représentent les atomes A et B présents dans le premier sous-réseau, et k, l les atomes C et D du second sous-réseau. En généralisant à des nombres quelconques d'espèces e_1 et e_2 dans les deux sous-réseaux :

$$G_m^{\text{ex}} = \sum_{i=1}^{e_1} \sum_{j \neq i}^{e_1} \sum_{k=1}^{e_2} y_i y_j y_k I_{ij:k} + \sum_{i=1}^{e_1} \sum_{k=1}^{e_2} \sum_{l \neq k}^{e_2} y_i y_k y_l I_{i:kl} \\ + \sum_{i=1}^{e_1} \sum_{j \neq i}^{e_1} \sum_{k=1}^{e_2} \sum_{l \neq k}^{e_2} y_i y_j y_k y_l I_{ij:kl} + \sum_{i=1}^{e_1} \sum_{j \neq i}^{e_1} \sum_{k \neq i, \neq j}^{e_1} \sum_{l=1}^{e_2} y_i y_j y_k y_l I_{ijk:l} \quad (2.20)$$

²Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté, notamment dans le cas où les sous-réseaux contiennent des éléments différents, nous omettrons l'indice de sous-réseau.

À noter que lorsqu'il y a trois éléments ou plus dans un sous-réseau, il est possible de considérer des termes d'interaction ternaire du type ${}^nL_{ijk:l}$ ou ${}^nL_{i:ijkl}$, voire des termes d'interaction supérieure.

Enfin, pour décrire une phase comportant des éléments interstitiels, il suffit d'introduire un sous-réseau constitué des atomes en positions interstitielles ainsi que des lacunes (notées *va* pour « vacancy » par la suite) matérialisant les sites vacants. Le formalisme présenté ci-dessus reste inchangé. Il faut juste prendre garde à ce que toutes les grandeurs molaires du modèle de sous-réseau se rapportent au nombre de moles de sites. En présence de lacunes, les grandeurs molaires Y_m par mole d'atomes se déduisent des grandeurs molaires \tilde{Y}_m par mole de sites de la façon suivante :

$$Y_m = \frac{\tilde{Y}_m}{a_s + a_z(1 - z_{y_{va}})} \quad (2.21)$$

où a_s est la fraction de sites substitutionnels sur lesquels on suppose qu'il n'y a pas de lacune, a_z la fraction de sites interstitiels et $z_{y_{va}}$ la fraction de site de lacunes dans ce sous-réseau interstitiel.

La définition du potentiel chimique d'un élément ne dépend évidemment pas du modèle adopté pour l'énergie de Gibbs. En revanche, en présence de sous-réseaux, la variation du nombre de mole d'un élément doit se faire en respectant la stœchiométrie des sous-réseaux : dans certains cas, le potentiel chimique d'un élément ne correspond à aucun processus physique possible [28]. Néanmoins, pour exprimer les conditions d'équilibre, il s'avère nécessaire de formuler les potentiels chimiques des éléments que ces derniers auraient s'ils n'étaient présents que dans un sous-réseau, indépendamment des contraintes de stœchiométrie :

$$\mu_i^l = G_m + \frac{1}{a_l} \left[\frac{\partial G_m}{\partial {}^l y_i} - \sum {}^l y_k \frac{\partial G_m}{\partial {}^l y_k} \right] \quad (2.22)$$

où l'on a fait naturellement apparaître les fractions de site plutôt que les fractions molaires, et où l'on a rapporté toutes les quantités molaires à une mole de sites ($\sum a_l = 1$).

2.1.3 Conditions d'équilibre dans un système fermé

Alliages binaires

Dans un alliage binaire constitué des éléments notés 1 et 2, les conditions d'équilibre thermodynamique entre deux phases α et β à température T et pression p données s'écrivent, si l'on néglige la contribution des interfaces [30] :

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T \\ p^\alpha = p^\beta = p \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{cases} \quad (2.23)$$

L'égalité des potentiels chimiques à température et pression données est illustrée sur la figure 2.1.

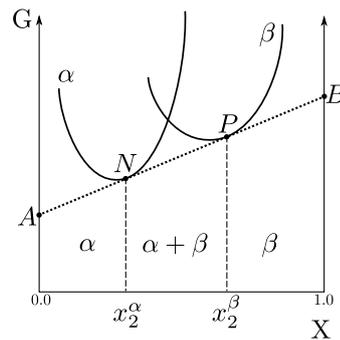


Fig. 2.1 – Règle de la tangente commune aux courbes d'énergie de Gibbs en fonction du titre molaire en élément 2, traduisant l'équilibre thermodynamique entre deux phases.

Elle se traduit graphiquement par l'existence d'une tangente commune aux courbes d'énergie de Gibbs molaire des deux phases : en effet, les potentiels chimiques des éléments 1 et 2 correspondent respectivement aux intersections A et B des tangentes aux courbes d'énergie de Gibbs molaire avec les axes des éléments purs ($x_2 = 0$ et $x_2 = 1$). Les points de tangence N et P donnent les compositions x_2^α et x_2^β des deux phases en co-existence. On peut noter que ces compositions d'équilibre sont indépendantes de la composition nominale de l'alliage. C'est une spécificité des alliages binaires.

Il est souvent avantageux, notamment dans le cas de phases décrites par des modèles de sous-réseaux, d'exprimer les conditions d'équilibre (2.23) de façon alternative en faisant apparaître (i) les potentiels dits de diffusion définis comme la différence entre le potentiel chimique de l'élément considéré i et celui d'un élément de référence, choisi arbitrairement : $\Phi_i^\psi = \mu_i^\psi - \mu_{\text{ref}}^\psi$; (ii) le grand potentiel $\omega^\psi = G_m^\psi - \sum_{i \neq \text{ref}} x_i^\psi (\partial G_m^\psi / \partial x_i^\psi)$ se réduisant au potentiel chimique de

l'élément de référence μ_{ref}^ψ [31]. Le système (2.23) devient alors :

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T \\ p^\alpha = p^\beta = p \\ \Phi_2^\alpha = \Phi_2^\beta \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \end{cases} \quad (2.24)$$

où $\Phi_2^\psi = \mu_2^\psi - \mu_1^\psi$.

La condition (2.24)₃ se traduit graphiquement par l'égalité des pentes des tangentes aux courbes de Gibbs, et la condition (2.24)₄ par l'égalité des valeurs à l'origine (correspondant à l'élément 1 dans notre cas) de ces mêmes tangentes. Bien évidemment, ces conditions se ramènent à la règle des tangentes communes sur la figure 2.1.

Alliages multiconstitués

Dans le cas des alliages ternaires ou plus, la condition d'équilibre thermodynamique entre deux phases à température et pression données s'exprime toujours par l'égalité des potentiels chimiques de tous les éléments dans les deux phases, généralisant le système d'équations (2.23). La règle des tangentes communes se transpose en une règle des hyperplans tangents dans un espace de dimension n , où n est le nombre d'espèces chimiques.

En présence de sous-réseaux, nous avons mentionné précédemment qu'il était préférable d'exprimer les conditions d'équilibre par le biais de conditions sur les potentiels de diffusion, comme dans le système (2.24). En effet, les potentiels de diffusion ont la propriété d'être clairement définis. Notamment, à l'équilibre ils sont tous égaux dans les différents sous-réseaux constituant une même phase [28] :

$$\Phi_i = \mu_i - \mu_{\text{ref}} = {}^l\mu_i - {}^l\mu_{\text{ref}} = \frac{1}{a_i} \left[\frac{\partial G_{\text{m}}}{\partial {}^ly_i} - \frac{\partial G_{\text{m}}}{\partial {}^ly_{\text{ref}}} \right] \quad (2.25)$$

Il est donc indifférent de calculer les potentiels de diffusion dans un sous-réseau ou un autre, pour exprimer les conditions d'équilibre entre deux phases. Il faut noter d'autre part que la stoechiométrie des sous-réseaux est automatiquement respectée par l'utilisation de ces potentiels de diffusion.

Dans le cas de l'équilibre entre deux phases comportant les mêmes atomes substitutionnels et interstitiels, les conditions d'équilibre sont formellement identiques au système (2.24), à la nuance près que les équations (2.24)₃ et (2.24)₄ se transposent aux deux sous-réseaux substitutionnel et

interstitiel des deux phases :

$$\left\{ \begin{array}{l} T^\alpha = T^\beta = T \\ p^\alpha = p^\beta = p \\ {}^s\Phi_i^\alpha = {}^s\Phi_i^\beta \quad \forall i \neq \text{ref} \in s \\ {}^s\mu_{\text{ref}}^\alpha = {}^s\mu_{\text{ref}}^\beta \\ {}^z\Phi_i^\alpha = {}^z\Phi_i^\beta \quad \forall i \neq \text{va} \in z \\ {}^z\mu_{\text{va}}^\alpha = {}^z\mu_{\text{va}}^\beta \end{array} \right. \quad (2.26)$$

où ref est un élément pris comme référence dans le réseau substitutionnel s , et va repère les lacunes prises comme référence, dans le réseau interstitiel z .

En supposant que les lacunes sont à l'équilibre thermique, ${}^z\mu_{\text{va}} = 0$ et le système (2.26) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} T^\alpha = T^\beta = T \\ p^\alpha = p^\beta = p \\ {}^s\Phi_i^\alpha = {}^s\Phi_i^\beta \quad \forall i \neq \text{ref} \in s \\ {}^s\mu_{\text{ref}}^\alpha = {}^s\mu_{\text{ref}}^\beta \\ {}^z\mu_i^\alpha = {}^z\mu_i^\beta \quad \forall i \neq \text{va} \in z \end{array} \right. \quad (2.27)$$

Des conditions du type (2.11) pour tous les sous-réseaux l s'ajoutent au système précédent :

$$\sum_i {}^l y_i^\varphi = 1 \quad \forall i \in l, \quad \forall l, \quad \forall \varphi \quad (2.28)$$

Dans les alliages ternaires ou supérieurs, l'égalité des potentiels chimiques définit un ensemble de couples de compositions correspondant aux conodes dont les extrémités délimitent le domaine biphasé. Pour obtenir des valeurs particulières de concentration d'équilibre, il est nécessaire de préciser la composition nominale d'un alliage donné, dans le cas d'un système fermé. Cette différence entre alliages binaires et alliages multiconstitués est essentielle, car elle introduit des degrés de liberté supplémentaires levés par les contraintes de conservation des espèces chimiques. Ces contraintes s'expriment évidemment de manières différentes suivant que le système est ouvert ou fermé. C'est ce qui explique que dans le cas général, les conodes d'équilibre local à une interface sont différentes en cours d'évolution de celles de l'équilibre final.

Dans le cas d'un système fermé, les conditions d'équilibre exprimées précédemment doivent respecter les bilans de masse globaux pour toutes les espèces chimiques sauf une, généralement l'élément de référence ref du réseau substitutionnel :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_i^\alpha f_\alpha + x_i^\beta (1 - f_\alpha) = x_i^0 \quad \forall i \neq \text{ref} \\ \sum_i x_i^\varphi = 1 \quad \forall \varphi \end{array} \right. \quad (2.29)$$

où f_α est la fraction molaire de phase α et x_i^0 le titre molaire nominal en élément i de l'alliage. Les titres molaires x_i^φ dans chacune des phases sont des fonctions des fractions de site (linéaires

dans le cas des atomes substitutionnels, et non-linéaires pour les interstitiels) :

$$x_i^\varphi = b_l^\varphi y_i^\varphi = \frac{a_l^\varphi}{a_s^\varphi + a_z^\varphi (1 - z y_{va}^\varphi)} y_i^\varphi \quad \forall i \in l, \quad \forall l, \quad \forall \varphi \quad (2.30)$$

En résumé, le système d'équations non linéaires qu'il faut résoudre pour calculer l'équilibre entre deux phases contenant des atomes interstitiels, s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} {}^s\Phi_i^\alpha(\mathbf{y}^\alpha) = {}^s\Phi_i^\beta(\mathbf{y}^\beta) & \forall i \neq \text{ref} \in s \\ {}^s\mu_{\text{ref}}^\alpha(\mathbf{y}^\alpha) = {}^s\mu_{\text{ref}}^\beta(\mathbf{y}^\beta) & \\ {}^z\mu_i^\alpha(\mathbf{y}^\alpha) = {}^z\mu_i^\beta(\mathbf{y}^\beta) & \forall i \neq \text{va} \in z \\ \sum_i y_i^\varphi = 1 & \forall i \in l, \quad \forall l, \quad \forall \varphi \\ b_l^\alpha y_i^\alpha f_\alpha + b_l^\beta y_i^\beta (1 - f_\alpha) = x_i^0 & \forall i \neq \text{ref} \end{array} \right. \quad (2.31)$$

où l'on a indiqué que les potentiels sont des fonctions du vecteur \mathbf{y}^φ constitué de toutes les fractions de site dans la phase φ considérée.

Les expressions du système ci-dessus dans le cas particulier où les phases α et β contiennent seulement l'oxygène comme élément interstitiel, ainsi que la méthode employée pour le résoudre sont détaillées à l'annexe [A](#).

2.2 Unités morphologiques et séquence de transformation

Pour pouvoir décrire de manière économe la complexité des microstructures observées dans les alliages de titane β -métastables, il est nécessaire d'adopter des représentations géométriques réalistes, néanmoins suffisamment simples pour en tirer des lois analytiques d'évolution. D'autre part, ces représentations géométriques doivent être organisées de telle sorte qu'on puisse reproduire la hiérarchie spatiale consécutive aux séquences de transformation identifiées expérimentalement. Dans cette section, nous allons donc commencer par rappeler la variété des morphologies observées et leur organisation spatiale. Cela nous amènera à distinguer des unités morphologiques caractérisées par des dimensions moyennes, et à présenter le schéma général reproduisant la séquence de transformation réelle. Par la suite, nous entrerons dans le détail des relations géométriques permettant de calculer les surfaces et les volumes de ces unités, utilisés dans les sections suivantes.

Des études précédentes [6, 7, 9, 11, 13] ont permis de mettre en évidence les différentes morphologies qui se forment dans les alliages de titane β -métastables, à partir de la phase β haute température. La micrographie de la figure 2.2a obtenue en microscopie optique, après le refroidissement continu à 1°C/s d'un échantillon de Ti17 [7] permet de rappeler les trois morphologies observées, ainsi que leur répartition spatiale :

- des liserés continus de phase α (α_{gb}) sont présents aux joints des ex-grains β ;
- des colonies de plaquettes de phase α de type Widmanstätten (α_{wgb}), présentant la même orientation cristallographique, croissent depuis les liserés d' α_{gb} vers le centre des grains β ;
- de fins précipités aciculaires (α_{wi}) apparaissent au cœur des grains β , et sont ainsi qualifiés d'intragranulaires.

En raison de l'organisation en colonies des plaquettes de Widmanstätten, il faut distinguer deux types de régions dans la phase β :

- les régions, notées β_i , enrichies (resp. appauvries) en éléments β -gènes (resp. α -gènes) entre les plaquettes α_{wgb} , dans les colonies ;
- les régions, notées β_e , extérieures aux colonies, dont la composition reste souvent proche de la composition initiale.

Ce dénombrement nous conduit à considérer un total de cinq populations différentes, ou unités morphologiques (par abus de langage) : α_{gb} , α_{wgb} , α_{wi} , β_i et β_e . Le schéma présenté sur la figure 2.2b en illustre clairement l'agencement spatial.

Afin de prévoir l'évolution de ces populations, il est nécessaire de proposer des géométries appropriées à chacune des unités morphologiques. À ces géométries modèles sont associées des longueurs moyennes, représentatives des populations de morphologie, à partir desquelles toutes les grandeurs géométriques nécessaires (volumes et surfaces) peuvent être calculées.

Ainsi, le grain β , dans lequel la transformation va se produire, est caractérisé par son diamètre équivalent d_{sys} et une longueur associée aux joints de grain, comme nous le détaillerons plus loin.

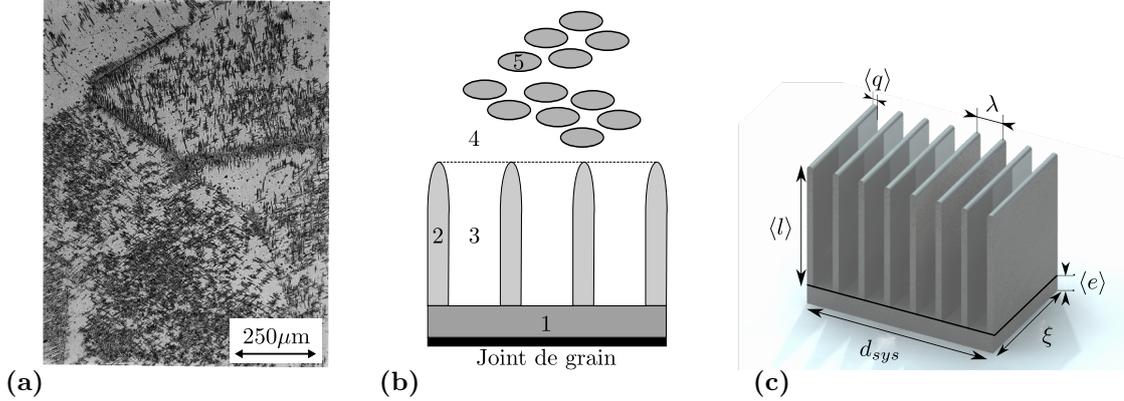


Fig. 2.2 – (a) Morphologies de la phase α dans l’alliage Ti17 issues d’un refroidissement depuis la phase β [7]. (b) Représentation schématique des différentes unités considérées : 1 = α_{gb} , 2 = α_{wgb} , 3 = β_i , 4 = β_e , 5 = α_{wi} . (c) Grandeurs caractéristiques des morphologies α_{gb} et α_{wgb} .

Au cours de l’avancement de la transformation, les trois populations de phase α vont y évoluer, en dissociant les régions intra-colonies β_i des régions extra-colonies β_e , suivant le schéma et la chronologie ci-dessous.

- La germination d’ α_{gb} se produit sur la surface des joints de grain. La croissance d’un précipité α_{gb} est supposée monodimensionnelle, perpendiculairement au joint de grain sur lequel il est apparu. Les paramètres géométriques qui lui sont affectés sont le facteur de recouvrement ξ du joint de grain, et l’épaisseur moyenne $\langle e \rangle$ de la couche formée (Fig. 2.2c).
- L’apparition d’ α_{wgb} se fait à l’interface α_{gb}/β par un mécanisme encore inconnu; les colonies de plaquettes peuvent s’allonger ou rétrécir suivant un axe perpendiculaire à la surface d’ α_{gb} . Les plaquettes peuvent également être l’objet d’un épaissement ou d’un rétrécissement latéral. Nous avons supposé qu’un cylindre parabolique constitue une représentation convenable de leurs extrémités. Les paramètres géométriques associés aux plaquettes sont : η le taux de recouvrement de la surface d’ α_{gb} , $\langle l \rangle$ la longueur des plaquettes, $\langle q \rangle$ leur épaisseur, λ leur espacement, et r_{tip} le rayon de courbure à leur extrémité (Fig. 2.2c).

Ces grandeurs sont suffisantes pour déterminer les dimensions caractéristiques des colonies, et par conséquent celles des régions intracolonne β_i comprises entre les plaquettes.

- Enfin, α_{wi} germe sur les défauts (lacunes, dislocations) présents dans la matrice β_e . Certaines conclusions du travail de J. Teixeira [7] et d’A. Settefrati [14] nous ont conduit à attribuer une forme de sphéroïde aplati aux précipités intragranulaires, dont les paramètres géométriques sont : le rayon $\langle r \rangle$ du grand axe, et le rapport d’aspect a .

2.2.1 Du β polycristallin aux classes de joints de grain

Rappelons que les longueurs caractéristiques introduites précédemment sont des grandeurs moyennes représentatives d'une population de précipités. Lorsque les tailles sont très dispersées, il est difficile de remonter aux surfaces spécifiques et aux fractions volumiques à partir des géométries élémentaires. Notamment, des calculs d'évolution à partir d'une taille moyenne unique peuvent conduire à des cinétiques erronées [32].

C'est la raison pour laquelle de nombreux modèles de précipitation s'évertuent à suivre l'évolution des distributions de taille [33]. Dans la majorité des cas, les distributions sont discrétisées en classes de taille fixe dans lesquelles le nombre de précipités varie. Cette démarche n'est pas des plus pertinentes lorsque plusieurs grandeurs caractérisent les précipités, ce qui est notre cas. En effet, d'une part certaines morphologies sont décrites par plusieurs longueurs, comme nous venons de le voir. D'autre part, les concentrations moyennes des unités morphologiques changent au cours du temps. Cela nécessiterait donc de discrétiser un espace dont la dimension correspond au nombre total de variables caractérisant les précipités, et ce pour chaque morphologie. Dans un alliage multicomposé comportant plusieurs types de morphologie, les coûts en mémoire et en temps de calcul d'une telle entreprise seraient prohibitifs.

L'alternative proposée par L. Hélicher [6] et J. Teixeira [7] pour gérer les morphologies α_{gb} et α_{wgb} dans des alliages de titane β -métastables repose sur la discrétisation de l'espace en sous-systèmes dont les évolutions sont asynchrones. Chaque classe correspond ainsi à une région voisine d'un joint de grain à partir duquel les précipités d' α_{gb} et d' α_{wgb} croissent. La prise en compte de plusieurs milliers de classes est requise pour reproduire avec ce type de méthode des cinétiques de transformation réalistes [34]³.

Nous avons donc simplifié l'approche de [6, 7] en attribuant à chaque classe p de la discrétisation un ensemble de $N_{f,p}$ joints de grain de même énergie $\sigma_{\beta\beta}$, autour desquels la séquence de transformation décrite plus haut, impliquant α_{gb} et α_{wgb} , est susceptible de se produire avec la même cinétique. La discrétisation ne porte donc plus directement sur l'ensemble des joints de grain, mais plutôt sur la distribution de leurs énergies, qu'on peut déduire d'une distribution expérimentale d'orientation [12]. De cette manière, il est possible de diminuer fortement le nombre de classes N_c conduisant à des cinétiques réalistes, si l'on peut supposer que la dispersion des tailles est générée par celle des énergies de joint de grain. Or c'est le cas si l'on utilise la théorie classique de la germination pour prédire l'apparition d' α_{gb} , comme l'ont montré les travaux précédents [34, 35].

Enfin, il faut souligner que la distribution des précipités α_{wi} est discrétisée de manière différente, car leur évolution n'est pas liée aux propriétés des joints de grain, mais plutôt à celles des défauts présents dans la matrice β_e . Dans un premier temps, nous supposons que les grandeurs moyennes associées à cette morphologie sont suffisamment représentatives pour ne considérer qu'une seule classe.

³À noter que la démarche qualifiée de « lagrangienne », proposée plus récemment par Perez et coll. [32] pour décrire la précipitation des carbures dans les aciers micro-alliés est quelque peu similaire.

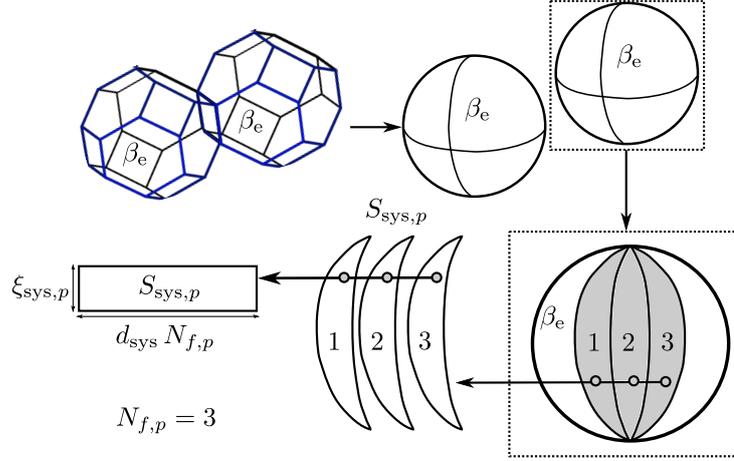


Fig. 2.3 – Modélisation géométrique du polycristal β par un ensemble de sphères. Leur découpage en secteurs de même surface définit les joints de grain qu'on affecte aux classes d'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ égale. À titre d'exemple, la classe p contient trois joints de grain correspondant à une surface totale $S_{\text{sys},p}$ aux longueurs caractéristiques $d_{\text{sys}}N_{f,p}$ et ξ .

Pour déterminer la relation entre taille moyenne, volume et surface des grains, on doit choisir une représentation géométrique pertinente. Pour des raisons de simplicité, et suite aux travaux précédents [7], nous avons supposé les grains β sphériques, de même diamètre d_{sys} égal à la taille moyenne des grains β du polycristal. De même, nous avons supposé que tous les joints de grain possèdent la même surface, déduite simplement du nombre N_f de joints de grain différents par grain (Fig. 2.3). Par analogie avec les modèles de polycristaux à base de tetrakaidécaèdres (voir par ex. [36]), nous avons choisi comme valeur typique $N_f = 14$, et nous qualifierons parfois les joints de grain de faces. La donnée initiale de la distribution discrétisée et de N_f permet de déterminer le nombre total de grains pris en compte :

$$N_{\text{grains}} = \frac{1}{N_f} \times \sum_{p=1}^{N_c} N_{f,p} \quad (2.32)$$

Le volume total du système et la surface de tous les joints de grain s'en déduisent directement :

$$V_{\text{sys}} = \frac{\pi}{6} d_{\text{sys}}^3 N_{\text{grains}} \quad (2.33)$$

$$S_{\text{sys}} = \pi d_{\text{sys}}^2 N_{\text{grains}} \quad (2.34)$$

et par suite, la surface de chacun des joints de grain :

$$S_{\text{sys},p} = \frac{N_{f,p}}{\sum_{p=1}^{N_c} N_{f,p}} S_{\text{sys}} \quad (2.35)$$

La représentation des grains par des sphères est évidemment une simplification grossière de la structure réelle. Elle ne nous sert qu'à calculer simplement le volume des grains et la surface des joints de grain, et n'a pas la prétention de décrire fidèlement la topologie du polycristal. Pour cette raison, les longueurs caractéristiques des joints de grain, nécessaires notamment dans

le calcul des tailles moyennes d' α_{gb} , sont déduites de modèles géométriques propres, qu'il est légitime de choisir les plus simples possibles. Ainsi, nous avons associé à l'ensemble des joints de grain d'une même classe p un rectangle de même surface, de côtés $d_{\text{sys}} N_{f,p}$ et $\xi_{\text{sys},p}$ (Fig. 2.3), avec :

$$\xi_{\text{sys},p} = \frac{S_{\text{sys},p}}{d_{\text{sys}} N_{f,p}} \quad (2.36)$$

Enfin, pour calculer le volume de la matrice β_e extra-colonies, il suffit de connaître le volume des autres unités morphologiques :

$$V^{\beta_e} = V_{\text{sys}} - \sum_p (V_p^{\alpha_{\text{gb}}} + V_p^{\alpha_{\text{wgb}}} + V_p^{\beta_i}) - V^{\alpha_{\text{wi}}} \quad (2.37)$$

2.2.2 α_{gb} aux joints de grain β

On caractérise naturellement la progression de l'occupation de la surface des joints de grain appartenant à la classe p par les germes d' α_{gb} à l'aide de la surface $S_p^{\alpha_{\text{gb}}}$ de joint de grain occupée :

$$d_t S_p^{\alpha_{\text{gb}}} = S_p^{*\alpha_{\text{gb}}} d_t n_p^{\alpha_{\text{gb}}} \quad (2.38)$$

où $S_p^{*\alpha_{\text{gb}}}$ est la surface des germes critiques et $n_p^{\alpha_{\text{gb}}}$ leur nombre dans la classe p (§2.3.1). À noter que nous avons supposé la croissance latérale des germes négligeable devant la contribution de la germination.

Grâce au modèle géométrique illustré sur la figure 2.4, on associe $S_p^{\alpha_{\text{gb}}}$ à une longueur caractéristique ξ_p :

$$\xi_p = \frac{S_p^{\alpha_{\text{gb}}}}{S_{\text{sys},p}} \xi_{\text{sys},p} \quad (2.39)$$

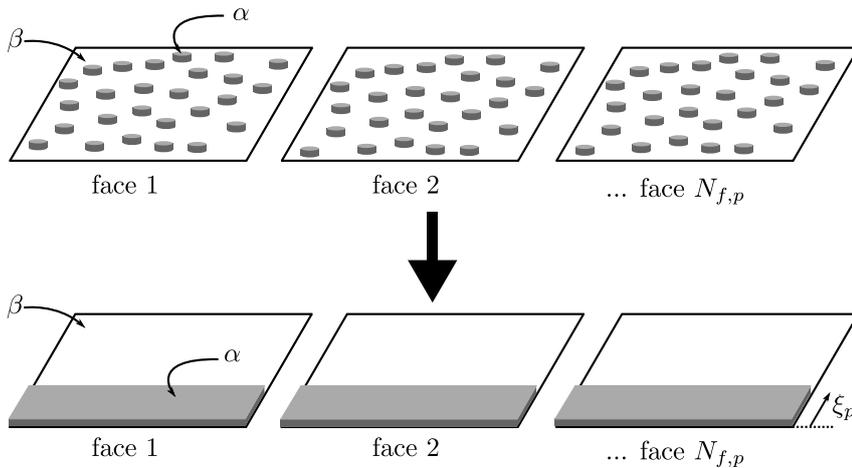


Fig. 2.4 – Germes d' α_{gb} sur les joints de grain appartenant à une même classe p et définition de la longueur caractéristique ξ_p des surfaces recouvertes.

Le « mouillage » des faces associées à la classe p est complet lorsque $\xi_p = \xi_{\text{sys},p}$.

L'évolution du volume d' α_{gb} est calculée en tenant compte de la croissance des allotriomorphes et de l'apparition de nouveaux germes :

$$d_t V_p^{\alpha_{\text{gb}}} = S_p^{\alpha_{\text{gb}}\beta_e} v_p^{\alpha_{\text{gb}}} + V_p^{*\alpha_{\text{gb}}} d_t n_p^{\alpha_{\text{gb}}} \quad (2.40)$$

où d_t indique une dérivée par rapport au temps, $v_p^{\alpha_{\text{gb}}}$ est la vitesse de l'interface $\alpha_{\text{gb}}/\beta_e$ (§2.4), $S_p^{\alpha_{\text{gb}}\beta_e}$ la surface libre de croître, c'est-à-dire non couverte par les colonies d' α_{wgb} , et $V_p^{*\alpha_{\text{gb}}}$ le volume des germes critiques (Éq. (2.59)). On calcule $S_p^{\alpha_{\text{gb}}\beta_e}$ simplement en retranchant à la surface $S_p^{\alpha_{\text{gb}}}$ celle des colonies S_p^{col} (Éq. (2.44)) dans la classe p .

Enfin, l'épaisseur moyenne $\langle e_p \rangle$ dans chaque classe p est déduite du volume et de la surface, grâce à la simplification géométrique adoptée :

$$\langle e_p \rangle = V_p^{\alpha_{\text{gb}}} / S_p^{\alpha_{\text{gb}}} \quad (2.41)$$

2.2.3 Colonies : α_{wgb} et β_i

Comme dans les études précédentes [6, 7] qui s'appuyaient sur les observations de Laude [11], nous avons supposé qu'à chaque face correspond une unique colonie susceptible d'apparaître si les conditions y sont favorables. Le nombre de colonies n_p^{col} par classe p reste donc inférieur ou égal au nombre de faces $N_{f,p}$.

L'extension des colonies α_{wgb} à la surface d' α_{gb} est résumée dans une unique longueur η_p par classe p . Pour cela, nous avons supposé que les plaquettes s'étendent dès leur apparition suivant la longueur ξ_p de la couche d' α_{gb} . η_p définit alors le recouvrement latéral de l'ensemble des joints de grain dans une même classe, comme illustré sur la figure 2.5. On représente ainsi toutes les colonies d'une même classe dans un même parallélépipède dont les dimensions permettent de définir les grandeurs moyennes. On calcule η_p connaissant n_p^{col} (Éq. (2.66)) :

$$\eta_p = n_p^{\text{col}} d_{\text{sys}} \quad (2.42)$$

Lorsque $\eta_p = \xi_p$, le recouvrement des allotriomorphes par les colonies est complet et la croissance d' α_{gb} interrompte. D'autre part, lorsque $\eta_p = N_{f,p} d_{\text{sys}}$, le nombre de colonies $n_p^{\text{col}} = N_{f,p}$.

À partir du taux de recouvrement η_p et de l'espacement λ entre plaquettes, qui reste malheureusement une donnée d'entrée du modèle à défaut d'en être une variable, on peut calculer le

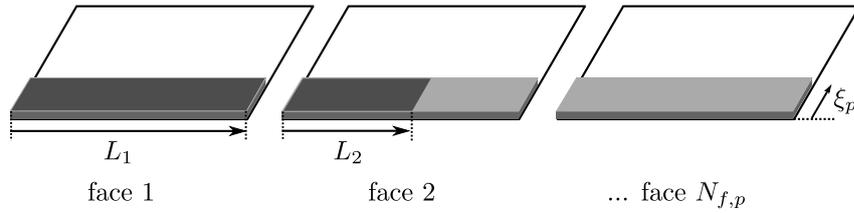


Fig. 2.5 – Longueurs L_i de recouvrement d' α_{gb} (gris clair) par les colonies d' α_{wgb} (gris foncé) sur chacun des joints de grain i dans une même classe p . Le recouvrement total est $\eta_p = \sum_i L_i$.

nombre n_p^{plts} de plaquettes par colonie :

$$n_p^{\text{plts}} = \eta_p / \lambda \quad (2.43)$$

De même, on déduit la surface S_p^{col} de la colonie en contact avec la matrice β_e , celle $S_p^{\alpha_{\text{wgb}}}$ d' α_{gb} couverte par les plaquettes, ainsi que la surface $S_p^{\alpha_{\text{wgb}}\beta_i}$ de toutes les faces latérales des plaquettes :

$$S_p^{\text{col}} = \eta_p \xi_p \quad (2.44)$$

$$S_p^{\alpha_{\text{wgb}}} = n_p^{\text{plts}} \langle q_p \rangle \xi_p \quad (2.45)$$

$$S_p^{\alpha_{\text{wgb}}\beta_i} = 2 n_p^{\text{plts}} \langle l_p \rangle \xi_p \quad (2.46)$$

où $\langle q_p \rangle$ et $\langle l_p \rangle$ sont respectivement l'épaisseur moyenne et la longueur moyenne des plaquettes dans la classe p .

L'évolution du volume des colonies V_p^{col} tient compte de l'allongement des plaquettes vers l'intérieur du grain β , ainsi que de l'extension latérale des colonies due à l'apparition de nouvelles entités :

$$d_t V_p^{\text{col}} = S_p^{\text{col}} v_p^{\text{col}} + V_p^{\text{col}*} d_t n_p^{\text{col}} \quad (2.47)$$

où v_p^{col} est la vitesse d'allongement des plaquettes, et $V_p^{\text{col}*}$ le volume des colonies lorsqu'elles apparaissent (Éq. (2.69)).

L'évolution du volume des plaquettes $V_p^{\alpha_{\text{wgb}}}$ dépend de leur allongement, de leur épaisseur, et du volume des nouvelles plaquettes :

$$d_t V_p^{\alpha_{\text{wgb}}} = S_p^{\alpha_{\text{wgb}}} v_p^{\text{col}} + S_p^{\alpha_{\text{wgb}}\beta_i} v_p^{\alpha_{\text{wgb}}} + f_p^{*\alpha_{\text{wgb}}} V_p^{\text{col}*} d_t n_p^{\text{col}} \quad (2.48)$$

où $v_p^{\alpha_{\text{wgb}}}$ est la vitesse d'épaississement des plaquettes, et $f_p^{*\alpha_{\text{wgb}}}$ la fraction volumique des plaquettes dans les nouvelles colonies (Éq. (2.70)).

Enfin, les longueurs moyennes sont déduites de la représentation géométrique simplifiée :

$$\langle l_p \rangle = V_p^{\text{col}} / S_p^{\text{col}} \quad (2.49)$$

$$\langle q_p \rangle = \frac{\eta_p}{n_p^{\text{plts}}} f_p^{\alpha_{\text{wgb}}} \quad (2.50)$$

où $f_p^{\alpha_{\text{wgb}}}$ est la fraction volumique de phase α dans les colonies de la classe p , définie par le rapport $V_p^{\alpha_{\text{wgb}}} / V_p^{\text{col}}$.

2.2.4 Morphologie intragranulaire α_{wi}

Suite aux travaux précédents [7], confirmés par une étude récente [14], nous avons choisi de représenter les précipités de cette morphologie à l'aide de sphéroïdes aplatis de rayons polaire r et équatorial R (Fig. 2.6). Nous supposons en outre que le rapport d'aspect $a_s = r/R < 1$ reste constant à tout moment de l'évolution de cette morphologie, en accord avec des mesures réalisées par E. Laude [11] dans l'alliage β -Cez. Nous étudierons l'influence du rapport d'aspect sur la germination et les cinétiques de croissance au chapitre 3.

De la géométrie particulière des précipités on déduit aisément la surface totale $S^{\alpha_{wi}}$ ⁴ :

$$S^{\alpha_{wi}} = n^{\alpha_{wi}} \kappa_s 4\pi \langle r \rangle^2 \quad (2.51)$$

$$\kappa_s = \frac{1}{2} + \frac{a_s^2}{4e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \quad (2.52)$$

où $\langle r \rangle$ est le rayon équatorial (ou grand rayon) moyen et $e = \sqrt{1 - a_s^2}$ définit l'excentricité du sphéroïde. Quant à κ_s , il représente le rapport entre les surfaces d'un sphéroïde et d'une sphère dont les grand rayon et rayon, respectivement, sont égaux (Fig. 2.6).

Comme pour les autres morphologies, nous déterminons l'évolution d'une grandeur globale, ici le volume $V^{\alpha_{wi}}$ des précipités α_{wi} , à partir de la vitesse des interfaces $v^{\alpha_{wi}}$ et du taux d'apparition des germes critiques de volume $V^{*\alpha_{wi}}$:

$$d_t V^{\alpha_{wi}} = S^{\alpha_{wi}} v^{\alpha_{wi}} + V^{*\alpha_{wi}} d_t n^{\alpha_{wi}} \quad (2.53)$$

Enfin, on détermine le grand axe moyen $\langle r \rangle$:

$$\langle r \rangle = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V^{\alpha_{wi}}}{n^{\alpha_{wi}} a_s} \right)^{1/3} \quad (2.54)$$

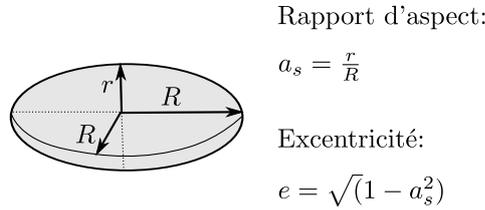


Fig. 2.6 – Sphéroïde aplati représentant les précipités α_{wi} dans une sphère de rayon R , et définition des grandeurs géométriques associées.

⁴Nous avons omis l'indexation relative aux classes dans la mesure où nous n'avons considéré qu'une seule classe pour cette morphologie.

2.3 Germination

2.3.1 Germination d' α_{gb}

Pour calculer la vitesse d'apparition des germes d' α_{gb} , nous avons employé la théorie classique de la germination ou CNT, pour « Classical Nucleation Theory » (par ex. [37]). La séparation nette entre volume et surface du germe constitue l'hypothèse fondamentale sur laquelle se fonde cette théorie. Elle se compose de deux volets : d'une part l'évaluation de la barrière thermodynamique résultant de la compétition entre la force motrice de germination et les contributions pénalisante, dont l'énergie d'interface et l'énergie élastique. D'autre part le calcul du flux de germination reposant sur une vision simplifiée du processus stochastique.

L'estimation de la force motrice chimique de germination est le premier ingrédient de ce modèle. Dans les alliages, c'est dans la détermination de la composition du germe que réside la première difficulté. Il n'y a en effet aucune raison pour que la composition d'équilibre finale soit adoptée dès le début de la transformation. Aussi, Thompson et Spaepen [38] ont proposé que la composition du germe devait être associée à un maximum de la force motrice de germination ΔG_v . Celui-ci est atteint lorsque les différences de potentiel chimique entre le germe et la phase mère sont égales pour tous les éléments. C'est la règle dite des tangentes parallèles, illustrée pour un alliage binaire sur la figure 2.7. Suivant cette procédure, nous avons calculé la force motrice molaire de germination ΔG_m et la composition du germe c_i^* grâce au module thermodynamique décrit au §2.1.

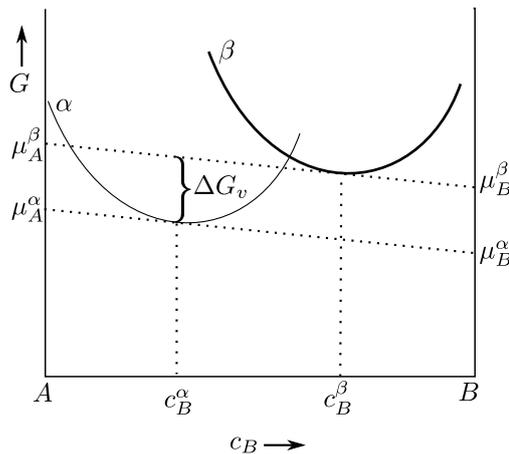


Fig. 2.7 – Construction des tangentes parallèles pour déterminer la force motrice de germination ΔG_v dans un alliage binaire A-B.

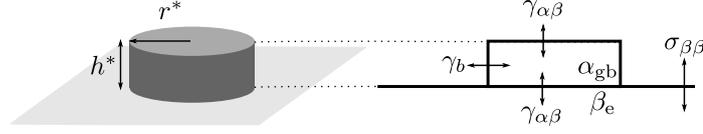


Fig. 2.8 – Géométrie d'un germe critique suivant le modèle dit du pillbox.

Pour déterminer la barrière de germination, nous avons choisi d'utiliser le modèle géométrique dit de pillbox [37] éprouvé dans le cas de la ferrite allotriomorphe dans les aciers [39], ou encore dans celui des alliages de titane [40, 41]. En effet, J. Teixeira [7] a montré que l'estimation des flux de germination dans l'alliage Ti17 était bien meilleure avec ce modèle qu'avec celui des calottes sphériques employé précédemment par L. Hélicher [6]. Ce modèle repose sur une géométrie particulière du germe représenté sur la figure 2.8, faisant apparaître deux tailles caractéristiques h^* et $r_p^{*\alpha_{gb}}$ et deux énergies $\gamma_{\alpha\beta}$ et γ_b suivant la nature cohérente ou semi-cohérente de l'interface. Connaissant la force motrice volumique de germination $\Delta G_{v,p}$ pour une classe p , la barrière de germination ΔG_p^* ainsi que les caractéristiques géométriques d'un germe critique s'écrivent :

$$\Delta G_p^* = \frac{4\pi\varepsilon_p\gamma_{b,p}^2}{\Delta G_{v,p}^2} \quad (2.55)$$

$$r_p^{*\alpha_{gb}} = \frac{2\gamma_{b,p}}{\Delta G_{v,p}} \quad (2.56)$$

$$h_p^* = \frac{2\varepsilon_p}{\Delta G_{v,p}} \quad (2.57)$$

$$S_p^{*\alpha_{gb}} = \pi(r_p^{*\alpha_{gb}})^2 \quad (2.58)$$

$$V_p^{*\alpha_{gb}} = S_p^{*\alpha_{gb}} h_p^* \quad (2.59)$$

où $r_p^{*\alpha_{gb}}$, h_p^* , $S_p^{*\alpha_{gb}}$ et $V_p^{*\alpha_{gb}}$ sont respectivement le rayon, la hauteur, la surface couvrante et le volume d'un germe critique, et où $\varepsilon_p = 2\gamma_{\alpha\beta} - \sigma_{\beta\beta,p}$.

Le flux de germination stationnaire $J_p^{\alpha_{gb}0}$ est calculé de la façon suivante, en ayant supposé que le transfert des atomes s'effectue exclusivement sur la face supérieure du pillbox :

$$J_p^{\alpha_{gb}0} = \beta_p^* \mathcal{Z}_p \exp\left(-\frac{\Delta G_p^*}{RT}\right) \quad (2.60)$$

où apparaissent la fréquence d'attachement β_p^* et le facteur de Zeldovich \mathcal{Z}_p :

$$\beta_p^* = \frac{8\pi\varepsilon_p\gamma_{b,p}}{\Delta G_{v,p}^2} \frac{D_{\min}^\beta x_{\min}^\beta}{a_\beta^4} \quad (2.61)$$

$$\mathcal{Z}_p = \frac{v_{\text{at}}^\beta \Delta G_{v,p}^2}{4\pi\sqrt{3kT}\gamma_{b,p}\sqrt{\varepsilon_p}} \quad (2.62)$$

avec les grandeurs suivantes définies dans β , D_{\min}^β la diffusivité de l'élément le plus lent, x_{\min}^β la concentration de ce même élément, a_β le paramètre de maille, et v_{at}^β le volume atomique.

L'expression du flux de germination d' α_{gb} dans une classe p est finalement obtenue en pondérant

le flux stationnaire par le nombre de sites disponibles :

$$d_t n_p^{\alpha_{gb}} = J_p^{\alpha_{gb}0} N_{sites,p}^{\alpha_{gb}} \quad (2.63)$$

Le nombre de sites disponibles $N_{sites,p}^{\alpha_{gb}}$ se calcule en retranchant à la surface des faces de la classe p considérée la surface déjà couverte par α_{gb} :

$$N_{sites,p}^{\alpha_{gb}} = \frac{N_{f,p} \xi_p d_{sys} - S_p^{\alpha_{gb}}}{S_p^{*\alpha_{gb}}} \quad (2.64)$$

Parce qu'il n'existe aucune mesure précise des différentes énergies d'interface qui entrent dans l'expression du flux de germination, nous avons réalisé au paragraphe §3.2 une étude paramétrique afin d'identifier les valeurs permettant de retrouver les ordres de grandeur des flux déduits des cinétiques globales.

2.3.2 Apparition des colonies : α_{wgb} et β_i

Il n'existe pas, à ce jour, de théorie satisfaisante pour expliquer l'apparition des structures en colonies de plaquettes. C'est pour cette raison que nous avons adopté un critère empirique reposant sur des mesures de l'épaisseur critique e^* d' α_{gb} à partir de laquelle on observe l'apparition de colonies d' α_{wgb} [7, 11]. Les valeurs utilisées étant des moyennes sur un ensemble de mesures, nous avons considéré une variation continue du flux d'apparition « stationnaire », monotone avec l'épaisseur moyenne $\langle e_p \rangle$ pour atteindre des valeurs significatives à partir de e^* , soit :

$$J_p^{\alpha_{wgb}0} = B_J \exp\left(\frac{\langle e_p \rangle - e^*}{e^* \Delta \varepsilon}\right) \quad (2.65)$$

où B_J est la valeur du flux stationnaire à l'épaisseur critique moyenne, et $\Delta \varepsilon$ le paramètre qui fixe l'intervalle d'épaisseurs dans lequel le flux varie significativement autour de la valeur critique moyenne. Ces grandeurs sont ajustées pour reproduire les cinétiques globales dans le domaine des hautes températures (§3.2.3). D'autre part, nous avons repris l'expression empirique proposée par J. Teixeira [7] pour corrélérer l'épaisseur critique e^* avec l'énergie des joints de grain $\sigma_{\beta\beta}$.

Le flux d'apparition pour une classe p est obtenu de la même façon que les flux de germination des autres morphologies (par ex. Éq. (2.63)), c'est-à-dire que l'on pondère le flux stationnaire par le nombre de sites disponibles :

$$J_p^{\alpha_{wgb}} = J_p^{\alpha_{wgb}0} N_{sites,p}^{\alpha_{wgb}} \quad (2.66)$$

$$N_{sites,p}^{\alpha_{wgb}} = N_{f,p} - n_p^{col} \quad (2.67)$$

où le nombre $N_{sites,p}^{\alpha_{wgb}}$ de « sites » disponibles pour l'apparition de nouvelles colonies diminue avec le nombre de colonies.

La géométrie associée aux nouvelles colonies d' α_{wgb} est schématisée sur la figure 2.9. La distance initiale entre plaquettes λ résultant du processus inconnu de transition entre α_{gb} et α_{wgb} , nous avons à nouveau eu recours aux mesures expérimentales d'E. Laude [11]. À partir de

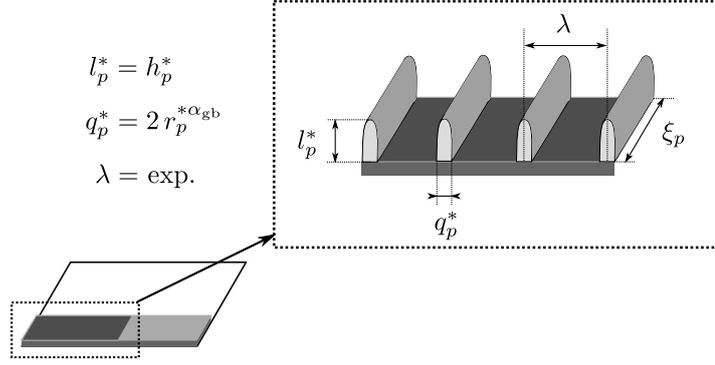


Fig. 2.9 – Géométrie des germes des plaquettes d' α_{wgb} .

l'épaisseur moyenne des plaquettes $\langle q \rangle_{\text{eq}}$ mesurée à différentes températures en fin de transformation, et de calculs thermodynamiques des fractions d'équilibre f_{eq}^α (§2.1.3), nous avons estimé l'espacement moyen supposé constant de la manière suivante :

$$\lambda = \langle q \rangle_{\text{eq}} / f_{\text{eq}}^\alpha \quad (2.68)$$

Comme illustré sur la figure 2.9, nous avons supposé que les premières plaquettes, espacées de λ , s'étendent sur la longueur ξ_p . D'autre part, leur épaisseur q_p^* et leur longueur l_p^* sont égales respectivement au rayon et à la hauteur des germes critiques d' α_{gb} . Nous nous sommes assurés que ce choix arbitraire n'a que peu d'incidence sur les évolutions ultérieures. On en déduit les volume et fraction de phase α initiaux des colonies occupant une face entière :

$$V_p^{\text{col}*} = \xi_p h_p^* d_{\text{sys}} \quad (2.69)$$

$$f_p^{*\alpha_{wgb}} = q_p^* / \lambda \quad (2.70)$$

Enfin, contrairement aux autres morphologies pour lesquelles la CNT détermine les concentrations des nouveaux germes, il faut fixer arbitrairement la composition des nouvelles plaquettes. Dans la mesure où cette composition initiale n'a que peu d'influence sur la suite du processus, nous avons supposé que les plaquettes apparaissent avec la même composition que celle des germes d' α_{gb} .

2.3.3 Germination d' α_{wi}

Il est souvent dit dans la littérature que la morphologie α_{wi} est le produit d'une transformation displacive, sur la base de l'existence de relations d'orientation entre ces précipités et la phase β . Cet argument n'est évidemment pas suffisant pour prouver une telle affirmation : il existe de nombreux exemples de transformations contrôlées par la diffusion donnant naissance à des précipités aux interfaces cohérentes avec la matrice. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, et donc de choisir le type de modèle permettant de décrire les processus de germination et de croissance de cette morphologie, nous avons calculé avec notre module thermodynamique (§2.1.2) la température T_0 de l'alliage Ti17. D'après la banque de données de Saunders [16], $T_0 = 674^\circ\text{C}$. Or, comme le montre le diagramme TTT de l'alliage (par ex. Fig. 3.15), on observe α_{wi} au-dessus de 650°C . Il est donc peu probable que la transformation soit purement displacive, pour peu que les prédictions de l'approche CalPhaD soient correctes dans les domaines métastables. Nous avons donc supposé que la formation des précipités aciculaires α_{wi} , à plus basse température, est contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage. Nous avons employé à nouveau la CNT pour traiter la germination d' α_{wi} en nous appuyant sur les hypothèses et constatations suivantes.

- Comme nous l'avons dit précédemment au §2.2.4, nous avons supposé que les précipités adoptent une forme de sphéroïde aplati dès leur apparition. Les contributions volumique et interfaciale à l'énergie de Gibbs du germe sont donc proportionnelles respectivement au rapport d'aspect a_s et au paramètre κ_s .
- D'autre part, de nombreux travaux expérimentaux (par ex. [11, 42]) semblent établir que les germes apparaissent sur des défauts intragranulaires (lacunes, dislocations). Pour tenir compte du caractère hétérogène du processus de germination, nous avons pondéré la barrière de germination par un terme correctif inférieur à 1, noté f .
- Enfin, à la vue de l'organisation spatiale en vannerie de ses variants cristallographiques, il est fortement probable que l'énergie élastique associée à l'apparition de cette morphologie joue un rôle non négligeable. Nous avons donc ajouté à la force motrice de germination une énergie élastique \mathcal{E} . Malheureusement, par manque de temps, nous n'avons pu calculer cette énergie à partir d'un modèle physique, et nous avons calibré \mathcal{E} afin de reproduire les cinétiques expérimentales dans le domaine des températures où apparaît cette morphologie.

En considérant tous ces éléments, la barrière de germination et la taille du précipité, en terme de rayon équatorial, s'expriment de la façon suivante :

$$\Delta G^* = \frac{\kappa_s^3}{a_s^2} f \Delta G_{\text{sph}}^* \quad (2.71)$$

$$r^* = \frac{\kappa_s}{a_s} r_{\text{sph}}^* \quad (2.72)$$

où l'on a fait apparaître les expressions correspondantes pour un précipité sphérique :

$$\Delta G_{\text{sph}}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{\alpha_{\text{wi}}\beta_e}}{(\Delta G_v + \mathcal{E})^2} \quad (2.73)$$

$$r_{\text{sph}}^* = \frac{2\gamma_{\alpha_{\text{wi}}\beta_e}}{\Delta G_v + \mathcal{E}} \quad (2.74)$$

Connaissant r^* , on calcule le volume $V^{*\alpha_{\text{wi}}}$ et la surface $S^{*\alpha_{\text{wi}}}$ des germes critiques à l'aide des équations (2.51) et (2.54).

Le flux de germination stationnaire s'écrit de la même façon que pour α_{gb} (Éq. (2.75)) :

$$J^{\alpha_{\text{wi}}0} = \beta^* \mathcal{Z} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.75)$$

où la fréquence d'attachement et le facteur de Zeldovich sont :

$$\beta^* = \frac{S^{*\alpha_{\text{wi}}} D_{\text{min}}^\beta x_{\text{min}}^\beta}{a_\beta^4} \quad (2.76)$$

$$\mathcal{Z} = \sqrt{\frac{\gamma_{\alpha_{\text{wi}}\beta_e}}{kT} \frac{v_{\text{at}}^\beta}{2\pi(r^*)^2}} \quad (2.77)$$

Comme précédemment, on obtient le flux de germination à partir du flux stationnaire en le pondérant par le nombre de sites disponibles $N_{\text{sites}}^{\alpha_{\text{wi}}}$:

$$J^{\alpha_{\text{wi}}} = J^{\alpha_{\text{wi}}0} N_{\text{sites}}^{\alpha_{\text{wi}}} \quad (2.78)$$

$$N_{\text{sites}}^{\alpha_{\text{wi}}} = (V^{\beta_e} - V^{\alpha_{\text{wi}}})/V^{*\alpha_{\text{wi}}} \quad (2.79)$$

où $V^{\alpha_{\text{wi}}}$ est le volume des précipités α_{wi} déjà apparus, et où l'on a supposé que cette morphologie ne peut pas apparaître dans β_i .

2.4 Croissance-dissolution

Après le calcul des flux de germination pour déterminer l'évolution du nombre d'entités de chacune des morphologies, on entreprend le calcul de croissance/dissolution nécessaire à la mise à jour de leurs tailles caractéristiques. Ayant supposé que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage, et ce quelle que soit la morphologie parmi celles étudiées, ce calcul peut être formalisé de manière générique, reléguant les spécificités géométriques des morphologies dans des longueurs caractéristiques de diffusion.

En effet, dans une transformation diffusive, la vitesse locale d'une interface est liée à un bilan pour chacun des solutés i de l'alliage ($\forall i \neq \text{Ti}$) :

$$[[c_i]] \underline{v} \cdot \underline{n} = [[\underline{J}_i]] \cdot \underline{n} \quad (2.80)$$

où un saut de part et d'autre de l'interface s'écrit $[[\psi]] = \psi^{\beta\alpha} - \psi^{\alpha\beta}$. \underline{v} est la vitesse de l'interface, \underline{n} sa normale dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ (c'est-à-dire dans le sens de la croissance de la phase α), $c_i^{\beta\alpha}$ et $c_i^{\alpha\beta}$ sont respectivement les concentrations volumiques de l'élément i dans les phases β et α à l'interface, et $\underline{J}_i^{\beta\alpha}$ et $\underline{J}_i^{\alpha\beta}$ sont les densités de flux correspondantes. Si l'on néglige les variations de volume molaire, on peut substituer des titres molaires x_i aux concentrations volumiques c_i en prenant garde de multiplier les densités de flux par le volume molaire moyen v_m de l'alliage. Après intégration de (2.80) sur l'interface d'un précipité, on obtient une équation d'évolution de son volume V :

$$[[x_i]] d_t V = v_m \int [[\underline{J}_i]] \cdot \underline{n} dS \quad (2.81)$$

où l'on a négligé toute variation de concentration due à des changements de courbure pour sortir le saut de concentration de l'intégration.

Ou encore, en faisant apparaître les gradients de concentration et les diffusivités chimiques à l'aide de la première loi de Fick :

$$[[x_i]] d_t V = - \int [[D_i \nabla x_i]] \cdot \underline{n} dS \quad (2.82)$$

En définissant des longueurs de diffusion Δ_i locales liées aux gradients aux interfaces :

$$\nabla x_i|_{\alpha\beta} \cdot \underline{n} = (x_i^{\alpha\beta} - \langle x_i^\alpha \rangle) / \Delta_i^\alpha \quad (2.83)$$

$$\nabla x_i|_{\beta\alpha} \cdot \underline{n} = (\langle x_i^\beta \rangle - x_i^{\beta\alpha}) / \Delta_i^\beta \quad (2.84)$$

où $\langle x_i^\phi \rangle$ désigne les concentrations moyennes dans la phase ϕ , l'équation (2.82) devient :

$$[[x_i]] d_t V = D_i^\alpha (x_i^{\alpha\beta} - \langle x_i^\alpha \rangle) \int \frac{dS}{\Delta_i^\alpha} + D_i^\beta (x_i^{\beta\alpha} - \langle x_i^\beta \rangle) \int \frac{dS}{\Delta_i^\beta} \quad (2.85)$$

Soit, en faisant apparaître les sursaturations⁵ Ω_i^ϕ des phases :

$$d_t V = D_i^\alpha \Omega_i^\alpha \int \frac{dS}{\Delta_i^\alpha} + D_i^\beta \Omega_i^\beta \int \frac{dS}{\Delta_i^\beta} \quad (2.86)$$

⁵L'utilisation du terme sursaturation pour désigner tout écart à l'équilibre est un abus de langage que nous nous autoriserons.

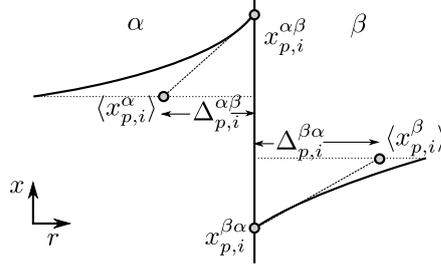


Fig. 2.10 – Définition des longueurs caractéristiques de diffusion à partir des profils de concentration à l'interface pour un élément i .

où $\Omega_i^\alpha = (x_i^{\alpha\beta} - \langle x_i^\alpha \rangle) / \llbracket x_i \rrbracket$ et $\Omega_i^\beta = (x_i^{\beta\alpha} - \langle x_i^\beta \rangle) / \llbracket x_i \rrbracket$.

Lorsque la forme considérée est suffisamment simple pour être caractérisée par une unique longueur ζ , le volume est une fonction $V(\zeta)$ et l'équation précédente s'écrit :

$$d_t \zeta = \frac{D_i^\alpha}{\delta_i^\alpha} \Omega_i^\alpha + \frac{D_i^\beta}{\delta_i^\beta} \Omega_i^\beta \quad (2.87)$$

en ayant défini les longueurs caractéristiques de diffusion :

$$\delta_i \times \int \frac{dS}{\Delta_i} = d_\zeta V \quad (2.88)$$

À noter que dans le cas d'un précipité sphérique, (2.88) se réduit à l'identité $\Delta_i = \delta_i$. Il faut également souligner qu'une analyse similaire sur l'extrémité d'une aiguille ou d'une plaquette conduit à l'équation (2.87) où $d_t \zeta$ est la vitesse de cette extrémité, c'est-à-dire la vitesse d'allongement/rétrécissement du précipité.

Pour résoudre une équation du type (2.87), il faut connaître d'une part les concentrations interfaciales $x_i^{\alpha\beta}$ et $x_i^{\beta\alpha}$, et d'autre part les longueurs caractéristiques δ_i^α et δ_i^β . On obtient les premières en choisissant une condition thermodynamique à l'interface. Dans notre cas, nous avons supposé que l'interface est à l'équilibre, négligeant ainsi les phénomènes dissipatifs qui pourraient s'y produire. Si dans l'absolu ce choix est discutable, il nous est apparu comme le plus raisonnable pour commencer. Quant aux longueurs de diffusion, nous nous sommes appuyés sur des solutions analytiques valides dans des configurations simples.

2.4.1 Équilibre aux interfaces α/β

La condition d'équilibre local est la plus simple à imposer à l'interface. Elle s'exprime toujours par l'égalité des potentiels chimiques (Éq. (2.27)), que nous rappelons ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{ll} T^\alpha = T^\beta = T \\ p^\alpha = p^\beta = p \\ {}^s\Phi_i^\alpha = {}^s\Phi_i^\beta & \forall i \neq \text{ref} \in s \\ {}^s\mu_{\text{ref}}^\alpha = {}^s\mu_{\text{ref}}^\beta \\ z\mu_i^\alpha = z\mu_i^\beta & \forall i \neq \text{va} \in z \end{array} \right. \quad (2.27)$$

Si la contrainte $\sum_i l_i^\varphi = 1$ (Éq. (2.28)) imposée par l'utilisation de sous-réseaux pour décrire les phases demeure valable à l'interface, il n'en est pas de même pour les équations de bilan (2.29) :

$$\begin{cases} x_i^\alpha f_\alpha + x_i^\beta (1 - f_\alpha) = x_i^0 & \forall i \neq \text{ref} \\ \sum_i x_i^\varphi = 1 & \forall \varphi \end{cases} \quad (2.29)$$

En effet, l'interface est par nature un système ouvert à travers lequel les phases adjacentes s'échangent les espèces chimiques. Il faut donc substituer aux équations (2.29) les bilans (2.80), ou encore (2.87) si l'on suppose que les interfaces correspondent à des iso-concentrations. La variable qui remplace alors f^α , la fraction de phase α , dans le système d'équations à résoudre est la vitesse d'évolution de la taille caractéristique ζ du précipité. En remaniant l'Éq. (2.29) pour faire apparaître des « sursaturations » fictives $\Omega_i = (x_i^0 - x_i^\beta)/(x_i^\alpha - x_i^\beta)$:

$$f^\alpha = \Omega_i \quad (2.89)$$

on reconnaît la similitude de forme entre les équations (2.89) et (2.87) qui facilite la mise en œuvre d'une méthode numérique de résolution commune.

Contrairement aux alliages binaires, dans lesquels le bilan de soluté ne sélectionne pas les concentrations interfaciales, il apparaît clairement que la conode dite opérative, représentant l'équilibre local d'une interface mobile, n'est pas la conode de l'équilibre final⁶. En outre, les longueurs de diffusion dépendant de la morphologie du précipité, les conodes opératives seront différentes suivant le type de précipité considéré, toute chose étant égale par ailleurs.

Dans certains cas, notamment pour l'extrémité des plaquettes ou pour les très petits précipités, il est important de tenir compte de l'influence de la courbure sur l'équilibre local (effet Gibbs-Thomson). Malheureusement, il est impossible de le faire de manière rigoureuse car l'interface n'est généralement plus une iso-concentration⁷ en contradiction avec l'hypothèse nécessaire à l'établissement d'une équation du type (2.87). Nous avons adopté une méthode approchée proposée par Hillert [43] et reprise dans [44] pour traiter la croissance des structures de Widmanstätten. Elle consiste à inclure la contribution de l'énergie d'interface dans les équations d'équilibre (2.27) en supposant que la courbure de l'interface génère une surpression uniforme dans le précipité, égale à celle imposée par la courbure la plus forte. En développant les potentiels chimiques de la phase fille au premier ordre en pression autour de l'équilibre pour une interface plane, on fait apparaître la différence $v_m^\alpha \kappa \gamma$ entre les potentiels chimiques des deux phases. Les courbures choisies pour chacune des morphologies d' α sont reportées dans le tableau 2.1.

⁶ hormis dans le cas miraculeux où les équations (2.29) et (2.80) coïncident.

⁷ excepté dans le cas d'une sphère.

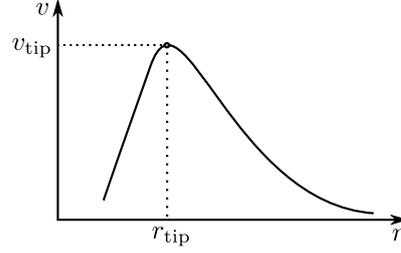


Fig. 2.11 – Vitesse d’allongement des plaquettes α_{wgb} en fonction du rayon de courbure de leur extrémité : critère de sélection de Zener.

Interface	$\alpha_{\text{gb}}/\beta_{\text{e}}$	$\alpha_{\text{wgb}}/\beta_{\text{i}}$	$\alpha_{\text{wgb}}/\beta_{\text{e}}$	$\alpha_{\text{wi}}/\beta_{\text{e}}$
courbure κ	0	0	$1/r_{\text{tip}}$	$1/r$

Tab. 2.1 – Courbures des différentes interfaces exprimées en fonction des tailles caractéristiques des morphologies concernées.

Le système d’équations à résoudre pour déterminer les différentes cinétiques s’écrit finalement :

$$\left\{ \begin{array}{ll} {}^s\Phi_i^\beta(\mathbf{y}^\beta) - {}^s\Phi_i^\alpha(\mathbf{y}^\alpha) = v_m^\alpha \kappa \gamma & \forall i \neq \text{ref} \in s \\ {}^s\mu_{\text{ref}}^\beta(\mathbf{y}^\beta) - {}^s\mu_{\text{ref}}^\alpha(\mathbf{y}^\alpha) = v_m^\alpha \kappa \gamma & \\ {}^z\mu_i^\beta(\mathbf{y}^\beta) - {}^z\mu_i^\alpha(\mathbf{y}^\alpha) = v_m^\alpha \kappa \gamma & \forall i \neq \text{va} \in z \\ \sum_i {}^l y_i^\varphi = 1 & \forall i \in l, \forall l, \forall \varphi \\ \frac{D_i^\alpha}{\delta_i^\alpha} \Omega_i^\alpha + \frac{D_i^\beta}{\delta_i^\beta} \Omega_i^\beta = d_t \zeta & \forall i \neq \text{ref} \end{array} \right. \quad (2.90)$$

où $d_t \zeta$ désigne $v_p^{\alpha_{\text{gb}}}$, v_p^{col} , $v_p^{\alpha_{\text{wgb}}}$ ou $v^{\alpha_{\text{wi}}}$ suivant les expressions choisies pour les longueurs de diffusion (§2.4.2).

Pour les interfaces $\alpha_{\text{wgb}}/\beta_{\text{e}}$, c’est-à-dire à l’extrémité des plaquettes, bien que l’analyse du problème de diffusion conduite à une équation bilan de type (2.87) pour la vitesse d’allongement, il faut ajouter une condition supplémentaire pour déterminer le rayon de courbure. Ce problème bien connu pour les dendrites de solidification [45], et désormais résolu dans ce domaine (par ex. [46]), reste ouvert à l’état solide. En effet, les propriétés des interfaces (énergie, mobilité) et leurs anisotropies sont bien plus complexes et l’influence du comportement mécanique des phases est probablement substantielle. De manière pragmatique, suivant en cela la majorité des modèles analogues sur ce genre de structure à l’état solide (par ex. [44, 47]), nous avons choisi d’appliquer le critère dit de Zener. Lorsqu’on introduit l’effet Gibbs-Thomson dans les équations d’équilibre (Éq. (2.90)), la courbe vitesse fonction du rayon présente un maximum, comme schématisé sur la figure 2.11. Le critère de Zener consiste alors à sélectionner la vitesse maximale. Lorsque les conditions d’équilibre peuvent s’écrire sous la forme d’une unique équation faisant apparaître le rayon de courbure, comme dans le cas des alliages binaires ou encore lorsque l’équilibre est

décrit par un produit de solubilité [6, 7], il suffit de dériver cette équation par rapport au rayon pour obtenir la condition exprimant le critère de vitesse maximale. Ce n'est malheureusement pas notre cas, comme l'atteste le système d'équations (2.90). C'est pour cela que nous avons adopté une procédure numérique balayant l'axe des rayons de courbure pour trouver la vitesse maximale.

2.4.2 Longueurs caractéristiques de diffusion

Comme nous l'avons montré plus haut, il est possible de condenser les spécificités géométriques d'une morphologie dans des longueurs caractéristiques de diffusion. Dans certaines configurations simples, déjà toutes traitées depuis la fin des années 1940 (par ex. [48, 49, 50]), on peut déterminer analytiquement de manière exacte ces longueurs. Nous nous sommes appuyés en grande partie sur ces solutions, en supposant qu'elles donnent encore une bonne estimation des vitesses si l'on relaxe certaines des hypothèses sur lesquelles elles reposent. Notamment, ces solutions ne sont en toute rigueur valables que pour des précipités stœchiométriques qui croissent dans une matrice infinie, et dont les concentrations interfaciales restent constantes au cours du processus.

Dans la suite, nous avons omis l'indexation par classes pour alléger la notation.

Diffusion dans α

Il est difficile de trouver des solutions exactes pour les champs de diffusion dans un volume confiné en cours d'évolution. Nous avons donc adopté une des approximations couramment employées [51], que nous étayons à l'annexe C, et que nous qualifierons de géométrique : les longueurs de diffusion sont indépendantes de la nature de l'élément, et simplement proportionnelles aux tailles caractéristiques des précipités. Ainsi :

$$\delta_i^{\alpha_{gb}\beta_e} = \langle e \rangle \quad (2.91)$$

$$\delta_i^{\alpha_{wgb}\beta_i} = \langle q \rangle / 2 \quad (2.92)$$

$$\delta_i^{\alpha_{wi}\beta_e} = \langle r \rangle \quad (2.93)$$

Il est clair que ces approximations sont grossières. Elles nous permettront néanmoins de mesurer qualitativement l'importance de la diffusion des éléments d'alliage dans la phase α sur les cinétiques de transformation.

Diffusion dans β

Interface α_{gb}/β_e Pour évaluer la longueur de diffusion devant une couche d' α_{gb} , nous avons adopté le modèle de Zener à profil linéaire, qui constitue une très bonne approximation de la solution exacte du problème de croissance d'un précipité plan [48].

$$\delta_i^{\beta_e\alpha_{gb}} = 2\langle e \rangle (1 - \Omega_i^{\beta_e}) / \Omega_i^{\beta_e} \quad (2.94)$$

Lorsque la sursaturation de la matrice est faible, la longueur de diffusion devient très grande, en accord avec des profils de concentration très plats et des vitesses de croissance très lentes. Au

contraire, lorsque la sursaturation s'approche de l'unité, la longueur tend vers zéro et la vitesse vers l'infini (Éq. (2.87)).

Soulignons que nous conservons cette expression, obtenue dans le cas de la croissance dans les conditions que nous avons rappelées plus haut, pour les étapes de dissolution. Cela sera d'ailleurs le cas pour les autres morphologies.

Interfaces $\alpha_{\text{wgb}}/\beta_i$ Pour décrire l'évolution de l'épaisseur des plaquettes (Fig. 2.12a), nous avons distingué les situations dans lesquelles les plaquettes sont relativement éloignées de celles où elles sont proches. Les faces pouvant être considérées comme planes, nous avons à nouveau utilisé l'approximation de Zener lorsque les plaquettes sont éloignées les unes des autres. Cependant, contrairement au cas d' α_{gb} , les plaquettes voisines peuvent rapidement entrer en interaction, notamment parce que l'espacement inter-plaquettes est généralement faible. La longueur de diffusion n'excédant pas l'espace disponible, nous avons choisi pour ce type de situation une expression semblable à celles proposées pour la diffusion dans α (Éqs. (2.91)-(2.93)). Afin d'éviter tout changement brutal pouvant provoquer des instabilités numériques, nous proposons une expression ad hoc assurant le passage progressif d'une approximation à l'autre :

$$\delta_i^{\beta_i \alpha_{\text{wgb}}} = \tau \delta_2 + (1 - \tau) \delta_1 \quad (2.95)$$

$$\delta_1 = \langle q \rangle (1 - \Omega_i^{\beta_i}) / \Omega_i^{\beta_i} \quad (2.96)$$

$$\delta_2 = (\lambda - \langle q \rangle) / 2 \quad (2.97)$$

où δ_1 est l'approximation de Zener, δ_2 l'approximation géométrique, et τ la fonction de transition qui s'écrit comme suit :

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh((\delta_2 - \delta_1) / \Delta\epsilon) \right] \quad (2.98)$$

Le paramètre $\Delta\epsilon$ permet de fixer l'intervalle sur lequel on passe d'une approximation à l'autre. Nous l'avons choisi de telle sorte que $\delta_i^{\beta_i \alpha_{\text{wgb}}}$ en fonction de $\langle q \rangle$ possède un unique maximum, proche de l'intersection entre δ_1 et δ_2 . Par ailleurs, nous avons vérifié que le choix de ce paramètre n'a que peu d'impact sur les résultats du modèle.

Interface $\alpha_{\text{wgb}}/\beta_e$ Pour calculer la longueur de diffusion associée à l'allongement des plaquettes d' α_{wgb} , nous avons choisi le modèle de Trivedi [52], variante de celui d'Ivantsov [53]. Ces modèles conduisent tous à des relations du type :

$$\Omega_i^{\beta_e} = \mathcal{F}(Pe_i) \quad (2.99)$$

où $Pe_i = v_{\text{tip}} r_{\text{tip}} / (2D_i^{\beta_e})$ est le nombre de Péclet avec v_{tip} et r_{tip} la vitesse et le rayon de l'extrémité des plaquettes, et \mathcal{F} une fonction souvent complexe. Pour obtenir la longueur de diffusion à partir de ce type de relation, il faut reprendre le bilan (2.87) en négligeant la diffusion dans la phase α , en accord avec les hypothèses sur lesquelles reposent l'obtention de l'équation (2.99), soit :

$$v_{\text{tip}} = D_i^{\beta_e} \Omega_i^{\beta_e} / \delta_i^{\beta_e \alpha_{\text{wgb}}} \quad (2.100)$$

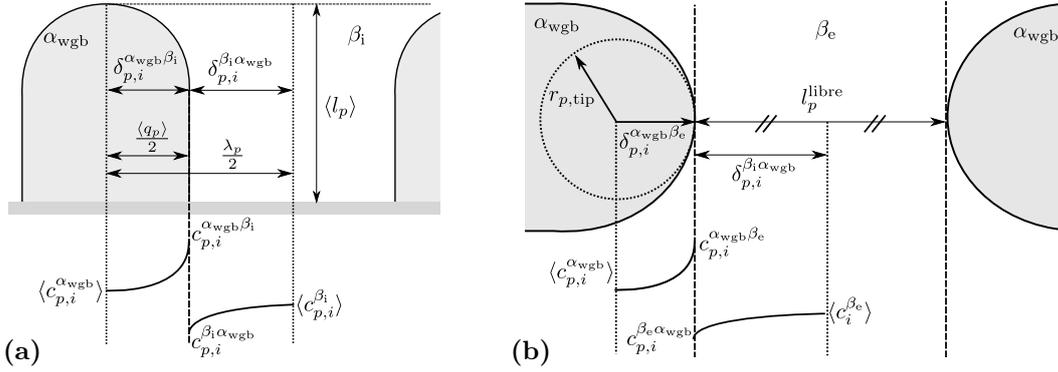


Fig. 2.12 – Représentation schématique des plaquettes α_{wgb} présentant des profils de concentration typiques (a) perpendiculairement aux faces ; (b) devant les extrémités.

On exprimer la vitesse grâce à la définition du nombre de Péclet :

$$\delta_i^{\beta_e \alpha_{wgb}} = \frac{r_{tip} \Omega_i^{\beta_e}}{2 Pe_i} \quad (2.101)$$

En inversant l'équation (2.99), on obtient :

$$\delta_i^{\beta_e \alpha_{wgb}} = \frac{r_{tip} \Omega_i^{\beta_e}}{2 \mathcal{F}^{-1}(\Omega_i^{\beta_e})} \quad (2.102)$$

Dans le cas de cylindres paraboliques représentant l'extrémité des plaquettes :

$$\mathcal{F}(Pe_i) = \mathcal{I}(Pe_i) = \sqrt{\pi Pe_i} \exp(Pe_i) \operatorname{erfc}(\sqrt{Pe_i}) \quad (2.103)$$

Bosze et Trivedi [52] ont proposé l'approximation suivante pour la fonction inverse :

$$\mathcal{I}^{-1}(\Omega_i) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Omega_i^{\beta_e}}{1 - 2 \Omega_i^{\beta_e} / \pi - (\Omega_i^{\beta_e})^2 / (2\pi)} \right)^2 \quad (2.104)$$

Cette approximation présente néanmoins le défaut de ne pas avoir d'asymptote verticale en $\Omega_i^{\beta_e} = 1$, ce qui peut parfois poser des problèmes, notamment avec les éléments dont la partition entre α et β est très faible. Par conséquent, nous avons corrigé le comportement de cette approximation proche de $\Omega_i^{\beta_e} = 1$ de la manière suivante :

$$Pe_i = \mathcal{I}^{-1}(\Omega_i^{\beta_e}) + \tau' \frac{1}{1 - \Omega_{p,i}^{\beta_e}} \quad (2.105)$$

où τ' est similaire à τ :

$$\tau' = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh((\Omega_i^{\beta_e} - 1) / \Delta \epsilon') \right] \quad (2.106)$$

Nous avons choisi $\Delta \epsilon' = 0,01$.

Interface α_{wi}/β_e Nous avons utilisé pour cette morphologie la solution analytique de la croissance d'un précipité stœchiométrique sphéroïdal dans une matrice infinie donnée dans [50, 54].

Elle s'exprime également sous la forme d'une relation entre la sursaturation et le nombre de Péclet (2.99) où :

$$\mathcal{F}(Pe_i) = \mathcal{J}(Pe_i, a_s) = (Pe_i + a_s) \sqrt{\Omega_i} \exp(Pe_i) \mathcal{K}(Pe_i, a_s) \quad (2.107)$$

avec $Pe_i = v^{\alpha_{wi}} \langle r \rangle / (2D_i^{\beta_e})$, et :

$$\mathcal{K}(Pe_i, a_s) = \int_{Pe_i}^{\infty} \frac{\exp(-u)}{(a_s + u) \sqrt{u}} du \quad (2.108)$$

On retrouve le cas sphérique lorsque $a_s = 1$, c'est-à-dire :

$$\mathcal{J}_{\text{sph}}(Pe_i) = 2Pe_i (1 - \mathcal{I}(Pe_i)) \quad (2.109)$$

où $\mathcal{I}(Pe_i)$ est définie en (2.103).

Comme précédemment, il faut inverser la relation (2.107) pour pouvoir exprimer la longueur de diffusion $\delta_i^{\beta_e \alpha_{wi}}$:

$$\delta_i^{\beta_e \alpha_{wi}} = \frac{\langle r \rangle \Omega_i^{\beta_e}}{2 \mathcal{J}^{-1}(\Omega_i^{\beta_e}, a_s)} \quad (2.110)$$

Il n'existe malheureusement pas dans la littérature d'approximation de $\mathcal{J}^{-1}(Pe_i, a_s)$, dans le cas général. Nous nous sommes donc inspiré de l'approximation de Zener [48], correspondant à $\mathcal{F}(Pe_i) = 1/4 \Omega_i^2 / (1 - \Omega_i)$, en proposant :

$$\mathcal{J}^{-1}(Pe_i, a_s) = 2a_s \frac{\Omega_i^{\beta_e}}{(1 - \Omega_i^{\beta_e})^n} \quad (2.111)$$

avec $n = 1 + a_s/50$.

La comparaison entre la solution exacte, déterminée numériquement, et cette expression s'avère d'autant plus raisonnable que le rapport d'aspect a_s s'approche de l'unité. Pour les faibles rapports d'aspect, l'accord le meilleur est observé pour les faibles sursaturations. Il n'en reste pas moins que l'équation (2.111) constitue une approximation grossière qu'il conviendrait d'améliorer. Cependant, dans la mesure où les vitesses prédites pour les faibles rapports d'aspect restent très petites, on peut considérer que seul les ordres de grandeur sont importants.

2.5 Bilans de soluté

La dernière étape du modèle consiste à résoudre les bilans de soluté dans les différentes phases et morphologies. C'est cette étape qui assure l'interaction des morphologies par le biais des champs de diffusion, et donc la cohérence entre les différentes parties du modèle. Pour cela, les équations de conservation sont intégrées sur les volumes des morphologies pour faire apparaître les concentrations moyennes, utilisées dans les lois de germination (§2.3) et de croissance (§2.4). Nous avons détaillé la procédure à l'annexe B.

Pour toutes les morphologies de la phase α , les bilans s'écrivent de manière générique :

$$V^\alpha d_t \langle x_i^\alpha \rangle = \chi_i^\alpha (x_i^{\alpha\beta} - \langle x_i^\alpha \rangle) + d_t V^\alpha (x_i^{\alpha\beta} - \langle x_i^\alpha \rangle) + V^* d_t n (x_i^* - \langle x_i^\alpha \rangle) \quad (2.112)$$

où $\chi_i^\alpha = S D_i^\alpha / \delta_i^{\alpha\beta}$; V^α est le volume de la morphologie considérée ; V^* , x_i^* et n sont respectivement le volume, les concentrations et le nombre des nouvelles entités (germes pour α_{gb} et α_{wi} , colonies pour α_{wgb}).

À droite de l'égalité, les termes correspondent respectivement :

- (i) au flux de diffusion depuis l'interface vers la phase α ;
- (ii) à l'advection de la concentration dû au mouvement de la frontière de la phase ;
- (iii) à l'apparition de nouvelles entités.

Le bilan dans la région β_i entre les plaquettes α_{wgb} est plus complexe car il doit tenir compte des échanges aux deux frontières $\beta_i/\alpha_{\text{wgb}}$ et β_i/β_e . Il s'écrit :

$$\begin{aligned} V^{\beta_i} d_t \langle x_i^{\beta_i} \rangle &= \chi_i^{\beta_i 1} (x_i^{\beta_i \alpha_{\text{wgb}}} - \langle x_i^{\beta_i} \rangle) + d_t V^{\alpha_{\text{wgb}}} (x_i^{\beta_i \alpha_{\text{wgb}}} - \langle x_i^{\beta_i} \rangle) \\ &\quad + \chi_i^{\beta_i 2} (x_i^{\beta_i \beta_e} - \langle x_i^{\beta_i} \rangle) + d_t V^{\text{col}} (x_i^{\beta_i \beta_e} - \langle x_i^{\beta_i} \rangle) \\ &\quad + (1 - f^{*\alpha_{\text{wgb}}}) V^{\text{col}*} d_t n^{\text{col}} (x_i^* - \langle x_i^{\beta_i} \rangle) \end{aligned} \quad (2.113)$$

où $\chi_i^{\beta_i 1} = S^{\alpha_{\text{wgb}}} D_i^\beta / \delta_i^{\beta_i \alpha_{\text{wgb}}}$ et $\chi_i^{\beta_i 2} = S^{\text{col}} D_i^\beta / \delta_i^{\beta_i \beta_e}$.

L'interprétation de chacun des termes à droite de l'égalité est identique à celle que nous avons effectuée pour l'équation (2.112). On reconnaît les termes diffusifs proportionnels à $\chi_i^{\beta_i 1}$ et $\chi_i^{\beta_i 2}$, et les termes advectifs proportionnels aux variations de volume. Enfin, le dernier terme tient compte de l'apparition des nouvelles colonies. La composition de β_i dans les nouvelles colonies est fixée égale à celle de la phase β en équilibre avec les germes α_{gb} dans les mêmes conditions.

3. Résultats

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus avec TITAN, pour illustrer le potentiel du modèle pour différents alliages de titane et pour différents traitements thermiques.

Avant de nous intéresser aux cinétiques de transformation, nous analysons les résultats issus du module thermodynamique, ce dernier constituant le noyau central du modèle. Pour cela, nous calculons les évolutions avec la température des taux de phases et des concentrations à l'équilibre dans les deux phases α et β , et ce pour plusieurs alliages de titane. Nous comparons ces résultats à ceux du logiciel commercial Thermo-Calc [15]. Nous prêtons une attention toute particulière à l'influence du taux d'oxygène sur la température de transus T_β . Cette première analyse préliminaire fournit des valeurs de référence pour mieux comprendre les évolutions des compositions chimiques. Elle est très importante pour discuter plus avant les cinétiques de transformation de phases.

Suite à ces calculs d'équilibre, nous abordons l'étude de la germination des différentes morphologies. Nous procédons notamment à une analyse paramétrique de l'influence des valeurs d'énergie d'interface, entre autres, sur l'apparition des germes d' α_{gb} , des colonies d' α_{wgb} et des germes d' α_{wi} .

Enfin, nous présentons les cinétiques calculées pour les différentes morphologies d' α . Pour faciliter la compréhension des résultats, nous considérons d'abord un alliage ternaire Ti-V-O. Nous pouvons en effet illustrer par cet exemple l'évolution des concentrations, en particulier les conodes opératives. Dans un second temps, nous appliquons notre modèle au cas plus complexe de l'alliage industriel Ti17.

À noter que pour toutes les analyses, nous utilisons comme base de comparaison les travaux de L. Hélicher [6] et J. Teixeira [7].

3.1 Thermodynamique et validation numérique

Ce paragraphe illustre les calculs d'équilibre thermodynamique obtenus avec le module développé dans TITAN. Le module permet de résoudre le système d'équations (2.31) formulé au §2 en utilisant l'algorithme numérique de Newton-Raphson optimisée. Pour assurer la validité de nos résultats (concentrations et fractions de phase à l'équilibre), nous les avons comparé aux valeurs calculées avec le logiciel commercial Thermo-Calc [15], en utilisant la base de données thermochimiques de N. Saunders [16] relatives aux alliages de titane multicomposés.

3.1.1 Thermodynamique des systèmes d'alliage Ti17 et Ti5553

Nous avons choisi de réaliser les calculs d'équilibre pour deux alliages de titane multicomposés, le Ti17 et le Ti5553, dont les compositions nominales sont fournies en pourcentage massique dans Tab. 3.1. Les valeurs de Al_{eq} et Mo_{eq} relatives au Ti17 et au Ti5553, sont données dans le tableau 3.2; elles montrent que l'alliage Ti5553 est plus β -gène que l'alliage Ti17; en effet la valeur en Al_{eq} y est plus faible que dans le Ti17 et la valeur en Mo_{eq} plus élevée; les valeurs de la température de transus (température limitant le domaine monophasé β et le domaine biphasé $\alpha + \beta$) confirment ces corrélations empiriques : elles valent respectivement 878°C et 820°C pour le Ti17 et le Ti5553.

L'analyse détaillée de l'influence de chaque élément d'alliage sur le comportement à l'équilibre nous a montré que les valeurs de T_β sont fortement affectées par la présence et la concentration nominale en oxygène; c'est pourquoi nous analysons, à la fin de ce paragraphe, l'effet de l'oxygène sur les courbes d'équilibre.

Les résultats de la comparaison entre Thermo-Calc et TITAN sont représentés sur les figures 3.1, 3.3 et 3.4, pour les deux alliages Ti17 et Ti5553.

Nous avons tout d'abord porté Fig. 3.1a et 3.1b les variations du taux de phase α à l'équilibre en fonction de la température pour les deux alliages Ti17 et Ti5553 respectivement. Nous avons tracé avec des points les valeurs calculées par Thermo-Calc pour des températures comprises entre 900°C et 400°C, et en lignes continues nos résultats. L'accord est parfait. Il en est de

% mass.	Al	Cr	Mo	Sn	Zr	V	Fe	O
Ti17	5	4	4	2	2	-	-	0,1
Ti5553	5	3	5	-	-	5	0,35	0,15

Tab. 3.1 – Compositions nominales des alliages de titane Ti17 et Ti5553.

% mass.	Al_{eq}	Mo_{eq}
Ti17	7	10,66
Ti5553	6	14,33

Tab. 3.2 – Valeurs de l'Al équivalent et du Mo équivalent pour les deux alliages Ti17 et Ti5553.

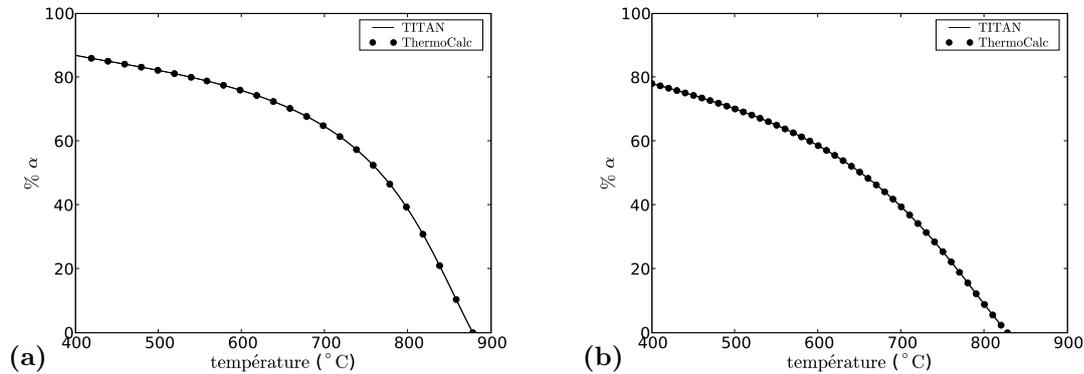


Fig. 3.1 – Taux de phase α à l'équilibre en fonction de la température. Comparaison Thermo-Calc/TITAN pour les alliages : (a) Ti17 et (b) Ti5553.

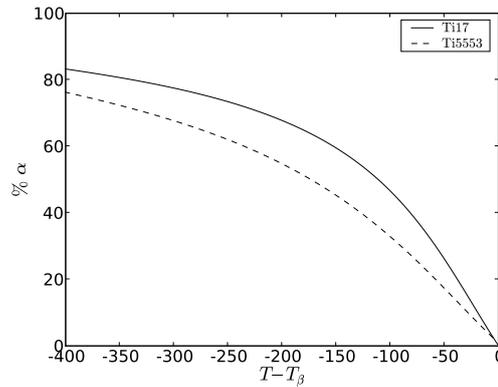


Fig. 3.2 – Taux de phase α à l'équilibre en fonction de $T - T_\beta$.

même pour les concentrations dans chaque phase (Figures (3.3) et (3.4)). Nous pouvons dans un premier temps affirmer que notre module thermodynamique, adapté au cas des alliages de titane, permet de reproduire les résultats obtenus avec le logiciel Thermo-Calc. La comparaison des résultats obtenus pour les deux alliages nous permet d'illustrer l'influence de la composition chimique. Nous avons déjà mentionné la différence de température de transus entre les deux alliages, conséquence de la nature plus ou moins β -gène des éléments d'addition. La figure 3.1 montre que la phase α est présente à une température plus élevée dans l'alliage qui a la plus haute température T_β ; d'autre part, pour une même température dans le domaine biphasé, l'alliage Ti17 aura une teneur en α plus élevée que l'alliage Ti5553 (dans des conditions d'équilibre). En traçant les taux de phase α à l'équilibre en fonction de $T - T_\beta$, (Fig. 3.2) on peut également montrer que pour un même écart par rapport à la température de transus, le taux d' α à l'équilibre est supérieur pour l'alliage dont la température de transus est la plus élevée.

Sur les figures 3.3 et 3.4, nous nous sommes intéressés aux concentrations en éléments d'alliage dans les deux phases α et β pour les deux alliages considérés. Pour limiter les représentations

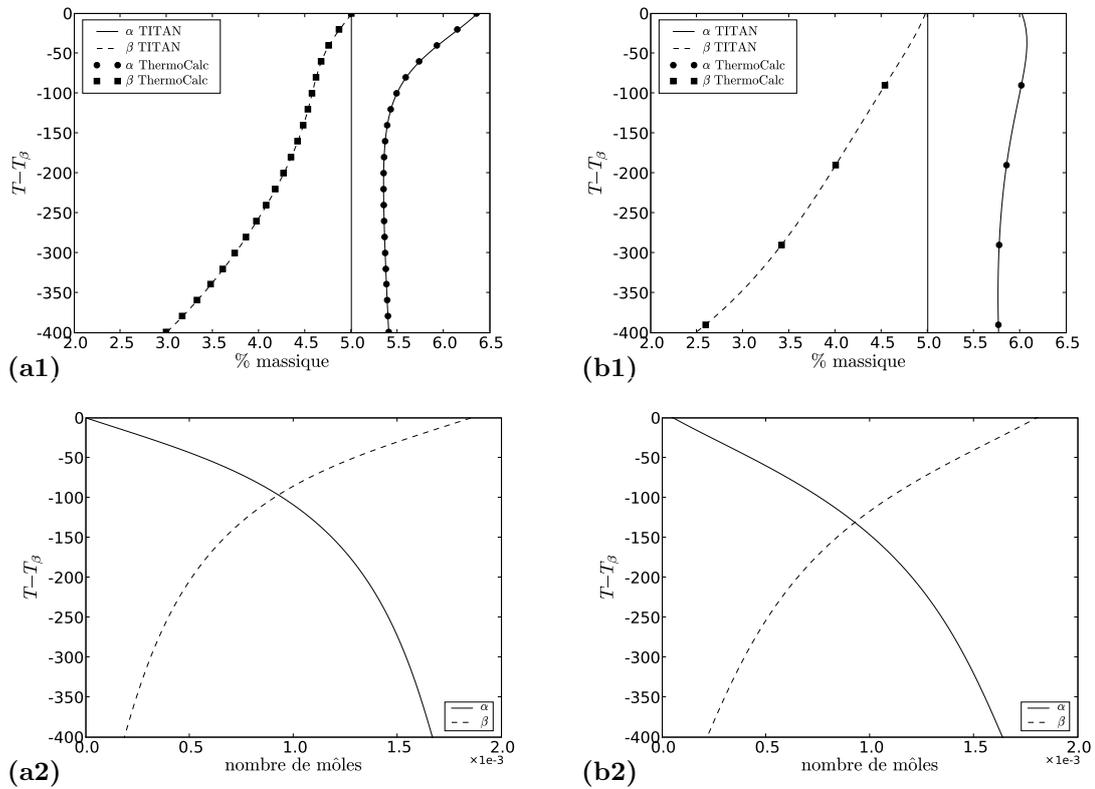


Fig. 3.3 – Concentration (1) et nombre de mole d'aluminium (2) à l'équilibre en fonction de la température. Comparaison Thermo-Calc/TITAN pour les alliages : (a) Ti17 et (b) Ti5553.

graphiques, nous ne représentons que les variations de concentration d'un élément représentatif des éléments α -gènes et d'un élément représentatif des éléments β -gènes présents dans les deux alliages. Nous avons choisi l'aluminium et le molybdène. On rappelle que la composition nominale de l'aluminium est identique pour les deux alliages (égale à 5%) et que celle du molybdène vaut 4% pour le Ti17 et 5%¹ pour le Ti5553. Nous avons tracé Fig. 3.3a1 et 3.3b1 les concentrations d'équilibre en aluminium des phases α et β en fonction de $T - T_\beta$ pour les deux alliages Ti17 et Ti5553. Comme précédemment les figures donnent les résultats issus du code TITAN et ceux obtenus avec Thermo-Calc, montrant que les résultats sont identiques.

Si nous considérons tout d'abord l'alliage Ti17, la courbe de variations de concentration en aluminium dans la phase α présente deux domaines, dont la frontière est située à environ -100°C pour $T - T_\beta$, c.-à-d. à une température voisine de 770°C . Dans le domaine de température supérieure, la concentration d'équilibre d' α varie de 6,3% à 5,5%. Puis aux températures inférieures, notamment à partir de 720°C , la concentration est sensiblement constante. Si nous nous intéressons à la concentration dans la phase β , celle-ci décroît continûment. A la température de 770°C , le taux de phase α à l'équilibre est proche de 50%. Pour mieux visualiser et comprendre

¹compositions en % massique.

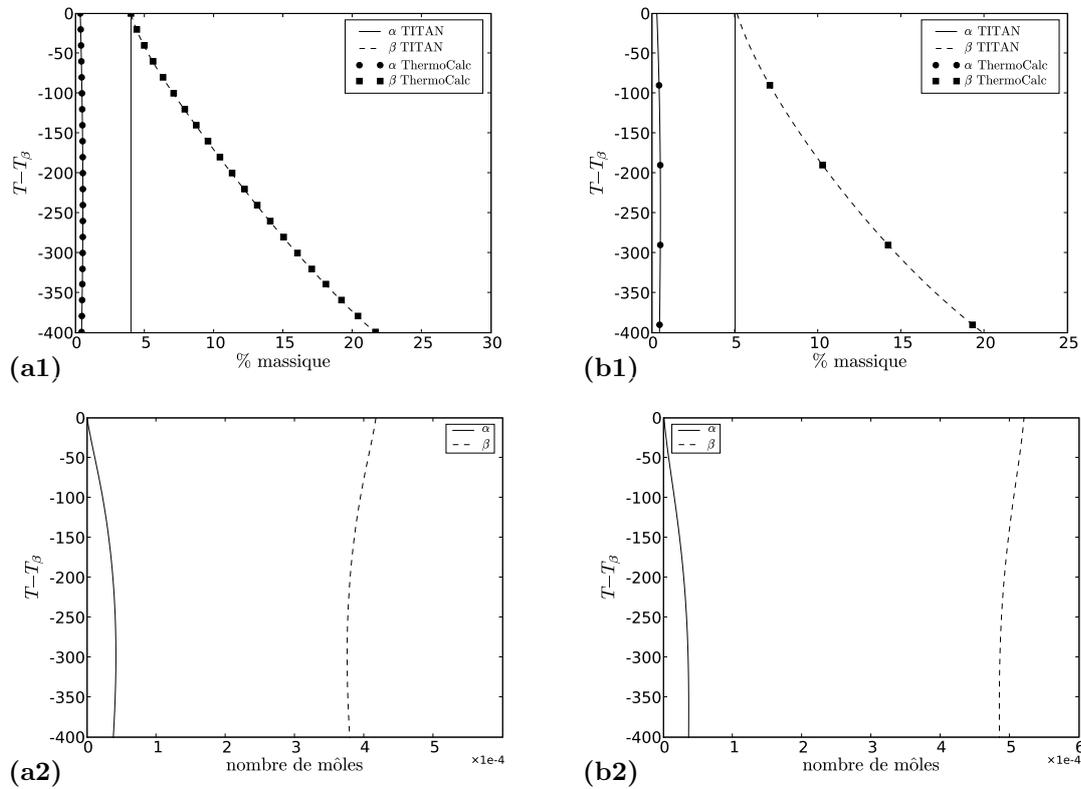


Fig. 3.4 – Concentration (1) et nombre de mole de molybdène (2) à l'équilibre en fonction de la température. Comparaison Thermo-Calc/TITAN pour les alliages : (a) Ti17 et (b) Ti5553.

les évolutions observées, nous avons tracé Fig. 3.3a2 et 3.3a3 le nombre de mole à l'équilibre dans chaque phase en fonction de la température. Nous pouvons observer qu'à $T - T_\beta = -100^\circ\text{C}$ (770°C) le nombre de mole d'Al en α est le même qu'en β . Pour cette température nous observons également un point d'inflexion sur la courbe de concentration d'équilibre de la phase β en fonction de la température, déterminant un changement de concavité.

La comparaison des résultats pour les deux alliages montre que les évolutions de concentrations d'équilibre varient sensiblement de manière identique pour le Ti5553, cependant les concentrations d'équilibre de α aux températures proches de la température de transus ne présentent pas un enrichissement aussi marqué que pour l'alliage Ti17. Par ailleurs, la valeur de $T - T_\beta$ pour laquelle $n_{\text{Al}}^\alpha = n_{\text{Al}}^\beta$ est supérieure à celle calculée pour le Ti17. Ce résultat est similaire au décalage des évolutions de taux de phase α d'équilibre illustrées sur les figures 3.1 et 3.2. Pour un écart à la température de transus de 400°C les deux phases présentent une légère différence de concentration d'équilibre ; par contre elles ont des valeurs de nombre de mole très proches.

Nous pouvons également analyser les évolutions du molybdène, caractéristique des éléments β -gènes. Les évolutions des concentrations d'équilibre en molybdène des deux phases α et β sont portées Fig. 3.4a1 et 3.4b1. Nous avons également représenté Fig. 3.4a2 et 3.4b2 les évolutions du nombre de mole à l'équilibre dans les phases α et β . Rappelons que la concentration nominale en

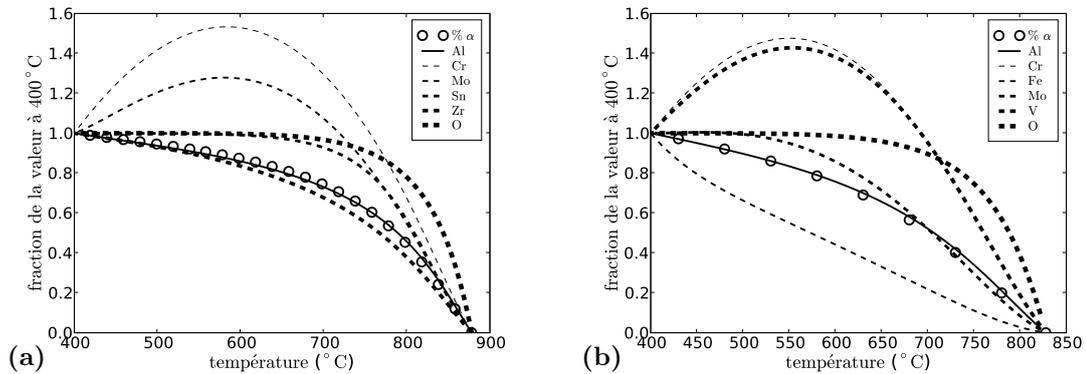


Fig. 3.5 – Variations normées des taux de phase α et du nombre de mole à l'équilibre dans la phase α en fonction de la température. Les valeurs sont normées par les valeurs à 400°C , dans l'alliage (a) Ti17 et (b) Ti5553.

molybdène vaut 4% et 5%, respectivement dans le Ti17 et le Ti5553. Nous pouvons noter que les courbes d'équilibre ont un comportement semblable dans les deux alliages. Si nous considérons tout d'abord les variations de concentration d'équilibre (Fig. 3.4a1 et 3.4b1), les calculs montrent que la concentration d'équilibre de la phase α est faible, et sensiblement constante lorsque l'écart à la température de transus augmente. En revanche, la concentration d'équilibre de la phase β augmente continûment lorsque l'écart à la température de transus augmente, ce qui correspond à l'augmentation continue du taux d' α . Cet élément β -gène est clairement retenu dans la matrice β . Si nous nous intéressons au nombre de mole de molybdène à l'équilibre, il reste pratiquement constant jusqu'à un sous-refroidissement de 400°C . La conservation d'un nombre de mole de molybdène constant dans la phase β , dont la fraction volumique diminue, peut être expliquée par la diminution du nombre de mole des autres éléments α -gènes et du titane.

La suspicion que les éléments α -gènes jouent un rôle particulier sur l'équilibre est confortée par les figures 3.5a et 3.5b. Nous y avons tracé les valeurs des nombres de mole dans α ainsi que le taux de phase d' α , normalisées par rapport à la valeur à 400°C . Chaque courbe représente donc la valeur X/X_{400} en fonction de la température, où $X = f^\alpha, n_{\text{Al}}^\alpha, n_{\text{Cr}}^\alpha, n_{\text{Mo}}^\alpha, n_{\text{Sn}}^\alpha, n_{\text{Zr}}^\alpha, n_{\text{O}}^\alpha$ pour le Ti17, et $X = f^\alpha, n_{\text{Al}}^\alpha, n_{\text{Cr}}^\alpha, n_{\text{Fe}}^\alpha, n_{\text{Mo}}^\alpha, n_{\text{V}}^\alpha, n_{\text{O}}^\alpha$ pour le Ti5553. Nous observons que la courbe $n_{\text{Al}}^\alpha/n_{\text{Al},400}^\alpha$ se superpose à l'évolution du taux de phase α à l'équilibre. Ceci montre qu'une variation du nombre de mole d'aluminium entre deux températures différentes, conduit à la même variation du taux de phase α . Cependant, la fraction d' α du Ti17 est supérieure à celle du Ti5553, en dessous de 750°C , d'environ 10%. Ce phénomène est déterminé par le caractère plus β -gène du Ti5553.

Nous pouvons affirmer, à partir des résultats illustrés au paragraphe précédent, que les valeurs calculées par TITAN sont en parfait accord avec les résultats issus de Thermo-Calc. Nous retenons donc que la méthode de Newton-Raphson optimisée permettant de résoudre le système d'équations adapté aux calculs d'équilibre est fiable. Cependant, il faut remarquer que la per-

	Ti	Al	Cr	Mo+Zr	Sn
% mass.	> 75	< 8	< 5	< 15	< 5

Tab. 3.3 – Limites de validité de la base de données publique de N. Saunders [16].

tinence des valeurs obtenues, par rapport aux données expérimentales, est strictement liée à la qualité de la base de données employée dans le modèle. Dans notre cas, le jeu des variables thermochimiques d'entrée (les paramètres d'interaction entre les éléments d'alliage et les énergies libres de Gibbs de référence) est extrait de la base de N. Saunders [16]. Ces données, tirées de résultats expérimentaux, sont considérées comme valides dans un certain domaine de composition. Nous rappelons les limites de validité de composition pour les éléments d'alliage contenu dans l'alliage Ti17 dans le tableau 3.3.

3.1.2 Influence de l'oxygène

Avant d'aborder les cinétiques de transformation de phases, nous avons souhaité analyser l'influence de l'oxygène sur le diagramme de phase (température de transus, fraction de phases à l'équilibre) et sur les compositions d'équilibre des phases α et β . Nous ne considérons ici que l'alliage Ti17. Ces résultats nous seront utiles pour comprendre certaines différences de comportement entre nos résultats et ceux de J. Teixeira [7] et de L. Hélicher [6], où l'oxygène n'était pas pris en considération.

Les évolutions du taux de phase α à l'équilibre en fonction de la température sont portées Fig. 3.6a et 3.6b pour la composition nominale de l'alliage Ti17 contenant différents taux d'oxygène. Une première analyse montre que l'ajout d'oxygène, élément à caractère α -gène, conduit à une augmentation non négligeable de la température de transus T_β . Les valeurs T_β obtenues avec TITAN (et égales à celles calculées avec Thermo-Calc), sont données Tab. 3.4. L'ajout de

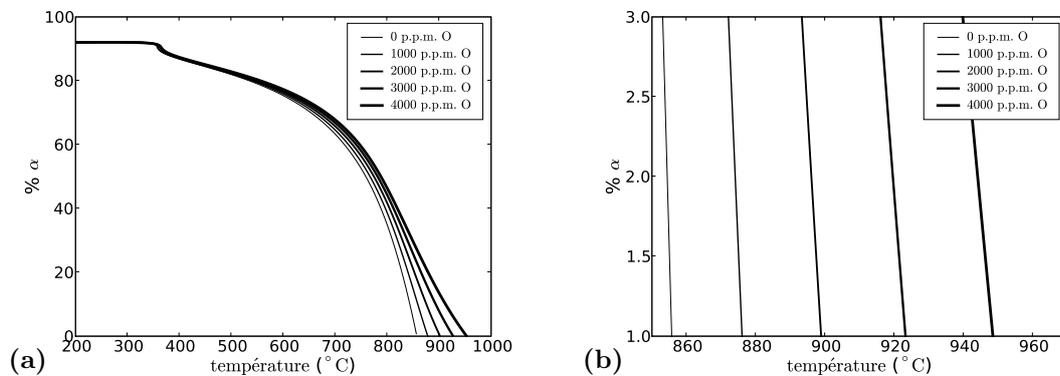


Fig. 3.6 – Taux de phase α à l'équilibre en fonction de la température pour l'alliage Ti17 : influence de la teneur en oxygène ; (b) zoom aux températures élevées.

Oxygène (ppm)	0	100	500	1000	2000	3000	4000
T_β ($^{\circ}\text{C}$)	856	858	867	878	901	926	952

Tab. 3.4 – Valeurs de la température de transus T_β pour différentes concentrations en oxygène.

4000 ppm d’oxygène conduit à une augmentation de la température de transus de 96°C . Les calculs réalisés pour différentes concentrations en oxygène conduisent à une augmentation de 25°C pour 1000 ppm d’oxygène (voir Fig. 3.6b). Les évolutions du taux d’ α calculées pour des teneurs de 0, 1000, 2000, 3000 et 4000 ppm montrent que les courbes taux de phase α d’équilibre en fonction de la température sont décalées vers les températures plus élevées lorsque la teneur en oxygène augmente. Pour une même température, l’ajout d’oxygène conduit à augmenter le taux de phase α . Néanmoins, si l’effet de la teneur en oxygène est remarquable à hautes températures ($T > 600^{\circ}\text{C}$), il se réduit lorsque la température décroît : les variations sont plutôt faibles aux températures inférieures à 600°C . Les évolutions avec la température des concentrations à l’équilibre des phases α et β sont données Fig. 3.7a, 3.7b et 3.7c. Nous avons tracé les concentrations à l’équilibre de l’aluminium, du molybdène et de l’oxygène pour les différentes concentrations nominales en oxygène.

L’augmentation de la teneur en oxygène ne modifie pas la forme des courbes d’évolution de concentration d’équilibre d’aluminium et de molybdène dans les deux phases. Les courbes sont cependant décalées vers des températures plus hautes lorsque la teneur en oxygène augmente. Pour la composition en oxygène, on observe un déplacement en température dû au changement de la température de transus, ainsi qu’une augmentation de la concentration en oxygène dans α due à l’augmentation de la teneur en oxygène dans l’alliage. Cette dernière courbe nous montre qu’à haute température, la phase α contient une grande part de l’oxygène présent dans l’alliage. En effet, les concentrations d’équilibre diminuent lorsque la température diminue. Cette forte affinité de l’oxygène (et de l’aluminium) 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 formées.

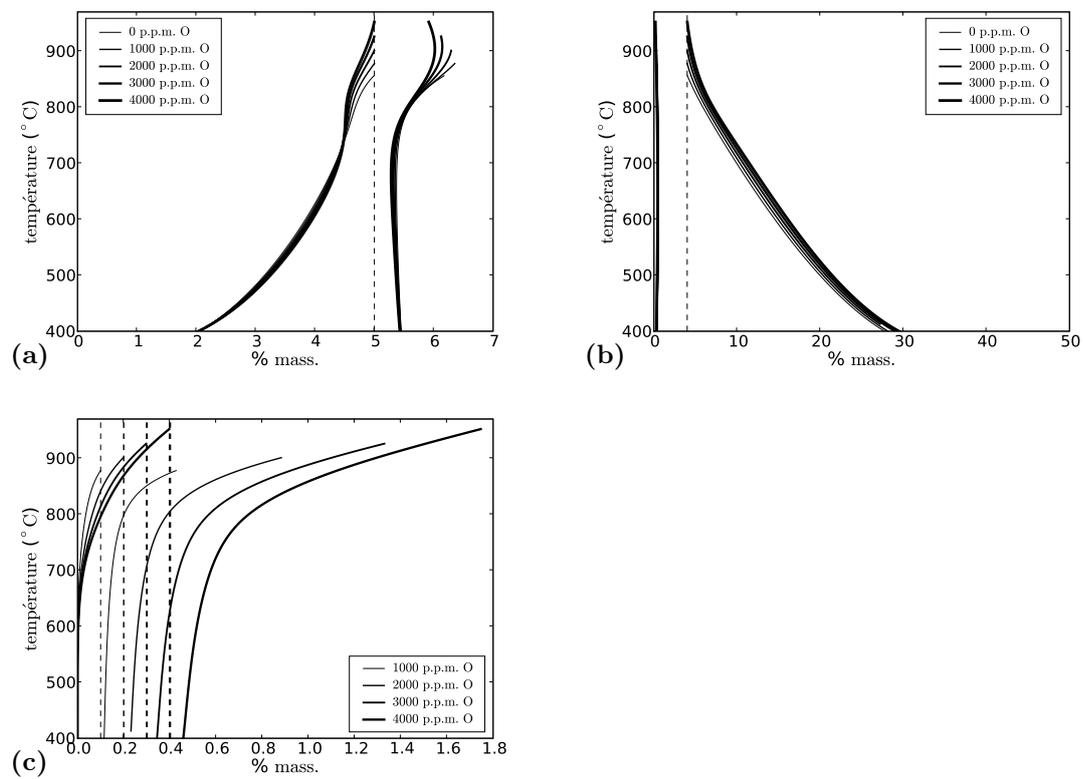


Fig. 3.7 – Influence de la teneur nominale en oxygène sur les variations des concentrations d'équilibre des phases α et β en fonction de la température : (a) Al, (b) Mo et (c) O. Pour ce dernier élément, seule la phase α est représentée. Les lignes pointillées matérialisent les concentrations nominales.

3.2 Germination

Nous procédons dans cette section à l'analyse des modèles utilisés pour prédire l'apparition des germes d' α_{gb} et d' α_{wi} , ainsi que des colonies d' α_{wgb} . Nous étudions de manière détaillée l'influence d'un certain nombre de grandeurs physiques, notamment les énergies d'interface, en mettant l'accent sur les différences engendrées par nos choix vis-à-vis des modèles antérieurs.

3.2.1 Force motrice de germination

La description thermodynamique des phases α et β constitue une des différences essentielles entre notre travail et ceux de J. Teixeira [7] et L. Hélicher [6]. En effet, ces études s'appuyaient sur des mesures paraissant montrer que la phase α était stoechiométrique. L'équilibre entre α et β était alors décrit par le biais d'un produit de solubilité $K(T)$ déduit de mesures de composition. Celui-ci entraînait naturellement dans le calcul de la force motrice de germination de la façon suivante :

$$\Delta G_m = -RT \ln(K(T)/K^0) \quad (3.1)$$

$$K(T)/K^0 = \exp(-\Delta H/(RT)) \quad (3.2)$$

Les valeurs de K^0 et ΔH pour les deux alliages voisins Ti17 et β -CEZ sont rappelés dans le tableau 3.5.

Nous avons donc comparé sur la figure 3.8 notre estimation de la force motrice de germination en fonction de la température (§2.3) à celle donnée par (3.1) pour le Ti17. Nous avons réalisé nos calculs pour la composition nominale de l'alliage, tout d'abord sans oxygène pour se conformer aux éléments pris en compte dans le calcul du produit de solubilité ; enfin, avec l'oxygène, élément qui s'avérera très important dans la suite. En absence d'oxygène, la banque de données de Saunders et le produit de solubilité prédisent une température de transus identique, autour de 890°C. On observe une déviation par rapport au comportement linéaire du produit de solubilité en dessous de 700°C. À 400°C, la banque de données de Saunders prédit une force motrice 30% plus grande que le produit de solubilité. Dans la mesure où les paramètres de germination calibrés au cours des études précédentes avec le produit de solubilité concernaient les morphologies α_{gb} et α_{wgb} dans le domaine des hautes températures ($> 700^\circ\text{C}$), l'écart observé ne nous oblige pas à reprendre l'ensemble de l'analyse de J. Teixeira. Nous pourrions ainsi nous appuyer sur son travail pour calibrer les données d'entrée concernant la germination d' α_{gb} . Néanmoins, comme le montre la figure 3.8, la présence d'oxygène, en décalant la température de transus de plusieurs degrés, nous conduira à réajuster certaines des valeurs proposées dans les travaux précédents.

	K^0	ΔH (J/mol)
Ti17	0,904	4140
β -CEZ	0,819	3500

Tab. 3.5 – Valeurs de K^0 et ΔH pour les alliages Ti17 et β -CEZ.

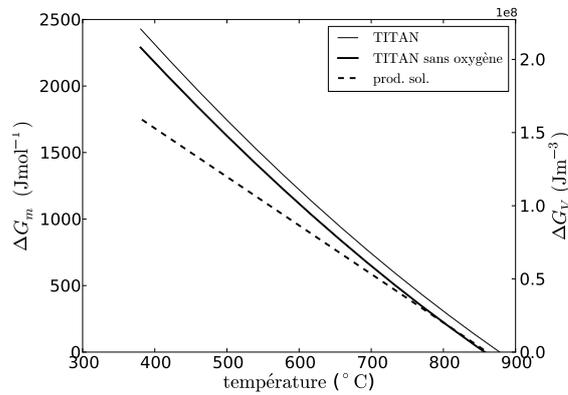


Fig. 3.8 – Force motrice de germination en fonction de la température calculée par un produit de solubilité, et l’approche CalPhaD avec la banque de données de Saunders [16].

3.2.2 Flux de germination d’ α_{gb}

J. Teixeira [7] a clairement montré qu’il était nécessaire d’utiliser le modèle dit de « pillbox » (§2.3.1) pour prédire des flux de germination d’ α_{gb} qui conduisent par la suite à l’apparition d’un nombre de colonies α_{wgb} réaliste, c’est-à-dire en accord avec les mesures de Laude [11]. Nous avons donc réitéré son analyse pour évaluer l’impact du changement de force motrice. En particulier, nous avons examiné les temps de remplissage des joints de grain, inversement proportionnels aux flux de germination stationnaires J^0 si l’on néglige l’épuisement des sites de germination.

Nous avons tracé sur la figure 3.9 les temps de remplissage d’un joint de grain β/β fortement désorienté, pour différentes valeurs d’énergie d’interface $\gamma_{\alpha\beta}$ et γ_b , utilisées dans le modèle de pillbox. Comme dans [6, 7], on observe les tendances suivantes : tout d’abord, les temps de remplissage présentent des minima qui résultent de deux évolutions opposées avec la température. Proche du transus β , c’est la force motrice très faible qui réduit la vitesse de germination d’ α_{gb} , allongeant fortement les temps de remplissage. Aux plus basses températures, la diffusivité de l’élément le plus lent devient le facteur limitant du processus. Par ailleurs, les temps de remplissage deviennent plus longs, quelle que soit la température, à mesure que les énergies d’interface $\gamma_{\alpha\beta}$ (Fig. 3.9a) et γ_b (Fig. 3.9b) augmentent, car la barrière de germination ΔG^* (Éq. (2.55)) devient plus grande. Enfin, on peut noter qu’à variation égale, γ_b a plus d’influence que $\gamma_{\alpha\beta}$ sur le temps de remplissage.

Sur les figures 3.10, nous avons confronté les forces motrices apparaissant sur les figures 3.9 avec celles obtenues en utilisant le produit de solubilité du tableau 3.5. Le décalage systématique de nos minima vers les hautes températures peut être imputé à la prise en compte de l’oxygène dans notre description thermodynamique des phases α et β . D’autre part, nos temps de remplissage sont plus rapides que ceux prédits par le produit de solubilité parce que la force motrice incluant l’oxygène, déduite de la banque de Saunders, est toujours la plus grande (Fig. 3.8). Cela a pour conséquence d’agrandir la plage de températures sur laquelle le remplissage s’effectue en

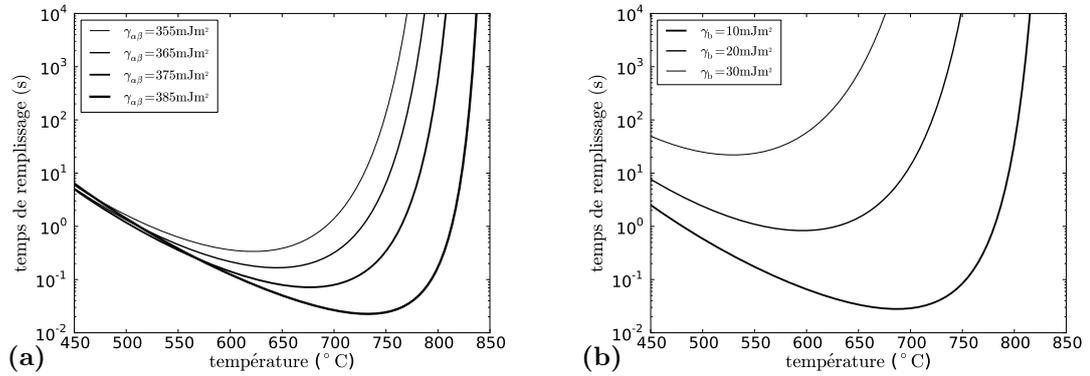


Fig. 3.9 – Temps de remplissage d'un joint de grain β/β d'énergie $\sigma_{\beta\beta} = 700 \text{ mJ/m}^2$ en fonction de la température : (a) pour différentes valeurs de $\gamma_{\alpha\beta}$ avec $\gamma_b = 20 \text{ mJ/m}^2$; (b) pour différentes valeurs de γ_b avec $\gamma_{\alpha\beta} = 400 \text{ mJ/m}^2$.

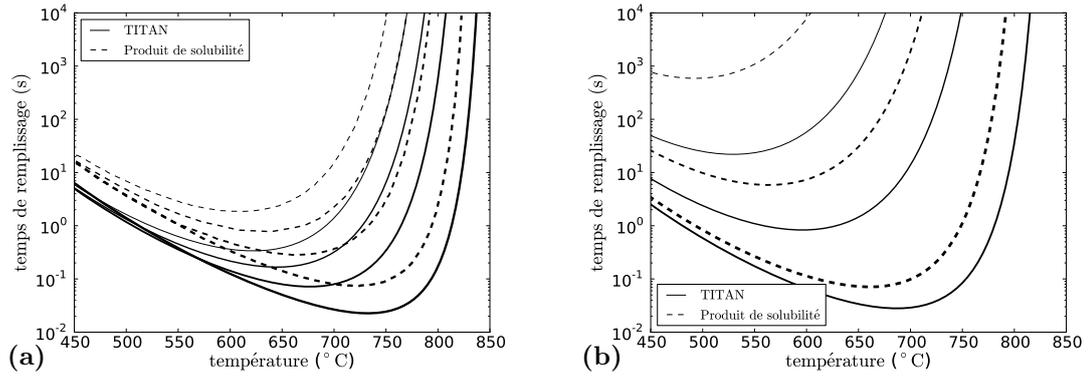


Fig. 3.10 – Temps de remplissage d'un joint de grain d'énergie $\sigma_{\beta\beta} = 700 \text{ mJ/m}^2$ en fonction de la température, prédits par TITAN (lignes continues identiques à celles de la figure 3.9) et par le produit de solubilité (pointillés) : (a) pour différentes valeurs de $\gamma_{\alpha\beta}$ avec $\gamma_b = 20 \text{ mJ/m}^2$; (b) pour différentes valeurs de γ_b avec $\gamma_{\alpha\beta} = 400 \text{ mJ/m}^2$.

T (°C)	$\sigma_{\beta\beta}$ (mJ/m ²)	
	[7]	TITAN
700	320-800	150-800
750	540-800	450-800
800	710-800	670-800

Tab. 3.6 – Énergies de joint de grain permettant un remplissage en moins en moins de 1000 s par des germes avec des énergies d'interface $\gamma_{\alpha\beta} = 400 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_b = 10 \text{ mJ/m}^2$.

un temps observable. À titre d'illustration, nous avons comparé dans le tableau 3.6 les intervalles d'énergie de joint de grain $\sigma_{\beta\beta}$ sur lesquels le recouvrement par des germes d'énergies d'interface

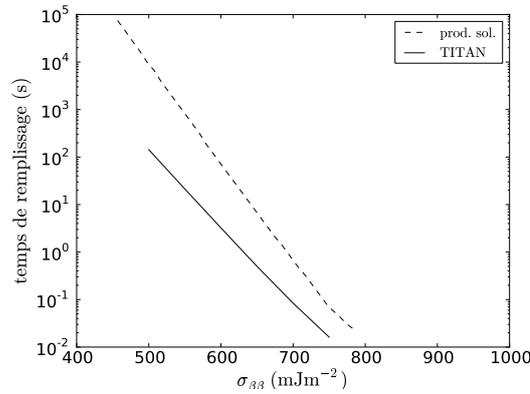


Fig. 3.11 – Temps de remplissage par des germes avec des énergies d’interface $\gamma_{\alpha\beta} = 400 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_b = 10 \text{ mJ/m}^2$ en fonction de l’énergie de joint de grain $\sigma_{\beta\beta}$ à 750°C .

données dure moins de 1000 s, et ce pour différentes températures. L’écart entre TITAN et l’étude de J. Teixeira est d’autant plus important que la température est basse.

Enfin, nous avons comparé sur la figure 3.11 les temps de remplissage en fonction des énergies de joint de grain à 750°C , toute chose étant égale par ailleurs. Comme précédemment, les temps de remplissage que nous prédisons, en présence d’oxygène, sont bien plus courts que ceux donnés par le produit de solubilité.

L’examen des temps de remplissage permet de fixer des couples d’énergie d’interface ($\gamma_{\alpha\beta}, \gamma_b$) susceptibles de reproduire les cinétiques mesurées, pour une énergie de joint de grain donnée. Afin de déterminer plus précisément les valeurs de chacune d’elles, nous avons analysé en fonction de la température les tailles caractéristiques des germes critiques, de manière analogue à J. Teixeira [7]. Sur les figures 3.12a et 3.12b, nous avons tracé respectivement r^* et h^* en fonction de la température, pour différentes valeurs de γ_b et de $\epsilon = 2\gamma_{\alpha\beta} - \sigma_{\beta\beta}$ (voir Éq. (2.57)). Naturellement, les tailles critiques augmentent avec la température pour diverger à l’infini lorsqu’on tend vers la température de transus. D’autre part, en accord avec les tendances dégagées des figures 3.9 et 3.10, les temps de remplissage s’allongent lorsqu’on augmente γ_b et $\gamma_{\alpha\beta}$, ou que l’on diminue $\sigma_{\beta\beta}$. Nous avons déterminé sur les figures 3.12a et 3.12b, les valeurs limites de γ_b et $\gamma_{\alpha\beta}$ en dessous desquelles ces tailles critiques deviennent déraisonnables, c’est-à-dire de l’ordre de grandeur de celle d’un paramètre de maille ($\sim 3 \text{ \AA}$). En supposant que la température au-dessus de laquelle les morphologies α_{gb} et α_{wgb} peuvent apparaître est de 550°C , nous obtenons $\gamma_b > 20 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_{\alpha\beta} > \sigma_{\beta\beta}/2 + 10 \text{ mJ/m}^2$.

3.2.3 Apparition des colonies d’ α_{wgb}

Comme nous l’avons mentionné au §2.3.2, il n’y a pas de théorie satisfaisante pour expliquer l’apparition des plaquettes d’ α_{wgb} regroupées en colonies. Rappelons l’expression proposée pour

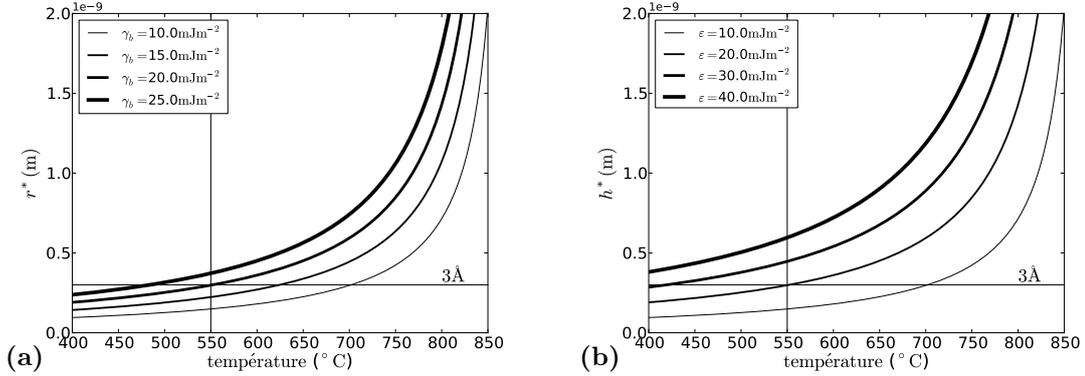


Fig. 3.12 – Évolution en fonction de la température (a) du rayon critique r^* pour différentes énergies γ_b ; (b) de la hauteur critique h^* pour différentes énergies $\varepsilon = 2\gamma_{\alpha\beta} - \sigma_{\beta\beta}$.

calculer le flux stationnaire d'apparition des colonies :

$$J_p^{\alpha_{\text{wgb}}0} = B_J \exp\left(\frac{\langle e_p \rangle - e^*}{e^* \Delta\varepsilon}\right) \quad (2.65)$$

qui repose sur la corrélation proposée par J. Teixeira [7] à partir des mesures de e^* réalisées par E. Laude [11] :

$$e^* = \frac{1}{2}(7,98 \cdot 10^{-11} T^2 - 9,59 \cdot 10^{-8} T + 2,93 \cdot 10^{-5}) \quad (3.3)$$

Nous illustrons sur les figures 3.13 à 3.14 l'influence des paramètres B_J et $\delta\varepsilon$ sur les cinétiques de recouvrement des allotriomorphes par des colonies. Pour cela, nous avons considéré le cas simple d'un allotriomorphe recouvrant entièrement la face d'un joint de grain, croissant à 750°C dans une matrice β_e sursaturée, de composition égale à la composition nominale de l'alliage Ti17 (Tab. 1.1). Comme le montre la figure 3.13, la croissance est parabolique. Nous avons reporté sur la même figure la valeur de l'épaisseur critique à 750°C donnée par l'équation (3.3). Cette valeur, de 1,13 μm , est atteinte après environ 2500 s de croissance. Elle constitue l'épaisseur limite au-delà de laquelle 100% de l'allotriomorphe sera recouvert par une colonie α_{wgb} . Contrairement aux travaux précédents, le recouvrement s'effectue progressivement, avec une cinétique contrôlée par les facteurs B_J et $\Delta\varepsilon$: une augmentation de B_J accélère le recouvrement sans agir sur le commencement du processus ; lorsqu'on diminue $\Delta\varepsilon$, on en retarde le démarrage. Grâce à l'expression (2.65), nous évitons une transition brutale entre α_{gb} et α_{wgb} qui s'exprimerait par une rupture de dérivée sur les courbes de cinétique isotherme [34, 35].

3.2.4 Germination d' α_{wi}

Comme pour la germination de la morphologie α_{gb} , nous avons procédé à une analyse paramétrique de la CNT afin de déterminer des bornes pour les jeux de données plausibles, en particulier le rapport d'aspect des sphéroïdes a_s (§2.2.4), permettant de reproduire les cinétiques globales expérimentales.

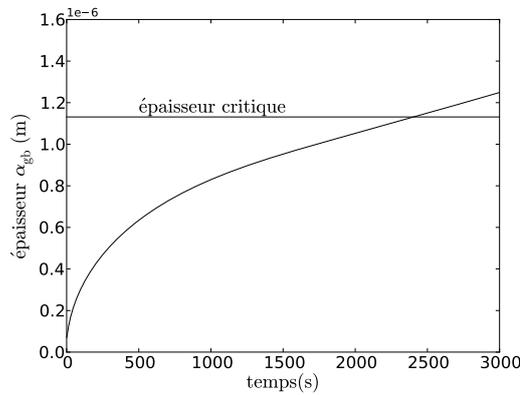


Fig. 3.13 – Épaisseur moyenne d' α_{gb} en fonction du temps à 750°C .

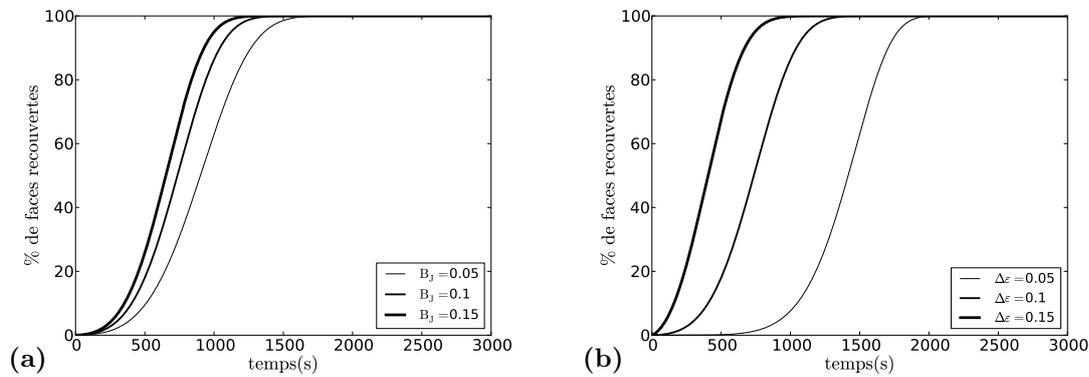


Fig. 3.14 – Taux de recouvrement en fonction du temps de l'allotriomorphe dont la croissance est représentée sur la figure 3.13 : (a) pour plusieurs valeurs de B_J avec $\Delta\varepsilon = 0, 1$; (b) pour plusieurs valeurs de $\Delta\varepsilon$ avec $B_J = 0, 1$.

Nous reproduisons sur la figure 3.15 le diagramme TTT expérimental de J. Teixeira [7] (Fig. 1.2) sur lequel nous avons fait apparaître explicitement les domaines de transformation relatifs aux différentes morphologies. Le domaine α_{wi} est compris entre 525°C et 750°C , avec un « nez » situé autour de 625°C . Ces trois températures nous servent de référence pour calibrer les termes entrant dans l'expression du flux de germination : il doit être nul en dessous de 525°C et au-dessus de 750°C , et maximal à 625°C .

Dans un premier temps, nous n'avons pas pris en compte la contribution de l'énergie élastique \mathcal{E} apparaissant dans la force motrice pour cette morphologie (Éq. (2.73)). Nous avons tracé sur les figures 3.16 l'inverse du flux de germination stationnaire $1/J^{02}$ en fonction de la température, pour différentes valeurs du rapport d'aspect a_s . Sur ces figures, nous n'avons reporté que les courbes relatives à des rapports d'aspect compris entre 0,4 et 1, correspondant à des sphéroïdes légèrement aplatis, à titre purement illustratif. On remarque tout d'abord que plus le sphéroïde

²que nous continuerons d'appeler temps de remplissage, par analogie avec α_{gb} .

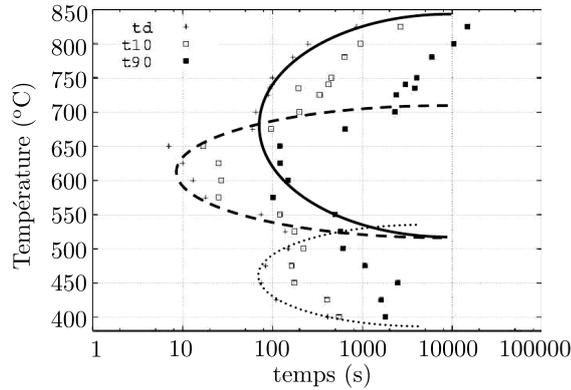


Fig. 3.15 – Représentation schématique des temps de début de formation des morphologies de la phase α [7], faisant apparaître le « nez » d' α_{wi} à partir duquel il faut calibrer la germination.

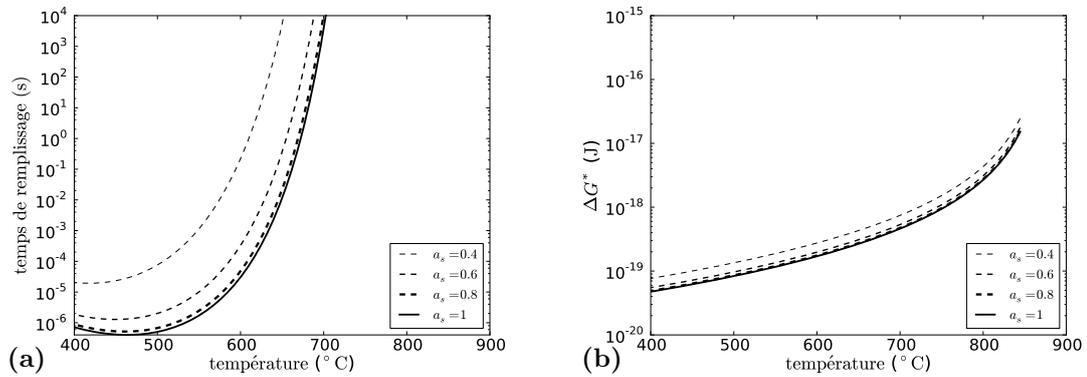


Fig. 3.16 – Temps caractéristiques de remplissage (a) et barrière de germination (b) en fonction de la température : influence du rapport d'aspect a_s de germes sphéroïdaux avec $\gamma_{\alpha_{wi}\beta_e} = 50 \text{ mJ/m}^2$.

est aplati, plus la barrière de germination est grande et plus le temps de remplissage est long. Un rapport d'aspect de 0,4 conduit à des temps d'au moins un ordre de grandeur plus longs que pour des précipités sphériques, en considérant une énergie d'interface $\gamma_{\alpha_{wi}\beta_e} = 50 \text{ mJ/m}^2$. Au-dessus de 650°C , le flux de germination est suffisamment faible pour qu'on puisse estimer que la morphologie α_{wi} n'apparaît pas. Cette borne inférieure du flux de germination correspond à une barrière de germination d'environ $5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Cependant, les rapports d'aspect de précipités α_{wi} mesurés par Laude dans le β -Cez sont de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ [11], donc bien inférieurs à la valeur minimale utilisée sur la figure 3.16. L'alliage β -Cez étant très proche du Ti17, il nous semble raisonnable de choisir cette valeur comme représentative des précipités d' α_{wi} dans notre étude. Nous avons réitéré la comparaison des barrières de germination pour différents rapports d'aspect sur la figure 3.17, en incluant la courbe correspondant à la valeur expérimentale de Laude. Quelle que soit la température, les barrières de germination sont bien supérieures à $5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, valeur pour laquelle nous avons noté que les temps de remplissage étaient supérieurs à 10^4 s .

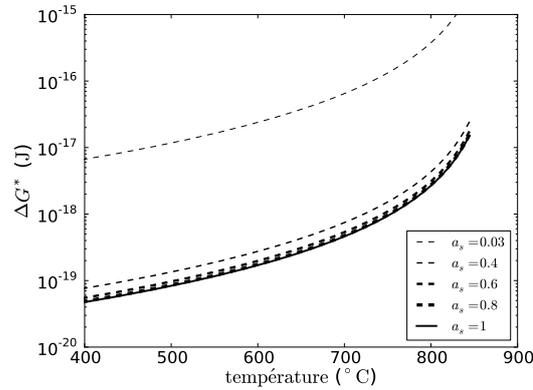


Fig. 3.17 – Barrière de germination en fonction de la température : influence du rapport d'aspect a_s de sphéroïdes avec $\gamma_{\alpha_{wi}\beta_e} = 50 \text{ mJ/m}^2$.

Il est évident que cette tendance est renforcée par la contribution d'une énergie élastique \mathcal{E} à la force motrice (Éq. (2.73)) puisque $\Delta G_v < 0$ et $\mathcal{E} > 0$. Il faut néanmoins ajouter que \mathcal{E} est vraisemblablement minimale pour le rapport d'aspect observé expérimentalement, comme semblent l'attester des calculs préliminaires de type Eshelby [14]. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps d'en réaliser une étude exhaustive, et nous avons simplement supposé que \mathcal{E} dépend de la température.

Enfin, à la vue des énergies qui viennent d'être calculées et comme l'avait déjà noté J. Teixeira [7], il est clair que la germination d' α_{wi} doit être assistée par la présence de sites hétérogènes. À défaut de connaître précisément la nature de ces sites, nous avons introduit un facteur empirique inférieur à l'unité multipliant la barrière de germination ΔG^* , qui est calibré conjointement à \mathcal{E} pour retrouver le TTT expérimental.

3.3 Croissance/dissolution

Nous illustrons maintenant les processus de croissance/dissolution contrôlés par la diffusion des éléments d'alliage, pour différentes morphologies, dans un alliage ternaire modèle afin de faciliter l'analyse. En effet, contrairement au cas des alliages binaires, dans les alliages multiconstitués la conode d'équilibre relative à l'interface, dite opérative, n'est pas identique à la conode d'équilibre finale, comme nous l'avons déjà dit au §2.4.1. Les chemins cinétiques sont donc plus complexes et nous profiterons du système modèle pour représenter l'évolution de ces conodes. Nous étudierons en particulier l'influence de la forme du précipité sur les cinétiques et l'évolution des concentrations moyennes. D'autre part, nous mettrons en évidence l'influence de la diffusion des éléments d'alliage dans la phase α . Finalement, nous illustrerons les capacités de notre modèle à décrire des évolutions lors de chemins thermiques complexes. Nous avons choisi un alliage modèle comportant de l'oxygène comme élément α -gène, et du vanadium comme élément β -gène. Sa composition est reportée dans le tableau 3.7, et sa température de transus est de 815°C .

Nous avons superposé sur la figure 3.18a les frontières du domaine biphasé $\alpha + \beta$ correspondant aux sections isothermes à 600 , 700 et 800°C . Le caractère fortement α -gène de l'oxygène apparaît clairement : à 800°C , au-delà de 2% massique d'oxygène, la phase α est toujours présente, si l'on néglige toute autre phase susceptible d'être stable aux plus hautes teneurs. Sur la figure 3.18, nous avons repris la section isotherme à 700°C en faisant apparaître la composition nominale de l'alliage (point médian noir) et la conode d'équilibre correspondante. C'est en effet la température que nous avons choisie pour réaliser les calculs isothermes qui suivent.

Pour limiter la complexité de l'analyse, nous n'avons considéré qu'une seule classe de morphologie placée dans un grain β de $200\ \mu\text{m}$ de diamètre. Pour initier les calculs, nous avons néanmoins considéré l'étape de germination/apparition qui nous donne la taille initiale et la composition des premiers précipités.

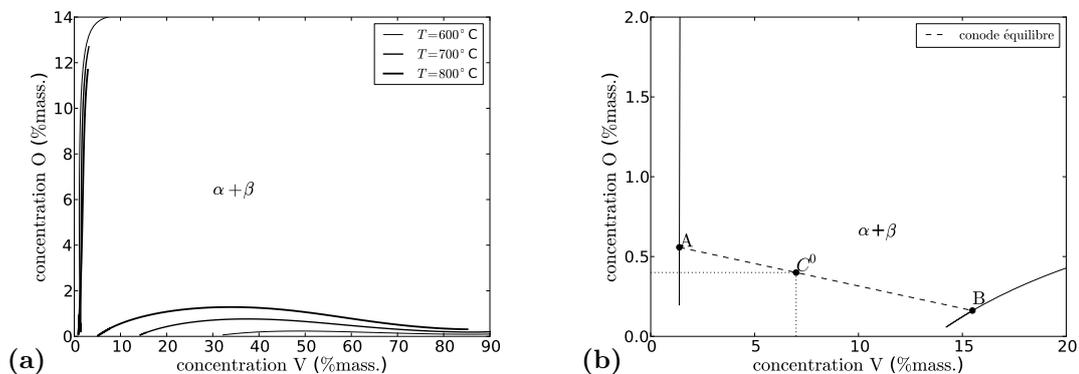


Fig. 3.18 – Frontières du domaine biphasé $\alpha + \beta$ correspondant aux sections isothermes du ternaire Ti-V-O (coin riche en Ti) (a) à 600 , 700 et 800°C ; (b) à 700°C où la conode d'équilibre de l'alliage étudié (C^0) est représentée par le segment AB.

	Ti	V	O
% massique	-	7	0,4

Tab. 3.7 – Composition nominale de l’alliage ternaire Ti-V-O dont la température de transus $T_\beta = 815^\circ\text{C}$.

3.3.1 Croissance sphérique

Dans un premier temps, nous avons étudié la croissance de précipités sphériques en condition isotherme, à 700°C , afin d’examiner dans ce cas simple le comportement du modèle, en particulier l’évolution des conodes interfaciales. Pour permettre une germination rapide, limitant cette étape aux premiers instants de la transformation, nous avons choisi une énergie d’interface $\gamma_{\alpha\beta} = 40 \text{ mJ/m}^2$, proche de celle que nous utiliserons pour la morphologie α_{wi} dans l’alliage Ti17.

Sans diffusion dans α

Nous avons tout d’abord choisi d’effectuer des calculs en négligeant la diffusion dans les précipités α . Les coefficients entrant dans l’expression d’Arrhenius pour calculer les diffusivités des éléments d’alliage dans la phase β sont collectés dans le tableau D.3 à l’annexe D.

Sur la figure 3.19a, nous avons tracé le taux de phase α en fonction du temps. La ligne pointillé à 60% correspond à la fraction d’équilibre pour la composition nominale de l’alliage à 700°C . La transformation est pratiquement terminée au bout de 20 000 s. L’écart entre la fraction d’ α finale et la fraction d’équilibre est dû à l’hétérogénéité chimique des précipités, comme nous le verrons plus loin. Pendant les premières 2000 s, le nombre de précipités augmente rapidement, jusqu’à saturation des sites disponibles (Fig. 3.19b). À cet instant, la fraction d’ α est seulement de 5% : la majeure partie du processus peut donc bien être considérée comme contrôlée par la croissance des précipités. Sur la figure 3.20, nous avons tracé l’évolution correspondante du rayon moyen des sphères. On remarque un léger décrochement de l’évolution par rapport à la cinétique classique en \sqrt{t} , autour de 1500 s. On peut l’imputer à la contribution des germes critiques dont le rayon est inférieur au rayon moyen de la population, contribution qui devient rapidement négligeable lorsqu’on s’approche de la saturation des sites de germination. La suite de l’évolution est plus classique : la croissance suit un régime en \sqrt{t} , avant d’atteindre le régime où les précipités interagissent par le biais de leurs champs de diffusion (« soft impingement »). Afin d’analyser plus avant le processus, nous avons représenté sur la figure 3.21 l’évolution de la conode opérative, reliant les concentrations interfaciales $c_i^{\alpha\beta}$ et $c_i^{\beta\alpha}$. Il est clair que la conode opérative ne se confond pratiquement jamais avec la conode d’équilibre global, passant par la composition nominale représentée par le point noir. En particulier, au début de la transformation, à 100 s, la conode opérative relie des concentrations interfaciales très élevées en O et en V, respectivement dans α et β . La position très éloignée de la composition nominale est associée aux grandes valeurs de la vitesse d’interface (qui varie approximativement en $1/\sqrt{t}$). À mesure que la transformation progresse, la conode opérative se déplace dans la section isotherme vers

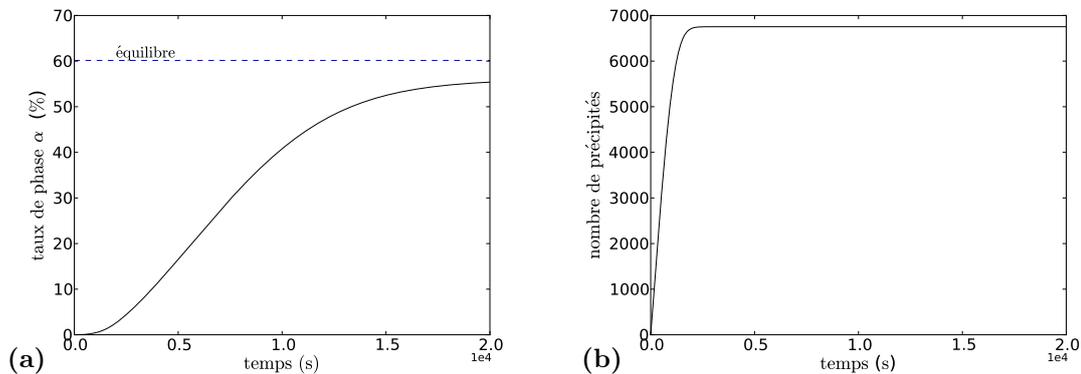


Fig. 3.19 – Évolutions temporelles de (a) la fraction de phase α et du (b) nombre de précipités sphériques lors du maintien à 700°C d'un alliage Ti-V-O.

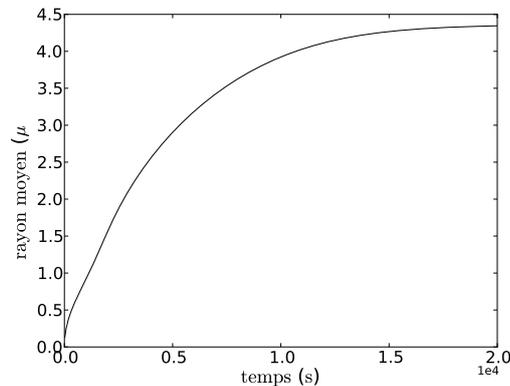


Fig. 3.20 – Rayon moyen des précipités sphériques en fonction du temps, lors du maintien à 700°C d'un alliage Ti-V-O.

les concentrations plus faibles en O et V, respectivement dans α et β . Au bout de 10 000 s, la conode opérative est plus basse que la conode d'équilibre complet. Au-delà de 20 000 s, la conode opérative converge vers une position stationnaire correspondant à la fin de la transformation.

Pour mieux comprendre pourquoi la fin de la transformation ne correspond pas à l'équilibre complet, nous avons tracé à différents instants les profils schématiques de concentration en oxygène et vanadium dans les phases α et β (Figs. 3.22-3.23). Il faut souligner que nous ne résolvons pas les équations de diffusion dans chacune des phases. Mais avec la donnée des concentrations interfaciales, moyennes et des longueurs caractéristiques de diffusion, nous pouvons en donner une représentation approchée. Pour le profil dans la phase α , sachant que nous y avons négligé la diffusion, le profil est construit par concaténation des concentrations interfaciales successives³. Pour le profil dans la phase β , nous avons choisi d'utiliser une représentation en ex-

³Si cette procédure ne pose aucun souci dans le cas d'une croissance monotone, il faut prendre garde à ne conserver que les instants pertinents lorsque l'évolution est une succession d'étapes de croissance et de dissolution.

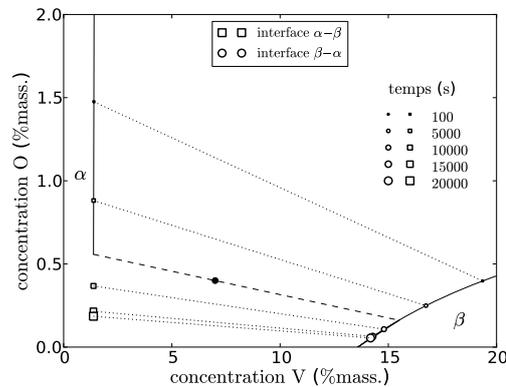


Fig. 3.21 – Évolution de la conode opérative (lignes pointillées) lors de la croissance d'un précipité α sphérique à 700°C dans le système Ti-V-O. La conode d'équilibre global passe par le point noir associé à la composition nominale de l'alliage.

ponentielle décroissante où la variable d'espace est normalisée par la longueur caractéristique de diffusion à l'instant considéré. Par souci de simplicité, nous avons pris pour valeur limite en l'infini la concentration moyenne de la phase. Si cette représentation donne le plus souvent une bonne idée du profil réel, parfois elle ne respecte pas, par construction, la valeur moyenne dans la phase comme nous le verrons sur certaines figures. Il n'en demeure pas moins que cette incohérence de représentation n'est pas le fait de notre modèle qui, répétons-le, ne fournit que les concentrations interfaciales, moyennes et les longueurs caractéristiques de diffusion. Pour tous les profils, nous avons placé la phase α à gauche (riche en O et pauvre en V), et la phase β à droite (pauvre en O et riche en V). L'interface est naturellement repérée par la discontinuité du profil. Sa position correspond au rayon moyen $\langle r \rangle$ des précipités sphériques.

Au bout de 100 s, les sphères, de rayon moyen $\langle r \rangle = 270$ nm, sont homogènes en composition, très concentrées en oxygène ($\langle c_i^\alpha \rangle \approx 1,5\%$) et très pauvre en vanadium ($\langle c_V^\beta \rangle \approx 1,5 \cdot 10^{-2}\%$). Ces concentrations correspondent aux concentrations interfaciales représentées sur la figure 3.21. La phase β est quant-à-elle pratiquement homogène en oxygène, mais présente un pic aigu en vanadium, en accord avec la différence de diffusivité de ces éléments dans cette phase à 700°C (Annexe D, Tabs. D.1-D.2). En effet, en absence de toute diffusion dans α , le rapport des sursaturations entre O et V est l'inverse du rapport des diffusivités si les longueurs de diffusion pour ces deux éléments sont égales (par ex. (2.87)). Puisque $D_O \gg D_V$ alors $\Omega_O \ll \Omega_V$. En faisant l'analogie avec la croissance de la ferrite dans une matrice austénitique, dans un acier ternaire Fe-C-X où X est un élément substitutionnel bien plus lent que le carbone au moins dans l'austénite, la croissance de la phase α s'apparente au régime dit PLE, pour Partitioning Local Equilibrium : la cinétique est contrôlée par la diffusion de l'élément le plus lent, ici la vanadium. L'évolution que nous venons de décrire se poursuit de manière sensiblement identique jusqu'à 2500 s. On observe tout de même une légère diminution des concentrations interfaciales, du côté α pour l'oxygène, et du côté β pour le vanadium. Les précipités sont désormais hétérogènes en

oxygène. La configuration particulière du diagramme de phase, avec une limite de solubilité de la phase α quasiment verticale dans le système d'axe choisi (Fig. 3.21), explique qu'on n'observe pas d'hétérogénéité en vanadium dans les précipités. La phase β présente les mêmes caractéristiques qu'à 100 s : homogène en oxygène et pic en vanadium devant l'interface. À noter cependant que le champ de diffusion du vanadium commence à interagir avec la frontière du système, c'est-à-dire que les précipités commencent à s'influencer les uns les autres. Il est clair également que la représentation schématisée en exponentielle décroissante ne respecte pas la concentration moyenne en pointillés. On doit donc la considérer avec circonspection, à titre purement indicatif.

Après 5000 s, la taille moyenne des précipités est de $2,9 \mu\text{m}$. L'hétérogénéité en oxygène de la phase α s'est accentuée avec la diminution de sa teneur à l'interface. Cette évolution s'accompagne d'une baisse de la concentration moyenne $\langle c_{\text{O}}^{\alpha} \rangle$. La concentration en vanadium dans la phase β reste constante, pour la raison invoquée précédemment. La teneur en oxygène de la phase β reste quand-à-elle homogène. Elle est néanmoins plus basse que précédemment, dû à la croissance des précipités riches en oxygène. Le recouvrement des champs de concentration de vanadium entre précipités voisins dans la phase β semble avoir déjà commencé.

De 10 000 s à 15 000 s, les tendances observées précédemment s'accroissent. Les précipités mesurant environ $4 \mu\text{m}$ sont très hétérogènes en oxygène : riches au cœur (proche des 1,5% massique) et pauvres à mesure qu'on s'approche de l'interface ($< 0,3\%$ massique). Les profils en vanadium dans β s'aplatissent de plus en plus, jusqu'à atteindre une quasi-homogénéité au-delà de 15 000 s. Enfin, au bout d'environ 20 000 s, les gradients de concentration sont pratiquement nuls dans la phase β : il n'y a plus de force motrice pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. L'équilibre complet n'est pas atteint, comme l'atteste le profil en oxygène dans les précipités α , à l'instar du phénomène de microségrégation en solidification [45].

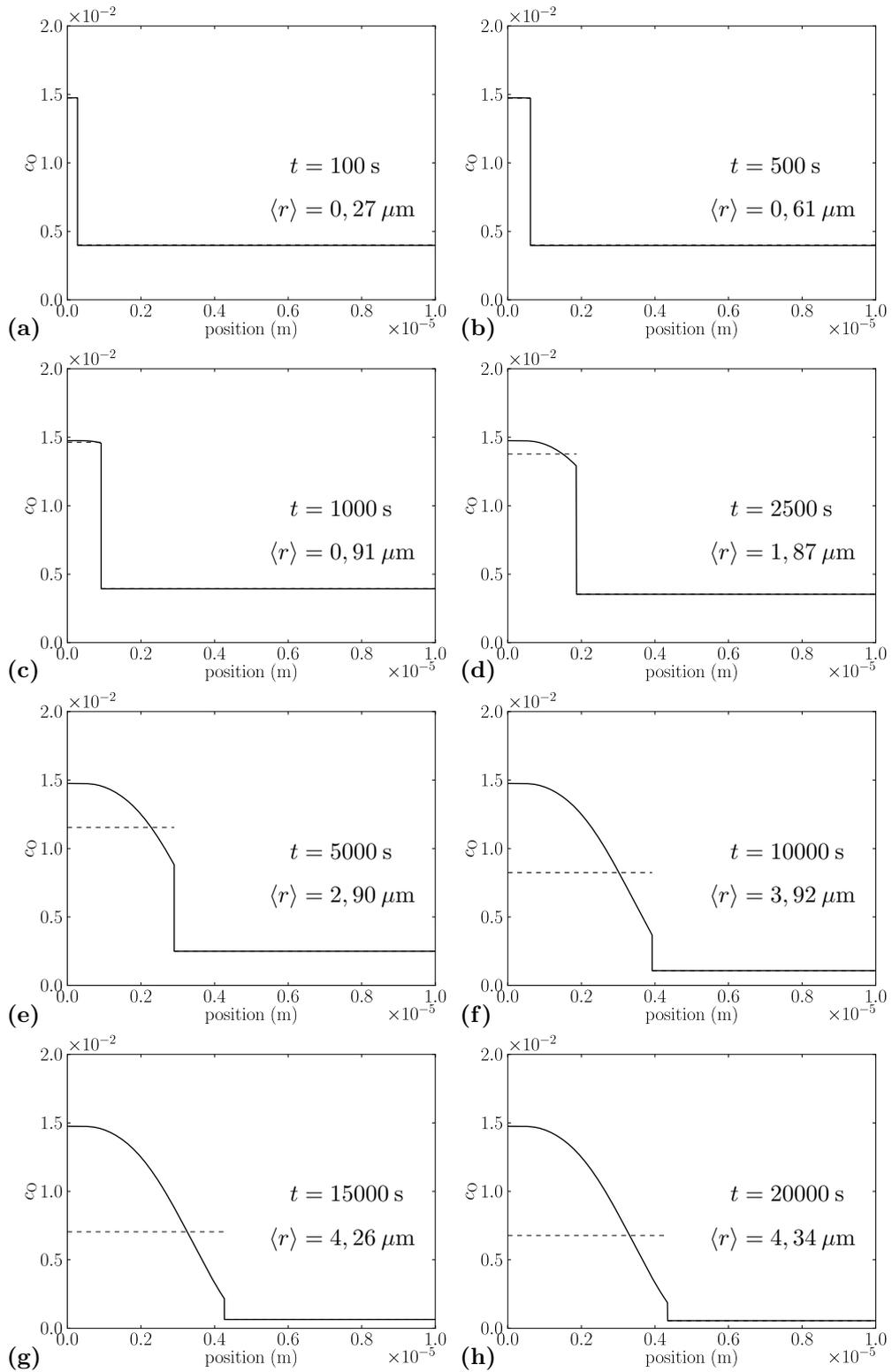


Fig. 3.22 – Profils radiaux schématiques de concentration en O (lignes continues) et concentrations moyennes (pointillés) à différents instants de la croissance de précipités sphériques à 700°C .

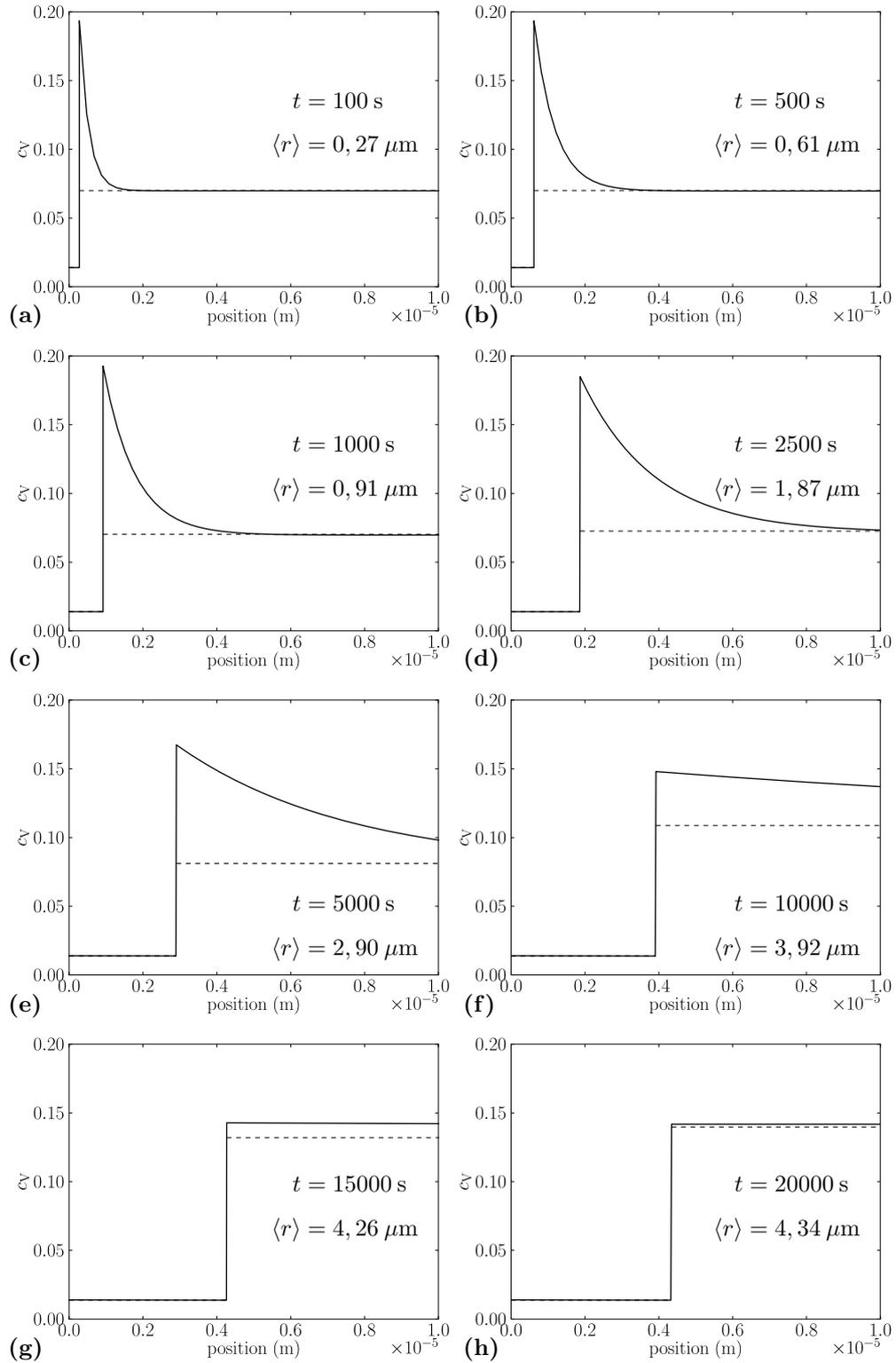


Fig. 3.23 – Profils radiaux schématiques de concentration en V (lignes continues) et concentrations moyennes (pointillés) à différents instants de la croissance de précipités sphériques à 700°C.

Avec diffusion dans α

Nous avons réitéré l'étude du paragraphe précédent en tenant compte de la diffusion des éléments d'alliage dans la phase α . Les diffusivités employées sont reportées dans les tableaux D.1 and D.2 à l'annexe D.

Sur les figures 3.24a-b, nous avons comparé l'évolution de la fraction de phase α et du rayon moyen lorsqu'on prend en compte la diffusion des éléments d'alliage dans α (ligne continue) et lorsqu'on la néglige (ligne pointillée correspondant à la figure 3.19). La différence n'est palpable qu'à partir d'environ 10 000 s. On observe par la suite une croissance légèrement plus importante lorsqu'il y a diffusion dans α : dans ce cas, le système a pratiquement rejoint l'équilibre au bout des 20 000 s de traitement.

Si l'effet de $D_i^\alpha \neq 0$ est faible sur la fraction de phase et la taille moyenne des précipités, il n'en est pas de même pour l'évolution de la conode opérative (Fig. 3.25). La transformation commence toujours par une conode reliant des concentrations élevées en O et V, respectivement dans α et β . À 10 000 s, la conode opérative a rejoint la conode d'équilibre global. Elle n'en bougera pratiquement pas par la suite.

Sur les figures 3.26 et 3.27, nous avons représenté schématiquement les profils de concentration en oxygène et vanadium, à différents instants. Contrairement aux profils dans la phase β , nous avons utilisé une représentation parabolique pour les profils dans la phase α . Comme sa contrepartie exponentielle dans la phase β , elle ne respecte que rarement la concentration moyenne. On ne dispose en effet que de deux paramètres ajustables pour tracer un profil⁴, paramètres que nous avons reliés à la concentration interfaciale et à la longueur de diffusion concernées. Les profils en oxygène dans les précipités constituent la différence majeure avec les calculs précédents négligeant la diffusion dans la phase α (Fig. 3.22), comme il apparaît très clairement sur les figures 3.22. Les précipités ne sont pratiquement plus ségrégués en oxygène, quelle que soit l'étape de la transformation. Les profils en vanadium dans la phase β sont quant à eux très semblables aux calculs précédents. Sachant que c'est essentiellement la diffusion du vanadium dans la matrice qui contrôle la cinétique de croissance, le peu d'impact de la diffusion dans les précipités sur l'allure des profils en vanadium dans β explique que la cinétique globale du processus soit à peu près inchangée.

⁴si l'on tient compte de la symétrie radiale en $r = 0$.

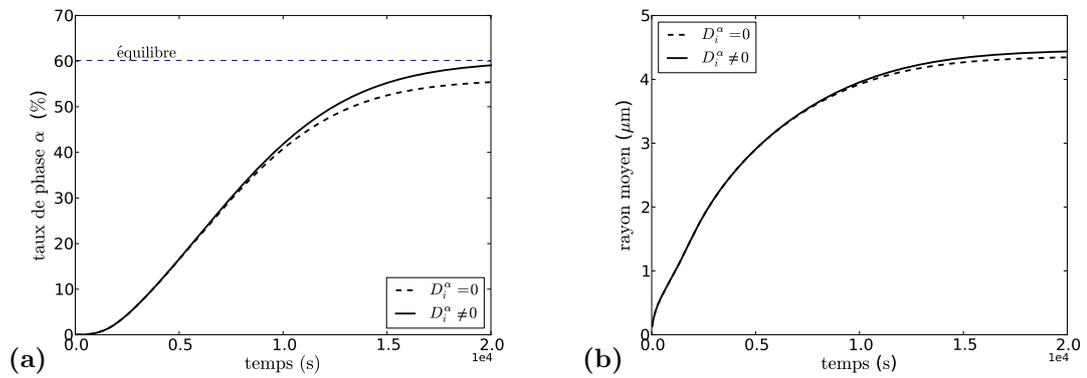


Fig. 3.24 – Évolutions temporelles de (a) la fraction de phase α et du (b) nombre de précipités sphériques lors du maintien à 700°C d'un alliage Ti-V-O. Influence de la diffusion dans α .

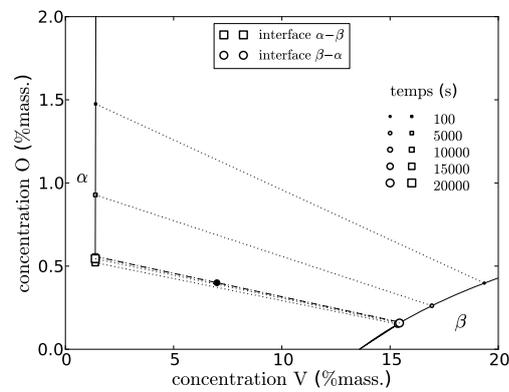


Fig. 3.25 – Évolution de la conode opérative (lignes pointillées) lors de la croissance d'un précipité α sphérique à 700°C dans le système Ti-V-O, en tenant compte de la diffusion dans la phase α . La conode d'équilibre global passe par le point noir associé à la composition nominale de l'alliage.

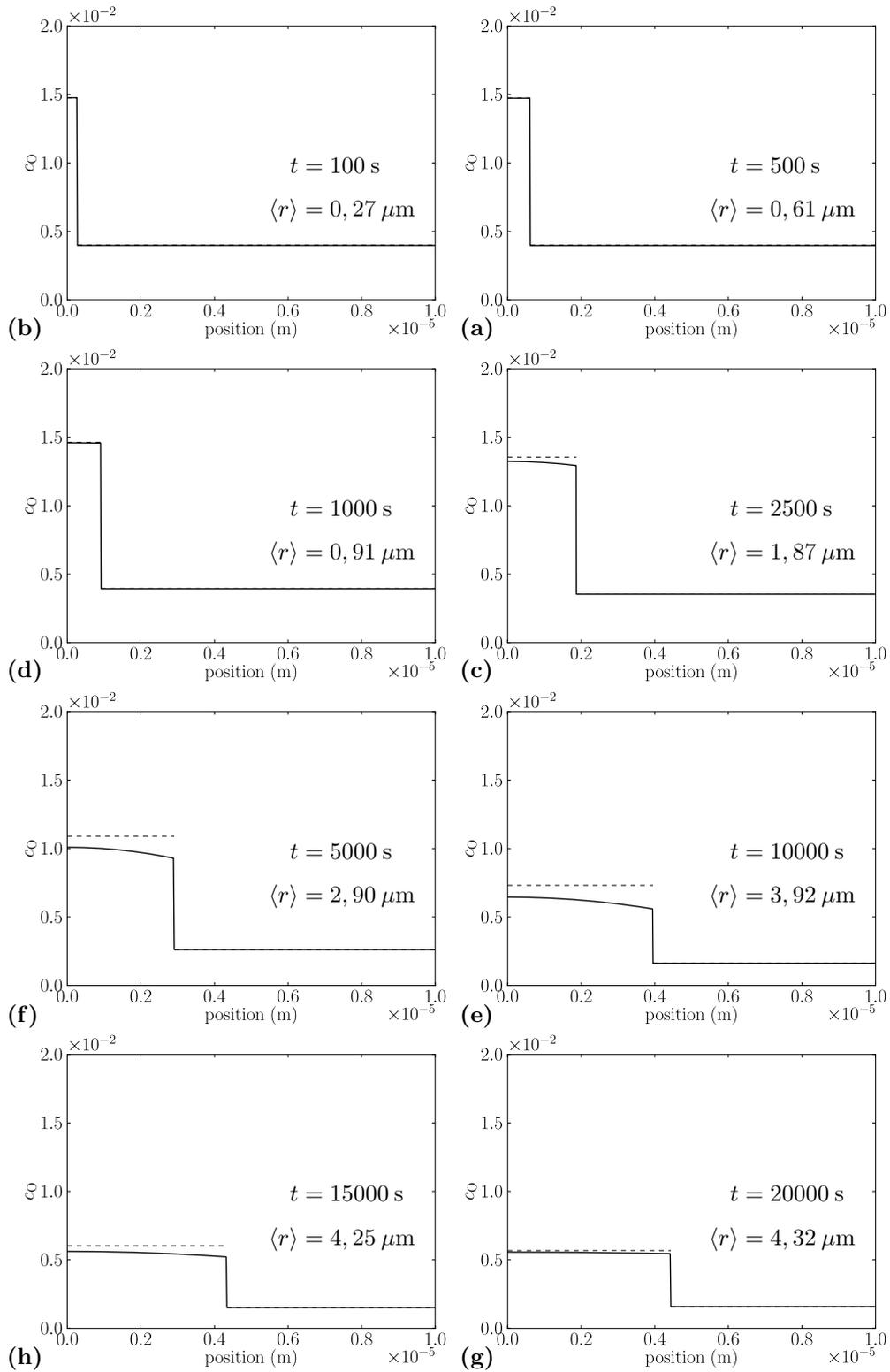


Fig. 3.26 – Profils radiaux schématiques de concentration en O (lignes continues) et concentrations moyennes (pointillés) à différents instants de la croissance de précipités sphériques à 700°C . Influence de la diffusion dans la phase α .

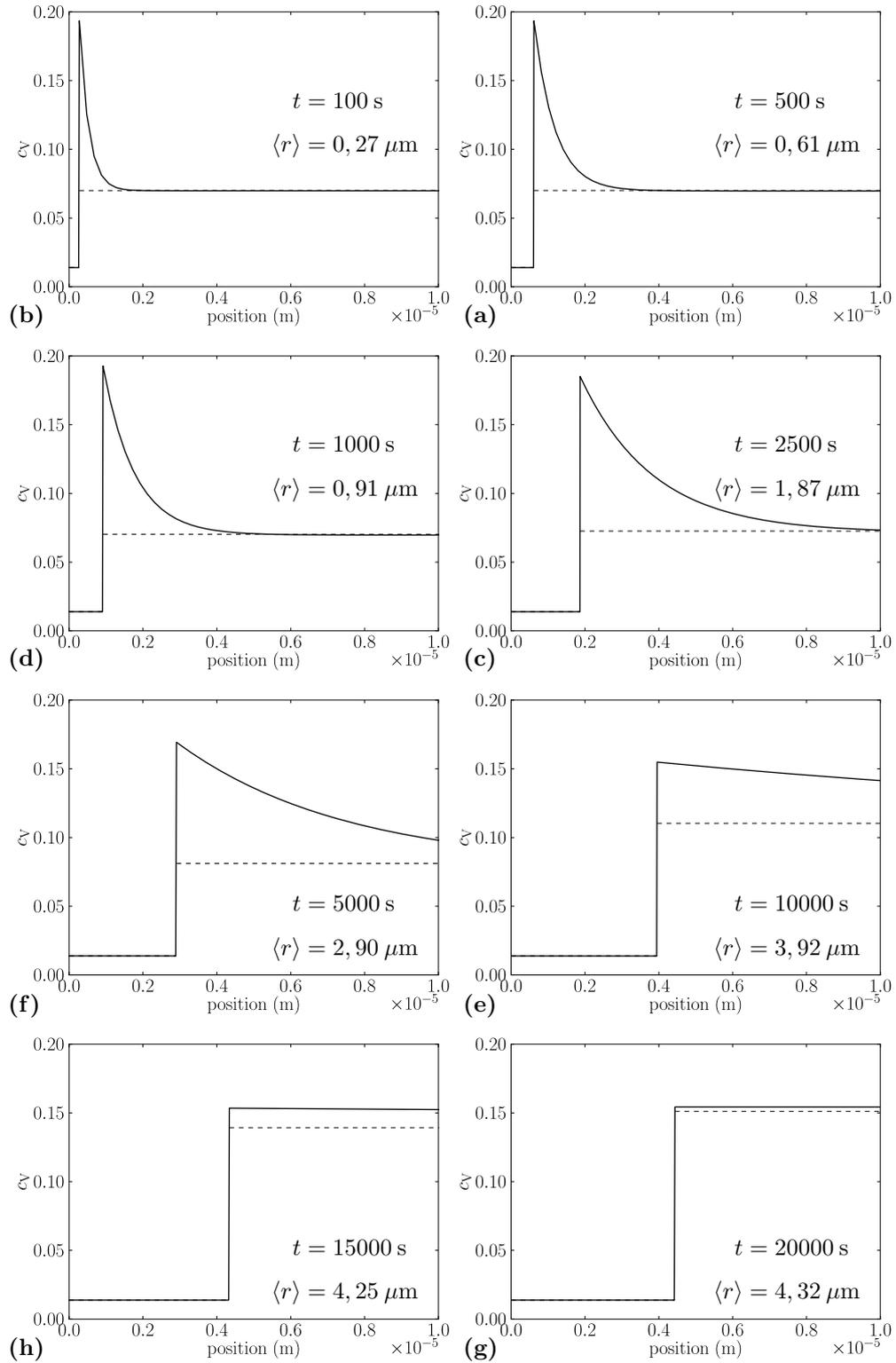


Fig. 3.27 – Profils radiaux schématiques de concentration en V (lignes continues) et concentrations moyennes (pointillés) à différents instants de la croissance de précipités sphériques à 700°C. Influence de la diffusion dans la phase α .

3.3.2 Croissance de colonies de plaquettes

La croissance des précipités sphériques abordée à la section précédente nous a permis d'illustrer les capacités de notre modèle, et de mettre en place les éléments récurrents pour l'analyse des évolutions microstructurales dans les alliages industriels (§3.4). Nous allons maintenant procéder à une analyse similaire à celle de la section précédente pour la morphologie particulière que constituent les colonies de plaquettes de Widmanstätten. En effet, l'arrangement des plaquettes conduit à distinguer les flancs des plaquettes en contact avec une phase β dite β_i , riche en éléments β -gènes, et leurs extrémités en contact avec la matrice dite β_e dont l'enrichissement en β -gènes est plus lent que celui du β_i . Pour cela, nous avons réalisé des calculs de croissance de cette morphologie en conditions isothermes, à 700°C, dans l'alliage ternaire modèle Ti-7%V-0,4%O. Dans le but de limiter les phénomènes à étudier, nous avons négligé à nouveau la diffusion dans la phase α . D'autre part, pour éviter que la germination des allotriomorphes ne viennent interférer avec la cinétique de croissance des colonies, nous avons supposé la préexistence d'une couche d' α_{gb} aux joints de grain sur laquelle naissent les plaquettes en suivant la cinétique prescrite par les équations (2.65) et (2.66). De même, afin de minimiser la part que pourrait prendre la croissance d' α_{gb} , nous avons fixé une épaisseur critique de transition très petite. Enfin, pour les autres paramètres du flux d'apparition d' α_{wgb} , nous avons choisi les valeurs utilisées par la suite pour le Ti17 au §3.4.

Sur la figure 3.28a nous avons tracé l'évolution de la fraction de phase α lors de la croissance des colonies d' α_{wgb} , sur le même temps total de traitement à 700°C que pour les sphères. Il est clair que la transformation est loin d'être complète après 20 000 s⁵. Nous avons tracé sur la même figure l'évolution de la fraction de β_i intracolonie : il s'avère qu'avec les paramètres choisis, et dans les conditions particulières étudiées, les plaquettes sont tout de suite suffisamment épaisses pour occuper la presque totalité du volume des colonies. Sur la figure 3.28b, nous comparons la courbe cinétique d' α_{wgb} avec celle des sphères de la section §3.3.1. Le début de la transformation est plus rapide qu'auparavant, et ce malgré une augmentation du nombre de plaquettes (Fig. 3.29) très similaire à l'augmentation correspondante du nombre de sphères (Fig. 3.19b). En revanche, après 5000 s, la progression ralentit bien plus tôt que pour les sphères. En examinant l'évolution de la longueur moyenne des plaquettes sur la figure 3.30a, on observe que celles-ci s'allongent rapidement, à vitesse quasi-constante, en accord avec les théories de croissance des structures en plaquettes ou en aiguille (par ex. [44, 46, 53]). Au bout de 5000 s, elles mesurent déjà 80 μm . En ce qui concerne leur épaisseur moyenne, celle-ci augmente jusqu'à environ 600 nm pendant les premières 5000 s, et n'évolue plus par la suite.

⁵Le petit décrochement sur la courbe cinétique est dû à une augmentation de pas de temps, qui n'a affecté la convergence du calcul qu'au changement.

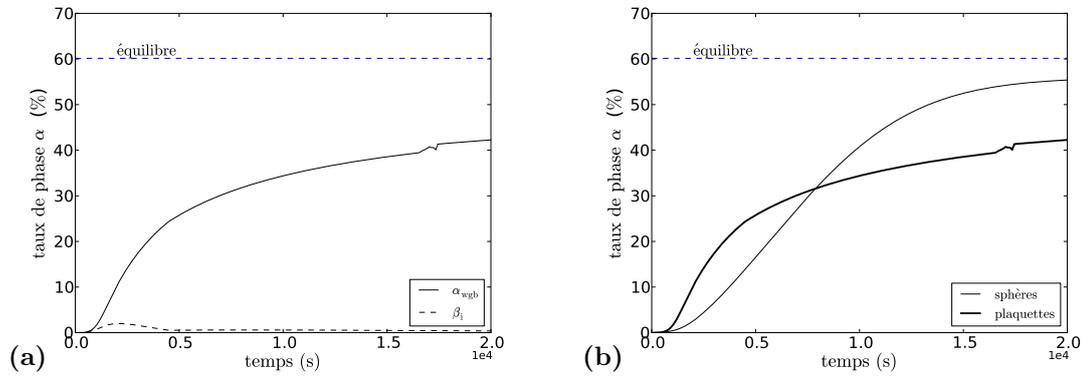


Fig. 3.28 – Fraction d' α_{wgb} en fonction du temps à 700°C : (a) comparaison avec la fraction de β intragranulaire β_i ; (b) comparaison avec la cinétique de croissance de sphères (Fig. 3.20).

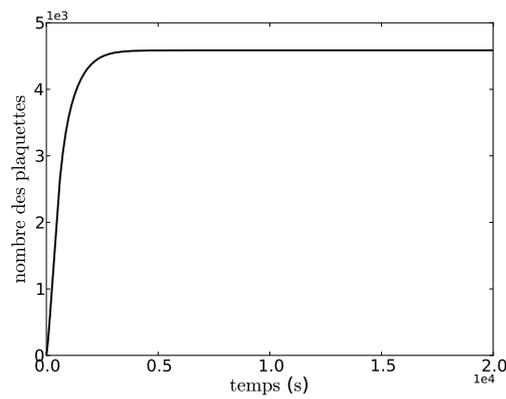


Fig. 3.29 – Nombre des plaquettes par unité de volume en fonction du temps.

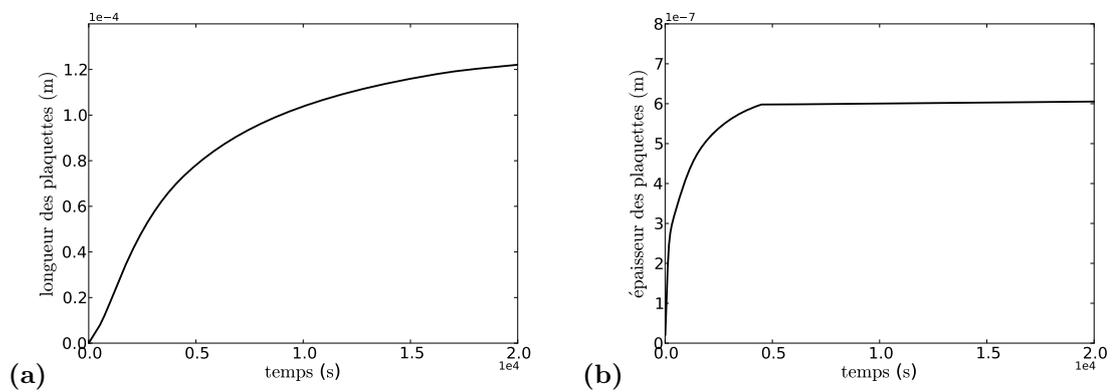


Fig. 3.30 – (a) Longueur et (b) épaisseur moyennes des plaquettes α_{wgb} en fonction du temps.

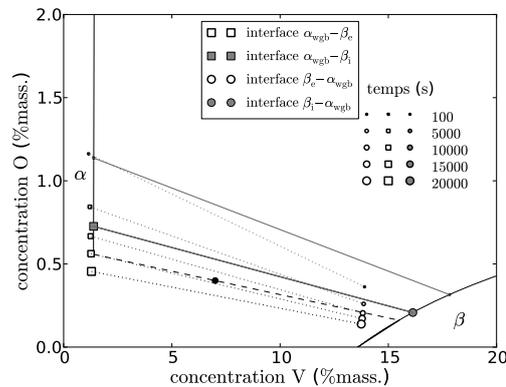


Fig. 3.31 – Évolution des conodes opératives des flancs (traits continus) et des extrémités des plaquettes α_{wgb} (pointillés), à 700°C .

Pour mieux comprendre les évolutions précédentes, nous avons commencé par tracer sur la figure 3.31, pour différents instants, les conodes opératives relatives aux deux types d'interface en jeu : α_{wgb}/β_i pour les flancs (traits continus) ; α_{wgb}/β_e pour les extrémités (pointillés). Comme auparavant, nous avons reporté la conode d'équilibre global passant par le point noir, représentatif de la composition nominale de l'alliage. D'une manière générale, l'évolution globale est similaire au cas des sphères : les conodes initiales sont situées assez haut sur la section isotherme, reliant de la phase α riche en oxygène à de la phase β riche en vanadium. Lorsque la transformation progresse, les conodes descendent, et dépassent même, pour certaines d'entre elles, la conode d'équilibre global. Nous l'avons vu précédemment, cette dernière caractéristique est associée à la diffusion nulle des éléments d'alliage dans la phase α .

La différence entre les conodes α_{wgb}/β_i et α_{wgb}/β_e est la particularité la plus marquante de la figure 3.31. Alors que les conodes relatives aux flancs joignent des concentrations situées sur les frontières du domaine biphasé $\alpha + \beta$, celles qu'on associe aux extrémités des plaquettes se terminent largement dans le domaine biphasé, du côté β (points blancs), tendance d'autant plus marquée qu'on s'approche du début de la transformation. Cette différence est due à l'effet Gibbs-Thomson : la courbure modifiant l'équilibre thermodynamique à l'interface (voir (2.90)), elle joue un rôle important dans le cas des extrémités des plaquettes. Les vitesses étant plus grandes au début de la transformation (Fig. 3.30a), les rayons de courbure associés sont plus petits et l'écart entre la frontière du domaine biphasé et les concentrations interfaciales est plus grand. Il faut noter que cet effet n'est pratiquement pas visible du côté α , en raison de la topologie particulière de l'énergie de Gibbs de la phase α dans ce système, en particulier vis-à-vis des éléments α -gène.

Pour appuyer l'analyse que nous venons de faire des conodes interfaciales, nous avons représenté schématiquement les profils de concentration, en reliant concentrations interfaciales, concentrations moyennes et longueurs caractéristiques de diffusion. La géométrie des plaquettes étant plus complexe que celle des précipités sphériques, nous avons partagé les schémas en deux parties (Figs. 3.32-3.37) : à gauche, nous avons représenté un profil transverse, normal aux flancs des

plaquettes, comme schématisé dans l'encart correspondant. L'origine de l'axe des positions est choisie sur le plan médian des plaquettes. Un fond grisé aide à localiser la phase β_i . Sur la partie de droite de chaque figure, nous avons représenté les profils longitudinaux, dans la direction des plaquettes. L'origine de l'axe des positions correspond à la jonction des colonies et des couches d'allotriomorphes α_{gb} . Comme indiqué dans l'encart associé, nous avons tracé deux profils suivant deux lignes parallèles : (i) un profil, en noir, passant à travers une plaquette α_{wb} . Ce profil présente donc une discontinuité à l'interface $\alpha_{\text{wb}}/\beta_e$. (ii) Un profil, en rouge, traversant la phase β_i entre les plaquettes (repérée par une zone grisée), et débouchant sur la matrice β_e . Ce profil est continu, mais présente une discontinuité des dérivées au passage β_i/β_e , imposée non pas par une condition physique, mais par les hypothèses simplificatrices employées pour la schématisation. Comme au §3.3.1, nous avons concaténé les concentrations interfaciales $c_i^{\alpha\beta}$ pour construire les profils dans la phase α . Pour ce qui est de la phase β_i , sachant qu'elle est confinée, nous y avons opté pour une représentation parabolique, que ce soit dans les sens transverse ou longitudinal. En revanche, pour la phase β_e , nous avons privilégié des profils en exponentielles décroissantes. Il faut noter dès maintenant que les profils transversaux (gauche) et longitudinaux (droite) dans les lamelles α sont découplés, dans la mesure où ils sont construits à partir de longueurs de diffusion différentes. Il ne faut donc pas chercher une quelconque cohérence spatiale entre eux, mais plutôt y voir des indications qualitatives sur les évolutions spatiales et temporelles. En revanche, les valeurs moyennes représentées en pointillés sont identiques à droite et à gauche si la même zone est concernée (α_{wb} ou β_i).

Nous avons choisi de représenter différents temps répartis en trois groupes : 100 s et 500 s (Figs. 3.32-3.33) ; 1000 s, 2000 s et 5000 s (Figs. 3.34-3.35) ; 10 000 s, 20 000 s et 30 000 s (Figs. 3.36-3.37).

Début de transformation Les figures 3.32 et 3.33 illustrent la situation en début de transformation, après 100 et 500 s. Comme dans le cas des sphères, la concentration en oxygène est élevée dans les plaquettes, notamment au centre. En revanche, contrairement aux sphères, on observe qu'il existe déjà une ségrégation en oxygène suivant l'épaisseur. Pour le vanadium dans α , la situation est identique aux calculs précédents : les plaquettes sont homogènes, et le resteront tout au long de la transformation. Il en est de même pour l'oxygène dans la région β_i (zones grisées). En revanche, le vanadium diffusant plus lentement, il présente un profil pentu devant l'interface $\beta_i/\alpha_{\text{wb}}$, qui s'est déjà fortement aplati dès 500 s. Dans la phase β_e , la composition moyenne est encore très proche de la composition nominale, différente de celle de β_i . Le gradient de concentration en oxygène à la frontière β_i/β_e (en rouge) est déjà assez étalé devant les colonies. Ce n'est pas du tout le cas du vanadium : le gradient est très fort dans la mesure où la variation de concentration s'étend sur une distance de l'ordre de la centaine de nanomètres. On peut faire une constatation similaire pour les profils devant les extrémités des plaquettes, c'est-à-dire aux interfaces $\beta_e/\alpha_{\text{wb}}$, à une nuance près : bien que la longueur caractéristique devant les extrémités des plaquettes soit petite, de l'ordre de grandeur du rayon de courbure, la faible différence de concentration en oxygène entre l'interface et β_e conduit à un gradient modéré pour cet élément.

D'une manière générale, les particularités de la morphologie en plaquettes et de l'organisation spatiale en colonie ne modifient en rien le rôle prépondérant du rapport des diffusivités de l'oxygène et du vanadium dans la phase β dans la mise en place des profils de concentration dans cette phase, que nous avons déjà relevé pour les précipités sphériques.

Temps intermédiaires L'évolution ultérieure, entre 1000 et 5000 s, est illustrée sur les figures 3.34 et 3.35. Les tendances mises en évidence pour les temps plus courts sont confirmées. On observe cependant quelques changements légers : la concentration en oxygène dans l'épaisseur des plaquettes présente un plateau lorsqu'on s'approche de l'interface $\alpha_{\text{wgb}}/\beta_i$, suite à la stabilisation de la concentration d'interface. On remarque également que la concentration en vanadium à l'extrémité des plaquettes a diminué, laissant un profil décroissant dans le sens longitudinal (noir). L'épaississement des plaquettes apparaît clairement, l'espace disponible pour β_i se réduisant à une portion congrue au bout de 5000 s (zone grisée sur la Fig. 3.34c, gauche). Parallèlement, les plaquettes se sont fortement allongées comme l'atteste l'augmentation de la région grisée sur les figures de droites. Au bout de 5000 s, la phase β est pratiquement homogène en oxygène : il n'y a plus de différence entre β_i et β_e comme on peut le voir sur la figure 3.34 (courbe rouge à droite). En revanche, le gradient en vanadium est toujours aussi fort dans β_e , aussi bien devant β_i que devant α_{wgb} . Enfin, c'est également à partir de 5000 s que l'allongement de plaquettes épaisses devient le mécanisme prépondérant pour la formation de la phase α .

Fin de transformation Aux temps les plus longs (Figs. 3.36-3.37), alors qu'il ne se passe pratiquement plus rien transversalement (figures de gauche) parce que la fraction de phase β_i est infime, le profil hétérogène en oxygène continue à se développer à mesure que les plaquettes s'allongent, néanmoins de plus en plus lentement. Au bout de 20 000 s, le gradient en vanadium s'étend sur des distances de l'ordre de quelques μm , à la fois devant β_i et devant les extrémités des plaquettes. La transformation entre dans un régime très lent où c'est la diffusion du vanadium qui contrôle la cinétique.

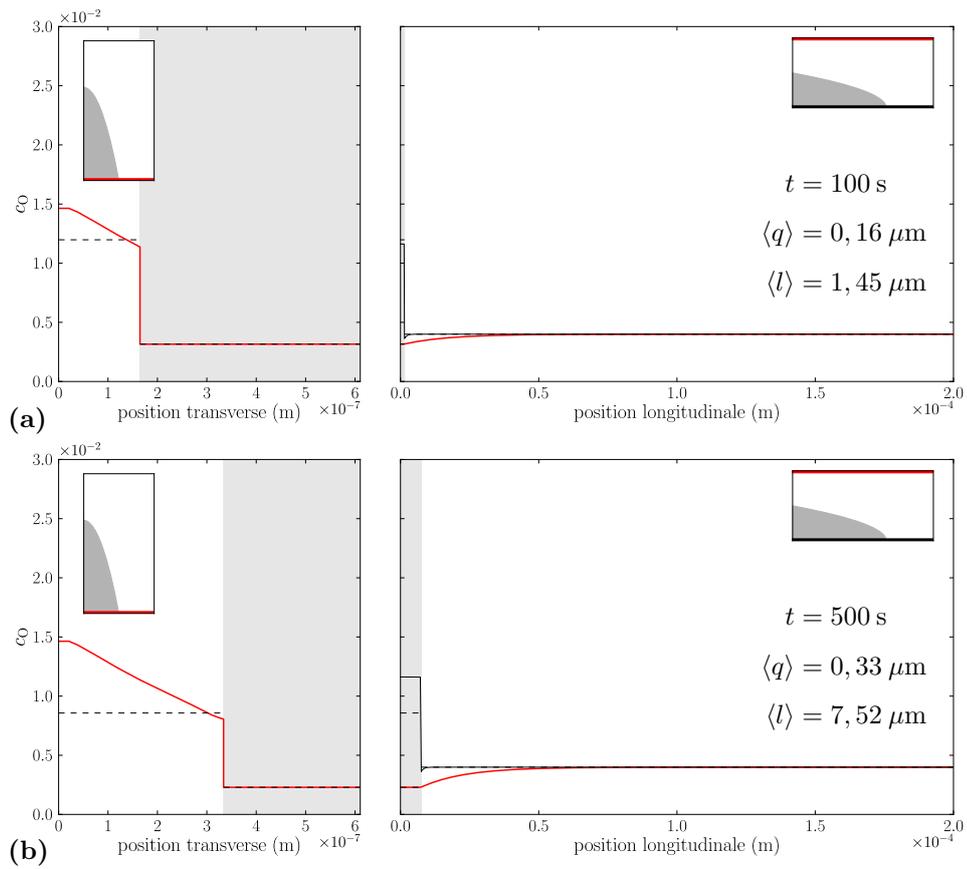


Fig. 3.32 – Profils de concentration (fraction massique) en oxygène : à gauche, transverses (rouge) ; à droite, longitudinaux à travers une plaquette (noir), et à travers β_1 (rouge). Instantanés au cours de la croissance de colonies d' α_{wgb} à 700°C au bout de : (a) 100 s et (b) 500 s.

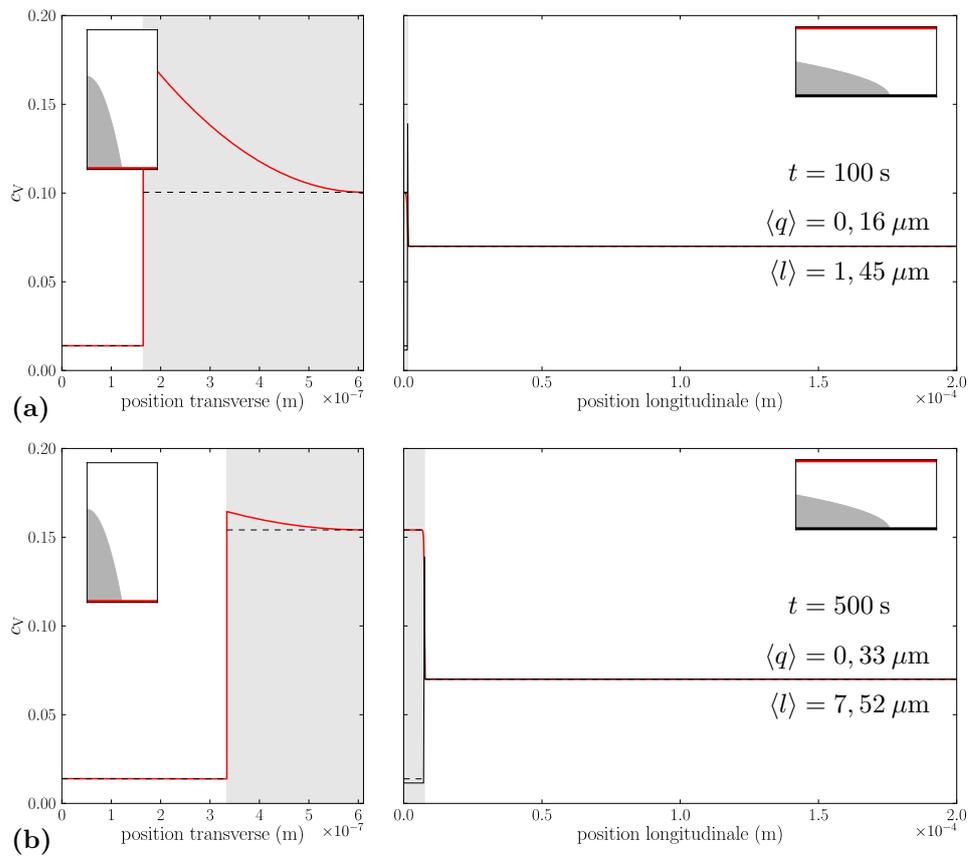


Fig. 3.33 – Profils de concentration (fraction massique) en vanadium : à gauche, transverses (rouge) ; à droite, longitudinaux à travers une plaquette (noir), et à travers β_1 (rouge). Instantanés au cours de la croissance de colonies d' α_{wgb} à 700°C au bout de : (a) 100 s et (b) 500 s.

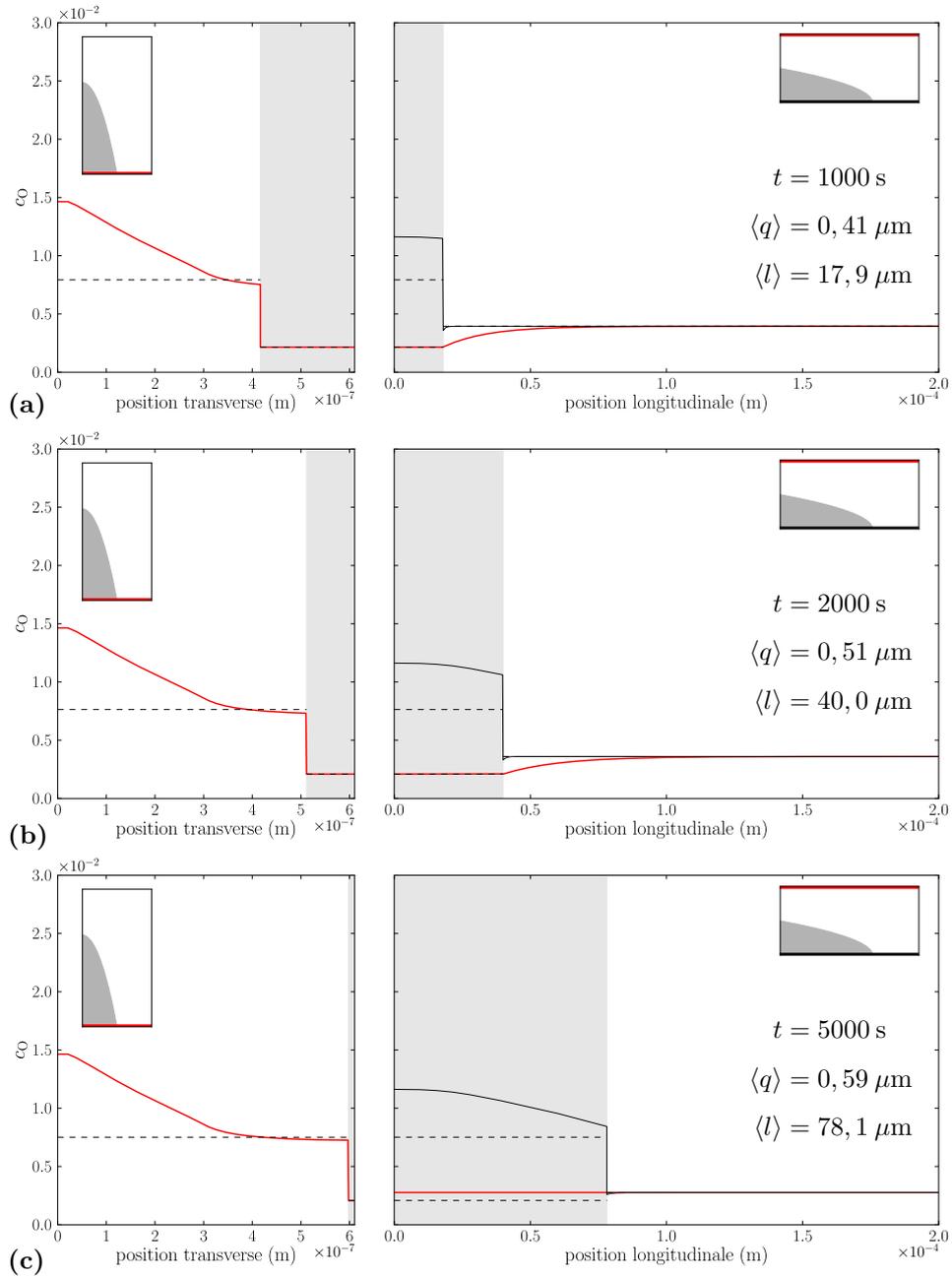


Fig. 3.34 – Profils de concentration (fraction massique) en oxygène : à gauche, transverses (rouge) ; à droite, longitudinaux à travers une plaquette (noir), et à travers β_1 (rouge). Instantanés au cours de la croissance de colonies d' α_{wgb} à 700°C au bout de : (a) 1000 s, (b) 2000 s et (c) 5000 s.

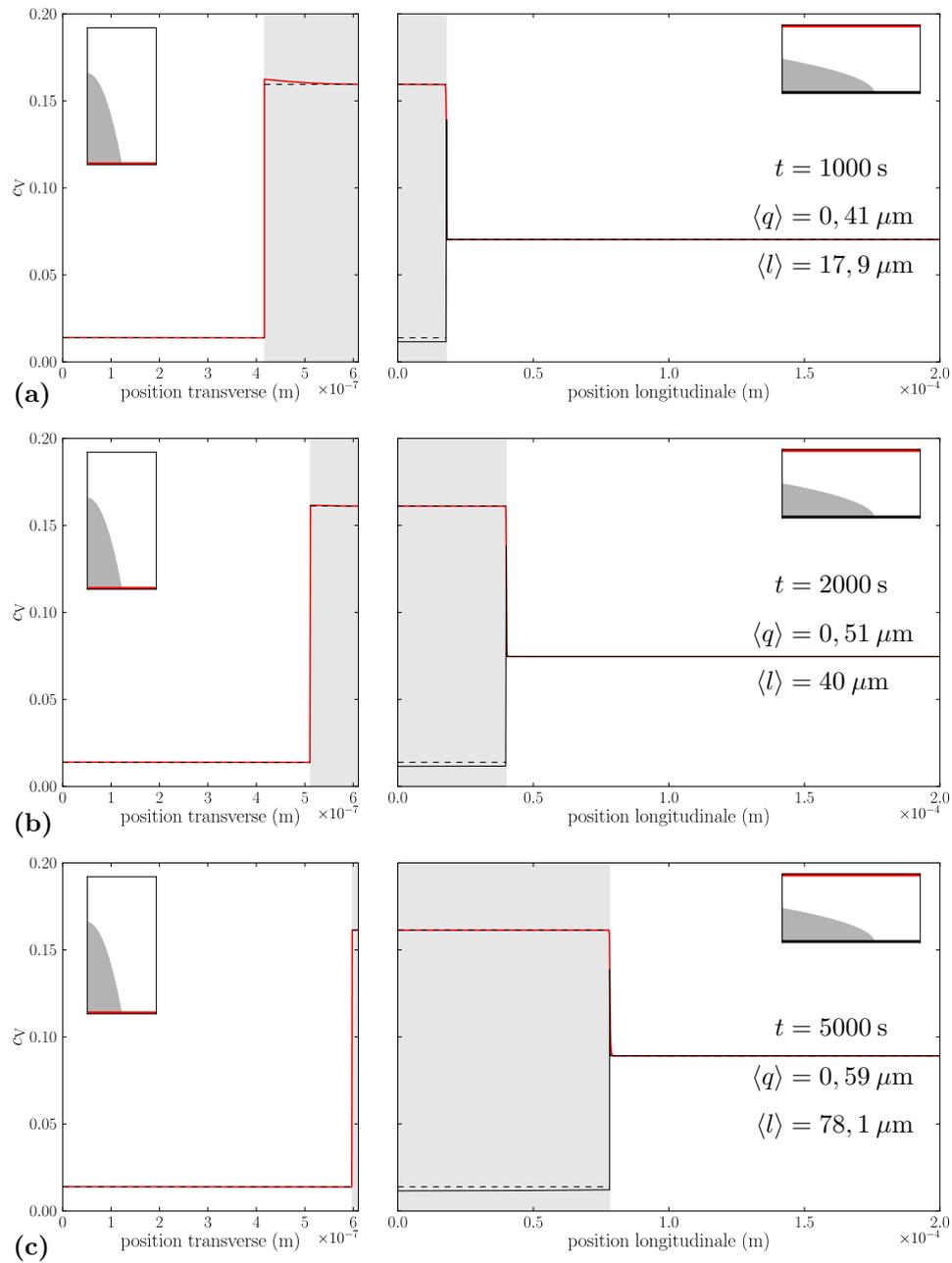


Fig. 3.35 – Profils de concentration (fraction massique) en vanadium : à gauche, transverses (rouge) ; à droite, longitudinaux à travers une plaquette (noir), et à travers β_i (rouge). Instantanés au cours de la croissance de colonies d' α_{wgb} à 700°C au bout de : (a) 1000 s, (b) 2000 s et (c) 5000 s.

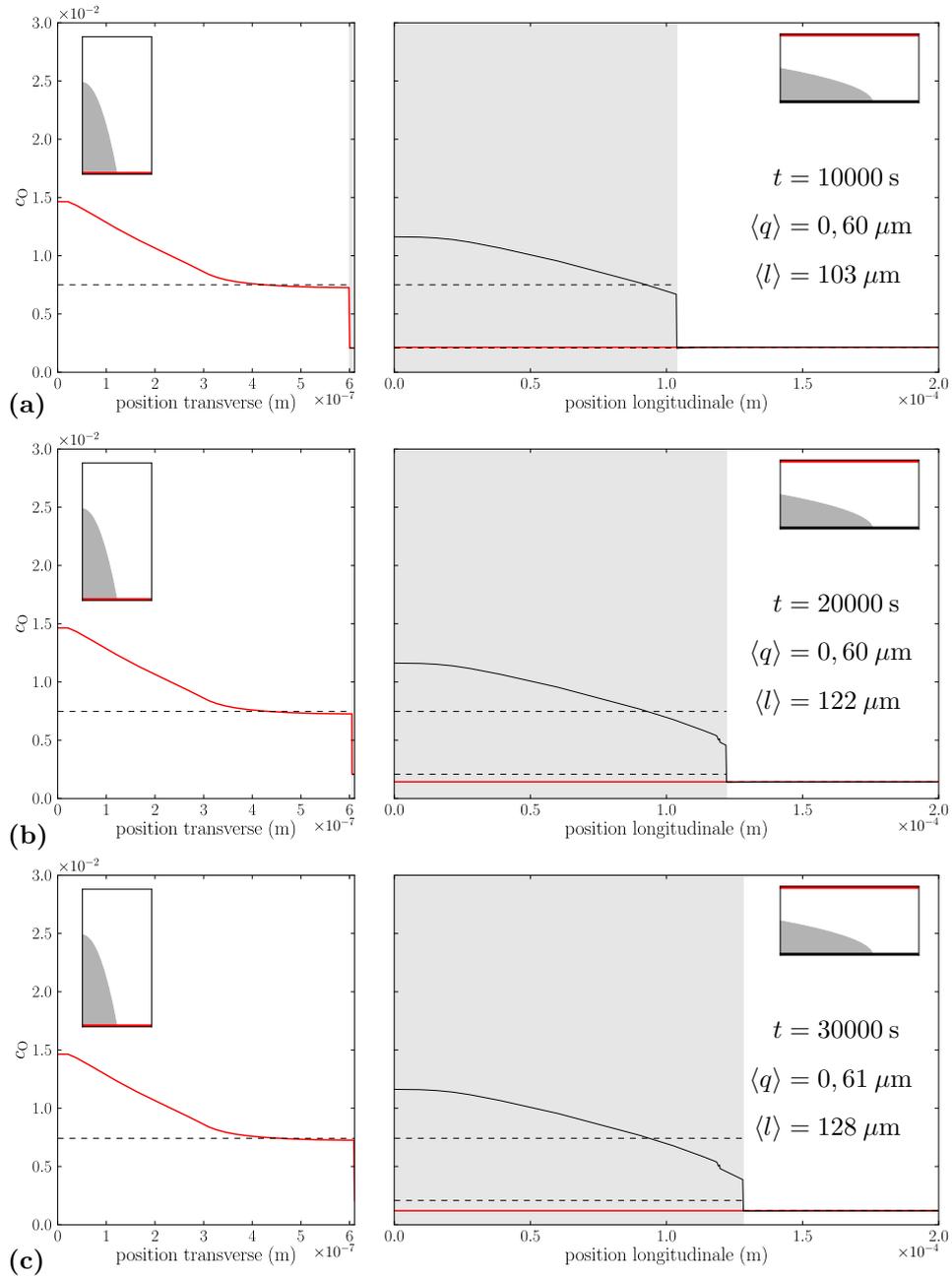


Fig. 3.36 – Profils de concentration (fraction massique) en oxygène : à gauche, transverses (rouge) ; à droite, longitudinaux à travers une plaquette (noir), et à travers β_i (rouge). Instantanés au cours de la croissance de colonies d' α_{wgb} à 700°C au bout de : (a) 10 000 s, (b) 15 000 s et (c) 20 000 s.

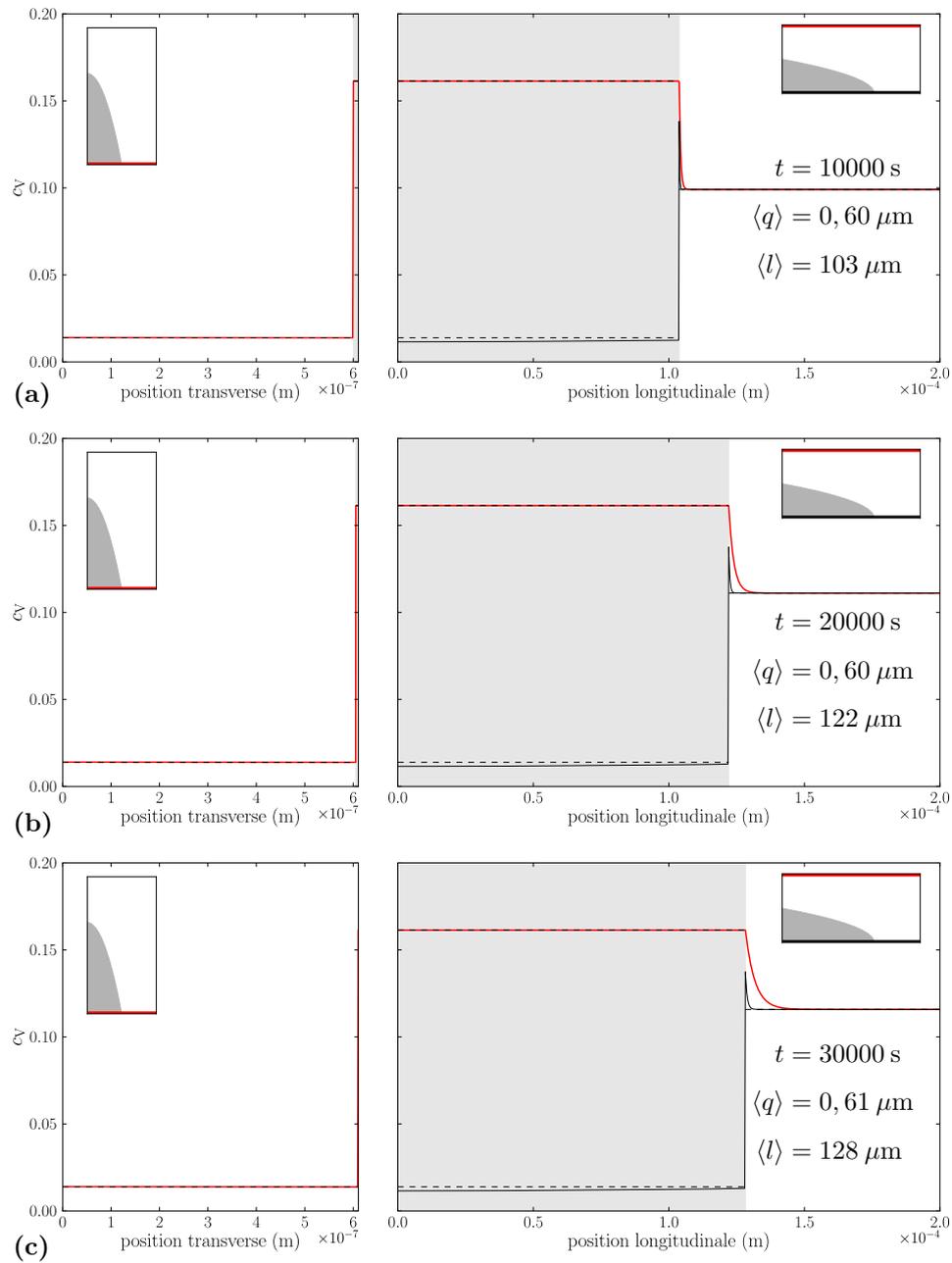


Fig. 3.37 – Profils de concentration (fraction massique) en vanadium : à gauche, transverses (rouge) ; à droite, longitudinaux à travers une plaquette (noir), et à travers β_i (rouge). Instantanés au cours de la croissance de colonies d' α_{wgb} à 700°C au bout de : (a) 10 000 s, (b) 15 000 s et (c) 20 000 s.

3.3.3 Croissance compétitive : sphères contre plaquettes

Nous venons de montrer que les chemins cinétiques des conodes interfaciales dépendent fortement de la morphologie des précipités. Nous allons maintenant montrer que l'évolution concomitante de morphologies différentes n'est pas simplement la somme des comportements individuels, mais met en jeu leur interaction notamment par le biais des champs de diffusion.

Nous avons pour cela choisi les morphologies étudiées aux paragraphes précédents, évoluant dans le même alliage modèle soumis au même traitement isotherme à 700°C. Nous avons repris les différents paramètres employés précédemment (taille de grain β , énergies de joint de grain, d'interface . . .) pour pouvoir confronter les différentes configurations. En particulier, nous avons négligé la diffusion dans la phase α .

Sur la figure 3.38, nous avons représenté l'évolution de la fraction de phase α résultant de la croissance compétitive de colonies de plaquettes, croissant à partir des joints de grain, et de précipités sphériques au centre des grains. Nous y avons déconvolué les contributions de chacune : bien que l'allure de la fraction globale ne présente pas de caractéristique témoignant de la présence de plusieurs morphologies, les cinétiques de chacune des morphologies s'avèrent très différentes de ce qu'elles étaient prises séparément, notamment après une étape initiale d'environ 2000 s. En effet, pendant cette première étape, l'interaction entre les colonies et les précipités intragranulaires est faible : les plaquettes croissent plus rapidement que les sphères. Par la suite, la croissance des colonies est fortement ralentie, leur fraction volumique plafonnant à environ 20% alors qu'elle atteignait les 40% à la fin du traitement au §3.3.2. L'évolution de la fraction volumique des sphères est elle aussi ralentie au-delà des premières 2000 s, par rapport au §3.3.1. Il est remarquable que la cinétique globale en pointillés sur la figure 3.38 soit très proche de la cinétique des sphères seules (Fig. 3.19).

Pour confirmer que c'est bien l'interaction entre les morphologies qui conduit aux différences observées, nous avons tracé sur les figures 3.39 l'évolution des concentrations moyennes. Examinons en premier lieu les évolutions dans la matrice β_e . Très rapidement, au bout de 1500 s, sa concentration moyenne en oxygène diminue en raison de la croissance des sphères. La corrélation entre l'évolution de $\langle c_O^{\beta_e} \rangle$ et celle de $\langle c_O^{\alpha_{wi}} \rangle$ apparaît clairement sur la figure 3.39a. L'évolution de la concentration moyenne en vanadium est plus lente en raison de la diffusivité plus faible de cet élément dans la phase β , comparée à celle de l'oxygène. Il n'en demeure pas moins que l'enrichissement de β_e en vanadium contribue à ralentir l'évolution des morphologies de phase α . L'évolution dans la région β_i est quant-à-elle naturellement corrélée à celle d' α_{wgb} : les premières plaquettes très riches en oxygène appauvrissent d'autant la région β_i . À mesure qu'elles s'allongent et s'épaississent, les conodes opératives descendent dans la coupe isotherme du diagramme ternaire et les plaquettes deviennent en moyenne moins riches en oxygène. On observe un comportement similaire pour le vanadium dans β_i , dans le sens inverse évidemment.

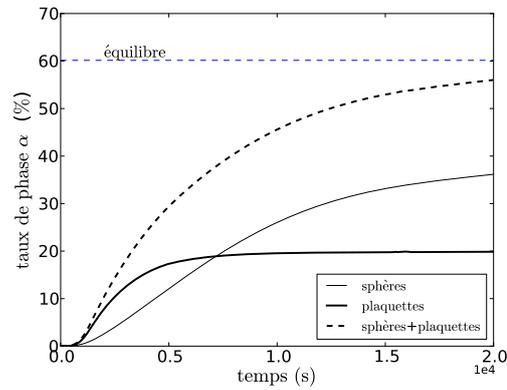


Fig. 3.38 – Évolution en fonction du temps à 700°C de la fraction de phase α , et des fractions de chacune des morphologies : colonies de plaquettes α_{wgb} et sphère.

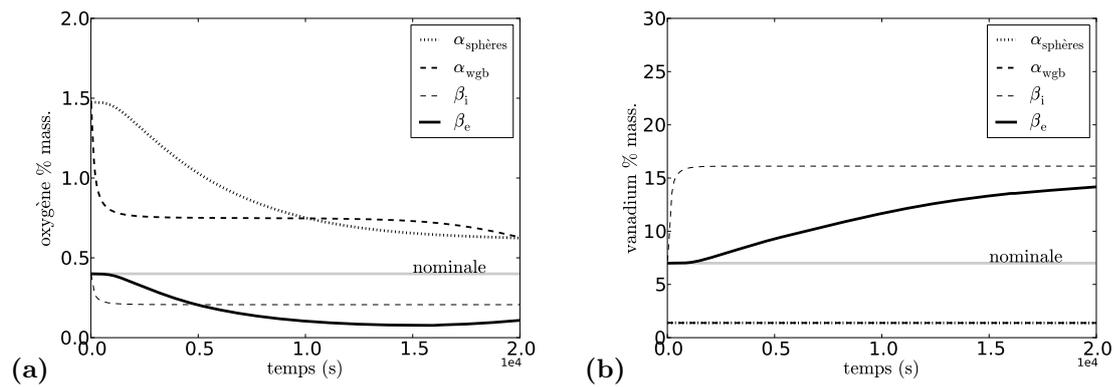


Fig. 3.39 – Évolutions en fonction du temps des concentrations moyennes (a) en oxygène et (b) en vanadium pendant le processus de la figure 3.38.

3.3.4 Dissolution

Dans les gammes de traitements thermiques qu'on applique aux alliages industriels, le matériau est soumis à des refroidissements et des étapes de chauffage aux cours desquelles la phase α peut se dissoudre, partiellement ou totalement. Il est donc important d'évaluer la capacité de notre modèle à rendre compte du processus de dissolution en conditions anisothermes. Dans cet objectif, nous avons décidé de poursuivre avec l'alliage modèle Ti-V-O, subissant cette fois un traitement thermique complexe, représenté sur la figure 3.40. Pour simplifier l'analyse des résultats, nous avons repris le cas des précipités sphériques dans lesquels on néglige la diffusion des éléments d'alliage. Tous les paramètres physiques sont identiques à ceux utilisés au §3.3.1.

Avant de présenter nos résultats, il est important de rappeler que les longueurs caractéristiques de diffusion décrites au §2.4.2 sont généralement issues de solutions analytiques dérivées en condition de croissance, le plus souvent en milieux semi-infinis. Il n'est donc pas certain, loin de là, qu'elles soient encore valides dans la situation inverse. À défaut de proposer de nouvelles solutions, dont l'obtention justifierait une étude en elle-même, nous avons considéré que cette approximation pourrait donner des résultats raisonnables, tout du moins pour une première approche.

Nous avons tracé sur la figure 3.41 et 3.43 l'évolution du taux de phase α en fonction de la température et du temps, respectivement, ainsi que la courbe d'équilibre en trait gras en figure 3.41. Conjointement, nous avons tracé sur les figures 3.42 et 3.44 l'évolution des concentrations moyennes (respectivement en fonction de la température et du temps) en oxygène et vanadium des phases α et β , avec les concentrations d'équilibre en pointillés pour le cas des figures 3.42.

Revenons au traitement thermique que nous avons choisi. Il est constitué de quatre étapes :

- une chute instantanée à la température de 700°C, immédiatement suivie d'un maintien isotherme pendant 3000 s ;
- un premier refroidissement continu à une vitesse de 0,1°C/s, depuis 700°C jusqu'à 650°C ;
- un chauffage à la vitesse de 0,1°C/s, de 650°C jusqu'à 750°C ;
- enfin, un deuxième refroidissement continu à la vitesse de 0,1°C/s, depuis 750°C jusqu'à

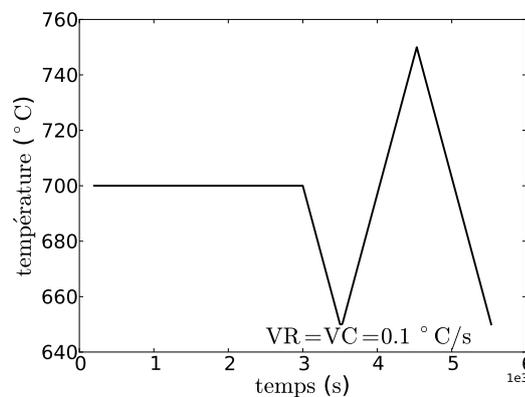


Fig. 3.40 – Traitement thermique complexe : les vitesses de refroidissement et de chauffage sont égales en valeur absolue $|\dot{T}| = 0,1^\circ\text{C/s}$.

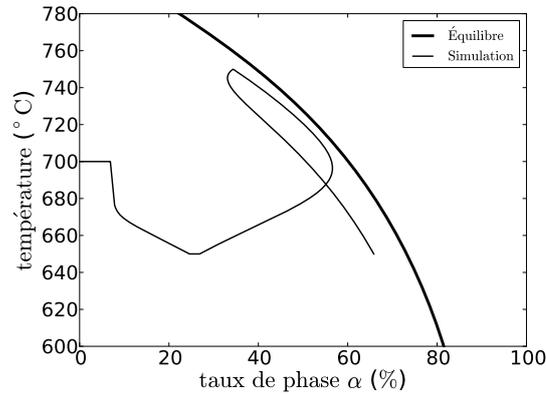


Fig. 3.41 – Fraction de phase α en fonction de la température ; comparaison à la courbe d'équilibre (gras).

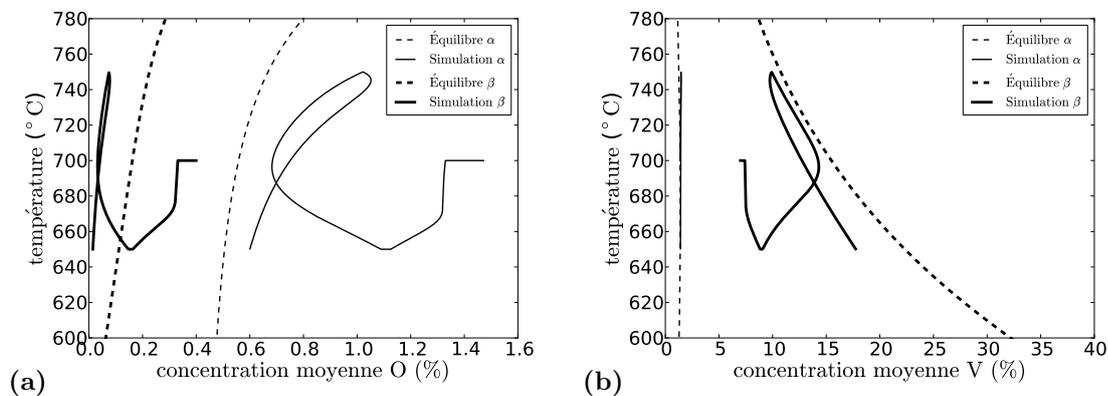


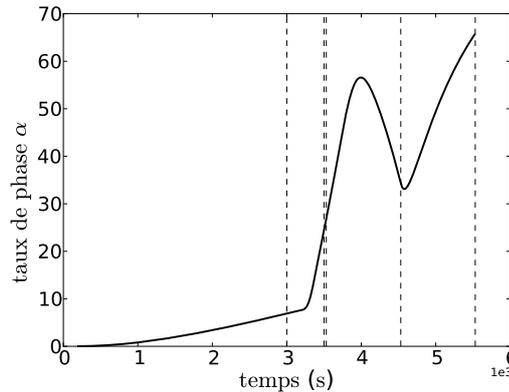
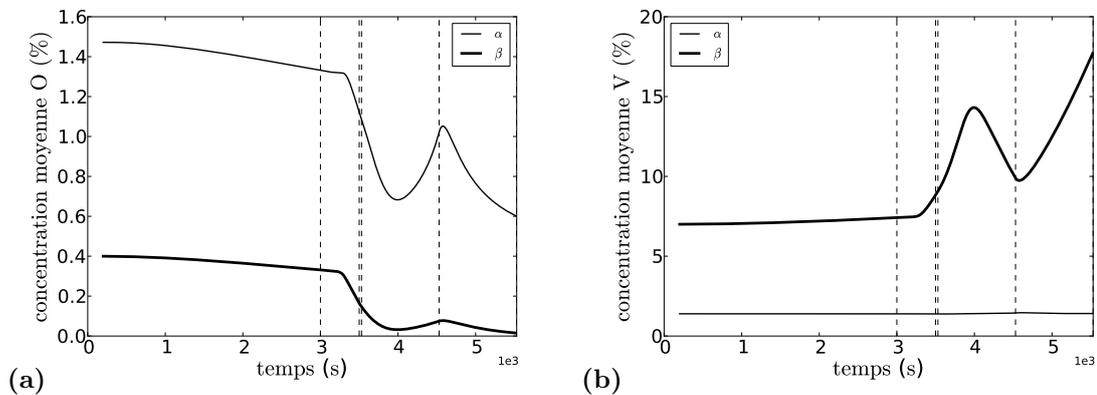
Fig. 3.42 – Concentrations moyennes dans les deux phases α et β en fonction de la température et comparaison aux valeurs d'équilibre (pointillés) : (a) oxygène et (b) vanadium.

650°C.

Maintien à 700°C Pendant le maintien, les courbes sont évidemment horizontales. Partant d'une situation où le système était purement β , la fraction de phase α augmente d'environ 5%. La composition moyenne de la phase β s'éloigne de la composition nominale, au milieu du domaine biphasé à cette température. Comme précédemment, on remarque que les germes de phase α qui apparaissent au tout début de la transformation sont très riches en oxygène ($\approx 1,5\%$), sans présenter un écart important en vanadium par rapport à la concentration d'équilibre.

Premier refroidissement On détecte deux étapes durant le premier refroidissement.

(i) De 700°C à environ 670°C, la croissance est lente comme le montre la faible variation de fraction de phase α (Fig. 3.41). Conjointement, la composition moyenne de la phase β n'évolue pratiquement pas (Fig. 3.42). Le nombre de précipités est resté faible, et les quelques précipités apparus, tout en occupant un volume total négligeable, ont atteint des tailles conséquentes pour lesquelles la croissance est lente (par ex. (2.87)). (ii) En dessous de 670°C, on observe une augmentation brusque de la fraction d' α , associée à une germination énergique donnant naissance

Fig. 3.43 – Fraction de phase α en fonction du temps.Fig. 3.44 – Concentrations moyennes dans les deux phases α et β en fonction du temps : (a) oxygène et (b) vanadium.

à un nombre important de petits précipités croissant rapidement. La composition dans la phase β s'approche de celle d'équilibre, notamment pour l'oxygène.

Chauffage Le chauffage peut également être divisé en deux étapes. (i) De 650°C à 690°C , la croissance se poursuit. Le matériau est en effet loin d'avoir atteint l'équilibre à 650°C , et il reste suffisamment de force motrice pour la croissance. La concentration moyenne en vanadium dans β rejoint pratiquement la courbe d'équilibre. Celle en oxygène croise la courbe d'équilibre. Dans cette représentation où ce ne sont que les projections des conodes dans le plan du binaire (c_{O}, T) qui apparaissent, cette évolution est possible. (ii) Arrivé à 690°C , la phase α commence à se dissoudre comme on peut le voir sur la figure 3.41. On observe également que les concentrations moyennes évoluent dans le sens des courbes d'équilibre, mais de manière inverse à ce qu'on observe pour la croissance. Les écarts entre les courbes cinétiques et les courbes d'équilibre sont à attribuer essentiellement à l'hétérogénéité de composition des précipités engendrée par l'absence de toute diffusion dans la phase α .

Second refroidissement Le second refroidissement présente des évolutions très différentes du premier, illustrant l'importance des conditions initiales pour l'évolution microstructurale. Rapidement, après une légère étape transitoire sur environ 5°C durant laquelle la dissolution de la phase α se poursuit, les précipités recommencent à grossir. La fraction de phase ainsi que les concentrations moyennes suivent des chemins parallèles aux courbes d'équilibre. La cause de l'écart est toujours l'absence de diffusion dans la phase α . À cela vient s'ajouter l'inertie associée à la vitesse de refroidissement, certes modérée, néanmoins non nulle. Enfin, on peut noter à nouveau l'influence des coefficients de diffusion sur l'évolution des concentrations dans la phase β . À mesure que la température décroît, la teneur moyenne en vanadium s'écarte légèrement de la courbe d'équilibre, alors que celle de l'oxygène suit une tendance opposée.

En résumé, nous avons montré un ensemble de résultats sur un alliage modèle Ti-V-O, afin de visualiser plus facilement un certain nombre de phénomènes propres aux alliages multicomposés. Nous avons analysé l'évolution de différentes morphologies durant des traitements isothermes. Nous avons ainsi mis en évidence l'influence, habituellement ignorée, de l'oxygène sur les cinétiques de transformation. D'autre part, nous avons montré quel rôle la morphologie, et l'organisation spatiale des microstructures (notamment en colonies) jouent sur le chemin de transformation. L'interaction de morphologies en colonies et intragranulaires s'est avérée relativement complexe à déconvoluer d'une cinétique globale. Enfin, nous avons montré que notre modèle est capable de prédire des évolutions microstructurales lors de traitements thermiques complexes, impliquant des étapes anisothermes durant lesquelles des phénomènes de dissolution peuvent prendre place.

3.4 Application à l'alliage Ti17

3.4.1 Introduction

Après l'étude des cinétiques de transformation pour l'alliage ternaire Ti-7%V-0,4%O, nous pouvons aborder le cas plus général d'un alliage industriel, celui de l'alliage multiconstitué Ti17. Nous avons montré dans les paragraphes précédents l'effet de la diffusion des solutés dans la phase α ; néanmoins, la forte dispersion des valeurs de coefficient de diffusion de l'oxygène trouvées dans la littérature et l'étude expérimentale insuffisante de la diffusion de certains éléments d'alliage dans la phase α , notamment l'étain et le zirconium, nous ont conduit à faire les calculs de cinétique de transformation sans prendre en compte la diffusion des éléments dans la phase fille.

Rappelons que la composition de l'alliage est donnée dans le tableau 1.1. Les coefficients de diffusion dans la phase parente β sont identiques à ceux utilisés par L. Hélicher [6] et Liu [57] (Tab. D.3). Les paramètres utilisés pour la germination, les énergies d'interfaces, en données d'entrée du modèle, sont précisés ci-dessous.

Les calculs de cinétique de transformation réalisés concernent deux types de traitements.

- Des traitements isothermes.

L'objectif est d'une part de calculer les temps caractéristiques de transformation pour les différentes morphologies de phase α pour reproduire le diagramme TTT de l'alliage. J. Teixeira [7] avait calculé préalablement les cinétiques en conditions isotherme avec une description thermodynamique simplifiée (phase α considérée stœchiométrique) pour les morphologies germant aux joints des grains. Nous étendons le calcul au domaine de formation de phase α sur les sites de germination intragranulaires. Une comparaison des cinétiques de transformations obtenues avec TITAN et des mesures obtenues par suivi de résistivité ou par DRX nous permet d'affiner plus avant les paramètres du modèle, de tester leur validité comme celle de l'approche utilisée.

- Des refroidissements continus.

La calibration du modèle avec des cinétiques isothermes étant validée ou proprement adaptée au cas d'un traitement anisotherme jusqu'aux températures de formation de α_{wi} , des cinétiques de transformation sont calculées pour des vitesses de refroidissement variables et les résultats sont comparés aux valeurs obtenues par mesures de résistivité électrique et par diffraction des rayons X [6, 7].

Quelles que soient les conditions de transformation, la simulation prend en compte la germination d' α_{gb} sous forme de « pillbox », la formation des colonies d' α_{wgb} sous forme de paraboloides cylindriques, et la germination des précipités sphéroïdaux dans la matrice β_e . Les calculs nécessitent en donnée d'entrée les conditions de traitement thermique, des valeurs géométriques (§2.2) et les paramètres du module de germination des différentes familles d' α (§2.3). Nous présentons au paragraphe suivant ces paramètres, à l'exception bien évidemment des cycles thermiques. Pour chaque calcul effectué, tous ces paramètres restent constants.

Données d'entrée

Nous pouvons distinguer plusieurs groupes de paramètres d'entrée du modèle. De manière générale, on peut classer les données d'entrée du modèle de la façon suivante :

- données thermodynamiques ;
- caractéristiques de l'alliage (composition nominale et données de diffusion) ;
- variables géométriques (d_{sys} , N_{grains} , N_f , a_β , V_m^α , a_s) ;
- paramètres du traitement thermique ($T_{\text{début}}$, T_{fin} , t_{tot}) ;
- énergies d'interface et distributions associées (discrétisation de $\sigma_{\beta\beta}$ et nombre $N_{f,p}$ de faces associées, $\gamma_{\alpha\beta}$, γ_b , $\gamma_{\alpha_{\text{wi}}\beta_e}$) ;
- paramètres de germination d' α_{wi} (f , σ_e).

Données thermodynamiques La banque thermodynamique utilisée est celle de N. Saunders [16]. L'ensemble des paramètres est contenu dans deux fichiers, correspondant aux deux phases α et β , valides pour tous les alliages de titane.

Variation géométriques La taille moyenne des grains de la phase parente est celle de la phase β après mise en solution à 920°C. Elle a été caractérisée par J. Teixeira et vaut $d_{\text{sys}} = 200 \mu\text{m}$. Le nombre de grains β est compatible avec les distributions de désorientation des grains β caractérisées par F. Chaussy [12] dans l'alliage β -Cez, après mise en solution dans le domaine β , suivie ou non d'une déformation à chaud. La valeur utilisée est de $N_{\text{grains}} = 42$. Le nombre de faces associées à chaque grain est $N_f = 14$. Il correspond à une représentation tétrakaidécaédrique du grain β , forme couramment employée pour décrire la géométrie d'un grain tridimensionnel. Elle permet en particulier de remplir complètement le volume totale par empilement régulier, contrairement à la sphère. Le paramètre de maille de la phase β , obtenu expérimentalement, vaut à température ambiante $a_\beta = 3,23 \text{ \AA}$. Dans le cas des traitements anisothermes, nous avons considéré une variation du paramètre de maille d'environ 1% pour 1000°C. Le volume molaire de la phase α est égale à $v_m^\alpha = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. La dernière donnée d'entrée de nature géométrique est le facteur de forme des sphéroïdes aplatis représentant les précipités α_{wi} , supposé rester constant tout au long de la transformation [11]. Nous nous sommes appuyés sur les résultats obtenus par E. Laude [11] pour l'alliage β -Cez et J. Teixeira [7] pour l'alliage Ti17. Le rapport d'aspect (axe secondaire sur axe principal) utilisé vaut $a_s = 0,0028$.

Alliage La nature des éléments d'alliage, leurs concentrations nominales (Tab. 1.1) et les valeurs des coefficients de diffusion (Tab. D.3) sont des données d'entrée. Afin de comparer les résultats des simulations aux valeurs obtenues par J. Teixeira [7], nous avons généralement utilisé des coefficients de diffusion nuls dans la phase α . Soulignons que nous prenons en compte la présence d'oxygène, avec des concentrations comprises dans les limites de celles mesurées (de 800 à 1600 ppm).

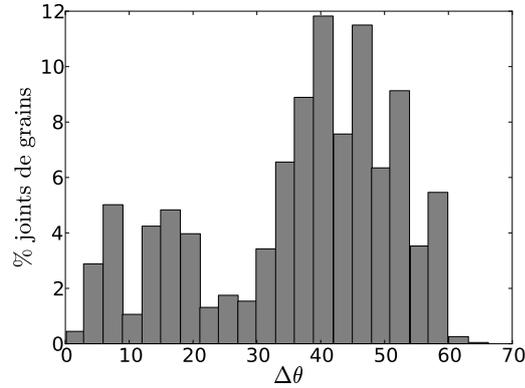


Fig. 3.45 – Histogramme des désorientations en fonction du nombre de joints de grain (%) associés; alliage β -cez dans l'état non-déformé.

Énergies Le choix de la distribution d'énergies de joint de grain s'appuie sur l'étude expérimentale de F. Chaussy [12]. Nous avons introduit au §2.2.1 l'idée de discrétiser les populations de précipités par rapport aux énergies $\sigma_{\beta\beta}$ de joint de grain, idée déjà adoptée dans [7]. L'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ est calculée à partir de la fonction de distribution des désorientations en utilisant la loi de Read et Shockley [55] et la relation empirique de Wolf [56]. La fonction de distribution des désorientations pour l'alliage β -Cez a été caractérisée par EBSD⁶ par F. Chaussy [12]. L'histogramme de désorientation obtenu représente la signature cristallographique de l'état déformé, ou non déformé, du matériau. La mise en forme à chaud précédant le traitement thermique modifie la distribution des désorientations. Dans ce travail de thèse, nous avons structuré le modèle afin d'introduire une distribution quelconque des désorientations de joint de grain afin de reproduire tout état initial de la microstructure des grains parents. Pour reproduire les cinétiques de transformation caractéristiques de l'alliage Ti17 non-déformé, nous avons utilisé la distribution des désorientations pour l'état non-forgé de l'alliage β -cez.

La loi de Read et Shockley [55] permet de calculer l'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ d'un joint de flexion⁷, modélisé par un arrangement de dislocations, en fonction de l'angle de désorientation Θ entre les deux grains β séparés par celui-ci. L'énergie associée à ces dislocations est fonction de l'énergie de joint de grain. Cette loi n'est valable que pour de faibles angles de désorientation ($< 15^\circ$), représentatifs des sous-joints de grain.

$$\sigma_{\beta\beta} = \sigma_0 \Theta (A - \ln \Theta) \quad (3.4)$$

$$\sigma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \quad (3.5)$$

$$A = 4\pi(1-\nu)k \quad (3.6)$$

⁶Electron Back Scatter Diffraction.

⁷Deux angles sont nécessaires pour caractériser la désorientation entre deux grains. Nous adoptons dans cette représentation la même simplification que celle adoptée par F. Chaussy.

Classe p	$\sigma_{\beta\beta,p}$ (mJ/m ²)	γ_b (mJ/m ²)	$\gamma_{\alpha\beta}$ (mJ/m ²)	Nombre de faces
1	177,49	20	400	2,21
2	255,59	20	400	15,61
3	321,56	20	400	27,88
4	379,43	20	400	5,44
5	432,88	20	400	23,59
6	477,00	20	400	26,91
7	517,55	20	400	22,10
8	554,96	20	400	6,94
9	587,73	20	400	9,69
10	617,29	20	400	8,53
11	643,92	20	400	18,84
12	667,85	20	400	36,72
13	689,36	20	400	49,83
14	708,52	20	400	59,40
15	725,38	20	400	42,19
16	741,79	20	400	64,54
17	755,39	20	400	35,65
18	766,79	20	400	51,85
19	778,21	20	400	19,89
20	787,41	20	400	30,76

Tab. 3.8 – Distributions de $\sigma_{\beta\beta,p}$, γ_b , $\gamma_{\alpha\beta}$.

où μ est le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson, b le module du vecteur de Burgers et Θ l'angle de désorientation en radians. Le paramètre k est lié à l'énergie linéique de cœur des dislocations E_c , qui vaut :

$$E_c = k\mu b^2 \quad (3.7)$$

Au delà de 15°, nous avons adopté la relation de Wolf [56] :

$$\sigma_{\beta\beta} = \sigma_0 \sin\Theta (A - \ln \sin\Theta) \quad (3.8)$$

L'histogramme considéré est donné figure 3.45. Nous identifions un nombre de $p = 20$ classes principales de désorientations qui correspondent aux valeurs de $\sigma_{\beta\beta,p}$ données tab.3.8. Pour la germination aux joints des grains, nous utilisons une valeur d'énergie de bord $\gamma_{b,p}$ indépendante de la désorientation. La valeur unique choisie est $\gamma_b = 20$ mJ/m² selon l'analyse conduite en § 3.2. Nous adoptons la même approche pour la valeur d'énergie d'interface $\gamma_{\alpha\beta}$, utilisée dans le calcul de germination de α_{gb} ; elle est considérée constante et vaut $\gamma_{\alpha\beta} = 400$ mJ/m².

Enfin, nous avons choisi une valeur de 50 mJ/m² pour l'énergie $\gamma_{\alpha_{wi}\beta_e}$ associée à la germination des sphéroïdes d' α_{wi} . Cette valeur dont la validité nécessite d'être confirmée, reste réaliste d'un point de vue physique.

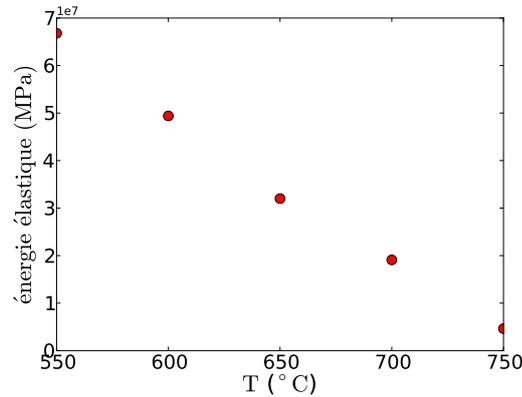


Fig. 3.46 – Énergie élastique en fonction de la température de maintien.

Paramètres de germination de α_{wi} Nous avons considéré que la germination des précipités α_{wi} est hétérogène (§ 2.3.3). Nous rappelons les équations employées pour le calcul de la barrière de germination :

$$\Delta G^* = \frac{\kappa_s^3}{a_s^2} f \Delta G_{\text{sph}}^* \quad (2.71)$$

$$\Delta G_{\text{sph}}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{\alpha_{wi}\beta_e}}{(\Delta G_v + \mathcal{E})^2} \quad (2.73)$$

Les paramètres supplémentaires nécessaires dans ces équations sont f et \mathcal{E} . Nous avons utilisé une valeur de $f = 0,55$ et une contribution élastique dépendant de la température $\mathcal{E}(T)$. Les valeurs employées, reportées sur la figure 3.46, ont été obtenues par ajustement des temps caractéristiques de remplissage au cours de transformations isothermes (§3.2).

Pour les calculs de cinétique de transformation en refroidissement continu, nous avons utilisé une interpolation linéaire des valeurs de \mathcal{E} , en gardant f constant.

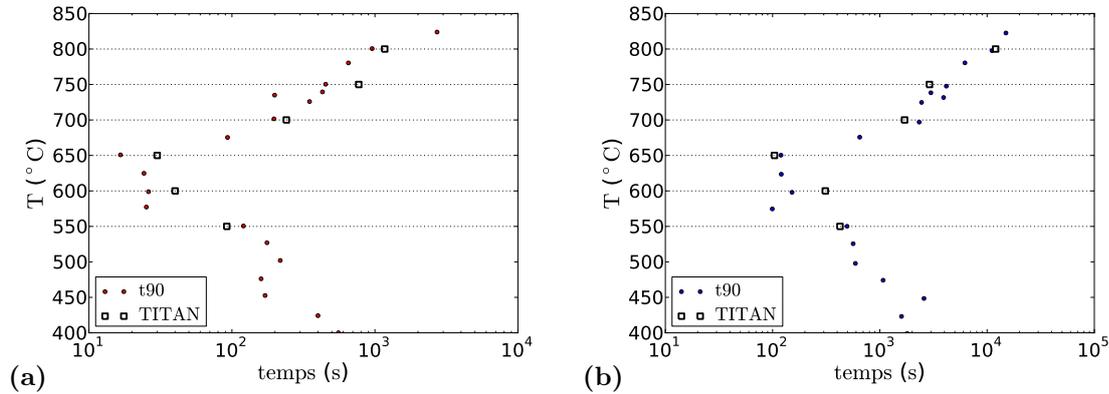


Fig. 3.47 – Comparaison des temps (a) t_{10} et (b) t_{90} en fonction de la température, déduits des mesures de résistivité (points de couleur) et calculés avec TITAN (carrés blancs).

3.4.2 Cinétiques de transformation en condition isotherme

Les calculs de cinétique de transformation isotherme ont été réalisés pour les températures de 800, 750, 700, 650, 600 et 550 °C. Le temps total de simulation a été fixé à 20 000 s, discrétisé avec des pas de calcul qui varient de 1 s à 800 °C, à 0,01 s à 550 °C. Les calculs sont interrompus lorsque la variation maximale des concentrations entre deux pas de temps de calcul est inférieure à 10^{-6} .

Pour chaque calcul nous obtenons la cinétique globale de transformation, qui permet de déterminer les temps caractéristiques t_{10} et t_{90} ⁸, ainsi que les cinétiques de formation de chacune des morphologies. Le modèle délivre également les évolutions des tailles caractéristiques et des concentrations interfaciales et moyennes. À partir de ces grandeurs, nous serons en mesure de construire des représentations schématiques des profils de concentration dans les phases.

Dans un premier temps, nous comparons les valeurs des temps caractéristiques t_{10} et t_{90} aux valeurs obtenues expérimentalement par résistivité (Fig. 3.47). Pour faciliter cette comparaison, nous avons séparé les points t_{10} et t_{90} sur deux figures différentes, Figs. 3.47a et 3.47b. Les valeurs calculées par TITAN sont représentées par les carrés blancs. Ces deux figures montrent que les résultats calculés par TITAN présentent une évolution similaire à celle des mesures expérimentales. Le nez du diagramme est bien localisé à 650 °C environ, et le domaine entre 700 et 550 °C associé à des temps courts de début de transformation correspond au domaine de formation de la morphologie α_{wi} . Aux plus hautes températures, jusqu'à 800 °C, nous obtenons le domaine de formation des morphologies $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$. Nous n'avons pas effectué de calcul aux températures inférieures à 550 °C car le modèle ne prend pas en compte la formation d' α'' .

Si nous nous intéressons aux temps t_{10} , nous observons des décalages entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées, à l'exception de 550 °C : l'écart le plus important est observé entre 650 et 600 °C, au nez du diagramme. Pour ces températures, la différence de temps t_{10} n'est pas plus

⁸temps correspondants à la formation de, respectivement, 10% et 90% volumique de phase α , somme des trois morphologies α_{gb} , α_{wgb} et α_{wi} .

grande qu'aux températures plus élevées. Mais comme elle associée au nez de la transformation, à des temps courts, elle conduit à un effet plus important en comparaison aux températures plus élevées. Ces résultats montrent également qu'aux températures les plus élevées, la cinétique de germination est un peu lente. Pour les temps t_{90} de fin de transformation, nous observons un bon accord entre valeurs calculées et mesurées. Pour les températures de maintien élevées, les temps calculés sont en bon accord avec les mesures. Aux températures voisines du nez, les écarts sont plus faibles.

Dans un second temps nous analysons les cinétiques de transformation. Les cinétiques globales ont été étudiées expérimentalement par résistivité électrique [7] et par DRX au cours d'essais in-situ par rayonnement synchrotron [9]. Dans ces deux thèses, les taux de phase α ont été caractérisés pour différents temps de transformation. Les résultats obtenus ont permis d'établir une corrélation linéaire entre la variation de résistivité et le taux de phase α . Nous portons figure 3.48 les évolutions calculées de taux de phase α en fonction du temps pour les maintiens isothermes à 800, 750, 700 et 600°C. Ces évolutions sont comparées aux évolutions continues de résistivité et aux mesures obtenues par DRX (symboles) sur des échantillons partiellement transformés [7]. De plus, nous portons figures 3.49, 3.52, 3.53 et 3.54 les évolutions des concentrations moyennes en aluminium, chrome, molybdène et oxygène dans chaque morphologie, pour ces mêmes températures. Nous structurons la discussion qui suit par température de transformation, en regardant simultanément les évolutions des taux de phases et celles des concentrations.

800°C Pour une transformation à 800°C, la cinétique globale calculée est proche de celle mesurée expérimentalement. L'accord est particulièrement bon en début de transformation. À partir de 5000 s, la courbe α_{tot} , en noir, s'écarte des points expérimentaux. En fin de maintien, la fraction de phase α calculée est inférieure d'environ 5% à la valeur expérimentale. Le calcul conduit bien aux morphologies observées expérimentalement à cette température : $\alpha_{\text{gb}} + \text{colonies } \alpha_{\text{wgb}} + \beta_{\text{i}}$. Nous avons noté au §3.3.2 que pour ces morphologies, les cinétiques de fin de transformation sont contrôlées par l'allongement des plaquettes. Comme la cinétique globale est proche des mesures expérimentales en début de transformation, nous pouvons penser que (i) l'allongement des plaquettes est trop lent ; ou encore que (ii) l'interaction entre plaquettes lors du recouvrement des champs de diffusion, déterminée par les expressions (C.11) et (C.12), est trop forte.

Les évolutions des concentrations moyennes en aluminium et oxygène (éléments α -gènes) et en chrome et molybdène (éléments β -gènes) sont présentées sur la figure 3.49. Les concentrations moyennes en chrome et en molybdène présentent des évolutions similaires, tant dans les précipités α que dans la matrice β . Les précipités α sont pauvres en chrome et molybdène, et les concentrations moyennes restent sensiblement constantes au cours de l'avancement de la transformation ; elles sont les mêmes quelle que soit la morphologie. Par contre, la matrice β présente des évolutions de concentration au cours du temps, s'enrichissant notamment en éléments β -gènes. Dès le début de la formation de colonies $\alpha_{\text{wgb}} + \beta_{\text{i}}$, la concentration de β_{i} augmente, pour atteindre une valeur maximale (6,2% pour Cr et 6,4% pour Mo), avant de décroître légèrement. La concentration moyenne de la matrice β_{e} ne contenant pas de colonies reste constante en début

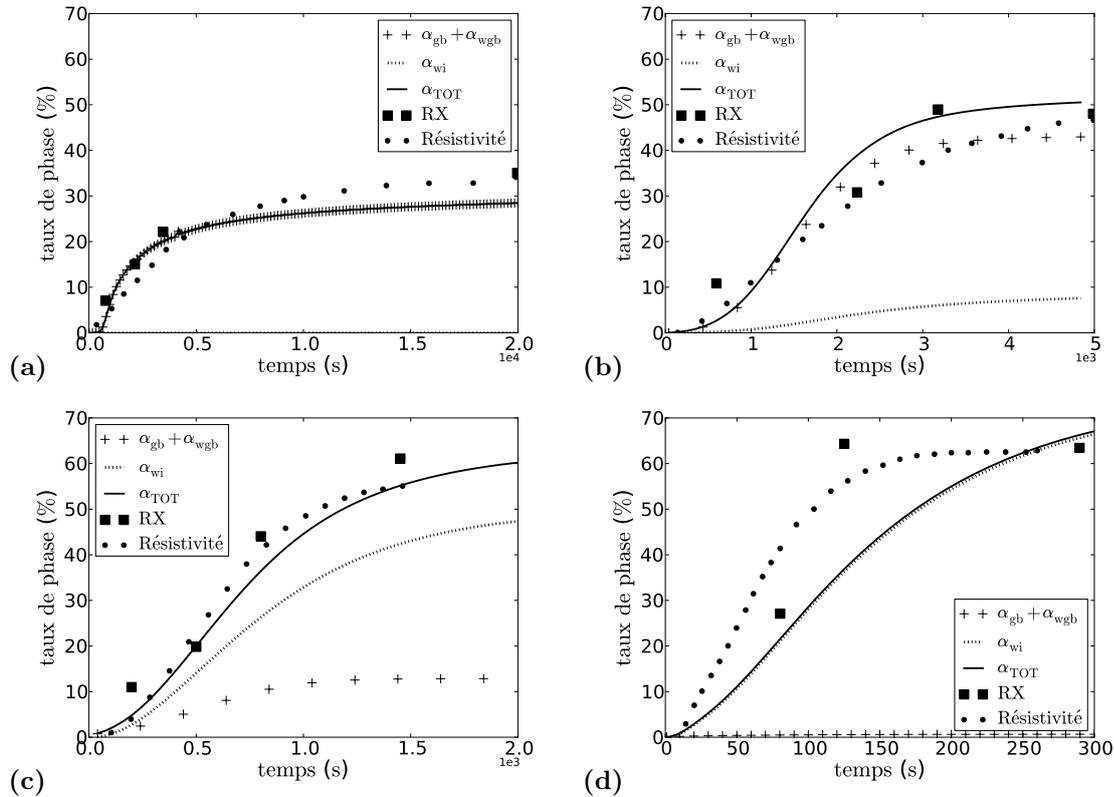


Fig. 3.48 – Évolutions en fonction du temps de la fraction de phase α (α_{tot}) et des fractions de chacune des morphologies $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ et α_{wi} ; comparaison des calculs TITAN avec les valeurs expérimentales à (a) 800°C, (b) 750°C, (c) 700°C et (d) 600°C.

de transformation (jusqu'à 2000 s de maintien avec 10% d' α formé), puis augmente doucement lorsque la transformation progresse. En fin de calcul, nous observons un écart de concentration moyenne dans les différentes zones de β , les zones intra colonies β_i étant plus riches que les zones β_e , exemptes de colonies. L'augmentation de la concentration en éléments β -gènes au cours de la transformation est bien sûr attendue. Nous voyons que la concentration moyenne dans le volume défini par la colonie n'est pas maximale, dès le début de la formation des colonies. Ceci est lié à l'épaississement des plaquettes qui en progressant, conduit à une localisation des éléments β -gènes dans β_i . La légère décroissance au cours du temps est due principalement à l'échange par diffusion des éléments β -gènes entre les zones β_i et β_e . Notre modèle montre que ce type d'échange est notable à 800°C, et ce dès 2000 s de maintien (10% d' α). Pour le temps de calcul considéré, nous n'arrivons pas à une homogénéisation complète de la composition dans la phase β .

Les évolutions de concentration en éléments α -gènes sont plus contrastées, notamment pour l'oxygène. La concentration en aluminium est plus forte dans les précipités α (voisine de 6%) que dans la matrice β (décroissance de la concentration initiale de 5% à 4,5-4,7%). La concentration moyenne en aluminium est sensiblement constante dans les précipités α_{gb} formés aux

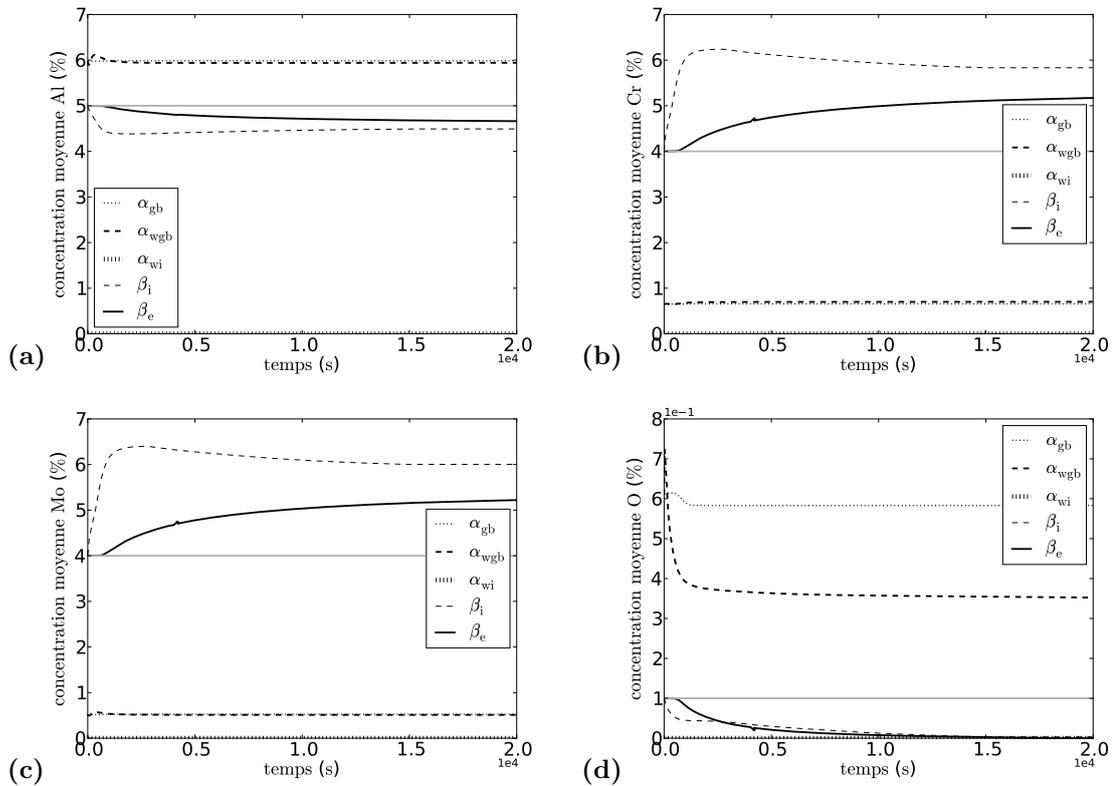


Fig. 3.49 – Concentrations moyennes des morphologies α_{gb} , α_{wgb} , α_{wi} , β_i et β_e en fonction du temps à 800°C (valeurs nominales en gris) : (a) aluminium, (b) chrome, (c) molybdène et (d) oxygène.

joints des grains. Pour les plaquettes α_{wgb} , la concentration moyenne atteint un très léger pic, puis décroît faiblement pour rester constante après 3000 s de maintien. L'évolution des concentrations moyennes en aluminium dans β est similaire à celle des éléments β -gènes, bien que de sens opposé. À savoir, (i) une variation rapide dans les zones intra-colonies (décroissance pendant 2000 s jusqu'à une valeur de 4,4%, puis une faible réaugmentation jusqu'à 4,5%); (ii) dans les zones β_e sans colonies, une diminution continue à partir de 2000 s de maintien. Les évolutions de concentration moyenne en oxygène révèlent le caractère très α -gène de cet élément. Les calculs prédisent une forte partition entre précipités et matrice. Les premiers précipités formés aux joints des grains ont une concentration moyenne en oxygène supérieure à 6%, puis la concentration diminue jusqu'à 6% pour rester ensuite constante, lorsque la fraction volumique d' α_{gb} reste constante. Les plaquettes α_{wgb} ont tout d'abord une concentration moyenne très élevée, supérieure à 7%, puis cette valeur décroît rapidement pour se stabiliser à une valeur proche de 4%. Nos deux morphologies d' α ont donc des concentrations moyennes en oxygène notablement différentes. Pour la phase β , la concentration moyenne des zones intra-colonies diminue rapidement de 1% à 0,5%. Au cours de l'avancement de la transformation, la concentration moyenne décroît pour atteindre une valeur nulle dans l'ensemble de la matrice β restante. La valeur très élevée de concentration moyenne en oxygène dans les plaquettes en début de transformation est

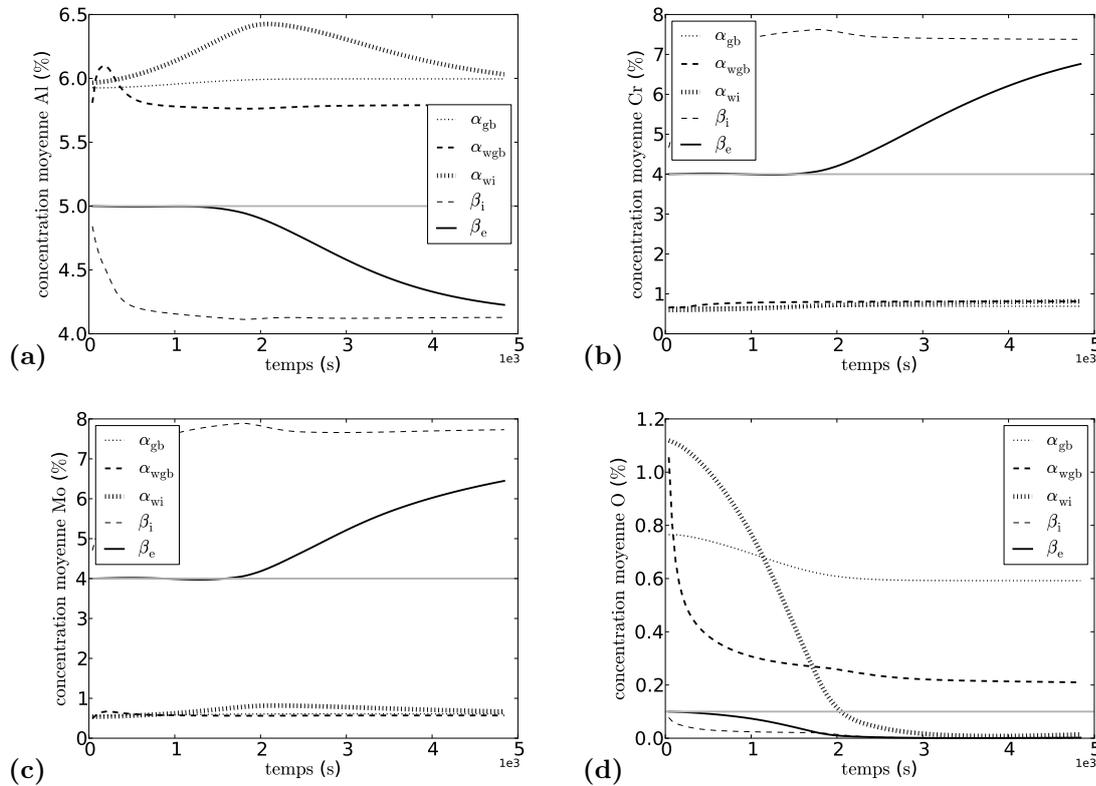


Fig. 3.50 – Concentrations moyennes des morphologies α_{gb} , α_{wgb} , α_{wi} , β_i et β_e en fonction du temps à 750°C (valeurs nominales en gris) : (a) aluminium, (b) chrome, (c) molybdène et (d) oxygène.

dû aux équilibres locaux à cet instant de la transformation, notamment à l'effet Gibbs-Thomson. Nous pouvons souligner que le calcul conduit à une différence de concentration moyenne pour les morphologies α_{gb} et α_{wgb} . Les calculs étant réalisés sans tenir compte de la diffusion dans la phase fille, les concentrations ne tendent pas nécessairement à s'homogénéiser : la distribution des solutés dépend alors des morphologies.

750°C Les évolutions de fraction d' α et β pour la température de transformation de 750°C sont données figure 3.48b. Nous obtenons un bon accord entre les cinétiques globales calculées et celles obtenues expérimentalement (résistivité et DRX). Pour cette température, nous notons principalement la présence de précipités α avec les morphologies α_{gb} et α_{wgb} (environ 42%). 8% de précipités α sont formés sur des sites intragranulaires.

Les évolutions de concentration sont portées figure 3.52. Pour cette température, nous pouvons noter que la concentration dans la matrice exempte de colonies reste presque inchangée jusqu'à 200 s pour l'oxygène, et jusqu'à 1500 s pour l'aluminium, le chrome et le molybdène. Par la suite, la matrice s'enrichit de manière continue en chrome et en molybdène et s'appauvrit en aluminium et oxygène. La matrice intra-colonie s'enrichit beaucoup plus rapidement en éléments β -gènes, alors qu'elle s'appauvrit en éléments α -gènes. Elle atteint des concentrations moyennes

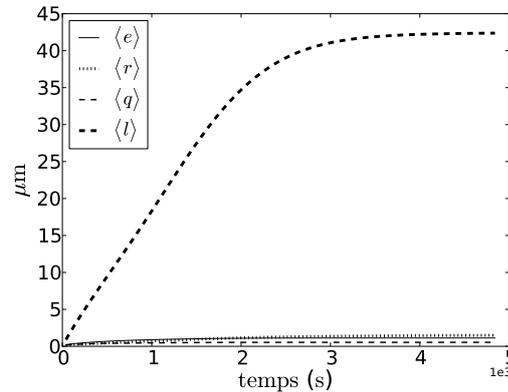


Fig. 3.51 – Tailles moyennes en fonction du temps à 750°C : épaisseur $\langle e \rangle$ d' α_{gb} ; rayon $\langle r \rangle$ d' α_{wi} ; épaisseur $\langle q \rangle$ et longueur $\langle l \rangle$ des plaquettes d' α_{wgb} .

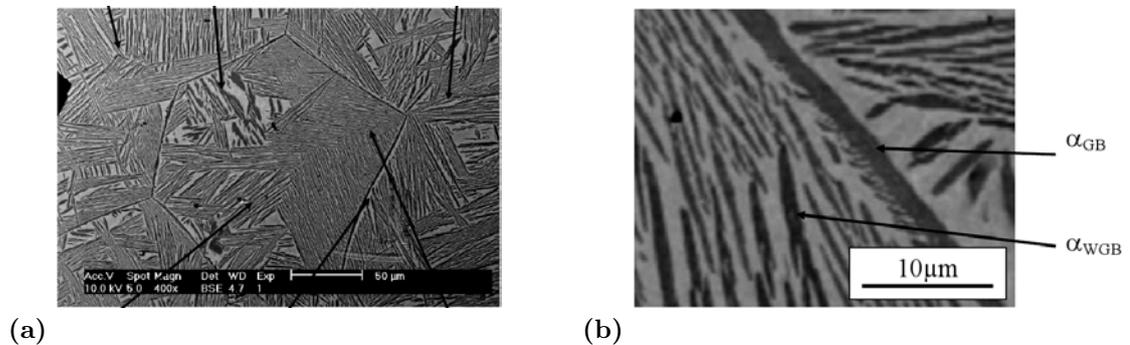


Fig. 3.52 – (a) Microstructure en fin de transformation lors d'un maintien isotherme à 750°C. Observation en MEB, aux électrons rétrodiffusés ; (b) morphologie α_{gb} en fin de maintien isotherme à 750°C.

plus élevées pour les éléments β -gènes, environ 7,8% pour le molybdène, valeur supérieure à celle obtenue à 800°C. En fin de transformation les compositions de β_i et β_e tendent à s'homogénéiser. Les évolutions de concentration en oxygène dans la matrice β sont beaucoup plus rapides que celles des éléments substitutionnels. Elles tendent très rapidement vers une concentration nulle. Les concentrations des éléments dans les précipités α présentent des évolutions similaires à celles calculées à 800°C. Les concentrations en éléments β -gènes (Cr, Mo) restent sensiblement constantes et identiques pour les trois morphologies. Les concentrations moyennes en éléments alphas dans la phase α_{gb} et α_{wgb} suivent une évolution similaire. Pour cette température, le calcul prévoit la formation de α_{wi} . La concentration moyenne en aluminium dans α_{wi} est voisine de 6%, puis elle augmente, passe par un maximum (6,4%), puis décroît doucement jusqu'à 6%. Cette augmentation de concentration moyenne est attribuée aux modifications des équilibres locaux au cours de l'avancement de la transformation. Nous pouvons ainsi noter que les plaquettes d' α_{wi} , formées les premières ont une concentration en oxygène élevée (1,1%). Lorsque la transformation progresse, le nombre de précipités α_{wi} augmente, la concentration moyenne en aluminium augmente (avant de décroître), alors que celle en oxygène diminue continûment. Aux temps supérieurs à 2000 s, la concentration moyenne en oxygène dans α_{gb} est la plus élevée

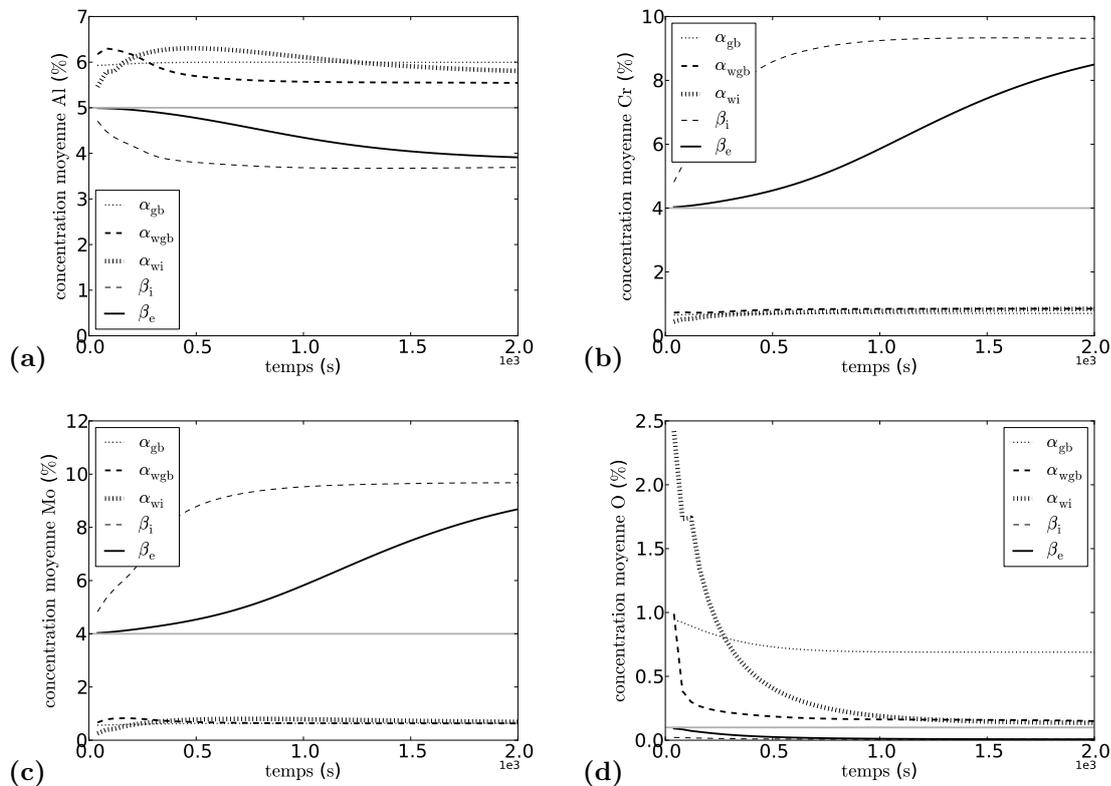


Fig. 3.53 – Concentrations moyennes des morphologies α_{gb} , α_{wgb} , α_{wi} , β_i et β_e en fonction du temps à 700°C (valeurs nominales en gris) : (a) aluminium, (b) chrome, (c) molybdène et (d) oxygène.

(0,6%); celle d' α_{wgb} est de l'ordre de 0,2%, et celle d' α_{wi} est voisine de 0%. En fin de transformation nous obtenons des différences notables de concentration en oxygène pour les différentes morphologies de phase α , et des différences, moins marquées, pour la concentration en aluminium.

Nous avons tracé sur la figure 3.51 les tailles moyennes des morphologies d' α en fonction du temps. À cette température, la longueur moyenne des plaquettes augmente pour atteindre une valeur d'environ 40 μm . L'épaisseur moyenne correspondante est inférieure au micron. Ces grandeurs sont proches des mesures expérimentales de Laude [11] comme l'illustrent les observations expérimentales des figures 3.52a et b. Pour ce qui concerne α_{wi} , la longueur moyenne du grand axe des sphéroïdes est de l'ordre du micron. Cette valeur est également proche des observations expérimentales d' E. Laude [11] obtenues pour l'alliage β -cez.

700°C La cinétique de transformation calculée pour la température de maintien à 700°C est très proche de la cinétique expérimentale (Fig. 3.48c). À cette température, il y a formation de 47% de précipités intragranulaires α_{wi} et 13% d' $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$. Le très bon accord traduit une bonne calibration des paramètres de germination.

Les évolutions des concentrations moyennes au cours de la transformation sont données fi-

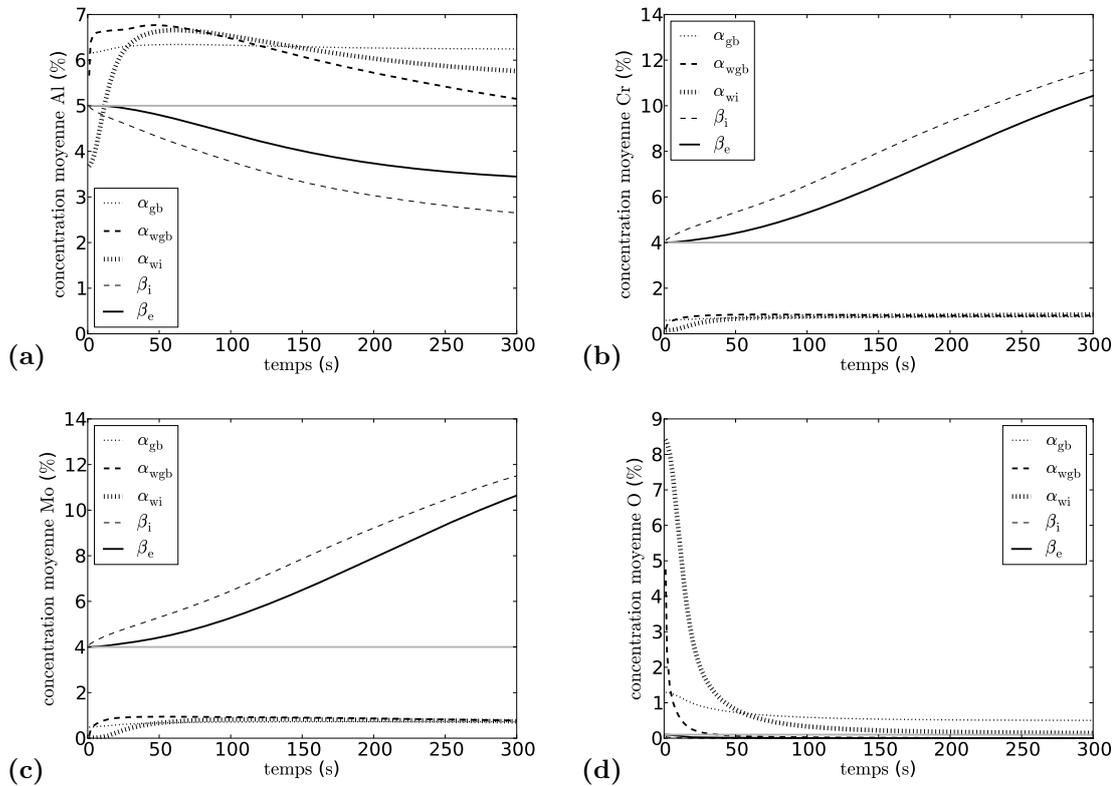


Fig. 3.54 – Concentrations moyennes des morphologies α_{gb} , α_{wgb} , α_{wi} , β_i et β_e en fonction du temps à 600°C (valeurs nominales en gris) : (a) aluminium, (b) chrome, (c) molybdène et (d) oxygène.

gure 3.53. Elles sont semblables aux évolutions observées à 800 et 750°C. La formation d'un plus grand taux d' α conduit à des concentrations plus élevées en éléments β -gènes dans les régions intra-colonies et dans la matrice, qui arrivent à environ 9%, pour le chrome et le molybdène, en comparaison des 7,5% calculés à 750°C.

En fin de transformation, nous observons toujours la même tendance, celle d'une homogénéisation de la concentration des domaines β , pour tous les éléments. L'aluminium montre la même évolution qu'à 750°C (augmentation les 500 premières secondes, puis diminution). La concentration en oxygène dans les premiers précipités α_{wi} est supérieure aux valeurs calculées à plus haute température (2,5%). En fin de transformation, la concentration moyenne dans α_{gb} reste la plus élevée (7000 ppm), alors que celles pour α_{wi} et α_{wgb} sont les mêmes (1000 ppm). La concentration moyenne en oxygène dans α_{wi} pour cette température est plus élevée que celle obtenue pour la température de maintien de 750°C et est voisine de la composition nominale de l'alliage.

600°C La figure 3.48d correspond aux cinétiques calculées et expérimentales pour la température de maintien de 600°C. Des différences sont observées : d'une part, la cinétique calculée est plus lente que celle mesurée ; d'autre part, le taux de phase en fin de transformation est légèrement

plus élevé. Il atteint un taux d'environ 67%, alors que l'expérience conduit à une valeur de 62%. Les temps caractéristiques t_{10} et t_{90} sont donc trop longs (Fig. 3.47a et b). Les évolutions de concentration sont portées figure 3.54. Nous avons porté les variations de concentration pour les morphologies α_{gb} et α_{wgb} bien que leurs fractions volumiques soient très faibles. Les morphologies de phase α présentent des concentrations en éléments β -gènes faibles. Après 100 s de maintien, la concentration moyenne en chrome et en molybdène est la même quelle que soit la morphologie. En revanche, on observe des différences en début de transformation, notamment pour α_{wi} . En effet, durant les premières secondes, les premières plaquettes intragranulaires ont une concentration moyenne en Cr et Mo quasi nulle. Cette valeur surprenante est observée alors que la concentration en aluminium est également faible (inférieure à 4%), et celle en oxygène très élevée (8,5%). Comme nous l'avons vu dans le système modèle Ti-V-O, ces concentrations sont la conséquence des conditions d'équilibre local. Par ailleurs, les concentrations moyennes en chrome et en molybdène dans la matrice β_e varient continûment avec l'avancement de la transformation. Enfin, pour les éléments α -gènes, nous observons une décroissance continue de la concentration en aluminium dans la matrice β_e lorsque la transformation progresse. La morphologie α_{wi} présente une concentration en aluminium plus faible que la valeur nominale en début de transformation, puis cette valeur augmente pour atteindre une valeur maximale proche de 6,5%, après 50 s de maintien. En fin de transformation, la concentration moyenne de α_{wi} est de 5,8%. Par ailleurs, la concentration en oxygène qui est extrêmement élevée en début de transformation (8,5%) décroît rapidement. Elle est voisine de 1% après 50 s de maintien, et proche de la composition nominale en fin de transformation.

L'ensemble des calculs en condition isotherme ont permis de valider le modèle et le jeu de paramètres utilisé. Pour toutes les températures, nous obtenons les cinétiques de formation des trois morphologies α_{gb} , α_{wgb} et α_{wi} comme des paramètres caractéristiques des évolutions de taille moyenne et de composition moyenne. L'évolution du taux de phase α est en très bon accord avec l'expérience pour les calculs à 750 et 700°C. La cinétique de formation de la morphologie intragranulaire calculée aux plus basses températures (600°C) est cependant un peu lente.

3.4.3 Cinétiques de transformation en condition anisotherme

Nous présentons maintenant un calcul de cinétique de transformation en condition anisotherme. Nous l'avons effectué en utilisant les mêmes paramètres d'entrée que pour les calculs en condition isotherme, à l'exception des paramètres du traitement thermique. En effet, nous refroidissons l'alliage depuis la température de transus jusqu'à 550°C, à une vitesse de -0,05°C/s. Comme pour les transformations en condition isotherme, nous n'avons pas pris en compte la diffusion dans la phase α .

Les évolutions de taux de phase de différentes morphologies sont portées en fonction de la température sur la figure 3.55a ; nous les comparons aux mesures obtenues à partir des évolutions de résistivité électrique [7] et de DRX in situ [9].

Dans le domaine de température 800°C–750°C nous observons une bonne corrélation entre les cinétiques expérimentale et calculée. Dans ce domaine de température il y a essentiellement formation d' $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$. Le calcul prévoit l'apparition d' α_{wi} à partir de 750°C. Les résultats expérimentaux montrent que la formation d' α_{wi} qui se traduit par une accélération de la cinétique de transformation, se produit plus tardivement, à partir de 700°C. À la température de 660°C, les taux de phase α calculé et expérimental sont identiques. Aux températures inférieures, le calcul prévoit une augmentation de la fraction d' α , ce qui n'est pas observé expérimentalement. En fin de transformation, la fraction calculée est de 72%, valeur supérieure d'environ 10% à celle obtenue par DRX. L'augmentation ultérieure du taux global d' α jusqu'à 550°C n'est pas associée à la croissance d' α_{wi} car le rayon moyen calculé reste constant, mais plutôt à une croissance des colonies d' α_{wgb} . Le calcul conduit cette fois à une cinétique de formation d' α_{wi} un peu rapide, puisqu'on observe un décalage d'environ 40°C.

En fin de transformation, le calcul prédit 34% d' $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ et 38% d' α_{wi} . Pour cette vitesse de refroidissement J. Teixeira a mesuré une fraction volumique d' $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ de 34%.

Les évolutions de concentrations en fonction de la température sont données figures 3.56a-b et 3.57. Pour l'aluminium et le molybdène, nous voyons que la concentration dans la matrice β_e

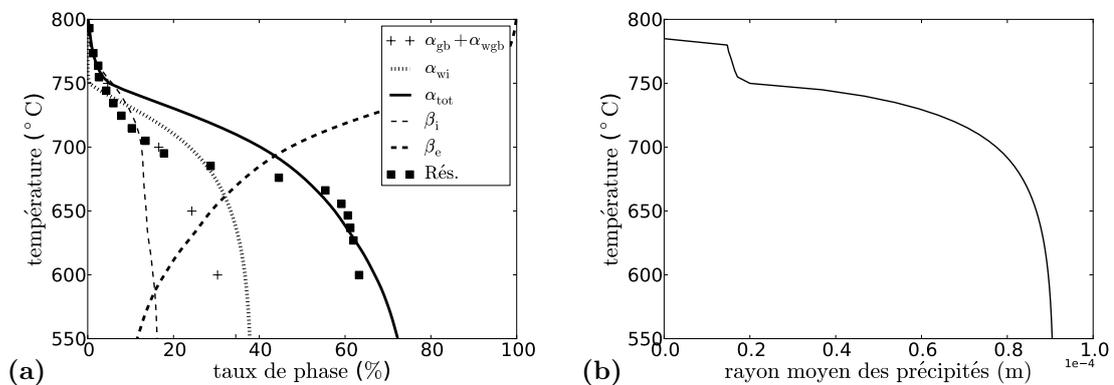


Fig. 3.55 – Évolution du taux de phase (en abscisse) en fonction de la température (en ordonnée) au cours d'un refroidissement continu à 0,05°C/s.

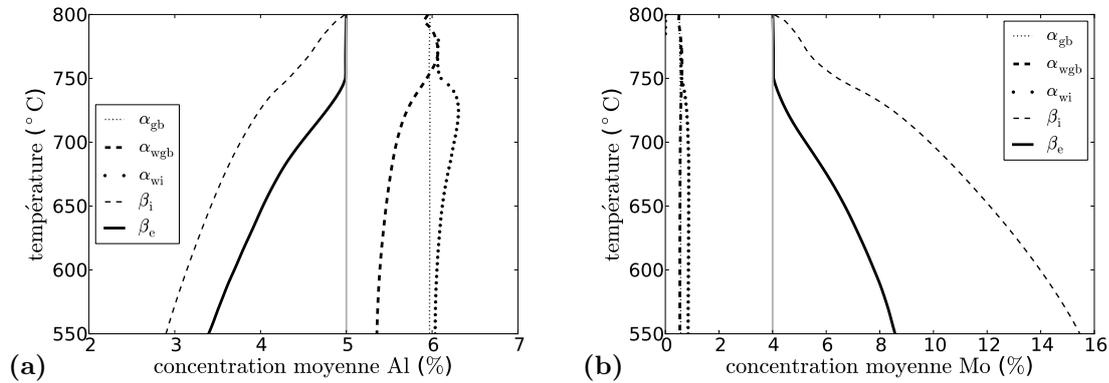


Fig. 3.56 – Concentrations moyennes en fonction de la température (a) de l'aluminium et (b) du molybdène au cours d'un refroidissement continu à $0,05^{\circ}\text{C/s}$.

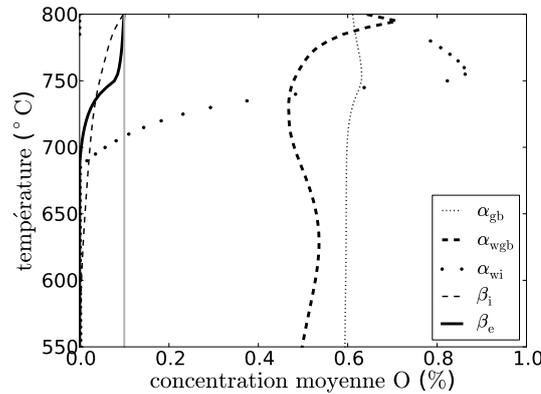


Fig. 3.57 – Concentrations moyennes en fonction de la température de l'oxygène au cours d'un refroidissement continu à $0,05^{\circ}\text{C/s}$.

reste constante et égale à la composition nominale jusqu'à 750°C . En deçà de cette température, la formation rapide d' α_{wi} conduit à une augmentation de la concentration moyenne en molybdène jusqu'à une valeur de $8,5\%$ à 500°C , et une diminution de la concentration moyenne en aluminium jusqu'à environ $3,5\%$. Les régions β_i ont quant à elles une concentration moyenne qui varie dès le début de transformation avec une diminution pour l'aluminium jusqu'à $2,8\%$ et une augmentation pour le molybdène jusqu'à plus de 15% . Les concentrations moyennes en oxygène dans β_i et β_e diminuent dès le début de la transformation. β_e ne contient presque plus d'oxygène à partir de 700°C , alors que cet élément interstitiel est encore présent dans β_i . La morphologie α_{gb} présente une concentration moyenne en aluminium sensiblement constante et voisine de 6% . La concentration moyenne en molybdène est faible, égale $0,5\%$. La concentration en oxygène présente quelques variations entre 800 et 730°C . Aux températures inférieures, la concentration moyenne reste constante, car la fraction d' α_{gb} n'évolue plus. Pour la phase α formée sous forme de colonies, les évolutions au cours du refroidissement sont similaires à celles observées au cours

de la transformation isotherme, lorsque la transformation progresse. La concentration moyenne en aluminium est voisine de 6% ; elle augmente très légèrement en début de refroidissement puis décroît continûment pour atteindre une valeur de 5,4%. La concentration en oxygène présente des évolutions similaires. Enfin, les plaquettes α_{wi} ont une concentration initiale en aluminium et en oxygène supérieure à celle obtenue dans les autres morphologies. Au cours du refroidissement la concentration décroît doucement pour l'aluminium pour atteindre une valeur moyenne légèrement supérieure à 6%. À la différence de l'aluminium, la concentration moyenne en oxygène décroît beaucoup plus fortement, pour atteindre une valeur très faible. Ceci est dû (i) à une sursaturation initiale en oxygène dans les sphéroïdes intragranulaires, et (ii) à la distribution de cette quantité sur un volume qui augmente notablement au cours du refroidissement. Comme nous ne prenons pas en compte la diffusion dans la phase α , les concentrations finales ne correspondent pas aux concentrations d'équilibre. En outre, à 550°C, nous n'avons pas une homogénéisation de la concentration entre les deux régions β_e et β_i , ni pour le molybdène et ni pour l'aluminium.

Pour conclure, la simulation en refroidissement continu montre des comportements en terme de taille et de composition similaires à ceux observés dans le cas des maintiens isothermes. Les cinétiques de transformation sont cependant décalées, notamment celles correspondant à la formation d' α_{wi} . Elles sont trop rapides aux températures voisines de 750°C, et trop lentes aux températures inférieures. Rappelons que dans ces domaines de température, nous avons été amené à introduire une germination hétérogène et une énergie élastique dépendant de la température de transformation. Pour améliorer les cinétiques de formation d' α_{wi} en condition isotherme et aux vitesses de refroidissement plus élevées, nous devons mieux prendre en compte l'énergie élastique et optimiser les paramètres de germination.

Conclusion

Nous avons développé un modèle qui permet de simuler les cinétiques de transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ dans les alliages de titane multicomposés dans le domaine $\alpha + \beta$, suite à une mise en solution dans la région β . Le modèle, baptisé **TITAN**, repose sur les ingrédients suivants.

- Une description thermodynamique des phases α et β de type CalPhaD. Associée à une banque de données, cette approche nous permet potentiellement d'appliquer le modèle à tous les alliages de titane, dont les éléments sont présents dans la banque d'une part, et qui présentent les mêmes morphologies et séquences de transformation d'autre part.
- Une représentation géométrique des morphologies et de leur arrangement spatial. Elle est basée sur des études antérieures qui ont également mis en évidence les séquences de transformation par divers moyens de caractérisation. Cette représentation permet de décrire la mise en place de la hiérarchie de microstructures généralement observée dans les alliages de titane β -métastables.
- L'hypothèse que le mécanisme commun à toutes les morphologies de la phase α est diffusif. Les cinétiques sont contrôlées par la diffusion des éléments d'alliage. Des modèles de germination-croissance peuvent donc être appliqués pour décrire les processus d'évolution. En particulier, nous avons adopté la théorie classique de la germination où la force motrice est évaluée à l'aide de l'approche CalPhaD.
- Un formalisme commun pour décrire les étapes de croissance/dissolution de toutes les morphologies. Celui-ci repose sur l'hypothèse que les interfaces α/β sont à l'équilibre. En travaillant sur des grandeurs moyennes d'interface, et en profitant des simplifications introduites par la représentation géométrique des microstructures, il est possible de formuler de manière unifiée un système d'équations non linéaires dont la solution est la vitesse moyenne et les concentrations moyennes aux interfaces. Les détails morphologiques sont incorporés simplement dans des longueurs caractéristiques de diffusion qu'on détermine avec les modèles analytiques pertinents.
- Enfin, des bilans moyens de soluté permettant d'assurer la cohérence de l'ensemble. C'est par leur biais que les champs de diffusion des différentes morphologies interagissent, conduisant aux phénomènes de « soft impingement ».

Après avoir validé le module calculant les équilibres thermodynamiques à partir des énergies de Gibbs de type CalPhaD, nous avons procédé en deux temps pour étudier les cinétiques de transformation.

Nous avons tout d'abord entrepris des calculs sur un système modèle ternaire Ti-V-O afin d'examiner certaines caractéristiques propres aux transformations dans les alliages multicomposés. En commençant par le cas de précipités sphériques intragranulaires, nous avons examiné la cinétique de transformation en condition isotherme et les évolutions associées des concentrations interfaciales et moyennes. Pour ces dernières, le rôle de la diffusion dans les précipités est apparu particulièrement important. Nous avons ensuite abordé le cas de colonies de plaquettes dans les mêmes conditions de transformation. En comparant ces colonies avec les précipités sphériques, nous avons montré l'importance de la morphologie sur la cinétique globale, ainsi que sur les concentrations moyennes en fin de transformation. D'autre part, en autorisant ces deux morphologies à apparaître dans le même grain β , nous en avons étudié la compétition de germination et de croissance, qui s'est avérée difficile à prévoir à partir de la seule connaissance de la cinétique globale. Nous avons conclu cette série de calculs dans le système Ti-V-O par l'analyse des évolutions microstructurales lors d'un traitement thermique complexe, comportant chauffage et refroidissement. Nous avons ainsi illustré la capacité de notre modèle à décrire aussi bien les phénomènes de germination et croissance, que les étapes de dissolution.

Dans un second temps, nous avons entrepris des calculs sur l'alliage industriel Ti17, contenant six éléments d'alliage, dont l'oxygène. Après une calibration minutieuse des paramètres nécessaires à la théorie classique de la germination, nous avons réussi à reproduire les deux domaines de haute température du diagramme TTT de l'alliage. L'analyse de l'évolution des concentrations moyennes a mis en lumière des différences notables entre les différentes morphologies en terme de concentration, notamment en oxygène, dont les implications pour des traitements ultérieurs peuvent se révéler très importantes. Enfin, suivant une méthodologie déjà bien éprouvée dans les études précédentes sur les alliages de titane [6, 7], nous avons procédé au calcul d'un refroidissement continu, avec les mêmes jeux de paramètres que ceux employés pour les traitements isothermes. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants, notamment pour les morphologies apparaissant aux plus hautes températures. Néanmoins, nous avons observé des différences substantielles pour la morphologie intragranulaire qu'on peut attribuer à l'étape de germination.

L'étape de germination constitue en effet le point faible du modèle. Son étude plus approfondie apparaît comme la perspective la plus immédiate à ce travail.

En premier lieu, la germination des allotriomorphes par pillbox semble de moins en moins crédible, suite à des travaux très récents de Lamielle [58] et de Sharma et coll. [59] qui tendraient à prouver qu'il y a germination aux lignes triples de la structure polycristalline β suivie de mouillage le long des joints de grain. Si nous adopté le modèle de pillbox pour pouvoir comparer nos résultats à ceux antérieurs de J. Teixeira sur le même alliage⁹, il n'en demeure pas moins qu'il faudrait entreprendre une étude approfondie de cet aspect, notamment en proposant

⁹celui-ci avait déjà noté l'extrême sensibilité de ce modèle aux valeurs d'énergie d'interface utilisées.

un modèle de croissance par mouillage dans la veine du modèle de plaquette utilisé pour les structures de Widmanstätten.

En second lieu, pour la morphologie sphéroïdale que nous avons choisie pour représenter les précipités intragranulaires sur la base de calculs élastiques entrepris par A. Settefrati [14], la germination est le processus limitant, donc primordial, de la cinétique. Nous n'avons pas eu le temps d'incorporer les valeurs issues de ce travail, et nous avons eu recours à un paramétrage ad-hoc, peu satisfaisant à la fois d'un point de vue scientifique et d'un point de vue pratique, ce paramétrage dépendant de l'alliage étudié. D'autre part, une quantification expérimentale des flux de germination dans plusieurs alliages de titane permettrait de mieux appréhender la validité des différentes données entrant dans la loi de germination, dont la force motrice chimique délivrée par l'approche empirique CalPhaD.

Si la germination reste le problème principal de notre modèle en terme de sensibilité aux données physiques, le mécanisme de la transition entre allotriomorphe et structure de Widmanstätten, qui n'est pas l'apanage des alliages de titane, reste inconnu. Cet épineux problème était loin de l'objectif de notre travail, mais il serait fortement souhaitable d'avancer sur cette problématique, afin d'affranchir le plus possible le modèle des critères empiriques sur lesquels il repose partiellement.

L'incorporation de valeurs physiques pour les énergies élastiques entrant dans la loi de germination fait naturellement appel à des données cristallographiques. Il serait donc profitable d'élargir les possibilités du modèle en distinguant les variants de la phase α . Ainsi, en suivant les populations de variants identiques, il serait possible de prédire le développement de la texture associée à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Au côté de ces perspectives centrées sur des problèmes de métallurgie, nous ne pouvons passer sous silence les difficultés numériques qu'il reste à surmonter pour que TITAN devienne un outil stable et robuste que Snecma pourrait employer pour optimiser ses gammes de forge. En effet, nous n'avons fait qu'effleurer dans ce manuscrit, à l'annexe A, quelques uns des problèmes qui surviennent dans certains cas. On ne peut qu'envisager améliorer ces points pour disposer d'un code le plus fiable possible.

Enfin, nous avons avancé que l'avantage principal de notre modèle réside dans sa versatilité vis-à-vis de la composition de l'alliage : il pourrait être potentiellement appliqué à de nombreux alliages de titane présentant des hiérarchies de microstructure proches. On pourrait ainsi penser calculer un ensemble de diagrammes TTT et TRC pour ces différents alliages, ouvrant la voie à l'« alloy design » pour cette famille de matériaux. Bien évidemment, avant d'engager une telle démarche, il est nécessaire de valider les prédictions du modèle par comparaison à des mesures et caractérisations expérimentales extensives : fractions de phase, mais aussi tailles caractéristiques et compositions dans les différentes morphologies et dans différents alliages, comme ce qu'avait réalisé E. Laude pour le β -Cez [11], seraient des plus utiles pour assoir la validation.

Bibliographie

- [1] J.I. Qazi, J. Rahim, O.N. Senkov, F.H. Froes. *Phase Transformations in the Ti-6Al-4V-H system*. Journal of metals. 2002. Vol. 54, pp 59-71.
- [2] C. Leyens, M. Peters. *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley VCH. 2003.
- [3] K. Bhattacharya. *Microstructure of Martensite : Why it forms and how it gives rise to the Shape-Memory Effect*. Oxford University press. 2003.
- [4] G. Lütjering, J.C. Williams, A. Gysler. *Microstructure and mechanical properties of titanium alloys*. J.C.M. Rochester University, World Scientific.
- [5] J. Béchet, B : Hocheid. *Titanium Science and Technology*. 1984. Vol. 3, pp 1613-1619.
- [6] L. Hélicher. *Contribution à la modélisation des transformations de phases dans les alliages de titane. Application à l'alliage β -cez*. Thèse de doctorat de l'INPL, Nancy, 2003.
- [7] J. Teixeira. *Étude expérimentale et modélisation des évolution microstructurales au cours des traitements thermique post forgeage dans l'alliage de titane Ti17*. Thèse de doctorat de l'INPL, Nancy, 2005.
- [8] J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, S. Denis, G. Cailletaud, N. Späth. *Transformation kinetics and microstructures of Ti17 titanium alloy during continuous cooling*. Materials Science and Engineering : A. 2007. Vol. 448, pp 135-145.
- [9] F. Bruneseaux. Stage de DEA de l'INPL, 2004.
- [10] F. Bruneseaux, E. Aeby-Gautier, G. Geandier, J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, P. Weisbecker, A. Mauro. *In situ characterizations of phase transformations kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction*. Materials Science and Engineering : A. 2008. Vol. 476, pp 60-68.
- [11] E. Laude. Thèse de doctorat de l'INPL, Nancy, 1997.
- [12] F. Chaussy Mraizika. Thèse de doctorat de l'INPG, Saint Etienne, 1994.
- [13] S. Bein. Thèse de doctorat CNAM, Paris, 1996.
- [14] A. Settefrati. Rapport d'avancement du projet Promiti, 2010.
- [15] Thermo-Calc databank. The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- [16] N. Saunders. *Database for titanium systems*. ThermoTech Ltd., U.K.

- [17] J. Besson, R. Le Riche, R. Foerch, G. Cailletaud. *Revue Européenne des Éléments Finis*. 1998. Vol. 7 (5), pp 567-588.
- [18] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* 1939. Vol. 7, p. 1103.
- [19] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* 1940. Vol. 8, p. 212.
- [20] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* 1941. Vol. 9, p. 177.
- [21] W.A. Johnson, R.F. Mehl. *Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* 1939. Vol. 135, p. 416.
- [22] A.M. Kolmogorov. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Matem.* 1937. Vol. 3, p. 355.
- [23] Li Lin, L. Delaey, P. Wollants, O.V.D. Biest. *New Methods for the Calculation of Stable Phase Diagrams*. Journal of Shanghai University. 1997. Vol. 1 (1).
- [24] NPL Management Ltd. UK.
- [25] H.A.J. Oonk, P.J. elsinga, N.B. Rouwer. *CALPHAD*, 1986.
- [26] O. Redlich, A. T. Kister. *Ind.Engng. Chem.* 1948. Vol. 40, p. 345.
- [27] H. L. Lukas, J. Weiss, E. Henig. *Strategies for the calculation of phase diagrams*. *CALPHAD*. 1982. Vol. 6 (3), p. 229-251.
- [28] M. Hillert. *Phase Equilibria Phase Diagrams and Phase Transformations. Their Thermodynamic Basis*. University Press, Cambridge, 1998.
- [29] M. Hillert, L.-I. Staffansson. *The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts*. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970. Vol. 24, p. 3618.
- [30] C. H. P. Lupis. *Chemical Thermodynamics of Materials*. Elsevier. New York, NY, 1983.
- [31] M. Emelianenko, Z.-K. Liu, Q. Du. *A new algorithm for the automation of phase diagram calculation*. *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 35, pp 61-74.
- [32] M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes, *Acta Mat.* 2008. Vol. 56, p. 2119.
- [33] R. Kampmann, R. Wagner. *Decomposition of alloys : the early stages*. Eds. P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner, M.F. Ashby, Pergamon Press, Oxford, 1984. p. 91.
- [34] J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, S. Denis, F. Bruneseaux. *Acta Mat.* 2006. Vol. 54, p. 4261.
- [35] B. Appolaire, L. Héricher, E. Aeby-Gautier. *Acta Mat.* 2005. Vol. 53, p. 3001.
- [36] Y. Van Leeuwen. Thèse de doctorat, TU Delft, 2000.
- [37] K.C. Russel, *Acta Metall.*,1969, Vol. 17, p. 1123.
- [38] C.V. Thompson, F. Spaepen, *Acta Metall.* 1983. Vol. 31, p. 2021.
- [39] W.F. Lange, M. Enomoto, H. I. Aaronson, *Met. Trans. A*, Vol. 19A, pp 427-440.
- [40] E.S.K. Menon, H. I. Aaronson, *Met. Trans. A*, 1986, Vol. 17A, pp 1703-1715.
- [41] M.R. Plichta, J.H. Perepezko, H.I. Aaronson, W.F. Lange, *Acta mat.*,1980, Vol. 28, pp 1031-1040.
- [42] T. Furuhashi, T. Maki, *Mat. Sci. Eng. A*, 2001, Vol. 312, pp 145-154.

- [43] M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, 1957, Vol. 141, pp 67–89.
- [44] Z.K. Liu, J. Agren, *Acta Metall.*, 1989, Vol. 37, p. 3157.
- [45] J.A. Dantzig, M. Rappaz, *Solidification*, EPFL Press, 2009.
- [46] M. Ben Amar, E. Brener, *Phys. Rev. Letters* 1993. Vol. 71 (4), pp 589-592.
- [47] Z.K. Liu, *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71 (10), p. 4809.
- [48] C. Zener, *Trans. AIME* 1946. Vol. 167, p. 550.
C. Zener, *J. Appl. Phys.* 1949. Vol. 20, p. 950.
- [49] F.C. Frank, *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1950. Vol. 201 (1067) pp 586-599.
- [50] G. Horvay, J.W. Cahn, *Acta Metall.* 1961. Vol. 9, p. 695.
- [51] B. Appolaire, H. Combeau, G. Lesoult, *Mat. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 487, pp 33-45.
- [52] W.P. Bosze, R. Trivedi. *Met. Trans.* 1974. Vol. 5, p. 511.
- [53] G.P. Ivantsov, *Dokl Akad Nauk SSSR.* 1947. Vol. 58, p. 567.
G.P. Ivantsov, *Dokl Akad Nauk SSSR.* 1952. Vol. 83, p. 573.
- [54] J.P. Bourne C. Atkinson, R.C. Reed. *Met. Trans.* 1994. Vol. 25, pp 2683-2694.
- [55] A.P. Sutton, R.W. Baluffi. *Interfaces in Crystalline Materials*, Oxford Science Publication. 1996. p. 120.
- [56] D. Wolf. *Scripta Met.* 1989. Vol. 23, pp 1713-1718.
- [57] Z. Liu, G. Welsch. *Met. Trans.* 1988. Vol. 19A, pp 1121-1125.
- [58] E. Lamielle, *Étude de la précipitation hétérogène de phase α aux joints de grains β dans des alliages de Titane*. Rapport de fin d'étude, ESSTIN, 2009.
- [59] H. Sharma, S. Van Bohemen, R. Petrov, J. Sietsma. *Acta Mat.* 2010. Vol. 58, pp 2399-2407.
- [60] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77. Second edition*. University Press, Cambridge, 1992.

A. Équations d'équilibre : considérations numériques

Considérons un système constitué de deux phases α et β , et composé de C éléments d'alliage, dont un élément qui occupe un site interstitiel. Les variables décrivant les phases en équilibre sont les fractions de site :

$$\begin{array}{ccc}
 \underbrace{{}^s y_1^\alpha, {}^s y_2^\alpha \cdots {}^s y_{n-1}^\alpha}_{C-1 \text{ substitutionnels dans } \alpha} & & \underbrace{{}^s y_1^\beta, {}^s y_2^\beta \cdots {}^s y_{n-1}^\beta}_{C-1 \text{ substitutionnels dans } \beta} \\
 \underbrace{{}^s y_n^\alpha}_{1 \text{ interstitiel dans } \alpha} & & \underbrace{{}^s y_n^\beta}_{1 \text{ interstitiel dans } \beta} \\
 \underbrace{{}^s y_{va}^\alpha}_{\text{lacune dans } \alpha \text{ interstitiel}} & & \underbrace{{}^s y_{va}^\beta}_{\text{lacune dans } \beta \text{ interstitiel}}
 \end{array}$$

où s = sous-réseau substitutionnel
 z = sous-réseau interstitiel

Au nombre total de fractions de site $(2(C-1) + 4 = 2C + 2)$ il faut ajouter la fraction d'une des deux phases (par ex. n^α). Le nombre total de variables devient alors $2C + 3$. Les nombres de sites dans chacun des sous-réseaux dans les phases α et β sont respectivement, a_s^α, a_z^α et a_s^β, a_z^β . Explicitons le système d'équations (2.31), dans le cas d'un seul élément interstitiel d'indice o :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 {}^s \Phi_i^\alpha - {}^s \Phi_i^\beta = 0 \\
 {}^s \mu_{\text{ref}}^\alpha - {}^s \mu_{\text{ref}}^\beta = 0 \\
 {}^z \mu_o^\alpha - {}^z \mu_o^\beta = 0 \\
 \sum_i {}^s y_i^\alpha = 1 \\
 \sum_i {}^s y_i^\beta = 1 \\
 {}^z y_o^\alpha + {}^z y_{va}^\alpha = 1 \\
 {}^z y_o^\beta + {}^z y_{va}^\beta = 1 \\
 \frac{a_s^\alpha {}^s y_i^\alpha}{a_s^\alpha + a_z^\alpha} n^\alpha + \frac{a_s^\beta {}^s y_i^\beta}{a_s^\beta + a_z^\beta} (1 - n^\alpha) = x_i^0 \\
 \frac{a_z^\alpha {}^s y_o^\alpha}{a_s^\alpha + a_z^\alpha} n^\alpha + \frac{a_z^\beta {}^s y_o^\beta}{a_s^\beta + a_z^\beta} (1 - n^\alpha) = x_o^0
 \end{array} \right. \quad (\text{A.1})$$

Dans ce système, nous avons fait apparaître les potentiels chimiques μ_i et les potentiels de diffusion Φ_i . Nous allons les expliciter à leur tour, en choisissant le cas d'une phase k constituée de deux sous-réseaux s et z . En suivant Hillert [28], le potentiel chimique du composé (X -lacune), où X est un élément substitutionnel, s'écrit :

$$G_{X,va}^k = \mu_{X,va}^k = a_s^k \mu_X^k + a_z^k \mu_{va}^k \quad (\text{A.2})$$

Le potentiel chimique de X est donc :

$$\mu_X^k = (\mu_{X,va}^k - a_z^k \mu_{va}^k) / a_s^k \quad (\text{A.3})$$

En faisant l'hypothèse que les lacunes sont à l'équilibre thermique, $\mu_{va}^k = 0$, on obtient :

$$\mu_X^k = \mu_{X,va}^k / a_s^k \quad (\text{A.4})$$

L'hypothèse $\mu_{va}^k = 0$ nous permet également d'écrire le potentiel chimique d'un élément interstitiel Y :

$$G_{X,Y}^k = \mu_{X,Y}^k = a_s^k \mu_X^k + a_z^k \mu_Y^k \quad (\text{A.5})$$

On a finalement :

$$\mu_Y^k = \frac{1}{a_z^k} \left(\mu_{X,Y}^k - \frac{\mu_{X,va}^k}{a_s^k} \right) \quad (\text{A.6})$$

En introduisant les équations (A.3) et (A.6) dans le système d'équations (A.1) et en utilisant l'expression du potentiel de diffusion ($\varphi_i = \mu_i - \mu_{\text{ref}}$), on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{a_s^\alpha} \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{i \neq \text{ref}}^\alpha} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} \right) - \frac{1}{a_s^\beta} \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{i \neq \text{ref}}^\beta} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial (s y_{\text{ref}}^\beta)} \right) = 0 \\ \frac{1}{a_s^\alpha} \left(G_m^\alpha + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{va}^\alpha} - \sum_n \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_n^\alpha} \right) - \frac{1}{a_s^\beta} \left(G_m^\beta + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{\text{ref}}^\beta} + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{va}^\beta} - \sum_n \frac{\partial G_m^\beta}{\partial y_n^\beta} \right) = 0 \\ \frac{1}{a_z^\alpha} \left[G_m^\alpha + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_i^\alpha} + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_o^\alpha} - \sum_n \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_n^\alpha} - \frac{1}{a_s^\alpha} \left(G_m^\alpha + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_i^\alpha} + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{va}^\alpha} - \sum_n \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_n^\alpha} \right) \right] - \\ \frac{1}{a_z^\beta} \left[G_m^\beta + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_i^\beta} + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_o^\beta} - \sum_n \frac{\partial G_m^\beta}{\partial y_n^\beta} - \frac{1}{a_s^\beta} \left(G_m^\beta + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_i^\beta} + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{va}^\beta} - \sum_n \frac{\partial G_m^\beta}{\partial y_n^\beta} \right) \right] = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A.7})$$

où les sommes sur n se rapportent à tous les élément d'alliage plus les lacunes.

Il est possible de simplifier le système (A.7) en normalisant par le nombre de sites disponibles

dans les sous-réseaux substitutionnels (a_s^α et a_s^β). En effet, dans ce cas, le système devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{i \neq \text{ref}}^\alpha} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{i \neq \text{ref}}^\beta} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial (s y_{\text{ref}}^\beta)} \right) = 0 \\ \left(G_m^\alpha + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{\text{va}}^\alpha} - \sum_n \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_n^\alpha} \right) - \left(G_m^\beta + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{\text{va}}^\beta} + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{\text{VA}}^\beta} - \sum_n \frac{\partial G_m^\beta}{\partial y_n^\beta} \right) = 0 \\ \frac{1}{a_z^\alpha} \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_o^\alpha} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{\text{va}}^\alpha} \right) - \frac{1}{a_z^\beta} \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_o^\beta} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{\text{va}}^\beta} \right) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A.8})$$

Au final, le système d'équations non linéaires à résoudre s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{i \neq \text{ref}}^\alpha} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{i \neq \text{ref}}^\beta} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial (s y_{\text{ref}}^\beta)} \right) = 0 \\ \left(G_m^\alpha + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{\text{va}}^\alpha} - \sum_n \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_n^\alpha} \right) - \left(G_m^\beta + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{\text{va}}^\beta} + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{\text{VA}}^\beta} - \sum_n \frac{\partial G_m^\beta}{\partial y_n^\beta} \right) = 0 \\ \frac{1}{a_z^\alpha} \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_o^\alpha} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{\text{va}}^\alpha} \right) - \frac{1}{a_z^\beta} \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_o^\beta} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{\text{va}}^\beta} \right) = 0 \\ \sum_i s y_i^\alpha = 1 \\ \sum_i s y_i^\beta = 1 \\ z y_o^\alpha + z y_{\text{va}}^\alpha = 1 \\ z y_o^\beta + z y_{\text{va}}^\beta = 1 \\ \frac{s y_i^\alpha}{1 + a_z^\alpha (1 - y_{\text{va}}^\alpha)} n^\alpha + \frac{s y_i^\beta}{1 + a_z^\beta (1 - y_{\text{va}}^\beta)} (1 - n^\alpha) = x_i^0 \\ \frac{a_z^\alpha s y_o^\alpha}{1 + a_z^\alpha (1 - y_{\text{va}}^\alpha)} n^\alpha + \frac{a_z^\beta s y_o^\beta}{1 + a_z^\beta (1 - y_{\text{va}}^\beta)} (1 - n^\alpha) = x_j^0 \end{array} \right. \quad (\text{A.9})$$

où i désigne les éléments substitutionnels.

Le système (A.9) est composé de $2C + 3$ équations non linéaires, de le vecteur solution :

$$\mathbf{x} = \left\{ s y_1^\alpha, s y_2^\alpha, \dots, s y_n^\alpha, z y_o^\alpha, z y_{\text{va}}^\alpha, s y_1^\beta, s y_2^\beta, \dots, s y_n^\beta, z y_o^\beta, z y_{\text{va}}^\beta, n^\alpha \right\} \quad (\text{A.10})$$

où $n = C - 1$ est le nombre d'éléments substitutionnels.

Méthode numérique

Nous décrivons maintenant la méthode de Newton ou Newton-Raphson (NR), qui permet de résoudre le système (A.9). Cette méthode approche la solution de manière itérative, en convergeant de manière quadratique, c'est-à-dire très rapidement.

Soit une fonction $f(x)$ d'une variable. On choisit une valeur initiale x_0 , supposée proche de la solution recherchée, correspondant à $f(x) = 0$. Comme schématisé sur la figure A.1, la tangente au graphe de f au point x_0 permet de trouver le point x' se situant sur l'axe des x . En réitérant la construction graphique de la figure A.1 à partir du point trouvé précédemment, on converge vers la solution recherchée. Considérons maintenant l'algorithme pour un système d'équations F_i de plusieurs variables [60]. Nous adoptons la notation \mathbf{F} et \mathbf{x} pour les vecteurs fonction et solution, respectivement. En procédant à un développement de Taylor autour de \mathbf{x} :

$$F_i(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = F_i(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \delta x_j + O(\delta\mathbf{x}^2) \quad (\text{A.11})$$

où $\frac{\partial F_i}{\partial x_j} \equiv J_{i,j}$.

Soit, en notation vectorielle :

$$\mathbf{F}(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \mathbf{J} \delta\mathbf{x} + O(\delta\mathbf{x}^2) \quad (\text{A.12})$$

où J représente la matrice Jacobienne de \mathbf{F} . Si l'on néglige l'ordre 2 et si l'on considère $\mathbf{F}(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = 0$, on obtient un système d'équations linéaires, qu'on écrit de manière compacte :

$$\mathbf{J} \delta\mathbf{x} = -\mathbf{F} \quad (\text{A.13})$$

Pour résoudre ce système linéaire, il est plus efficace d'avoir recours à une méthode itérative de type décomposition LU. On peut trouver une description détaillée de cet algorithme dans [60].

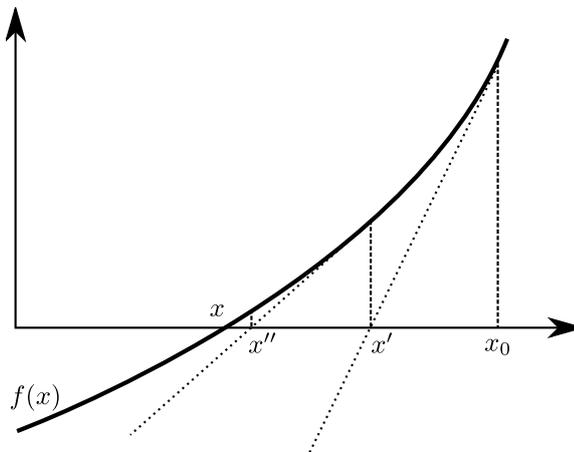


Fig. A.1 – Méthode de Newton-Raphson pour une fonction d'une variable.

L'un des défauts majeurs de la méthode de Newton-Raphson, commun à toutes les méthodes locales, est qu'elle peut diverger suivant le choix du vecteur initial, notamment lorsque celle-ci est assez éloignée de la solution. Afin d'améliorer la méthode, on peut introduire un algorithme dit « line search ». Celui repose sur les étapes suivantes. En définissant le pas de Newton pour l'équation $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$ par :

$$\mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{x}_{\text{old}} + \delta\mathbf{x} \quad (\text{A.14})$$

et en réarrangeant l'Éq. (A.13), on obtient :

$$\delta\mathbf{x} = -\mathbf{F}\mathbf{J}^{-1} \quad (\text{A.15})$$

En imposant comme condition que le pas doit diminuer au cours des itérations successives, on trouve :

$$\mathbf{F}^2 = \mathbf{F}^T \mathbf{F} \quad (\text{A.16})$$

qui revient à minimiser la fonction $f = \frac{1}{2} \mathbf{F}^T \mathbf{F}$. On s'assure que le pas de Newton est bien une direction de descente pour f en examinant la condition suivante :

$$\nabla f \delta\mathbf{x} = (\mathbf{F}\mathbf{J}) (-\mathbf{J}^{-1} \mathbf{F}) = -\mathbf{F}\mathbf{F} < 0 \quad (\text{A.17})$$

La première étape est donc d'essayer le pas de Newton (A.14) pour obtenir une convergence quadratique, si l'on a la chance d'être proche de la solution. Si cette étape ne réduit pas $\mathbf{F}^2 = \mathbf{F}\mathbf{F}$, on fait marche arrière suivant la direction de Newton, en diminuant le pas jusqu'à obtenir une diminution acceptable.

Matrice Jacobienne

Nous présentons maintenant les termes de la matrice Jacobienne \mathbf{J} pour le cas d'un équilibre biphasé dans un alliage multicomposé contenant une espèce interstitielle.

Commençons par réécrire le système (A.9) sous forme vectorielle $\mathbf{F} = 0$, où q est l'indice de position dans le vecteur.

Indice q	élément du vecteur \mathbf{F}
$1 \dots C - 2$	$\left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_i^\alpha} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_i^\beta} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{\text{ref}}^\beta} \right) = 0$
$C - 1$	$\left(G_m^\alpha + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial s y_{\text{ref}}^\alpha} + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{\text{va}}^\alpha} - \sum_n \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_n^\alpha} \right) - \left(G_m^\beta + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial s y_{\text{ref}}^\beta} + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{\text{va}}^\beta} - \sum_n \frac{\partial G_m^\beta}{\partial y_n^\beta} \right) = 0$
C	$\frac{1}{a_z^\alpha} \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_o^\alpha} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial z y_{\text{va}}^\alpha} \right) - \frac{1}{a_z^\beta} \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_o^\beta} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial z y_{\text{va}}^\beta} \right) = 0$
$C + 1$	$\sum_n s y_n^\alpha - 1 = 0$
$C + 2$	$\sum_n s y_n^\beta - 1 = 0$
$C + 3$	$z y_o^\alpha + z y_{\text{va}}^\alpha - 1 = 0$
$C + 4$	$z y_o^\beta + z y_{\text{va}}^\beta - 1 = 0$
$C + 5 \dots 2C + 2$	$\frac{a_s^\alpha s y_i^\alpha}{a_s^\alpha + a_z^\alpha (1 - z y_{\text{va}}^\alpha)} n^\alpha + \frac{a_s^\beta s y_i^\beta}{a_s^\beta + a_z^\beta (1 - z y_{\text{va}}^\beta)} (1 - n^\alpha) - x_i^0 = 0$
$2C + 3$	$\frac{a_z^\alpha s y_o^\alpha}{a_s^\alpha + a_z^\alpha (1 - z y_{\text{va}}^\alpha)} n^\alpha + \frac{a_z^\beta s y_o^\beta}{a_s^\beta + a_z^\beta (1 - z y_{\text{va}}^\beta)} (1 - n^\alpha) - x_o^0 = 0$

où C le nombre total d'éléments d'alliage et n le nombre d'éléments substitutionnels.

La matrice jacobienne est présentée à la page suivante, en utilisant les indices p, q pour identifier l'équation et sa dérivée $\mathbf{J}(p, q) = \partial f(p) / \partial \underline{Y}(q)$ où \underline{Y} est le vecteur des inconnues.

$$\mathbf{J} = \left\{ \begin{array}{cccccccccccccccccccc}
{}^1y_1^\alpha & {}^1y_2^\alpha & \dots & s_{y_{C-2}}^\alpha & s_{y_{C-1}}^\alpha & s_{y_0}^\alpha & z_{y_0}^\alpha & z_{y_{\text{va}}}^\alpha & s_{y_1}^\alpha & s_{y_2}^\alpha & \dots & s_{y_{C-2}}^\beta & s_{y_{\text{ref}}}^\beta & z_{y_0}^\beta & z_{y_{\text{va}}}^\beta & n^\alpha \\
p=1 & 2 & \dots & C-2 & C-1 & C & C+1 & C+1 & 1 & 2 & \dots & C-2 & C-1 & C & C+1 & \\
\hline
q=1 & J_{p,q}^\alpha & \dots & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \dots & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \emptyset \\
2 & J_{p,q}^\alpha & \dots & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \dots & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \emptyset \\
\vdots & \vdots \\
C-2 & J_{p,q}^\alpha & \dots & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \dots & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \emptyset \\
C-1 & J_{p,q}^\alpha & \dots & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \dots & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \emptyset \\
C & J_{p,q}^\alpha & \dots & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\alpha & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \dots & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & J_{p,q}^\beta & \emptyset \\
C+1 & 1 & \dots & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \emptyset \\
C+2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & 0 & 0 & \emptyset \\
C+3 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \emptyset \\
C+4 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & 1 & \emptyset \\
C+5 & \mathbf{A1} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B1} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{N(1)} \\
C+6 & 0 & \mathbf{A1} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B1} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{N(2)} \\
\vdots & \vdots \\
2C+2 & 0 & \dots & \mathbf{A1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \mathbf{B1} & 0 & 0 & 0 & \mathbf{N(C-2)} \\
2C+3 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \mathbf{A2} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \mathbf{B2} & 0 & \mathbf{N(C)}
\end{array} \right.$$

Les expressions suivantes sont utilisées pour le calcul de \mathbf{J} :

$$J_{p,q}^{\alpha} = \frac{\partial}{\partial y_p^{\alpha}} \left[\frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial y_q^{\alpha}} - \frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial y_{\text{ref}}^{\alpha}} \right] \quad q = 1, \dots, C-2$$

$$J_{p,q}^{\alpha} = \frac{\partial}{\partial y_p^{\alpha}} \left[\left(G_m^{\alpha} + \frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial s_{y_{\text{ref}}^{\alpha}}} + \frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial z_{y_{\text{va}}^{\alpha}}} - \sum_n \frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial y_n^{\alpha}} \right) \right] \quad q = C-1$$

$$J_{p,q}^{\alpha} = \frac{\partial}{\partial y_p^{\alpha}} \left[\frac{1}{a_z^{\alpha}} \left(\frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial z_{y_o^{\alpha}}} - \frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial z_{y_{\text{va}}^{\alpha}}} \right) \right] \quad q = C$$

$$J_{p,q}^{\beta} = -\frac{\partial}{\partial y_p^{\beta}} \left[\frac{\partial G_m^{\beta}}{\partial y_q^{\beta}} - \frac{\partial G_m^{\beta}}{\partial y_{\text{ref}}^{\beta}} \right] \quad q = 1, \dots, C-2$$

$$J_{p,q}^{\beta} = -\frac{\partial}{\partial y_p^{\beta}} \left[\left(G_m^{\beta} + \frac{\partial G_m^{\beta}}{\partial s_{y_{\text{ref}}^{\beta}}} + \frac{\partial G_m^{\beta}}{\partial z_{y_{\text{va}}^{\beta}}} - \sum_n \frac{\partial G_m^{\beta}}{\partial y_n^{\beta}} \right) \right] \quad q = C-1$$

$$J_{p,q}^{\beta} = -\frac{\partial}{\partial y_p^{\beta}} \left[\frac{1}{a_z^{\beta}} \left(\frac{\partial G_m^{\beta}}{\partial z_{y_o^{\beta}}} - \frac{\partial G_m^{\beta}}{\partial z_{y_{\text{va}}^{\beta}}} \right) \right] \quad q = C$$

$$\mathbf{A1} = \frac{a_s^{\alpha} n^{\alpha}}{a_s^{\alpha} + a_z^{\alpha} (1 - z_{y_{\text{va}}^{\alpha}})}$$

$$\mathbf{A2} = \frac{a_z^{\alpha} n^{\alpha}}{a_s^{\alpha} + a_z^{\alpha} (1 - z_{y_{\text{va}}^{\alpha}})}$$

$$\mathbf{B1} = \frac{a_s^{\beta} (1 - n^{\alpha})}{a_s^{\beta} + a_z^{\beta} (1 - z_{y_{\text{va}}^{\beta}})}$$

$$\mathbf{B2} = \frac{a_z^{\beta} (1 - n^{\alpha})}{a_s^{\beta} + a_z^{\beta} (1 - z_{y_{\text{va}}^{\beta}})}$$

$$\mathbf{N}(i) = \frac{s_{y_i^{\alpha}} a_1^{\alpha}}{a_s^{\alpha} - a_z^{\alpha}} - \frac{s_{y_i^{\beta}} a_s^{\beta}}{a_s^{\beta} - a_z^{\beta}} \quad i = 1, \dots, C-2$$

$$\mathbf{N}(i) = \frac{z_{y_o^{\alpha}} a_z^{\alpha}}{a_s^{\alpha} - a_z^{\alpha}} - \frac{z_{y_o^{\beta}} a_z^{\beta}}{a_s^{\beta} - a_z^{\beta}} \quad i = C$$

Limitations dans le cas cinétique

Comme nous l'avons dit au §2.4.1, le système d'équations à résoudre pour déterminer la vitesse d'une interface α/β est identique au système précédent, aux bilans près. Si généralement, les bilans aux interfaces n'engendrent pas de complications, ils peuvent dans certains cas particuliers provoquer un comportement pathologique du système. Nous donnons deux situations particulières que nous avons rencontrées qui illustrent le type de problème mentionné.

Rappelons pour cela le système (2.90) se substituant à (A.9) dans le cas cinétique :

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^s\Phi_i^\alpha - {}^s\Phi_i^\beta - \kappa\gamma V_m^\alpha = 0 \\ {}^s\mu_{\text{ref}}^\alpha - {}^s\mu_{\text{ref}}^\beta - \kappa\gamma V_m^\alpha = 0 \\ {}^z\mu_j^\alpha - {}^z\mu_j^\beta - \kappa\gamma V_m^\alpha = 0 \\ \sum_i {}^s y_i^\alpha = 1 \\ \sum_i {}^s y_i^\beta = 1 \\ \sum_j {}^z y_j^\alpha + {}^z y_{\text{va}}^\alpha = 1 \\ \sum_j {}^z y_j^\beta + {}^z y_{\text{va}}^\beta = 1 \\ v + \frac{D_i^\alpha}{\delta_i^\alpha} \Omega_i^\alpha - \frac{D_i^\beta}{\delta_i^\beta} \Omega_i^\beta = 0 \\ v + \frac{D_j^\alpha}{\delta_j^\alpha} \Omega_j^\alpha - \frac{D_j^\beta}{\delta_j^\beta} \Omega_j^\beta = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A.18})$$

Le système est toujours composé de $2C + 3$ équations non-linéaires. En considérant le cas simple de diffusivités nulles dans la phase α , les dernières équations du système (A.18) deviennent :

$$v - \frac{D_i^\beta}{\delta_i^\beta} \Omega_i^\beta = 0 \quad (\text{A.19})$$

Lorsque la fin de la transformation est atteinte, $v = 0$ et $\Omega_i = 0$. L'équation précédente (A.19) devient indéterminée, et le système (A.18) possède soudain un nombre infini de solutions. Dans ce cas, l'algorithme est généralement piégé dans une boucle infinie d'itérations. Une solution consisterait peut-être à changer le système d'équation à résoudre.

La seconde situation délicate que nous avons rencontrée est assez spécifique au cas de l'alliage Ti17. En effet, celui-ci contient de l'étain et du zirconium, dont nous avons dit qu'ils étaient des éléments neutres, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas une partition flagrante entre les phases α et β . Dans les diagrammes binaires Ti-Sn et Ti-Zr, les domaines biphasés sont extrêmement resserrés. Dans le cas multicomposé, cette caractéristique reste vraie vis-à-vis de ces éléments : les conodes d'équilibre balaient un espace très confiné dans les deux directions correspondant à Sn et Zr. À certains endroits, le domaine biphasé se vrille et une situation particulière émerge : $c_{\text{Sn}}^{\alpha\beta} = c_{\text{Sn}}^{\beta\alpha}$, ou $c_{\text{Zr}}^{\alpha\beta} = c_{\text{Zr}}^{\beta\alpha}$. Si dans l'absolu, on peut observer ce phénomène dans d'autres alliages multicomposés,

il est d'autant plus fréquent que le domaine biphasé est resserré dans une direction. En reprenant les bilans (A.19) qui apparaissent dans le système non-linéaire, l'égalité des concentrations entre les phases α et β conduisent à des sursaturations infinies. Le système (A.18) devient dégénéré et sa résolution impossible.

B. Formulation des bilans globaux

We proceed now to describe the solute balance formulation for the general case of n phases, each of those characterised by an average composition $\langle c \rangle$ and one or more interface compositions c^* (the number of which corresponds to the number of neighbouring phases/regions). Adopting the notation ∂_t and d_t to express, respectively, the partial and the total derivative with respect to t , we can express the second Fick's law of diffusion as follows :

$$\partial_t \tilde{c}_i = -\nabla \cdot \tilde{\underline{J}}_i \quad (\text{B.1})$$

where the superscript \sim denotes the value over the mean vector field and \underline{J}_i is the solute flux vector of element i .

We integrate Eq. (B.1) over the volume of phase φ in contact with phase ψ to get :

$$\int_{V_\varphi} \partial_t \tilde{c}_i dV_\varphi = - \int_{V_\varphi} \nabla \cdot \tilde{\underline{J}}_i dV_\varphi \quad (\text{B.2})$$

We obtain the left hand term of Eq. (B.2) from the expression of the total derivative, as :

$$d_t \int_{V_\varphi} \tilde{c}_i dV_\varphi = \int_{V_\varphi} \partial_t \tilde{c}_i dV_\varphi + \sum_{\psi=1}^p \tilde{c}_i \tilde{\underline{v}}^{\varphi\psi} \underline{n}^{\varphi\psi} dS_{\varphi\psi} \quad (\text{B.3})$$

where $S_{\varphi\psi}$ ($\psi = 1, s, p$) are the surfaces shared by φ and ψ (and not their total surface). The vectors $\tilde{\underline{v}}^{\varphi\psi}$ and $\underline{n}^{\varphi\psi}$ are respectively the interface velocity and the normal vector of the surface $S_{\varphi\psi}$.

The right hand term of (B.2) may be calculated using the divergence theorem, as follows :

$$\int_{V_\varphi} \nabla \cdot \tilde{\underline{J}}_i dV_\varphi = \sum_{\psi=1}^p \int_{S_{\varphi\psi}} \tilde{\underline{J}}_i \underline{n}^{\varphi\psi} dS_{\varphi\psi} \quad (\text{B.4})$$

Plugging (B.4) and (B.3) into (B.2) leads to :

$$d_t \int_{V_\varphi} \tilde{c}_i dV_\varphi = \sum_{\psi=1}^p \int_{S_{\varphi\psi}} (-\tilde{\underline{J}}_i + \tilde{c}_i \tilde{\underline{v}}^{\varphi\psi}) \underline{n}^{\varphi\psi} dS_{\varphi\psi} \quad (\text{B.5})$$

We define now the expressions for the average concentration $\langle c_i \rangle$, the interface concentration $c_i^{\varphi\psi}$, the interface velocity $v^{\varphi\psi}$ and the density of solute flux $J_i^{\varphi\psi}$ as :

$$\langle c_i \rangle = \frac{1}{V_\varphi} \int_{V_\varphi} \tilde{c}_i dV_\varphi \quad (\text{B.6})$$

$$c_i^{\varphi\psi} = \frac{1}{S_\varphi} \int_{S_\varphi\psi} \tilde{c}_i dS_\varphi\psi \quad (\text{B.7})$$

$$v^{\varphi\psi} = \frac{1}{S_\varphi\psi} \int_{S_\varphi\psi} \tilde{v}^{\varphi\psi} \underline{n}^{\varphi\psi} dS_\varphi\psi \quad (\text{B.8})$$

$$J_i^{\varphi\psi} = \frac{1}{S_\varphi\psi} \int_{S_\varphi\psi} \tilde{J}_i \underline{n}^{\varphi\psi} dS_\varphi\psi \quad (\text{B.9})$$

considering conventionally $v^{\varphi\psi}$ as positive when φ grows into ψ ($\underline{n}^{\varphi\psi}$ points to ψ).

The value of \tilde{c}_i in the volume V_φ is equal to :

$$\tilde{c}_i = \langle c_i \rangle + \delta c_i|_{V_\varphi} \quad (\text{B.10})$$

with $\delta c_i|_{V_\varphi}$ the fluctuations of the concentration in the volume, assumed very small w.r.t. the mean field.

In the same way, we define the concentrations over the surface as :

$$\tilde{c}_i = c_i^{\varphi\psi} + \delta c_i|_{S_\varphi\psi} \quad (\text{B.11})$$

and, by definition :

$$\int_{S_\varphi\psi} \delta c_i|_{S_\varphi\psi} dS_\varphi\psi = 0 \quad (\text{B.12})$$

Considering now the scalar product $\tilde{v}^{\varphi\psi} \underline{n}^{\varphi\psi} = v^{\varphi\psi} + \delta v^{\varphi\psi}$, we have :

$$\int_{S_\varphi\psi} \delta v^{\varphi\psi} dS_\varphi\psi = 0 \quad (\text{B.13})$$

Nevertheless, the integral $I = \int_{S_\varphi\psi} \delta c_i|_{S_\varphi\psi} \delta v^{\varphi\psi} dS_\varphi\psi$ does not vanish, but given that $\delta c_i|_{S_\varphi\psi} \ll c_i^{\varphi\psi}$ and $\delta v^{\varphi\psi} \ll v^{\varphi\psi}$, the following holds :

$$I \ll S_\varphi\psi c_i^{\varphi\psi} v^{\varphi\psi} \quad (\text{B.14})$$

The equation (B.5) becomes :

$$d_t (V_\varphi \langle c_i^\varphi \rangle) = \sum_{\psi=1}^p \left(-J_i^{\varphi\psi} + c_i^{\varphi\psi} v^{\varphi\psi} \right) S_\varphi\psi \quad (\text{B.15})$$

Derivating the left hand term with respect to time t yields :

$$V_\varphi d_t \langle c_i^\varphi \rangle = \sum_{\psi=1}^p \left(-J_i^{\varphi\psi} + c_i^{\varphi\psi} v^{\varphi\psi} \right) S_\varphi\psi - \langle c_i^\varphi \rangle d_t V_\varphi \quad (\text{B.16})$$

The time derivative of the volume may be expressed in terms of the interface normal velocity $v^{\varphi\psi}$ and all the surfaces $S_\varphi\psi$ ($\psi = 1, s, p$) as :

$$d_t V_\varphi = \sum_{\psi=1}^p v^{\varphi\psi} S_\varphi\psi \quad (\text{B.17})$$

Such that :

$$V_\varphi d_t \langle c_i^\varphi \rangle = \sum_{\psi=1}^P \left[-J_i^{\varphi\psi} + (c_i^{\varphi\psi} - \langle c_i^\varphi \rangle) v^{\varphi\psi} \right] S_{\varphi\psi} \quad (\text{B.18})$$

Considering the approximation for the solute flux $j_i^{\varphi\psi} \simeq -\frac{D_i^\varphi}{\delta_i^{\varphi\psi}} (c_i^{\varphi\psi} - \langle c_i^\varphi \rangle)$, we obtain the general expression for the solute balance of element i in phase φ :

$$V_\varphi d_t \langle c_i^\varphi \rangle = \sum_{\psi=1}^P (c_i^{\varphi\psi} - \langle c_i^\varphi \rangle) \left(v^{\varphi\psi} + \frac{D_i^\varphi}{\delta_i^{\varphi\psi}} \right) S_{\varphi\psi} \quad (\text{B.19})$$

In order to close (B.19), expressions are needed for (i) V_φ , $S_{\varphi\psi}$, $\delta_i^{\varphi\psi}$ which are given by the topology of the $\varphi - \psi$ system; (ii) $c_i^{\varphi\psi}$, which are computed by the equilibrium calculation at the interface $\varphi - \psi$.

C. Longueurs de diffusion

C.1 Dans un précipité

De manière générale, pour justifier que la taille caractéristique des précipités constitue une approximation raisonnable, nous avons supposé que les profils pouvaient être représentés par des polynômes d'ordre deux. À titre d'exemple, considérons le cas d'un précipité sphérique de rayon R . Le profil radial s'écrit :

$$c(r) = d + a r + b r^2 \quad (\text{C.1})$$

où a , b et d sont des constantes (à un instant t donné) que nous déterminons en suivant une méthode de collocation.

Par symétrie (en choisissant le centre du repère sur un axe de symétrie de la forme géométrique représentative), la dérivée radiale est nulle en $r = 0$:

$$\partial_r c|_{r=0} = 0 \quad (\text{C.2})$$

d'où on obtient $d = 0$.

À l'interface α/β , on connaît la concentration c^* , soit :

$$c(r=R) = c^* \quad (\text{C.3})$$

D'où :

$$c^* = a R + b R^2 \quad (\text{C.4})$$

Le profil doit respecter la concentration moyenne $\langle c \rangle$:

$$\int_0^R c(r) S(r) dr = V \langle c \rangle \quad (\text{C.5})$$

où $S(r)$ est la surface d'une sphère de rayon r et V le volume du précipité.

Il suffit d'utiliser les conditions (C.1) et (C.1) pour déterminer les deux coefficients non nuls a et b :

$$a = \frac{1}{R} \left(\frac{20}{3} \langle c \rangle - 4c^* \right) \quad (\text{C.6})$$

$$b = \frac{1}{R^2} \left(-\frac{20}{3} \langle c \rangle + 5c^* \right) \quad (\text{C.7})$$

On peut désormais déduire la densité de flux à l'interface, dans α :

$$-D \partial_r c|_{r=R} = -\frac{D}{R} \left(6c^* - \frac{20}{3} \langle c \rangle \right) \quad (\text{C.8})$$

expression de laquelle on peut constater que la longueur de diffusion est proportionnel au rayon du précipité R .

C.2 Échanges entre β_i et β_e

La frontière β_i/β_e n'est pas une interface physique, mais une frontière fictive séparant deux régions d'une même phase pour prendre en compte une hétérogénéité de composition. Les champs de concentrations doivent donc être continus à la traversée de cette frontière, soit $c^{\beta_i\beta_e} = c^{\beta_e\beta_i}$, et le module thermodynamique n'est d'aucune utilité dans ce cas. Afin de déterminer les concentrations à la frontière, on s'appuie sur la continuité des gradients (Fig. C.1), soit :

$$\frac{c^{\beta_i\beta_e} - \langle c^{\beta_i} \rangle}{\delta^{\beta_i\beta_e}} = \frac{\langle c^{\beta_e} \rangle - c^{\beta_e\beta_i}}{\delta^{\beta_e\beta_i}} \quad (\text{C.9})$$

D'où :

$$c^{\beta_i\beta_e} = \frac{\delta^{\beta_i\beta_e} \langle c^{\beta_e} \rangle + \delta^{\beta_e\beta_i} \langle c^{\beta_i} \rangle}{\delta^{\beta_i\beta_e} + \delta^{\beta_e\beta_i}} \quad (\text{C.10})$$

Nous avons choisi d'exprimer la longueur de diffusion $\delta^{\beta_i\beta_e}$ dans β_i comme $\delta^{\beta_i\alpha_{\text{wgb}}}$. Pour celle du côté β_e , nous avons résolu l'équation de diffusion stationnaire dans un repère mobile attaché à la frontière $\beta_i\beta_e$, en supposant celle-ci plane. On obtient :

$$\delta^{\beta_e\beta_i} = \frac{D^{\beta_e}}{v_{\text{tip}}} \left\{ 1 - \frac{D^{\beta_e}}{v_{\text{tip}} l_{\text{libre}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{v_{\text{tip}} l_{\text{libre}}}{D^{\beta_e}}\right) \right] \right\} \quad (\text{C.11})$$

où l_{libre} correspond à la longueur caractéristique de l'espace disponible pour la croissance des plaquettes, fonction bien évidemment du volume de β_e , mais également de contraintes géométriques

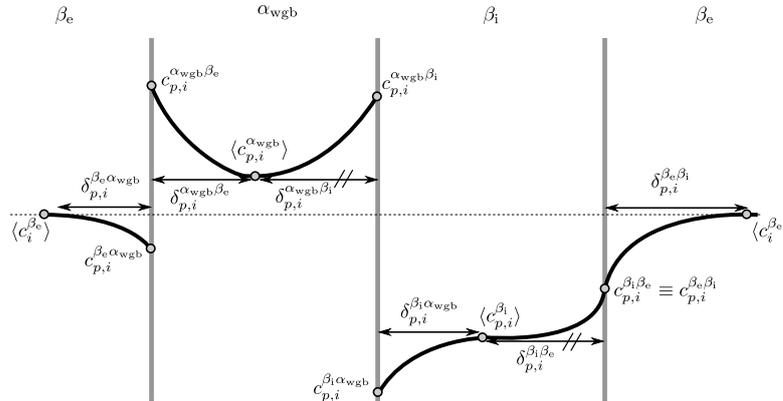


Fig. C.1 – Représentation schématique d'un profil de concentration illustrant la continuité entre β_i et β_e .

imposées par la présence de colonies en vis-à-vis.

Nous exprimons cette longueur comme :

$$l_p^{\text{libre}} = \frac{V^{\beta_e}}{\xi_p \eta_p} \quad (\text{C.12})$$

On peut vérifier le comportement de l'expression (C.11) dans des cas limites :

– Lorsque $l_{\text{libre}} \rightarrow 0$

$$\delta^{\beta_e \beta_i} \rightarrow 0 \quad (\text{C.13})$$

– Lorsque $v_{\text{tip}} \rightarrow 0$

$$\delta^{\beta_e \beta_i} \rightarrow l_{\text{libre}}/2 \quad (\text{C.14})$$

– Lorsque $l_{\text{libre}} \rightarrow \infty$ ou $v_{\text{tip}} \rightarrow \infty$

$$\delta^{\beta_e \beta_i} \rightarrow D^{\beta_e}/v_{\text{tip}} \quad (\text{C.15})$$

D. Données de diffusion

D.1 Système Ti-V-O

Nous avons tracé sur les figures D.1a et D.1b les coefficients de diffusion du vanadium et de l'oxygène (Tab. D.1) dans les phases α et β , utilisés au §3.3, en fonction de la température. Dans la phase β (Fig. D.1b), la diffusion de l'oxygène est environ cinq ordres de grandeur plus rapide que celle du vanadium. Dans la phase α (Fig. D.1a), l'oxygène est bien plus rapide que le vanadium à haute température, c'est-à-dire au-dessus de 600°C. Nous avons repéré par des lignes verticales la température de 700°C pour laquelle les calculs isothermes ont été réalisés. À cette température, l'oxygène est bien plus rapide que le vanadium dans les deux phases.

Il faut néanmoins réaliser qu'il est difficile de savoir si les valeurs que nous avons choisies, relatives à la diffusivité de l'oxygène (Tab. D.1), sont les bonnes, notamment dans la phase β . Il existe en effet une grande dispersion entre les différentes valeurs publiées dans la littérature [57], comme le montrent les figures D.2a et D.2b. Nous avons repéré par des lignes épaisses les expressions que nous avons choisies. Notre critère de choix a porté sur la plage de température sur laquelle l'expression a été évaluée, la plus proche possible des températures étudiées [550–850°C].

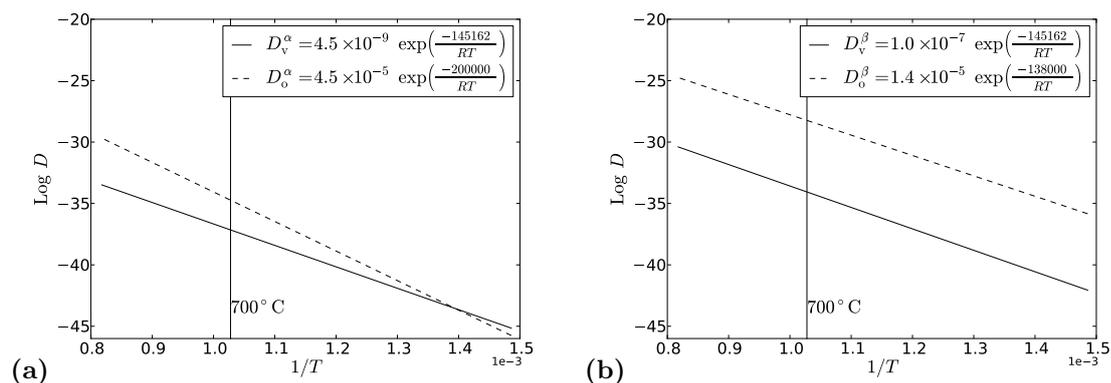


Fig. D.1 – Diffusivités de l'oxygène et du vanadium dans les phases (a) α et (b) β .

	D^0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	$D_O(700^\circ\text{C})$ (m ² /s)
α	$4,5 \cdot 10^{-5}$	200	$8,24 \cdot 10^{-16}$
β	$1,5 \cdot 10^{-5}$	138	$5,85 \cdot 10^{-13}$

Tab. D.1 – Coefficients de la loi d'Arrhenius pour la diffusivité de l'oxygène dans les phases α et β . Diffusivités à 700°C.

	D^0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	$D_V(700^\circ\text{C})$ (m ² /s)
α	$4,5 \cdot 10^{-9}$	145,162	$7,24 \cdot 10^{-17}$
β	10^{-7}	145,162	$1,6 \cdot 10^{-15}$

Tab. D.2 – Coefficients de la loi d'Arrhenius pour la diffusivité du vanadium dans les phases α et β . Diffusivités à 700°C.

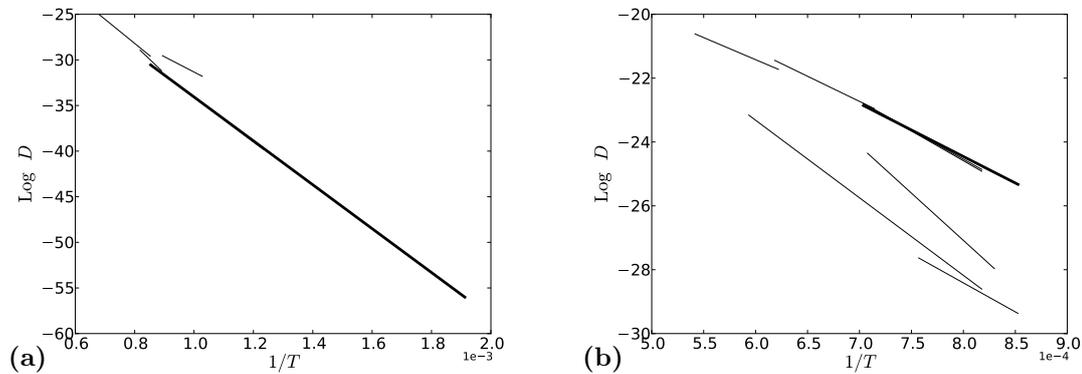


Fig. D.2 – Interplots des valeurs expérimentales de la diffusivité de l'oxygène obtenues selon plusieurs auteurs [57] dans les phases (a) α et (b) β .

D.2 Système Ti17

	D_V^0 (m ² /s)	Q_V (kJ/mol)
Al	$6,58 \cdot 10^{-9}$	113,232
Cr	$2,84 \cdot 10^{-7}$	150,162
Mo	$5,54 \cdot 10^{-8}$	147,353
Sn	$2,15 \cdot 10^{-8}$	119,847
Zr	$1,37 \cdot 10^{-7}$	137,015
O	$4,5 \cdot 10^{-5}$	151,000

Tab. D.3 – Coefficients de la loi d'Arrhenius pour la diffusivité des éléments d'alliage du Ti17 dans la phase β .

Table des notations et symboles

a	rapport d'aspect d' α_{wi}
a_s	fraction de sites substitutionnels sur lesquels il n'y a pas de lacune
a_β	paramètre de maille de la phase β
a_z	fraction de sites interstitiels
c_i^*	composition du germe
$c_i^{\alpha\beta}$	concentration volumique de l'élément i à l'interface $\alpha - \beta$
$c_i^{\beta\alpha}$	concentration volumique de l'élément i à l'interface $\beta - \alpha$
d_{sys}	diamètre équivalent du grain β
e	excentricité du sphéroïde d' α_{wi}
e^*	épaisseur critique d' α_{gb} à partir de laquelle on observe l'apparition d' α_{wgb}
e_l	nombre d'espèces chimiques dans le sous-réseau l
$\langle e \rangle$	épaisseur moyenne de la couche d' α_{gb}
f_α	fraction molaire de la phase α
$f_p^{*\alpha_{wgb}}$	fraction volumique des plaquettes dans les nouvelles colonies
$f_p^{\alpha_{wgb}}$	fraction volumique de la phase α dans les colonies de classe p
h^*	hauteur caractéristique du germe
$\langle l \rangle$	longueur moyenne des plaquettes
l_{libre}	longueur caractéristique de l'espace disponible pour la croissance des plaquettes
n_i	nombre de moles de l'espèce i
n_p^{col}	nombre de colonies par classe p
n_p^{Plts}	nombre de plaquettes par colonie de classe p
$n^{\alpha_{wi}}$	nombre des précipités d' α_{wi}
$n_p^{\alpha_{gb}}$	nombre de germes critiques dans la classe p
p	pression
$\langle q \rangle$	épaisseur moyenne des plaquette
r^*	rayon caractéristique du germe
r_{tip}	rayon de courbure aux extrémités des plaquettes
$\langle r \rangle$	rayon du grand axe de α_{wi}
t	temps
v_{at}	volume atomique
v_m^ϕ	volume molaire de la phase ϕ
$v^{\alpha_{wi}}$	vitesse de l'interface $\alpha_{wi} - \beta_e$
$v_p^{\alpha_{gb}}$	vitesse de l'interface $\alpha_{gb} - \beta_e$
$v_p^{\alpha_{wgb}}$	vitesse d'épaississement des plaquettes
v_p^{col}	vitesse d'allongement des plaquettes

x_i	fraction molaire de l'élément i
$\langle x_i^\phi \rangle$	concentration moyenne de l'élément i dans la phase ϕ
x_i^0	titre molaire nominal de l'espèce i
x_{\min}	concentration de l'élément plus lent
${}^l y_i$	fraction de site de l'élément i dans le sous-réseau l
${}^z y_{va}$	fraction de site de lacunes dans le sous-réseau interstitiel
α_{gb}	α aux joints de grain
α_{wgb}	colonies d' α de type Widmanstätten
α_{wi}	α de type Widmanstätten intragranulaire
β^*	fréquence d'attachement
β_i	région intra-colonie
β_e	région extra-colonie
$\gamma_{\alpha\beta}$	énergie d'interface
γ_b	énergie de bord
η	taux de recouvrement de la surface d' α_{gb} par α_{wgb}
δ_i^ϕ	longueur de diffusion de l'élément i dans la phase ϕ
λ	espacement entre plaquettes
μ_i	potentiel chimique de l'élément i
ξ_p	longueur caractéristique de la classe p
ξ	facteur de recouvrement du joint de grain
$\sigma_{\beta\beta}$	énergie de joint de grain
ω^ψ	grand potentiel de la phase ψ
B_J	flux stationnaire à l'épaisseur critique moyenne
C	nombre total d'éléments d'alliage
D_i^ϕ	diffusivité de l'élément i dans la phase ϕ
D^0	coefficient pré-exponentiel
D_{\min}	Diffusivité de l'élément plus lent
G_m	énergie de Gibbs molaire
G_m^{ref}	énergie de Gibbs molaire de référence
G_m^{mix}	entropie molaire de mélange d'une solution idéale
G_m^{ex}	énergie de Gibbs molaire d'excès
${}^0 G_i$	énergie de Gibbs molaire de l'élément pur i dans la structure cristalline étudiée
J^0	flux de germination stationnaire
$J_i^{\alpha\beta}$	densité de flux de l'élément i à l'interface $\alpha - \beta$
$J_i^{\beta\alpha}$	densité de flux de l'élément i à l'interface $\beta - \alpha$
${}^k L$	paramètre d'interaction d'ordre k
$N_{f,p}$	nombre de joints de grain de même énergie $\sigma_{\beta\beta}$ de la classe p de discrétisation
N_c	nombre de classes de discrétisation
N_f	nombre de joints de grain différents par grain
N_{grains}	nombre de grains total
N_{sites}	nombre de sites disponibles
Pe	nombre de Péclet
Q	énergie d'activation
S_{sys}	surface de tous les joints de grain

$S_{\text{sys},p}$	surface de chacun des joints de grain
$S_p^{\alpha_{\text{gb}}}$	surface de la classe p d' α_{gb}
$S_p^{*\alpha_{\text{gb}}}$	surface des germes critiques dans la classe p
$S^{\alpha_{\text{gb}}\beta_e}$	surface de la classe p d' α_{gb} non couverte par α_{wgb}
S_p^{col}	surface des colonies de la classe p
$S^{\alpha_{\text{wi}}}$	surface des précipités d' α_{wi}
$S_p^{\alpha_{\text{wgb}}\beta_i}$	surface de toutes les faces latérales des plaquettes par classe p
T	température
T_β	température de transus
V_{sys}	volume total du système
V^{β_e}	volume de la matrice extra-colonies
$V_p^{\alpha_{\text{gb}}}$	volume de la classe p d' α_{gb}
$V_p^{\alpha_{\text{wgb}}}$	volume de la classe p d' α_{wgb}
$V_p^{\beta_i}$	volume de la classe p de β_i
$V^{\alpha_{\text{wi}}}$	volume des précipités d' α_{wi}
$V_p^{\text{col}*}$	volume d'apparition des colonies de classe p
$V_p^{*\alpha_{\text{gb}}}$	volume de germes critiques de la classe p
VC	vitesse de chauffage
VR	vitesse de refroidissement
Z	facteur de Zeldovich
Δ_i	longueur de diffusion locale de l'élément i
ΔG_v	force motrice volumique de germination
ΔG_m	force motrice molaire de germination
ΔG^*	barrière de germination
\mathcal{E}	contribution élastique
Φ_i^ψ	potentiel de diffusion de l'espèce i dans la phase ψ
Ω_i^ϕ	sursaturation de l'élément i dans la phase ϕ

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Yves BRECHET, Professeur, SIMAP, St Martin d'Hères

Monsieur Michel RAPPAZ, Professeur, EPFL, Lausanne, Suisse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur DI NAPOLI Paolo

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modélisation des évolutions microstructurales par changement de phases dans les
alliages de titane β -métastables"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

en "**Sciences des Matériaux**" Spécialité : "**Science et Ingénierie des Matériaux,
Métallurgie**"

Fait à Vandoeuvre, le 04 novembre 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

