UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT
DROIT D'AUTEUR

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. Toute contrefaçon, plagiat ou reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD — CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

École doctorale C2MP Lorraine

Contribution des interfaces à la résistivité électrique lors de transformations de phases dans les alliages Ti15Mo et Ti10Mo

THÈSE

Soutenue le 17 décembre 2025

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

(spécialité Sciences des Matériaux)

par

Benoît Denand

Composition du jury

Président :	Anna Fraczkiewicz	Directrice de Recherche, Mines–LGF, Saint-Etienne
Rapporteurs :	Shabnam Arbab-Chirani Jean-Philippe Couzinié	Professeure des Universités, ENSTA–IRDL, Brest Professeur des Universités, UPEC–ICMPE, Thiais
Examinatrices :	Anna Fraczkiewicz Céline Varvenne	Directrice de Recherche, Mines–LGF, Saint-Etienne Chargée de Recherche, CNRS–MATEIS, Lyon
Directeur :	Benoît Appolaire	Professeur des Universités, UL–IJL, Nancy
Co-directeur :	Yann Le Bouar	Directeur de Recherche, CNRS–LEM, Châtillon
Invitée :	Élisabeth Aeby-Gautier	Directrice de Recherche Émérite, CNRS–IJL, Nancy

Institut Jean Lamour — UMR CNRS-UL 7198, 54000 Nancy

Remerciements

Ce travail de thèse a été mené à l'Institut Jean Lamour (IJL), au sein du département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie dans l'équipe Microstructures et Contraintes (303), dans le cadre du projet ANR ECUME. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes encadrants, Benoît Appolaire de l'IJL et Yann Le Bouar du LEM à l'ONERA. Ils m'ont guidé à travers ce travail pour le mener à bien, et j'ai grandement apprécié tous les échanges très riches que j'ai eus avec eux. Leurs conseils m'ont permis de progresser tant sur le plan scientifique que sur l'approche des problématiques de recherche. Leur gentillesse et leur bienveillance ont été très appréciées, et je leur témoigne toute mon amitié et ma reconnaissance.

En tant que "doctorant" particulier, je souhaite remercier tous mes collègues de l'équipe Microstructures et Contraintes, en activité ou retraités. Je tiens à exprimer ma gratitude particulière envers Sabine Denis pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses échanges précieux, ainsi qu'Élisabeth Gautier pour m'avoir transmis sa passion pour les alliages de titane et son goût pour les expériences bien menées. Je remercie également Florimonde Lebel, ma collègue de bureau qui me me supporte au quotidien depuis 10 ans... Je suis reconnaissant envers Jean-Pierre Sarteaux pour m'avoir initié au développement instrumental et aux mesures de résistivité électrique. Je remercie également Moukrane Dehmas, Guillaume Geandier, Vladimir Esin pour nos échanges passés, présents et futurs, ainsi que pour leur amitié. Je tiens à remercier Sylvie Migot, Jaafar Ghanbaja et Mélanie Emot pour la préparation des lames minces et pour les observations au MET. Je remercie de nouveau Florimonde Lebel et Guillaume Geandier pour les expériences réalisées au synchrotron.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe 303 (permanents et doctorants) qui ont contribué à la réussite de ce travail, ainsi qu'à l'ensemble du personnel des Centres de Compétences et Services Administratifs qui ont contribué au bon déroulement de la thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers les examinateurs et rapporteurs qui ont accepté de faire partie du jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à mes sœurs, mon frère et mes parents pour leur soutien constant. Enfin, je dédie ce travail à ma femme, Julie Denand, pour son soutien quotidien, ainsi qu'à mes enfants, Cédric et Quentin, qui sont tous les trois ma source de joie et qui m'inspirent à persévérer. Je leur dédie donc ce travail.



Table des matières

Introduction **1**

1 La résistivité électrique appliquée aux alliages de titane **5**
1.1 Les alliages de titane . . . 6
1.1.1 Le titane pur . . . 6
1.1.2 Les alliages de titane . . . 7
1.1.3 Transformations de phases dans les alliages de titane . . . 9
1.2 La résistivité électrique . . . 22
1.2.1 La résistivité électrique . . . 22
1.2.2 La résistivité électrique dans les métaux . . . 22
1.2.3 Principaux mécanismes contribuant à la résistivité électrique . . . 23
1.2.4 Application de la résistivité aux alliages de titane . . . 25
1.3 Modélisation de la résistivité électrique . . . 31
1.3.1 Modélisation par une loi des mélanges . . . 32
1.3.2 Modélisation par une loi d'homogénéisation . . . 32
1.3.3 Bornes d'Hashin-Shtrikman . . . 34
1.3.4 Modèle d'homogénéisation avec interface . . . 35

2 Outils d'étude **39**
2.1 Techniques expérimentales . . . 40
2.1.1 Le dilatomètre à cycle rapide - DCR . . . 40
2.1.2 La mesure de résistivité électrique . . . 40
2.1.3 Le four transportable sur lignes synchrotron . . . 48
2.1.4 La Diffraction des Rayons X Haute Energie (DRXHE) . . . 50
2.2 Modélisation par champ moyen . . . 60
2.2.1 Modélisation de la résistivité effective pour un système à n phases . . . 60
2.2.2 Résistivité effective avec deux phases . . . 61
2.2.3 Modèle d'homogénéisation avec interfaces . . . 62
2.2.4 Résistivité effective avec une interface entre les deux phases . . . 67
2.2.5 Limites de la résistivité effective avec interfaces . . . 69
2.3 Conclusion . . . 72

3 Alliage Ti15Mo : formation de la phase ω au cours de revenus **73**
3.1 Matériau d'étude . . . 74
3.1.1 Choix de l'alliage . . . 74
3.1.2 Etat brut de réception . . . 74
3.1.3 Choix des traitements thermiques . . . 75
3.2 Suivi par résistivité électrique in-situ de la formation de la phase ω_{iso} . . . 77
3.2.1 Résistivité électrique lors de la mise en solution β . . . 77

3.2.2 Résistivité électrique lors des recuits isothermes . . . 79
3.3 Suivi par DRXHE in-situ des cinétiques de formation de la phase ω_{iso} . . . 82
3.3.1 Suivi par résistivité électrique in-situ au synchrotron des transformations de phases . . . 82
3.3.2 Teneur en molybdène des phases ω_{iso} et β . . . 83
3.3.3 Étude des paramètres de maille des phases β et ω . . . 84
3.3.4 Évolution de la fraction volumique de la phase ω . . . 86
3.4 Analyse microstructurale . . . 90
3.4.1 Détermination des tailles moyennes des précipités ω_{iso} . . . 90
3.4.2 Évolution de la densité d'interfaces au cours des revenus . . . 93
3.5 Calcul de la résistivité effective . . . 94
3.5.1 Modèle d'homogénéisation à 2 phases . . . 94
3.5.2 Effet du partitionnement chimique durant la précipitation de la phase ω_{iso} . . . 95
3.5.3 Effet des interfaces sur la résistivité de l'alliage . . . 96
3.5.4 Étapes de formation de la phase ω_{iso} . . . 96
3.5.5 Application au modèle d'homogénéisation avec interfaces . . . 97
3.6 Conclusion . . . 105

4 Alliage Ti10Mo : formation de la phase α au cours de maintiens isothermes 107
4.1 Introduction . . . 108
4.2 Caractérisation de l'alliage . . . 108
4.2.1 État brut de réception . . . 108
4.2.2 Choix des traitements thermiques . . . 110
4.3 Suivi par résistivité électrique de la formation de phase α . . . 110
4.4 Suivi par DRXHE in-situ des cinétiques de formation de la phase α . . . 112
4.4.1 Résistivité électrique . . . 112
4.4.2 Identification des phases . . . 113
4.4.3 Évolution des fractions de phases . . . 116
4.5 Caractérisation microstructurale . . . 117
4.5.1 Morphologies . . . 117
4.5.2 Grandeurs caractéristiques . . . 119
4.6 Discussion . . . 121
4.7 Conclusion . . . 124

Conclusion 127

Annexes 131

A Modélisation de la résistivité par une loi d'homogénéisation du type Hashin-Shtrikman 133
A.1 Démarche en champ moyen . . . 134
A.1.1 Calcul du champ électrique moyen . . . 134
A.1.2 Calcul de la densité de courant moyenne . . . 134
A.1.3 Expression de la conductivité effective . . . 134
A.2 Calcul du champ moyen de la conductivité effective dans la deuxième approche . . . 135
A.2.1 Position du problème d'électrostatique . . . 135
A.2.2 Résolution des équations de l'électrostatique . . . 136
A.2.3 Expression de la conductivité effective . . . 139

B Affinement Rietveld 141

B.1 Principe . . . 141
B.2 Le bruit de fond . . . 142
B.3 Le facteur d'échelle . . . 142
B.4 Le facteur de structure . . . 143
B.5 Monochromateur, facteur de Lorentz et corrections géométriques . . . 144
B.6 Fonction de forme des pics . . . 144
B.7 Multiplicité d'une maille . . . 145
B.8 Paramètres à ajuster dans le logiciel Fullprof . . . 146
B.8.1 Données d'entrée communes aux phases . . . 147
B.8.2 Données spécifiques aux phases . . . 147
B.9 Qualité de l'affinement Rietveld . . . 148
B.9.1 Facteurs R basés sur l'intensité (ou les points du diagramme) . . . 148
B.9.2 Facteurs R basés sur les intensités intégrées (réflexions) . . . 148

C Techniques de caractérisation microstructurales **151**
C.1 Préparation des échantillons . . . 151
C.1.1 Échantillons observés au MEB . . . 151
C.1.2 Échantillons observés au MET . . . 151
C.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) . . . 151
C.3 La microscopie électronique en transmission (MET) . . . 156

Bibliographie **163**

Introduction

L'évaluation expérimentale de la résistance électrique ou de la résistivité d'un solide conducteur est depuis longtemps une technique de référence pour la recherche en métallurgie, offrant un moyen pratique d'étudier diverses microstructures et phénomènes physiques. Toutefois, tandis que les méthodes traditionnelles telles que la diffraction peuvent cartographier les intensités dispersées dans deux ou trois dimensions, la mesure de la résistivité électrique ne fournit qu'une valeur unique pour une température et une structure donnée, représentant, pour un matériau isotrope, une moyenne sur toutes les directions de diffusion des électrons de conduction. Avec l'émergence de méthodes plus directes telles que la diffraction des rayons X, des neutrons, ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET) ou la sonde atomique, l'utilisation de cette méthode indirecte dans les études microstructurales a diminué. Néanmoins, bien que l'interprétation des résultats puisse nécessiter le soutien d'autres techniques, les études de résistivité conservent leur intérêt, notamment pour leur simplicité ou en l'absence d'alternatives. Elles sont particulièrement précieuses pour l'étude des défauts, des processus de pré-précipitation, de la mise en ordre à courte et longue distance, de la séparation de phases et de la détermination des compositions et températures critiques de transformation [1]. Les études réalisées dans ces contextes exploitent la sensibilité à la diffusion des électrons de conduction pour révéler des détails microstructuraux à l'échelle atomique et en fournir une caractérisation statistique sur l'ensemble de l'échantillon. Les propriétés électriques des métaux et alliages revêtent également une grande importance dans diverses applications telles que le chauffage, la mesure de température, la transmission de signal et de puissance, les résistances de précision, les dispositifs de commutation et les dispositifs semi-conducteurs. Le développement de nouvelles méthodes et de nouveaux matériaux pour ces applications dépend en grande partie de notre compréhension des processus physiques sous-jacents à ces propriétés.

À un niveau plus fondamental, se pose le besoin de comprendre le processus de diffusion des électrons de conduction dans les solides, en particulier dans des matériaux inhomogènes, c'est-à-dire réels. Bien que de nombreux textes aient été consacrés aux aspects fondamentaux des électrons dans les solides et à des sujets spécifiques tels que les propriétés électriques des métaux purs, les propriétés galvanomagnétiques des métaux purs et les déviations à la règle de Matthiessen [2], l'analyse de l'évolution de la résistivité électrique repose généralement sur des hypothèses simplistes. En effet, il est généralement supposé que la résistivité électrique des matériaux biphasés suive une simple loi de mélange, alors que les théories d'homogénéisation [3, 4] montrent que la résistivité électrique moyenne dépend de la disposition spatiale des deux phases, avec un effet très important quand les résistivités intrinsèques sont très différentes. De plus, dans le cas des hétérogénéités nanométriques évolutives telles que la décomposition spinodale ou les nanoprécipités, il est probable qu'il faille tenir compte de l'influence des interfaces sur la résistivité électrique globale. Le présent manuscrit a pour objectif principal de tester quantitativement les hypothèses communément réalisées afin d'analyser les mesures de résistivité en effectuant une étude conjointe de la résistivité et des microstructures dans le système Ti-Mo.

Le choix de cette classe d'alliage présente plusieurs avantages :

— La contribution complexe du magnétisme à la résistivité électrique intrinsèque peut être écar-

tée ;

— Les alliages étudiés ne comporteront pas de martensite lors d'un refroidissement rapide (la précipitation de la phase ω_{ath} étant considérée différemment), ce qui facilitera l'observation des microstructures des éprouvettes trempées ;

— En outre, ces alliages peuvent présenter deux types de transformation donnant naissance à des microstructures très différentes, ce qui permettra de mettre en évidence les rôles respectifs des différentes contributions, volumique ou interfaciale, au signal de résistivité électrique.

Dans un premier temps, l'étude portera sur la transformation $\beta + \omega_{ath} \rightarrow \beta + \omega_{iso}$ observée à basse température, conduisant à des précipités relativement isotropes mais de tailles nanométriques. Dans ce cas, l'objectif sera de mettre en évidence la contribution des interfaces. Ces résultats expérimentaux seront analysés à la lumière de différentes modélisations du transport électrique à l'échelle continue dans des milieux hétérogènes. Dans un second temps, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ survenant aux plus hautes températures sera étudiée, car elle produit des microstructures très différents, anisotropes, constituées de plaquettes enchevêtrées. De plus, cette transformation doit permettre d'obtenir des microstructures de taille micrométriques, pour lesquelles la contribution volumique à la résistivité est dominante.

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet plus vaste, l'ANR ECUME (Interactions entre courants électriques et évolutions microstructurales) réunissant trois laboratoires : MATEIS [1], l'IJL [2] et le LEM [3]. Les objectifs du projet s'articulent autour de trois axes principaux :

1. La formulation d'un modèle en champ complet rendant compte du couplage entre courants électriques et évolutions de la microstructure ;
2. Le suivi des transformations de phase par mesures de résistivité électrique ;
3. La modification des microstructures par le courant électrique.

Le mémoire se concentre sur le 2e axe de ce projet, structuré en quatre chapitres.

Le 1er chapitre présente une revue bibliographique sur le titane et ses alliages ainsi que sur l'utilisation de la mesure de résistivité électrique en métallurgie et les solutions proposées pour la calculer.

Le 2nd chapitre décrit tout d'abord les principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail pour mesurer la résistivité et suivre in situ les transformations de phases au cours d'un traitement thermique. Les mesures de résistivité sont couplées soit à une une mesure de diffraction des rayons X haute énergie (DRXHE), soit à une mesure de dilatométrie et un développement est réalisé afin d'obtenir des valeurs de résistivité absolues. Les techniques de caractérisations, notamment en microscopie électronique, figurent quant à elles en annexe. Ensuite, le chapitre présente une modélisation de la résistivité effective d'un matériau hétérogène par une approche champ moyen, et le formalisme est étendu à la prise en compte d'un comportement résistif pour les interfaces. Une étude paramétrique est effectuée afin de montrer la contribution des interfaces à la résistivité effective et l'existence de bornes est discutée.

Le 3e chapitre s'intéresse à la formation de la phase nanométrique ω_{iso} dans l'alliage Ti15Mo au cours de revenus à partir d'un état trempé $\beta+\omega_{ath}$. Lors des maintiens isothermes, un comportement non monotone de la résistivité a été observé. Une approche expérimentale a d'abord permis d'analyser conjointement l'évolution des fractions de phases, déterminées par DRXHE, et les caractéristiques morphologiques obtenues par microscopie électronique en transmission (MET). Ces données ont ensuite été intégrées dans un modèle simplifié d'évolution microstructurale. Ce modèle a été couplé

1. Univ Lyon, INSA-Lyon, UCBL, CNRS UMR5510, MATEIS, Villeurbanne, France
2. Université de Lorraine, CNRS, IJL, Nancy, France
3. Université Paris-Saclay, ONERA, CNRS, LEM, Châtillon, France

à une modélisation du transport électrique à l'échelle continue dans un milieu hétérogène, permettant de reproduire le comportement atypique observé de la résistivité.

Le 4e chapitre se focalise sur la formation de la phase micrométrique et sub-micrométrique α dans l'alliage Ti10Mo au cours de maintiens isothermes subséquents à une mise en solution dans le domaine β. Nous montrons que l'évolution de la résistivité change qualitativement avec la température de maintien et suit une évolution monotone ou non-monotone. Une analyse conjointe de l'évolution des fractions de phases, déterminée par diffraction des rayons X à haute énergie (DRXHE), et des caractérisations morphologiques issues de la microscopie électronique à balayage (MEB), permet de mieux cerner le rôle respectif des contributions volumiques et interfaciales dans la réponse en résistivité.

Le dernier chapitre de ce mémoire résume les points clés abordés et propose des orientations de recherche pour la suite du projet.

Chapitre 1

La résistivité électrique appliquée aux alliages de titane

Sommaire

1.1 Les alliages de titane **6**
1.1.1 Le titane pur 6
1.1.2 Les alliages de titane 7
1.1.3 Transformations de phases dans les alliages de titane 9
1.2 La résistivité électrique **22**
1.2.1 La résistivité électrique 22
1.2.2 La résistivité électrique dans les métaux 22
1.2.3 Principaux mécanismes contribuant à la résistivité électrique 23
1.2.4 Application de la résistivité aux alliages de titane 25
1.3 Modélisation de la résistivité électrique **31**
1.3.1 Modélisation par une loi des mélanges 32
1.3.2 Modélisation par une loi d'homogénéisation 32
1.3.3 Bornes d'Hashin-Shtrikman 34
1.3.4 Modèle d'homogénéisation avec interface 35

1.1 Les alliages de titane

1.1.1 Le titane pur

Le titane (Ti) fait partie des éléments du groupe IV tels que le zirconium (Zr) et l'hafnium (Hf) qui présentent des transformations allotropiques à pression atmosphérique normale. A basse température, le titane possède une structure cristalline hexagonale compacte (HCP) appelée phase α dont les paramètres de maille sont fournis dans le tableau 1.1. Le rapport c/a vaut 1,587 qui est inférieur à la valeur théorique des systèmes hexagonaux compacts (1,633). Les trois types de plans les plus denses pour cette phase sont appelés basal ($\{0001\}_\alpha$), prismatique ($\{10\bar{1}0\}_\alpha$) et pyramidal ($\{10\bar{1}1\}_\alpha$), figure 1.1. A partir de 882 °C, une transformation allotropique survient pour former une structure cubique centrée (CC) appelée phase β qui possède 6 plans denses du type $\{110\}_\beta$. Cette phase est stable jusqu'à la température de fusion (1670 °C). La transformation de phase $\beta \leftrightarrow \alpha$ procède selon le mécanisme de Burgers [5] qui conduit à une relation d'orientation cristallographique entre la phase α et β telle que :

$$\begin{aligned} \{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha \\ \langle 111\rangle_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha \end{aligned} \tag{1.1}$$

Selon les relations d'orientations de Burgers (ROB), un cristal cubique centré peut conduire à 12 variants hexagonaux [6].
Les informations sur les phases du titane pur sont présentées dans le tableau 1.1.

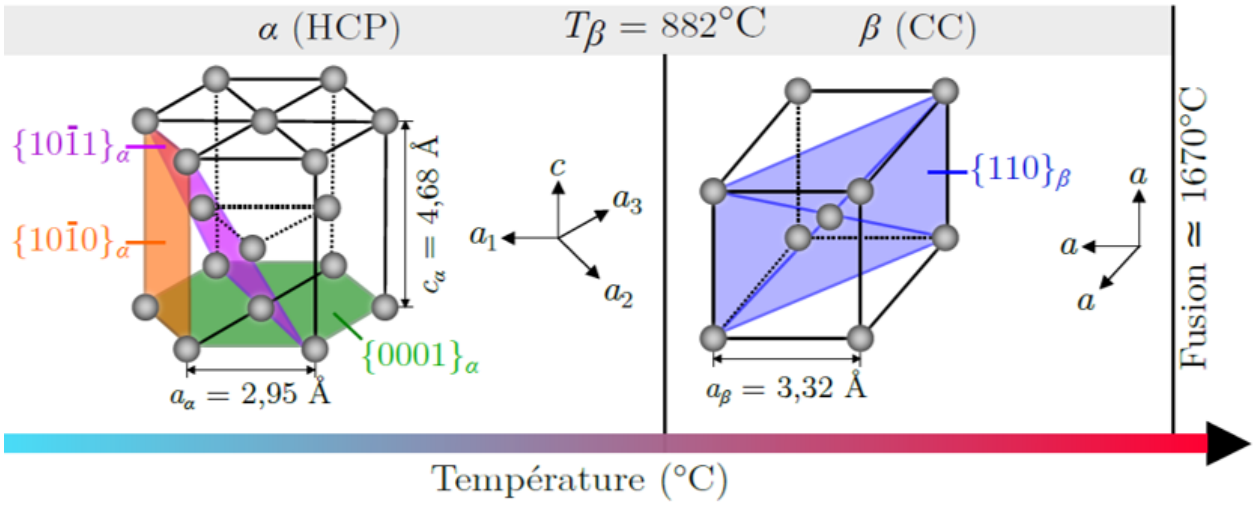


FIGURE 1.1 – Mailles élémentaires du titane pur avec les phases α (HCP) et β (CC), thèse Morgan Goetz, [7].

TABLE 1.1 – Ti pur - description des phases α et β à température ambiante.

Phase	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	CTE [1] ($10^{-6}K^{-1}$)
α	HC	194 D^4_{6h} $P6_3/mcc$	a=b=2,95 ; c=4,68	9 à 10
β	CC	229 O^9_h $Im\bar{3}m$	a=3,32	10,5

1.1.2 Les alliages de titane

En général, les alliages de titane sont classés en trois catégories principales en fonction des éléments d'addition :

— α et quasi-α ;

— $\alpha + \beta$;

— β-métastables et β.

La stabilité des phases α et β dépend essentiellement de la composition chimique de l'alliage considéré. Certains éléments tendent à stabiliser la phase α, appelés éléments α-gènes : Al, Sn, Zr, O, N, C, B. Les trois premiers se substituent à l'élément Ti pour former une solution solide, tandis que O, N et C s'insèrent dans le réseau cristallin en raison de leur faible rayon atomique. Pour quantifier cette tendance, un paramètre appelé aluminium équivalent, Al_{eq} a été défini, [8, 9] :

$$\mathrm{Al_{eq}}\ (\%_\mathrm{m}) = \mathrm{Al} + \frac{\mathrm{Sn}}{3} + \frac{\mathrm{Zr}}{6} + 10 \times (\mathrm{O_2} + \mathrm{C_2} + \mathrm{N}) \tag{1.2}$$

L'ajout de ces éléments tend à décaler la transition $\alpha \rightarrow \beta$ (transus β) vers les plus hautes températures (figure 1.2).

D'autres éléments, appelés β-gènes, favorisent la stabilisation de la phase β et donc décale le transus β vers des températures plus basses. Parmi ces éléments, nous avons les éléments substitutionnels : Mo, V, Nb, Ta, appelés isomorphes et les éléments eutectoïdes : Mn, Cr, Fe, Cu, Ni, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si et H (ce dernier étant en position interstitielle) favorisant la formation de composés intermétalliques, figure 1.3.

Pour quantifier cette tendance, un paramètre nommé molybdène équivalent, $\mathrm{Mo_{eq}}$ a été défini, [8, 9] :

$$\mathrm{Mo_{eq}}(\%_\mathrm{m}) = \mathrm{Mo} + \frac{\mathrm{V}}{1,5} + \frac{\mathrm{Cr}}{0,6} + \frac{\mathrm{Fe}}{0,35} + \frac{\mathrm{Cu}}{1,3} + \frac{\mathrm{Ni}}{3,6} + \frac{\mathrm{Nb}}{3} \tag{1.3}$$

Enfin, il existe d'autres éléments qui ne stabilisent ni la phase α ni la phase β. Ils sont dits neutres : Zr, Hf, Ga, etc.

Ainsi la position des alliages de titane en fonction du rapport $\mathrm{Al_{eq}}/\mathrm{Mo_{eq}}$ permet d'établir un diagramme pseudo binaire, figure 1.4.

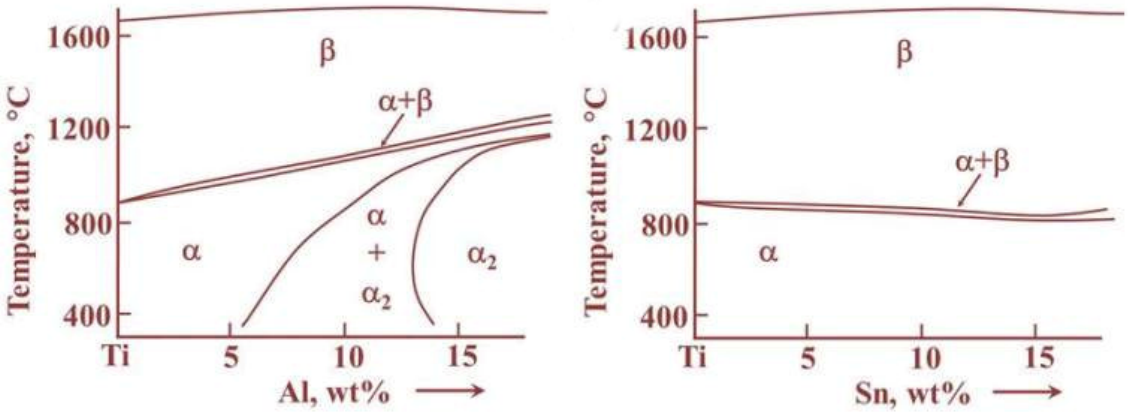


FIGURE 1.2 – Diagrammes pseudo binaires : avec l'augmentation d'aluminium (à gauche) ; avec l'augmentation d'étain (à droite). [10]

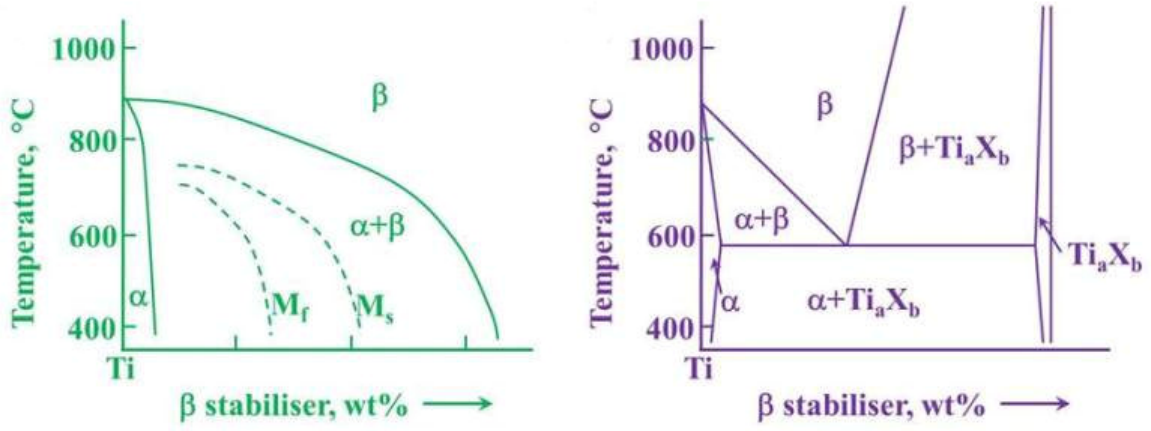


FIGURE 1.3 – Diagrammes pseudo binaires : en fonction de l'ajout d'éléments dits isomorphes (à gauche) ; en fonction de l'ajout d'éléments dits eutectoïdes (à droite). [10]

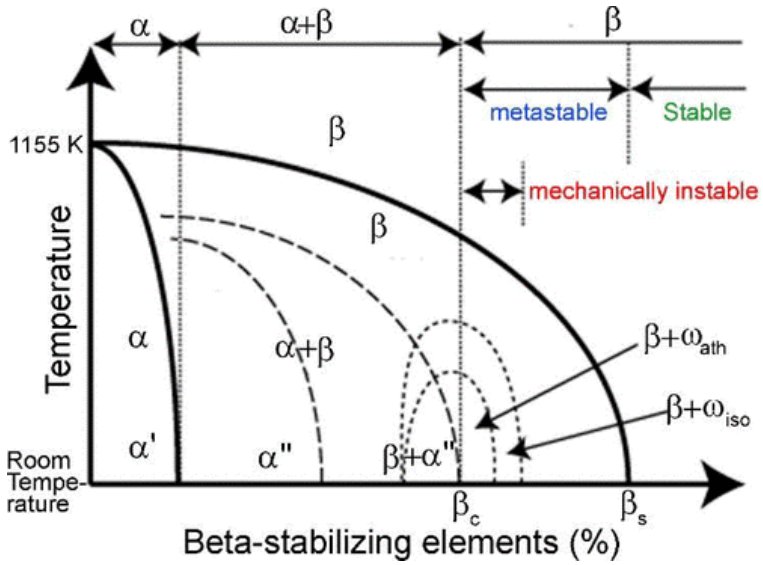


FIGURE 1.4 – Diagramme pseudo binaire des alliages de titane avec les produits de décomposition de la phase β. [11]

Ce diagramme présente l'évolution des phases en fonction de l'enrichissement en éléments bêtagènes. On y distingue les phases d'équilibre α et β, ainsi que des phases hors équilibre (ou métastables) telles que les martensites α' et α'', ou encore les phases nanométriques ω_{ath} et ω_{iso}. L'apparition de ces multiples phases dans les alliages de titane — ou, plus généralement, dans les éléments du groupe IV — est principalement attribuée aux instabilités structurelles et compositionnelles de la phase β (à structure cubique centrée) lors du refroidissement rapide depuis les hautes températures.

Dans cette étude, deux alliages de titane β-métastables sont étudiés. Ces alliages sont qualifiés de β-métastables car leur teneur en éléments β-gènes est suffisamment élevée pour stabiliser partiellement la phase β à température ambiante, après un refroidissement rapide depuis une température supérieure au transus. Dans cet état métastable, la phase β peut, au cours de la trempe, donner lieu à la formation de la phase ω, de structure hexagonale.

Les propriétés des alliages de titane dépendent non seulement de leur composition chimique, mais également de leur microstructure, incluant la nature des phases présentes et leurs morphologies. Or,

cette microstructure est elle-même fortement influencée par les traitements thermiques et thermo-mécaniques appliqués, [12, 13]. Par conséquent, une compréhension fine et détaillée des cinétiques de transformation de phases — en particulier celles impliquant les phases α et ω — est essentielle pour l'optimisation des propriétés mécaniques et fonctionnelles de ces alliages.

1.1.3 Transformations de phases dans les alliages de titane

Les alliages de titane β-métastables présentent une grande variété de microstructures selon leur composition et les traitements appliqués. Il est ainsi possible de former des phases hors-équilibre à la fois lors de la trempe et lors des revenus post-trempe. Dans cette section, nous aborderons les transformations de phases observées dans les alliages Ti-10Mo et Ti-15Mo ($\%_m$).

1.1.3.1 La transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha$

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ dans le titane pur peut être décrite par le mécanisme proposé par Burgers pour le zirconium [5]. Le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte met en œuvre un glissement parallèle aux plans $\{112\}_\beta$ dans les directions $\langle 111\rangle_\beta$, suivi d'un déplacement collectif (shuffle) d'atomes situés dans des plans de type $\{110\}_\beta$ adjacents, d'une quantité $\frac{1}{6}\langle\bar{1}10\rangle_\beta$, figure 1.5. Une rotation de 5,26 rad de l'hexagone autour de l'axe z_3 est enfin appliquée pour aligner la direction dense de type $\langle 111\rangle_\beta$ avec la direction dense de type $[11\bar{2}0]_\alpha$ pour retrouver la relation de Burgers 1.1.

Cette relation d'orientation de Burgers entre la phase β et α est associée à une mémoire de texture dans les alliages de titane [14]. Le fait que les 12 variants ne soient pas distribués de manière

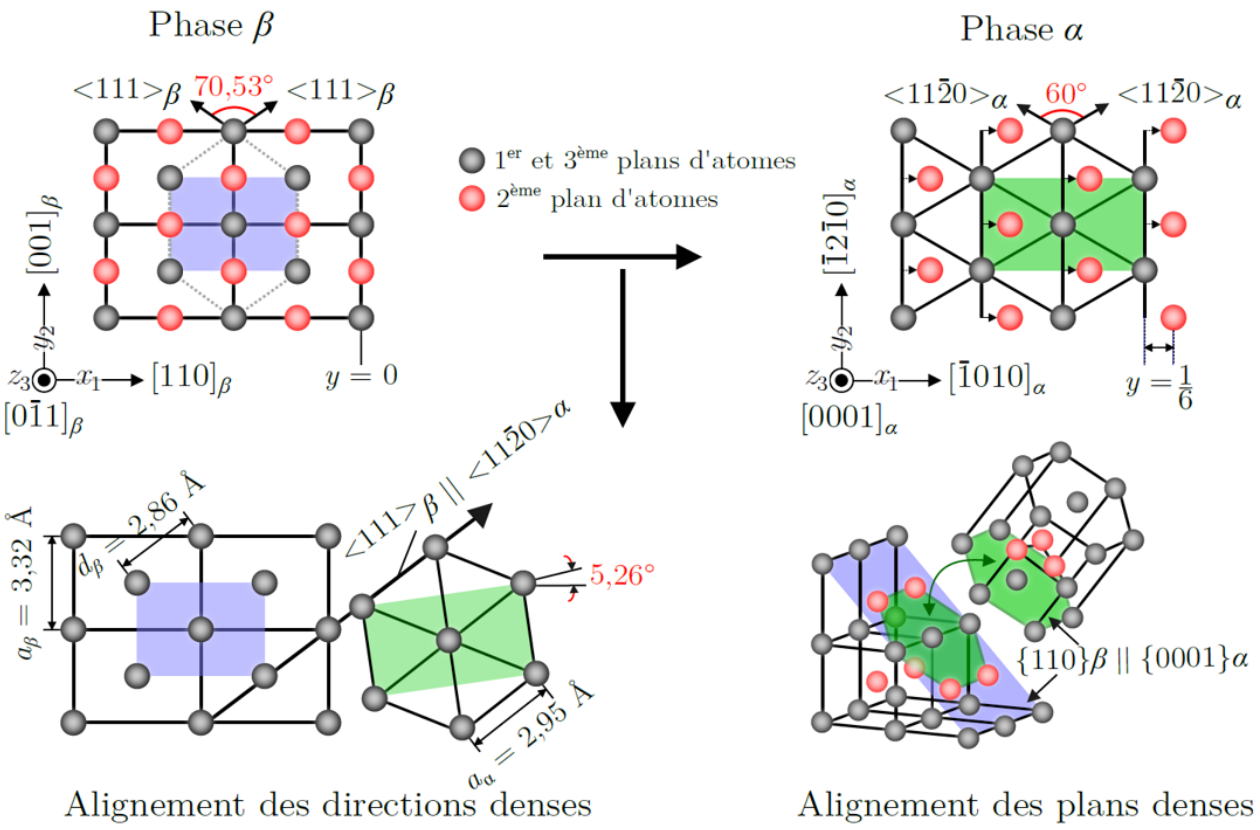


FIGURE 1.5 – Transformation allotropique du titane $\beta \leftrightarrow \alpha$. [7]

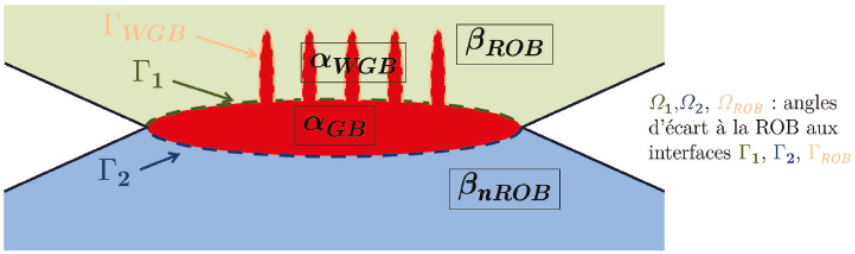


FIGURE 1.6 – Définition des interfaces Γ_1, Γ_2 et Γ_{WGB} entre α_{GB} et le grain β adjacent en ROB (β_{ROB}) et le grain β opposé (β_{nROB}), et entre une colonie α_{WGB} et la phase β. [21]

équiprobable est lié à la nature cristallographique du défaut, à la désorientation et à l'énergie des joints où la phase fille va germer [15, 16]. Les diagrammes d'équilibre [17] montrent que la formation de la phase α entraîne un partitionnement des éléments d'alliage entre la phase mère et la phase fille. La germination puis la croissance vont donc nécessiter la diffusion des espèces avec des déplacements atomiques sur des grandes distances. En fonction du sous-refroidissement depuis le domaine β, différents processus de formation de la phase α peuvent être observés.

1.1.3.2 La transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha_{\mathrm{GB}} + \alpha_{\mathrm{WGB}}$

Dans le cas d'un faible sous-refroidissement, la formation de la phase α est contrôlée uniquement par la diffusion des éléments d'alliage. Le scénario suivant est alors observé, figures 1.6 et 1.7 :

1. Formation de germes sur des points quadruples ou des points triples dans le grain parent où la ROB est respectée [18, 6] ;
2. Propagation de ces germes le long du joint de grain : α_{GB} ;
3. Formation de colonies α_{WGB} à partir de la phase α_{GB} dont elles héritent l'orientation. Elles sont donc toujours en ROB soit par germination sympathique [19] soit par déstabilisation du front de croissance d'α_{GB} [20].

1.1.3.3 La transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha_{\mathrm{WI}}$

La formation de la phase α_{WI} peut résulter de plusieurs mécanismes, conduisant à des morphologies et distributions variées (plaquettes, lattes) [22, 23, 24]. Cette transformation est régie par la relation d'orientation de Burgers (ROB), et les précipités formés sont généralement semi-cohérents. Actuellement, plusieurs mécanismes de formation de la phase α intragranulaire sont identifiés dans la littérature :

— Certaines études suggèrent qu'un cisaillement de la matrice, induit lors du refroidissement, entraîne la formation de défauts tels que les dislocations [24, 25], qui agissent comme des sites de germination hétérogène. Cette hypothèse est étayée par des observations en microscopie électronique en transmission (MET) (figure 1.8) [22].

— Des simulations numériques [26] montrent que l'anisotropie de l'énergie élastique, liée aux transformations impliquant un cisaillement (comme la transformation $\beta \rightarrow \alpha$), est suffisante pour générer des précipités en forme de plaques ou d'aiguilles, typiques d'une morphologie de type Widmanstätten, avec des taux d'allongement constants à sursaturation constante.

— D'autres études propose un mécanisme associé à la formation d'une dispersion très fine de la phase α, lorsque la matrice β subit un fort sous-refroidissement. Ces auteurs [27] avancent l'hypothèse d'une décomposition pseudo-spinodale [28] de la phase β, impliquant de faibles

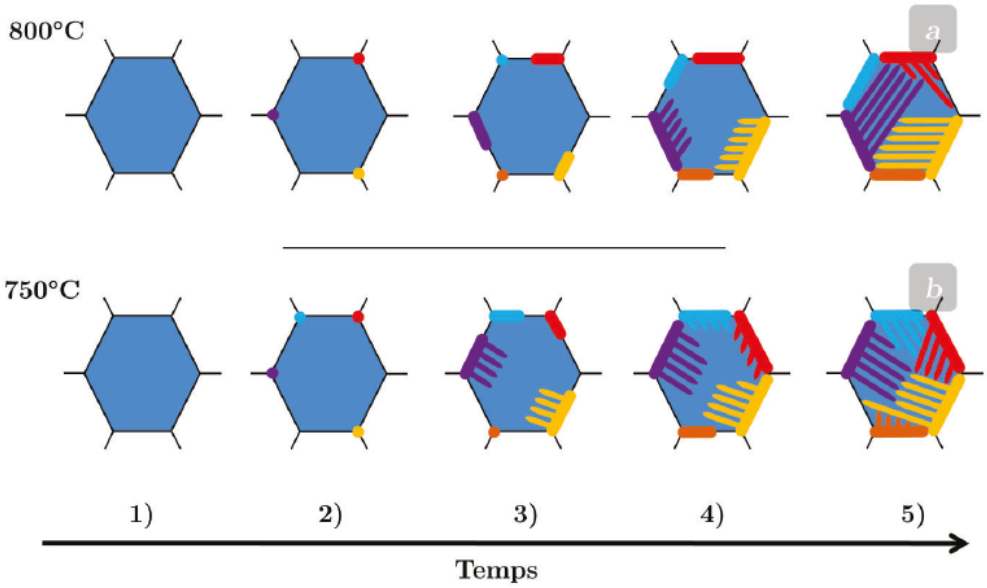


FIGURE 1.7 – Schéma de la séquence de précipitation de la phase α aux joints de grains β/β à 750 °C et 800 °C pour l'alliage Ti17 [21]. 1) avant précipitation, 2) début de formation des grains des grains α_{GB} aux joints triples β, 3) et 4) décoration des joints de grains β/β par les grains α_{GB} et émission des colonies α_{WGB} dans le grain β, 5) fin de transformation.

fluctuations compositionnelles dans la matrice. Les régions appauvries en éléments β-gènes deviennent alors thermodynamiquement favorables à une transformation directe en phase α de composition similaire (transformation congruente). Il en résulte une précipitation intragranulaire très fine de la phase α, se présentant sous forme de clusters de 3 variants prenant une forme triangulaire, afin de minimiser l'énergie élastique inhérente à la déformation de transformation. Une diminution de la température de maintien isotherme entraîne une augmentation du taux de germination (force motrice augmentée), associée à un affinement de la microstructure. Toutefois, l'existence et l'occurrence systématique de cette séparation ne sont pas toujours confirmées [27].

— Par ailleurs, la phase ω, qu'elle soit athermique (formée lors de la trempe) ou isotherme (formée au cours de traitements thermiques), constitue également un site de nucléation privilégié pour la phase α_{WI}, notamment lors de chauffages lents ou de vieillissements isothermes [27, 23, 24]. La morphologie de la phase α ainsi formée peut être aciculaire ou globulaire, en fonction de la composition de la matrice β [23].

Lorsque la phase α précipite à partir du domaine monophasé β, les expériences montrent que la sélection de variants diminue avec l'augmentation du sous-refroidissement. Ainsi, au sein d'un grain β entièrement rempli de précipités de type α_{WI}, les 12 variants permis par la ROB peuvent coexister [22, 24]. D'autres auteurs [17, 26] montrent que l'élasticité de la matrice contrôle la forme et la taille des pointes des précipités, indépendamment des conditions de croissance telles que la sursaturation. Les calculs montrent que les pointes de ces précipités sont plus effilées que les paraboles classiques proposé par Ivantsov [30]. Cette forme non parabolique résulte de l'anisotropie élastique et peut être prédite par des calculs d'équilibre basés sur la mécanique des milieux continus.

Par ailleurs, plusieurs auteurs [22, 25] soulignent l'influence majeure des dislocations sur la sélection des variants lors de la germination et de la croissance. La croissance des plaquettes α s'effectue selon un mécanisme par marches [24], où l'allongement, contrôlé par diffusion volumique, se produit à l'extrémité des plaquettes — zones souvent incohérentes — tandis que l'épaississement résulte du déplacement de marches sur les faces larges semi-cohérentes, limité par la cinétique d'interface.

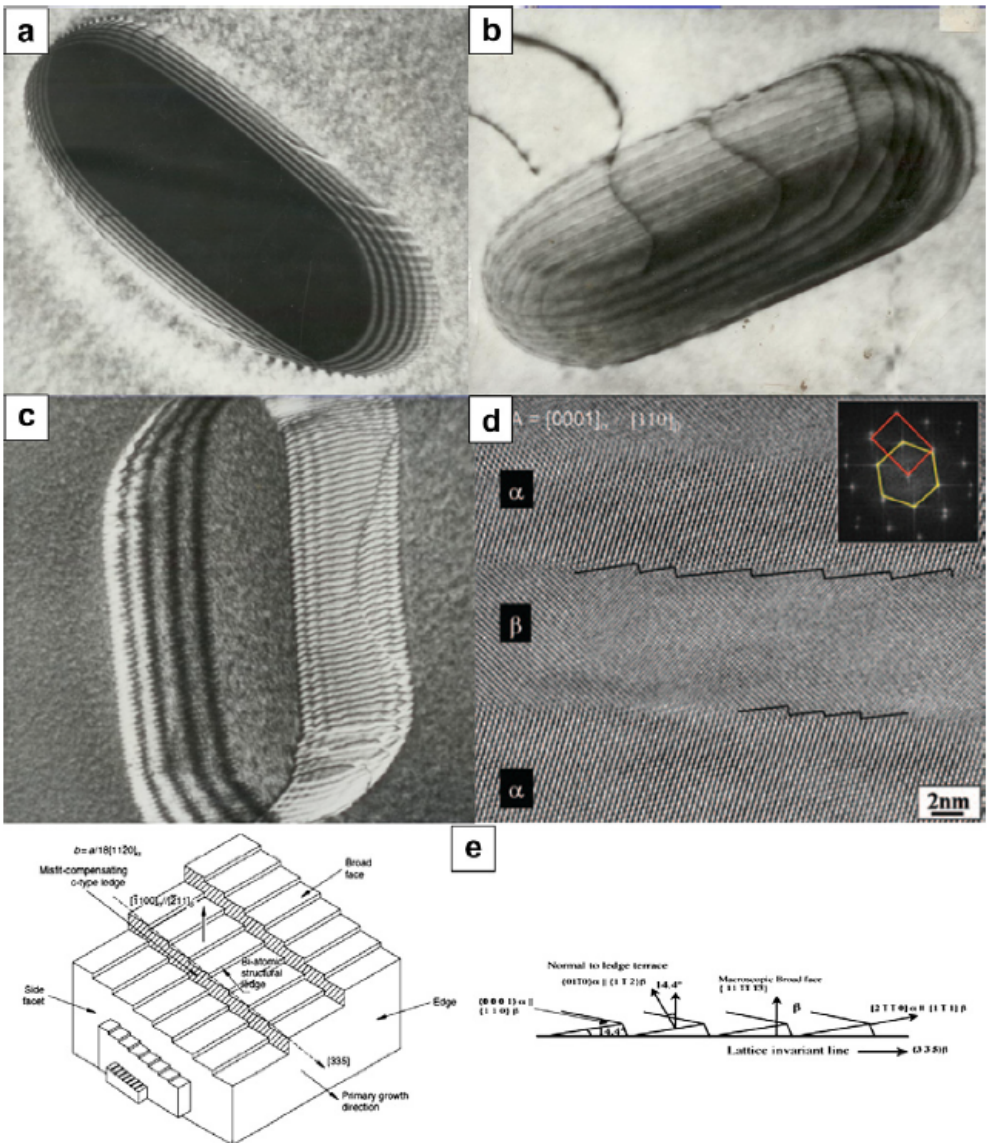


FIGURE 1.8 – La précipitation de la phase α à partir de la phase β : a) un précipité cohérent avec des rebords de croissance, b) dislocations provenant de la matrice dues au désaccord paramétrique avec la matrice, c) une structure d'interface semi-cohérente entièrement formée, d) une image MET haute résolution de la structure d'interface, e) des schémas de la géométrie et de la cristallographie de la structure de l'interface. [29]

Ce processus est fortement influencé par la ségrégation des éléments d'alliage aux interfaces α/β. La composition initiale de la phase α est généralement loin de l'équilibre [7, 27], mais l'évolution ultérieure est gouvernée par la diffusion des solutés. Par exemple, une accumulation locale d'éléments à faible diffusivité comme le molybdène (Mo) a été observée à l'extrémité des plaquettes α_{WI} [24], soulignant le rôle de l'anisotropie de croissance dans la morphologie finale.

En résumé, la formation de la phase α intragranulaire peut résulter de mécanismes de germination homogène ou hétérogène. Sa morphologie est gouvernée par les contraintes élastiques, tandis que la croissance est dominée par un mécanisme de marches interfaciales, combinant diffusion aux pointes et épaississement contrôlé par l'interface. Le partitionnement et la ségrégation des éléments d'alliage, déterminés par leurs diffusivités respectives, influencent significativement la cinétique de croissance et la morphologie finale. La relation d'orientation de Burgers reste généralement respectée, permettant

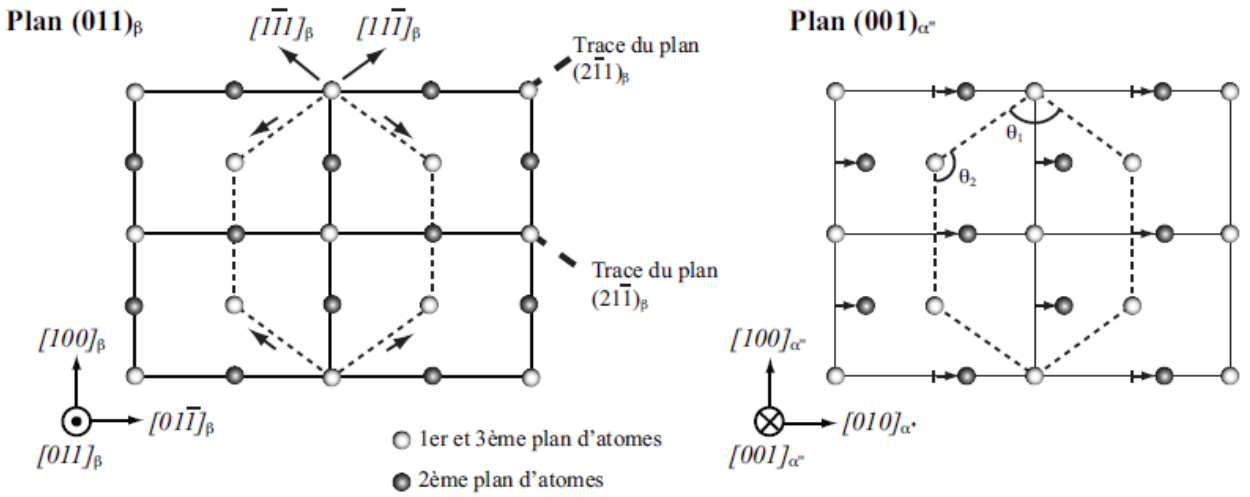


FIGURE 1.9 – Transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ [31].

la formation des douze variants caractéristiques.

1.1.3.4 La transformation $\beta \rightarrow \beta + \alpha''$

La structure cristalline de la phase α'' est orthorhombique, structure généralement rencontrée au cours du passage de la phase α vers la phase β et inversement. Cette structure est produite par un faible déplacement des positions atomiques de la structure hexagonale α. Elle peut être générée à partir de la phase β par un cisaillement de type $(112)\langle 111\rangle_\beta$ de faible amplitude (shuffle) ne conduisant pas totalement à un hexagone (figure 1.9), les angles θ_1 et θ_2 ne valant pas 120° [17]. L'amplitude de ce cisaillement dépend de la concentration des éléments d'alliage. La transformation martensitique α'' implique un processus de déplacement du plan $(110)_\beta$ le long de la direction $\langle 110\rangle_\beta$. Elle présente par rapport à la phase β les relations d'orientation suivantes :

$$\{110\}_\beta \parallel (0001)_{\alpha''}$$
$$\langle 111\rangle_\beta \parallel \langle 101\rangle_{\alpha''}$$

La martensite α'' a été observée dans de nombreux alliages $\alpha+\beta$ et dans certains alliages binaires tels que Ti-Mo après une trempe rapide [32, 33]. Elle apparaît généralement dans les alliages très alliés à la place de la phase α'. Ainsi en augmentant la fraction d'éléments β-gènes, il est possible que cette martensite α'' se change en phase ω puis reste uniquement β [34].

1.1.3.5 La transformation $\beta \rightarrow \beta + \omega_{\text{ath}} \rightarrow \beta + \omega_{\text{iso}}$

La phase ω est une phase métastable qui se forme dans les alliages de titane contenant pour la plupart des métaux de transition qui stabilisent la phase cubique centrée (bcc) à haute température (alliages β-métastable). On parlera de la phase ω athermique (ω_{ath}) de la phase formée lors de la trempe depuis le domaine β et de la phase ω isotherme (ω_{iso}) celle formée au cours d'un revenu du matériau trempée.

La phase ω_{ath} *Mécanisme général de formation*

L'apparition de la phase ω_{ath} est obtenue après trempe, depuis les hautes températures, et inhibe la réorientation de la phase α'' [35]. Comme pour les transformations martensitiques, la

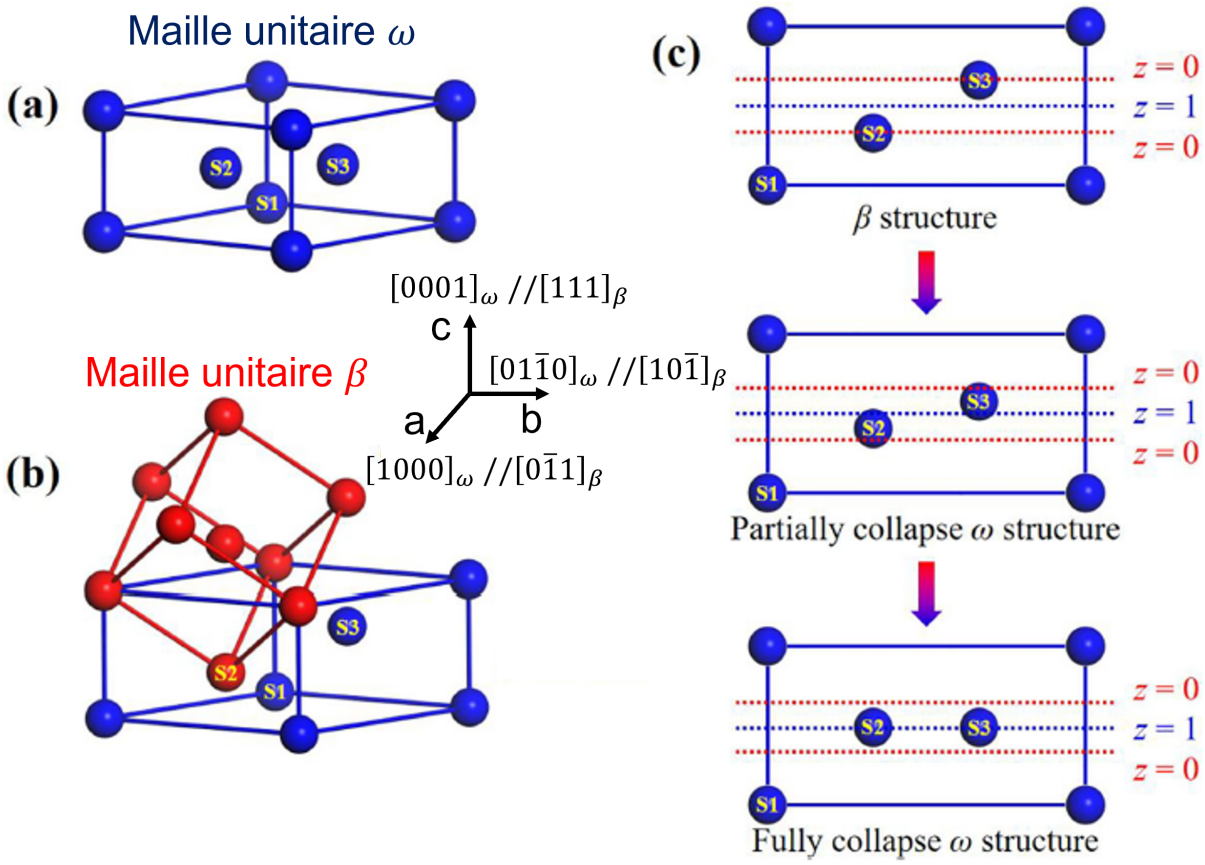


FIGURE 1.10 – (a) Structure cristalline de la phase ω (b) Relation géométrique entre la phase β et la phase ω (c) Plans atomiques $(1\bar{1}0)_\beta \parallel (11\bar{2}0)_\omega$ montrant un processus de contraction du réseau de la structure β à la structure ω. [44]

transformation β vers ω_{ath} est un processus displacif et sans diffusion [36, 37, 38, 39, 40]. Cela signifie que la transformation se produit par un mouvement coopératif des atomes sans changement de composition globale. La composition des précipités ω_{ath} est généralement équivalente à celle de la matrice β parente [37, 41]. La transformation $\beta \rightarrow \omega$ est caractérisée par une petite hystérésis de température [39]. Au niveau atomique, la phase ω_{ath} se produit via un mécanisme de déplacement impliquant divers degrés de contraction de paires alternées de plans $\{111\}_\beta$ le long de la direction cristalline $\langle 111\rangle_\beta$ vers une position intermédiaire, aboutissant à une région de symétrie hexagonale, figure 1.10, [37, 41, 38]. Ce mécanisme est une réponse à un ramollissement (softening) du mode phonon longitudinal $\frac{2}{3}[111]_\beta$ [40, 42, 43]. Les déplacements corrélés qui en résultent transforment localement le réseau bcc en structure ω hexagonale [39].

Le début de cette transformation est repérée par la température T_0 qui peut être obtenue expérimentalement (par résistivité électrique, DRXHE), mais aussi par calculs thermodynamiques [43, 45] (Fig. 1.11).

La taille des précipités ω_{ath} est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le cas de l'alliage Ti15Mo, une taille de l'ordre de 2 - 5 nm est rapportée par analyse HRTEM par Sabeena et al. [46]. La présence de cette phase est observée par MET et DRXHE pour cet alliage.

Lorsque la contraction est complète, la phase ω_{ath} présente une structure hexagonale. En revanche, une contraction partielle donne une symétrie trigonale, qui dépend de la stabilité de la phase β. Le degré de contraction et la quantité de transformation athermale par déplacement augmentent avec la vitesse de refroidissement. Par ailleurs, Li et al. [47] ont montré par calculs que le

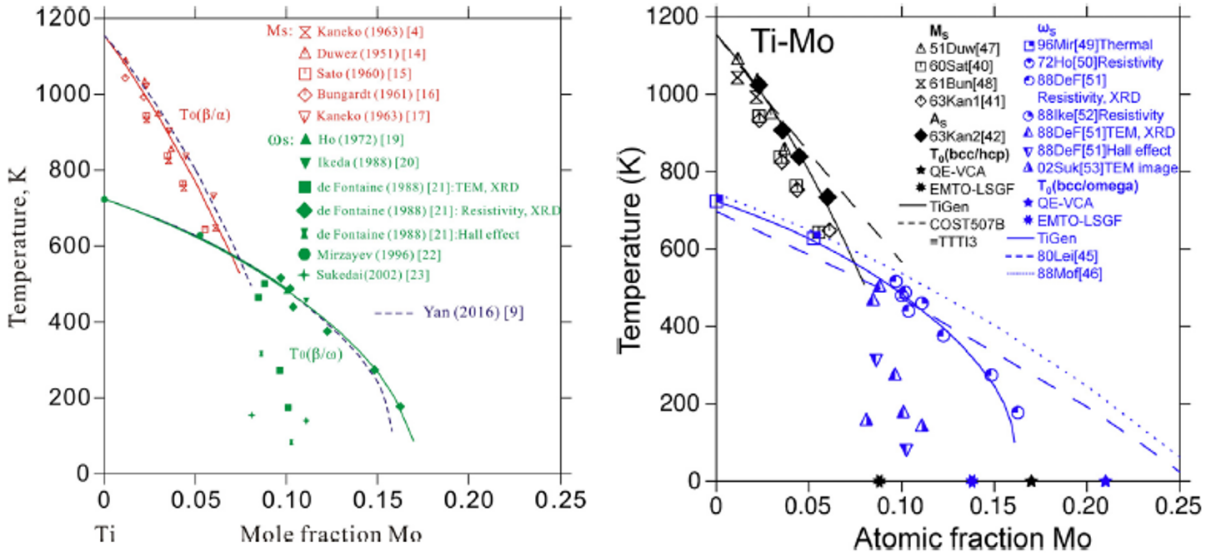


FIGURE 1.11 – Système binaire Ti-Mo où les $T_{0\beta/\alpha}$ et $T_{0\beta/\omega}$ calculés sont comparés aux données expérimentales.

degré de collapse dépend de la fraction de Mo au sein de la phase ω. La structure ω est un cristal hexagonal non compact avec un groupe d'espace $P6/mmm$ (No. 191). Les positions relatives dans le repère de la maille hexagonale sont $(0,0,0)$ pour le site S1, $(2/3,1/3,1/2)$ pour le site S2, et $(1/3,2/3,1/2)$ pour le site S3 dans le repère hexagonal, figure 1.10.

La transformation $\beta \rightarrow \omega$ peut être décrite dans le repère cubique, présenté figure 1.10, qui en fin de transformation présente une translation des atomes S2 et S3 de $(2/3,1/3,1/3)$ et $(1/3,2/3,2/3)$ à $(2/3,1/3,1/2)$ et $(1/3,2/3,1/2)$ dans le repère hexagonal. L'obtention de la structure ω est alors obtenue en ajustant les paramètres de maille a_ω et c_ω. Ce mécanisme conduit aux relations d'orientation donnée par [48, 44, 43, 49] :

$$\{110\}_\beta \parallel (11\bar{2}0)_\omega$$
$$\langle 111\rangle_\beta \parallel \langle 0001\rangle_\omega$$

La relation entre les constantes de maille a_ω et c_ω de la maille unitaire ω et la constante de maille a_β de la maille unitaire β conventionnelle peut être écrite comme suit, [44] :

$$a_\omega \simeq \sqrt{2} a_\beta$$
$$c_\omega \simeq \frac{\sqrt{3}}{2} a_\beta$$

Un grain β peut conduire à la formation de quatre variants de la phase ω qui dépendent du choix de la direction $\langle 111\rangle_\beta$ choisie pour l'effondrement du plan [50, 49]. Un exemple de coexistence de deux variants de la phase ω est présenté sur la figure 1.12.

Influence de la teneur en Mo

Le molybdène (Mo) est un stabilisateur efficace de la phase β [44, 49, 43]. Des expériences par diffraction des rayons X ont montré que la phase ω disparaît progressivement avec l'augmentation de la teneur en Mo [44]. Les calculs ab initio ont indiqué l'existence d'une barrière d'énergie qui empêche

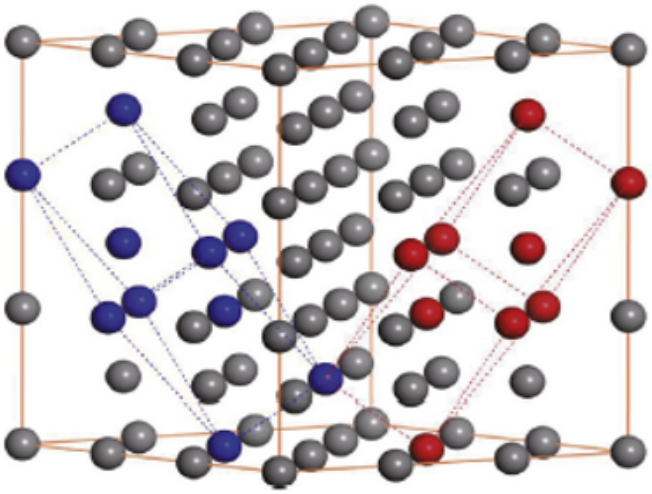


FIGURE 1.12 – Superstructure de $3 \times 3 \times 3$ fois de la maille cubique centrée β, dans laquelle deux mailles hexagonales ω (sphères bleues et sphères rouges) d'orientations différentes. [51]

la transformation spontanée $\beta \rightarrow \omega$ [44]. Cette barrière d'énergie totale provient de l'effondrement du réseau et de la déformation du réseau. L'effet de l'effondrement du réseau sur la barrière d'énergie est plus significatif que l'énergie de déformation cohérente causée par la déformation du réseau.

Instabilités compositionnelles et structurales

Des études expérimentales directes, notamment en tomographie par sonde atomique (APT) et en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRSTEM), ont mis en évidence une séparation de phases au sein de la matrice β de l'alliage Ti9Mo $\%_{\text{at}}$ [37]. Lors du refroidissement rapide, une instabilité compositionnelle apparaît dans la structure cubique centrée, entraînant une séparation en régions nanométriques enrichies et appauvries en Mo, suggérant un mécanisme de décomposition spinodale. Il a été démontré que l'initiation de l'effondrement des plans $\{111\}_\beta$ se produit préférentiellement dans les zones appauvries en Mo [37, 52], ces dernières étant énergétiquement favorables à la transformation displacive. La phase ω embryonnaire qui en résulte, observée à l'état rapidement refroidi, présente une transformation partielle, tant sur le plan structural (décalage des colonnes atomiques $\{111\}_\beta$) que compositionnel, étant loin de l'équilibre thermodynamique [37]. Le processus de formation de la phase ω est schématisé dans la figure 1.13.

Débat sur la composition de la phase ω_{ath}

Bien que la définition traditionnelle de la phase ω_{ath} indique qu'elle conserve la composition de la matrice β parente et se forme par un mécanisme sans diffusion [37, 41, 38], des études plus récentes suggèrent un aspect plus nuancé, en particulier dans les alliages Ti-Mo. Certaines recherches montrent que le clustering du Mo (séparation de phases) se produit concurrentiellement avec les instabilités structurales menant à la précipitation de la phase ω. L'évidence expérimentale directe dans les alliages Ti-Mo soutient l'idée que les embryons de phase ω se forment par l'effondrement displacif partiel des plans $\{111\}_\beta$ au sein de régions de la matrice bcc contenant plusieurs $\%_{\text{at}}$ de Mo en moins [37]. Une transformation $\beta \rightarrow \omega$ de mode mixte, où les composants displacifs et diffusionnels sont étroitement couplés et changent continuellement et concurremment, a été proposée [37, 38]. Cependant, d'autres études n'ont pas observé de variation compositionnelle associée à la formation de la phase ω_{ath} athermique, retenant la composition de la matrice [53].

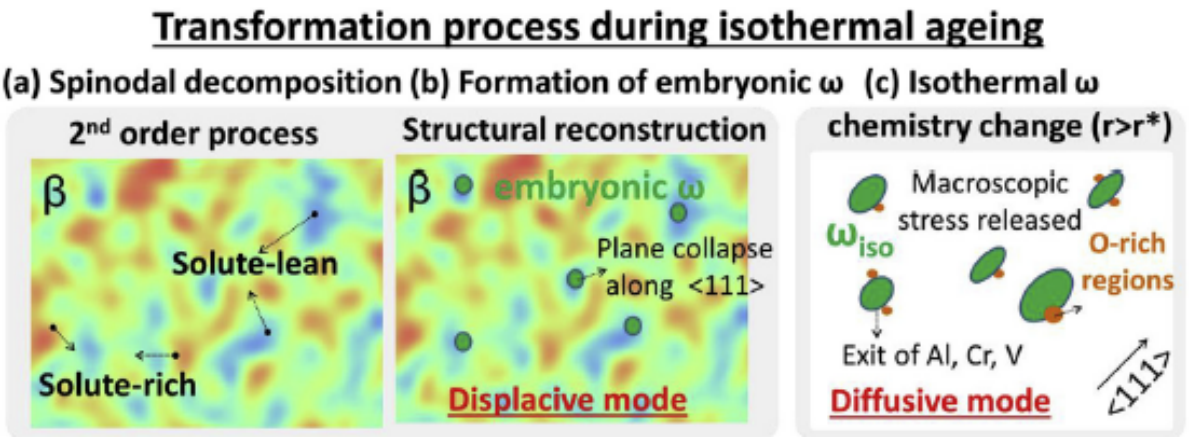


FIGURE 1.13 – Chemins de transformation d'ω_{ath} et d'ω_{iso} au cours d'un vieillissement isotherme : (a) Décomposition spinodale cohérente de β, (b) Embryons d'ω se formant dans une certaine plage de composition le long de $< 111 >_\beta$, (c) Taille d'ω_{ath} atteignant une valeur critique, passage d'ω_{ath} en ω_{iso} via un mode diffusif [38]

.

Origine aux niveaux atomique et électronique

Des calculs de premiers principes suggèrent que la facilité de formation de la phase ω dans les structures de cluster pauvres en Mo-Ti-Mo- est due à la faible barrière d'énergie dans le chemin d'effondrement, causée par une distorsion réduite du réseau, ainsi qu'à un ramollissement du module de cisaillement dans les directions $\langle 111 \rangle$, résultant d'une petite différence de densité de charge [52]. La structure effondrée la plus stable dépend de l'énergie de faute d'empilement minimum parmi différents degrés d'effondrement, en accord avec la plus petite différence de densité de charge. L'instabilité compositionnelle et structurelle concurrente de la phase ω est attribuée à l'effet de couplage de la structure de cluster avec la faute d'empilement, à partir des bases atomiques et électroniques [52].

En résumé, la formation de la phase ω_{ath} dans les alliages de titane, y compris les alliages binaires Ti-Mo, est principalement un mécanisme displacif, sans diffusion au sens strict (conservation de la composition globale). Cependant, des recherches récentes, particulièrement dans les systèmes Ti-Mo, suggèrent que la transformation peut être initiée ou facilitée dans des régions localement appauvries en Mo créées par des fluctuations compositionnelles préexistantes ou des instabilités concurrentes, remettant en question la notion stricte d'une composition identique à la matrice β parente au niveau local ou aux premiers stades de formation [37, 52].

La phase ω_{iso} Par ailleurs, la transition de la phase ω_{ath} vers la phase ω_{iso} serait indirectement induite par l'augmentation des contraintes mécaniques macroscopiques, telles que la pression hydrostatique et les contraintes élastiques. Lorsqu'une taille critique est atteinte pour les précipités ω_{ath}, la phase ω_{iso} devient thermodynamiquement stable. La phase ω_{iso} se forme par vieillissement à basse température dans les alliages de titane β-métastables, obtenus par trempe depuis une température supérieure au transus β [54]. Ce processus de précipitation est contrôlé par diffusion, impliquant le rejet des éléments d'alliage (stabilisateurs β) hors des particules ω_{iso} vers la matrice β environnante, pour adopter une composition pseudo-équilibrée, généralement appauvrie en solutés [52, 38, 55, 56], figure 1.13.

Des analyses en sonde atomique, sur l'alliage Ti9Mo $\%_{at}$, montrent une grande différence de teneur en Mo entre les régions β et ω avec un rejet substantiel de Mo des précipités ω en croissance au cours d'un recuit isotherme à 475 °C [37]. La teneur moyenne en Mo de la phase ω est d'environ

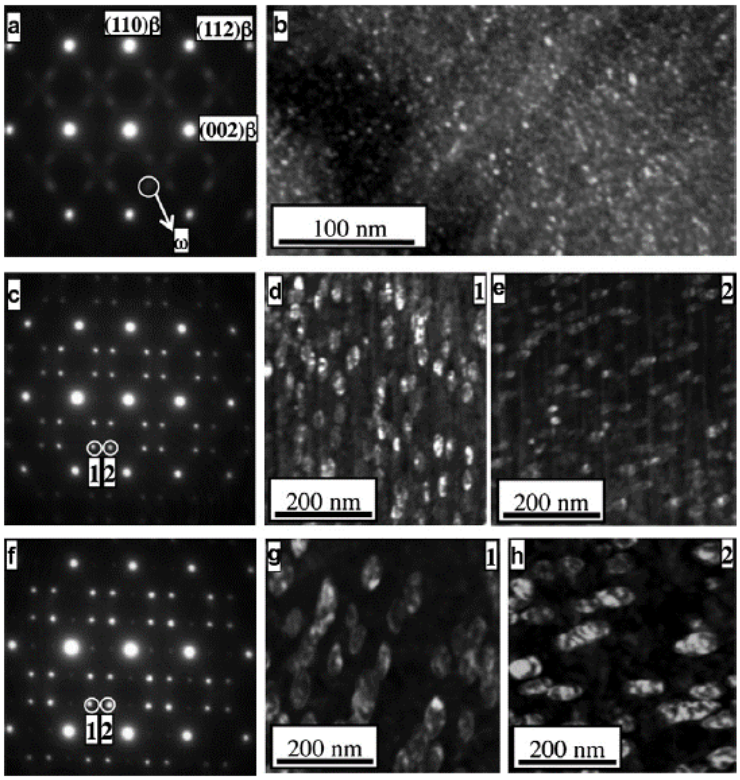


FIGURE 1.14 – Observation MET en SAED et dark field de l'alliage Ti9Mo ($\%_{at}$) : a-b) Après trempe, c-e) Après maintien de 30 min à 475 °C, f-h) Après maintien de 48 h à 475 °C. [41]

$4\,\%_{at}$ après 30 min de maintien et de $2\,\%_{at}$ au bout de 48 h, confirmant ainsi que la formation de la phase ω_{iso} est bien contrôlée par la diffusion. Par conséquent, la croissance des précipités ω a entraîné une partition accrue du Mo entre les phases β et ω par rapport à la condition de refroidissement rapide, figure 1.14. Les précipités ω sont non seulement plus gros, mais présentent également un effondrement complet des plans $(111)_\beta$. Ainsi, il est évident que la croissance et le grossissement des précipités ω sont couplés à la partition compositionnelle du Mo, qui diffuse hors de ces précipités dans la matrice β environnante.

Forme des précipités ω_{iso}

La forme des précipités est contrôlée par la compétition entre plusieurs contributions énergétiques, principalement l'énergie interfaciale et l'énergie élastique. Les précipités évoluent pour minimiser l'énergie totale du système [57, 58].

— Énergie interfaciale : En l'absence de contraintes élastiques, la forme d'équilibre d'une particule est déterminée uniquement par l'énergie interfaciale et sa dépendance à l'orientation cristallographique. La minimisation de l'énergie interfaciale totale, sous contrainte de volume constant, conduit à des formes convexes, dont la construction de Wulff est un exemple pour trouver le minimum global [59]. Si l'énergie interfaciale est isotrope, la forme d'équilibre sera sphérique (en 3D) ou circulaire (en 2D), car ce sont les formes qui minimisent la surface pour un volume donné. En revanche, si l'énergie interfaciale est anisotrope (dépend de l'orientation), la forme d'équilibre présentera des facettes correspondant aux orientations de faible énergie interfaciale [57, 58].

— Énergie élastique : Les contraintes élastiques, résultant du misfit entre le précipité et la matrice et de l'inhomogénéité élastique (différence des constantes élastiques) entre les phases,

influencent fortement la forme des précipités. L'énergie élastique peut altérer la forme d'équilibre par rapport à celle qui minimiserait l'énergie de surface seule. La minimisation de l'énergie élastique est un moteur important de l'évolution microstructurale. Un paramètre sans dimension (L), équation 1.4, indique la contribution relative de l'énergie élastique par rapport à l'énergie interfaciale, et sa valeur dépend de la taille de la particule : plus la particule est grande, plus les effets élastiques deviennent importants [57, 58].

$$L \simeq \frac{E_{S\omega-\beta}}{C44\,\epsilon_0^2} \tag{1.4}$$

où $E_{S\omega-\beta}$ est l'énergie d'interface entre le précipité et la matrice (ici ω_{iso} et β). $C44$ est le module de cisaillement lorsque le matériau est isotrope. ϵ_0 correspond au misfit entre le précipité et la matrice.

Le misfit est la source de la contrainte élastique initiale. L'anisotropie élastique du matériau (la dépendance des constantes élastiques à la direction cristallographique) interagit avec le misfit pour déterminer les orientations cristallographiques préférées pour l'alignement ou l'aplatissement des précipités afin de minimiser l'énergie élastique. Un fort misfit favorise des formes déterminées par la minimisation des contraintes élastiques dans la matrice, tandis qu'un faible misfit permet à l'énergie de surface anisotrope de jouer un rôle plus important dans la détermination de la forme.

Dans le cas d'alliages Ti-Mo, les précipités ω_{iso} sont cohérents dans la matrice, entraînant une valeur de ϵ_0 très faible. Par conséquent, la composante liée à l'énergie élastique devient négligeable devant l'énergie interfaciale. La forme des précipités est alors principalement liée à l'anisotropie d'interface. Dans le cas d'alliages binaires du type Ti-Mo, les précipités ω_{iso} possèdent une forme ellispoïdale, figure 1.14. L'épaisseur de l'interface β/ω a été mesuré pour le maintien de 475 °C-30 min par HRTEM le long de la direction $(1\bar{1}0)_\beta \parallel (11\bar{2}0)_\omega$ [37]. Des bords distincts, marqués par des lignes droites, sont visibles à cette interface. Les dimensions de ces bords semblent être d'environ 1 nanomètre et étant donné que les précipités ω sont entièrement cohérents avec la matrice β, ces bords sont probablement des bords de croissance.

Suivant le système étudié, la compétition entre énergie interfaciale et élastique peut différer. Par exemple, dans les alliages Zr-Nb, la forme des précipités est plutôt cuboïdale, comme le montre le modèle de champ de phase 3D [36]. En effet, l'ajout d'une énergie élastique transforme la particule ω en un losange bordé de facettes qui évolue suivant sa direction $\langle 111 \rangle$ (Fig. 1.15). Dans le cas où l'énergie interfaciale est anisotrope, la particule ω prend alors la forme d'un ellipsoïde, d'autant plus que la contribution interfaciale est croissante. De plus, l'augmentation de la contribution interfaciale ou élastique, dans la modélisation en champ de phase, favorise la rétention d'une microstructure à deux phases $\omega + \beta$. En réalité, un terme de couplage de déplacement-composition localisé joue un rôle supplémentaire dans la rétention d'une microstructure mixte [39]. À travers des expériences de DRX, Zhang et al. [60] ont constaté que la phase ω disparaît progressivement avec l'augmentation de la teneur en Mo.

À mesure que la taille du précipité (ou le paramètre L) augmente, la forme d'équilibre peut subir des changements qualitatifs, passant par des points de bifurcation. Par exemple, une particule initialement sphérique (due à la prédominance de l'énergie interfaciale à petite taille) peut devenir tétragonale, puis se transformer en une forme symétrique d'ordre quatre, et enfin subir une bifurcation vers des formes symétriques d'ordre deux (allongées) alignées le long des directions élastiquement douces [57].

En conclusion, pour les précipités cohérents, la forme des précipités dépend de la compétition entre l'anisotropie d'énergie élastique et de l'énergie surfacique. Quand le misfit est important, la forme est cuboïdale [36]. Quand le misfit est petit, l'anisotropie de surface prédomine, menant à une forme ellipsoïdale [37].

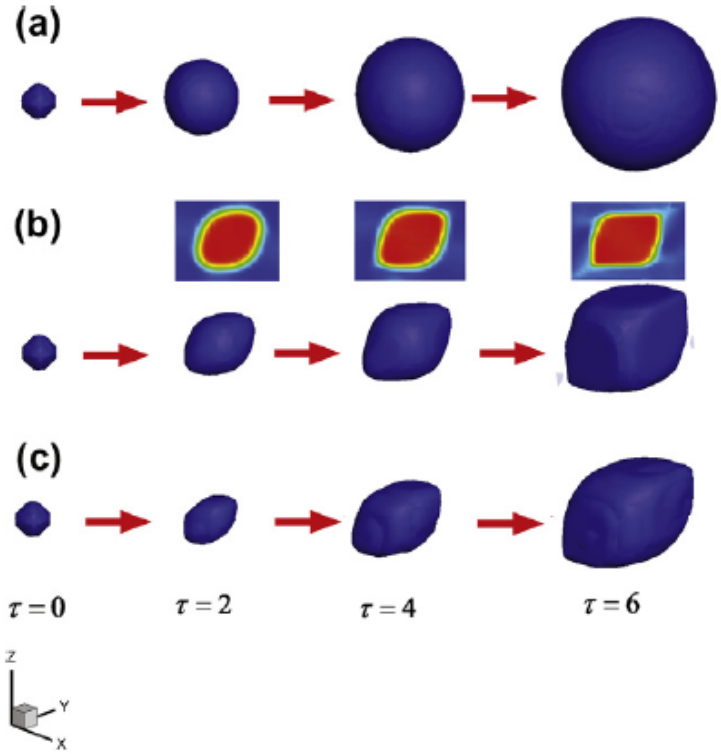


FIGURE 1.15 – Forme d'une particule ω : a) Énergie interfaciale isotrope sans énergie élastique, b) Énergie interfaciale isotrope avec énergie élastique, c) Énergie interfaciale anisotrope avec énergie élastique. τ est un pas de temps arbitraire [36].

Taille et fraction des précipités ω_{iso}

Plusieurs techniques ont été utilisées pour étudier quantitativement l'évolution de la phase ω_{iso}, notamment :

- La diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles (SAXS/SANS). Ces méthodes permettent une analyse quantitative à l'échelle nanométrique, fournissant des informations sur la taille, la fraction volumique et la partition des éléments entre les phases précipitée et matrice [54] ;
- La microscopie électronique en transmission (MET) pour observer la morphologie et la taille des précipités [55] ;
- La spectroscopie par résonance ultrasonore (RUS) pour estimer la fraction volumique et les constantes élastiques, tirant parti du fort contraste des modules élastiques entre les phases β et ω [55] ;
- La mesure de la résistance électrique, qui peut également suivre l'évolution des transformations de phase [56].

Les études basées sur ces techniques ont montré l'évolution suivante de la taille et de la fraction volumique de la phase ω_{iso} lors du vieillissement isotherme.
Dans l'alliage Ti13Mo $\%_m$, la taille moyenne des précipités ω au cours d'un vieillissement à 300 °C pendant 4 h semble constante à environ 2 nm (diamètre moyen). Les évolutions des fractions volumiques sont quant à elles résumées dans le tableau 1.2, permettant de comparer les techniques SAXS et SANS après 1 h et 4 h de maintien [54].

TABLE 1.2 – Ti13Mo : Évolution de la taille des précipités et de la fraction volumique d'ω par SAXS and SANS [54].

Temps (h)	f_ω **SAXS** ($\%_{\text{vol}}$)	f_ω **SANS** ($\%_{\text{vol}}$)	$\bar{R}$ **SAXS (nm)**	$\bar{R}$ **SANS (nm)**
1	29 - 36	35 - 40	$1{,}1 \pm 0{,}1$	$1{,}0 \pm 0{,}1$
4	35 - 43	40 - 48	$1{,}2 \pm 0{,}1$	$1{,}1 \pm 0{,}1$

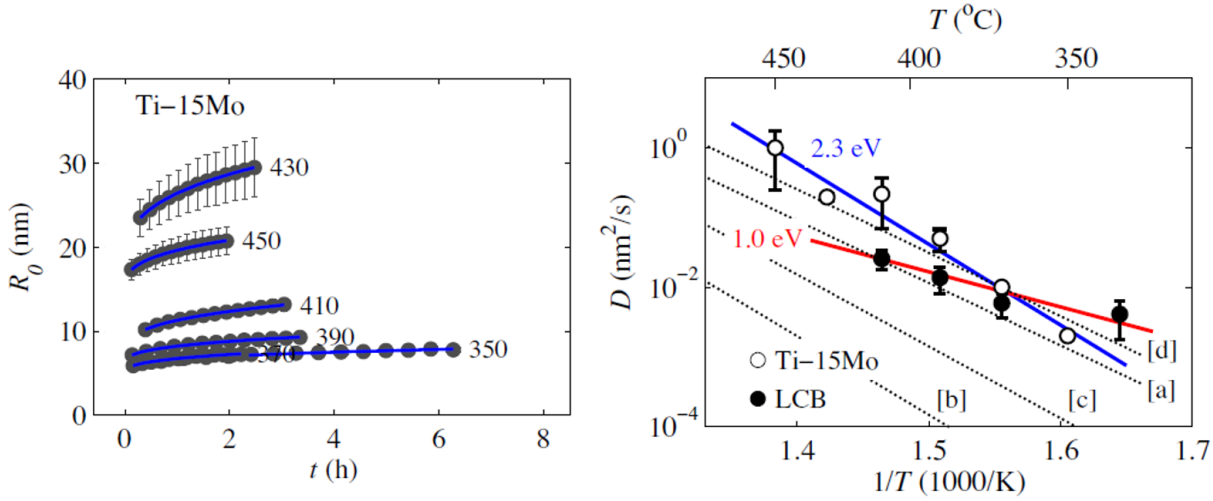


FIGURE 1.16 – Évolution du rayon moyen des précipités ω fittant avec une loi en $t^{1/3}$ (lignes bleues). Coefficients de diffusion de Mo/β-Ti comparés à la littérature [a,b,c,d]. [61]

Cette observation, avec une taille de précipité constante mais une fraction volumique croissante, indique principalement une augmentation de la densité numérique des précipités dans ce laps de temps, plutôt qu'un grossissement.

Dans l'alliage Ti15Mo $\%_{\text{m}}$, les études in-situ par SAXS lors du vieillissement isotherme entre 350 °C et 450 °C ont montré que la taille moyenne des particules et la distance inter-particules augmentent avec le temps de vieillissement [61]. La distribution des particules de phase ω dans la matrice β n'est pas aléatoire, mais les particules ω sont ordonnées dans une surstructure cubique avec des axes le long des directions $\langle 100 \rangle_\beta$. Cet ordonnancement spontané a été attribué à la minimisation de l'énergie élastique inter-particulaire de la phase β cubique centrée qui est élastiquement anisotrope. La croissance des particules ω suit une évolution en $t^{1/3}$, conformément à la théorie de Lifshitz–Slyozov–Wagner (LSW) basée sur l'hypothèse que chaque interface entre un précipité et sa matrice est une interface abrupte. La croissance finit par se stabiliser, atteignant une taille maximale de quelques nanomètres, en raison des interactions élastiques entre les particules ω. Le rayon moyen est approximativement proportionnel à la distance inter-particules, avec un facteur de proportionnalité d'environ 1/3. À partir de ces analyses, les auteurs ont également déterminé, dans la gamme 350 – 450 °C, l'évolution du coefficient de diffusion du Mo ainsi que le rayon moyen équivalent des précipités, figure 1.16.

Les mesures par RUS et TEM sur des échantillons vieillis ont donné des estimations de taille et de fraction volumique plus élevées pour des temps de vieillissement plus longs ou des températures plus élevées : environ 7 nm x 4 nm avec une fraction volumique estimée d'environ 60 $\%_{\text{vol}}$ après 64 h à 300 °C, et environ 40 nm x 20 nm avec une fraction volumique estimée d'environ 62-63 $\%_{\text{vol}}$ après 16 h à 400 °C [55], tableau 1.3. Des particules ω_{iso} allant jusqu'à 50 nm ont été observées dans un échantillon trempé après chauffage à 550 °C [56].

Enfin, Zhanal et al. [56] ont suivi l'évolution de la fraction ω dans l'alliage Ti15Mo ($\%_{\text{m}}$) en com-

TABLE 1.3 – Ti15Mo : Évolution de la taille des précipités ω par MET et des fractions de phases à partir des constantes élastiques au cours de revenus [55].

Température (°C)	**Temps (h)**	**Taille (nm)**	**Fractions de phases ($\%_{vol}$)**
20	0	2 à 3	22
300	64	2 à 5	60 ± 15
400	16	l= 20 et L= 40	63 ± 14

binant des mesures de résistivité électrique à des observations MET lors de chauffages à différentes vitesses. Ils ont observé une diminution de la résistivité vers 450 °C pour un chauffage à $1\,°C\,s^{-1}$, correspondant au début de la dissolution de la phase ω_{iso}. La phase ω_{iso} est complètement dissoute à 560 °C, indépendamment de la vitesse de chauffage.

1.2 La résistivité électrique

1.2.1 La résistivité électrique

La résistivité d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Plus précisément, dans un matériau soumis à un champ électrique, $\overrightarrow{E}$, la résistivité, $\underline{\underline{\rho}}$ relie le champ $\overrightarrow{E}$ à la densité de courant $\overrightarrow{j}$.

Une densité de courant peut ainsi être décrite :

$$\overrightarrow{E} = \underline{\underline{\rho}} \cdot \overrightarrow{j} \tag{1.5}$$

On définit également la conductivité électrique $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\rho}}^{-1}$ si bien que :

$$\overrightarrow{j} = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \overrightarrow{E} \tag{1.6}$$

Dans un monocristal, $\underline{\underline{\rho}}$ et $\underline{\underline{\sigma}}$ sont des tenseurs d'ordre 2 dont la forme dépend des symétries du cristal. Pour un cristal cubique, ces tenseurs sont isotropes. Pour un cristal hexagonal, la résistivité et la conductivité sont différentes dans le plan basal et perpendiculairement à ce plan :

$$\rho^{hex} = \begin{bmatrix} \rho_1 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_2 & c \\ 0 & 0 & \rho_3 \end{bmatrix} \tag{1.7}$$

$$\sigma^{hex} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & c \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \tag{1.8}$$

Dans un matériau isotrope, comme par exemple un polycristal sans texture, la résistivité et la conductivité sont isotropes, si bien que la densité de courant et le champ électrique sont parallèles. On écrira alors simplement :

$$E = \rho j \tag{1.9}$$

$$j = \sigma E \tag{1.10}$$

1.2.2 La résistivité électrique dans les métaux

Dans les métaux, les porteurs de charge sont les électrons des couches externes qui ne sont pas liées fortement aux noyaux. Plus précisément, les électrons qui participent au courant électrique sont

les électrons situés dans les bandes incomplètes et dont l'énergie est proche du niveau de Fermi [62]. Soumis à un champ électrique E, ces électrons sont accélérés jusqu'à un événement de collision, puis accélérés de nouveau jusqu'à la prochaine collision, etc. Ils acquièrent ainsi une vitesse moyenne, ν_d. Si on appelle, τ, le temps moyen entre deux collisions, on obtient :

$$\nu_d = \frac{-eE\tau}{m} \tag{1.11}$$

On a supposé que la vitesse des électrons après chaque collision est dans une direction aléatoire et ne correspond donc pas à la vitesse moyenne. Si on note n, la densité des électrons de conduction, la densité de courant est :

$$J = -ne\nu_d = \frac{ne^2\tau}{m}E \tag{1.12}$$

Ainsi la conductivité est peut être explicitée par la formule de Drude :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{1.13}$$

Les hypothèses d'électrons libres et d'un taux de diffusion uniforme sur une surface de Fermi sphérique sont clairement des restrictions sévères à son applicabilité. On peut s'attendre à ce qu'elles soient raisonnables dans le cas des métaux monovalents où la surface de Fermi se trouve entièrement dans la première zone de Brillouin, mais en général, la distorsion de la surface de Fermi et son intersection avec les limites de la zone de Brillouin peuvent produire des écarts par rapport à ce comportement simple dans la plupart des métaux ou alliages. Néanmoins, dans de nombreux alliages concentrés (en particulier ceux qui ne contiennent pas de métaux de transition), il semble que la surface de Fermi soit encore à peu près sphérique, du moins en ce qui concerne les porteurs de charge majoritaires, de sorte qu'un calcul d'électrons « presque » libres peut être effectué. Dans d'autres cas, il faut clairement tenir compte des effets d'une diffusion plus forte sur la structure de bande de l'alliage.

1.2.3 Principaux mécanismes contribuant à la résistivité électrique

La résistivité électrique est un outil d'analyse particulièrement intéressant en science des matériaux. Elle se mesure à l'aide d'un dispositif expérimental relativement simple, offre une grande sensibilité aux évolutions microstructurales et permet un suivi en continu, notamment en fonction du temps ou de la température. Ces qualités en font une méthode précieuse pour établir des diagrammes cinétiques, en particulier dans les alliages de titane multicomposants, très utilisés en aéronautique [63, 64, 65, 66, 67].

Cependant, les processus physiques qui déterminent la résistivité électrique sont fonction d'un grand nombre de contributions possibles, pouvant être regroupées en quatre grandes catégories. L'ampleur de ces effets sera influencée par l'homogénéité de la microstructure et dépendra spécifiquement du fait que l'étendue spatiale ou l'"échelle" de l'inhomogénéité est supérieure ou inférieure à la longueur du libre parcours moyen, τ, des électrons de conduction.

1. **Agitation thermique (vibrations atomiques)**
   La diffusion des électrons de conduction est induite par les vibrations thermiques des atomes. Dans un métal, ces collisions entraînent un transfert d'énergie minimal vers le réseau, suffisant pour maintenir l'équilibre thermique, mais négligeable devant l'énergie de Fermi. Dans le cadre du modèle de Debye, les interactions électron-phonon sont considérées comme élastiques. Pour les métaux de transition, comme le titane, la présence d'une bande d partiellement remplie joue un rôle clé : les électrons s responsables du transport peuvent être diffusés dans les

nombreux états disponibles de la bande d [68]. Ce mécanisme augmente la résistivité, surtout à haute température. Selon Grüneisen, celle-ci croît linéairement avec la température à haute température, et suit une loi en T^5 à basse température, équation 1.14 de Bloch-Grüneisen. Pour les métaux de transition, une loi en T^3 (limite de Bloch-Wilson) est plus adaptée. La température de Debye du titane est de l'ordre de 200 K [69].

$$\rho(T) = A\left(\frac{T}{\theta}\right)^n \int_0^{\theta/T} \frac{t^n}{(e^t-1)(1-e^{-t})}\,\mathrm{d}t \tag{1.14}$$

où θ est une température caractéristique (généralement la température de Debye).

L'étude de l'évolution de la résistivité en fonction de la température a d'abord été réalisée sur des métaux purs [70]. Dans ce contexte, une distinction majeure est apparue entre les métaux simples — présentant des surfaces de Fermi peu complexes, pour lesquels les prédictions théoriques s'accordent bien avec les mesures expérimentales — et les métaux de transition, pour lesquels des comportements plus complexes ont été observés [1, 71, 72].

2. **Défauts ponctuels (lacunes, impuretés, dislocations)**
   Les défauts ponctuels perturbent le potentiel périodique du réseau, affectant ainsi la trajectoire des électrons. L'introduction d'une lacune sur un site équivaut à l'ajout d'un potentiel sur ce site et donc à l'introduction de distorsions au réseau. Une impureté substitutionnelle modifie localement ce potentiel, provoquant une diffusion électronique supplémentaire. Ces effets sont à l'origine d'une composante résistive indépendante de la température, comme exprimé par la loi de Matthiessen [73], qui reste cependant approximative dans les alliages complexes [74, 75, 76].
3. **Corrélations atomiques à courte distance**
   Dans certains alliages, les interactions atomiques favorisent l'association entre atomes voisins, menant à un regroupement local (précipitation ou décomposition spinodale) qui précède la séparation en deux phases. Ce regroupement, induisant des écarts locaux à la concentration moyenne, génère des tensions interfaciales liées aux effets de taille. Ces phénomènes génèrent des variations de composition à l'échelle nanométrique (1–100 nm), soit une gamme comparable à la longueur du libre parcours moyen des électrons de conduction, rendant ces systèmes particulièrement pertinents pour l'étude de la résistivité électrique.
4. **Corrélations atomiques à longue distance (transformations de phase)**
   Les structures de type Widmanstätten, lamellaires ou nodulaires apparaissent lors de transformations de phase diffusives [77, 78, 79, 80] ou displacives [81, 82, 83]. Lorsque leur taille dépasse le libre parcours moyen des électrons (τ), elles peuvent être modélisées comme un réseau d'interfaces. Toutefois, les différences de volume atomique ou ionique entre les éléments d'un alliage peuvent induire des déplacements hors site, visant un agencement atomique plus stable. Ces déplacements accroissent localement l'énergie de déformation, mais sont compensés par une réduction de l'énergie potentielle interatomique. En plus de ces déplacements statiques, la configuration atomique peut également modifier les propriétés dynamiques du réseau. Lors des transitions de phase displacives, la transformation structurale s'effectue par simple déplacement d'atomes sans changement de nature chimique. Ces modifications de périodicité perturbent la trajectoire des électrons et contribuent à la diffusion électronique, affectant ainsi la résistivité. La diffusion électronique dépend alors de la nature (diffuse ou spéculaire) de ces interfaces, de leur topologie, et des gradients de composition ou de déformation associés.

L'analyse de la résistivité électrique permet de sonder avec sensibilité les différentes échelles de la microstructure d'un métal ou alliage. Chaque type de désordre — thermique, chimique ou structural

— agit à sa manière sur la conduction électronique. D'un point de vue pratique, l'analyse de la résistivité repose sur l'hypothèse d'une contribution additive des différents mécanismes cités ci-dessus au signal total. Toutefois, cette hypothèse est souvent mise en défaut, notamment dans les alliages complexes où les interactions entre solutés [68, 75, 76], défauts et interfaces introduisent des non-linéarités marquées. Ainsi, les approches de type loi des mélanges apparaissent comme des approximations trop simplifiées pour représenter fidèlement les propriétés effectives des matériaux hétérogènes [3, 84, 85]. D'autre part, la résistivité moyenne d'un alliage multiphasés dépend non seulement des résistivités intrinsèques de chaque phase, mais également de leur distribution spatiale [4, 3, 84]. En outre, lorsque des transformations génèrent des hétérogénéités à l'échelle nanométrique, telles que la décomposition spinodale ou la formation de nanoprécipités, les interfaces peuvent jouer un rôle déterminant dans le signal mesuré. Leurs contributions ne peuvent pas être négligées.

En conclusion, une compréhension approfondie des mécanismes gouvernant les évolutions de résistivité est essentielle pour relier de manière quantitative le signal électrique aux transformations microstructurales survenant dans un alliage soumis à un traitement thermique [1, 86]. Cette compréhension constitue un enjeu majeur pour le développement de modèles prédictifs robustes et l'optimisation des traitements thermiques dans les alliages métalliques avancés.

1.2.4 Application de la résistivité aux alliages de titane

Dans les alliages de titane, la résistivité électrique est principalement utilisée pour étudier ses propriétés physiques lorsque la température ou sa composition chimique (notamment dans les binaires) varie. Certaines études ont donc porté sur la variation de la résistivité électrique en fonction de la composition chimique. D'autres études ont analysé le coefficient de température de la résistivité, notamment vis à vis de la métastabilité de la phase β, pour détecter la formation de la phase ω_{iso} ou en présence d'éléments interstitiels comme l'oxygène. Enfin, la résistivité électrique a été principalement utilisée pour suivre les cinétiques de transformations de phases. Des mesures comparatives comme par DRX permettent de confirmer généralement un bon accord pour la transformation de phase $\beta \leftrightarrow \beta + \alpha$.

1.2.4.1 Résisitivité et composition chimique de l'alliage

Plusieurs études se sont intéressées à l'influence de la teneur en un élément chimique sur la résistivité effective d'un alliage. Ikeda et al. ont ainsi observé une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la teneur en chrome dans des alliages β-Ti-Fe-Cr, aussi bien à température ambiante qu'à celle de l'azote liquide, après traitement en solution et trempe [87]. Cependant, le rapport entre la résistivité mesurée à température d'azote liquide et celle mesurée à température ambiante augmente avec la teneur en chrome, figure 1.17. Par ailleurs, ils constatent que l'augmentation de la teneur en chrome entraîne une diminution de la fraction volumique de la phase d'ω_{ath}.

De leur côté, Hake et al. ont mesuré les résistivités électriques d'une série d'alliages cubiques centrés Ti-Mo dans une plage de températures allant de 1,1 K à la température ambiante, pour des concentrations de molybdène comprises entre 7 et 24 $\%_{\text{at}}$ [88]. Pour les alliages à plus faible concentration de Mo, la résistivité est élevée (proche de 140 $\mu\Omega\,$cm) et légèrement supérieure à 4,2 K qu'à 300 K. Les auteurs montrent également que la résistivité diminue avec l'augmentation du Mo sur toute la gamme des concentrations d'alliages étudiées (Fig. 3.27). Par ailleurs, ces alliages présentent une supraconductivité à des températures d'hélium liquide, avec une température de transition supraconductrice résistive qui augmente avec la teneur en Mo. Cependant, aucune explication détaillée n'a été fournie pour justifier la dépendance anormale de la résistivité par rapport à la concentration et à la température. Pour expliquer ce comportement, les auteurs avancent plusieurs hypothèses impliquant l'ordonnancement atomique, la transformation structurelle, les facteurs électroniques liés à la concentration et à la température, ainsi que la diffusion du désordre de spin.

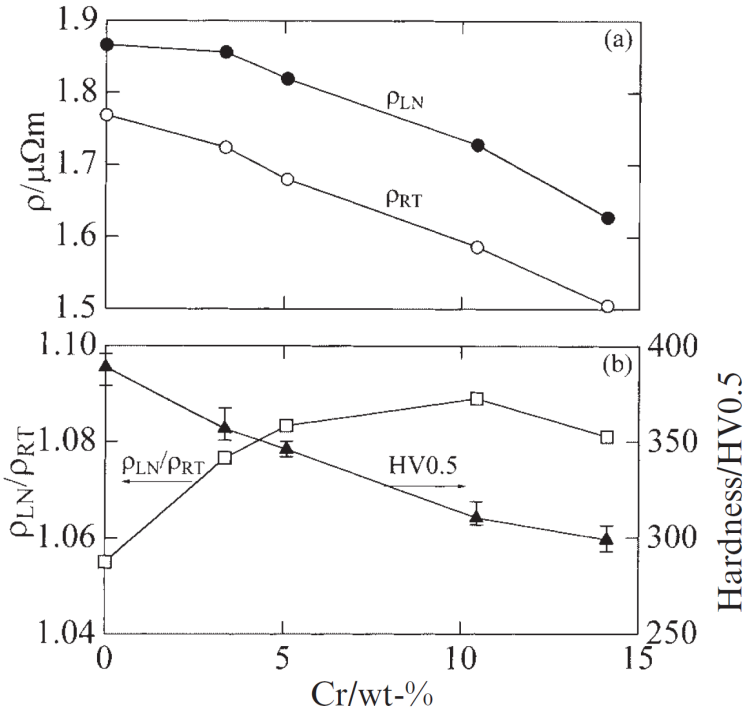


FIGURE 1.17 – (a) Résistivité électrique en fonction de la teneur en Cr à température ambiante ρ_{RT} et à température de l'azote liquide ρ_{LN}, (b) Résistivité du rapport $\frac{\rho_{LN}}{\rho_{RT}}$ et dureté. [87]

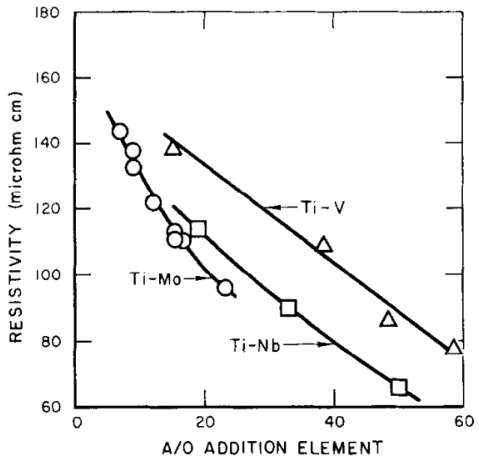
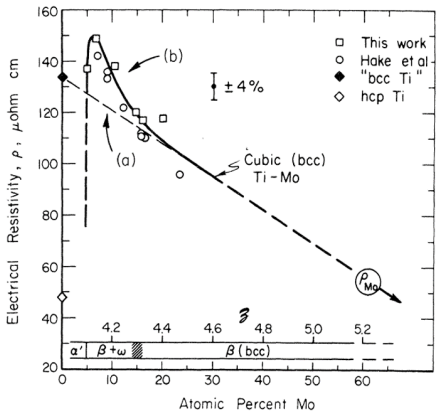


FIGURE 1.18 – Résistivités électriques mesurées à température ambiante en fonction du pourcentage atomique de l'élément d'addition. [88]

Plus tard, Ho et Collings [69] ont étudié l'évolution de la résistivité électrique d'alliages Ti-Mo depuis l'état β trempé. Pour des teneurs en Mo comprises entre 5 et 15 $\%_{at}$, ils observent une résistivité effective anormalement élevée dans la plage de température 4 - 480 K. Ce comportement ne peut être expliqué en considérant uniquement la résistivité comme la somme des contributions de l'agitation thermique et de la diffusion des éléments. Les auteurs attribuent ce comportement anormal à la diffusion électronique, aux interfaces entre les précipités et la matrice. Plus précisément, la diffusion interfaciale associée à la phase ω_{iso} serait responsable de l'augmentation inhabituelle de la résistivité isotherme, tandis que la faible fraction de la phase ω_{ath} expliquerait la variation négative de $d\rho/dT$ observée dans l'alliage Ti10Mo ($\%_{at}$). Enfin, les auteurs présentent également l'évolution



Alloy	Analyzed composition (at. % Mo)[a]	Density of states for single spin direction $n(E_F)$ (eV atom)$^{-1}$ β[b]	$\beta+\omega$	Debye temp. Θ_D (K) β	$\beta+\omega$	Ideal resistivity $\rho_i \propto n(E_F)/\Theta_D^2$ set at 8 μΩ cm for TM-20 (300 K) β	$\beta+\omega$	Solute scattering resistivity $\rho_s \propto n(E_F)c(100-c)$ set at 110 μΩ cm for TM-20 β	$\beta+\omega$	Total resistivity at 300 K $\rho=\rho_i+\rho_s$ (μΩ cm) β	$\beta+\omega$
β-Ti	0	1.50	···	200	···	25.8	···	0	0	25.8	···
TM-5	5.16	1.35	0.75	207	380	21.7	3.6	43.1	23.9	64.8	27.5
TM-7	6.96	1.30	0.89	220	350	18.5	5.0	54.9	37.6	73.4	42.6
TM-8½	8.86	1.25	0.97	232	320	16.0	6.5	65.8	51.1	81.8	57.6
TM-10	10.30	1.22	1.06	243	320	14.2	7.1	73.5	63.8	87.7	71.0
TM-15	14.92	1.13	1.10	281	295	9.9	8.7	93.5	91.0	103.4	99.7
TM-20[c]	19.38	1.08	···	305	···	8.0	···	110.0	···	118.0	···
TM-25	25.36	1.07	···	320	···	7.2	···	132.0	···	139.2	···
TM-40	39.81	0.97	···	365	···	5.0	···	151.5	···	156.5	···
TM-70	71.02	0.49_0	···	410	···	2.0	···	65.7	···	67.8	···
Pure Mo	100	0.35_6	···	470[d]	···	1.1	···	0	···	1.1	···

FIGURE 1.19 – Évolution de la résistivité en fonction de la teneur en Mo. Une ligne droite permet de tracer l'évolution de la résistivité intrinsèque du titane pur reliée à celle du molybdène pur. (b) montre l'existence d'un domaine de variation négative de $d\rho/dT$ négatif. Tableau regroupant les résistivité et température de Debye en fonction de la teneur en Mo.

de la résistivité à température ambiante en fonction de la teneur en Mo, ainsi que la variation de la température de Debye (Fig. 1.19).

1.2.4.2 Coefficient de la température de résistivité, TCR

Le coefficient de la température de résisitivité, $d\rho/dT$, a été étudié en raison de sa valeur négative lors de la formation de la phase ω_{ath} au sein de la phase β métastable. Chandrasekaran et al. montrent que dans les alliages de titane stabilisés en phase β, cette valeur négative est une caractéristique intrinsèque de la phase β et ne dépend pas directement de la transformation ω_{ath} [89]. En effet, les auteurs observent une valeur négative de $d\rho/dT$ dans l'alliage Ti20Mo ($\%_{\text{m}}$), bien qu'aucune phase ω_{ath} ne se forme lors du refroidissement. Ils indiquent également que le temps d'incubation avant la précipitation de la phase ω augmente avec la teneur en éléments β-gène, ce qui s'explique en partie par la décomposition initiale de la phase β en régions pauvres et riches en solutés [89]. Toutefois, ce temps d'incubation diminue avec l'augmentation de la température de revenu [90]. Enfin, la valeur initialement négative de $d\rho/dT$ tend à augmenter avec la teneur en éléments β-gène. Le changement de $d\rho/dT$ associé à la séparation des phases est relativement faible comparé à celui observé lors de la précipitation de la phase ω.

Chun et al. se sont également intéressés aux variations du coefficient de température de résistivité (TCR). Ils ont observé que le TCR change de valeurs dès l'initiation de la décomposition β, avant même que la phase ω ne soit détectable par les techniques conventionnelles de TEM et de diffraction [90]. Cette transition s'accompagne d'une évolution progressive de $d\rho/dT$, qui passe d'une valeur négative à une valeur positive. En outre, le début de la nucléation de la phase ω accentue cette tendance en rendant $d\rho/dT$ de plus en plus positif. Ainsi, les distorsions du réseau cristallin associées à la nucléation de la phase ω contribuent à l'augmentation de $d\rho/dT$.

Le TCR a également été utilisé pour étudier la réversibilité thermique de la phase ω, [89, 90], lors :

— d'un refroidissement en-dessous de la température ambiante pour l'ω_{ath}, dans le cas d'un alliage β ;

— d'une trempe ascendante au-delà du domaine de stabilité de la phase ω_{iso}, après sa formation.

Dans ces deux situations, une réversibilité complète du TCR est observée. En revanche, lorsque les phases α et ω coexistent après un vieillissement, la réversibilité du TCR devient partielle. En

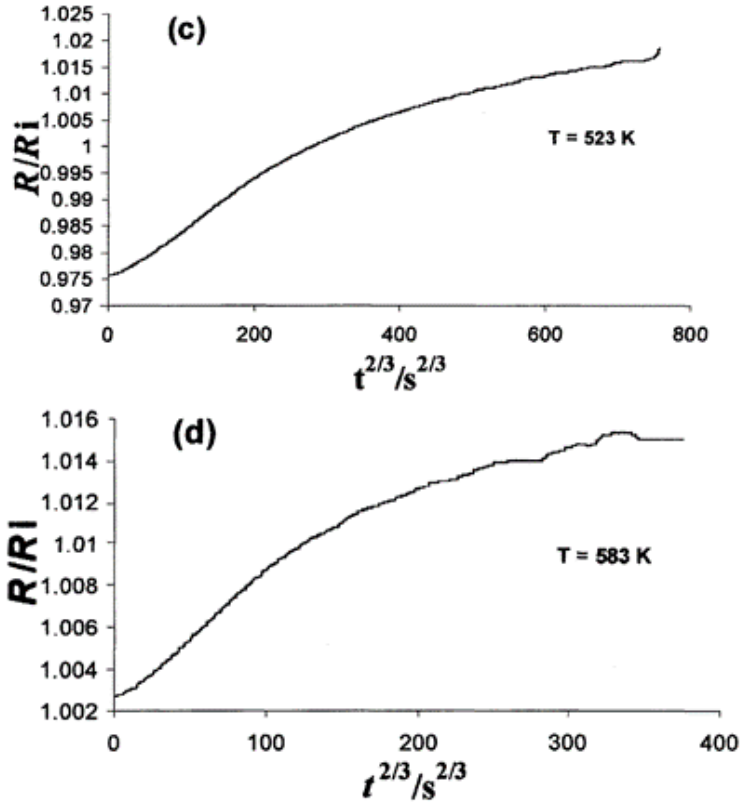


FIGURE 1.20 – Évolution de la résistivité au cours d'un maintien isotherme (c) T= 523 K (d) T=584 K. [91]

effet, la phase α empêche une inversion complète du TCR après une trempe ascendante [90]. Cette différence entre une réversibilité complète et partielle est attribuée aux variations de l'inadéquation du réseau entre les phases ω et β du système étudié [90].
Prima et al. ont également étudié la réversibilité du coefficient de la température de résistivité entre le chauffage et le refroidissement [91]. Les auteurs indiquent que la formation de la phase ω_{iso} au cours d'un vieillissement, inhibe la formation d'ω_{ath} lors du refroidissement, ce qui se traduit par un recouvrement partiel de ce coefficient entre ces deux étapes. Selon eux, ce taux de recouvrement permet d'estimer la densité de précipitation de la phase ω_{iso} en fonction de la température de vieillissement, et ainsi d'évaluer la distance moyenne entre les sites de précipitation. Prima et al. s'intéressent également à la cinétique de formation d'ω_{iso} au cours des vieillissements de l'alliage de titane LCB [91]. Ils observent que la taille des particules évolue en $t^{1/3}$, tandis que la résistivité suit une dépendance en $t^{2/3}$. Ce résultat semble cohérent avec les travaux de Ho and Collins [69], qui attribuent l'augmentation anormalement élevée de la résistivité à un effet lié aux interfaces β/ω. En outre, au cours de l'étape de mûrissement à une température supérieure à 508 K, la résistivité cesse d'évoluer en $t^{2/3}$ mais amorce une diminution, puis finit par se stabiliser (figure 1.20). Ce changement de régime est interprété comme la conséquence d'interactions élastiques attractives entre les précipités voisins, résultant des ajustements de déformation liés aux différences de constantes élastiques entre les précipités et la matrice.

Cormier et Claisse ont également étudié les variations relatives du coefficient thermique de la résistivité électrique dans les alliages Ti-0 à des températures inférieures à 600 K [92]. Selon leurs observations, la diminution de ce coefficient avec l'augmentation de la teneur en oxygène, est attribuée au déplacement permanent des atomes de titane entourant les atomes d'oxygène interstitiels (Fig. 1.21). L'ajout de très faibles quantités d'oxygène interstitiel modifie considérablement les propriétés

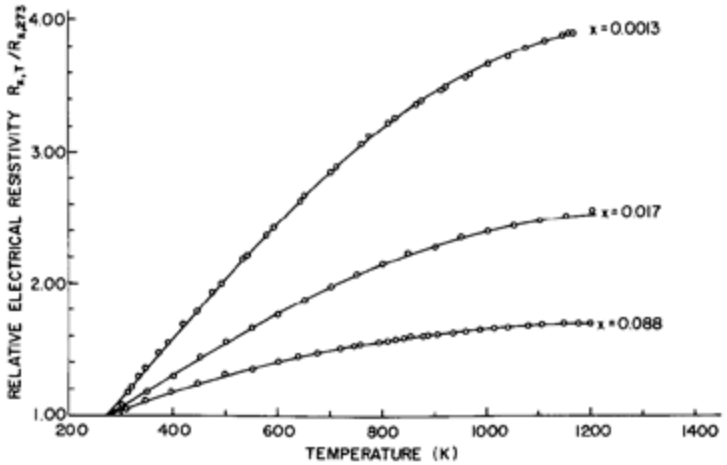


FIGURE 1.21 – Résistivité électrique relative de l'alliage Ti_1O_x : comparaison entre les valeurs expérimentales (cercles) et la courbe calculée (ligne). [92]

électriques et mécaniques du titane à structure hexagonale compacte.

Les auteurs montrent qu'un état de saturation est atteint lorsque le rapport atomique oxygène/titane vaut environ 0,04, ce qui correspond à environ 34 % des atomes de Ti déplacés. Au-delà de ce seuil, une addition supplémentaire d'oxygène ne provoque plus de déformation supplémentaire du cristal. En effet, le réseau cristallin moyen n'est plus celui des atomes de titane non perturbés, mais évolue avec l'augmentation de la distorsion. Certains atomes initialement déplacés finissent ainsi par contribuer à nouveau au coefficient thermique de la résistivité.

Par ailleurs, la forte distorsion induite par la présence d'oxygène entrave le mouvement des dislocations, expliquant ainsi la modification des propriétés mécaniques observées.

1.2.4.3 Cinétiques de transformations de phases

Comme mentionné précédemment, la résistivité électrique est une technique très sensible pour détecter la formation ou la dissolution d'une phase, y compris pour des précipités de taille nanométrique. Dès 1967, cette méthode a été utilisée pour étudier la formation de la phase ω dans les alliages binaires Ti-Mo [93], en analysant des fils de Ti-Mo soumis à un chauffage jusqu'à 2000 K. Plusieurs auteurs se sont intéressés à exploiter au maximum ce signal, afin de déterminer la cinétique de la transformation de phases associées au cours d'un traitement isotherme ou anisotherme. Ces données expérimentales ont également été validées par comparaison avec des résultats quantitatifs issus de la diffraction des rayons X (DRX), voire de la diffraction des rayons X à haute énergie (DRXHE). Ainsi, Bruneseaux et al. se sont intéressés aux cinétiques de transformation de phases $\beta + \alpha \leftrightarrow \beta$ de l'alliage Ti17, dans des conditions isotherme ou anisotherme [67]. Les évolutions des fractions de phase obtenues par DRXHE ont été comparées aux cinétiques mesurées par résistivité électrique, révélant une bonne corrélation entre les deux méthodes (Fig. 1.22).

Angelier et al. se sont intéressés aux transformations de phases survenant dans l'alliage β-CEZ, afin d'établir un diagramme de transformation par refroidissement continu (CCT) [64]. À cette fin, des mesures de résistivité électrique et des examens métallographiques ont permis de déterminer les différents types de schémas de décomposition de la phase β lors des refroidissements continus, avec notamment l'obtention de deux caractéristiques morphologiques principales de la phase α. En fonction de la vitesse de refroidissement, la phase α peut adopter une structure de Widmanstätten, en colonie ou un mélange des deux structures. Les auteurs se sont aussi intéressés aux cinétiques de transformations de phases au cours de maintiens isothermes. Pour chaque traitement, différents

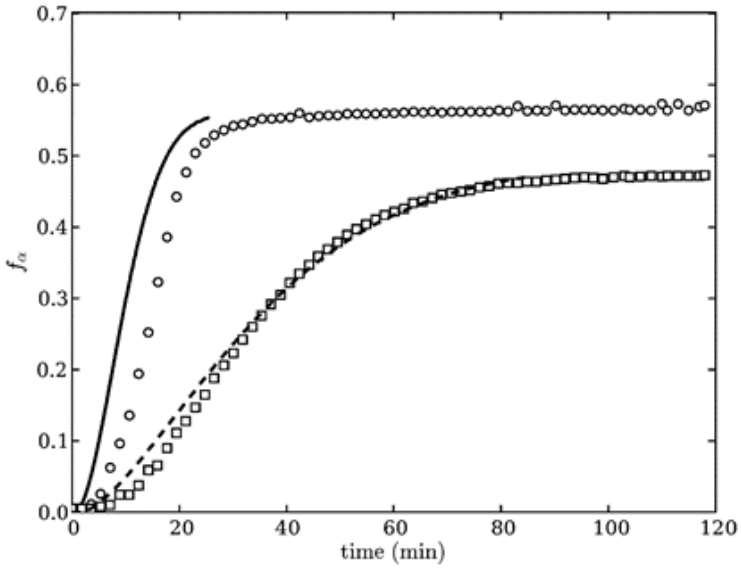


FIGURE 1.22 – Évolution de la fraction massique en fonction du temps déterminée par DRXHE (symboles ouverts) et comparée à la résistivité électrique (lignes) pour deux températures de maintien : 708 °C (cercles), 750 °C (carrés). [67]

états intermédiaires ont été réalisés afin de déterminer la fraction formée au cours du traitement thermique. Comme dans l'étude de Bruneseaux et al., une bonne corrélation est observée, permettant de considérer, en première approximation, que les variations de résistivité sont principalement proportionnelles à la fraction transformée de la phase β pendant le maintien isotherme. Les auteurs ont tenté d'exploiter ce signal pour quantifier la fraction de phase α formée en utilisant notamment une approche globale du type Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Ainsi, pour chaque température de maintien, et pendant la majeure partie de la transformation, des valeurs uniques de l'exposant d'Avrami et de la constante de vitesse k(T) ont été déterminées, bien que différentes morphologies d'une phase précipitent pendant le traitement isotherme. De même, en refroidissement continu, pour les faibles vitesses de refroidissement, la partie finale de chaque courbe présente une évolution similaire, rendant ces courbes parfaitement parallèles. Cela suggère que la variation de résistivité de la structure finale α/β, correspondant à chaque vitesse de refroidissement, est indépendante de la morphologie et de la quantité finale de la phase α. Toutefois, il est à noter que cette fraction de phase α varie peu dans cette gamme de vitesses de refroidissement.

Pour les vitesses de refroidissement élevées, la résistivité dans la partie finale de la courbe augmente sensiblement à mesure que la température diminue. Cette augmentation est liée à la formation de la phase ω. Lorsqu'il n'y a pas de période de chevauchement entre les précipitations successives de la phase α et de la phase ω, il est de nouveau possible de calculer la fraction de la phase α. Pour cela, la courbe de résistivité est approximée par une droite, dans la plage de température de la phase β antérieure à la transformation, et par une équation du second ordre, dans la plage de température où le mélange α/β est stable (Fig. 1.23).

Les auteurs ont également déterminé les températures de début et de fin de transformations ($\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$ et α_{WI}) pour chaque vitesse de refroidissement. Pour cela, ils ont retenu deux méthodes :

— En traçant la dérivée $d\rho/dT$ en fonction de la température et en repérant les températures correspondant aux changements de pente ;

— En se basant sur l'analyse JMA de la cinétique de transformation isotherme, pour étudier les transformations anisothermes en identifiant les différentes pentes de la droite en fonction du

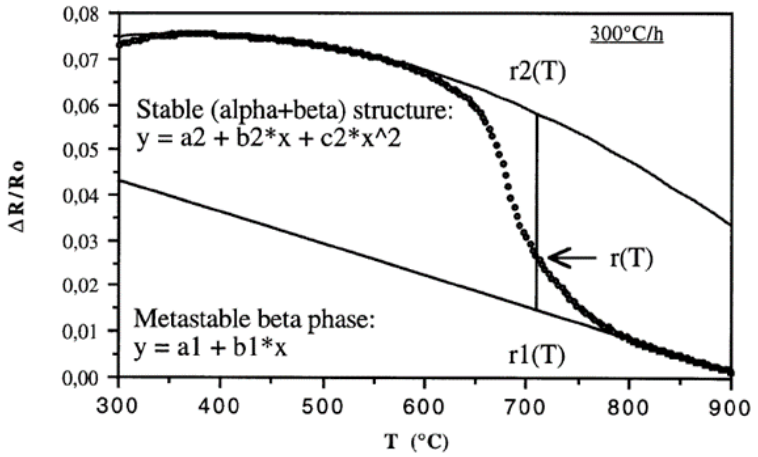


FIGURE 1.23 – Calcul de la fraction de phase transformée. [64]

$\ln(1/T)$. Chaque pente correspond à une valeur empirique de l'énergie d'activation, suggérant ainsi que chaque droite représente un domaine spécifique de transformation particulier.

D'autres auteurs ont utilisé l'approche JMA pour modéliser la cinétique de transformation de phase : $\beta \rightarrow \beta + \alpha$. Malinov et al. ont testé cette méthode sur les alliages Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si [94] et Ti-8Al-1Mo-1V [65]. Leurs résultats montrent un bon accord entre les cinétiques calculées (paramètres JMA) et expérimentales, ainsi qu'entre les fractions transformées obtenues par calcul et par expérience. Par ailleurs, deux mécanismes distincts de formation de la phase α en fonction de la température isotherme sont proposés : d'une part, la précipitation de la phase α aux joints de grains β, et d'autre part, la formation de lattes en partant de ces joints de grains. Le calcul des équilibres thermodynamiques révèle un bon accord avec les données expérimentales pour l'alliage Ti-6Al-4V, mais un désaccord pour les alliages Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si et Ti-8Al-1Mo-1V. Enfin, sur la base des résultats de résistivité, des diagrammes temps-température-transformation ont été établis pour ces trois alliages.

1.3 Modélisation de la résistivité électrique

L'approche choisie pour calculer la résistivité électrique dans des métaux et des alliages peut être purement physique en se basant sur la structure électronique des atomes avec une approche par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) reposant sur les théorèmes d'Hohenberg-Kohn, ou par une approche en TDDFT (pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. Il est alors possible d'extraire des caractéristiques telles que les énergies d'excitation, les propriétés de réponse dépendant de la fréquence, des spectres de photo absorption ou des phénomènes thermoélectriques [95]. Ces calculs sont réalisés à l'échelle atomique où l'apport de données expérimentales sur la chimie des matériaux et de la prise en compte de la microstructure, est difficile à mettre en œuvre. De plus, cette approche ne s'avère pas vraiment appropriée pour étudier les transformations de phases se situant à une échelle plus mésoscopique que celle proposée par la DFT.

Une autre approche est d'étudier la résistivité électrique en se basant sur les équations de Maxwell avec un couplage en courant faible par une approche en champ de phases, technique largement utilisée pour simuler diverses transformations de phases [96, 97]. Dans les modèles de type champ de phase, la forme et la distribution des grains sont représentées par des champs continus dans l'espace, liés à la nature des phases (structure cristalline, composition). L'interface entre deux phases est définie comme une étroite région où les champs varient rapidement mais continûment. Cette approche est donc dite à interface diffuse. L'évolution de la forme des grains, c'est-à-dire la position des interfaces,

est implicitement donnée par l'évolution des variables du champ de phase. Reposant sur des bases thermodynamiques, elle permet d'intégrer tous les phénomènes qu'on peut décrire dans ce cadre, comme par exemple la mécanique [98, 99], la solidification [100], les transformations de phases à l'état solide [101, 102, 26], ainsi que leurs propriétés électriques. Les champs d'application de cette méthode s'avèrent donc particulièrement vastes. Cette approche a été utilisée dans le cadre de l'ANR Ecume en prenant en compte le rôle des interfaces entre des précipités ellispoïdes et la matrice. Le couplage microstructure et électrocinétique se fait en se basant sur les relations de Kim Kim Suzuki [103], avec une approximation des régimes quasi-permanents. L'utilisation d'une interface abrupte est ici utilisée [104] avec une prise en compte d'une élasticité anisotrope [26, 105].

Cependant, il paraît intéressant de comparer cette modélisation de la résistivité à une approche champ moyen couplée à un modèle simple d'évolution microstructurale. En effet, l'approche champ moyen offre une description plus globale des systèmes en présence tout permettant d'estimer la résistivité d'une microstructure, en prenant compte de l'effet des interfaces lors de traitements isothermes. Un ajustement des paramètres du modèle à partir de mesures expérimentales (fraction de précipités formés, tailles moyennes des précipités, résistivités intrinsèques des phases), limiteront le nombre de données d'entrée, tout en restant simple à mettre en œuvre. La capacité du modèle à reproduire le comportement non-monotone de la résistivité sera ainsi évaluée. Par ailleurs, l'utilisation d'une loi d'homogénéisation, comme proposé par Hashin-Shtrikman, s'avère intéressante pour tester les alliages réels. Par conséquent, l'approche champ moyen sera utilisée dans cette étude pour calculer la résistivité lors de recuits isothermes pour l'alliage Ti15Mo.

1.3.1 Modélisation par une loi des mélanges

La loi des mélanges est exposée dans l'article de Landauer [106], où l'auteur rappelle plusieurs types de lois des mélanges pour calculer la résistivité.

$$\rho_m = f_1\rho_1 + f_2\rho_2 \tag{1.15}$$

L'équation 1.15 donne une première expression de la résistivité effective où f_i est la fraction volumique de la phase i et $\rho_i = \frac{1}{\sigma_i}$ sa résistivité associée. Ces notations sont utilisées également pour les lois d'homogénéisation. Cette formulation est valable si le matériau est un composite constitué de couches plates successives perpendiculaires au sens du courant, appelé alignement série. Dans un tel modèle, le courant ne peut pas éviter les régions de haute résistance, comme il le ferait si les régions étaient mélangées de manière aléatoire. Par conséquent, l'équation 1.15 donne une limite supérieure pour la résistivité. La supposition alternative serait alors :

$$\frac{1}{\rho_m} = f_1\sigma_1 + f_2\sigma_2 \tag{1.16}$$

L'équation 1.16 donne une limite inférieure pour la conductivité. Dans ce cas, cela correspond à un matériau où les couches sont parallèles à la direction du courant, appelé alignement parallèle. Le courant peut donc circuler directement à travers les régions de faible conductivité de manière préférentielle, sans avoir à suivre un chemin déformé, comme c'est le cas dans un mélange aléatoire.

Ces lois des mélanges correspondent à des bornes inférieures et supérieures très éloignées. Pour prédire des cas réels, il est donc nécessaire d'utiliser des modèles d'homogénéisation.

1.3.2 Modélisation par une loi d'homogénéisation

Les sources, présentées ci-dessous, décrivent plusieurs approches pour prédire la résistivité électrique des composites biphasés, allant des hypothèses simplifiées aux modèles plus sophistiqués qui tentent de tenir compte des paramètres microstructuraux complexes.

Une première loi d'homogénéisation est formulée par Lichtenecker [107] en utilisant une loi puissance :

$$\rho_m = \rho_1^{f_1} \rho_2^{f_2} \tag{1.17}$$

Cette équation 1.17 donne de bons résultats seulement si les deux conductivités sont du même ordre de grandeur, donc sur des alliages dilués.

Fan [108] propose également une approche pour calculer la résistivité effective en partant d'une description approchée de la microstructure composée de 3 régions parallèles au courant : la région 1 correspond à la 1re phase, la région 2 à la 2me phase et la région 3 à un mélange des deux phases. Cette approche repose sur la description de différents paramètres topologiques pour se rapprocher d'un matériau réel.

L'auteur aboutit à l'expression suivante de la conductivité d'un mélange à deux phases :

$$\sigma_m = f_1\sigma_1 + f_2\sigma_2 + \frac{F_S}{\frac{f_1}{\sigma_1} + \frac{f_2}{\sigma_2}} \tag{1.18}$$

Le troisième terme est celui du mélange des deux phases où F_S est appelé le degré de séparation entre les 2 phases. Suivant que F_S vaut 0 ou 1, les limites haute et basse des lois des mélanges sont retrouvées. Ainsi, $F_S = 1 - f_1 - f_2$.

Plusieurs auteurs utilisent le schéma auto-cohérent (Self-Consistent Scheme - SCS). Cette méthode d'approximation estime les propriétés effectives d'un composite en supposant qu'un élément de base typique du milieu hétérogène (par exemple, un cristal ou une inclusion) est noyé dans un milieu homogène équivalent dont les propriétés sont les inconnues à calculer.

Ainsi Landauer propose une approche de type champ moyen, via un calcul électrostatique, où une particule sphérique est plongée dans un milieu homogène et isotrope infini dont la conductivité est la conductivité inconnue, de conductivité σ_m. La microstructure biphasée est caractérisé par des précipités de phase 2 (de conductivité σ_2) dans une matrice de phase 1 (de conductivité σ_1).
L'auteur aboutit à la relation 1.19 :

$$f_1\frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} + f_2\frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_2 + 2\sigma_m} = 0 \tag{1.19}$$

L'auteur montre un bon accord entre l'utilisation de cette loi et des valeurs de résistivité électrique effective mesurées pour plusieurs alliages binaires, avec différentes proportions de l'élément d'addition.

Le modèle d'homogénéisation proposé par Kerner ou Hashin [109] pour calculer la résistivité effective est détaillé en annexe A. Il s'agit d'un modèle à deux phases plongées dans un milieu homogène, contrairement à celui de Landauer où il s'agit d'une phase plongée dans un milieu homogène (Fig. 1.24). Hashin introduit un paramètre $c\prime$ lié au rapport des rayons de la particule et de la coquille matricielle. Ainsi, une simplification du modèle d'Hashin permet de retrouver l'équation de Landauer 1.19, comme démontré en annexe A.
L'auteur aboutit alors à une expression de la conductivité du milieu par :

$$\sigma_m = \sigma_1\left(1 + \frac{f_2}{\frac{\sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \frac{(1-f_2)}{3}}\right) \tag{1.20}$$

où la phase 2 est l'inclusion dans la matrice 1. Si $f_2 = 0$ alors, nous avons bien $\sigma_m = \sigma_1$. Si $f_2 = 1$ alors, nous avons bien $\sigma_m = \sigma_2$.

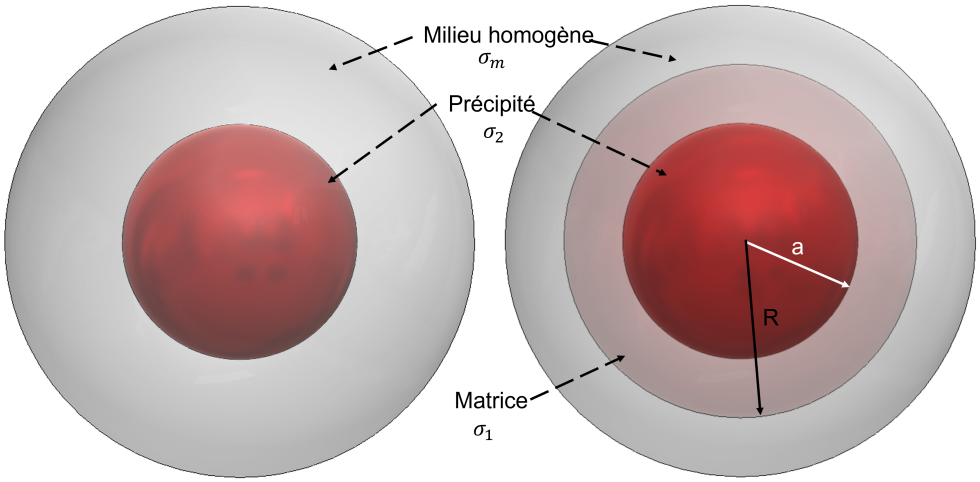


FIGURE 1.24 – Représentation schématique des géométries utilisée par Landauer (à gauche) et Hashin (à droite)

1.3.3 Bornes d'Hashin-Shtrikman

Le formalisme proposé par Hashin permet de calculer une des bornes, LUB ou HLB, en ne faisant intervenir que les conductivités intrinsèques des phases et la fraction volumique de la phase formée. Obtenues en utilisant la théorie variationnelle, ces bornes sont considérées comme les meilleures bornes possibles pour la conductivité électrique des matériaux biphasés macroscopiquement homogènes et isotropes.

Les sections précédentes ont montré que la propriété effective (par exemple, la conductivité électrique) n'est pas entièrement déterminée par les seules fractions volumiques et les propriétés des phases. En effet, la statistique de distribution des phases influence également le résultat. Puisqu'il est difficile, voire impossible, de calculer la propriété effective avec précision en résolvant directement les équations de champ pour un matériau dont les propriétés varient dans l'espace, l'objectif est de dériver des bornes supérieures et inférieures pour cette quantité.

Ainsi, les auteurs ont établi des théorèmes variationnels spécifiques pour le problème de la perméabilité magnétique (qui s'appliquent par analogie aux autres propriétés comme la conductivité électrique) [110]. On se limitera ici à la conductivité. Ils définissent alors un intégral variationnel, U_T, puis démontrent que la valeur stationnaire de cet intégral correspond à la solution du problème aux limites considérées, et qu'elle est égale à l'énergie dissipée stockée dans le corps. Les auteurs aboutissent alors à une conductivité effective.

Pour appliquer les principes variationnels, un champ électrique est choisi qui change d'une phase à une autre, mais qui est homogène au sein de chaque phase. Puis, des techniques basées sur l'expansion en série de Fourier et l'intégration sur un "cube de référence" sont utilisées pour évaluer les termes de l'intégral variationnel, en tenant compte de l'homogénéité macroscopique et l'isotropie du matériau.

Formulation des bornes

Une étape cruciale consiste à introduire une conductivité de référence dans la formulation variationnelle de sorte que les bornes soient les plus restrictives possibles.

— La valeur stationnaire de l'intégrale U_T est un maximum absolu lorsque $\sigma_0 > \sigma$ (où σ est la conductivité locale) et un minimum absolu lorsque $\sigma_0 < \sigma$;

— Pour obtenir la borne supérieure la plus basse (σ_m^*), σ_0 est choisie comme la plus petite des conductivités des phases (σ_1) ;

— Pour obtenir la borne inférieure la plus haute (σ_l^*), σ_0 est choisie comme la plus grande des conductivités des phases (σ_m).

En combinant ces principes et choix, les bornes supérieure (LUB) et inférieure (HLB) pour la conductivité effective sont obtenues 1.21 et 1.22. Ces bornes sont alors exprimées en fonction des fractions volumiques et des conductivités des phases constitutives. Pour des matériaux à deux phases, il a été démontré que ces bornes sont effectivement les plus restrictives possibles.
LUB :

$$\sigma_U = \sigma_1 + \frac{x_2}{\frac{1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \frac{x_1}{3\sigma_1}} \tag{1.21}$$

HLB :

$$\sigma_L = \sigma_2 + \frac{x_1}{\frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} + \frac{x_2}{3\sigma_2}} \tag{1.22}$$

Ce qui donne pour l'expression des résistivités :

$$\rho_{HLB} = \frac{\rho_1}{1 + \frac{f_2}{\rho_2/(\rho_1 - \rho_2) + f_1/3}} \tag{1.23}$$

$$\rho_{LUB} = \frac{\rho_2}{1 + \frac{f_1}{\rho_1/(\rho_2 - \rho_1) + f_2/3}} \tag{1.24}$$

La définition des limites hautes et basses est importante lorsque les résistivités des deux phases sont très différentes (de l'ordre d'une décade). Dans le cas contraire, une superposition des deux courbes est observée, permettant ainsi de ne traiter qu'un seul cas. En fait, lorsque la différence de résistivité des phases est faible, il est possible de montrer que ces deux bornes sont très proches et également peu éloignées de la loi de mélanges habituelle. En effet, en développant la différence de résistivité de phase au premier ordre, le développement des limites donne :

$$\rho_{\mathrm{HLB}} \approx \rho_{\mathrm{LUB}} \approx \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1) f_2 - \frac{2}{3} \frac{(\rho_2 - \rho_1)^2}{\rho_1} f_2 (1 - f_2) \tag{1.25}$$

Pour améliorer ces bornes, des informations supplémentaires sur la statistique de la distribution spatiale des phases seraient nécessaires.

1.3.4 Modèle d'homogénéisation avec interface

En 2001, Hashin [111] a proposé un modèle pour la conduction thermique où il ajoute une interface imparfaite comme une troisième phase, dans le cas où le potentiel et le flux normal peuvent être discontinus à l'interface. Traditionnellement, aux interfaces "parfaites", le potentiel et la composante normale du flux (q_n) sont considérés comme continus. Cependant, des interfaces "imparfaites" peuvent exister en raison d'interfaces minces, d'actions chimiques, ou de dommages, entraînant des discontinuités (sauts) de potentiel ou de flux. L'objectif principal est de formuler mathématiquement ces conditions d'interface imparfaites pour modéliser l'effet d'une interface fine, remplaçant ainsi un problème complexe à trois phases (deux constituants et une interface) par un problème plus simple à deux phases (les deux constituants avec une seule interface imparfaite). La figure 1.25 résume bien le problème où les phases 1 et 2 sont séparées par l'interface 3. A l'interface, il définit un potentiel d'interface, $\phi_i(t)$, ainsi qu'un flux normal q_n.

Ainsi, il existe des sauts dans ϕ et q_n à travers l'interface où ϕ et q_n n'ont pas de relation proportionnelle. Les sauts sont proportionnels à l'épaisseur de l'interface et dépendent de la conductivité de l'interface, k_i. Hashin applique cette approche au cas d'un précipité sphérique isolé. Les limites haute et basse sont respectivement les cas où l'interface est un isolant (conductivité nulle) ou un supraconducteur (conductivité infinie) :

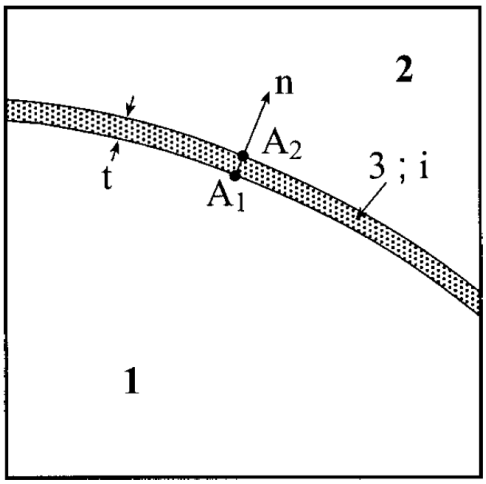


FIGURE 1.25 – Représentation de l'interface "3" entre les phases "1" et "2", [111].

— À une extrémité (interface presque isolante), il y a un saut de ϕ et un q_n continu ;
— À l'autre extrémité (interface supraconductrice), ϕ est continu et il y a un saut de q_n ;
— Pour des conductivités d'interface comparables à celles des phases, les sauts sont négligeables, revenant aux conditions d'interface parfaites.

Si le matériau de l'interface obéit à une relation linéaire, on a :

$$q^i = -k_i \cdot \nabla \phi^i \tag{1.26}$$

k_i étant la conductivité de l'interface.

Une analogie peut être faite entre cette équation et celle exprimant la densité du courant atomique : $\vec{J_{at}} = -M\nabla\mu_{at}$ (avec μ_{at} potentiel électrochimique). Hashin développe le cas simplifié d'un composite avec des phases isotropes (potentiel varie linéairement) et "pas d'interaction entre les particules". En prenant le modèle d'une sphère enrobée (3 phases), l'épaisseur de l'interface (ou enrobage) peut varier d'une particule à une autre, d'où le fait de s'intéresser au rapport $\epsilon = t/a$ (où t est l'épaisseur de l'interface et a le rayon de la particule sans l'interface).
La conductivité effective d'une sphère enrobée est alors (cas des 3 phases) :

$$\chi = \frac{1 - 2[1 - \frac{k_i}{k_p}\epsilon]}{1 + \frac{k_i}{k_p}\epsilon} \tag{1.27}$$

où k_p est la conductivité de la particule et k_i la conductivité d'interface.
L'équation 1.27 correspond à la limite inférieure d'Hashin-Shtrikman (cas d'une interface imparfaite) à condition que la conductivité de la particule soit efficacement modifiée par l'interface :

$$k^* = k_m + \frac{c}{\frac{1}{\chi - k_m} + \frac{1-c}{3k_m}} \tag{1.28}$$

où k^* est la conductivité effective, k_m la conductivité de la matrice et c la fraction volumique des particules.
En comparant les équations 1.27 et 1.28, des résultats similaires sont obtenus pour de faibles valeurs de conductivités thermiques, alors que les résultats divergent lorsque la conductivité effective est de l'ordre de 0,01, où $\lambda = \log(k_i/k_p)$ (figure 1.26).

Ainsi, lorsque la conductivité est faible, l'hypothèse d'une interface parfaite décrite en 1.27 est suffisante, alors qu'elle montre ses limites pour des conductivités plus importantes ou pour des cas

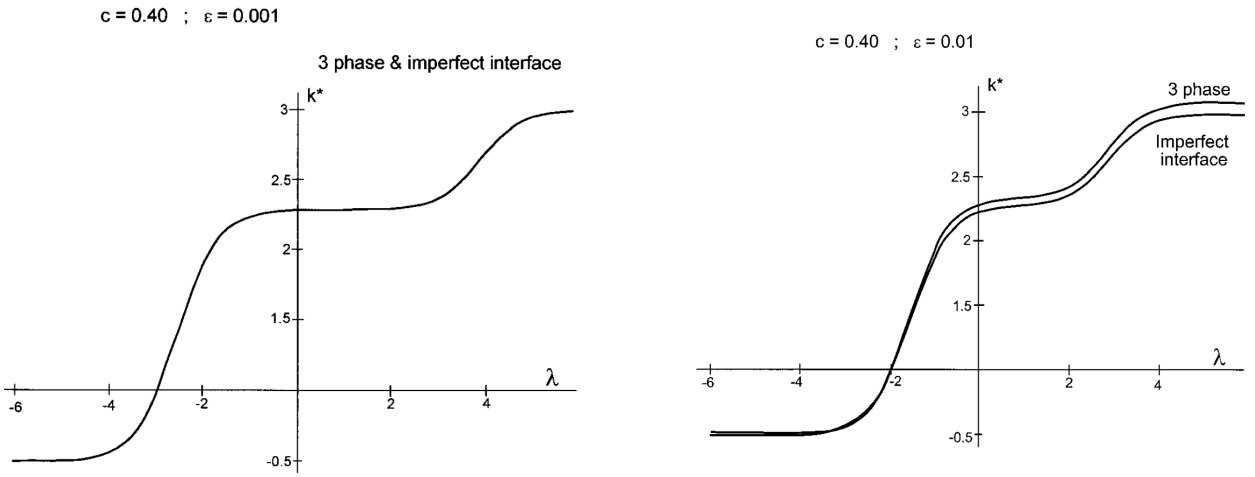


FIGURE 1.26 – Comparaison de la conductivité effective pour $\epsilon = 0,001$ (à gauche) et pour $\epsilon = 0,01$ (à droite)[111].

avec un grand nombre de particules (c'est-à-dire un grand nombre d'interfaces).
Par ailleurs, le modèle suppose que l'épaisseur d'interface varie proportionnellement avec la taille du précipité, ce qui est discutable. Ce modèle sera utilisé dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre 2.

Chapitre 2

Outils d'étude

Sommaire

2.1 Techniques expérimentales **40**
2.1.1 Le dilatomètre à cycle rapide - DCR 40
2.1.2 La mesure de résistivité électrique 40
2.1.3 Le four transportable sur lignes synchrotron 48
2.1.4 La Diffraction des Rayons X Haute Energie (DRXHE) 50
2.2 Modélisation par champ moyen **60**
2.2.1 Modélisation de la résistivité effective pour un système à n phases 60
2.2.2 Résistivité effective avec deux phases 61
2.2.3 Modèle d'homogénéisation avec interfaces 62
2.2.4 Résistivité effective avec une interface entre les deux phases 67
2.2.5 Limites de la résistivité effective avec interfaces 69
2.3 Conclusion **72**

Ce second chapitre s'attache à présenter les développements expérimentaux et théoriques réalisés dans le cadre de cette thèse, pour mesurer et calculer une résistivité électrique absolue au cours d'une transformation de phases. La mesure est, soit couplée avec l'enregistrement de la dilatation de l'échantillon, soit couplée à une mesure de diffraction des rayons X Haute Énergie (DRXHE). Une analyse croisée de ces différentes mesures in-situ permet une interprétation fine des transformations de phases. D'un point de vue théorique, un modèle d'homogénéisation à 3 phases (2 phases et l'interface) permet de calculer la résistivité effective dans le cas de précipités sphériques isotropes dans un milieu homogène. Les résistivités effectives obtenues par ce modèle sont comparées aux résistivités électriques mesurées.

2.1 Techniques expérimentales

2.1.1 Le dilatomètre à cycle rapide - DCR

Le dilatomètre à cycle rapide aussi appelé DCR, est un dilatomètre vertical, qui permet de réaliser des traitements thermiques complexes sous vide secondaire (compris entre 10^{-4} et 5×10^{-5} mbar), tout en ayant un suivi in-situ de la déformation et de la résistivité électrique de l'échantillon traité.

Cet appareil est constitué d'un four avec 4 lampes halogènes de 1500 W chacune, lesquelles sont entourées de miroirs ellipsoïdaux permettant de focaliser la lumière sur l'échantillon. Ce dernier est placé dans un support en silice dont la tige centrale supérieure est mobile, laissant ainsi l'échantillon se dilater/contracter au cours d'un traitement thermique. Le coefficient de dilatation de la silice étant très faible devant celui des alliages métalliques (environ dix fois plus faible), la dilatation alors obtenue correspond assez fidèlement à celui de l'alliage testé. A l'extrémité de cette tige mobile se trouve un capteur LVDT (Linear Variable Differential Transformer), qui est un capteur inductif permettant de transformer la variation de longueur en une tension analogique. Le signal dilatométrique est peu utile pour suivre la cinétique des transformations de phases dans cette étude, car d'une part la variation de compacité lors de la transformation de phase $\beta \leftrightarrow \alpha$ est trop faible, d'autre part, ce signal est très sensible à la texture des alliages de titane. Trois buses de soufflage, positionnées à 120° l'une de l'autre autour de l'échantillon, permettent à différents gaz (Ar, He, N_2, Air) d'être projetés à la surface de l'alliage, avec des pressions allant jusqu'à 5 bar.

A la surface de l'échantillon, plusieurs fils sont soudés par impulsion électrique. Deux fils en croix correspondent au thermocouple type S (Pt/PtRh10 %) et 4 autres fils (le plus souvent en Pt) permettent de réaliser un montage 4 points pour la mesure de résistivité électrique. Le choix du platine est lié à sa bonne stabilité thermique et de sa neutralité vis à vis du titane au cours d'un traitement thermique. Les deux fils soudés aux extrémités de l'échantillon font circuler un courant alternatif de 1 A. Quant aux deux fils se trouvant plus à l'intérieur, ils mesurent la différence de potentiel générée par le passage du courant dans l'échantillon. Par conséquent, il est possible de mesurer en continu la résistance électrique (ou la résistivité effective) de matériaux conducteurs tels que les alliages de titane.

L'asservissement en température, par une boucle PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé), permet au système de suivre au mieux la consigne imposée que ce soit pour le module de chauffage (unité de puissance) ou celui dédié au refroidissement (vanne proportionnelle).

Le principe de fonctionnement est explicité figure 2.1.

2.1.2 La mesure de résistivité électrique

La résistivité électrique constitue une méthode globale influencée par plusieurs facteurs, notamment les vibrations atomiques, les impuretés et les défauts cristallins, qui contribuent à l'augmentation de cette propriété. Dans le cas des alliages multiphasés, la présence d'interfaces engendre

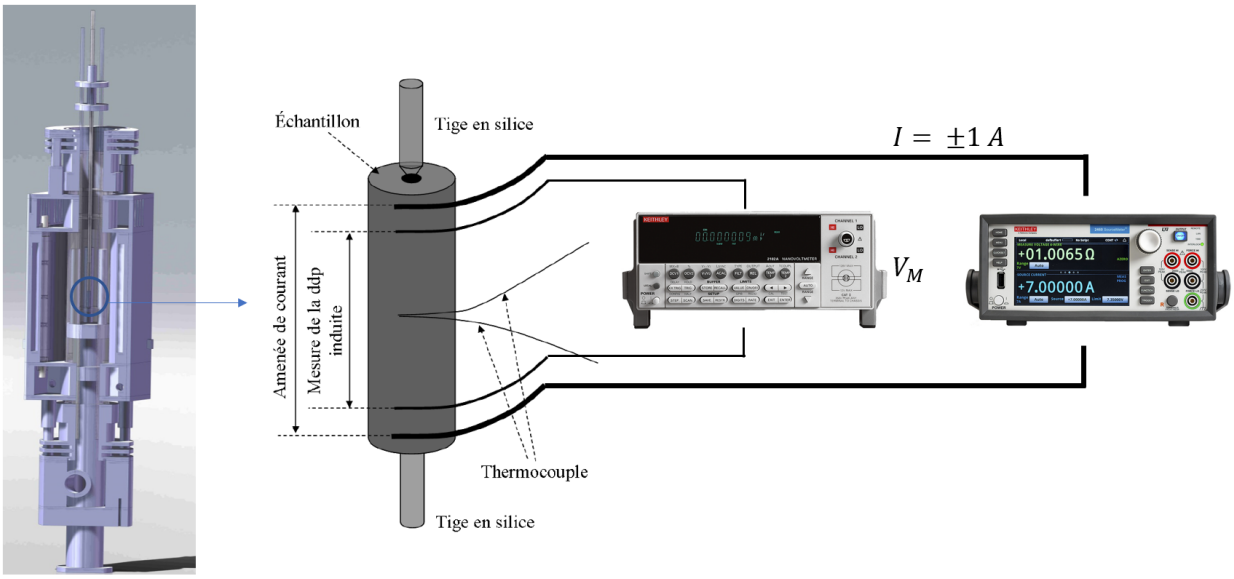


FIGURE 2.1 – Représentation en coupe du DCR avec son montage en résistivité associée

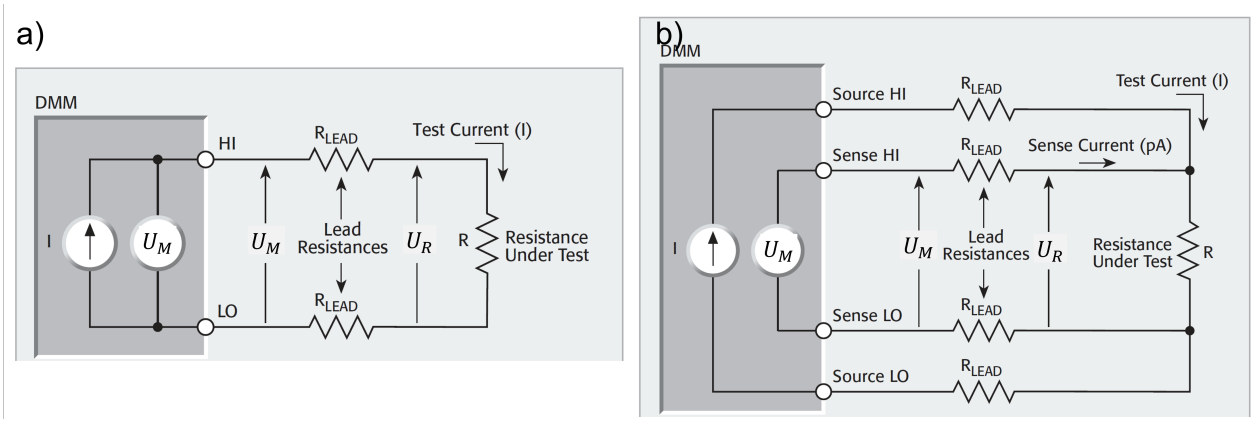


FIGURE 2.2 – Principe de mesure de la résistance électrique a) méthode 2 points, b) 4 points - Low Level Measurements Handbook - 7th Edition – Tektronix

également une hausse de la résistivité. Plus généralement, toute modification de la périodicité du réseau cristallin peut être détectée, ce qui permet de suivre les cinétiques des transformations de phases. Cette méthode a été employée à cette fin dans de nombreuses études portant sur les alliages de titane $\alpha+\beta$ [112, 23, 113, 17] et validée grâce à des expériences de diffraction de rayons X in situ à haute énergie [17, 114, 115]. La technique utilisée repose sur la méthode à quatre points [116] dont le principe est illustré dans la figure 2.2 et mis en regard de la méthode à deux points. Dans cette dernière, le courant imposé circule dans les mêmes fils que ceux utilisés pour mesurer la tension. Par conséquent, la résistance mesurée inclut non seulement celle de l'échantillon, mais aussi celle des fils de connexion. En revanche, la méthode à quatre points introduit deux fils supplémentaires, spécifiquement dédiés à la mesure de la tension aux bornes de l'échantillon. Cela garantit que le courant traversant ces fils de mesure reste très faible. Ainsi, la résistance effective mesurée correspond exclusivement à celle de l'échantillon.

U_M correspond à la tension mesurée par le voltmètre ou nano-voltmètre. U_R correspond à la tension traversant la résistance R (équivalent de notre alliage).

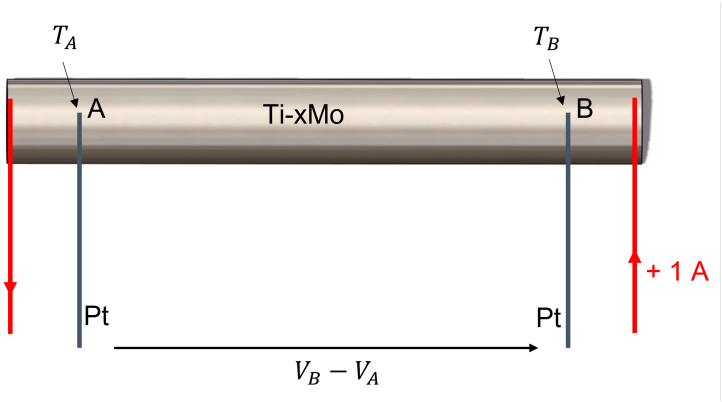


FIGURE 2.3 – Tension mesurée sur nos alliages de titane par la méthode 4 points, où $T_B \neq T_A$.

Dans la méthode 2 points, la résistance mesurée vaut :

$$R_{\text{mes}} = \frac{U_M}{I} = R + (2R_{\text{LEAD}}) \tag{2.1}$$

Dans la méthode 4 points, le courant traversant les fils est négligeable de sorte que $U_M = U_R$:

$$R_{\text{mes}} = \frac{U_M}{I} = \frac{U_R}{I} \tag{2.2}$$

Pour un échantillon cylindrique, la résistivité s'exprime par :

$$\rho = \frac{U_R}{I}\frac{\pi d^2}{4l} \tag{2.3}$$

où d est le diamètre de la section du cylindre et l la distance des fils entre les points A et B (Fig. 2.3).

Cependant, lors d'un traitement thermique, en particulier pendant un chauffage rapide ou une trempe par gaz, une différence de température apparaît entre les deux fils de tension (généralement espacés de 15 à 20 mm) soudés à la surface de l'échantillon. Cette différence de température engendre des effets thermoélectriques, notamment l'effet Seebeck, responsable de la génération d'une différence de potentiel, comme illustré par la figure 2.3.

Cette contribution induit l'ajout d'une tension supplémentaire à celle mesurée pour l'échantillon. Cette tension, désignée ici par $U_{\text{EMF}} = S_{AB}(T_B - T_A)$, résulte d'une différence de température $T_B - T_A$ entre les points A et B. S_{AB} représente le coefficient Seebeck de l'alliage entre les points A et B et s'exprime en $\mu\text{V}\,^\circ\text{C}^{-1}$. Il est possible de s'affranchir de cette contribution en utilisant d'un courant alternatif, comme illustré figure 2.4 avec un courant en forme créneau.

Cependant, le gradient thermique évolue au cours des étapes anisothermes, rendant cette tension supplémentaire variable dans le temps. En supposant que cette variation est linéaire entre deux mesures successives, il est nécessaire d'ajouter un terme correctif δV. Il est possible de s'affranchir de cette contribution en utilisant un courant alternatif comme illustré figure 2.4, avec une forme de créneau. Une moyenne glissante sur trois mesures consécutives est alors appliquée :

Lorsque le courant est positif, la mesure de la tension correspond à celle mesurée aux bornes de l'échantillon U_{M1}, regroupant la contribution propre à l'alliage, U et celle générée par le gradient thermique entre les fils de tension U_{EMF} :

$$U_{M1} = U + U_{\text{EMF}} \tag{2.4}$$

De même lorsque le courant est négatif, la tension mesurée est alors :

$$U_{M2} = -U + U_{\text{EMF}} \tag{2.5}$$

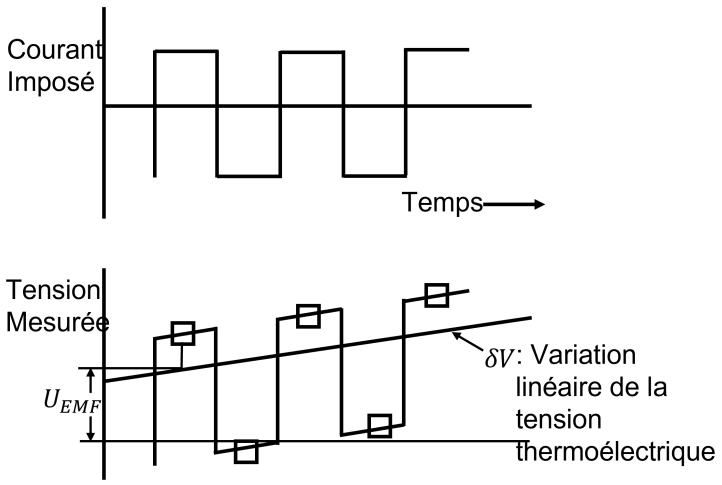


FIGURE 2.4 – Utilisation d'un courant alternatif pour s'affranchir de l'effet Seebeck - Low Level Measurements Handbook - 7th Edition – Tektronix.

Cependant, si entre ces deux mesures, il y a une variation linéaire en température, il faut ajouter sa contribution. Ce qui donne :

$$U_{M2} = -U + U_{\mathrm{EMF}} + \delta U_{\mathrm{EMF}} \tag{2.6}$$

Puis au troisième point de mesure :

$$U_{M3} = U + U_{\mathrm{EMF}} + 2\delta U_{\mathrm{EMF}} \tag{2.7}$$

et ainsi de suite.
En faisant la moyenne sur 3 valeurs successives et en pondérant de manière équivalente la contribution positive et négative, la tension correspondant à celle du matériau devient :

$$U = \frac{1}{2}\left(\frac{U_{M1}}{2} - U_{M2} + \frac{U_{M3}}{2}\right) \tag{2.8}$$

En divisant par l'intensité, on obtient :

$$R = \frac{1}{2}\left(\frac{R_1}{2} + R_2 + \frac{R_3}{2}\right) \tag{2.9}$$

Cette méthode fonctionne bien, si la dérive thermique correspond à une approximation linéaire sur une courte période (temps d'acquisition entre 2 mesures).

Par ailleurs, lors d'un traitement thermique des bruits extérieurs peuvent venir s'ajouter au signal de mesure de la résistance électrique. Cette interférence est un signal de bruit qui peut être couplé au signal de test à partir d'autres instruments dans le système de mesure ou d'autres équipements électriques, comme le bruit généré par des lampes situées dans un four. Ce bruit de "capture" est basé sur la fréquence d'alimentation du réseau électrique, soit dans le cas présent, une fréquence de 50 - 60 Hz, que l'on nomme interférence du cycle de ligne. Ce bruit, superposé au signal mesuré, peut entraîner des mesures très imprécises et fluctuantes. Ainsi par exemple, pour une tension de 100 mV enregistrée à une fréquence de 1 ms, ce bruit peut être de 100,7 mV ou de 99,1 mV (Fig. 2.5). Afin de minimiser les interférences du cycle de ligne, la fréquence d'enregistrement des mesures est basée sur l'intégration d'un cycle de ligne : NPLC=1, figure 2.5. Ainsi, les contributions positives et négatives s'annulent, ne laissant que la composante continue à mesurer. Il est aussi possible d'augmenter la vitesse d'acquisition des mesures en n'intégrant qu'une partie du cycle de ligne, mais dans ce cas

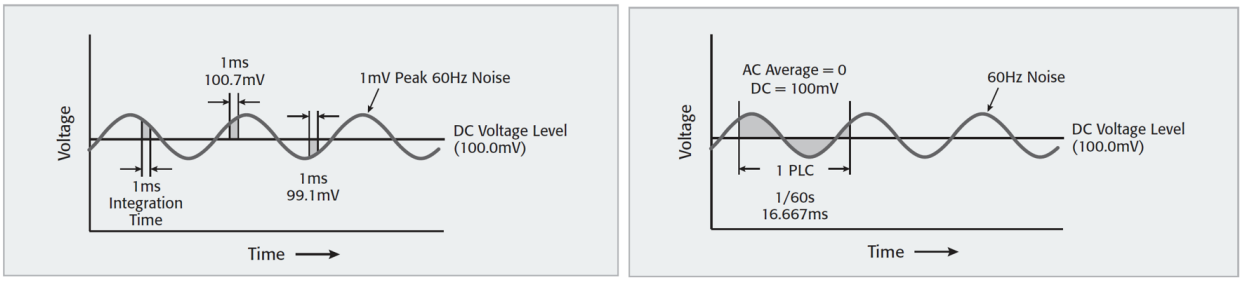


FIGURE 2.5 – Bruit de cycle de ligne superposé à un signal continu de 100 mV. Intégration d'un cycle de ligne à 60 Hz - Low Level Measurements Handbook - 7th Edition – Tektronix.

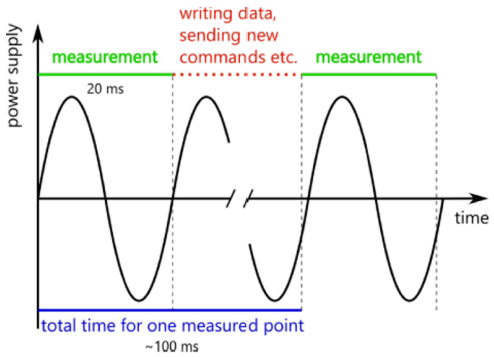


FIGURE 2.6 – Temps nécessaire pour réaliser une mesure - Low Level Measurements Handbook - 7th Edition – Tektronix.

l'intégration est moins bonne et génère un peu plus de bruit sur la mesure. Pour l'intégration d'un cycle de ligne complet, il faut donc ajouter environ 20 ms au temps d'acquisition de chaque point de mesure (Fig. 2.6).

L'ensemble de ces caractéristiques est importante lors de la mesure de faibles tensions comme c'est le cas dans la présente étude. Ainsi, un programme a été développé pour enregistrer le courant et la tension simultanément au cours d'un traitement thermique, avec une fréquence d'acquisition qui est fonction du cycle de ligne. Dans le cas du dilatomètre à cycle rapide, la mesure de résistivité est réalisée par le couplage de deux appareils de la marque "Keithley" afin d'obtenir des valeurs de résistivité quantitatives, même pour des métaux très conducteurs comme le cuivre. Le premier appareil (référencé 2460) permet de générer un courant alternatif stable et peu bruité de ± 1 A tout en mesurant la tension résultante. Cependant, la résistance interne de cet appareil provoque un offset sur la mesure qui est visible pour de faibles résistances électriques mesurées. Afin d'obtenir une mesure absolue la plus précise possible, un nano-voltmètre (référencé 2182) est alors utilisé. La synchronisation de ces deux appareils, figure 2.7, permet de faire des mesures de résistivité électrique précises et de les coupler aux mesures de températures et de déformation sur le DCR. Le tableau 2.1 compare les caractéristiques techniques des deux appareils. Un exemple est pris pour un courant de 1 A et une tension mesurée de 0,001 15 V (correspondant globalement aux tensions mesurées dans l'alliage Ti10Mo).

À température ambiante et à partir des données constructeur fournie dans le tableau 2.1, l'expression de l'erreur relative sur la mesure de résistance s'écrit comme suit :

$$\frac{\Delta R}{R} = \sqrt{\left|\frac{\Delta U}{U}\right|^2 + \left|\frac{\Delta I}{I}\right|^2} \tag{2.10}$$

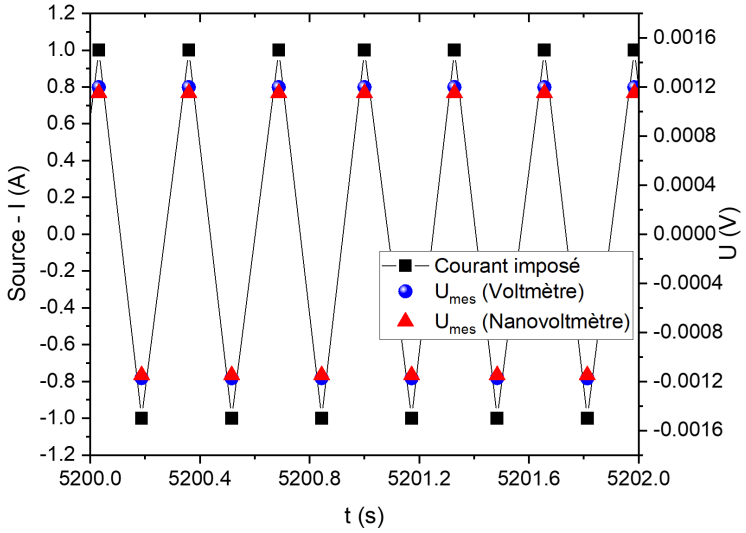


FIGURE 2.7 – Synchronisation des signaux en courant et en tension lors d'un traitement thermique.

TABLE 2.1 – Données constructeur des erreurs de mesure en tension et en courant.

Générateur de courant et mesure de tension 2460		**Nanovoltmètre 2182**	
Gamme	**Précision**	**Gamme**	**Précision**
200,0 mV	0,012 % + 200 µV	10,0 mV	60 ppm + 4 ppm
1 A	0,050 % + 750 µA		
0,1 A	0,020 % + 15 µA		

où pour le voltmètre 2460, on a :

$$\Delta U(\mu\text{V}) = U_{\text{mes}} \times 0{,}012\,\% + 200 \tag{2.11}$$

Pour le nano-voltmètre 2182, on a :

$$\Delta U(\mu\text{V}) = U_{\text{mes}} \times 60 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-6} \times U_{\text{gamme}} \tag{2.12}$$

Pour un courant de 1 A, l'erreur sur la mesure est de :

$$\Delta I(\mu\text{A}) = I_{mes} \times 0{,}05\,\% + 750 \tag{2.13}$$

Ainsi suivant l'alliage, il est possible d'estimer l'erreur sur la mesure de la résistance électrique. Celle-ci est importante pour le SMU2460, tableau 2.2.

Il est également nécessaire de considérer les erreurs de mesure associées lors de l'instrumentation, telles que la mesure des distances entre les fils de tension (l) et le diamètre de l'échantillon (d). Ces erreurs doivent être prises en compte pour déterminer l'incertitude globale sur la mesure de la résistivité effective.

Pour un échantillon cylindrique, la résistivité s'exprime par :

$$\rho = \frac{U\pi d^2}{4Il} \tag{2.14}$$

L'expression de l'erreur sur la mesure de résistivité vaut :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2} \tag{2.15}$$

TABLE 2.2 – Évaluation des erreurs sur la mesure de résistance électrique suivant la gamme de courant et l'alliage étudié.

Alliage	U (V)	I (A)	ΔI (mA)	ΔU (mV)	$\Delta R/R$ (%)
Ti10Mo	$1{,}15 \times 10^{-3}$	1	1,25	0,200 (2460)	17,4 (2460)
				$1{,}09 \times 10^{-4}$ (2182)	0,125 (2182)
		0,1	0,035	0,200 (2460)	17,4 (2460)
				$1{,}09 \times 10^{-4}$ (2182)	$3{,}63 \times 10^{-2}$ (2182)
Cu	$1{,}10 \times 10^{-5}$	1	1,25	0,200 (2460)	$1{,}82 \times 10^{3}$ (2460)
				$4{,}07 \times 10^{-5}$ (2182)	0,390 (2182)
		0,1	0,035	0,200 (2460)	$1{,}82 \times 10^{3}$ (2460)
				$4{,}07 \times 10^{-5}$ (2182)	0,371 (2182)

En choisissant un courant de 1 A et l'utilisation du nano-voltmètre, les erreurs liées à l'instrumentation sont résumées dans le tableau 2.3.

TABLE 2.3 – Évaluation des erreurs sur la mesure de résistivité électrique suivant l'erreur sur l'instrumentation et l'alliage étudié.

Alliage	d (mm)	l (mm)	Δd (mm)	Δl (mm)	ρ (µΩ cm)	$\Delta\rho$ (µΩ cm)
Ti10Mo	4	16	0,1	0,1	90,3	4,55
Ti10Mo	4	16	0,2	0,2	90,3	9,10
Cu	14	86	0,1	0,1	1,97	$2{,}92 \times 10^{-2}$
Cu	14	86	0,3	0,5	1,97	$8{,}55 \times 10^{-2}$

Dans le cas de l'alliage Ti10Mo, pour une géométrie donnée, l'erreur sur la mesure de résistivité liée à l'instrumentation est de l'ordre de 5 à 10 %. Cette erreur est principalement liée aux mesures des grandeurs caractéristiques de l'échantillon, notamment celle faite sur la mesure du diamètre.

Afin de valider cette nouvelle instrumentation, des expériences sur des métaux purs, tels que le fer et le titane sont réalisées et comparées aux données issues de la littérature.

Tout d'abord, pour du titane de pureté 99,9 %$_m$, la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ débute autour de 880 °C lors d'un chauffage à 0,5 °C s^{-1} entre 20 °C et 950 °C. Cette transition est identifiable par le décollement de la tangente sur la courbe de résistivité, ainsi que, plus faiblement, sur la courbe de dilatométrie, figure 2.8. Les coefficients moyens de dilatation (CTE) obtenus sont en bon accord avec les données de la littérature [117]. Concernant la résistivité électrique, nos résultats se comparent favorablement à ceux de Bel'skaya et al. [118] (Fig. 2.10), qui eux-mêmes les confrontent à des données issues d'autres auteurs considérées comme les plus fiables. Enfin, il est important de noter que la pureté du matériau influence significativement les mesures : des essais réalisés sur un titane à 99,7 %$_m$ révèlent des résistivités plus faibles que celles mesurées pour un titane à 99,9 %$_m$.

Pour du fer de pureté 99,95 %$_m$, la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \gamma$ débute autour des 910 °C lors d'un chauffage à 0,1 °C s^{-1} entre 20 °C et 1000 °C, figure 2.9. Cette transition est identifiable par le décollement de la tangente sur la courbe de dilatométrie, ainsi que, plus faiblement, sur la courbe de résistivité. Concernant la résistivité électrique, nos résultats se comparent favorablement à ceux rapportés par Bohnenkamp et al. [79], figure 2.11. Les auteurs utilisent diverses données expérimentales issues de la littérature (représentées par des disques noirs sur la figure 2.11) dans le but de calculer la résistivité de l'austénite autour de la température ambiante. On peut remarquer qu'au niveau de la température de Curie (740 °C), une modification de la courbure sur la courbe de résistivité.

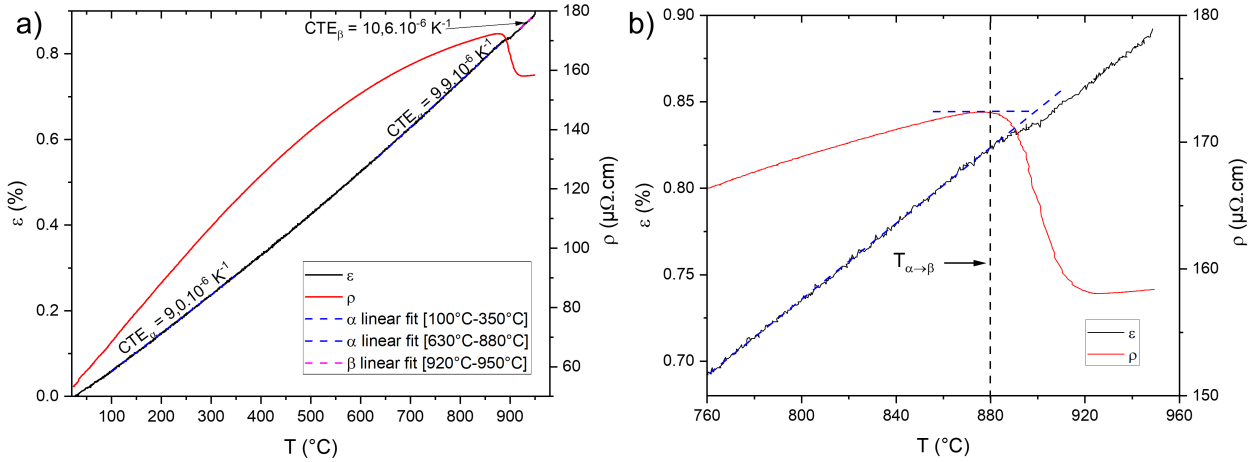


FIGURE 2.8 – a) Réponse en dilatométrie et en résistivimétrie pour le titane pur à 99,9 %$_m$ entre 20 °C et 950 °C, b) Zoom dans la région de transition allotropique.

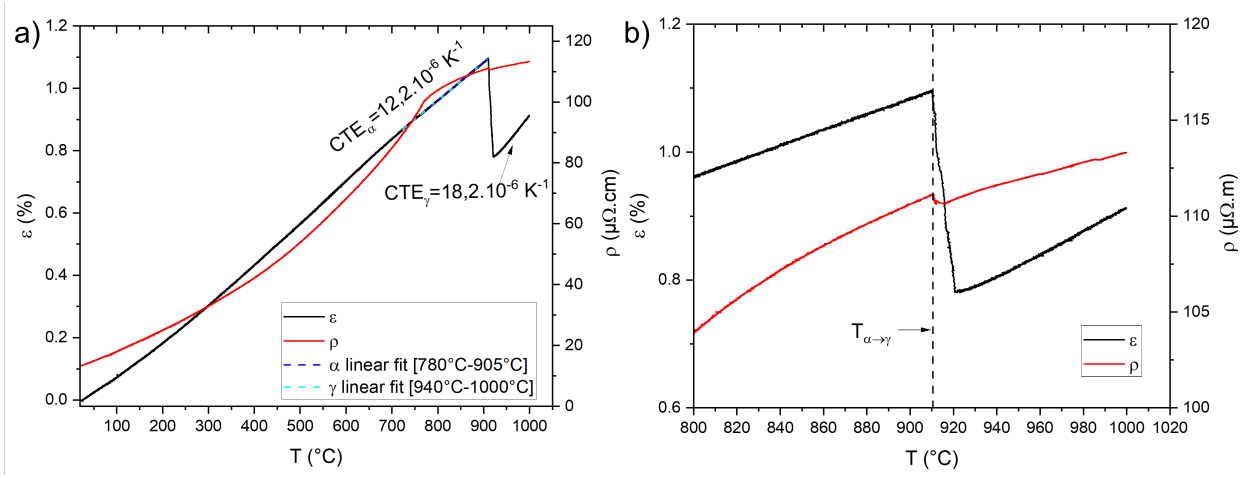


FIGURE 2.9 – a) Réponse en dilatométrie et en résistivimétrie pour le fer pur entre 20 °C et 1000 °C, b) Zoom dans la région de transition allotropique.

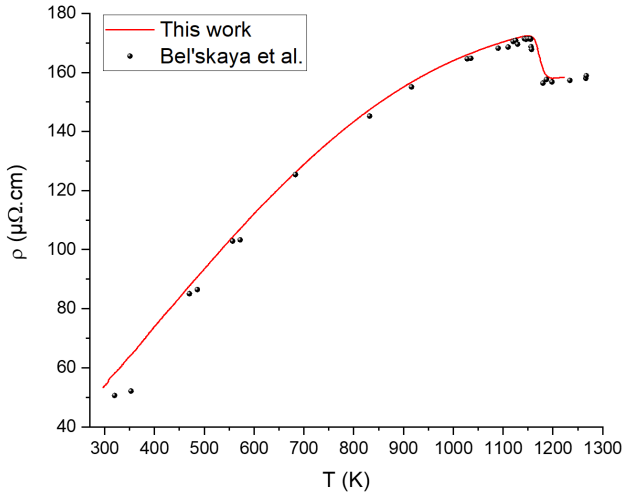


FIGURE 2.10 – Comparaison mesure de la résistivité électrique sur du titane pur aux travaux de Bel'skaya [118].

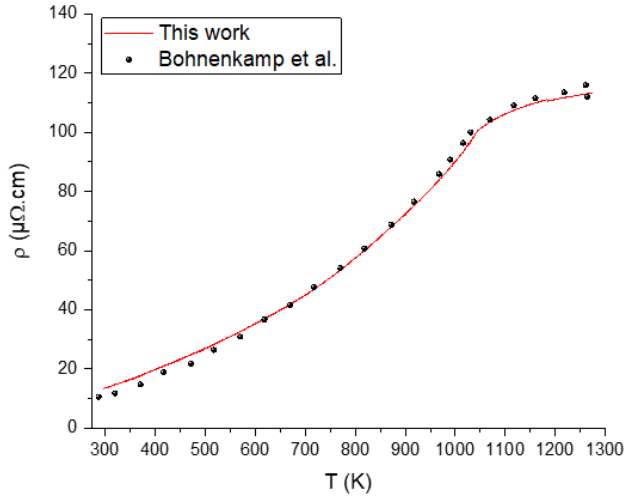


FIGURE 2.11 – Comparaison mesure de la résistivité électrique sur du fer pur aux données fournies par Bohnenkamp et al. [79].

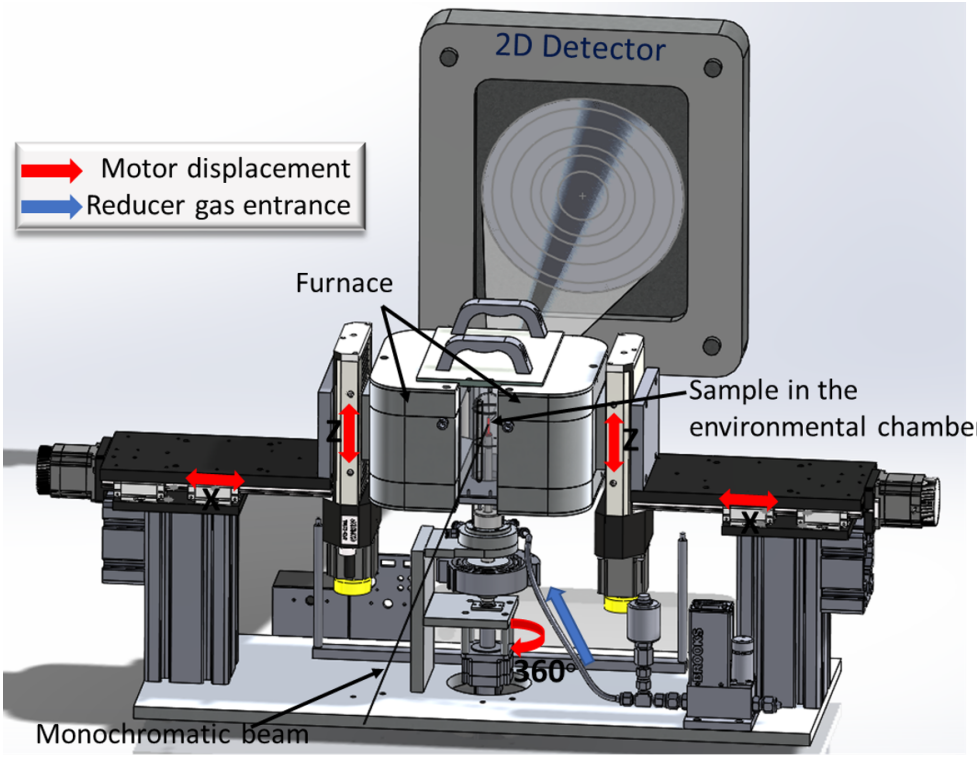


FIGURE 2.12 – Représentation tridimensionnelle du four transportable sur ligne synchrotron.

Cette comparaison valide que nos mesures sont quantitatives pour :

— La mesure de la température où un bon accord de la détermination des températures de transformations allotropiques est observé ;

— La mesure des coefficients de dilatation thermique sont également en accord avec les données issues de la littérature ;

— Les valeurs de résistivité électrique en fonction de la température concordent bien avec plusieurs autres résultats expérimentaux, considérés comme des références (titane pur notamment).

2.1.3 Le four transportable sur lignes synchrotron

Ce dispositif a été conçu et développé au sein du laboratoire. J'ai réalisé la modélisation complète de l'appareillage à l'aide du logiciel "SolidWorks". J'ai commandé également toutes les pièces nécessaires à l'assemblage du four et j'ai effectué son montage après usinage des pièces. J'ai également fait le coffret électrique permettant d'alimenter le four et commander les différents moteurs et afficheurs. La figure 2.12 révèle deux parties principales : les deux demi-fours et la partie centrale où est placé l'échantillon.

La principale caractéristique de ce four est de permettre à un échantillon chauffé, d'être traversé par un faisceau monochromatique de rayon X de haute énergie. En conséquence, le four est constitué de deux parties symétriques, créant de ce fait, une ouverture, sur l'avant comme sur l'arrière, pour le passage du faisceau incident et diffracté. De plus, ce dispositif intègre des miroirs ellipsoïdaux, lesquels concentrent le rayonnement lumineux des six lampes (500 W chacune) sur l'échantillon. Ces lampes de dimensions supérieures à celle de l'échantillon, limitent ainsi le gradient thermique longitudinal. Enfin, un circuit de refroidissement par eau permet de dissiper la chaleur des zones chauffées.

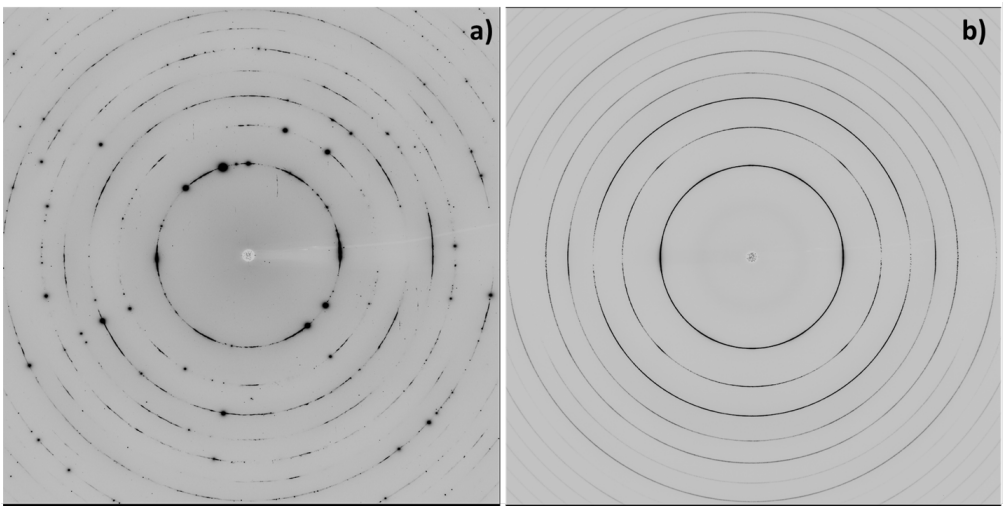


FIGURE 2.13 – Cliché de diffraction 2D d'un alliage Ti2AlNb de taille de grains 200 µm obtenu : a) sans rotation de l'échantillon b) avec une rotation complète de l'échantillon.

Dans la partie centrale du four, se trouve l'échantillon entouré d'une cloche en quartz où un balayage gaz (Ar ou He) est assuré afin de limiter l'oxydation. La cloche en quartz est la plus fine possible (épaisseur $\approx 1{,}5\,\mathrm{mm}$), afin de perturber le moins possible le faisceau diffracté aux petits angles. L'échantillon peut être instrumenté en température et en résistivité électrique (montage 4 points), avec la même instrumentation que décrite précédemment. Un asservissement en température permet de réaliser des traitements thermiques complexes grâce à une régulation PID de l'unité de puissance ou des débitmètres. Ainsi, la plus grande partie des traitements thermiques obtenus sur le DCR peuvent être reproduits dans ce four. Les caractéristiques thermiques sont les suivantes :

— Température maximale : $1050\,^{\circ}\mathrm{C}$;

— Vitesses de chauffage : 0,1 à $10\,^{\circ}\mathrm{C\,s^{-1}}$;

— Vitesses de refroidissement : 0,1 à $30\,^{\circ}\mathrm{C\,s^{-1}}$.

Enfin, l'échantillon tourne sur lui-même dans un axe perpendiculaire à l'axe du faisceau, grâce à l'utilisation d'un collecteur tournant et d'un moteur pas à pas (Fig. 2.14). Cette rotation permet d'augmenter le nombre de grains en condition de Bragg et d'obtenir la formation d'anneaux continus sur le détecteur 2D. Cela est très utile lorsque la taille de grains parents (comme les grains β) est importante ou qu'un effet de texture est présent (Fig. 2.13).

La continuité électrique des signaux, correspondant aux mesures de la température et de la résistivité, est réalisée par huit petits connecteurs en cuivre. Ces connecteurs se situent sous la cloche et sont entourés par un boîtier refroidi par eau (Fig. 2.14). Ces connecteurs permettent, d'une part, une étanchéité lors du balayage gaz dans la cloche, et d'autre part, une instrumentation aisée d'un échantillon dans le four. Cependant, si ces connecteurs modifient peu les températures de transformation, ils peuvent fausser les valeurs de résistivité mesurées. Ainsi, les courbes de résistivité obtenues lors des expériences au synchrotron présentées dans les chapitres 3 et 4, ne peuvent pas être exploitées quantitativement. Concernant la mesure de température, des mesures comparatives en résistivité électrique entre ce dispositif et le DCR ont montré que la température de l'échantillon est souvent supérieure à la température affichée de quelques degrés (de 0 à $10\,^{\circ}\mathrm{C}$). Ainsi un essai réalisé à $600\,^{\circ}\mathrm{C}$ peut en réalité être à $610\,^{\circ}\mathrm{C}$. Pour finir un gradient de température longitudinal d'environ $1\,^{\circ}\mathrm{C\,mm^{-1}}$ a aussi été observé (mais pas de manière systématique). Afin de réduire l'écart de température entre la zone analysée par DRXHE et la mesure de température, le thermocouple est soudé à la surface de l'échantillon au plus proche de la position du faisceau incident. De plus,

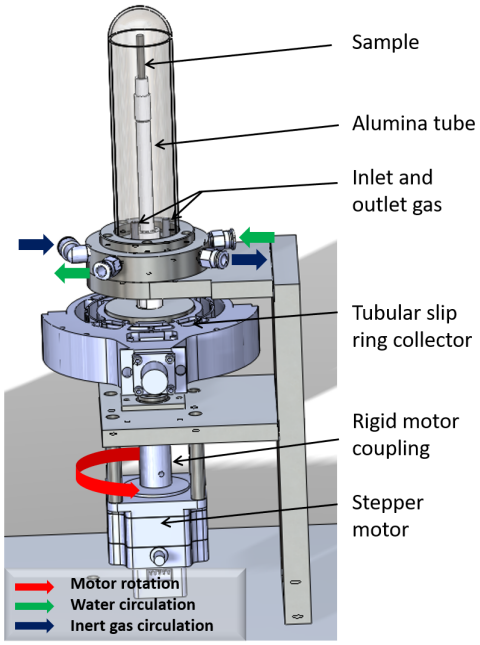


FIGURE 2.14 – Représentation de la partie centrale du four.

un léger balayage d'argon de $1\,\mathrm{L\,min^{-1}}$ est appliqué pour limiter les effets de convection à la surface de l'échantillon. Malgré ces contraintes, l'exploitation des résultats avec ce dispositif reste très fiable [119]. Ce dispositif transportable dispose d'un brevet international [120].

2.1.4 La Diffraction des Rayons X Haute Energie (DRXHE)

2.1.4.1 Principe et méthode

Le rayonnement synchrotron est produit lorsqu'une particule chargée, généralement un électron relativiste, est déviée dans un champ magnétique. Les principales étapes de production du rayonnement sont présentées dans la figure 2.15 :

1. Injection des électrons dans l'anneau de stockage : les électrons sont initialement accélérés à des vitesses relativistes dans un accélérateur linéaire (Linac), puis dans un synchrotron booster, avant d'être injectés dans l'anneau de stockage du synchrotron.
2. Déviation dans un champ magnétique : lorsqu'une particule chargée est déviée par un champ magnétique, elle perd de l'énergie en rayonnant des photons. Le champ magnétique est crée tout d'abord par des aimants qui assurent une déflexion du faisceau de particules et maintiennent ainsi le faisceau dans l'anneau de stockage. Entre ces aimants de courbure, le faisceau de particule peut traverser des éléments d'insertion, de type onduleur, qui sont des dispositifs constitués d'une série d'aimants alternés, disposés de façon à générer un champ magnétique périodique. Il est l'élément le plus adapté pour obtenir un rayonnement X de haute énergie et de forte brillance, car les électrons relativistes qui traversent cet appareil subissent de nombreux changement de vitesse. Les nombreux changements de vitesse entraînent l'émission d'un rayonnement électromagnétique très intense.
3. Utilisation des rayons X produits dans les stations expérimentales. Les rayons X obtenus par le rayonnement synchrotron présentent plusieurs avantages :
   — Émission cohérente : les ondes émises par les oscillations successives s'ajoutent de manière constructive, augmentant ainsi l'intensité du rayonnement.

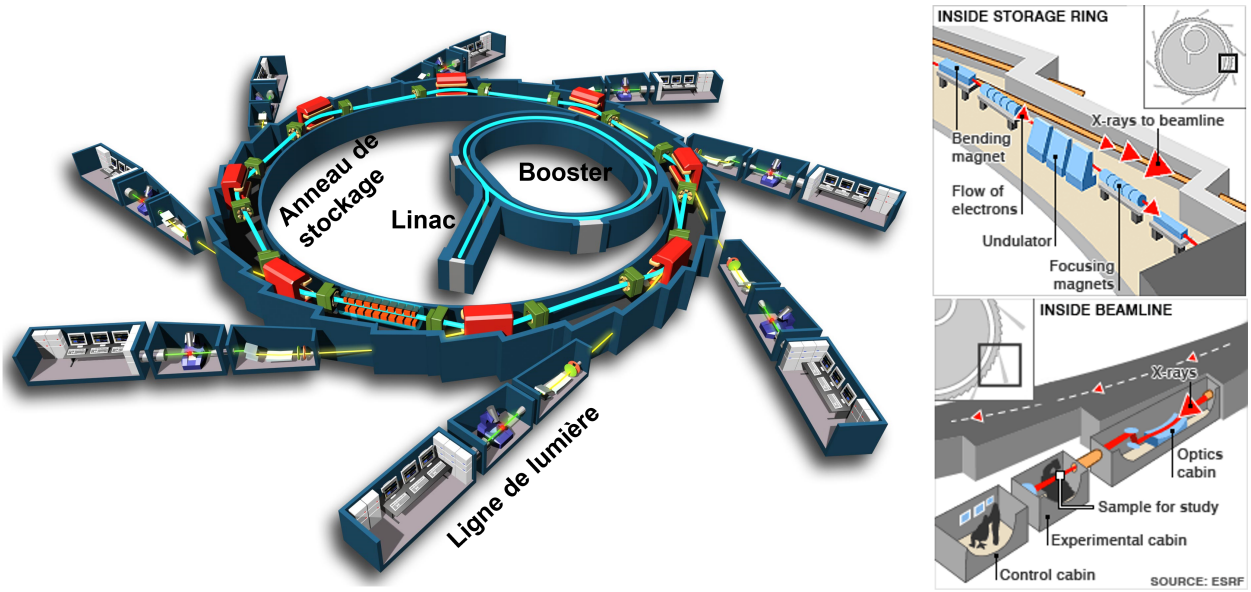


FIGURE 2.15 – Principe de fonctionnement d'un synchrotron. Crédits : ESRF.

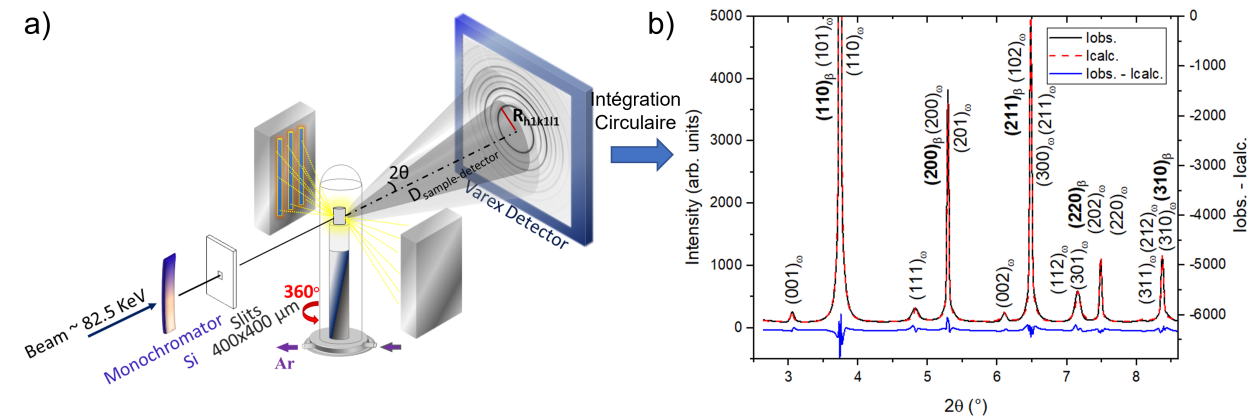


FIGURE 2.16 – a) Schématisation du four sur la ligne de lumière P21.2 de DESY, b) Exemple de spectre obtenu après une intégration circulaire du signal(alliage Ti-15Mo).

— Spectre accordable : en ajustant la période des aimants et l'énergie des électrons, on peut contrôler la longueur d'onde des rayons X générés.

— Brillance élevée : l'intensité et la focalisation du faisceau sont bien supérieures à celles obtenues par un simple aimant dipolaire.

Dans cette étude, les expériences menées en laboratoire, afin de suivre in situ les cinétiques de transformation des phases des deux alliages, ont également été réalisées au synchrotron DESY - PETRA III, sur la ligne P21 à Hambourg. Le principe de fonctionnement est schématisé figure 2.16.

Des échantillons cylindriques ($5\,\text{mm} \leq \varnothing \leq 6\,\text{mm}$ et $L = 25\,\text{mm}$) ont été soumis à une irradiation, à l'aide d'un faisceau monochromatique d'énergie de 82,5 keV et de longueur d'onde $\lambda = 0{,}150\,284$ Å. La taille du faisceau est réduite par l'utilisation de fentes de section carré de $400 \times 400\,\mu\text{m}^2$, taille supérieure à celles des grains β irradiés. Le flux élevé de photons (de l'ordre de 10^{11} ph/s pour une énergie de 100 keV) permet une fréquence élevée d'acquisition des diffractogrammes.

Le signal transmis a été capturé par un détecteur 2D de grande surface (détecteur Varex 4343CT), placé à une distance de 1,2 m de l'échantillon. Des anneaux de Debye-Scherrer complets jusqu'à un

angle maximum 2θ de 10°, figure 2.16, à une cadence d'une image par seconde (correspondant à un tour complet de l'échantillon), ont pu être enregistré. Chaque anneau est associé à une famille de plans cristallographiques. À des fins d'étalonnage, une référence TiC avec une structure CFC et un paramètre de maille de 4,316 Å, a été utilisé. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés simultanément avec les mesures de température du four.

Les anneaux de diffraction Debye-Scherrer obtenus ont été convertis en diagrammes d'intensité 2θ par intégration circulaire à l'aide du logiciel PyFai [121] (Fig. 2.16). Par la suite, un affinement Rietveld [122] a été réalisé à l'aide du logiciel Fullprof [123] pour extraire les fractions de phase et les paramètres de maille moyens.

2.1.4.2 Affinement Rietveld

L'exploitation des diffractogrammes pour le logiciel Fullprof repose sur l'expression présentée ci-dessous [124] :

$$y(\tilde{\theta}) = y_b(\tilde{\theta}) + S \sum_i \left[L_i \times F_i^2 \times T_i \times P_i \times \Omega(\tilde{\theta} - \tilde{\theta}_i) \times A_i \right] \tag{2.16}$$

où y désigne l'intensité diffractée obtenue après intégration circulaire et $\tilde{\theta} = 2\theta$.
Les paramètres de l'équation sont succinctement décrits ci-dessous. Une description plus détaillée est fournie en Annexe B, ainsi que dans l'ouvrage de Gravereau [125].

- y_b : bruit de fond ;
- S : facteur d'échelle ;
- F_i^2 : facteur de structure de la raie i ;
- L_i : facteur de Lorentz-polarisation et de multiplicité de la raie i ;
- T_i : facteur de transmission et de micro-absorption de la raie i ;
- P_i : coefficient d'orientation préférentielle de la raie i ;
- Ω : fonction de profil de réflexion qui reproduit au mieux l'effet des paramètres instrumentaux et éventuellement, de l'échantillon ;
- A_i : coefficient d'asymétrie de la raie i ;
- $\tilde{\theta}_i$: position de la raie i suivant 2θ.

Chaque pic de diffraction est caractérisé par sa position angulaire, sa forme et sa surface. Ces trois paramètres dépendent des conditions expérimentales et des caractéristiques microstructurales des phases (chimie, morphologie, taille, contrainte...).

Le bruit de fond est dû à deux contributions :

- Le dispositif expérimental lié à l'électronique de comptage et à la diffusion par l'air et le milieu environnant (ici notre gaine en quartz qui est traversée deux fois par le faisceau provoque trois ondulations dans le bruit de fond). De plus, la présence du beam stop entraîne du bruit de fond aux petits angles.
- Le fond continu lié à l'échantillon : diffusion Compton, fluorescence X, diffusion diffuse.

Il y a deux façons principales de rendre compte du fond continu :

- La création d'un "fichier de fond" expérimental pour des valeurs de (2θ) réparties sur tout le diffractogramme et les interpolations linéaires pour les valeurs intermédiaires.
- L'utilisation d'une expression analytique empirique comme dans Fullprof.

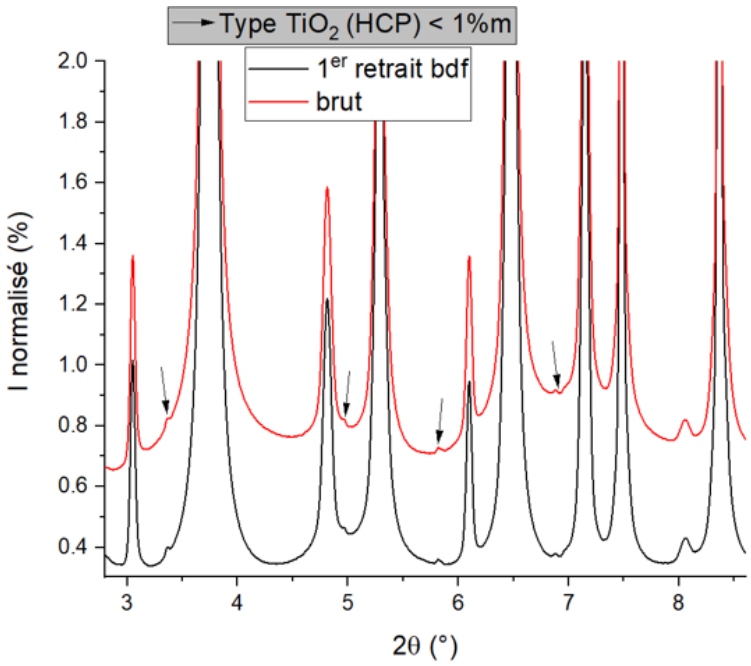


FIGURE 2.17 – Exemple de l'utilisation de la méthode AirPLS sur l'alliage Ti-15Mo à 400 °C. Des petits pics (TiO_2) sont présents au cours de tout le maintien sans variation d'intensité, vraisemblablement apparus lors de la mise en solution.

Dans cette étude, l'utilisation d'un polynôme d'ordre quatre dans Fullprof est employé pour rendre compte du fond continu. Cependant, en début de transformation, il faut appliquer une correction préalable du bruit de fond par la méthode AirPLS, proposée par Zhang Z. et al. [126] et illustrée figure 2.17. Il s'agit d'une méthode d'optimisation de type "moindre carrés" dans laquelle la fonction de coût est la somme de deux contributions :

1. la somme des carrés des écarts entre le fond estimé et la valeur du spectre, cette somme étant pondérée localement par un poids mis à zéro au niveau des pics du spectre grâce à un processus itératif ;
2. la somme des carrés des gradients du fond estimé, somme multipliée par un coefficient λ. Ce dernier contrôle la rugosité du fond obtenu à la convergence et doit être choisi par l'utilisateur.

La valeur du coefficient λ a été choisie, pour chaque alliage, en utilisant les diffractogrammes obtenus pour plusieurs températures de maintien. Ainsi, une unique valeur a ainsi été choisie pour les diffractogrammes correspondant aux essais réalisés sur l'alliage Ti15Mo, et une autre valeur pour les essais réalisés sur l'alliage Ti10Mo. L'utilisation de cet algorithme n'a pas d'influence majeure sur les résultats de quantification (comparaison des fractions obtenues sur des diffractogrammes bruts et après utilisation de cette méthode) et aide à la convergence de l'analyse de Rietveld au début d'une transformation de phase, précisément pour les faibles fractions de phases α ou ω, (ici pour une fraction formée est $\leq 10\,\%_{\mathrm{m}}$).

L'affinement par le logiciel Fullprof se fait en utilisant une méthode des moindres carrés pondérée.

Certaines données sont fixées, comme les données sur les structures cristallines approchées des phases : groupe d'espace, positions atomiques, composition chimique des phases mais aussi certaines données instrumentales comme la longueur d'onde... Ces données sont détaillées en Annexe B.

Une fonction Pseudo-Voigt (combinaison d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne) a été employée pour modéliser les pics de diffraction expérimentaux. En effet, une comparaison entre l'utilisation d'une Lorentzienne et d'une Pseudo-Voigt, montre un meilleur accord des pics calculés avec la fonc-

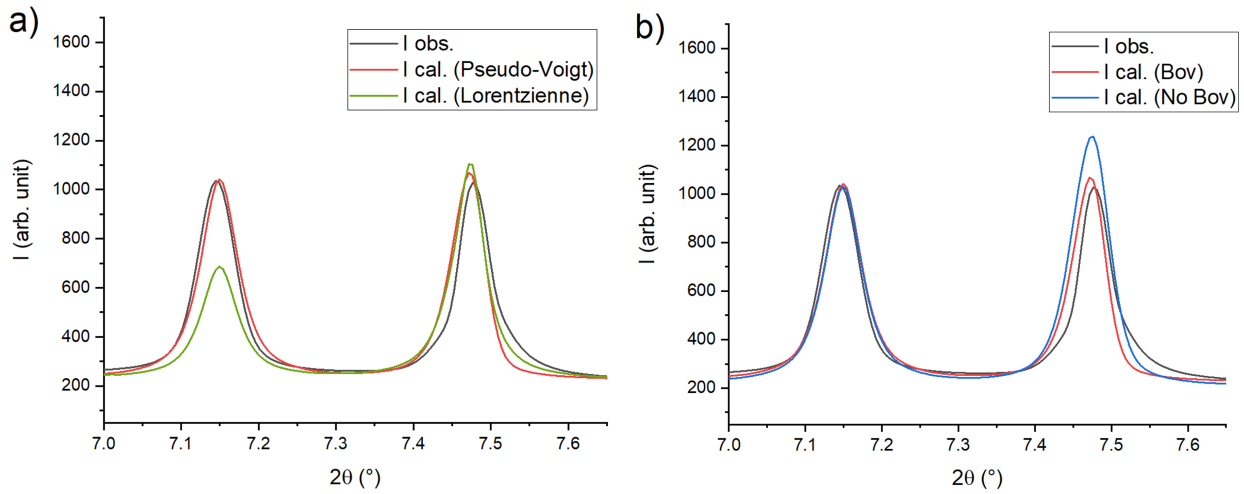


FIGURE 2.18 – Affinement Rietveld sur les alliages Ti-15Mo à 400 °C : a) Test des fonctions Pseudo-Voigt et Lorentzienne, b) Présence ou absence du Bov sur la fonction Pseudo-Voigt.

TABLE 2.4 – Paramètres de maille à 20 °C des différentes phases déterminés dans les alliages Ti10Mo et Ti15Mo comparées aux données fournies par le centre international de données sur la diffraction (dernière ligne).

Alliage	β Im-3m	α P63/mmc		α" Cmcm			ω P6/mmm	
Paramètre de maille (Å)	a	a	c	a	b	c	a	c
Ti15Mo	3,25						4,58	2,84
Ti10Mo	3,25	2,94	4,67	2,98	5,05	4,6	4,59	2,82
Ti / Ti / Ti14Nb / Ti	3,32	2,95	4,68	2,98	5,08	4,69	4,60	2,82

tion Pseudo-Voigt (Fig. 2.18a). Il est également important d'inclure dans l'ajustement un paramètre décrivant la vibration des atomes dû à l'agitation thermique (paramètre Bov). Ce point est illustré dans la figure 2.18b.

Ainsi, les paramètres ajustés (une dizaine par phase) sont : les paramètres de maille (a, b, c), la largeur à mi-hauteur (u, v, w) de la fonction de Caglioti, le facteur d'échelle, la forme des pics et le facteur d'agitation thermique. Le détail de ces paramètres est fourni en Annexe B.

Les paramètres de maille déterminés à température ambiante par Fullprof sont regroupés dans le tableau 2.4 et comparés aux valeurs trouvées dans les fiches Cif du Ti et Ti-8Nb pour les mêmes phases. Ces paramètres de maille expérimentaux ont été utilisés pour simuler les pics de diffraction de la figure 2.19.

2.1.4.3 Analyse des diffractogrammes pour déterminer la fraction de phase ω

Dans le cas de l'alliage Ti15Mo que nous analyserons au chapitre 3, l'analyse quantitative des diffractogrammes est délicate à cause des nombreuses superpositions de pics de diffraction. Comme l'illustre les clichés de diffraction simulés présentés dans la figure 2.19, les pics de diffraction de la phase β sont tous superposés à des pics de la phase ω.

L'analyse des diffractogrammes expérimentaux par le logiciel Fullprof avec la prise en compte simultanée des phases ω et β est présentée figure 2.20. Bien que l'ajustement semble globalement correct, une analyse précise des pics de diffraction de la phase ω révèle que la position des pics n'est pas toujours détectée avec précision. Cette imprécision impacte directement la mesure des paramètres de maille de la phase ω, mais également l'ensemble des quantités issues de l'ajustement

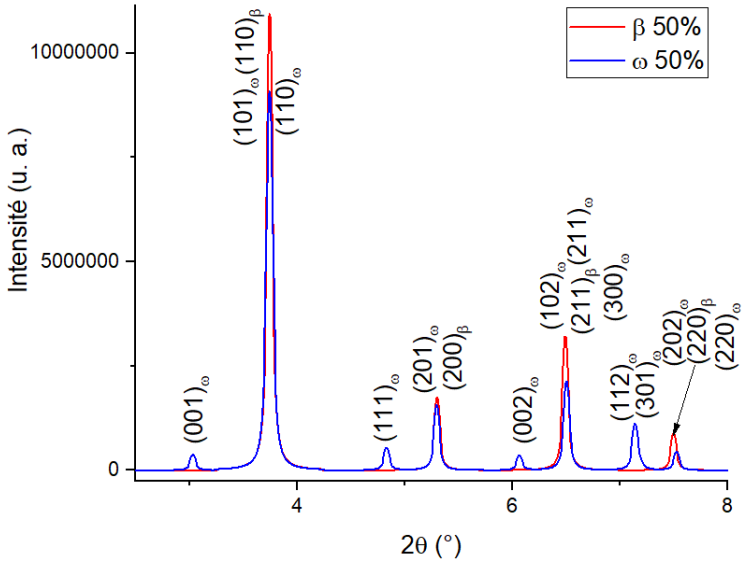


FIGURE 2.19 – Simulation des pics de diffraction de la phase β et ω par le logiciel PowderCell dans des conditions similaires à celle du synchrotron de DESY.

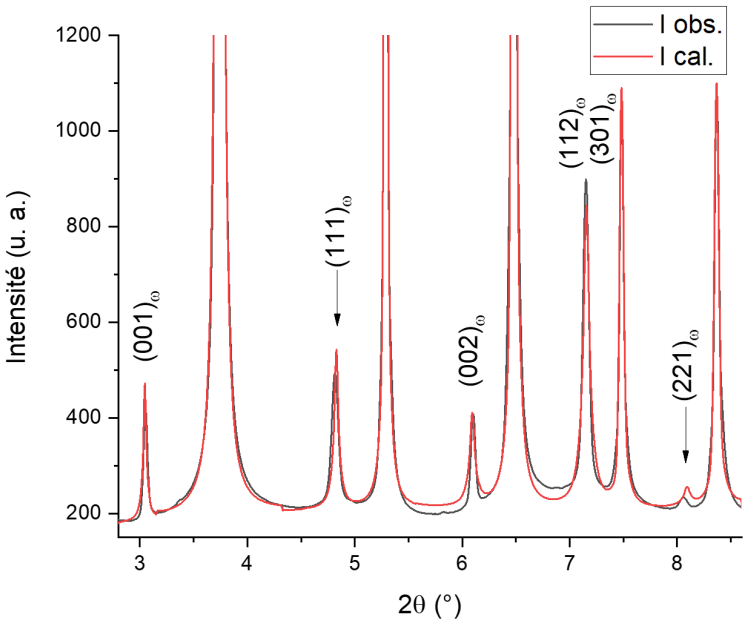


FIGURE 2.20 – Pics de diffraction des phases ω et β calculés à partir des données brutes (400 °C-10 h). Décalage des pics calculés pour la phase ω par rapport aux pics expérimentaux (flèches noires).

global du spectre, et en particulier la mesure de la fraction volumique des phases.

Par conséquent, nous avons adopté une approche en deux étapes. Dans un premier temps, seuls les pics de la phase ω sont analysés afin d'en déterminer précisément la position (Fig. 2.21a). Dans un second temps, l'analyse est étendue à l'ensemble $\beta+\omega$, en figeant les paramètres de la phase ω préalablement obtenus (Fig. 2.21b). Le diffractogramme ainsi obtenu montre un meilleur positionnement des pics associés à la phase ω et donc une meilleure estimation de sa fraction volumique.

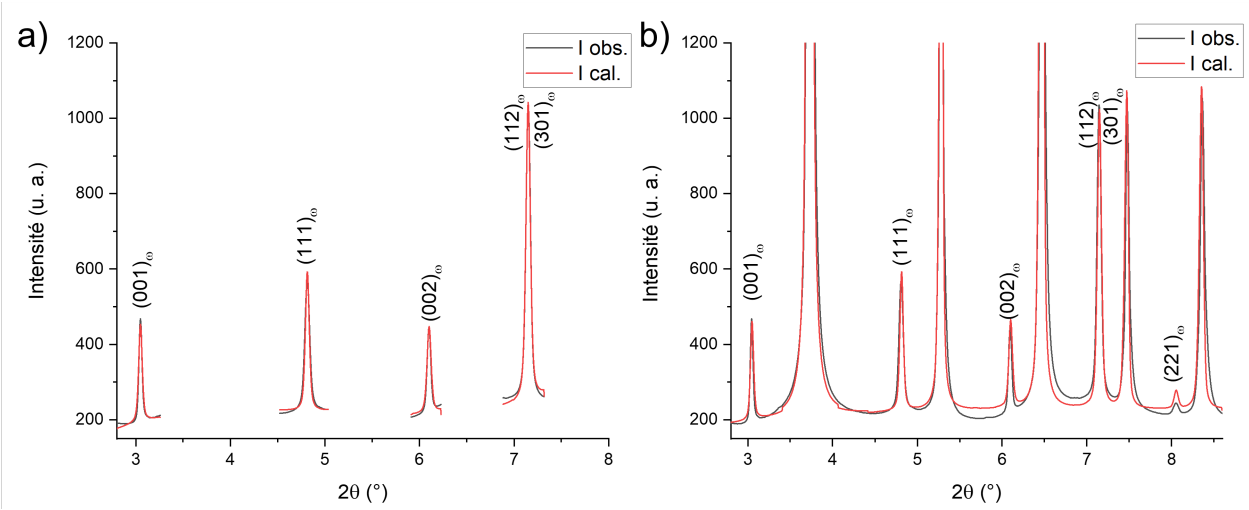


FIGURE 2.21 – Pics de diffraction calculées à partir des données brutes a) de la phase ω seule b) du mélange ω puis β (400 °C-10 h).

2.1.4.4 Analyse Rietveld et conservation de la masse

En plus de la superposition des pics de diffraction, nous avons fait face à une autre difficulté pour l'analyse des diffractogrammes lors de la précipitation de la phase ω. En effet, les compositions chimiques des phases ω et β ne sont pas bien connues et évoluent lors des traitements thermiques, alors qu'ils s'agit de données d'entrées de l'ajustement Rietveld. Or, si les compositions des phases ne sont pas estimées correctement, cela conduit à des erreurs sur l'analyse des diffractogrammes et même à une inconsistance puisque la composition moyenne déduite de la fraction volumique issue de l'ajustement Rietveld et des concentrations estimées des phases peut s'écarter de la concentration moyenne de l'alliage.

Dans ce contexte, nous avons tout d'abord cherché à mesurer la composition des précipités ω pour des revenus longs afin d'avoir des précipités suffisamment gros ($\geq$ 10 nm), ce qui a permis une mesure de composition par STEM EDS. Les mesures réalisées après des revenus de 20 h et 48 h à 400 °C sont présentées dans l'annexe C. Ces mesures conduisent à une composition moyenne en molybdène de la phase ω de 4,2 $\%_{at}$, avec un écart type de l'ordre de 1 $\%_{at}$ à cause principalement de la difficulté de restreindre la mesure de composition au seul précipité ω dans une analyse au MET. Une meilleure précision de mesure de composition nécessitant une approche tridimensionnelle telle que la sonde atomique tomographique. Notons que de telles mesures ont été réalisées dans l'alliage Ti18Mo recuit 30 min à 475 °C et concluant à une composition moyenne de 3,9 $\%_{at}$ avec un écart type de l'ordre de 0,1 $\%_{at}$ [41].
En l'absence d'information supplémentaire, et parce que le domaine de composition de la phase ω est probablement restreint, nous avons fait l'hypothèse simplificatrice dans nos dépouillement Rietveld que la composition de la phase ω est constante lors de la précipitation et égale à la valeur mesurée par STEM EDS pour les durées de recuit les plus longues.
Ensuite, nous avons sélectionné la valeur de la composition de la phase β de manière itérative, de manière à assurer que la composition moyenne calculée à partir de l'ajustement Rietveld soit égale à la composition nominale de l'alliage.
Cette méthodologie est décrite dans le diagramme présenté dans la figure 2.22.

Notons que cette démarche ignore les variations de composition qui peuvent exister dans la matrice ou les précipités, en particulier aux premiers instants de la précipitation [41].
Nous avons également analysé la sensibilité de nos mesures de fractions volumiques au choix de la

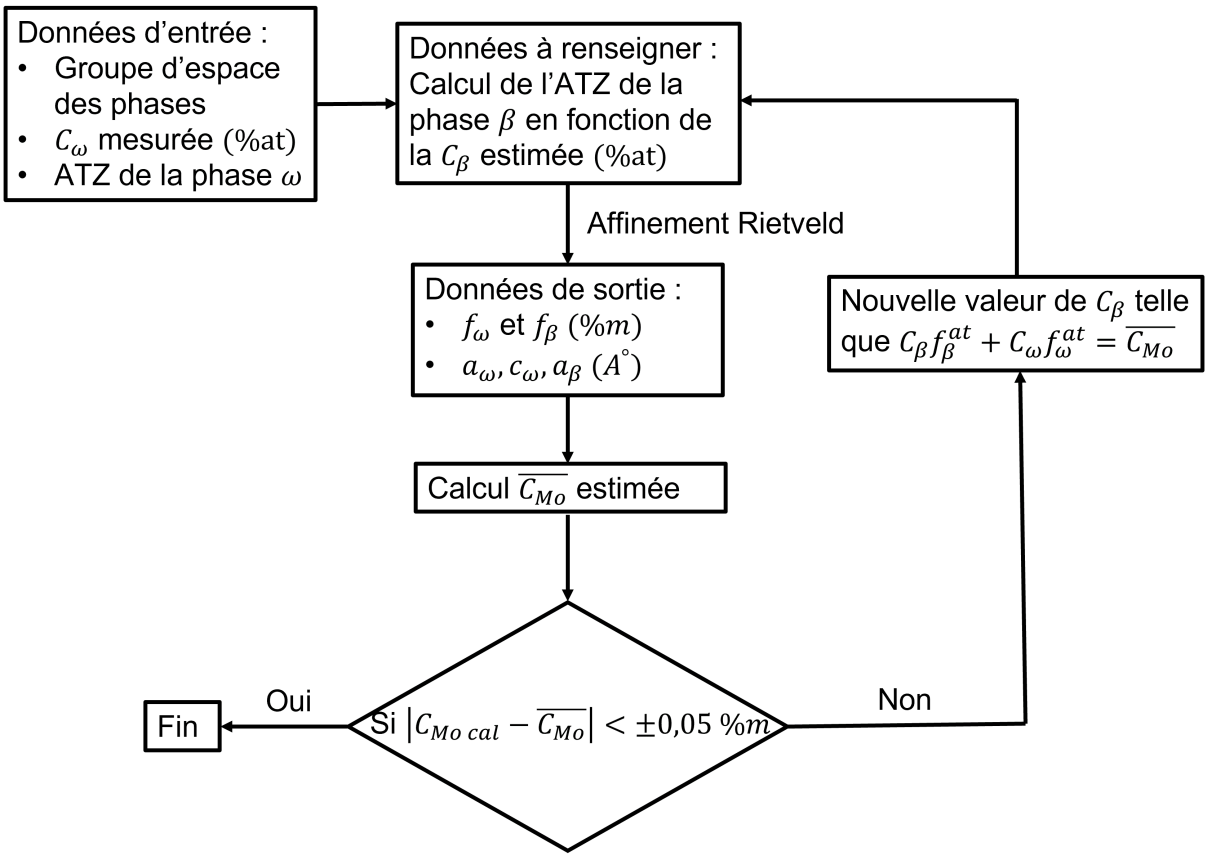


FIGURE 2.22 – Diagramme synoptique pour obtenir une composition nominale constante.

valeur de la composition de la phase ω.
Bien que les compositions en molybdène des phases aient été déterminées, il est intéressant d'évaluer leur influence sur les fractions obtenues. Pour l'alliage Ti15Mo, une très faible variation de la fraction volumique de la phase ω est observée en fin de maintien à 400 °C, lorsque la teneur en Mo est de 2,5 $\%_{at}$ (comme dans l'article de A. Deveraj et al. mais après 48 h à 475 °C) au lieu des 4,2 $\%_{at}$ mesurés (Fig. 2.23). De même, une diminution de 3 $\%_{vol}$ est constatée à la fin du maintien isotherme à 400 °C lorsque la teneur en Mo dans la phase ω est la composition nominale de l'alliage (8,09 $\%_{at}$) au lieu des 4,2 $\%_{at}$. Ces variations, bien que relativement faibles, sont observées à composition nominale fixe.

En conclusion, l'analyse Rietveld réalisée permet d'obtenir une meilleure précision sur les fractions de la phase ω formées tout en conservant la composition nominale de l'alliage. De plus, cette méthode permet de déterminer à chaque instant la teneur en Mo dans la matrice β, information qui peut être utile pour le calcul de la résistivité. Enfin, lorsque les fractions de la phase ω sont faibles (chauffage et début du maintien), un premier retrait du bruit de fond par la méthode AirPLS permet d'obtenir un meilleur affinement des pics isolés de la phase ω.

2.1.4.5 Analyse des diffractogrammes pour déterminer la fraction de phase α

Concernant le choix de la teneur en molybdène des phases, puisque le domaine de température est élevé (550 - 650 °C), la diffusion du molybdène est rapide et les domaines des phases α sont rapidement de taille importante (par rapport à la phase ω), si bien qu'en dehors des tout premiers instants, la concentration des phases doit être proches de la concentration d'équilibre. Nous avons

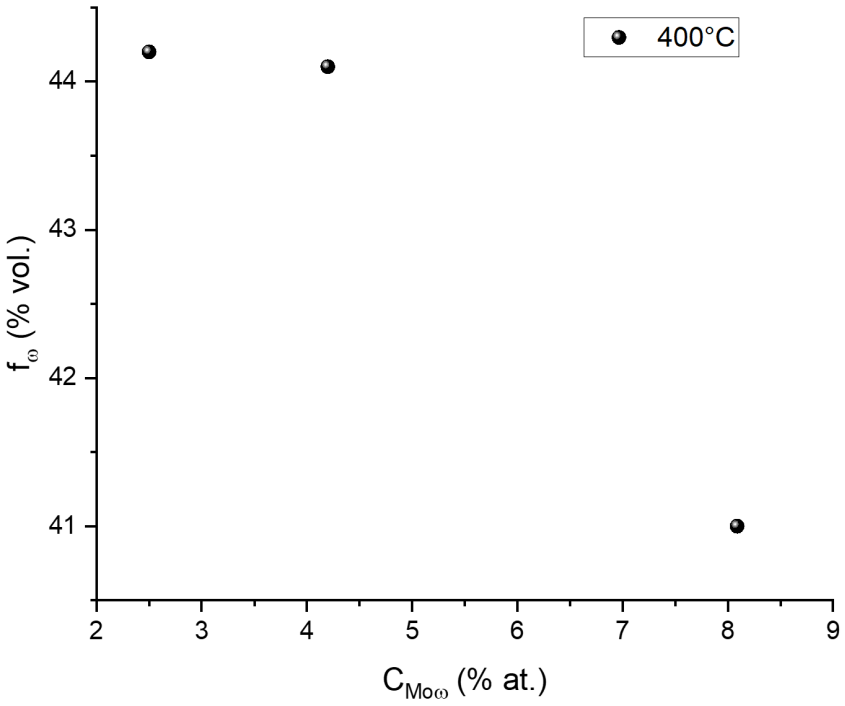


FIGURE 2.23 – Évolution de la fraction volumique de la phase ω en fonction de sa teneur en molybdène après un revenu à 400 °C.

TABLE 2.5 – Concentrations atomiques en molybdène des phases α et β mesurées par MEB-EDS en fin de maintiens isothermes pour l'alliage Ti10Mo.

Température (°C)	Concentration en Mo ($\%_{at}$)	
	Phase α	Phase β
650	1,0	8,2
620	0,5	10,3
600	0,6	15,5

ainsi mesuré la concentration en molybdène de la phase α à la fin du maintien isotherme en utilisant des analyses EDS au MEB (voir l'annexe C). Les concentrations en molybdène mesurées par EDS sont inférieure à 1% at. (tableau 2.5) et proches à la précision de la mesure estimée à environ 0,5 $\%_{at}$. La teneur en molybdène plus forte, mesurée dans la phase α pour la température de 650 °C, provient d'une tension d'accélération plus importante lors de la mesure en EDS. Cette dernière entraîne une poire d'interaction plus importante et une probabilité accrue d'être en interaction avec de la phase β (voir l'annexe C). D'ailleurs, les mesures par EDS au MEB n'ont pas pu être réalisées pour la température de 550 °C à cause de la finesse de la microstructure observée.

Par conséquent, il est possible de considérer que la teneur en molybdène dans la phase α est nulle. Cette hypothèse a été utilisé dans l'ensemble des diffractogrammes de l'alliage Ti10Mo lors des maintiens isothermes entre 550 et 650 °C.

La variation de la fraction de phase α en fonction de la teneur en Mo a aussi été étudiée. La figure 2.24 montre une diminution quasiment linéaire de la fraction de phase α lorsque sa teneur en molybdène augmente pour une composition nominale fixe (ici Ti10Mo), figure 2.24. Ainsi, une variation de 1 $\%_{vol}$ de la fraction de la phase α est observée pour une variation de 1 $\%_{at}$ en molybdène,

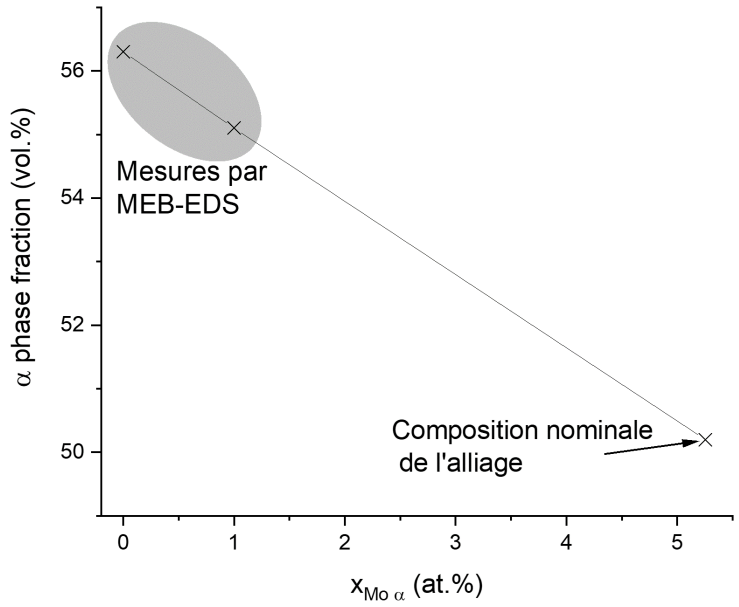


FIGURE 2.24 – Évolution de la fraction volumique de la phase α en fonction de sa teneur en molybdène après un maintien isotherme à 650 °C.

correspondant à la variation de mesure réalisée au MEB-EDS. Le cas extrême correspond à la formation de phase α sans rejet de molybdène vers la matrice β où une diminution de de $6\,\%_{\text{vol}}$ par rapport à un rejet complet du molybdène est observée.

Ces résultats montrent que la variation de la teneur en Mo dans la phase α n'a qu'une influence limitée sur la fraction de précipités formés, à l'exception des premiers instants. Par conséquent, une analyse des diffractogrammes a été réalisée en utilisant la routine de FullProf afin de déterminer la cinétique de formation de la phase α au cours des maintiens isothermes, en supposant que l'ensemble du molybdène est exclusivement présent dans la phase β.

2.2 Modélisation de la résistivité électrique d'une microstructure par une approche champ moyen

Comme évoqué dans le chapitre 1, plusieurs approches ont été proposées pour calculer la résistivité électrique. Dans ce manuscrit, l'objectif est de décrire au mieux l'évolution de la résistivité électrique à l'aide de solutions analytiques simples à mettre en œuvre, nécessitant un minimum de variables d'ajustement.

Parmi les méthodes existantes, certaines s'avèrent trop simplistes, comme l'application d'une loi des mélanges, tandis que d'autres se basent sur une modélisation 3D réaliste de l'évolution microstructurale, comme cela peut être réalisé par des approches en champ de phases. Un compromis efficace consiste à utiliser des lois d'homogénéisation approchées intégrant une description morphologique des phases.

La suite du chapitre présente tout d'abord les bornes dérivées par Hashin-Shtrickman pour la résistivité d'une microstructure composée d'un nombre arbitraire de phase. Ensuite, un modèle à trois phases est développé pour estimer la résistivité d'une microstructure dans laquelle les interfaces ont un caractère résistif propre.

2.2.1 Modélisation de la résistivité effective pour un système à n phases

Dans l'article [110], une approche variationnelle est proposée pour dériver des limites pour la perméabilité magnétique des matériaux polyphasés, à condition que le matériau soit macroscopiquement homogène et isotrope. Cette approche peut également être appliquée à la conductivité de ces matériaux. Considérons un matériau à m phases, avec des fractions volumiques f_j ($j = 1$ à m), et des indices choisis de telle sorte que les conductivités des phases soient classées par ordre croissant : $\sigma_1 < \sigma_2 < ... < \sigma_m$. Les limites supérieure et inférieure des conductivités effectives sont :

$$\sigma_{HS}^{min} = \sigma_1 + \frac{A_1}{1 - A_1/(3\sigma_1)}\,, \tag{2.17}$$

$$\sigma_{HS}^{max} = \sigma_m + \frac{A_m}{1 - A_m/(3\sigma_m)}\,, \tag{2.18}$$

où les coefficients A_i sont définis par

$$A_1 = \sum_{j=2}^{m} \frac{f_j}{(\sigma_j - \sigma_1)^{-1} + (3\sigma_1)^{-1}}\,, \tag{2.19}$$

$$A_m = \sum_{j=1}^{m-1} \frac{f_j}{(\sigma_j - \sigma_m)^{-1} + (3\sigma_m)^{-1}}\,. \tag{2.20}$$

Dans [110], l'approche variationnelle montre également que la loi des mélanges sur les résistivités et les conductivités sont des limites pour la résistivité effective. Cependant, ces limites sont moins optimales que les bornes d'Hashin-Shtrikman.
Nous avons donc,

$$\sigma_{re}^{mix} \leq \sigma_{HS}^{min} \leq \sigma^{eff} \leq \sigma_{HS}^{max} \leq \sigma_{co}^{mix} \tag{2.21}$$

où les lois des mélanges en résistivité et en conductivité sont

$$\sigma_{re}^{mix} = \left(\sum_{j=1}^{m} f_j (\sigma_j)^{-1} \right)^{-1}\,, \tag{2.22}$$

$$\sigma_{co}^{mix} = \sum_{j=1}^{m} f_j \sigma_j\,. \tag{2.23}$$

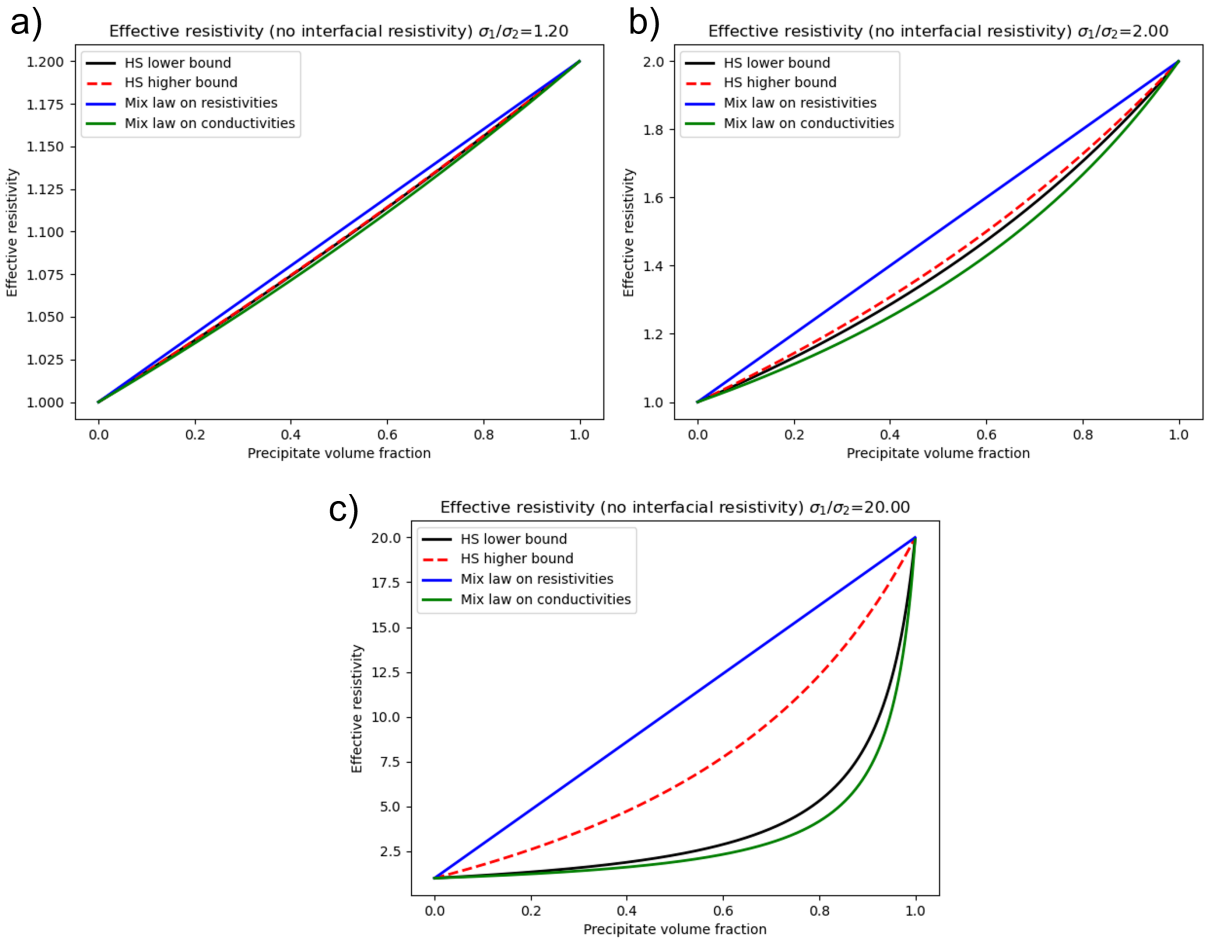


FIGURE 2.25 – Évolution des bornes de la résistivité effective en fonction de la fraction volumique de précipité formée pour a) $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 1,20$, b) $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 2,00$, c) $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 20,00$.

2.2.2 Résistivité effective avec deux phases

La figure 2.25 présente l'évolution des bornes qui encadrent la résistivité effective d'un système avec deux phases. La résistivité effective est encadrée par la loi des mélanges sur les résistivités (Mix law on resistivities) et les conductivités (Mix law on conductivities), mais également par les bornes d'Hashin-Shtrikman (equation 2.21) : « HS lower bound » et « HS higher bound ». Si les conductivités des deux phases sont similaires (différence de 20 % dans la figure 2.25a), les limites supérieure et inférieure se superposent presque. La loi des mélanges est assez précise et les limites d'Hashin-Shtrikman sont presque exactes. Si les conductivités des deux phases diffèrent d'un facteur 2 (figure 2.25b), les limites d'Hashin-Shtrikman se superposent presque et fournissent une estimation précise de la résistivité effective. Cela signifie également que la résistivité effective n'est sensible qu'à la fraction volumique des précipités, et non à la microstructure. Si les conductivités des deux phases diffèrent d'un ordre de grandeur ou plus (figure 2.25c), les limites d'Hashin-Shtrikman ne sont pas suffisantes pour estimer la résistivité effective. Puisque les bornes d'Hashin-Shtrikman peuvent être atteinte pour des configurations particulières, cela signifie que la microstructure du matériau doit être prise en compte pour estimer la résistivité.

2.2.3 Modèle d'homogénéisation avec interfaces

Pour l'établissement de ce modèle, l'approche employée par Hashin-Shtrikman [109] ou Landauer [106] a été généralisée en ajoutant l'interface comme une troisième phase venant enrober le précipité avec une épaisseur constante. Les conductivités locales des phases et de la zone interfaciale sont supposées isotrope et homogène.

Le calcul de la conductivité effective d'une microstructure composée de plusieurs phases soumises à un champ électrique homogène E^0, se fait en résolvant les relations de Maxwell dans l'approximation quasistatique. Le comportement électro-statique du système est ainsi décrit par les relations suivantes :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \tag{2.24}$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \tag{2.25}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \tag{2.26}$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1 \tag{2.27}$$

où

- $\vec{E}$: le champ électrique ;
- ϕ : le potentiel électrique ;
- $\vec{j}$: la densité de courant locale ;
- σ : la conductivité électrique locale.
- f_i : la fraction volumique de la phase i.

La condition aux limites imposée sur la surface extérieure est :

$$\phi(x) = -\vec{E^0} \cdot \vec{r} \tag{2.28}$$

où r est le vecteur position. L'objectif est d'évaluer la conductivité effective σ_0 définie par :

$$\vec{\bar{j}} = \sigma_0 \cdot \vec{\bar{E}} \tag{2.29}$$

où $\bar{j}$ et $\bar{E}$ sont la densité de courant moyenne et le champ électrique moyen (moyennes spatiales). Dans la suite, la résistivité électrique sera notée ρ et la fraction volumique de la phase i, f_i.

2.2.3.1 Démarche en champ moyen

Le théorème de Green-Ostogradski permet de montrer que :

$$\vec{\bar{E}} = \vec{E^0} \tag{2.30}$$

où la barre désigne une moyenne spatiale. Pour un système triphasé :

$$\vec{\bar{j}} = \vec{j^{(1)}} f_1 + \vec{j^{(2)}} f_2 + \vec{j^{(3)}} f_3 \tag{2.31}$$

où la densité de courant moyenne par phase est :

$$\vec{j^{(i)}} = \sigma_i \vec{E^{(i)}} \tag{2.32}$$

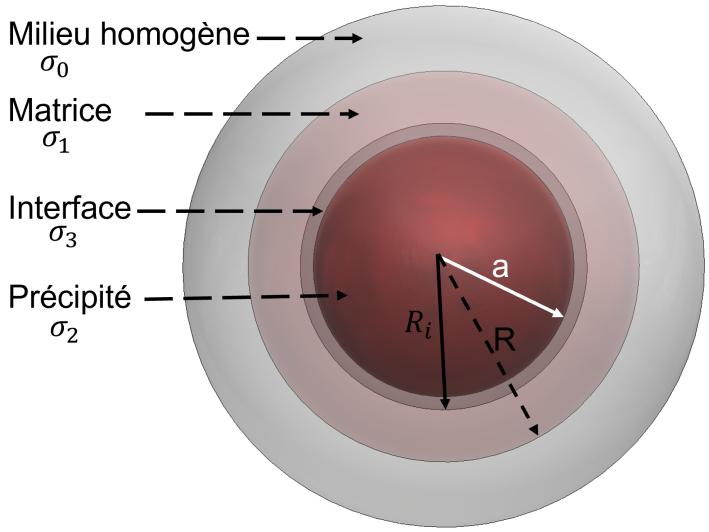


FIGURE 2.26 – Représentation schématique de la géométrie avec interface.

2.2.3.2 Expression de la conductivité effective

L'expression de la conductivité effective pour un système à 3 phases est donnée par, l'égalité :

$$\sigma_0 \vec{E^0} = f_1\sigma_1\vec{E^{(1)}} + f_2\sigma_2\vec{E^{(2)}} + f_3\sigma_3\vec{E^{(3)}} \tag{2.33}$$

Et nous avons également l'égalité suivante :

$$\vec{E^0} = f_1\vec{E^{(1)}} + f_2\vec{E^{(2)}} + f_3\vec{E^{(3)}} \tag{2.34}$$

En combinant les égalités 2.33 et 2.34, nous obtenons, pour toute composante i pour laquelle E_i^0 n'est pas nul :

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \frac{\bar{E}_i^{(2)}}{E_i^0} f_2(\sigma_2 - \sigma_1) + \frac{\bar{E}_i^{(3)}}{E_i^0} f_3(\sigma_3 - \sigma_1) \tag{2.35}$$

2.2.3.3 Position du problème d'électrostatique

Afin d'estimer la résistivité effective σ_0 à partir de l'équation 2.35, nous devons maintenant évaluer la valeur moyenne du champ électrique dans les phases 2 et 3. Nous allons réaliser cela en supposant une géométrie simplifiée. Considérons le cas d'une inclusion sphérique (phase 2) entourée d'une interface (phase 3), elle-même entourée par une matrice sphérique (phase 1) plongée dans un milieu homogène et isotrope reprenant les propriétés globale de l'alliage de conductivité σ_0 (Fig. 2.26).

La combinaison des équations 2.25, 2.26 et 2.28, permet d'aboutir aux égalités suivantes :

$$\nabla^2\phi_2 = 0 \tag{2.36}$$

pour $0 \leq r \leq a$

$$\nabla^2\phi_3 = 0 \tag{2.37}$$

pour $a \leq r \leq R_i$

$$\nabla^2\phi_1 = 0 \tag{2.38}$$

pour $R_i \leq r \leq R$

$$\nabla^2 \phi_0 = 0 \tag{2.39}$$

pour $R \leq r \leq \infty$
Les conditions limites en coordonnées sphériques sont :

— Continuité du potentiel aux interfaces pour $r = a$, $r = R_i$ et $r = R$:

$$\phi_0(R, \theta) = \phi_1(R, \theta) \tag{2.40}$$

$$\phi_1(R_i, \theta) = \phi_3(R_i, \theta) \tag{2.41}$$

$$\phi_3(a, \theta) = \phi_2(a, \theta) \tag{2.42}$$

— Continuité des densités de courant normal aux interfaces :

$$\sigma_0 \frac{\partial \phi_0(R, \theta)}{\partial r} = \sigma_1 \frac{\partial \phi_1(R, \theta)}{\partial r} \tag{2.43}$$

$$\sigma_1 \frac{\partial \phi_1(R_i, \theta)}{\partial r} = \sigma_3 \frac{\partial \phi_3(R_i, \theta)}{\partial r} \tag{2.44}$$

$$\sigma_3 \frac{\partial \phi_3(a, \theta)}{\partial r} = \sigma_2 \frac{\partial \phi_2(a, \theta)}{\partial r} \tag{2.45}$$

— La valeur du potentiel à l'infini vaut alors (avec $\vec{E^0}$ le long de l'axe des z ($E_3^0 = \alpha$)) :

$$\phi_0(r, \theta) \to -\alpha r \cos\theta \tag{2.46}$$

quand $r \to \infty$

Il est également à noter que le potentiel doit être fini dans la particule quand $r \to 0$.

Les équations de l'électrostatique présentées ci-dessus peuvent se résoudre en utilisant des coordonnées sphériques, en remarquant que le problème est axi-symétrique et ne dépend donc pas de φ, et en séparant les variables :

$$\phi_i(r, \theta) = f(r)g(\theta) \tag{2.47}$$

On obtient des équations différentielles d'ordre 2 homogènes à coefficients non constants (dépendent de r et θ) :

$$r^2 A \frac{\partial^2 f(r)}{\partial^2 r} + 2rA \frac{\partial f(r)}{\partial r} - f(r) = 0 \tag{2.48}$$

$$A \frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial^2 \theta} + A \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} + g(\theta) = 0 \tag{2.49}$$

où A est une constante. Les solutions de $\phi_i(r, \theta)$ sont de la forme :

$$\phi_i(r, \theta) = \left(\mu_i r + \frac{\nu_i}{r^2}\right) \cos\theta \tag{2.50}$$

où μ_i et ν_i sont déterminés en utilisant les conditions aux limites.
En utilisant la condition à l'infini, le potentiel du milieu homogène est :

$$\phi_0(r, \theta) = -\alpha \left(r + \frac{\nu_0}{r^2}\right) \cos\theta \tag{2.51}$$

Dans la matrice, la condition de continuité du potentiel à l'interface entre le milieu moyen et la matrice, permet d'écrire : $g(\theta) = -\alpha \cos\theta$. Ce qui conduit au potentiel :

$$\phi_1(r, \theta) = -\alpha \left(\mu_1 r + \frac{\nu_1}{r^2}\right) \cos\theta \,. \tag{2.52}$$

Le même raisonnement conduit pour la région interfaciale et pour le précipité aux expressions suivantes

$$\phi_3(r,\theta) = -\alpha\left(\mu_3 r + \frac{\nu_3}{r^2}\right)\cos\theta\,, \tag{2.53}$$

$$\phi_2(r,\theta) = -\alpha\mu_2 r\cos\theta\,, \tag{2.54}$$

où il a été utilisé le fait que le potentiel ne peut diverger dans le précipité.

Maintenant que les équations décrivant le potentiel dans chaque zone ont été résolues, il devient possible de déterminer les coefficients μ_i et ν_i en utilisant les conditions de raccordement aux interfaces.

$$R + \frac{\nu_0}{R^2} = R\mu_1 + \frac{\nu_1}{R^2} \tag{2.55}$$

$$\sigma_0\left(1 - \frac{2\nu_0}{R^3}\right) = \sigma_1\left(\mu_1 - \frac{2\nu_1}{R^3}\right) \tag{2.56}$$

$$R_i\mu_1 + \frac{\nu_1}{R_i^2} = R_i\mu_3 + \frac{\nu_3}{R_i^2} \tag{2.57}$$

$$\sigma_1\left(\mu_1 - \frac{2\nu_1}{R_i^3}\right) = \sigma_3\left(\mu_3 - \frac{2\nu_3}{R_i^3}\right) \tag{2.58}$$

$$a\mu_2 = a\mu_3 + \frac{\nu_3}{a^2} \tag{2.59}$$

$$\sigma_2\mu_2 = \sigma_3\left(\mu_3 - \frac{2\nu_3}{a^3}\right) \tag{2.60}$$

On pose :

$$\xi = \frac{a^3}{R_i^3} = \frac{a^3}{(a+w)^3} \tag{2.61}$$

où w est l'épaisseur de l'interface. La résolution du système linéaire de 6 équations à 6 inconnues (équations 2.55 à 2.60) donne :

$$\mu_2 = \frac{9\sigma_0\sigma_3}{(2\sigma_0+\sigma_3)(2\sigma_3+\sigma_2) + 2(\sigma_0-\sigma_3)(\sigma_3-\sigma_2)\xi} \tag{2.62}$$

et

$$\mu_3 = \frac{3\sigma_0(2\sigma_3+\sigma_2)}{(2\sigma_0+\sigma_3)(2\sigma_3+\sigma_2) + 2(\sigma_0-\sigma_3)(\sigma_3-\sigma_2)\xi} \tag{2.63}$$

Par ailleurs, l'expression du champ électrique en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\vec{E}(r,\theta) = -\nabla\phi = -\frac{\partial\phi_i(r,\theta)}{\partial r}\vec{e_r} - \frac{1}{r}\frac{\partial\phi_i(r,\theta)}{\partial\theta}\vec{e_\theta} \tag{2.64}$$

— Cela donne dans le précipité, phase 2 :

$$E^r(r,\theta) = -\frac{\partial\phi_2(r,\theta)}{\partial r} = -(-\alpha)\mu_2\cos\theta \tag{2.65}$$

$$E^\theta(r,\theta) = -\frac{1}{r}\frac{\partial\phi_2(r,\theta)}{\partial\theta} = -(-\alpha)\mu_2\sin\theta \tag{2.66}$$

$$E_3^{(2)}(r,\theta) = \cos(\theta)E^r - \sin(\theta)E^\theta = \alpha\mu_2 \tag{2.67}$$

Comme la composante $E_3^{(2)}$ du champ électrique est constant dans le précipité, la moyenne spatiale vaut simplement :

$$\bar{E}_3^{(2)} = \alpha\mu_2 \tag{2.68}$$

— Dans l'interface, phase 3 :

$$E^r(r,\theta) = -\frac{\partial\phi_3(r,\theta)}{\partial r} = (-\alpha)\left(-\mu_3 + \frac{2\nu_3}{r^3}\right)\cos\theta \tag{2.69}$$

$$E^\theta(r,\theta) = -\frac{1}{r}\frac{\partial\phi_3(r,\theta)}{\partial\theta} = (-\alpha)\left(\mu_3 + \frac{\nu_3}{r^3}\right)\sin\theta \tag{2.70}$$

$$E_3^{(3)}(r,\theta) = \cos(\theta)E_3^r - \sin(\theta)E_3^\theta = \alpha\mu_3 - \alpha\frac{\nu_3}{r^3}(3\cos^2\theta - 1) \tag{2.71}$$

La moyenne spatiale de la composante $E_3^{(3)}$ est alors :

$$\bar{E}_3^{(3)} = \frac{1}{V_3}\int_a^{R_i} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi E_3^3(r,\theta,\varphi) r^2\sin(\theta) \tag{2.72}$$

où V_3 est le volume de l'interface : $V_3 = \frac{4}{3}\pi(R_i^3 - a^3)$. En posant $u(\theta) = \cos(\theta)$ et $u'(\theta) = -\sin(\theta)$ dans l'équation 2.72, puis sachant que la primitive de $u'(\theta)u(\theta)^n$ est $\frac{u(\theta)^{n+1}}{n+1}$, on obtient :

$$\bar{E}_3^{(3)} = \alpha\mu_3 \tag{2.73}$$

2.2.3.4 Expression de la conductivité effective

L'expression de la conductivité effective est obtenue en remplaçant les égalités 2.73 et 2.68 dans l'égalité 2.35 :

$$\sigma_0 - \sigma_1 = \mu_2 f_2(\sigma_2 - \sigma_1) + \mu_3 f_3(\sigma_3 - \sigma_1) \tag{2.74}$$

Puis en insérant les équations 2.62 et 2.63 dans 2.74, nous obtenons :

$$(\sigma_0-\sigma_1)\left[(2\sigma_0+\sigma_3)(2\sigma_3+\sigma_2)+2(\sigma_0-\sigma_3)(\sigma_3-\sigma_2)\xi\right] = 9\sigma_0\sigma_3 f_2(\sigma_2-\sigma_1)+3\sigma_0 f_3(2\sigma_3+\sigma_2)(\sigma_3-\sigma_1) \tag{2.75}$$

Le développement de cette égalité conduit à la formulation d'un polynôme du second degré en σ_0 :

$$A\sigma_0^2 + B\sigma_0 + C = 0 \tag{2.76}$$

où les coefficients A, B et C valent :

$$A = 2(2\sigma_3 + \sigma_2) + 2(\sigma_3 - \sigma_2)\xi \tag{2.77}$$

$$B = (2\sigma_3+\sigma_2)(\sigma_3-2\sigma_1) - 2(\sigma_3-\sigma_2)(\sigma_1+\sigma_3)\xi - 9\sigma_3(\sigma_2-\sigma_1)f_2 - 3(2\sigma_3+\sigma_2)(\sigma_3-\sigma_1)f_3 \tag{2.78}$$

$$C = -\sigma_1\sigma_3(2\sigma_3+\sigma_2) + 2\sigma_1\sigma_3(\sigma_3-\sigma_2)\xi \tag{2.79}$$

Notons que, si la fraction volumique de la matrice n'apparaît pas explicitement dans l'équation, elle est bien présente implicitement au travers de la relation $f_1 + f_2 + f_3 = 1$.

La résistivité effective peut donc être calculée au travers de la résolution du polynôme du second degré (équation 2.76). Cette démarche sera utilisée dans la suite de ce travail. Par ailleurs, on peut se demander si l'expression de la résistivité effective se simplifie dans la limite d'interface de faible épaisseur, limite dans laquelle la microstructure serait décrite par une fraction volumique de précipités et des interfaces d'épaisseur négligeable. Dans ce contexte, on définit une une fraction volumique des précipités f_p en supposant que le volume occupé par la phase interface est partagé de manière équivalente entre la matrice et le précipité :

$$f_p = \frac{f_3}{2} + f_2 \tag{2.80}$$

Sachant que :

$$\frac{f_3}{f_2} = \frac{R_i^3 - a^3}{a^3} = \xi^{-1} - 1 \tag{2.81}$$

on en déduit :

$$f_2 = f_p \frac{2\xi}{\xi + 1} \tag{2.82}$$

Le polynôme du second ordre peut alors être exprimé uniquement en fonction de la fraction volumique f_p. On introduit maintenant la variable sans dimension ϵ qui tend vers 0 quand l'épaisseur w tend vers 0 :

$$\epsilon = 1 - \xi = 1 - \frac{a^3}{(a+w)^3} \tag{2.83}$$

Quand l'épaisseur w de l'interface est beaucoup plus petite que le rayon équivalent a des précipités il est possible de faire un développement limité du 1er ordre. Ainsi, on obtient :

$$\xi^{-1} = \frac{1}{1-\epsilon} \approx 1 + \epsilon \tag{2.84}$$

et

$$\epsilon = \frac{(a+w)^3 - a^3}{a^3} \approx \frac{3w}{a} \tag{2.85}$$

Ainsi, les expressions 2.81 et 2.80 deviennent :

$$f_3 = f_2 \epsilon \,, \tag{2.86}$$

$$f_2 \approx f_p \left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right) . \tag{2.87}$$

Ensuite, nous remplaçons f_3 et f_2 par les équations 2.86 et 2.87 ainsi que ξ par l'égalité 2.83 dans les coefficients A, B, C précédemment obtenus, en se limitant au terme en ϵ du 1er ordre. Les nouveaux coefficients A_1, B_1 et C_1 valent :

$$A_1 = 6\sigma_3 - 2(\sigma_3 - \sigma_2)\epsilon \tag{2.88}$$

$$B_1 = 3\sigma_3(\sigma_2 - 2\sigma_1) - 9\sigma_3(\sigma_2 - \sigma_1)f_p + \epsilon\left[2(\sigma_3 - \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma_3) + \frac{9}{2}\sigma_3(\sigma_2 - \sigma_1)f_p - 3(2\sigma_3 + \sigma_2)(\sigma_3 - \sigma_1)f_p\right] \tag{2.89}$$

$$C_1 = -3\sigma_1\sigma_2\sigma_3 + 2\sigma_1\sigma_3(\sigma_3 - \sigma_2)\epsilon \tag{2.90}$$

Notons que les formules obtenues avec l'approximation d'interface étroite ne semblent pas plus simples que les formules générales. Ces dernières seront donc privilégiées dans ce travail.

2.2.4 Résistivité effective avec une interface entre les deux phases

On considère une situation où les interfaces sont résistives, et plus précisément nous supposons que les conductivités sont ordonnées de la manière suivante $\sigma_3 < \sigma_2 < \sigma_1$. Le modèle d'homogénéisation que nous avons développé (expression 2.76) est alors utilisé pour estimer la résistivité effective. Le résultat obtenu avec $\sigma_1 = 2\sigma_2$, un rayon de précipité 20 fois plus grand que l'épaisseur d'interface et trois valeurs différentes de la résistivité de la phase d'interface est présenté dans la figure 2.27. Il apparaît que la résistivité effective augmente sensiblement avec des interfaces résistives. De plus, les valeurs de résistivité sont supérieures à la borne supérieure de Hashin-Shtrickman à deux phases (c'est-à-dire les bornes calculées sans prendre en compte les interfaces) et que la différence peut être assez importante.

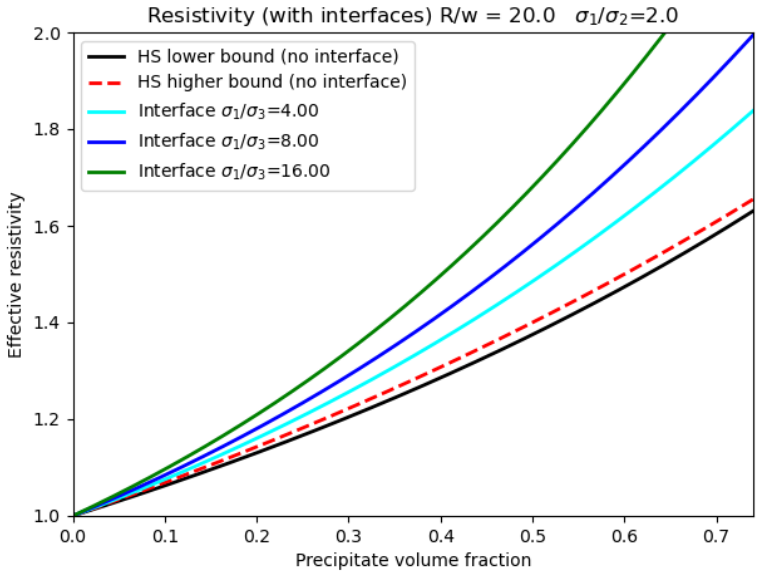


FIGURE 2.27 – Évolution de la résistivité effective en fonction de la fraction volumique de précipité formée : comparaison de l'homogénéisation réalisée avec le modèle à 3 phases et les bornes d'Hashin-Shtrikman.

2.2.4.1 Influence de la taille du précipité sur la résistivité effective

Le résultat obtenu en faisant varier la taille du rayon des précipités, la largeur de l'interface et la fraction volumique étant constantes, est représenté sur la figure 2.28. Dans cette situation, proche de celle observée lors d'un régime de maturation d'Ostwald [127], il est démontré que la résistivité effective diminue à mesure que la taille des précipités augmente. La ligne rouge montre la résistivité effective estimée à l'aide du schéma d'homogénéisation sans tenir compte des interfaces. Cette résistivité est constante car la fraction volumique des précipités est constante.

2.2.4.2 Influence de la taille et de la fraction du précipité sur la résistivité effective

Pendant la précipitation, la taille des précipités et leur fraction volumique évoluent dans le temps. Par conséquent, la résistivité effective doit être calculée en fonction à la fois de la taille des précipités et de leur fraction volumique. Le résultat obtenu en faisant varier la taille du rayon des précipités et la fraction volumique est représenté sur la figure 2.29 sous la forme d'une carte en couleurs de la résistivité effective. Sur la figure 2.29a, aucune interface n'est prise en compte et la résistivité effective n'est qu'une fonction de la fraction volumique (la conductivité des précipités étant inférieure à celle de la matrice). Dans la figure 2.29b, les précipités et la matrice ont la même conductivité. Les variations de la résistivité effective sont donc uniquement dues au caractère résistif des interfaces. Dans la figure 2.29c, nous avons le rôle combiné de la résistivité des précipités et des interfaces. Un modèle de précipitation est nécessaire pour estimer comment explorer ces cartes.

2.2.4.3 Solution avec ou sans approximation sur le rayon du précipité

Dans cette partie, nous avons comparé numériquement les prédictions du modèle d'homogénéisation avec interface (expression 2.76,) à la limite que nous avons dérivée de ce modèle en supposant les interfaces étroites (expressions obtenue avec les coefficients 2.88,2.89,2.90). La figure 2.30 montre l'évolution de la résistivité effective en fonction de la fraction de précipités formée pour trois va-

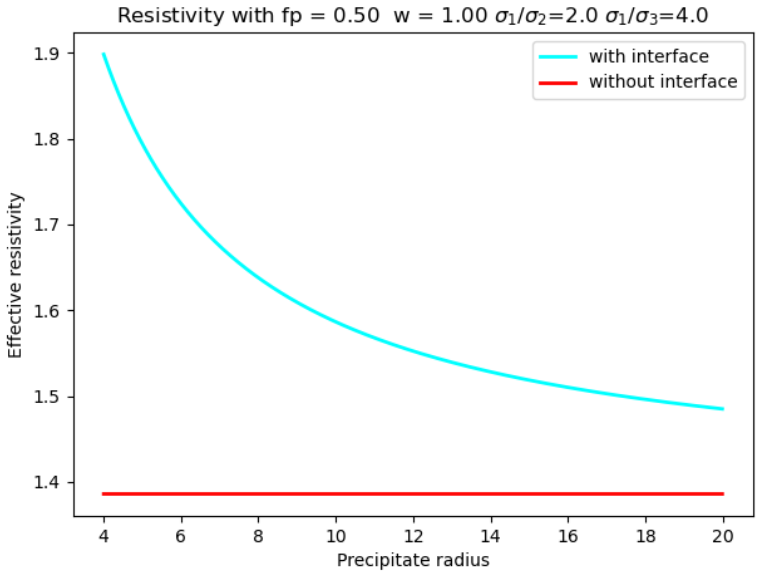


FIGURE 2.28 – Évolution de la résistivité effective en fonction du rayon des précipités formés : comparaison d'un système avec interface à un système sans interface.

leurs différentes de la résistivité de l'interface et deux rapports R/w. Les courbes en trait plein correspondent au modèle sans approximation et celles en pointillés au modèle approximé.

Lorsque le rapport R/w est faible (figure 2.30a), le modèle avec approximation montre un écart avec la solution exacte même lorsque la résistivité des interfaces est seulement deux fois supérieure à celle des précipités. L'écart avec la solution exacte passe cependant par un minimum lorsque l'égalité suivante est obtenue : $R/w = \sigma_2/\sigma_3$. Lorsque le rapport R/w est important (figure 2.30b), l'écart entre le modèle avec approximation et la solution exacte est négligeable, ce qui est attendu.

2.2.5 Limites de la résistivité effective avec interfaces

Dans [110], Hashin et Shtrickman ont proposé des limites pour un matériau multiphasés comportant un nombre arbitraire de phases. Comme nous décrivons l'interface comme une troisième phase, ces limites peuvent être appliquées à la situation des interfaces résistives.

Pour illustrer cela, nous considérons le cas de précipités sphériques de rayon R entourés d'une interface d'épaisseur w et de résistivité σ_3. Nous faisons varier la fraction volumique des précipités f_p, définie comme la fraction volumique des précipités plus la moitié du volume de la phase d'interface. La fraction volumique de chaque phase (1 = matrice, 2 = précipité, 3 = matrice) est présentée dans la figure 2.31a en fonction de f_p. En raison de la géométrie considérée ici, la valeur maximale possible de f_p est d'environ 0,93, car toutes les fractions volumiques doivent rester comprises entre 0 et 1. Dans la figure 2.31b, nous affichons les résistivités obtenues à l'aide d'une loi des mélanges triphasique (lignes pointillées), ainsi que les limites d'Hashin-Shtrikman triphasiques (lignes pleines bleues et cyan), ainsi que la résistivité effective calculée à l'aide du schéma de champ moyen. Comme prévu, la résistivité du champ moyen se situe entre les limites d'Hashin-Shtrikman, qui se situent elles-mêmes entre les estimations obtenues à l'aide de la loi des mélanges triphasique. Un autre point à noter est que les limites sont plus éloignées lorsque l'interface est très résistive. Cela suggère que la résistivité effective peut dépendre de la microstructure, et pas seulement de la fraction volumique, même lorsque les résistivités du précipité et de la matrice sont similaires.

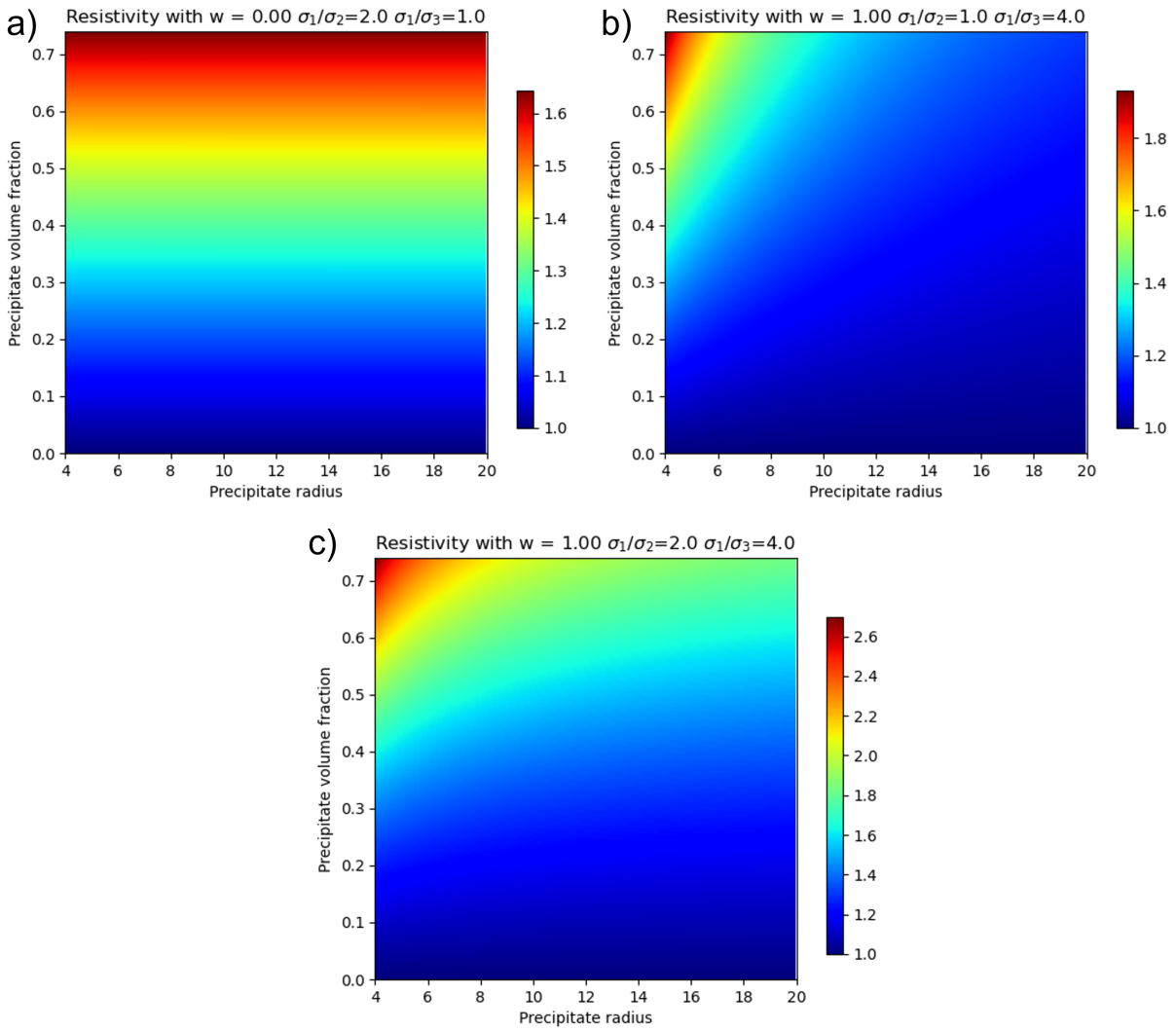


FIGURE 2.29 – Évolution de la résistivité effective en fonction du rayon et de la fraction des précipités formés a) Cas sans interface, b) Cas avec interface et $\sigma_1 = \sigma_2$, c) Cas avec interface et $\sigma_1 \neq \sigma_2$.

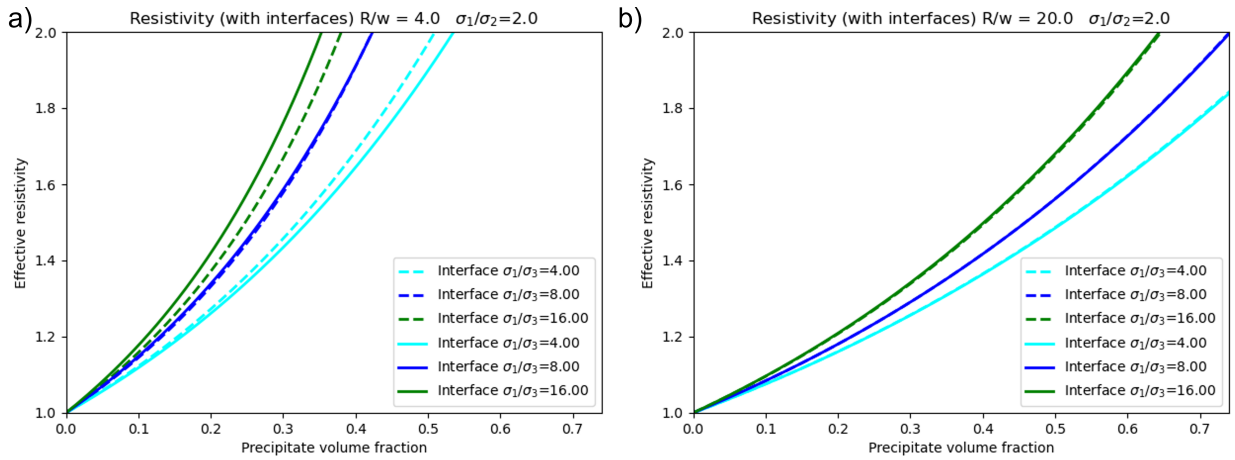


FIGURE 2.30 – Évolution de la résistivité effective en fonction de la fraction volumique de précipité f_p formée pour a) $R/w = 4$, b) $R/w = 20$.

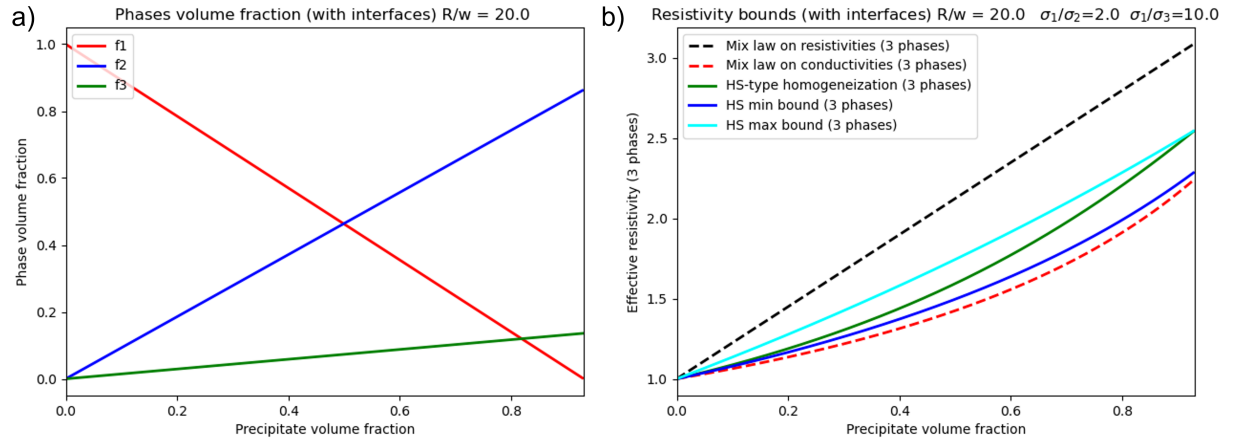


FIGURE 2.31 – a) Évolution de la fraction des 3 phases en fonction de la fraction de précipités formés, b) Évolution de la résistivité effective obtenue avec interface et comparée aux limites d'Hashin-Shtrikman à 3 phases et aux lois des mélanges triphasique.

2.3 Conclusion

Ce chapitre a permis d'examiner deux techniques expérimentales in situ : la résistivité électrique et la DRXHE, utilisées pour suivre les transformations de phases au cours d'un traitement thermique. Bien que la DRXHE soit une méthode quantitative, elle reste difficile d'accès et l'obtention de résultats fiables et précis par affinement Rietveld demeure complexe. En revanche, la résistivité électrique, grâce au montage développé en laboratoire, permet d'obtenir des mesures précises. Toutefois, cette technique ne fournit pas directement les fractions de phases, contrairement à ce que pourrait suggérer l'application d'une simple loi des mélanges.

Ce chapitre présente également une généralisation à trois phases de l'approche champ moyen proposée par Landauer et Hashin-Shtrikman pour le calcul de la résistivité effective d'une microstructure. Cette approche permet alors de décrire le comportement d'une microstructure dans laquelle les interfaces ont un caractère résistif propre, en décrivant le comportement des interfaces par celui d'une couche d'épaisseur w et de resistivité ρ_i. En utilisant le modèle obtenu, les conséquences génériques de la présence d'interfaces résistives sur la résistivité effective de l'alliage ont été présentées.

Dans les chapitres suivants, l'étude de la résistivité électrique sera approfondie dans le cas de transformations de phases survenant lors de revenus ou de maintiens isothermes dans le système Ti-Mo, en utilisant les techniques présentées dans ce chapitre et le modèle d'homogénéisation prenant en compte l'effet des interfaces sur la résistivité.

Chapitre 3

Alliage Ti15Mo : formation de la phase ω au cours de revenus

Sommaire

3.1 Matériau d'étude **74**
3.1.1 Choix de l'alliage 74
3.1.2 Etat brut de réception 74
3.1.3 Choix des traitements thermiques 75
3.2 Suivi par résistivité électrique in-situ de la formation de la phase ω_{iso} **77**
3.2.1 Résistivité électrique lors de la mise en solution β 77
3.2.2 Résistivité électrique lors des recuits isothermes 79
3.3 Suivi par DRXHE in-situ des cinétiques de formation de la phase ω_{iso} **82**
3.3.1 Suivi par résistivité électrique in-situ au synchrotron des transformations de phases 82
3.3.2 Teneur en molybdène des phases ω_{iso} et β 83
3.3.3 Étude des paramètres de maille des phases β et ω 84
3.3.4 Évolution de la fraction volumique de la phase ω 86
3.4 Analyse microstructurale **90**
3.4.1 Détermination des tailles moyennes des précipités ω_{iso} 90
3.4.2 Évolution de la densité d'interfaces au cours des revenus 93
3.5 Calcul de la résistivité effective **94**
3.5.1 Modèle d'homogénéisation à 2 phases 94
3.5.2 Effet du partitionnement chimique durant la précipitation de la phase ω_{iso} 95
3.5.3 Effet des interfaces sur la résistivité de l'alliage 96
3.5.4 Étapes de formation de la phase ω_{iso} 96
3.5.5 Application au modèle d'homogénéisation avec interfaces 97
3.6 Conclusion **105**

L'objectif de ce chapitre est d'analyser les différentes contributions au signal de résistivité électrique au cours d'une transformation de phase. L'étude se concentre plus particulièrement sur la formation de précipités nanométriques de phase ω_{iso} dans l'alliage Ti15Mo, lors de traitements de revenu isotherme réalisés dans l'intervalle $[300\,°C; 400\,°C]$. L'évolution conjointe des fractions de phases et de la microstructure est examinée afin de mieux comprendre et quantifier la variation de la résistivité électrique.

Pour répondre à cette problématique, une approche expérimentale combinant plusieurs techniques est mise en œuvre. Des mesures in situ de résistivité électrique et de diffraction des rayons X à haute énergie (DRXHE) sont effectuées tout au long des revenus. En parallèle, une caractérisation microstructurale par microscopie électronique en transmission (MET) complète ces observations.

L'interprétation des résultats expérimentaux s'appuie sur une modélisation en champ moyen, permettant d'estimer la résistivité d'une microstructure. Ce modèle est couplé à une description simplifiée de l'évolution microstructurale, afin d'analyser notamment l'influence des interfaces sur la cinétique de variation de la résistivité.

Après avoir présenté l'alliage Ti15Mo et les raisons de son choix, les résultats expérimentaux sont discutés, d'abord lors de la mise en solution préalable, puis tout au long des traitements de revenu. La comparaison avec les données issues de la DRXHE permet d'accéder à la fois à l'évolution de la fraction volumique de la phase ω_{iso} et aux changements de composition chimique de la phase β. Par ailleurs, l'analyse MET apporte des informations complémentaires sur la taille moyenne des précipités ω_{iso} à différents stades du revenu.

Enfin, les résultats obtenus par DRXHE et MET sont utilisés comme données d'entrée du modèle d'homogénéisation, permettant de calculer la résistivité effective de l'alliage. Cette valeur est ensuite confrontée aux mesures expérimentales, afin de mieux comprendre les mécanismes gouvernant l'évolution de la résistivité électrique dans ce système.

3.1 Matériau d'étude

3.1.1 Choix de l'alliage

Le choix de l'alliage modèle Ti15Mo présente plusieurs avantages pour étudier la cinétique de transformation de phases par résistivité électrique :

- Le choix d'un alliage binaire permet d'attribuer la cinétique de transformation à un seul élément, rendant l'analyse quantitative plus aisée. Il est aussi possible de connaître l'évolution de la résistivité de la phase β en fonction de la teneur de cet élément ;
- Le choix de l'élément molybdène avec une teneur de $15\,\%_m$, rend l'alliage β-métastable. Ainsi, il est possible de former une phase ω de taille nanométrique, en fraction suffisante pour être détectée, en résistivité électrique et par DRXHE ;
- Il est également possible, de figer la microstructure en cours de traitement par une trempe, facilitant la caractérisation microstructurale sur des états intermédiaires.

3.1.2 Etat brut de réception

L'alliage Ti15Mo a été fourni par la société « Timet Savoie » et se présente sous forme de barreaux de 10 mm diamètre. Des éprouvettes dilatométriques de 6 mm de diamètre et de 25 à 30 mm de longueur ont été usinées. L'alliage Ti15Mo a été élaboré par le procédé de refusion à arc sous vide (VAR) à partir de poudre de molybdène et d'éponge de titane pour former des lingots d'une tonne. Ces lingots ont ensuite été forgés puis laminés, principalement en tôles. La référence interne de cet alliage chez Timet correspond à l'IMI TITANIUM 205.

La caractérisation EBSD de l'état brut de réception montre uniquement la présence de la phase β. Elle se présente sous forme de grains équiaxes (de taille moyenne $\approx 25\,\mu m$) et de macles les traversant (Fig. 3.1). Il s'agit probablement de macles mécaniques qui apparaissent à cause des contraintes générées lors de la mise en forme de l'alliage.

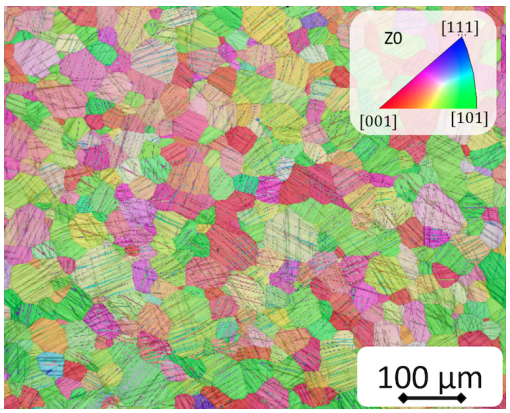


FIGURE 3.1 – Caractérisation EBSD de l'état brut de réception de l'alliage Ti15Mo. Cartographie en IPF selon l'axe Z.

3.1.3 Choix des traitements thermiques

L'état brut de réception a tout d'abord été soumis à un traitement thermique de mise en solution dans le domaine β à 900 °C pendant 20 minutes puis refroidi par trempe à l'hélium gazeux. L'analyse EBSD met alors en évidence uniquement la phase β, sans présence de macles, comme illustré en figure 3.2. Ce traitement à 900 °C entraîne toutefois une croissance significative de la taille moyenne des grains β, passant de 25 à 39 µm. Afin de limiter cet accroissement, nous avons choisi de baisser la température de mise en solution. Pour cela, nous avons tout d'abord mesuré le transus β pour notre alliage en utilisant la mesure de la résistivité lors du chauffage de l'alliage à $1\,°C\,s^{-1}$ (courbe rouge dans la Fig. 3.3a). L'écart à la linéarité dans la région haute en température (Fig. 3.3a), permet de localiser la valeur du transus β à une température proche de 760 °C. Cette valeur est similaire à celle rapportée par plusieurs auteurs [128, 129, 45]. Ainsi, nous avons choisi pour la température de mise en solution $T = 840\,°C$, qui est bien au-dessus de la valeur du transus β.

L'analyse DRX après mise en solution dans le domaine β et trempe montre la présence des phases β et ω (Fig. 3.3b). La fraction volumique de la phase ω_{ath} [41, 37] est légèrement inférieure à $20\,\%_{vol}$. La mesure in situ en résistivité électrique au refroidissement montre un changement de pente entre 290 °C et 380 °C, correspondant au début de la transformation de la phase ω_{ath}, T_ω [45] (Fig. 3.3a). Les caractéristiques de cet alliage sont regroupées dans le tableau 3.1.
La transformation de phase observée au cours du refroidissement est :

$$\beta \rightarrow \beta + \omega_{ath} \tag{3.1}$$

TABLE 3.1 – Composition chimique mesurée par MEB/EDS, taille de grains moyenne et des températures de transition.

Alliage	**Taille de grain β (µm)**	**Mo ($\%_m$)**	**Transus β (°C)**	T_ω (°C)
Ti-15Mo	39 ± 27	$13{,}8 \pm 0{,}6$	760 ± 3	290—380

Concernant les revenus, le domaine en température de stabilité de la phase ω a été estimé en s'appuyant sur les calculs Calphad réalisé par Hu et al. [45]. La figure 3.4a présente le diagramme

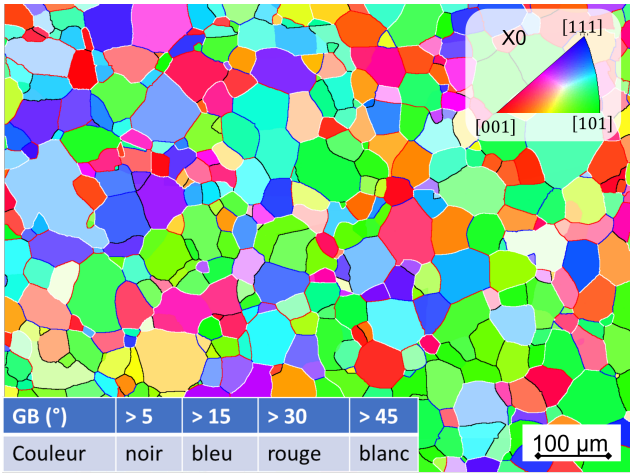


FIGURE 3.2 – Caractérisation EBSD après mise en solution dans le domaine β. Cartographie en IPF selon l'axe X où la couleur des grains correspond aux directions du triangle. Les joints de grains sont coloriés en fonction de la désorientation entre les grains.

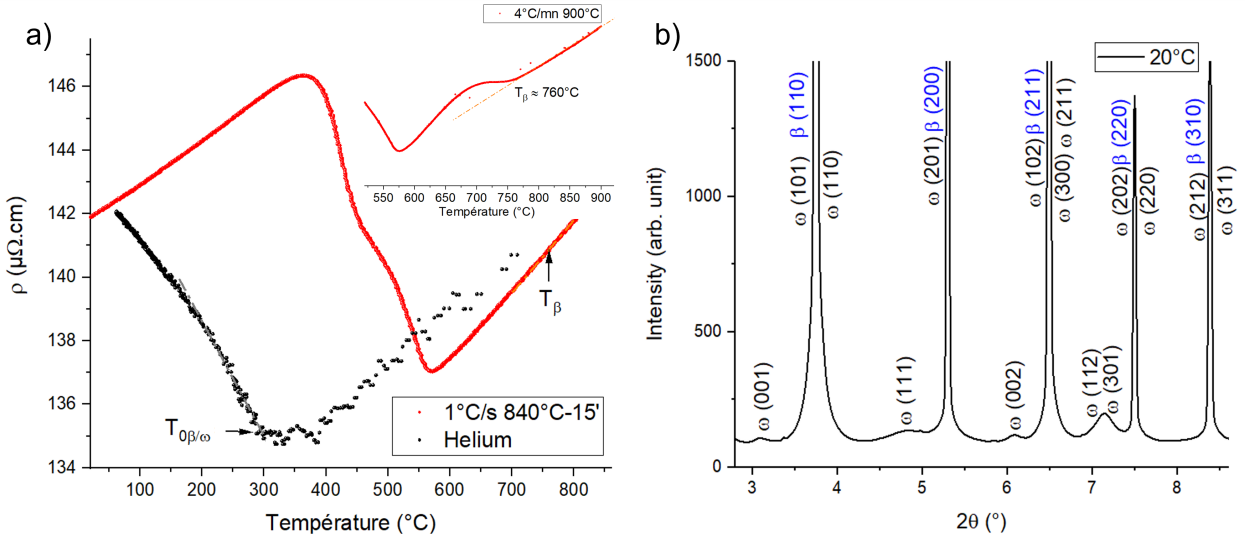


FIGURE 3.3 – a) Détermination par la méthode des tangentes des températures de transus β (courbe rouge) et de T_ω (courbe noire) obtenues par résistivimétrie, b) Diffractogramme obtenu par DRXHE après le traitement de mise en solution, montrant la présence de la phase ω.

de phase du système Ti-Mo calculé dans [45] par une approche Calphad entre 0 et 20 $\%_m$ de molybdène. La gamme de traitement thermique étudiée est indiquée par la bande grise, dans l'intervalle [300 °C; 400 °C]. Une vitesse de chauffage de 5 °C s^{-1} précédant le maintien isotherme, est choisie, afin de limiter la formation de la phase ω_{iso} avant le maintien. Les traitements thermiques, depuis l'état brut de réception, sont présentés figure 3.4b.

La transformation de phase observée au cours du revenu est du type :

$$\beta + \omega_{ath} \rightarrow \beta + \omega_{iso} \tag{3.2}$$

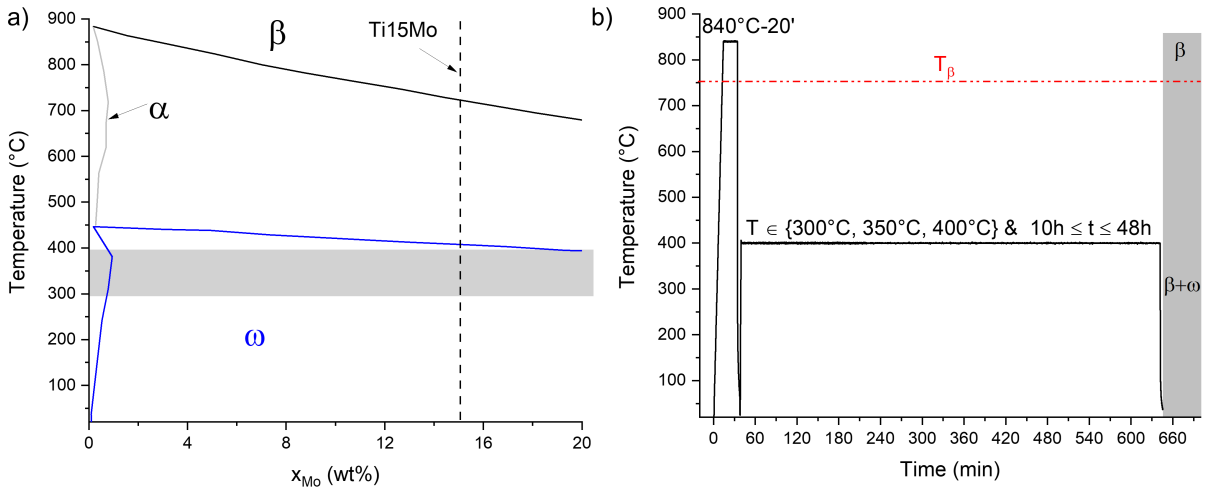


FIGURE 3.4 – a) Diagramme de phase stable (noir) et métastable (bleu) du système Ti-Mo calculé dans [45] par une approche Calphad, b) Traitements thermiques réalisés pour étudier la formation de la phase ω_{iso}.

3.2 Suivi par résistivité électrique in-situ de la formation de la phase ω_{iso}

Le dilatomètre à cycle rapide (DCR) a été utilisé pour réaliser les traitements de mise en solution et les revenus subséquents avec un suivi in situ par résistivité électrique. Avant chaque revenu, le même traitement thermique de mise en solution et trempe est réalisé, afin d'obtenir la même fraction de phase d'ω_{ath}. La cinétique de formation de la phase ω_{iso} au cours des revenus entre 300 et 400 °C a été étudiée pour différents temps de maintien.

3.2.1 Résistivité électrique lors de la mise en solution β

L'évolution des courbes en résistivité, pour les mises en solution dans le domaine β, est présentée figure 3.5a pour 3 échantillons différents. Suivant la microstructure intiale, l'évolution de la résistivité au chauffage diffère :

— Lorsque l'échantillon est directement traité depuis son état brut de réception (essai 3), alors nous retrouvons le même comportement au chauffage que sur la figure 3.3a ;

— Lorsque l'échantillon a déjà subi une mise en solution à 840 °C dans le domaine β (essai 1), la décroissance observée au début du chauffage correspond à la dissolution de la phase ω_{ath} [69, 130] précédant la formation, puis la dissolution de la phase ω_{iso} [130]. En effet, la DRXHE (Fig. 3.3a) montre un état initial biphasé β+ω_{ath} après trempe à l'hélium depuis une mise en solution dans le domaine β ;

— Lorsque l'échantillon a déjà subi un revenu pour former de la phase ω_{iso} (essai 2), alors une augmentation de la température est observée jusqu'à une température où la phase ω_{iso} se dissout, similairement à l'essai 1.

Comme attendu, l'état de départ pour l'étude au revenu n'a pas d'importance grâce à la mise en solution dans le domaine β. Cela est clairement visible sur les courbes de résistivité au refroidissement des trois traitements qui sont presque superposées. Nous avons également vérifié en DRX que les fractions volumiques de phase ω_{ath} à la fin du refroidissement sont identiques.

Dans le domaine monophasé β (770-835 °C), la résistivité électrique évolue linéairement (Fig. 3.5b). Pour les trois essais, les valeurs de résistivité mesurées sont bien égales, aux incertitudes de mesures

près (Cf. Chapitre 2). Nous avons réalisé une régression linéaire pour chacune des courbes dans le domaine (770-835 °C) et nous avons moyenné les résultats obtenus. Nous obtenons ainsi pour une composition de 15 %$_m$ de molybdène la résistivité suivante

$$\rho_\beta = 123,51 + 2,251 \cdot 10^{-2}\, T \tag{3.3}$$

où la résistivité est exprimée en µΩ cm et la température en degrés Celcius. Pour un échantillon monophasé, le comportement linéaire en température de la résistivité est attendu pour des températures supérieures à la température de Debye. Puisque la température de Debye de la phase β dans l'alliage Ti15Mo est de 232 K (−41 °C), [69], il est raisonnable d'extrapoler le comportement linéaire de la résistivité de la phase β mesuré à haute température jusqu'aux températures utilisées pour les recuits ([300 °C; 400 °C]). Ainsi, pour les 3 températures de maintien, nous obtenons les valeurs

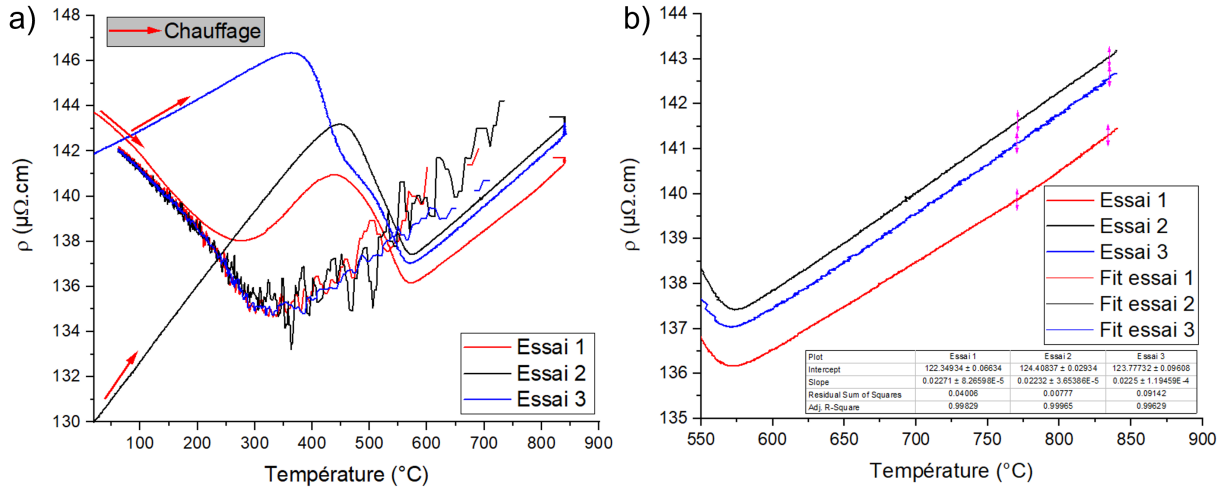


FIGURE 3.5 – Évolution de la résistivité au cours de la mise en solution dans le domaine β pour l'alliage Ti15Mo.

suivantes pour la résistivité de la phase β ayant 15 %$_m$ de Mo :

- 130,2 µΩ cm à 300 °C ;
- 131,4 µΩ cm à 350 °C ;
- 132,5 µΩ cm à 400 °C.

Puisque la composition de la phase β évolue lors de la précipitation, il est nécessaire connaitre également la dépendance en composition de la résistivité. Cette dépendance est évaluée en effectuant une étude similaire à celle qui vient d'être présentée, mais sur l'alliage Ti10Mo (Fig. 3.6). Pour l'alliage Ti10Mo, nous obtenons ainsi :

$$\rho_\beta = 127,98 + 2,454 \cdot 10^{-2}\, T \tag{3.4}$$

où la résistivité est exprimée en µΩ cm et la température en degrés Celcius. Nous en déduisons les résistivités suivantes pour les températures de maintien isotherme :

- 135,3 µΩ cm à 300 °C ;
- 136,6 µΩ cm à 350 °C ;
- 137,8 µΩ cm à 400 °C.

En comparant ces valeurs à celles obtenues pour l'alliage Ti15Mo, il apparaît que la résistivité de la phase β baisse lorsque la teneur en molybdène augmente. Ce comportement se rapproche de la

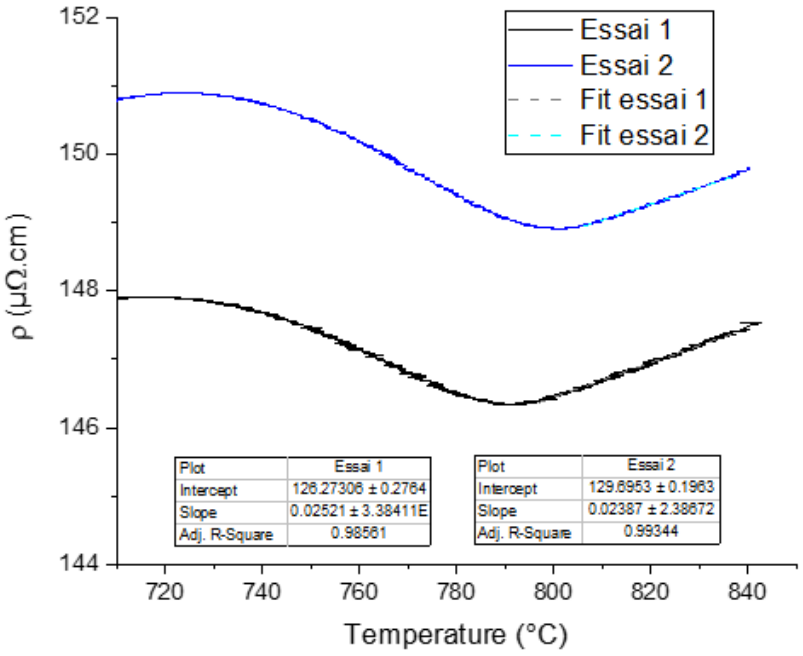


FIGURE 3.6 – Évolution de la résistivité au cours de la mise en solution dans le domaine β entre 700 et 840 °C pour l'alliage Ti10Mo.

dépendance négative de la résistivité à la composition rapportée par Hake [88] et Ho [69] pour la résistivité à température ambiante d'alliages trempés du système Ti-Mo, si on restreint leurs études à la gamme de composition 15-22 $\%_{at}$ Mo, où seule la phase β est retenue après trempe.

Dans l'objectif d'avoir une loi générique donnant la résistivité de la phase β en fonction de la température et de la composition, nous avons interpolé linéairement les valeurs de résistivité en fonction de la composition à partir des valeurs obtenues pour Ti10Mo et Ti15Mo. L'interpolation linéaire en composition des expressions (3.4) et (3.3) donne :

$$\rho_\beta(c,T) = 119.04 - 0.894\,c + (2.86 - 0.0406\,c)\cdot 10^{-2}\,T \tag{3.5}$$

où la composition est exprimée en pourcentage massique, la résistivité en $\mu\Omega\,cm$ et la température en degrés Celcius. Cette expression ne doit être utilisée que pour des compositions proches de Ti10Mo et Ti15Mo et pour des températures supérieures à la température de Debye.

3.2.2 Résistivité électrique lors des recuits isothermes

Un maintien de 20 h a été appliqué pour les trois températures afin de visualiser la cinétique complète de la formation de la phase ω_{iso}. Les courbes dilatométriques (Fig. 3.7) montrent une dilatation au cours du chauffage d'autant plus grande que la température est haute, puis une contraction au cours des maintiens isothermes. La contraction macroscopique de l'échantillon peut avoir deux origines. Tout d'abord, elle peut être liée à la diffusion du molybdène de la phase ω_{iso} vers la phase β entraînant une contraction des paramètres de maille de la phase β [49]. De plus, elle peut être reliée à la déformation de transformation lors de la transformation de phase $\beta \rightarrow \omega$. Cette déformation de transformation a été étudiée dans l'alliage de titane TIMETAL LCB par diffraction des rayons X. Il a été montré que cette déformation de transformation, mesurée dans l'alliage en condition de cohérence, est anisotrope et diminue au cours des revenus. On peut donc imaginer que pour notre alliage l'évolution de la déformation de transformation et les relaxations élastiques associées contribuent à la

contraction macroscopique que l'échantillon. Ainsi, il semble difficile d'interpréter quantitativement l'évolution de la mesure de dilatométrie et de la relier à l'évolution de la microstructure.

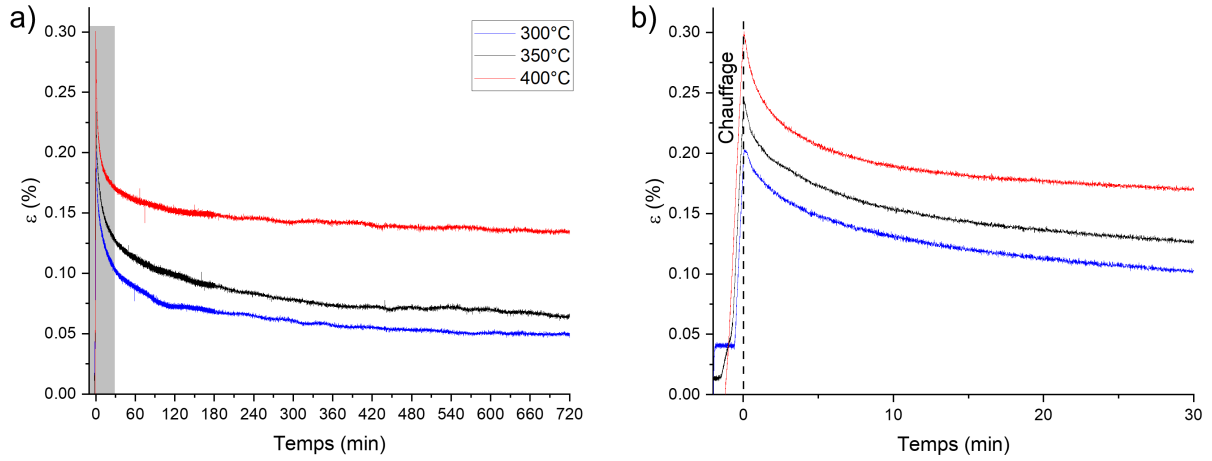


FIGURE 3.7 – Évolution de la déformation au cours des revenus à 300, 350 et 400 °C : a) sur 12 h de maintien isotherme, b) zoom sur le rectangle gris. L'origine des temps correspond au début du maintien isotherme.

Les courbes de variation relative de résistivité $\frac{\Delta\rho(t)}{\rho_0}$ sont présentées dans la figure 3.8, où $\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_0$ et ρ_0 est la résistivité mesurée au début du maintien isotherme. L'origine des temps correspond au début du maintien isotherme. Tout d'abord, ces mesures montrent une décroissance

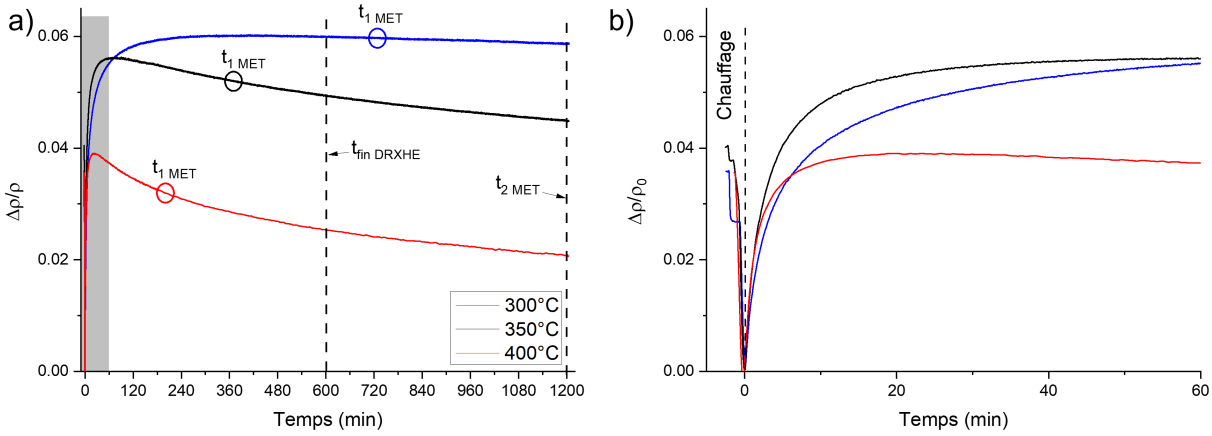


FIGURE 3.8 – Évolution de la résistivité au cours des revenus à 300, 350 et 400 °C : a) au cours du maintien isotherme, b) zoom sur les premiers instants (rectangle gris dans la figure a).

de la résistivité au cours du chauffage. Cette décroissance a été également observé par Ho et Collings [69] qui ont montré que ce comportement est réversible dans la gamme 4 K - 300 K et qui ont proposé que ce comportement est dû à la précipitation réversible d'une petite fraction volumique de la phase ω_{ath} [39].

Ensuite, lors du maintien isotherme, nous observons pour les trois températures une augmentation rapide de la résistivité suivie d'une décroissance plus lente. La résistivité passe donc par un maximum dont les valeurs et temps de maintien sont rassemblés dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Valeurs maximales de la résistivité électrique lors des maintiens isothermes à 300, 350 et 400 °C.

T(°C)	300	350	400
$t^{(max)}$ **(min)**	400	65	23
$\frac{\Delta\rho(t)^{(max)}}{\rho_0}$	0,060	0,056	0,039

L'augmentation des vitesses de croissance et de décroissance de la résistivité avec la température de maintien est compatible avec un processus activé thermiquement et correspondent à la diffusion du molybdène qui accompagne la formation de la phase ω_{iso} [37, 38]. Par ailleurs, l'amplitude en résistivité au cours du maintien diminue avec l'augmentation de la température de maintien. A partir des courbes présentées figure 3.8, des temps ont pu être choisis pour les expériences au synchrotron, ainsi que pour réaliser des observations au MET.

Ainsi, un maintien de 10 h a été choisi pour les expériences au synchrotron qui combinent DRXHE et mesure de résistivité (en valeurs relatives). Ce temps est suffisant pour caractériser les régimes de croissance et de décroissance de la résistivité. Cette expérience a été complétée par une caractérisation microstructurale en MET. Des lames FIB sont prélevées en fin de maintien isotherme de 20 h, ainsi qu'au début de la décroissance observée en résistivité, afin de mettre en évidence si un lien existe entre l'évolution microstructurale des précipités et la décroissance observée en résistivité électrique. Les résultats obtenus sont présentés dans la section suivante.

En parallèle, des mesures en résistivité en laboratoire sont de nouveau réalisées pour des revenus de 10 h en utilisant un nanovoltmètre afin d'obtenir des mesures quantitatives en valeur absolue (Cf Chapitre 2) . Ces mesures sont présentées dans la figure 3.9. Bien évidemment, les évolutions relatives de ces courbes sont identiques à celles obtenues précédemment lors des maintiens de 20 h, et également très proches de celles mesurées lors de l'expérience au synchrotron.

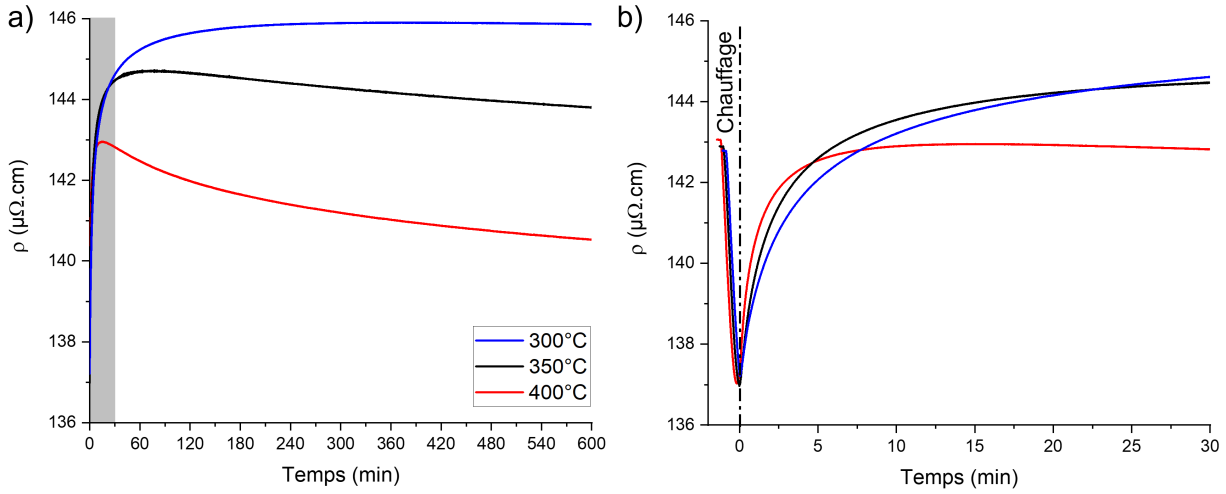


FIGURE 3.9 – Évolution de la résistivité au cours des revenus à 300, 350 et 400 °C : a) au cours du maintien isotherme, b) zoom sur le rectangle gris.

Le tracé de la résistivité en fonction de la température est présenté dans la figure 3.10. La courbe rouge, correspondant au traitement thermique de maintien à 400 °C présente un minimum local vers 350 °C lors du chauffage à 5 °C s^{-1}. Si on associe la baisse de la résistivité à la dissolution de la phase ω_{ath} et la croissance de la résistivité à la formation de la phase ω_{iso}, cela implique que la phase ω_{iso} commence à apparaître lors du chauffage à partir d'une température de l'ordre de 350 °C. Au cours du refroidissement, une décroissance quasi-linéaire de la résistivité est observée. La pente associée à cette décroissance augmente lorsque la température du revenu augmente. Cette pente pourrait être

un indicateur de la microstructure $\beta + \omega$ formée à l'issu du maintien isotherme, puisque la phase ω_{ath} n'apparaît plus lors du refroidissement quand la phase ω_{iso} a précipité [69].

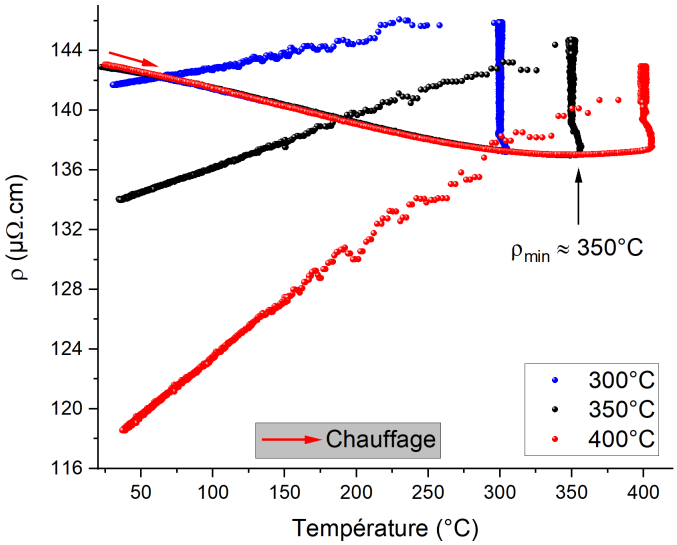


FIGURE 3.10 – Évolution de la résistivité au cours des revenus à 300, 350 et 400 °C en fonction de la température. Au cours du chauffage, les courbes se superposent.

En s'appuyant sur les travaux issus de la littérature, l'évolution des courbes de résistivité lors de ces traitements thermiques fournit les informations suivantes :

- Le traitement de mise en solution dans le domaine β aboutit à la formation lors de la trempe de la phase ω_{ath} ;
- La phase ω_{ath} se dissout au cours du chauffage jusqu'à une température proche de 350 °C. A partir de cette température et au cours des maintiens, la phase ω_{iso} se forme avec une cinétique qui dépend de la température de maintien isotherme ;
- Un comportement non-monotone de la résistivité est observé lors des maintiens isothermes. Les vitesses de croissance et de décroissance sont d'autant plus élevées que la température de maintien augmente.

Ces observations sont alors confrontées aux évolutions des fractions volumiques des précipités ω lors d'expériences réalisées au synchrotron.

3.3 Suivi par DRXHE in-situ des cinétiques de formation de la phase ω_{iso}

3.3.1 Suivi par résistivité électrique in-situ au synchrotron des transformations de phases

Comme décrit dans le chapitre 2, des mesures simultanées en DRXHE et en résistivité électrique ont été réalisées lors d'une session au synchrotron à DESY. La réponse en résistivité au cours de ces essais ne peut pas être exploitée de manière quantitative, voir chapitre 2. Ainsi, il a été choisi de représenter les évolutions relatives de la résistivité au cours des maintiens isothermes, figure 3.11. Les courbes de résistivité, obtenues simultanément avec les mesures en DRXHE, présentent des évolutions proches de celles observées lors des mesures réalisées au laboratoire et montrent en particulier pour les températures de 350 et 400 °C, une décroissance de la résistivité pour des temps supérieurs à 60 min.

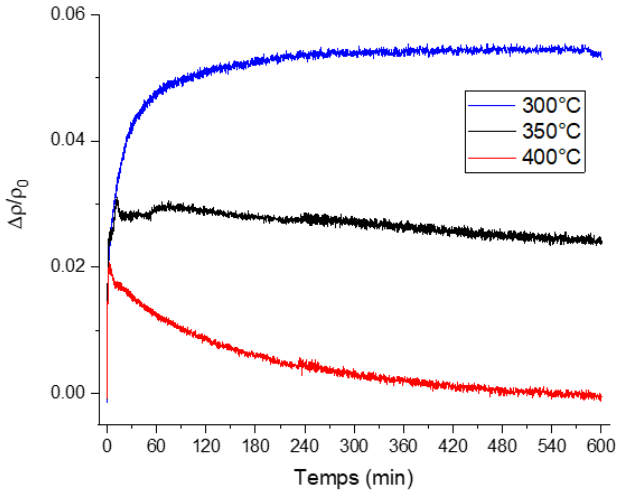


FIGURE 3.11 – Évolution de la résistivité mesurée au cours des revenus à 300, 350 et 400 °C lors de l'expérience réalisée au synchrotron.

3.3.2 Teneur en molybdène des phases ω_{iso} et β

Afin de réaliser un affinement Rietveld qui tient compte de la chimie des phases, il a été nécessaire de déterminer la teneur en molybdène dans les précipités ω. Les analyses en STEM EDX fournissent des informations quantitatives sur la teneur en molybdène dans les précipités ω, à condition qu'ils soient assez gros pour être seuls dans l'épaisseur de la lame. Par conséquent, les mesures ont été réalisées après un revenu à 400 °C pour des durées de 20 h et de 48 h. Après 20 h de maintien, l'analyse de la cartographie EDX donne une teneur moyenne en molybdène d'environ 4,2 $\%_{\text{at}}$. Après 48 h de maintien, le profil de concentration à travers plusieurs précipités ω montre une teneur d'environ 4,0 $\%_{\text{at}}$ (voir annexe C). Il semble donc que la teneur en molybdène varie peu dans la phase ω sur la majeure partie du maintien. Par conséquent, une teneur constante d'environ 4,2 $\%_{\text{at}}$ en molybdène dans la phase ω a été choisie pour réaliser l'affinement Rietveld, lors des maintiens isothermes, pour les températures comprises entre 300 et 400 °C. De plus, le domaine de stabilité de la phase ω est beaucoup plus petit que celui de la phase β, laissant supposer que la concentration de la phase ω atteindra rapidement une concentration proche de l'équilibre. Durant la formation de la phase ω_{iso}, un enrichissement en molybdène de la matrice est attendu. Ainsi, la teneur en molybdène de la phase β peut être déterminée, pour chaque point d'analyse, par une loi des mélanges :

$$x_{Mo}^{\beta} = \frac{x_{Mo}^{0} - f_{\omega}\, x_{Mo}^{\omega}}{f_{\beta}} \tag{3.6}$$

où x_{Mo}^{0} est la concentration atomique nominale de l'alliage en molybdène, x_{Mo}^{β} et x_{Mo}^{ω} sont respectivement les concentrations atomiques en molybdène à un instant t des phases β et ω. $f_{\omega} = 1 - f_{\beta}$ est la fraction volumique de la phase ω.

Le dépouillement Rietveld, détaillé dans la partie 2.1.4.2, permet d'obtenir l'évolution temporelle de la composition de la matrice. L'évolution de la teneur en molybdène dans la phase β, pour les trois températures de revenus, est présentée figure 3.12. Une forte augmentation de la teneur en molybdène dans la phase β est observée, au début des maintiens isothermes, correspondant à l'étape de croissance de la phase ω_{iso}. Puis, la concentration de la phase β augmente plus lentement. La variation de teneur en molybdène dans la phase β augmente également avec la température de maintien isotherme.

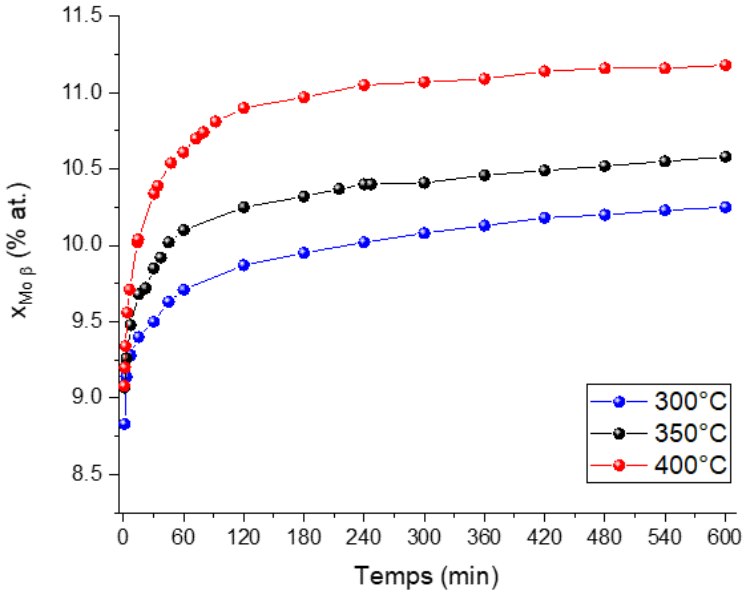


FIGURE 3.12 – Évolution de la teneur en molybdène dans la matrice β au cours des revenus mesurée par DRXHE.

Il est attendu que cette variation de composition chimique se répercute sur l'évolution des paramètres de maille de la phase β.

3.3.3 Étude des paramètres de maille des phases β et ω

3.3.3.1 Étude du paramètre de maille de la phases β

L'analyse des paramètres de maille a été réalisée pour des temps de maintien supérieurs à 45 s, car pour des temps plus courts, la température n'est pas stabilisée. En effet, pour des temps de maintien inférieurs à 45 s, à cause d'un petit overshoot en température, une décroissance de la température est observée pour atteindre la température de maintien. La figure 3.13 montre l'évolution du paramètre de maille en fonction de la température lors des revenus à 300, 350 et 400 °C.

L'évolution du paramètre de maille a_β durant les traitements thermiques est présentée dans la figure 3.13. L'évolution lors du chauffage et du refroidissement est principalement due à la dilatation thermique. Le fait que la pente de la courbe soit presque égale à la montée et à la descente en température indique que le coefficient de dilatation n'est pas sensible au changement de composition ou de microstructure ayant lieu lors du maintien. L'analyse de la pente permet d'estimer la valeur $\alpha_{th} = 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$ en cohérence avec la littérature [131].

L'évolution du paramètres de maille de la phase β au cours des maintiens est présentée figure 3.14a. Après la première heure de maintien isotherme, a_β est constant pour les températures de 300 et 350 °C, alors qu'une légère diminution est observée tout au long du maintien à 400 °C.

Cette diminution de a_β pourrait être attribuée à un enrichissement en molybdène, puisqu'il a été montré que le paramètre de maille a_β, mesuré à température ambiante sur un échantillon trempé, décroit avec la composition en molybdène (Fig. 3.14b, [132]). Si on suppose que la dépendance en composition mesurée à température ambiante est toujours valable à 400 °C, la variation de de paramètre de maille de 0,0015Å observée entre 1 h et 10 h de maintien correspondrait à un changement de composition de 1,5 $\%_{at}$ Mo. Le changement de composition que nous avons mesuré sur cet intervalle (Fig. 3.12) est de 0,5 $\%_{at}$ Mo. Ainsi, il semble que l'évolution de la composition n'explique pas entièrement l'évolution du paramètre de maille mesuré à 400 °C. Cette conclusion est également

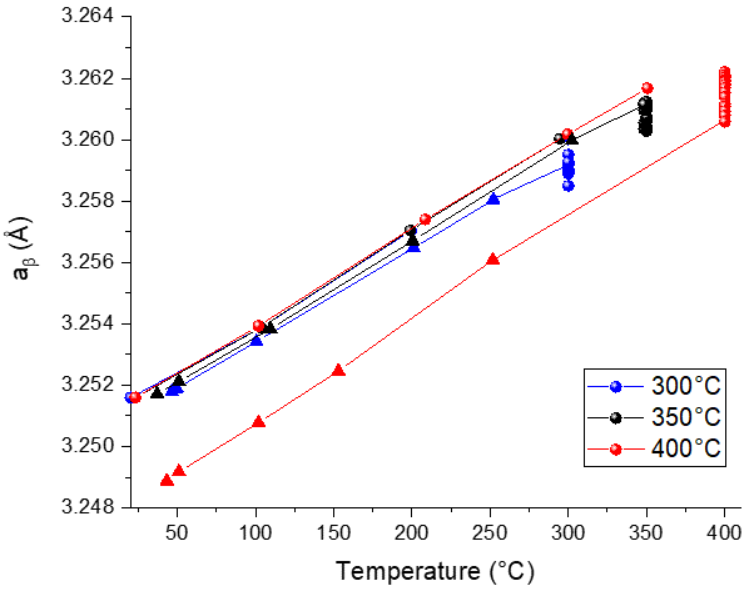


FIGURE 3.13 – Évolution de a_β au cours des revenus entre 300 et 400 °C. Le chauffage et le maintien sont représentés par des disques et le refroidissement par des triangles.

appuyée par la stabilisation des paramètres de maille à 300 et 350 °C, alors que la composition de la phase β continue d'évoluer (Fig. 3.12). L'évolution de a_β semble résulter de la compétition entre deux phénomènes antagonistes, que sont l'augmentation de la teneur en molybdène et l'effet de cohérence avec la phase ω, ce qui conduit à un comportement différent selon la température.

A cause des recouvrement entre les pics de diffraction des phases β et ω les précisions que nous obtenons sur les paramètres de maille sont sans doute limitées. Ainsi, il est difficile de s'appuyer sur l'analyse du paramètre de maille de la phase β pour en extraire la teneur en molybdène. La détermination de la teneur en molybdène dans la phase β en se basant sur un bilan de masse semble plus robuste.

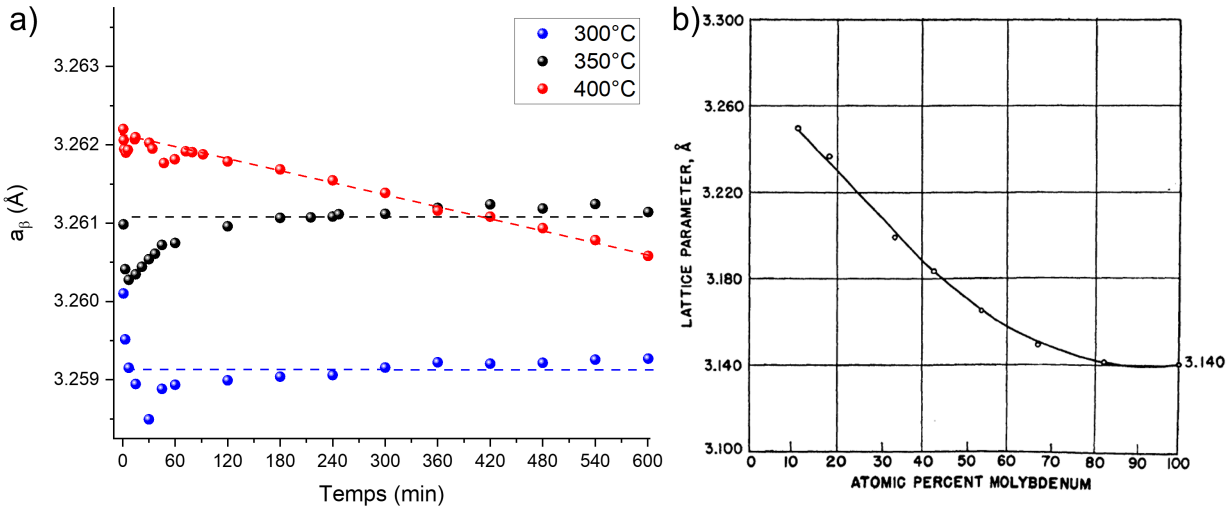


FIGURE 3.14 – a) Évolution de a_β au cours des maintiens isotherme entre 300 et 400 °C pour l'alliage Ti15Mo, b) Évolution de a_β en fonction de la teneur en molybdène dans un alliage monophasé β à température ambiante [132].

3.3.3.2 Étude des paramètres de maille de la phases ω

L'évolution des paramètres de maille de la phase ω (Fig. 3.16) présente une décroissance conjointe des paramètres a_ω et c_ω au cours du maintien isotherme. Cette décroissance est particulièrement importante durant les trente premières minutes du maintien. A partir des paramètres de maille et des

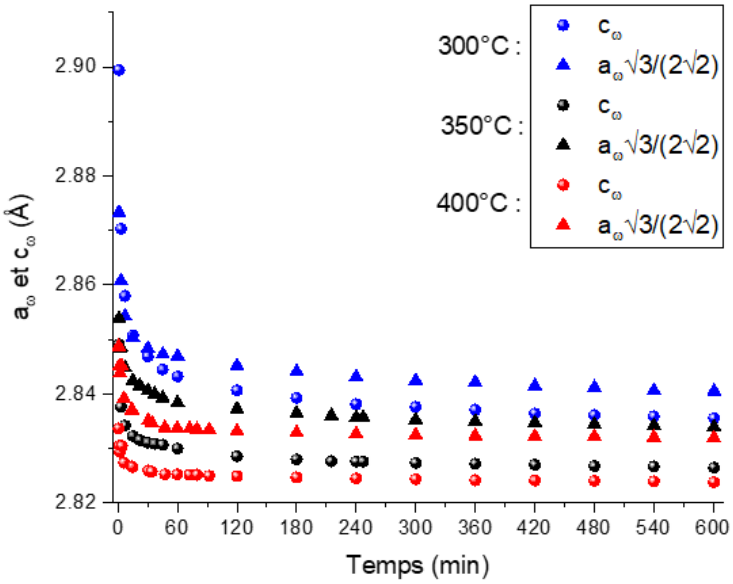


FIGURE 3.15 – Évolution des paramètres de maille de la phase ω lors des maintien isohtermes entre 300 et 400 °C.

relations d'orientation entre les phases β et ω, il est possible de calculer le désaccord paramétrique (ou misfit) à partir de la relation suivante [133].

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{a_\omega - \sqrt{2}\,a_\beta}{\sqrt{2}\,a_\beta} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a_\omega - \sqrt{2}\,a_\beta}{\sqrt{2}\,a_\beta} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\,c_\omega - \sqrt{3}\,a_\beta}{\sqrt{3}\,a_\beta} \end{bmatrix} \tag{3.7}$$

Il est intéressant de noter que les misfits ϵ_{ii} entre les phases β et ω, définis dans la matrice 3.7 et calculés avec les paramètres de maille en situation de cohérence, diminuent avec l'augmentation de la température de revenu et que le misfit suivant l'axe c_ω est le plus faible tout restant positif (figure 3.16a). En particulier, pour la température de 400 °C, le misfit ϵ_{33} est nul sur une grande partie du maintien. De plus, les valeurs de misfit sont du même ordre de grandeur de celles calculées par Hickman à température ambiante [49]. Ces valeurs sont faibles ce qui explique la cohérence observée des précipités submicroniques dans Ti15Mo.

3.3.4 Évolution de la fraction volumique de la phase ω

Les diffractogrammes obtenus par DRXHE montrent une augmentation de l'intensité du pic $(111)_\omega$ ainsi qu'un affinement progressif de ce pic au cours du maintien isotherme. Ce comportement, illustré dans la figure 3.17 pour 350 °C, traduit l'augmentation de la fraction volumique des précipités ω_{iso} ainsi que la croissance de la taille des précipités. De plus, comme cela est montré dans la figure 3.18, plus la température de maintien est élevée plus ces deux effets, observés après 10 h de maintien, sont marqués. Ceci résulte principalement de l'augmentation de la cinétique de la transformation avec la température.

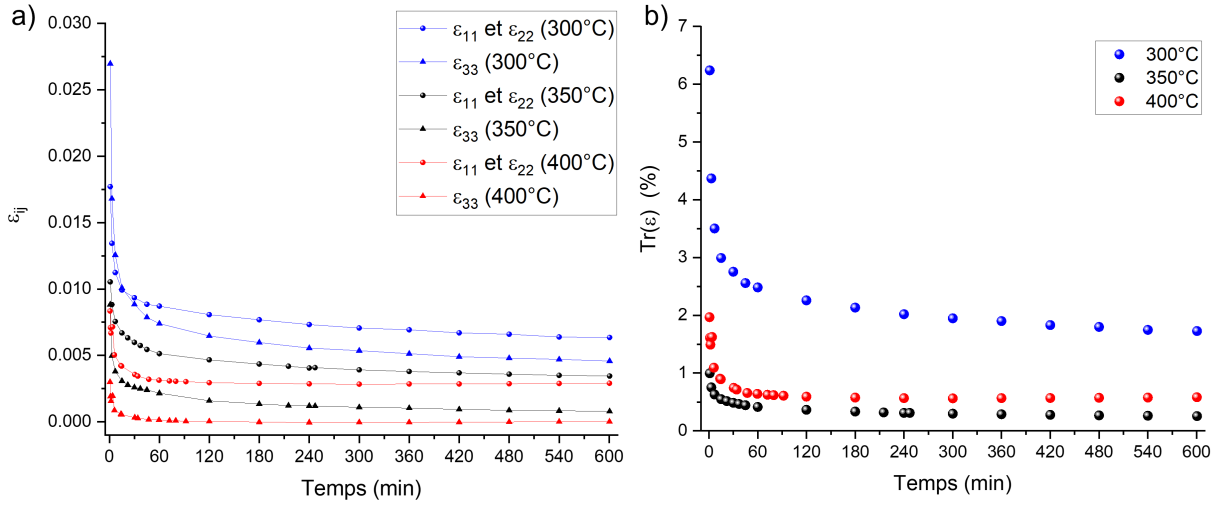


FIGURE 3.16 – Revenus entre 300 et 400 °C : a) évolution des misfits entre les phases β et ω, b) trace du misfit en situation de cohérence des phases β et ω.

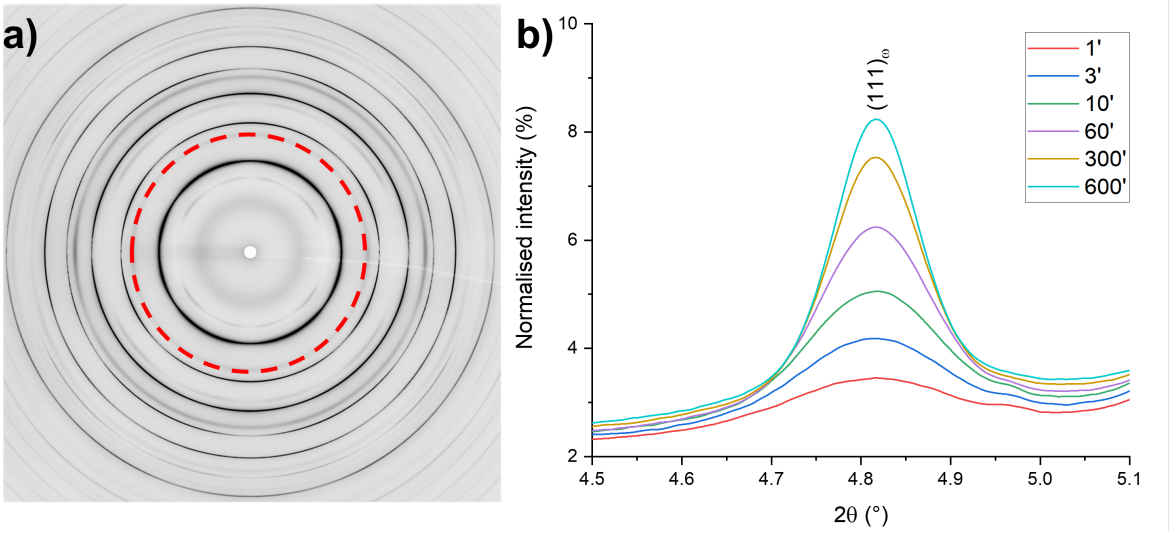


FIGURE 3.17 – Ti15Mo à 350 °C : a) Anneaux de diffraction Debye-Sherrer avec le cercle correspondant à la diffraction des plans $(111)_\omega$ en tirets rouges, b) Intégration circulaire des plans $(111)_\omega$ à différents instants du maintien isotherme.

Les évolutions de fractions de phases sont présentées figure 3.19. Au cours du chauffage précédant le maintien, une diminution de la fraction de phase ω est observée, correspondant à la dissolution de la phase ω_{ath}. Au début du revenu, la fraction volumique de la phase ω augmente d'autant plus rapidement que la température de revenu est élevée. Cette étape semble donc correspondre essentiellement à la germination-croissance de la phase ω_{iso}, contrôlée par le rejet du molybdène dans la matrice. Après cette étape, on observe une croissance beaucoup plus lente de la fraction volumique, durant laquelle la fraction volumique semble progressivement tendre vers une valeur asymptotique.

Au cours du refroidissement ($-1{,}6\,°\text{C}\,\text{s}^{-1}$), nous avons par ailleurs observé que la fraction de phase ω évolue très peu. Pour les températures de 300 et 350 °C, une augmentation de l'ordre de $1\,\%_{\text{vol}}$ est mesurée en DRXHE alors qu'à 400 °C, cette fraction augmente d'environ 2 - $3\,\%_{\text{vol}}$.

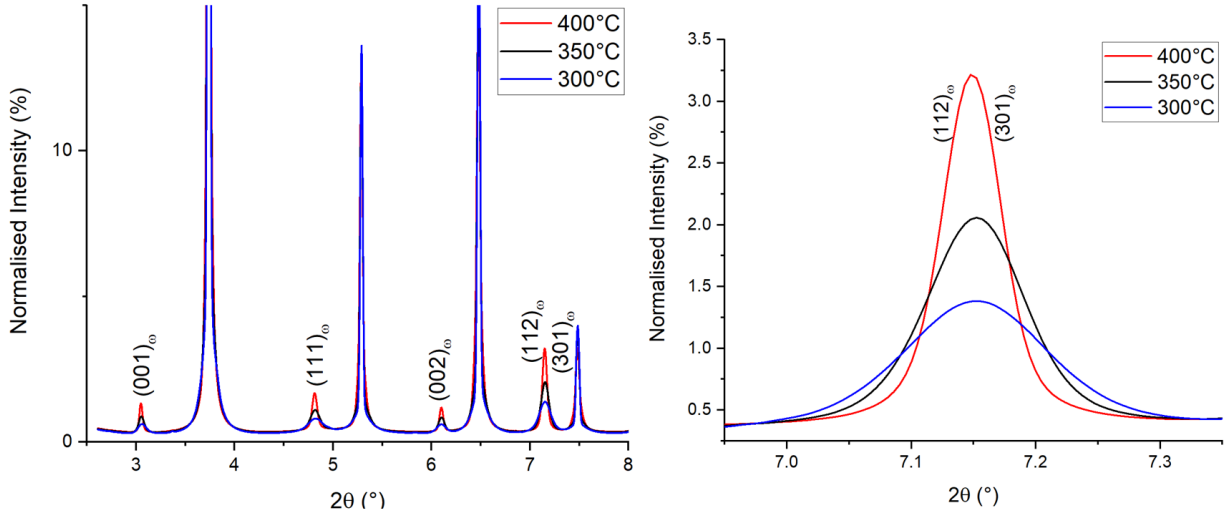


FIGURE 3.18 – Évolution en fonction de la température de maintien des pics de diffraction en fin de maintien isotherme (10 h).

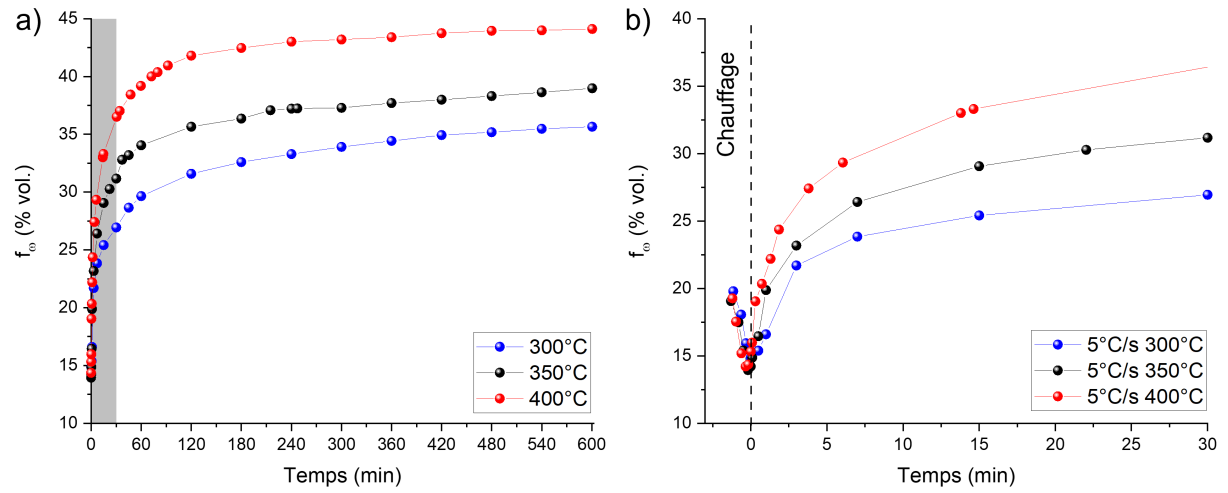


FIGURE 3.19 – Évolution des fractions volumiques d'ω au cours des revenus obtenus en DRXHE : a) au cours du maintien isotherme, b) zoom sur le rectangle gris.

Compte tenu de l'incertitude sur la détermination des fraction volumiques, il est raisonnable de considérer que le refroidissement post-maintien n'influe pas sur la fraction de phase ω_{iso} formée lors des maintiens isothermes.

Peu d'articles de la littérature mentionnent les fractions volumiques de phase ω dans cet alliage après revenu. Seul l'article d'Hickman [134] donne des valeurs de fractions de phase qui sont plus élevées que celles présentées ici d'environ 20 $\%_{vol}$. Cependant, il convient de préciser que les conditions expérimentales sont très différentes. Dans cet article, les auteurs ont réalisé des mesures en DRX de laboratoire sur un monocristal qui a été préalablement trempé depuis une température comprise entre 1200 et 1300 °C. La fraction volumique n'a pas été déterminée par un affinement Rietveld mais à partir des intensités relatives des réflexions $(302)_\omega$ et $(310)_\beta$. De plus, les détecteurs et la brillance du faisceau au synchrotron permettent d'avoir un bruit de fond bien plus faible qu'avec un diffractomètre de laboratoire et le retrait du bruit de fond peut changer les valeurs de fractions dans

de fortes proportions lorsque les pieds de pics sont larges.

Il est maintenant intéressant de croiser les cinétiques obtenues par DRXHE et les mesures de résistivité électrique pendant la transformation de phases :

$$\beta + \omega_{\text{ath}} \rightarrow \beta + \omega_{\text{iso}} \tag{3.8}$$

La figure 3.20 représente l'évolution de la fraction de phase formée en fonction de la réponse en résistivité électrique au cours des revenus entre 300 et 400 °C.

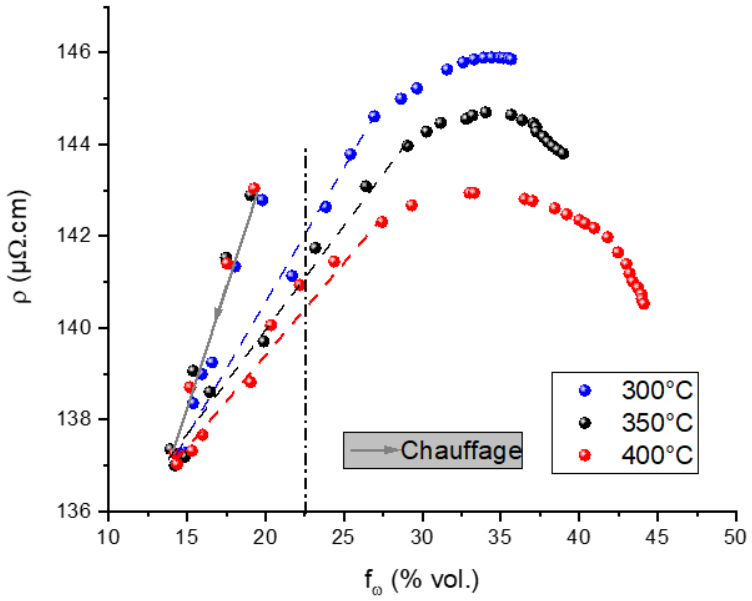


FIGURE 3.20 – Évolution de la fraction de phase en fonction de la résistivité électrique.

Plusieurs étapes sont observées :

— Au chauffage : une décroissance quasi-linéaire de la résistivité avec la fraction de phase est observée entre 143 et 137 µΩ cm. La pente est d'environ 1 µΩ cm $\%_{\text{vol}}^{-1}$.

— Lors du maintien, jusqu'à environ 27 $\%_{\text{vol}}$ de phase formée : une augmentation quasi-linéaire de la résistivité est observée en fonction de la fraction de phase. La pente diminue avec l'augmentation de la température de maintien et est inférieure à celle observée au chauffage ;

— lors du maintien, au-delà de 27 $\%_{\text{vol}}$ de phase formée : une évolution non-monotone de la fraction de phase avec la résistivité est observée. Cette évolution prend la forme d'une courbe en cloche, notamment pour les températures de 350 et 400 °C.

Une conclusion importante est que lors de la précipitation de la phase ω_{iso}, la résistivité ne varie pas de manière monotone avec la fraction de phase. Cela implique en particulier que la résistivité effective de l'alliage ne peut pas être décrite par une loi des mélanges.

En analysant la résistivité aux faibles fractions volumiques, il apparaît également que, pour une même fraction volumique, l'alliage avec les précipités ω_{ath} a une résistivité plus grande que l'alliage avec les précipités ω_{iso}. Ceci pourrait être relié à la taille des précipités ω_{ath} qui sont plus petits que les précipités ω_{iso}[37, 53, 38]. Une étude dédiée serait nécessaire pour analyser ce point en détail.

La diminution de la résistivité pour les fortes valeurs de fractions volumiques de la phase ω_{iso} semble indiquer la disparition progressive d'un caractère résistif présent dans la microstructure. Il est naturel de penser aux interfaces qui sont des lieux où la périodicité cristalline est très perturbée et qui ont donc un caractère résistif. Lors du phénomène de mûrissement, la densité d'interfaces diminue ce qui pourrait ainsi expliquer le comportement observé.

Afin de mieux comprendre cette éventuelle contribution interfaciale sur la résistivité, il est important de mesurer l'évolution de la densité d'interfaces des précipités ω_{iso}. Nous avons choisi de mesurer cette quantité en combinant les valeurs de fractions volumiques mesurées en DRXHE à des mesures de la taille des précipités effectués au MET. La partie suivante (paragraphe 3.4) présente les mesures de la taille des précipités que nous avons réalisées pour les trois températures de maintien. Ensuite (paragraphe 3.5), nous montrerons comment estimer la résistivité effective d'un alliage quand les interfaces précipités/matrice ont une contribution résistive.

3.4 Analyse microstructurale

3.4.1 Détermination des tailles moyennes des précipités ω_{iso}

Les précipités ω_{iso} ont été observés au MET en champ sombre afin de caractériser leurs tailles moyennes pour les différents revenus. Les techniques de préparation des échantillons et d'analyse des résultats obtenus en miscroscopie électronique sont présentés dans l'annexe C. La figure 3.21 présente les microstructures observées à différents temps de maintien. Les microstructures sont composées de quatre familles de précipités ω_{iso}, correspondant aux quatre variants d'orientation (voir Chapitre 1). Les précipités ont une forme d'ellipsoïde de révolution avec un grand axe qui est le long d'une des directions $\langle 111 \rangle_\beta$ [135]. La taille et la forme des précipités ont été obtenues par une mesure des projections elliptiques des précipités dans les zones les plus minces de l'échantillon (voir Annexe C), et les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.3.

Les valeurs de l et de L correspondent à la largeur et la longueur de l'ellipsoïde, de sorte que :

$$V_{ellipsode} = \frac{4\pi}{3}\frac{l^2 L}{8} \tag{3.9}$$

Les mesures indiquent un rapport de forme $\frac{L}{l}$ des précipités proche de 2,2. Cette valeur est proche de la valeur $\frac{L}{l} = 2,5$ que l'on peut estimer pour l'alliage Ti15Mo chauffé à 550 °C à 5 °C min^{-1} et trempé, à partir de l'image présentée dans [56]. On peut également remarquer que la valeur que nous mesurons est sensiblement plus faible que la valeur $\frac{L}{l} = 3,5$ mesurée par SAT dans l'alliage Ti18Mo maintenu à 475 °C, [41]. Ces anisotropies de forme nous renseignent sur l'anisotropie de l'énergie d'interface qui est la quantité qui sélectionne la forme des précipités ω sub-micronique dans le système Ti-Mo (voir Chapitre 2). Par ailleurs, avec ce rapport d'allongement, il est possible de calculer la densité d'interface en se basant sur la surface d'une sphère équivalente. Ainsi, nous pouvons déterminer le rayon moyen d'une sphère avec l'égalité suivante :

$$r_{eq} = \left(\frac{l^2 L}{8}\right)^{1/3} \tag{3.10}$$

Comme attendu, l'analyse MET montre une croissance des particules ω_{iso} en condition isotherme, ainsi qu'une croissance des particules plus prononcée avec l'augmentation de la température. L'analyse morphologique pour la température la plus élevée (400 °C) est la moins entachée d'erreurs, car les précipités sont plus gros et les bords des précipités sont plus faciles à voir. Cette difficulté à bien déterminer les bords des précipités entraîne vraisemblablement une sous-estimation des rayons équivalents, mais les rayons mesurés sont cohérents avec les mesures réalisées par SAXS sur l'alliage Ti15Mo par Smilauerova et al. [61].

Lorsque la fraction des précipités et leurs tailles moyennes deviennent suffisamment importante, un régime de mûrissement d'Ostwald durant lequel la taille des précipités grossit comme $t^{1/3}$ est attendu [136].

Une croissance en $t^{1/3}$ est rapportée par Smilauerova et al. [61] dans l'alliage Ti15Mo, même si on peut souligner que la croissance observée pour le rayon effectif est très faible et ne permet donc

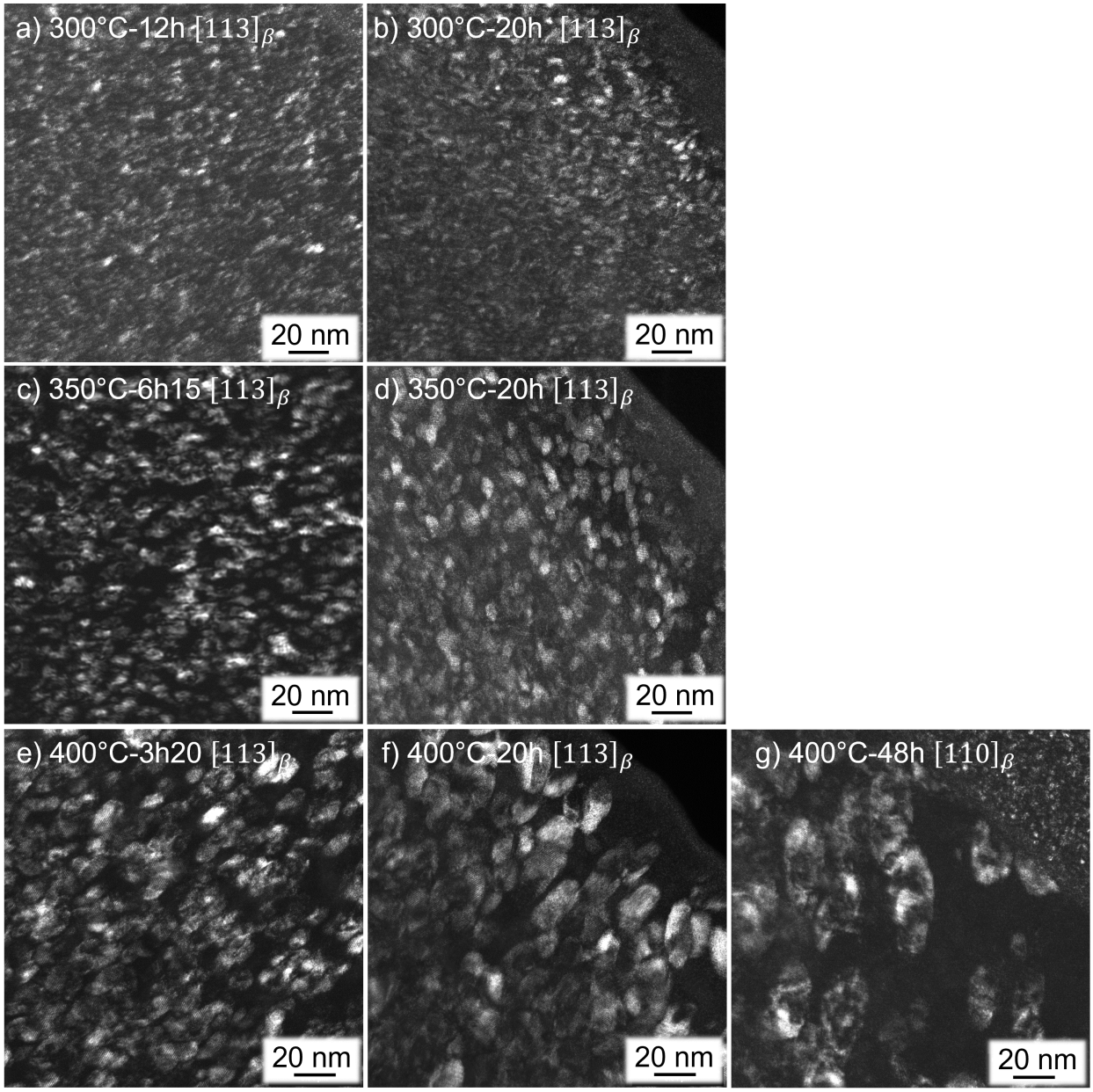


FIGURE 3.21 – Précipités ω_{iso} obtenus pour les 3 températures de revenus à différents temps. Images de champ sombre en axe de zone $[110]_\beta$ ou $[113]_\beta$ permettant de visualiser un des quatre variants d'orientation de la phase ω.

pas de réellement déterminer un exposant de croissance. Leur étude en SAXS a permis de déterminer une énergie d'activation de 2,3 eV dans l'alliage Ti15Mo. Ainsi entre 400 et 350 °C, le coefficient de diffusion du molybdène est divisé par 24, alors qu'entre 400 et 300 °C, il est divisé par 1000. Les coefficients de diffusion déterminés dans l'étude [61] sont regroupés dans le tableau 3.4.

Puisque le molybdène est une espèce qui diffuse lentement, il est important de vérifier que nos traitements thermiques sont suffisamment longs pour atteindre le régime de mûrissement. Dans ce but, nous allons utiliser le coefficient de diffusion afin d'estimer la distance caractéristique de diffusion $d_{Mo} = \sqrt{Dt}$ et la comparer à la distance entre précipités. Plus précisément, on appelle d la distance entre les centres de deux précipités voisins, si bien que la distance à parcourir par un

TABLE 3.3 – Caractérisation des précipités ω_{iso} pour les 3 températures de revenus. Les barres d'échelles sur les tailles des ellipses correspondent à la distribution des mesures.

T (°C)	t_{iso} (h)	**l** (nm)	**L** (nm)	L/l	r_{eq} (nm)	$f_{\omega_{iso}}$ **DRXHE** ($\%_{vol}$)	$\rho_{interface}$ (nm^{-1})
300	12	$3{,}65 \pm 1{,}50$	$6{,}7 \pm 1{,}7$	1,85	$2{,}2 \pm 0{,}8$	36,1	0,492
	20	$4{,}6 \pm 0{,}9$	$10{,}1 \pm 0{,}5$	2,22	$3{,}0 \pm 0{,}4$	37,2	0,372
350	6h15	$5{,}5 \pm 0{,}7$	$13{,}3 \pm 1{,}4$	2,44	$3{,}7 \pm 0{,}6$	37,8	0,306
	20	$7{,}9 \pm 0{,}8$	$16{,}2 \pm 2{,}0$	2,04	$5{,}0 \pm 0{,}5$	41,7	0,249
400	3h20	$11{,}5 \pm 1{,}1$	$25{,}8 \pm 2{,}9$	2,17	$7{,}5 \pm 0{,}8$	42,7	0,171
	20	$17{,}5 \pm 1{,}1$	$38{,}3 \pm 3{,}3$	2,17	$11{,}4 \pm 0{,}8$	46,4	0,122
	48	$23{,}6 \pm 3{,}1$	$52{,}7 \pm 5{,}0$	2,27	$15{,}4 \pm 1{,}8$		

TABLE 3.4 – Comparaison de la distance entre deux précipités voisins d_p, de la distance entre les centres des précipités voisins d et de la distance de diffusion du molybdène, d_{Mo} pour les températures de revenu et les temps indiqués.

T (°C)	$\mathbf{t_{iso}}$ (h)	**D** (nm^2/s)	$\mathbf{d_{Mo}}$ (nm)	**d** (nm)	$\mathbf{d_p}$ (nm)
300	12	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	1,63	5,59	1,19
	20		2,11	7,54	1,54
350	6h15	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	7,65	9,25	1,85
	20		13,68	12,18	2,12
400	3h20	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	27,71	18,02	3,02
	20		67,88	26,64	3,84

atome de molybdène pour passer d'un précipité à son voisin est $d_p = d - 2r$.

La distance d est évaluée à partir de la connaissance de la taille r des précipités ω et de la fraction volumique précipitée $f_{\omega_{iso}}$. Afin d'obtenir un ordre de grandeur, nous supposons que les précipités sont répartis sur un arrangement CFC de côté $d\sqrt{2}$. Dans cette géométrie, la fraction volumique s'écrit :

$$f_{\omega_{iso}} = 4\frac{4\pi r^3}{3}/(d\sqrt{2})^3 \tag{3.11}$$

d'où on déduit l'expression de d :

$$d = \left(\frac{4\pi\sqrt{2}}{3f_{\omega_{iso}}}\right)^{\frac{1}{3}} r \tag{3.12}$$

A partir des données fournies dans le tableau 3.3, il est possible de déterminer les distances d et d_p . Ces distances sont alors comparées à la distance de diffusion du molybdène d_{Mo} pour une température et un temps donné (tableau 3.4). Pour les revenus à 350 °C et 400 °C, la distance de diffusion est plus grande que la distance entre les centres des précipités voisins ce qui indique que le régime de mûrissement pourrait être atteint. Par contre, nous pouvons remarquer que la distance de diffusion du molybdène n'est pas assez grande pour atteindre le régime de mûrissement avec les revenus réalisés à 300 °C.

A partir des trois rayons équivalents obtenus lors du revenu à 400 °C (3 h20, 20 h et 48 h), il est possible de tracer l'évolution du cube de la taille des précipités en fonction du temps. Les points de mesure obtenus sont alignés ce qui indique un régime de mûrissement (figure 3.22). Pour l'évolution à 350 °C, nous n'avons que deux points de mesure et nous ne pouvons donc pas montrer que l'évolution du rayon suit une loi de mûrissement. Dans la suite, nous allons supposer une évolution linéaire du

cube du rayon des précipités en fonction du temps à 350 °C. Des expériences supplémentaires sont nécessaires à des temps longs afin de démontrer ce comportement.

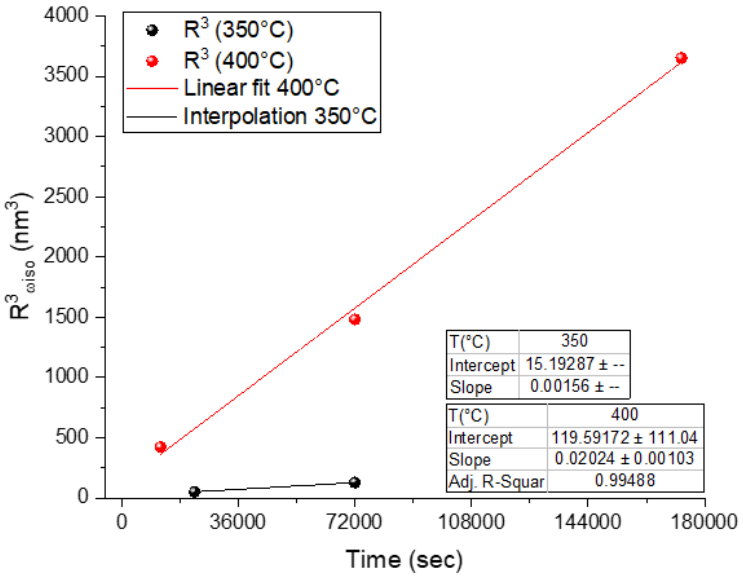


FIGURE 3.22 – Loi de croissance des précipités ω_{iso} pour les températures de 350 et 400 °C.

3.4.2 Évolution de la densité d'interfaces au cours des revenus

La caractérisation microstructurale qui a été réalisée permet maintenant d'estimer l'évolution de la densité des interfaces lors de la précipitation. En effet, en supposant les précipités de forme sphérique, on a

$$\rho_{int} = \frac{3 f_{\omega_{iso}}}{r} \tag{3.13}$$

En supposant que le rayon des précipités suit la loi de mûrissement déterminée dans la figure 3.22, et en utilisant la mesure expérimentale de la fraction volumique précipitée, nous avons tracé la densité d'interface en utilisant l'expression 3.13 (figure 3.23). Pour les temps courts, les courbes obtenues ne sont qu'une estimation puisque la loi de croissance du rayon n'est pas justifiée. Toutefois, cette approximation permet d'estimer qualitativement l'évolution de la densité d'interface qui croit aux temps courts avant de décroitre. Cette forme est similaire à celle de l'évolution de la résistivité ce qui conforte l'idée que la résistivité des interfaces est une contribution importante à la résistivité effective de l'alliage.

Notons également que la densité d'interface est plus importante à 350 °C qu'à 400 °C et donc la contribution des interfaces y est plus élevée. Toutefois, à plus basse température les phénomènes thermiquement activés sont plus lents si bien que les évolutions des quantités liées à la densité des interfaces sont plus lentes.

En conclusion, il apparaît important de prendre en compte la contribution des interfaces à la résistivité effective, notamment lorsque les précipités formés sont de tailles nanométriques, comme pour l'alliage Ti15Mo.

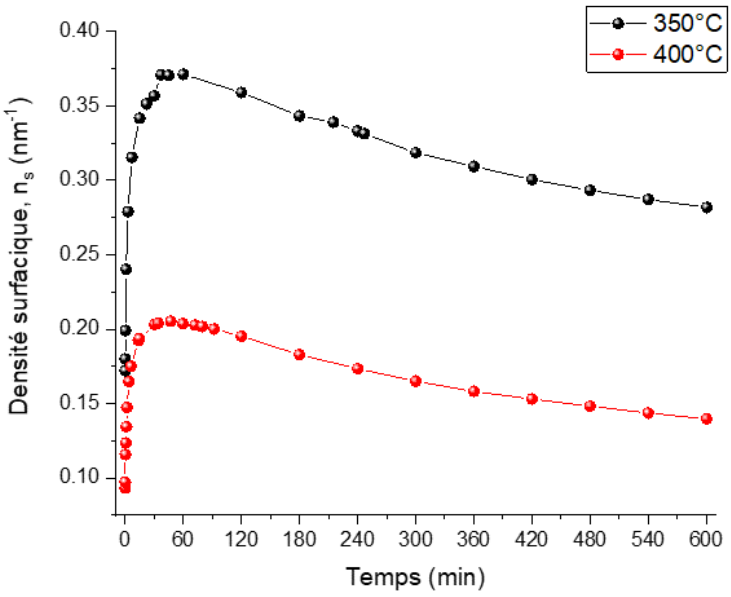


FIGURE 3.23 – Évolution de la densité surfacique lorsque le rayon moyen des précipités suit une loi de croissance en $t^{1/3}$.

3.5 Calcul de la résistivité effective

3.5.1 Modèle d'homogénéisation à 2 phases

Avant d'analyser le rôle de la résistivité des interfaces, nous montrons que la résistivité effective de l'alliage Ti15Mo ne peut être expliquée par la seule connaissance de la microstructure et des résistivités des phases β et ω.

Ainsi, dans cette section, la résistivité est examinée comme une fonction de la fraction de précipité formée, comme c'est communément fait dans la littérature, [114]. Pour un alliage biphasé avec une microstructure statistiquement isotrope, et en supposant que les résistivités des phases sont également isotropes, il a été montré que la résistivité effective de l'alliage est nécessairement limitée par des valeurs qui ne dépendent de la microstructure que par la valeur des fractions volumiques des phases, [110], chapitre 1. Plus précisément, en supposant que $\rho_\beta < \rho_\omega$, les limites basse et haute d'Hashin-Shtrikman peuvent s'écrire :

$$\rho_L = \frac{\rho_\beta}{1 + \frac{f_\omega}{\rho_\omega/(\rho_\beta - \rho_\omega) + f_\beta/3}} \tag{3.14}$$

$$\rho_U = \frac{\rho_\omega}{1 + \frac{f_\beta}{\rho_\beta/(\rho_\omega - \rho_\beta) + f_\omega/3}} \tag{3.15}$$

La microstructure étant proche de l'isotropie macroscopique (polycristal avec 4 variants d'orientation de précipités ω), il est intéressant de comparer l'évolution de la résistivité de l'alliage aux limites de Hashin-Shtrikman. Ceci est illustré dans la figure 3.24. Pour calculer les limites, deux choix ont été réalisés pour la valeur de la résistivité de la phase ω. Le premier cas (courbes bleues) correspond à la valeur qui permet aux valeurs de résistivité, à de faibles fractions de phase ω, de se situer à l'intérieur des limites de Hashin-Shtrikman ($\rho_\beta = 131{,}4\,\mu\Omega\,\text{cm}$ et $\rho_\omega = 178{,}6\,\mu\Omega\,\text{cm}$). Le second choix (courbes noires) correspond à la situation où la résistivité de la phase ω est estimée en utilisant le dernier point de la courbe ($f_\omega = 0,44$), conduisant à $\rho_\omega = 147{,}06\,\mu\Omega\,\text{cm}$ ($\rho_\beta = 135{,}5\,\mu\Omega\,\text{cm}$). La figure 3.24 montre clairement qu'aucun de ces choix ne reproduit de manière satisfaisante la résistivité de cet

alliage. De plus, les estimations de la résistivité de la phase ω sont très proches de la résistivité de la phase β. Comme cela est discuté dans le chapitre 1 au paragraphe 1.3.3, cela conduit à des bornes d'Hashin-Shtrikman qui sont très proches et sont également proches des lois des mélanges.

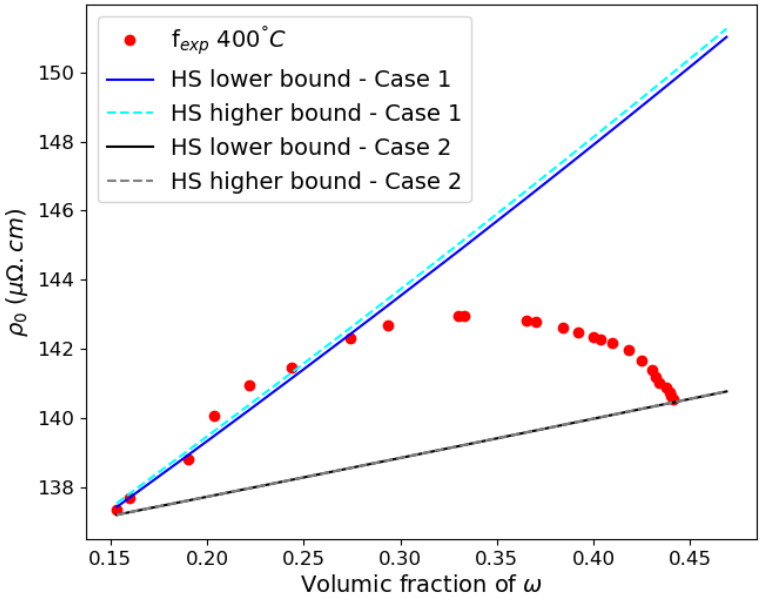


FIGURE 3.24 – Évolution de la résistivité en fonction de la fraction de phase ω formée. Comparaison pour la température de 400 °C avec les bornes d'Hashin-Strikman.

Ces résultats montrent que la résistivité de l'alliage Ti15Mo, durant la formation de la phase ω ne peut pas être expliquée par un modèle à deux phases dans lequel les résistivités intrinsèques de β et ω sont constantes.

3.5.2 Effet du partitionnement chimique durant la précipitation de la phase ω_{iso}

Durant le vieillissement, à cause de l'effet Gibbs-Thomson [137], les compositions de la matrice et du précipité changent au cours du temps, approchant graduellement les concentrations d'équilibre. En particulier, puisque les précipités sont appauvris en molybdène par rapport à la matrice, il est attendu que la concentration de la phase β, $c_\beta(t)$, augmente. Or, il a été vu dans le chapitre 1, que pour le système Ti-Mo, une augmentation de la teneur en Mo entraîne une diminution de la résistivité des alliages β [69]. Il est donc nécessaire d'évaluer, si cet effet pourrait expliquer le comportement non-monotone de la résistivité observé aux figures 3.8 et 3.9. Dans cette partie, nous allons donc supposer que l'effet des interfaces sur la résistivité est négligeable afin de mettre en exergue l'effet d'une dépendance en concentration de la résistivité. Comme le domaine de stabilité de la phase ω est beaucoup plus petit que celui de la phase β, il est supposé que la concentration de la phase ω atteint rapidement une concentration proche de l'équilibre. Par conséquent, la concentration c_ω, ainsi que la résistivité ρ_ω, seront supposées constantes pendant le vieillissement isotherme. D'autre part, la concentration $c_\beta(t)$ de la matrice évolue avec le temps, et la résistivité de la matrice ρ_β, est une fonction linéaire de la concentration en Mo [69] :

$$\rho_\beta(t) = \rho_\beta^0 + \alpha(c_\beta(t) - c_0) \tag{3.16}$$

où $\alpha < 0$. En supposant que les résistivités des phases sont proches si bien que la résistivité effective ρ_0 peut être décrite par une loi des mélanges, alors on a :

$$\rho_0(t) = f_\omega(t)\rho_\omega + (1 - f_\omega(t))\rho_\beta(t) \tag{3.17}$$

où f_ω est la fraction volumique de la phase ω. La concentration nominale peut être exprimée en fonction de la fraction de la phase ω :

$$c_0 = f_\omega(t)c_\omega + (1 - f_\omega(t))c_\beta(t) \tag{3.18}$$

En combinant les équations 3.16, 3.17 et 3.18, la résistivité effective peut s'exprimer dans la forme :

$$\rho_0(t) = \rho_\beta^0 + \left(\rho_\omega - \rho_\beta^0 + \alpha(c_0 - c_\omega)\right) f_\omega(t). \tag{3.19}$$

Il apparaît que la résistivité effective de l'alliage est une fonction linéaire de la fraction volumique ω. Or, cette fraction augmente continument au cours du revenu (figure 3.19b), ce qui implique que, sous les hypothèses détaillées ci-dessus, la résistivité de l'alliage devrait également évoluer de manière monotone, contrairement à ce qui a été mesuré, figure 3.9. En conclusion, la dépendance en concentration de la résistivité de la phase β ne peut pas expliquer l'évolution non-monotone de la résistivité de l'alliage.

3.5.3 Effet des interfaces sur la résistivité de l'alliage

Une autre origine possible de l'évolution non-monotone de la résistivité de l'alliage, au cours des traitements isothermes, est la contribution des interfaces. En effet, nous avons vu au chapitre 2 dans une étude paramétrique l'importance de la résistivité des interfaces, en particulier lorsque la taille des précipités est du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'interface, que la résistivité des interfaces est élevée et que la fraction des précipités formés est importante. Ce résultat a été obtenu en utilisant un modèle d'homogénéisation en champ moyen avec interfaces, présenté dans le chapitre 2, et qui est basé sur les équations 2.76, 2.77, 2.78, 2.79 et 2.82.

Dans cette partie, nous allons utiliser le même modèle champ moyen afin de prédire l'évolution de la résistivité effective des alliages Ti15Mo lors d'un traitement isotherme. Pour ce faire, nous avons besoin d'une description de l'évolution microstructurale lors de la précipitation de la phase ω qui permette d'estimer les données d'entrée du modèle champ moyen.

Plus précisément, nous avons besoin de connaître l'évolution temporelle de la fraction volumique f_ω, mais aussi de la taille des précipités r, et de l'épaisseur de l'interface w. Dans la partie suivante, nous proposons un modèle de croissance-coalescence simplifié alimenté par les mesures expérimentales de la fraction volumique de précipités et de la loi de croissance dans le régime de mûrissement.

3.5.4 Étapes de formation de la phase ω_{iso}

De manière générale, la précipitation d'une nouvelle phase est souvent décrite en quatre étapes : incubation, germination, croissance, coalescence. Cette description est illustrée par les résultats de Monte Carlo cinétique de Soisson et al. réalisés dans un système modèle ([138], figure 3.25). En-dessous du temps d'incubation t_I, aucun germe sur-critique n'est observé. Dans le régime de germination ($t_I < t < t_N$), la taille des germes sur-critique est à peu près constante et leur nombre croît fortement. Lors du régime de croissance ($t_N < t < t_*$), le nombre de précipités est à peu près constant et leur volume croît comme $t^{\frac{3}{2}}$. Enfin, dans le régime de coalescence ($t > t_*$), le volume des précipités croît linéairement avec le temps, le nombre de précipités décroît et la fraction volumique tend vers sa valeur d'équilibre f_v^{eq}. Plus précisément, à cause de l'effet Gibbs-Thompson, l'écart entre la fraction volumique et sa valeur d'équilibre varie inversement avec la taille des précipités ([127]).

Dans notre modèle d'évolution microstructurale, nous avons distingué deux régimes, le régime de germination-croissance et le régime de coalescence.

— Le régime de germination croissance ($t < t_*$) :

— Rayon :

$$R(t)^2 = R_0^2 + \alpha t \tag{3.20}$$

— Fraction volumique :

$$f_v(t) = n_v(t)\frac{4\pi R(t)^3}{3} \tag{3.21}$$

— Le régime de coalescence ($t > t_*$) :

— Rayon :

$$R(t)^3 = R_*^3 + \beta(t - t_*) \tag{3.22}$$

— Fraction volumique :

$$f_v(t) = f_v^{eq} - \frac{R_1}{R(t)} \tag{3.23}$$

De plus, nous supposons la continuité du rayon et de sa dérivée au temps t_* caractérisant la transition entre les deux régimes. Ainsi, on obtient les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{2\beta}{3R_*} \tag{3.24}$$

$$R_0 = \sqrt{(R_*^2 - \alpha t_*)} \tag{3.25}$$

Dans le régime de coalescence, nous avons utilisé nos caractérisations expérimentales $f_v(t)$ (obtenu en DRXHE) et $R(t)$ obtenu en MET. Afin de déterminer t_* nous avons tracé $f_v(t)$ en fonction de $1/R(t)$ afin d'évaluer sur quelle plage temporelle nous observions la linéarité de la fonction 3.23. L'ajustement présenté dans la figure 3.26 nous a permis de déduire les valeurs de R_i, f_{eq} et t_*. Ensuite, l'équation 3.24 permet de calculer le coefficient α et l'équation 3.25 le coefficient R_0. L'ensemble des valeurs du modèle pour T=350 °C et T=400 °C est présenté dans le tableau 3.5.

TABLE 3.5 – Caractérisation des états microstructuraux pour les températures de revenus de 350 et 400 °C.

T (°C)	β (s^{-1})	t_* (s)	f_v^{eq} ($\%_{vol}$)	R_* (nm)	R_1 (nm)	α ($nm^{-1}s^{-1}$)	R_0 (nm)
350	1,56 10^{-3}	7252	46,9	2,98	0,335	3,49 10^{-4}	2,52
400	2,00 10^{-2}	7247	49,2	6,42	0,469	2,08 10^{-3}	5,12

Le tableau présente une taille de précipité de 5 nm au début du maintien à 400 °C. Si cette taille peut paraître importante, il est à noter que la formation de la phase ω_{iso} a vraisemblablement commencé à partir de 350 °C au cours du chauffage. Par ailleurs, l'étude réalisée par Smilauerova présente des tailles de précipités légèrement supérieures au début d'un revenu à 390 °C pour l'alliage Ti15Mo. La taille initiale des précipités augmente sensiblement entre 350 et 400 °C alors que la fraction d'équilibre augmente moins fortement.

Notons que la fraction volumique d'équilibre f_v^{eq} n'est pas la fraction d'équilibre obtenue au temps de maintien le plus long mais une estimation plus précise puisqu'elle intègre une correction de l'effet Gibbs-Thomson rendue possible par nos mesures en MET des tailles des précipité ω.

3.5.5 Application au modèle d'homogénéisation avec interfaces

Le modèle est d'abord testé pour le revenu à 400 °C, parce que la loi de coalescence basée sur l'évolution de la taille des précipités ω_{iso} est la plus fiable. L'incertitude sur la détermination du rayon moyen est également plus faible car les précipités sont plus gros. La figure 3.27 montre l'évolution

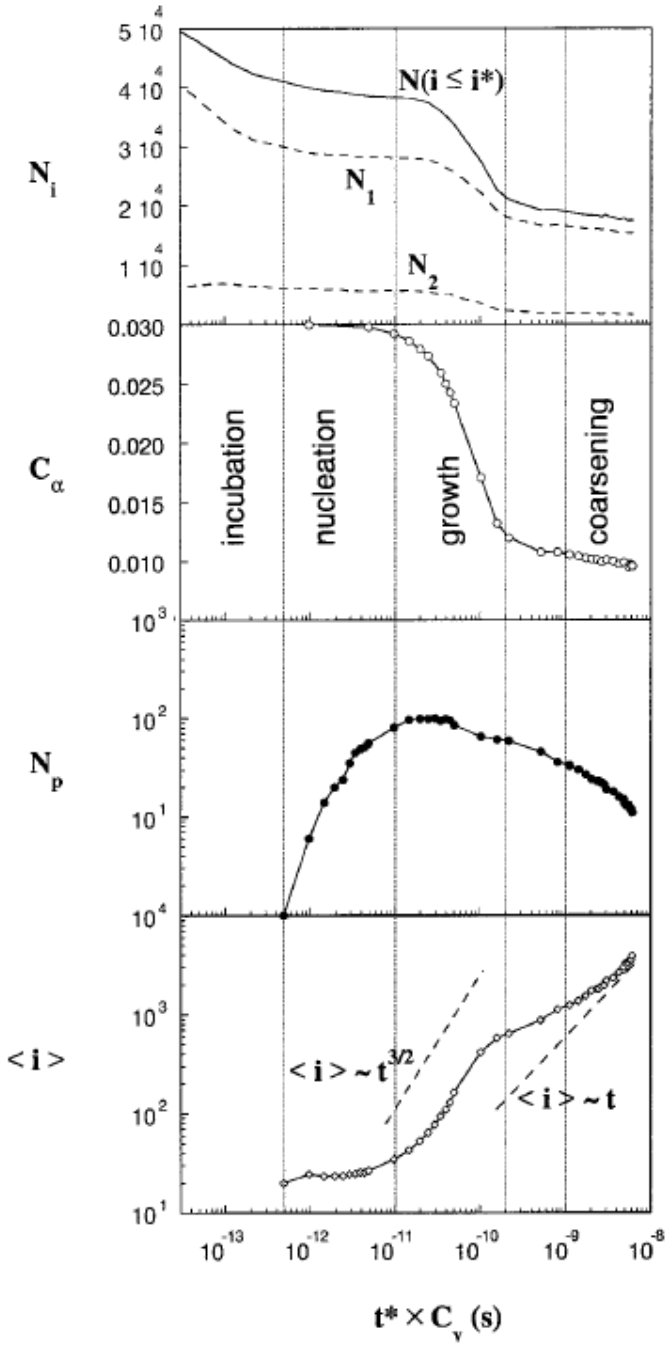


FIGURE 3.25 – Décomposition d'une solution solide métastable de composition $C^0 = 3\,\%$, pendant un vieillissement à $T = 0,5\,T_c$. La taille critique est $i^* = 19$ atomes. De haut en bas : évolution du nombre total de clusters sous-critiques ($N(i \leq i^*)$, trait plein), ainsi que du nombre de monomères B et de dimères (N_1 et N_2, lignes pointillées), de la matrice α de composition C_α, du nombre total de clusters supercritiques $N_p(i > i^*)$ et de la taille moyenne des clusters $< i >$.

logarithmique de la taille des précipités ω et de sa densité volumique, durant le maintien isotherme à 400 °C.

Lors du maintien isotherme, le rayon des précipités augmente continument (figure 3.27), mais les exposants de la croissance ne sont pas visibles dans le tracé log-log à cause de la faible croissance du

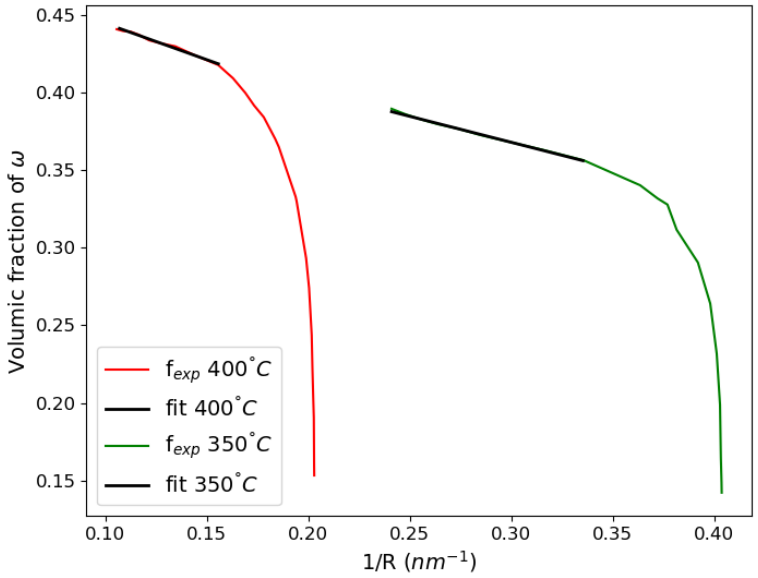


FIGURE 3.26 – Évolution de la fraction volumique de la phase ω en fonction de l'inverse de son rayon moyen. Le rayon moyen a été déterminé pour une croissance en $t^{\frac{1}{3}}$.

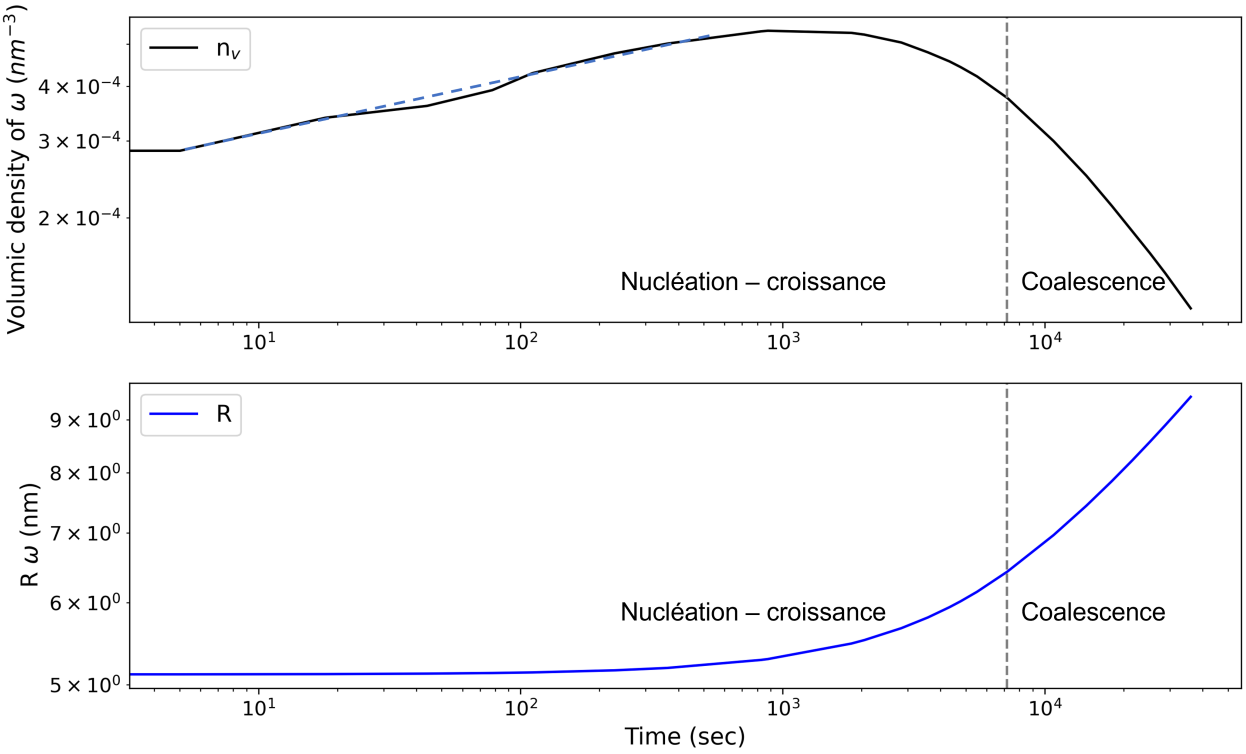


FIGURE 3.27 – Évolution de la taille moyenne et de la densité volumique des précipités ω au cours du maintien à 400 °C, prédite par le modèle de croissance-coalescence ajusté sur les mesures expérimentales.

rayon. Lors du régime de germination-croissance, on observe une augmentation puis une diminution de la densité volumique de précipités n_ω (figure 3.27), ce qui reproduit bien le comportement attendu (figure 3.25). Dans le régime de coalescence, la décroissance de n_ω se poursuit comme attendu. Le modèle d'évolution microsctructurale proposé a donc l'avantage d'être simple, d'avoir un comportement qualitatif raisonnable et d'incorporer les mesures expérimentales de fraction volumique et de

taille des précipités dans le régime de coalescence. Ce modèle sera utilisé dans la suite de ce chapitre pour évaluer l'importance des interfaces sur la résistivité effective.

La figure 3.28 montre l'évolution de la densité d'interfaces surfaciques calculée à partir de la densité volumique des précipités :

$$n_s(t) = 4\pi R(t)^2 n_v(t) \tag{3.26}$$

La densité d'interfaces (figure 3.28a) augmente rapidement au début du maintien, passe par un maximum après environ 1 h de maintien, puis décroît continument. La forme générale de l'évolution de la densité des interfaces est similaire à celle observée pour la résistivité effective (figure 3.9), ce qui suggère que l'évolution non monotone de la résistivité est bien reliée à la contribution interfaciale. Il est intéressant de noter que l'évolution du rayon des précipités est quasiment la même si elle est décrite dès les premiers instants par une loi de coalescence ou si on décrit d'abord un régime de croissance suivi par un régime de coalescence (Fig. 3.28b). Ceci s'explique par le fait que l'évolution du rayon du précipité pendant la croissance se fait dans un domaine relativement restreint.

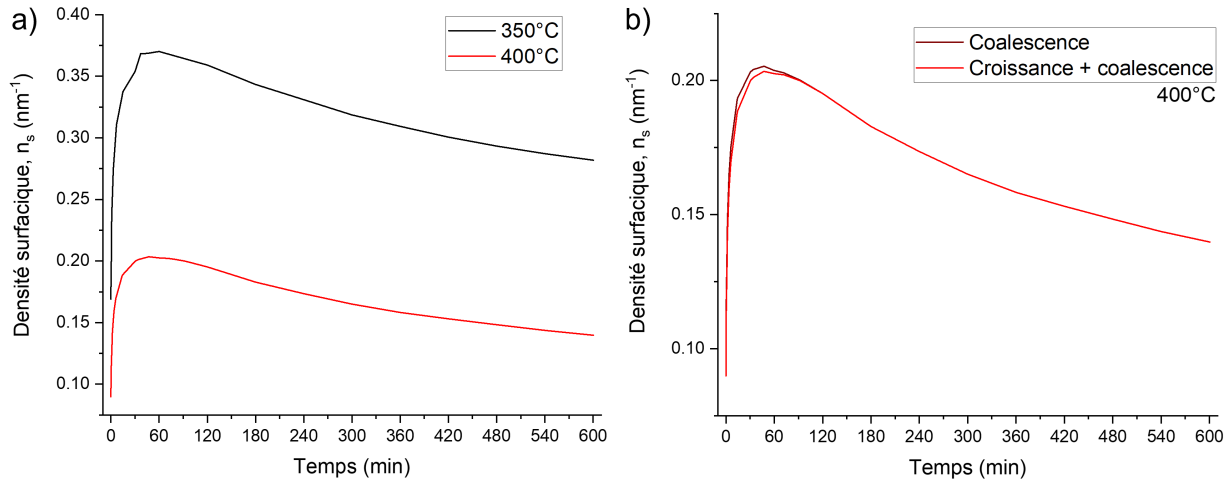


FIGURE 3.28 – Densité d'interfaces surfacique a) lors des maintiens isothermes à 350 °C et 400 °C au cours d'un régime de croissance et de coalescence, b) lorsque le rayon des précipités suit une loi de croissance en $t^{1/3}$ ou une loi en $t^{1/2}$ suivie par une loi en $t^{1/3}$ à 400 °C.

Une analyse plus fine a été réalisée à l'aide du modèle de résistivité effective incluant la contribution des interfaces qui a été présenté dans la partie 2.2. Le modèle a été utilisé avec une épaisseur d'interface de 1 nm, et les résistivités intrinsèques sont fournies dans le tableau 3.6.

TABLE 3.6 – Caractérisation des états microstructuraux pour les températures de revenus de 350 et 400°C, pour une épaisseur d'interface constante de 1 nm.

T (°C)	$\rho_{\beta ext.}$ (µΩ cm)	ρ_β (µΩ cm)	ρ_ω (µΩ cm)	ρ_i (µΩ cm)
350	131,4	131,6	146,4	169,5
400	132,5	134,0	139,1	173,9

L'évolution de la résistivité effective obtenue expérimentalement est alors comparée à celle calculée pour les températures de 350 et 400 °C, figure 3.29.

Comme cela est visible sur la figure 3.29, la résistivité effective calculée produit bien l'évolution non monotone mesurée, avec un excellent accord dans le régime de coalescence. Dans les premiers instants, on observe que le maximum de résistivité est moins marqué que celui mesuré, ce qui indique

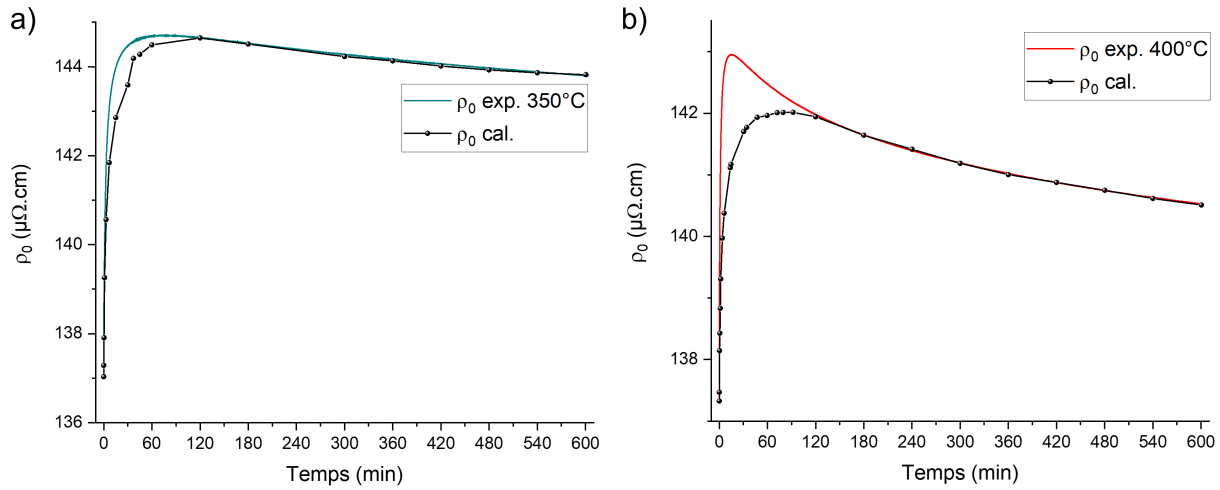


FIGURE 3.29 – Comparaison de la résistivité effective obtenue expérimentalement et par le modèle en champ moyen : a) lors du maintien isotherme à 350 °C, b) lors du maintien isotherme à 400 °C.

que certaines hypothèses du modèle sont sans doute moins valables aux premiers instants. Cela peut être la description trop approximative du régime de germination-croissance, ou bien l'hypothèse selon laquelle la structure et donc la résistivité des interfaces est similaire entre les temps courts et les temps longs, ou encore un effet Gibbs-Thomson qui modifierait fortement les concentrations des phases et donc leur résistivité.

Cela étant dit, l'accord obtenu sur le comportement global et lors du régime de coalescence, permet de penser que les valeurs des résistivités intrinsèques obtenues par l'ajustement sont raisonnables. Ainsi, il apparaît que la résistivité de la phase ω est légèrement supérieure à celle de la phase β (tableau 3.6) et que les interfaces ont une contribution résistive qui est reproduite par une couche de 1 nm ayant une résistivité d'environ $\rho_i = 170\,\mu\Omega\,\text{cm}$.

Des ajustements ont également été réalisés pour la température de 400 °C en testant plusieurs valeurs de l'épaisseur d'interface entre 0,5 nm et 2 nm (figure 3.30a). Les résistivités ainsi calculées donnent la même évolution de la résistivité effective indépendamment de l'épaisseur d'interface. Cependant, lorsque l'épaisseur d'interface diminue, la résistivité des interfaces augmente fortement (passant de 156 à 220 µΩ cm), figure 3.31a. Dans le même temps, les résistivités des phases β et ω ne varient globalement pas. Enfin, la résistivité calculée est comparée aux bornes d'Hashin-Shtrikman d'un système à 3 phases (voir chapitre 2, paragraphe 2.2) où l'évolution de la taille des précipités est également prise en compte dans le calcul des fractions volumiques. Lorsque l'épaisseur de l'interface augmente, alors sa fraction volumique augmente et la résistivité des interface diminue. Lorsque l'épaisseur des interface est fixée à 2 nm, les bornes sont quasiment superposées, figure 3.30b, ce qui tend à montrer que la résistivité effective ne dépend pas de la microstructure (morphologie des précipités) puisque l'on est dans un modèle approché utilisant des sphères. Par contre, lorsque l'épaisseur des interfaces diminue les bornes min et max s'écartent l'une de l'autre. Toutefois, comme cela est visible sur la figure 3.30b, l'écart entre les bornes reste inférieur à l'incertitude des mesures réalisées.

Les résistivités intrinsèques de la phase β sont proches des valeurs expérimentales extrapolées aux basses températures $\rho_{\beta ext.}$. La résistivité intrinsèque de la phase β augmente avec la température alors que celle de la phase ω décroît avec l'augmentation de la température, figure 3.31b.

La décroissance de la résistivité de la phase ω, avec l'augmentation de la température, est un peu surprenante. L'évolution de la résistivité de la phase ω avec la température est la résultante de

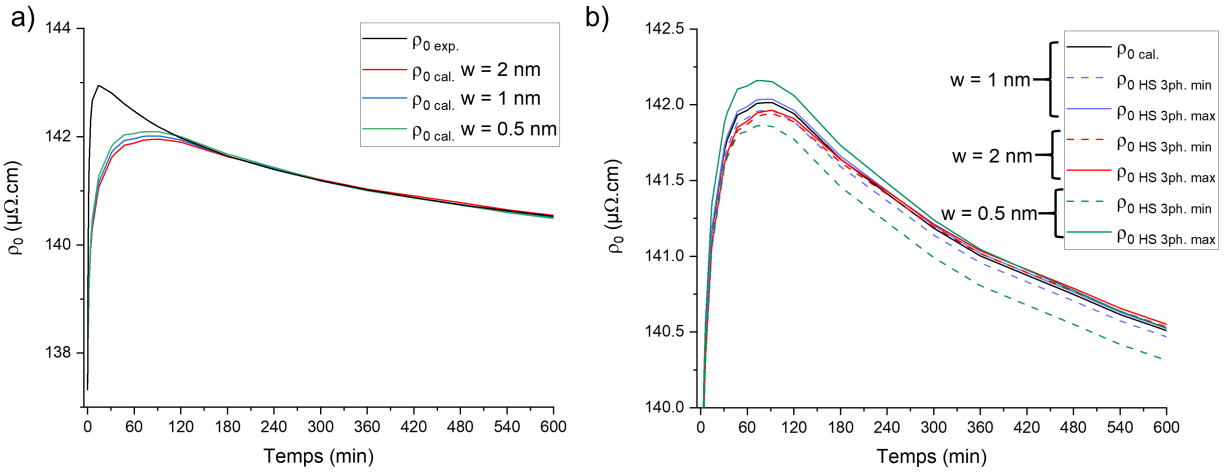


FIGURE 3.30 – Maintien à 400 °C : a) Résistivité électrique calculée pour différentes épaisseur d'interface et comparée à la résistivité mesurée, b) Comparaison de la résistivité calculée aux bornes d'Hashin-Shtrikman à 3 phases pour différentes épaisseurs d'interface.

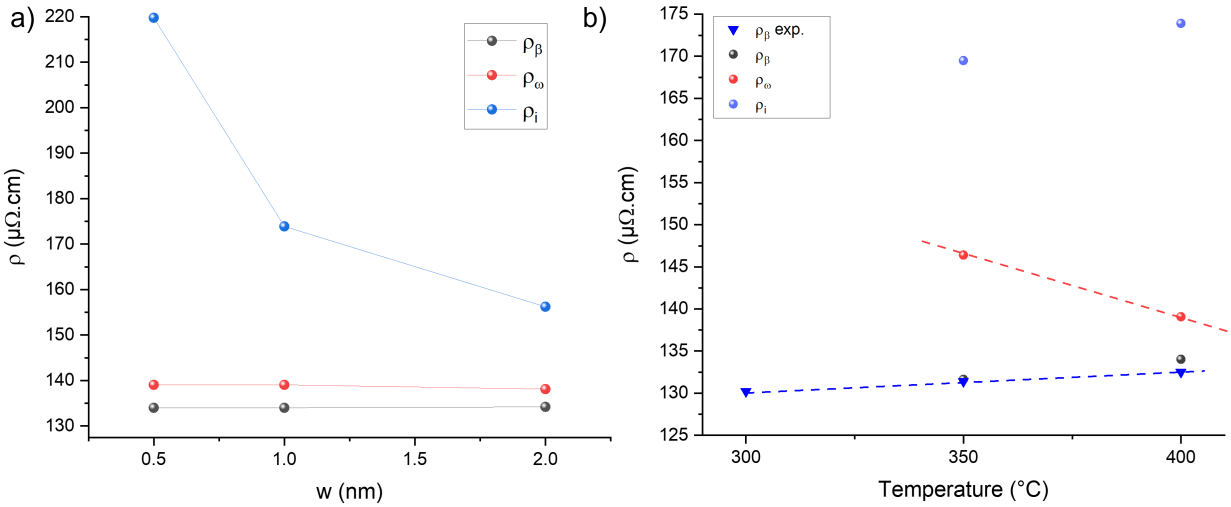


FIGURE 3.31 – Évolution des résistivités intrinsèques : a) en fonction de l'épaisseur d'interface à 400 °C, b) en fonction de la température de revenu.

deux contributions [1] :

— la contribution des phonons qui conduit à une augmentation linéaire de la résistivité avec la température (voir chapitre 2) ;

— l'augmentation de la température conduit à une modification de la concentration en Mo à l'équilibre et donc à une modification de la résistivité selon la loi de Matthiessen. Cette contribution peut conduire à une augmentation ou une diminution de la résistivité puisque, dans le domaine 350-400 °C la concentration d'équilibre de la phase ω ne varie pas de manière monotone (voir le diagramme de phase présenté dans la figure 3.4a).

1. Notons que la sensibilité négative de la résistivité ($d\rho/dt < 0$) observée dans les alliages Ti-Mo trempés, n'a pas pour origine une sensibilité négative de la résistivité pour la phase β, mais une différence de contribution de la phase ω à la résistivité effective.

Par ailleurs, si les courbes calculées sont satisfaisantes car elles reproduisent bien le comportement non-monotone de la résistivité effective, la partie correspondant à l'étape de germination-croissance de la phase ω_{iso} est moins bien décrite. Cela n'est pas surprenant, car les données expérimentales proviennent essentiellement du régime de maturation et que la modélisation de la croissance en $t^{\frac{1}{3}}$ est robuste pour un phénomène de mûrissement d'Ostwald limité par diffusion. A l'opposé, l'étape de croissance est modélisée de manière approximative et cette approche ne peut donc décrire quantitativement la richesse du comportement qui combine un caractère displacif et diffusif. De plus, l'hypothèse que nous avons faite d'une résistivité de la phase β indépendante de la composition est moins justifiée dans les premiers stades de la précipitation.

Dans la suite, nous allons maintenant considérer la dépendance en composition de la résistivité de la phase β afin d'évaluer si les résultats obtenus sont ou non sensibles à l'hypothèse d'une résistivité constante de la phase β. La phase ω ayant un domaine de stabilité en composition restreint, nous n'analyserons pas cette dépendance pour la résistivité de la phase ω. Nous repartons de la dépendance linéaire en composition de la résistivité de la phase β présentée dans l'équation 3.16. Nous avons estimé le coefficient "$\alpha(T)$" contrôlant cette dépendance dans deux cas :

— tout d'abord, en utilisant les mesures à température ambiante réalisées sur des échantillons trempés β-métastables. En utilisant les mesures de Ho et al. et Hake et al., [69], pour des compositions comprises entre $15\,\%_{\text{at}}$ et $22\,\%_{\text{at}}$, on obtient $\alpha(T_{amb})$, équation 3.27, figure 3.32.

— nous avons également calculé ce coefficient α en utilisant nos mesures sur les échantillons Ti15Mo et Ti10Mo à haute température, dans le domaine de stabilité de la phase β, équation 3.5. Le comportement linéaire observé de l'évolution de la résistivité en fonction de la température nous permet d'extrapoler ces valeurs jusqu'à 350 et 400 °C. L'utilisation de ces valeurs donne les valeurs de $\alpha = -2,13$ à 350 °C et $-2,36$ à 400 °C. Dans cette partie, nous allons supposer pour simplifier que ce coefficient est constant.

$$\rho_0 = 145,77 - 2,19x_{Mo} \tag{3.27}$$

Durant l'étape de croissance, la teneur en molybdène augmente dans la phase β, entraînant de ce fait une diminution de la résistivité intrinsèque de la phase β. Par conséquent, c'est au début du maintien isotherme, que la résistivité de la phase β sera la plus importante. Les teneurs en Mo dans la phase β proviennent de celles déterminées lors de l'affinement Rietveld. Ainsi, suivant la température de maintien isotherme, le temps de début, t_0, peut varier.

Les courbes ajustées ont été réalisées pour un paramètre $\alpha = -2$, cette valeur étant proche de celles déterminées précédemment, figure 3.33. Cette figure montre que l'utilisation d'une résistivité $\rho_\beta(x_{Mo})$ donne des résultats de ρ_0 similaires à l'utilisation d'un ρ_β constant et cela indépendamment de la température de maintien étudiée. Ainsi, lors de l'étape de croissance, la forte augmentation de la résistivité effective, observée à la température de 400 °C, ne peut pas être attribuée à une variation de la teneur en molybdène dans la phase β.

Ces résultats similaires peuvent s'expliquer par le fait que la variation de la résistivité de β n'est pas grandement modifiée par la teneur en molybdène. De même, les résistivités intrinsèques de la phase ω et des interfaces sont donc peu modifiées, voir tableau 3.7. Par conséquent, l'hypothèse qu'à une température donnée, que les résistivités intrinsèques sont constantes, est robuste pour le calcul de la résistivité effective.

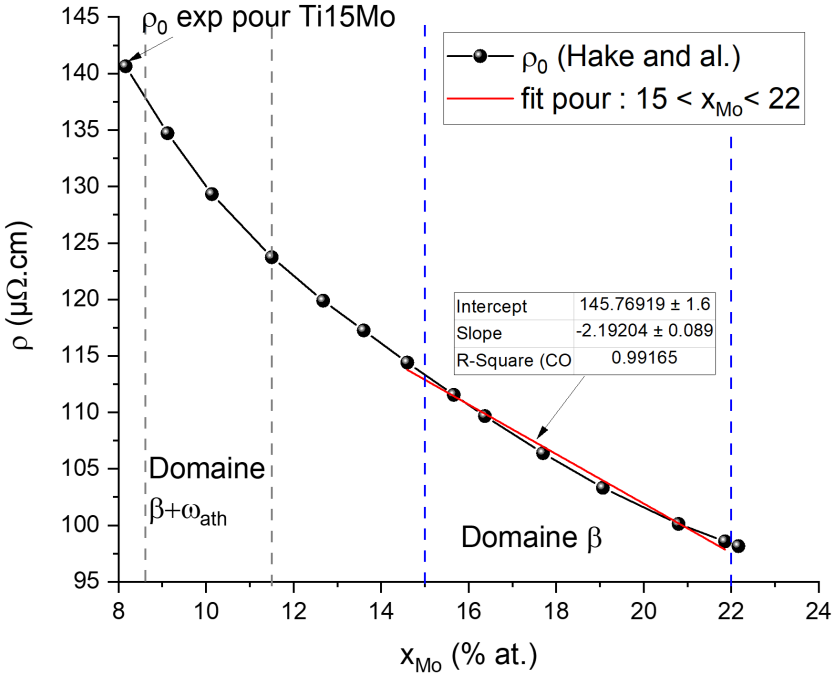


FIGURE 3.32 – Évolution de la résistivité du système Ti-Mo obtenue par Hake et al en fonction de la teneur en molybdène. Détermination de $\alpha(T_{amb})$ pour des compositions comprises entre 15 $\%_{at}$ et 22 $\%_{at}$.

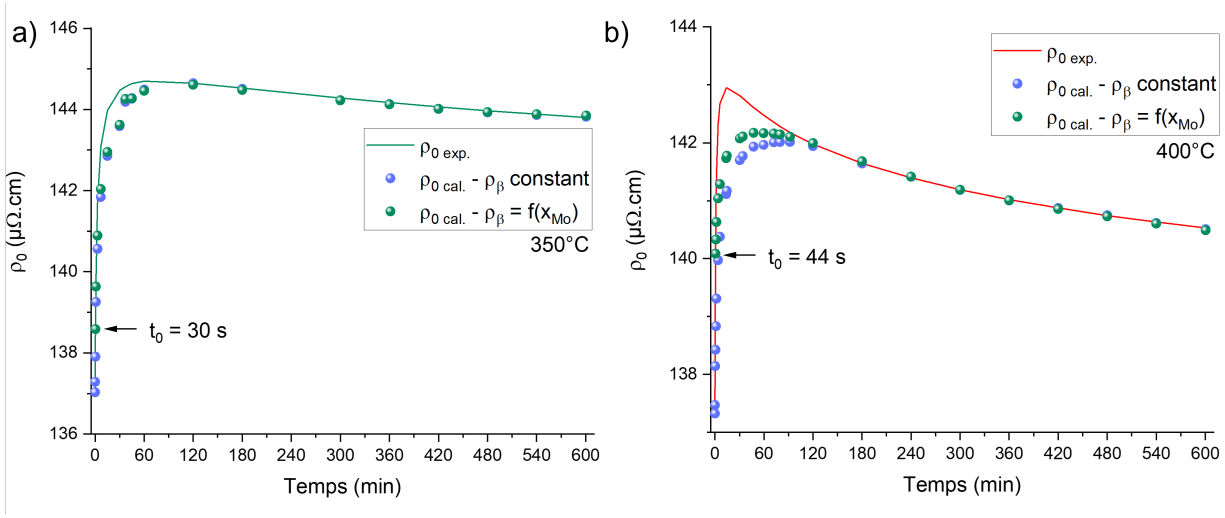


FIGURE 3.33 – Comparaison de la résistivité effective mesurée à celle calculée dans le cas où ρ_β est constant ou varie avec la teneur en molybdène pour les maintiens isothermes à a) à 350 °C, b) à 400 °C.

TABLE 3.7 – Caractérisation des états microstructuraux pour les températures de revenus de 350 et 400 °C, pour un paramètre $\alpha = -2$ ou 0.

T (°C)	α ($\mu\Omega\,cm\,\%_{at}^{-1}$)	ρ_β ($\mu\Omega\,cm$)	ρ_ω ($\mu\Omega\,cm$)	ρ_i ($\mu\Omega\,cm$)
350	0	131,6	146,4	169,5
	-2	131,8 à 128,3	154,0	169,5
400	0	134,0	139,1	173,9
	-2	135,5 à 131,3	143,3	172,9

3.6 Conclusion

Ce chapitre a permis d'analyser en détail les différentes contributions au signal de résistivité électrique lors de la précipitation de la phase ω_{iso} dans l'alliage Ti15Mo. L'approche expérimentale, combinant des mesures *in situ* de résistivité, de diffraction des rayons X à haute énergie et une caractérisation microstructurale fine par MET, a permis d'établir une corrélation directe entre l'évolution de la microstructure et la variation de la résistivité.

Les mesures de résistivité ont mis en évidence un comportement non monotone au cours des maintiens isothermes, caractérisé par une augmentation initiale suivie d'une décroissance. Cette évolution ne peut être expliquée ni par un simple modèle d'homogénéisation à deux phases, ni par la seule dépendance en composition de la résistivité de la phase β. Les analyses croisées entre DRXHE et MET ont montré que cette évolution résulte de la contribution significative des interfaces précipité/matrice à la résistivité effective. En particulier, la décroissance observée aux temps longs est corrélée à la diminution de la densité d'interfaces lors du mûrissement des précipités ω_{iso}.

La modélisation en champ moyen de la résistivité a permis de confirmer ce rôle prépondérant des interfaces et de fournir une description cohérente de la résistivité effective en fonction de la fraction volumique et de la taille des précipités. Dans ce modèle, le comportement résistif d'une interface est reproduit en la représentant par une couche d'épaisseur w et de résistivité ρ_i. Les mesures réalisées ont permis de déterminer, pour une valeur donnée de w, la résistivité correspondante ρ_i. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer simultanément w et ρ_i. Notons que le choix de w entre 0,5 et 2 nm ne modifie pas sensiblement les valeurs de ρ_β et ρ_ω issues de l'ajustement, ce qui conforte la robustesse des mesures obtenues. Par ailleurs, pour la phase β, les valeurs de résistivité déduites sont cohérentes avec celles extrapolées à partir des mesures à haute température dans l'alliage monophasé β. En revanche, les valeurs obtenues pour la phase ω sont plus surprenantes, car elles indiquent une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la température.

En conclusion, les résultats de ce chapitre montrent que la résistivité électrique constitue un outil particulièrement sensible pour le suivi des transformations de phase dans les alliages métalliques, à condition de prendre en compte la contribution interfaciale. Cette compréhension approfondie ouvre la voie à une utilisation plus fine de la résistivité comme sonde microstructurale.

Chapitre 4

Alliage Ti10Mo : formation de la phase α au cours de maintiens isothermes

Sommaire

4.1 Introduction **108**
4.2 Caractérisation de l'alliage **108**
4.2.1 État brut de réception 108
4.2.2 Choix des traitements thermiques 110
4.3 Suivi par résistivité électrique de la formation de phase α **110**
4.4 Suivi par DRXHE in-situ des cinétiques de formation de la phase α **112**
4.4.1 Résistivité électrique 112
4.4.2 Identification des phases 113
4.4.3 Évolution des fractions de phases 116
4.5 Caractérisation microstructurale **117**
4.5.1 Morphologies 117
4.5.2 Grandeurs caractéristiques 119
4.6 Discussion **121**
4.7 Conclusion **124**

4.1 Introduction

Ce chapitre poursuit l'analyse des variations de résistivité électrique associées aux transformations de phase dans les alliages métastables à base de titane, en s'intéressant cette fois à un régime de transformation à plus haute température. Alors que le chapitre précédent portait sur la précipitation nanométrique de la phase ω_{iso} dans un alliage binaire Ti-Mo propice à cette transformation, nous abordons maintenant le cas de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ dans un alliage moins chargé en Mo. La transformation se déroulant à plus haute température, elle est contrôlée par la diffusion du molybdène et conduit à des microstructures de plusieurs centaines de micromètres. On s'attend donc à un comportement différent de la résistivité, ce qui fait l'intérêt de cette étude.
La démarche expérimentale reste similaire au chapitre précédent : nous avons combiné des mesures in situ de résistivité électrique et de diffraction des rayons X à haute énergie (DRXHE) durant des maintiens isothermes, suivis de caractérisations microstructurales par microscopie électronique à balayage (MEB). La microstructure étant plus complexe, nous n'avons pas modélisé le signal de résistivité et l'analyse repose sur une interprétation directe et qualitative des mesures.

4.2 Caractérisation de l'alliage

4.2.1 État brut de réception

L'alliage Ti10Mo a été acheté à la société « Goodfellow » sous forme de barres de 100 mm de long et de 5 mm de diamètre. Ces barres ont été élaborées à partir de titane pur à 99,99 $\%_{\text{m}}$ et de molybdène pur à 99,9 $\%_{\text{m}}$. Les matériaux ont été fondus à l'arc sous vide, puis coulé. Le lingotin a ensuite été déformé, puis usiné en barre. À partir de ces barres, des éprouvettes dilatométriques ont été obtenues en les coupant à des longueurs de 25 mm.

L'état brut de réception présente une microstructure biphasée constituée de fins précipités α en grande quantité dans la matrice β (Fig. 4.1a-c). L'analyse DRXHE a révélé la coexistence des phases α, β et ω, cette dernière en faible proportion (Fig. 4.1d). Nous avons noté que la proportion d'ω est variable d'un échantillon à un autre.

Dans un premier temps, nous avons chauffé l'alliage à $4\,^{\circ}\text{C}\,\text{min}^{-1}$ jusqu'à 900 °C, puis trempé à l'hélium. Le chauffage nous a permis de déterminer la température de transus. Nous avons suivi la méthode employée classiquement qui consiste à prolonger la partie linéaire à haute température correspondant à la phase β : la température pour laquelle la courbe s'écarte de la droite définit T_β. Nous avons obtenu $T_\beta = (791 \pm 3)\,^{\circ}\text{C}$, une valeur proche de celles de la littérature [128, 129, 45]. On peut noter que durant le chauffage, une première transformation a lieu avant la dissolution de la phase α. On observe en effet une première « bosse » vers les 500 °C correspondant à la dissolution de phase ω_{iso}. La trempe nous permet de déterminer la température T_ω d'apparition d'ω_{ath}, de la même façon en repérant la température pour laquelle la courbe s'écarte de la droite correspondant au refroidissement de la phase β. Après ce traitement thermique, une cartographie EBSD a permis de déterminer la taille moyenne des grains β. Les caractéristiques de cet alliage sont regroupées dans le tableau 4.1.

Table 4.1 – Composition chimique mesurée par MEB/EDS, taille moyenne de grains et températures de transition.

Alliage	**Taille de grain** β (µm)	**Mo** ($\%_{\text{m}}$)	**Transus** β (°C)	T_ω (°C)
Ti-10Mo	95 ± 64	$10{,}4 \pm 0{,}2$	791 ± 3	440 ± 3

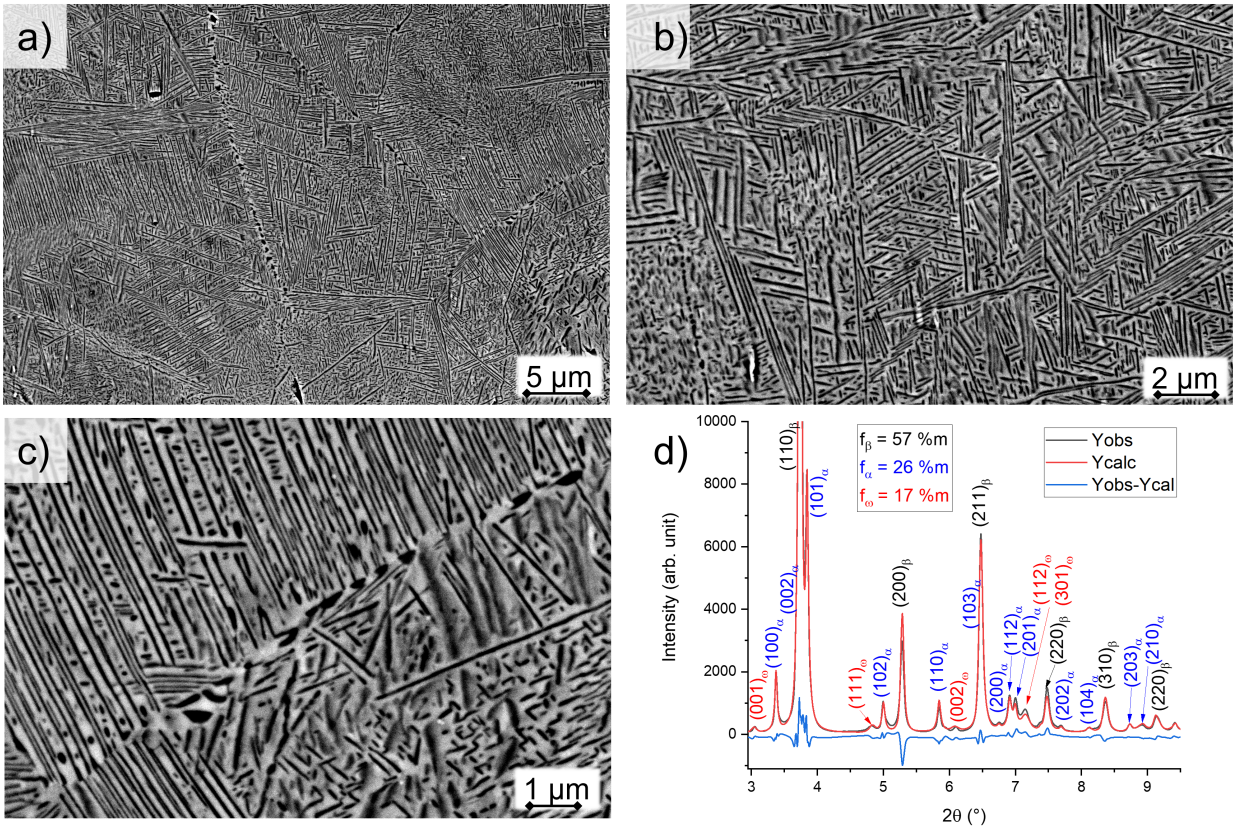
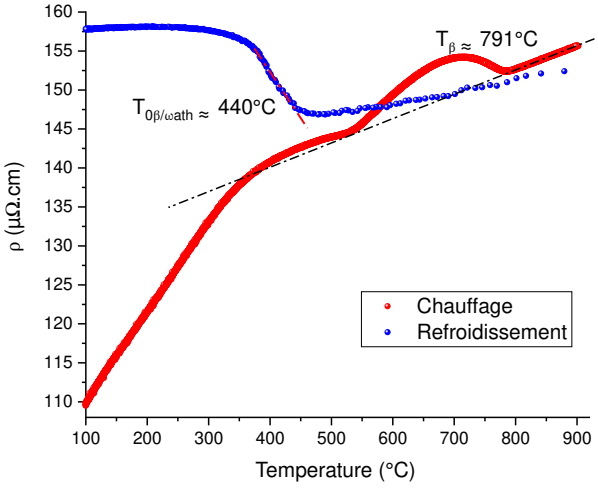
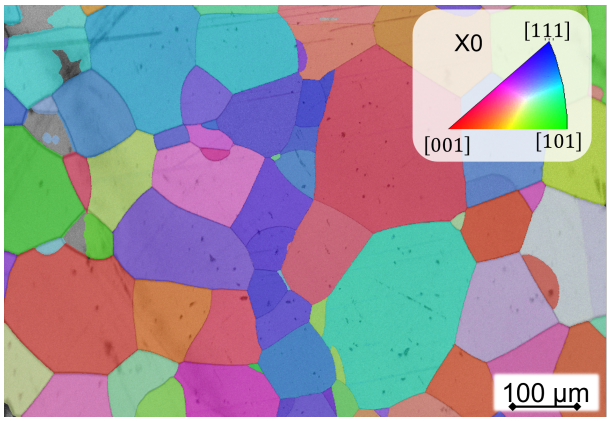


FIGURE 4.1 – Caractérisation de l'état brut de réception de l'alliage Ti10Mo : a,b,c) observation en MEB/BSE ; d) diffractogramme RXHE. Les réflexions de la phase ω qui se superposent à celles de la phase β ne sont pas mentionnées.

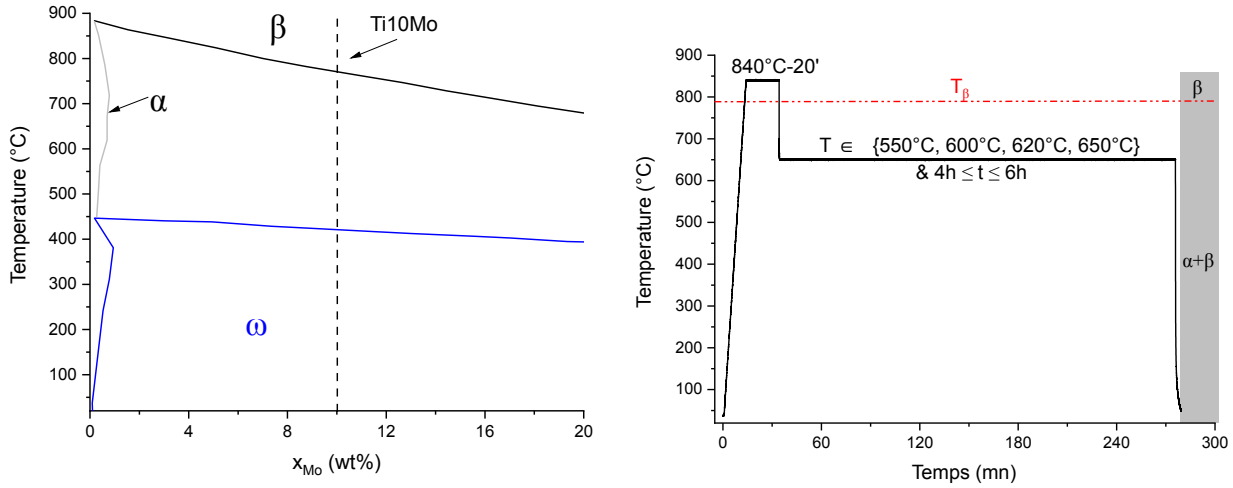


(a)



(b)

FIGURE 4.2 – Alliage Ti10Mo. a) Détermination de T_β et T_ω par résistivimétrie. b) Cartographie EBSD en IPF après mise en solution dans le domaine β et trempe à l'hélium.



(a) (b)

FIGURE 4.3 – (a) Diagramme binaire de Hu et al. [45] (calculé) avec la composition nominale en pointillés. (b) Traitements thermiques réalisés pour étudier la formation de la phase α.

4.2.2 Choix des traitements thermiques

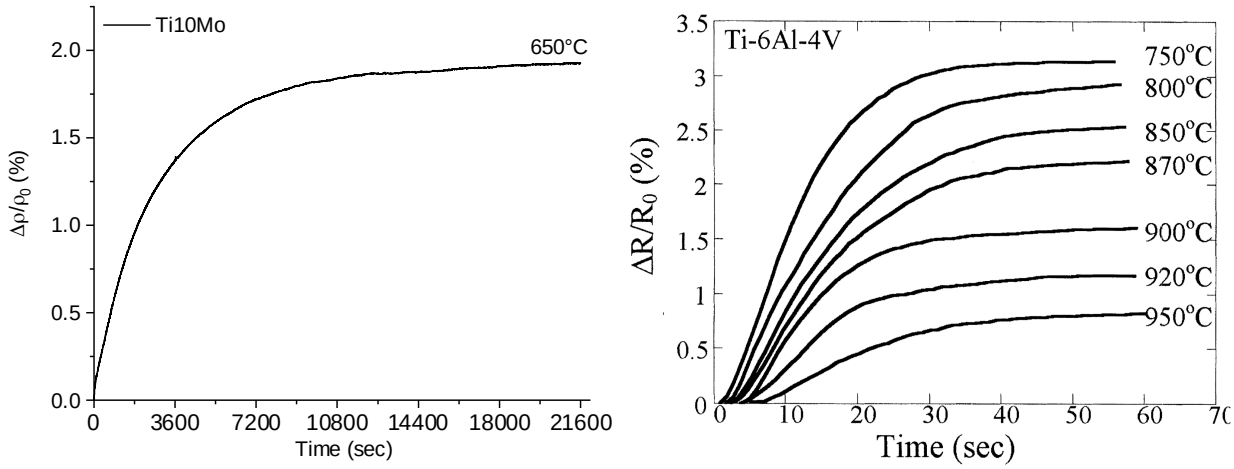
Pour simplifier l'analyse de la résistivité, nous avons choisi de travailler en conditions isothermes, directement après la mise en solution dans le domaine β. Nous avons donc commencé par repéré le domaine de stabilité de la phase α en utilisant les calculs CalPhaD de Hu et al. [45] (Fig. 4.3a) Nous avons choisi les températures des maintiens isothermes dans l'intervalle [550 °C; 650 °C], en dessous de T_β et au-dessus de T_ω, où la diffusion du molybdène est opérante. Les traitements thermiques sont schématisés sur la figure 4.3b. Ils ont tous été réalisés avec la même température et durée de mise en solution dans le domaine β (20 min à 840 °C), suivie d'une trempe à 10 °C s^{-1}. Les durées des maintiens isothermes sont de 4 h ou de 6 h pour la température la plus élevée.

4.3 Suivi par résistivité électrique de la formation de phase α

Nous avons réalisé les traitements thermiques et le suivi in-situ par résistivité électrique avec le DCR. La courbe de variation relative de résistivité $\Delta\rho/\rho_0$ [1] lors du maintien isotherme à 650 °C est typique des courbes de la littérature dans des alliages industriels qui se transforment à plus hautes températures, comme le montre la figure 4.4 : l'augmentation monotone de la résistivité au cours des maintiens est généralement associée à la formation de la phase α [94]. Dans notre cas, l'évolution ne semble pas terminée au bout des 6 h de maintien. La transformation est clairement plus lente qu'aux températures plus élevées dans le TA6V. Enfin, l'amplitude maximale est d'environ 2 %, du même ordre de grandeur que dans le TA6V. On notera néanmoins que l'amplitude de $\Delta\rho/\rho_0$ dépend de l'alliage et de la température de traitement.

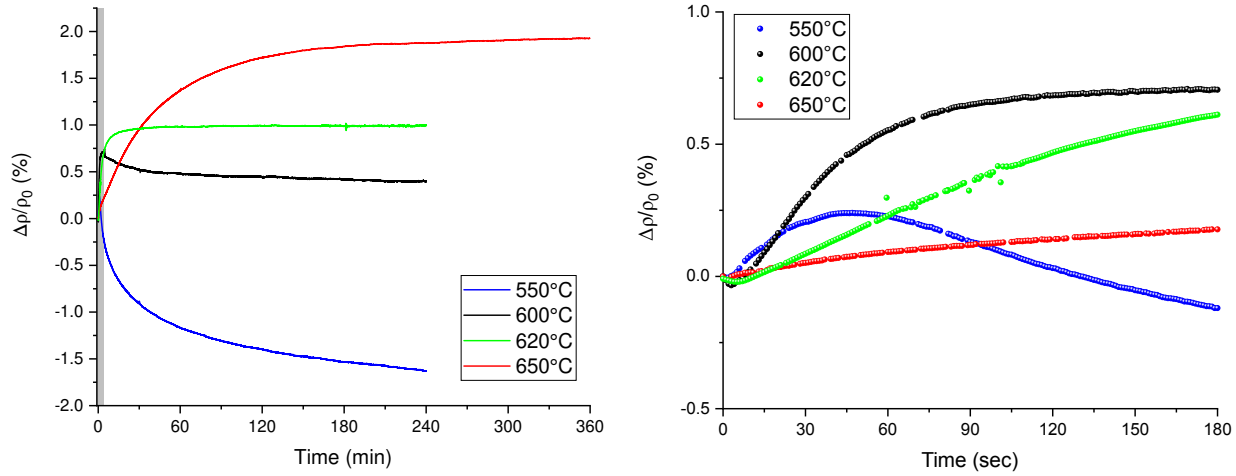
Les mesures pour toutes les températures sont reportées sur la figure 4.5. À 620 °C, $\Delta\rho/\rho_0$ augmente très rapidement sur environ 20 min pour atteindre un plateau à $\Delta\rho/\rho_0 \approx 1\,\%$, dont la valeur est inférieure au maximum atteint à 650 °C. La forme de l'évolution n'en demeure pas moins similaire à celles qui sont reportées dans la littérature (Fig. 4.4b et [94, 65, 114]), comme on peut le voir également en comparant la courbe en début de traitement de la figure 4.5b aux courbes du

1. Les résistivités absolues présentant un écart maximal de l'ordre de 5 % au début des maintiens (la résistivité étant de 141 µΩ cm à 650 °C et 147,7 µΩ cm à 600 °C), nous avons préféré travailler avec des variations relatives par rapport à la résistivité en début de maintien, notée ρ_0.



(a) (b)

FIGURE 4.4 – Évolution de la résistivité électrique au cours de maintiens isothermes (a) à 650 °C dans le Ti10Mo, (b) entre 750 et 950 °C dans le TA6V [94].



(a) (b)

FIGURE 4.5 – Évolution de la résistivité électrique lors des maintiens isothermes entre 550 et 650 °C. (b) Zoom sur les premiers instants, repérés en (a) par un rectangle gris.

TA6V (Fig. 4.4b).

Pour les traitements à 600 °C et 550 °C, les évolutions sont non monotones : si $\Delta\rho/\rho_0$ augmente toujours au début du traitement (Fig. 4.5b), la variation relative atteint un maximum d'autant plus rapidement que la température est basse (0,7 % à 600 °C et 0,25 % à 550 °C), puis décroît. Elle semble tendre vers un plateau à 0,4 % pour 600 °C, alors que pour 550 °C, elle continue de décroître à la fin du traitement de 240 min et atteint la valeur négative de $-1{,}7$ %. Si l'on associe le début du signal croissant à la formation de la phase α, on remarque que la transformation s'effectuerait plus rapidement quand la température est la plus basse.

4.4 Suivi par DRXHE in-situ des cinétiques de formation de la phase α

Afin de corréler les évolutions de la résistivité à celles de la formation de phase α, nous avons reproduit les traitements thermiques du DCR au synchrotron, sur le four transportable. Par ailleurs, pour établir le lien possible avec la microstructure, nous avons complété ces mesures par des observations MEB après trempe au début de la décroissance de la résistivité, et en fin de maintien isotherme (Tab. 4.2).

4.4.1 Résistivité électrique

Les courbes de résistivité présentent des allures similaires à celles obtenues avec le DCR, comme le montre la figure 4.6) : monotones croissantes pour 620 °C et 650 °C ; légèrement croissantes puis décroissantes pour 600 °C et 550 °C. Cependant, on peut observer des différences notables pour les deux températures les plus hautes. À 650 °C, la résistivité relative augmente plus rapidement que celle obtenue avec le DCR et l'amplitude de la variation est $\approx 4\,\%$, soit le double de celle obtenue avec le DCR. À 620 °C, l'amplitude est proche de celle à 650 °C, contrairement à la courbe obtenue avec le DCR. La raison de ces différences n'est pas claire, même si l'on peut suspecter soit l'utilisation d'atmosphères différentes (vide secondaire dans le DCR et balayage d'Ar dans le four transportable), soit la mesure elle-même reposant sur deux montages et appareillages différents (SMU2460 et broches en cuivre ou nano-voltmètre 2182).

Table 4.2 – Durées des maintiens isothermes.

T (°C)	**Traitement interrompu** (min)	**Traitement complet** (min)
650	30	240
620	23	240
600	18	360
550	18	240

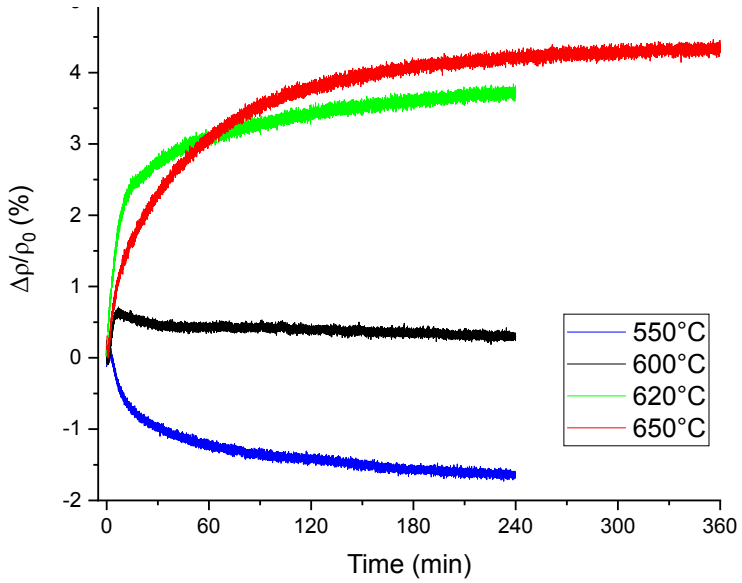


Figure 4.6 – Évolution de la résistivité électrique lors des maintiens isothermes entre 550 et 650 °C lors de la session au synchrotron.

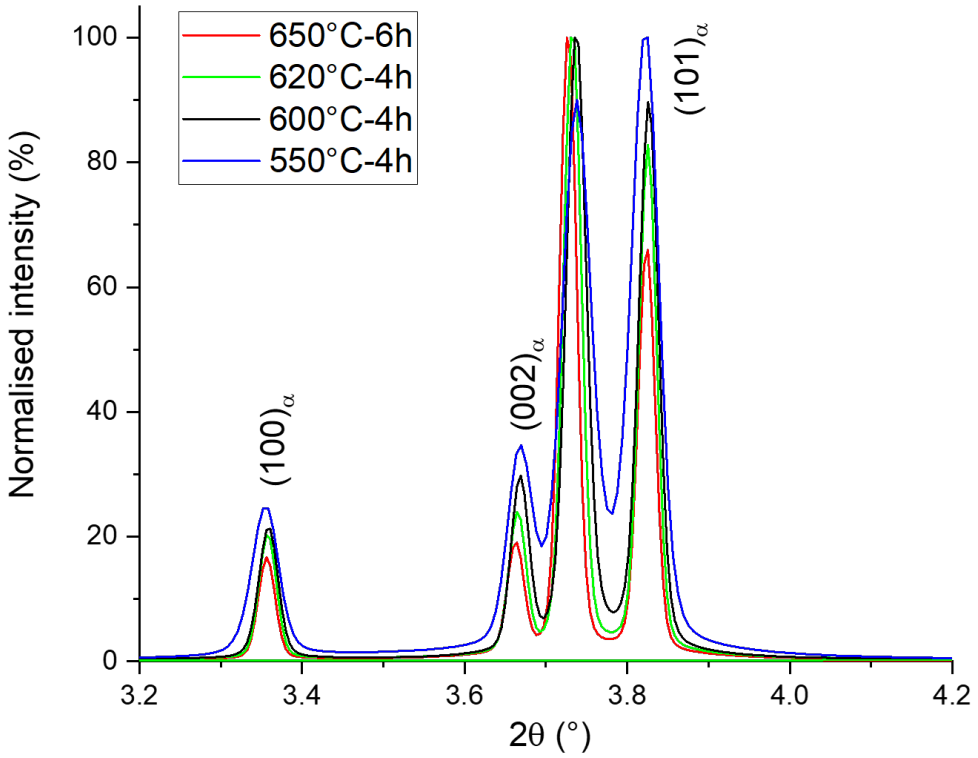


FIGURE 4.7 – Diffractogrammes en fin de maintien isotherme pour les quatre température étudiées : les pics sont indexés par la phase α.

4.4.2 Identification des phases

Sur la figure 4.7, nous avons reporté les diffractogrammes normalisés [2] des échantillons trempés à l'issue des quatre traitements complets. Tous les pics peuvent être indexés par les phases β et α, comme le montre la figure 4.7 sur un domaine angulaire restreint autour du pic $(110)_\beta$. À l'issue de tous les maintiens, la phase α est présente. Par ailleurs, lorsque la température de maintien diminue, l'intensité des pics d'α augmente. Conjointement, la largeur des pics à mi-hauteur des pics de la phase α augmente lorsque la température de maintien diminue.

Nous avons superposé sur la figure 4.8 les diffractogrammes obtenus à différents instants du maintien à 550 °C. De manière générale, la hauteur des pics associés à la phase α augmente au cours du maintien. Par ailleurs, on remarque au début du maintien la présence d'un doublet de pics vers 5,8° qui évolue vers le pic $(110)_\alpha$. Dans la littérature [139, 140], la présence de doublets aux positions angulaires correspondant aux plans (100), (101), (102) et (110) de la phase α est associée à la phase orthorhombique α''. Dans notre cas, il est plus difficile de détecter la présence de tels doublets pour le pic $(101)_\alpha$ car il est proche du pic $(110)_\beta$. D'autre part, les pics $(100)_\alpha$, $(102)_\alpha$ présentent un élargissement significatif qui pourrait être attribué à la superposition de doublets très proches et relativement larges.

Nous avons comparé l'évolution des diffractogrammes à la position angulaire du pic $(110)_\alpha$ lors des quatre maintiens sur la figure 4.9. On remarque tout d'abord que la transformation de la phase β est d'autant plus rapide que la température est basse. En outre, on observe la présence de doublets en début de maintien à toutes les températures sauf à 650 °C. Ceux-ci évoluent d'autant plus rapidement vers le pic $(110)_\alpha$ que la température est élevée. Il est possible d'indexer les diffractogrammes

2. On normalise les diffractogrammes par rapport à la hauteur du plus grand pic.

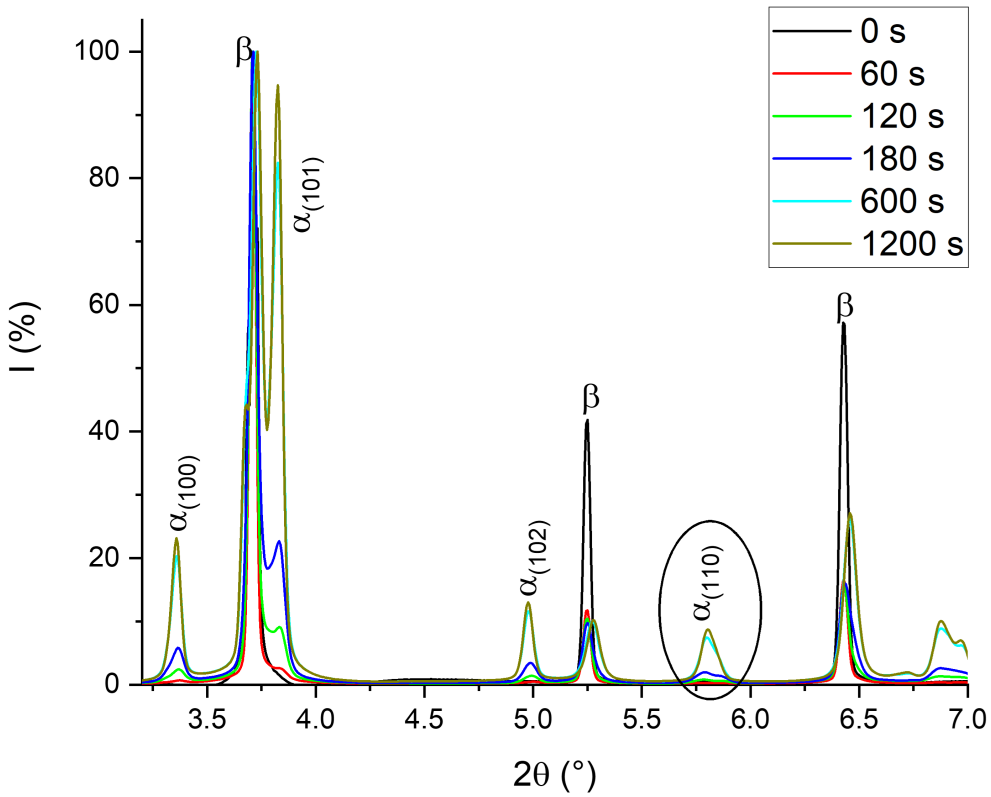


FIGURE 4.8 – Superposition des diffractogrammes au cours du maintien isotherme pour la température de 550 °C.

présentant ces doublets avec la phase orthorhombique α'', le doublet correspondant aux plans (200) et (130) de la phase α''. Bien qu'il soit possible d'indexer les diffractogrammes en considérant à la fois les phases α'' et α tout au long des maintiens, nous avons décidé pour des raisons de robustesse de changer la nature de la phase pour l'indexation à cinq minutes de maintien pour $T < 650\,°C$. Ainsi, pour les températures comprises entre 550 °C et 620 °C, la formation de la phase α se déroule en deux étapes :

$$\beta \rightarrow \beta + \alpha'' \rightarrow \beta + \alpha$$

Pour la température de 650 °C, la phase α se forme directement à partir de la matrice β :

$$\beta \rightarrow \beta + \alpha$$

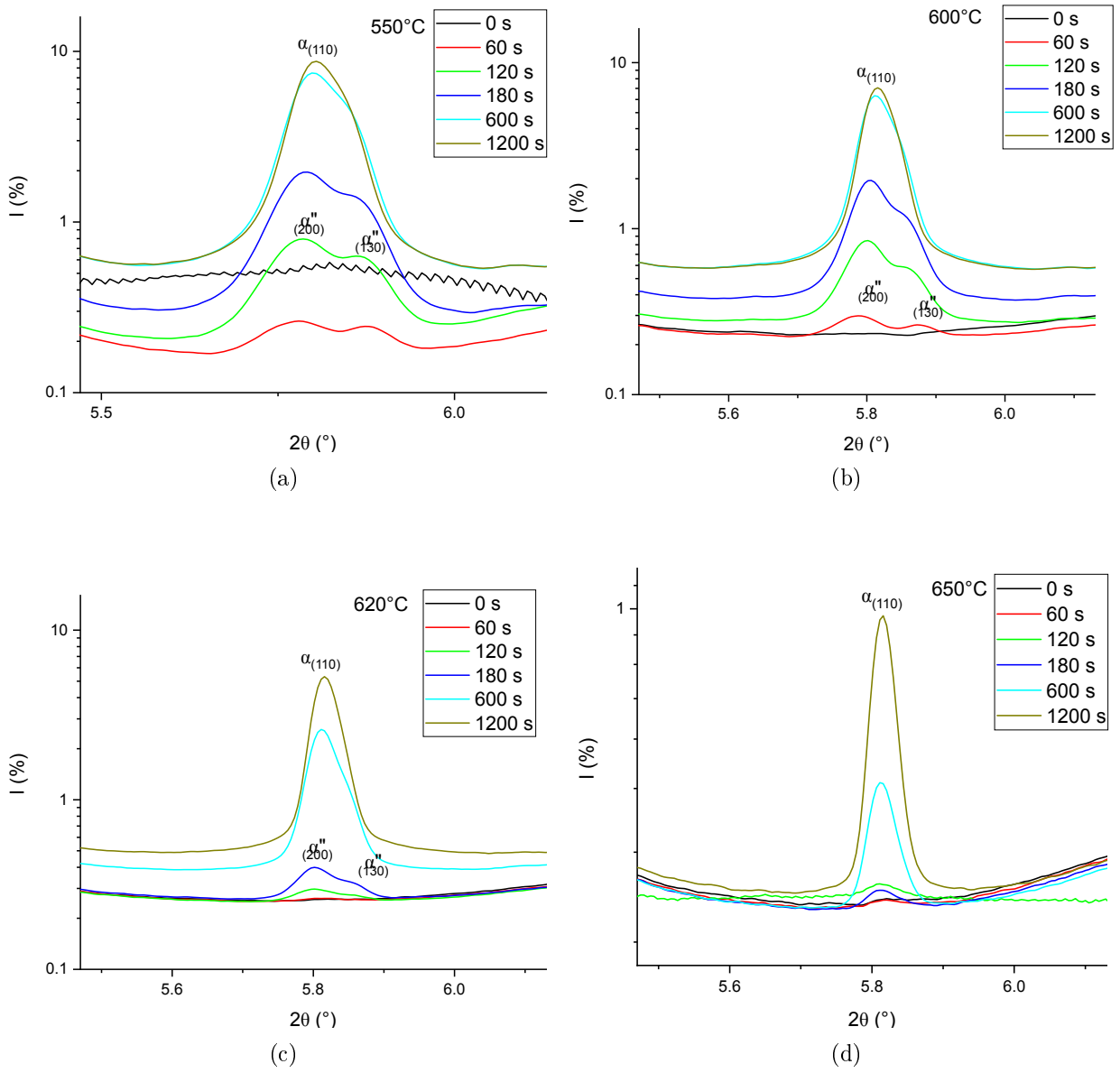
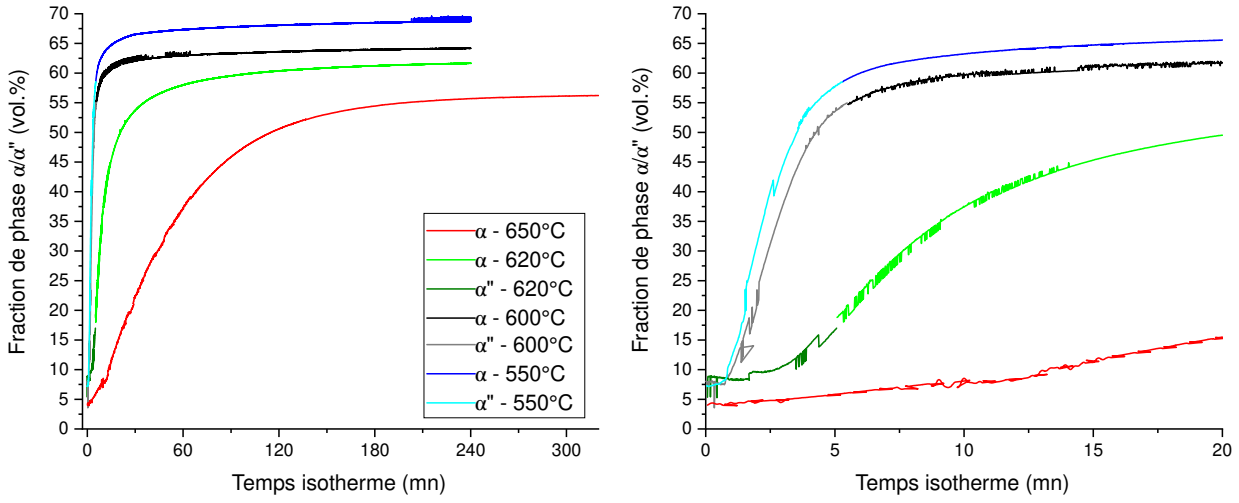


FIGURE 4.9 – Évolution au cours du temps des diffractogrammes à la position angulaire du pic $(110)_\alpha$ pour les maintiens à (a) 550 °C, (b) 600 °C, (c) 620 °C, (d) 650 °C.



(a) (b)

FIGURE 4.10 – Évolution des fractions volumiques des phases α'' ($t \leq 5\,\text{min}$) et α au cours de maintiens isothermes obtenus en DRXHE : a) sur l'ensemble des maintiens ; b) sur les vingt premières minutes.

4.4.3 Évolution des fractions de phases

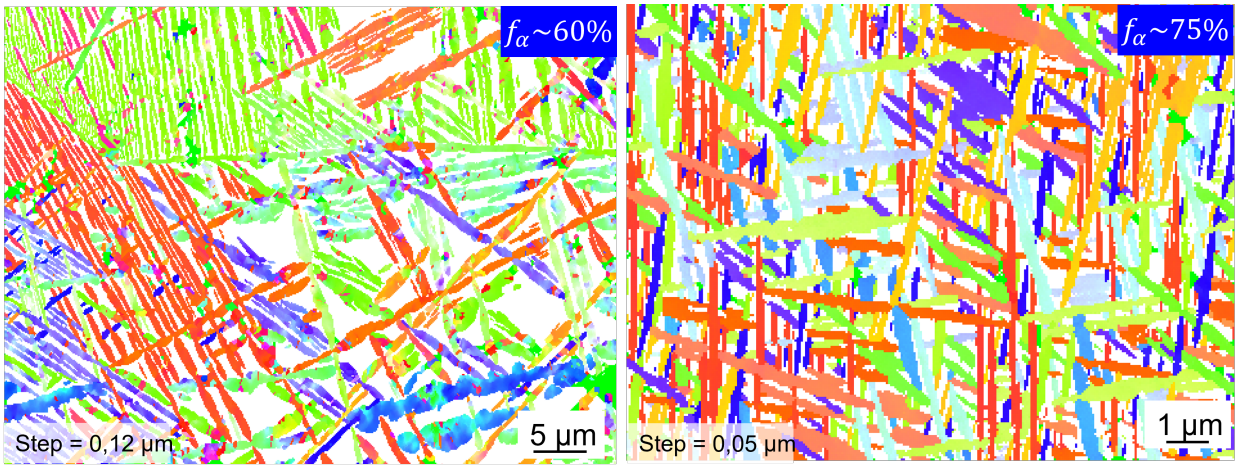
Les fractions volumiques des phases α''/α ont été déterminées par analyse Rietveld. Nous avons utilisé le logiciel Fullprof en mode routine pour réaliser rapidement l'affinement des diffractogrammes d'un même maintien. Comme abordé à la section 2.1.4.4, nous avons considéré que tout le molybdène est contenu dans la phase β à une concentration correspondant à la fraction finale, soit $c^{\beta}_{\text{Mo}} = c^{0}_{\text{Mo}}/f^{\text{final}}_{\beta}$. Nous avons réalisé des analyses EDS complémentaires (Annexe C) pour vérifier qu'α est en effet très pauvre en Mo à la fin des traitements. Bien qu'il soit probable que ce ne soit pas le cas aux premiers instants des transformations, notamment quand c'est la phase α'' qui apparaît, l'analyse de sensibilité de l'analyse Rietveld vis-à-vis de la concentration en Mo dans α (§2.1.4.4) nous permet d'être confiant dans les prédictions à 2 % près.

Les cinétiques de formation des phases α''/α sont présentées sur la figure 4.10. Les fractions de phases augmentent de manière monotone avec le temps et semblent tendre asymptotiquement vers une valeur maximale qui dépend de la température. Plus la température de maintien est basse, plus les transformations sont rapides et plus la fraction atteinte en fin de maintien est grande. Par ailleurs, on observe une remarquable continuité des évolutions et de leurs vitesses même quand les transformations commencent avec la phase α''. Dans la suite, nous désignerons indifféremment les fractions des phases α'' et α par f_{α}.

4.5 Caractérisation microstructurale

4.5.1 Morphologies

Les figures 4.11 et 4.12 comparent les microstructures observées au MEB (BSE) et par EBSD à deux instants différents durant les maintiens isothermes (tableau 4.2). Les micrographies de la figure 4.12 montrent clairement que la microstructure s'affine lorsque la température de maintien diminue. Les cartographies EBSD de la figure 4.11 mettent en évidence un changement notable de morphologie entre 650 °C et les températures plus basses, en accord avec ce qui est généralement observé dans les alliages de titane industriels (par ex. [21]).
À 650 °C, la phase α se forme en premier lieu aux joints de grains β (α_{GB}), puis croît sous forme de colonies de lamelles (α_{WGB}) du même variant cristallographique vers l'intérieur des grains : La longueur des lamelles est grossièrement du même ordre de grandeur que la taille des grains dans lesquels poussent les colonies. Entre 30 min et 6 h (Fig. 4.12a-b), le nombre de lamelles semble augmenter, et les lamelles s'épaissir légèrement.
À des températures plus basses, à partir de 620 °C, la phase α apparaît de manière homogène dans les grains. Cette morphologie est donc qualifiée d'intragranulaire et notée α_{WI}. Les lamelles sont plus courtes et en nombre bien plus important que dans la morphologie α_{WGB}. On peut noter sur la micrographie de la figure 4.12c, qu'on observe encore de courtes colonies aux ex-joints de grains β/β à 620 °C. La transition entre les morphologies de hautes et basses températures se situe vraisemblablement autour des 620 °C. Enfin, on observe que le contraste chimique entre les phases α et β est plus faible à 550 °C suggérant que le partitionnement en Mo entre ces deux phases est plus faible qu'aux températures plus élevées. Même s'il faut être prudent sur l'interprétation de ce contraste, la différence entre le début de la transformation (18 min) et la fin du maintien (4 h) semble suggérer que le partitionnement en Mo est progressif à cette température.



(a) (b)

FIGURE 4.11 – Cartographies EBSD en IPF de la phase α : a) après un maintien à 650 °C pendant 6 h ; b) après un maintien à 620 °C pendant 4 h.

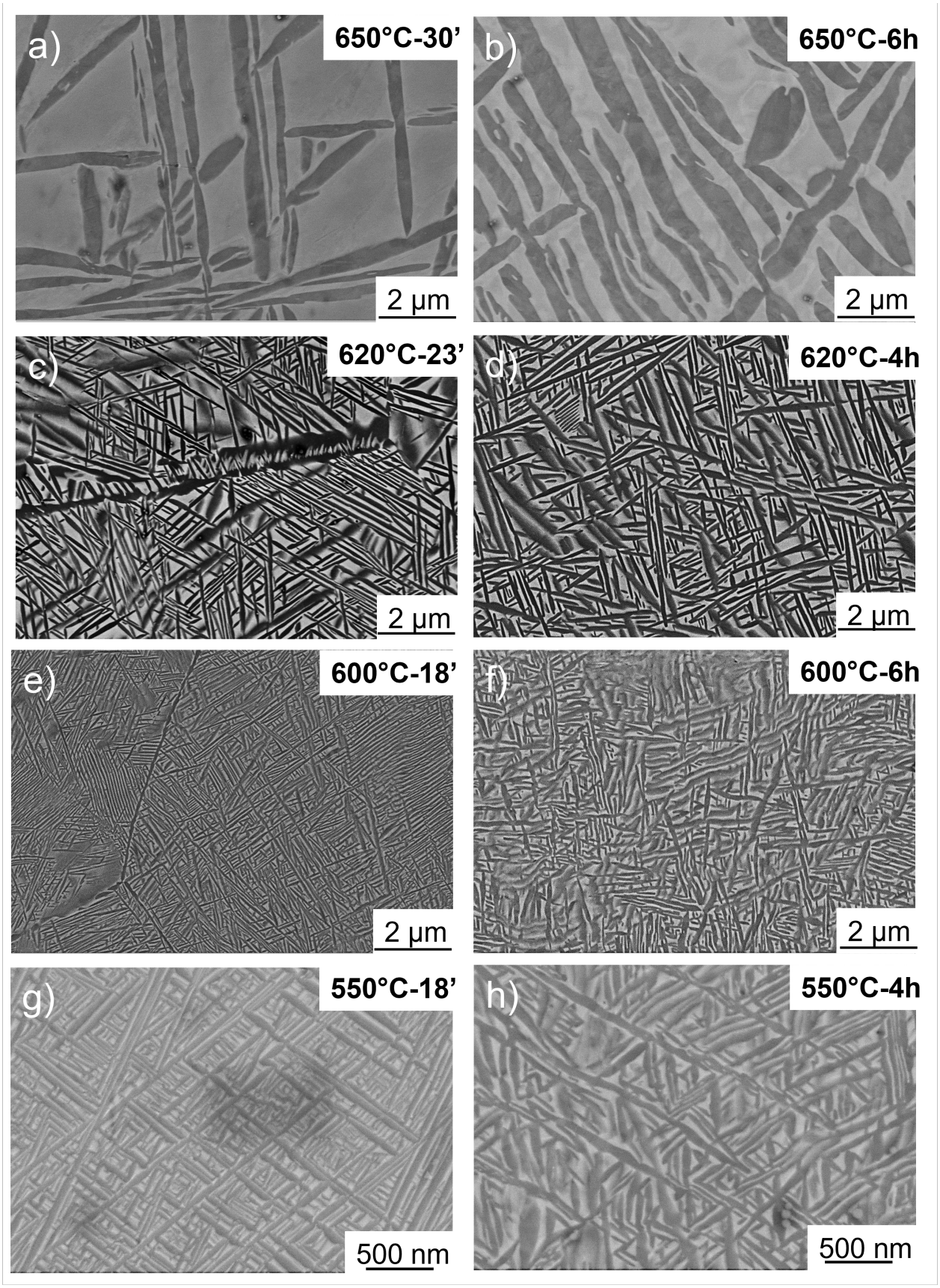


FIGURE 4.12 – Microstructures obtenues pour les quatre températures de maintien isotherme pour des temps intermédiaires et en fin de maintien.

4.5.2 Grandeurs caractéristiques

Nous avons utilisé des séries d'images MEB en mode BSE comme celles de la figure 4.12 pour déterminer la fraction volumique des phases et l'épaisseur moyenne des lamelles α par analyse d'images.

La détermination de la fraction volumique est immédiate après seuillage des niveaux de gris, profitant de la partition du Mo entre les deux phases. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4.3. Elles sont en bon accord avec les valeurs obtenues par DRXHE, en tenant compte de l'incertitude non négligeable de l'analyse d'images. Sur l'intervalle de températures étudié, plus la température est basse et plus la fraction de phase α est élevée en fin de maintien. Par ailleurs, on retrouve visuellement sur les micrographies de la figure 4.12a-b la forte augmentation de la fraction de phase α entre le temps intermédiaire et le temps final à 650 °C, contrairement aux autres températures.

Nous avons déterminé manuellement sur les mêmes séries d'images MEB-BSE les épaisseurs moyennes des lamelles. Les distributions d'épaisseur sont représentées sur la figure 4.13.
Les valeurs moyennes des épaisseurs de lamelles et leurs évolutions respectives aux différentes températures sont reportées dans le tableau 4.3 et repérées sur la figure 4.13. À toutes les températures, les lamelles s'épaississent au cours des maintiens, comme attendu pour des transformations diffusives. Les vitesses d'épaississement déduites des mesures, qui constituent des bornes inférieures des vitesses de croissance instantanées réelles, sont de l'ordre de quelques $\mathrm{nm\,h^{-1}}$. Même s'il est difficile d'interpréter ces valeurs en raison des incertitudes associées aux mesures, leur hiérarchie paraît cohérente avec la hiérarchie des variations de fraction de phase α (si l'on excepte la vitesse à 600 °C). Quelle que soit la température, les distributions sont relativement larges : les écarts-types sont du même ordre de grandeur que les moyennes. Il est ainsi difficile de distinguer, dans ces dispersions, la part liée au processus de germination et croissance des lamelles, de celle due aux biais de mesure sur des coupes 2D. Les courbes gaussiennes superposées aux histogrammes, centrées sur les moyennes et de largeur égale aux écarts-types, servent uniquement à guider l'œil. Si, à 650 °C, les classes de taille sont globalement plus élevées que pour les températures inférieures, l'évolution entre 30 min et 6 h se traduit surtout par une augmentation du nombre de lamelles dans toutes les classes, sans translation notable de la distribution vers les grandes épaisseurs. Ce comportement contraste avec celui observé à plus basse température, où l'évolution s'accompagne d'un déplacement progressif des distributions vers les épaisseurs plus importantes. Cette différence est cohérente avec celle observée sur la fraction de phase : à 650 °C, celle-ci continue d'évoluer entre les deux durées considérées, alors qu'à plus basse température, elle semble avoir déjà atteint un état quasi stable dès 30 min.

TABLE 4.3 – Caractéristiques microstructurales (fraction de phase α f_α, épaisseur moyenne $\langle e \rangle$, vitesse d'épaississement apparente v_{app}, densité d'interface S_V, variation de densité d'interface ΔS_V) obtenues durant les différents maintiens (durée t_{iso} et température T).

T (°C)	t_{iso} (min)	f_α DRXHE ($\%_{\mathrm{vol}}$)	f_α MEB ($\%_{\mathrm{vol}}$)	$\langle e \rangle$ (nm)	v_{app} ($\mathrm{nm\,h^{-1}}$)	S_V ($\mu\mathrm{m}^{-1}$)	ΔS_V ($\mu\mathrm{m}^{-1}$)
650	30	23	30 ± 7	374 ± 159	$8{,}2 \pm 57{,}6$	$1,23$	$1,44$
	360	56	56 ± 2	419 ± 274		$2,68$	
620	23	51	55 ± 3	81 ± 31	$4{,}2 \pm 14{,}2$	$12,6$	$0,2$
	240	62	$60{,}0 \pm 0{,}5$	96 ± 41		$12,8$	
600	18	62	55 ± 10	47 ± 18	$8{,}9 \pm 9{,}2$	$26,4$	$-10,4$
	240	64	62 ± 5	80 ± 29		16	
550	18	65	64 ± 7	28 ± 10	$2{,}2 \pm 4{,}2$	$46,4$	-8
	240	69	64 ± 7	36 ± 12		$38,4$	

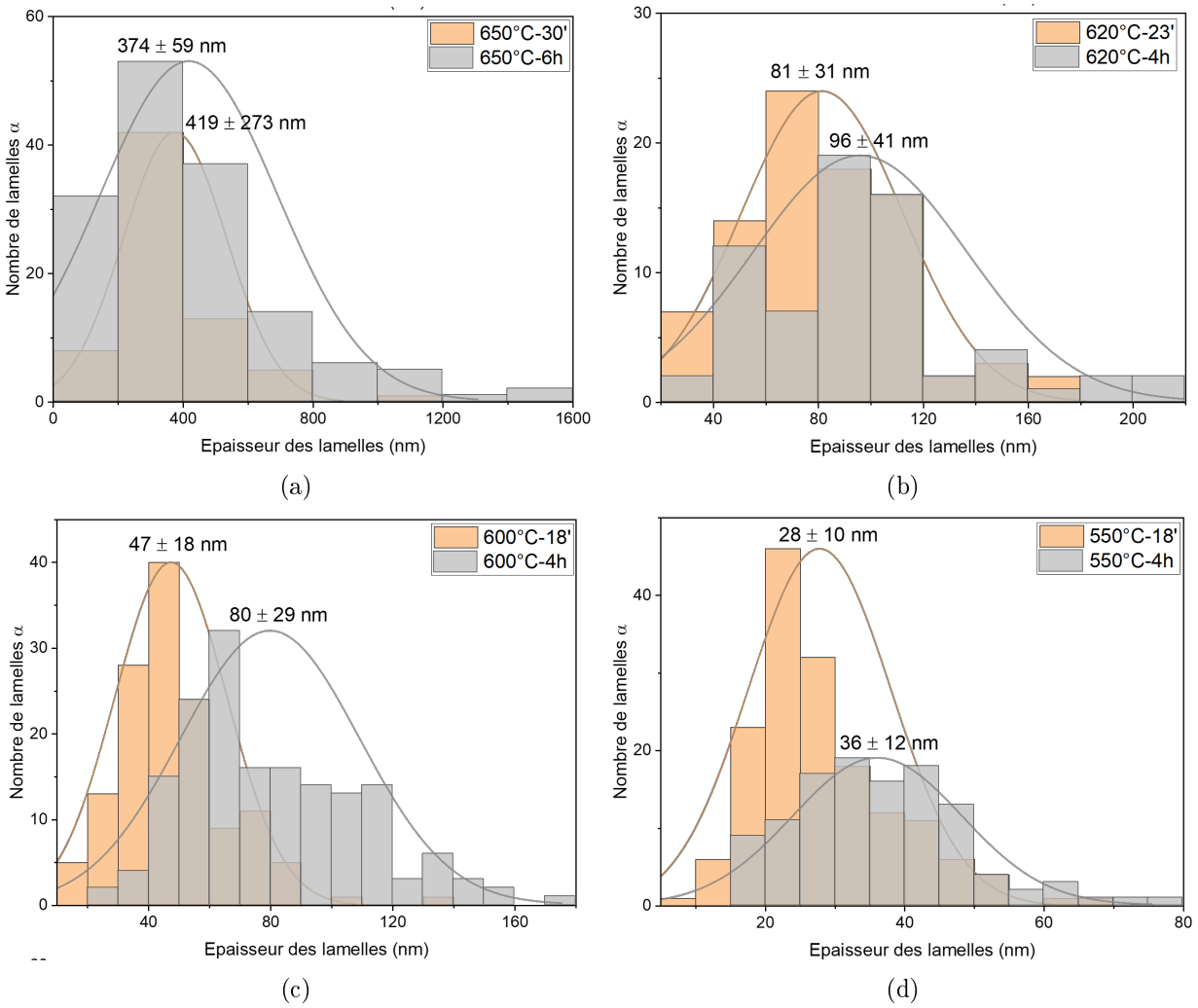


FIGURE 4.13 – Distribution des épaisseurs des lamelles α : (a) à 650 °C après 30 min et 6 h. (b) à 620 °C après 23 min et 4 h, (c) à 600 °C après 18 min et 4 h, (d) à 550 °C après 18 min et 4 h,

Enfin, nous avons cherché à déterminer l'évolution des surfaces spécifiques S_V d'interface α/β susceptibles de jouer un rôle dans l'évolution des résistivités électriques, comme nous l'avons vu au chapitre précédent (§4) pour la précipitation de la phase ω dans l'alliage Ti-15Mo. Dans la mesure où la microstructure est constituée de lamelles, un calcul géométrique approché donne [3] :

$$S_V \approx k \frac{f_\alpha}{\langle e \rangle}, \tag{4.1}$$

où f_α est la fraction volumique de la phase α (nous avons considéré la mesure par DRXHE, plus fiable que celle par analyse d'images), et $\langle e \rangle$ l'épaisseur moyenne des lamelles (tableau 4.3). k est un facteur $\mathcal{O}(1)$, dépendant principalement de la distribution des orientations des lamelles et de celle de leurs rapports d'aspect. Pour des lamelles infinies (ou infiniment fines) $k = 2$, valeur que nous avons choisie par simplicité.
Cette estimation (Tab. 4.3) montre que la densité d'interfaces décroît systématiquement lorsque la température de maintien augmente. Sur l'intervalle 550 °C–650 °C, S_V varie d'environ un facteur dix

3. On aurait également pu mesurer la densité surfacique L_A des périmètres des lamelles sur les images seuillées pour en déduire leur surface spécifique par la relation stéréologique classique $S_V = 4/\pi L_A$

en fin de maintien, reflétant l'effet combiné d'un accroissement significatif de l'épaisseur moyenne des lamelles et d'une augmentation modérée de la fraction volumique (de l'ordre de $10\,\%_{\text{vol}}$ sur le même intervalle). En considérant les évolutions temporelles, on observe un changement de signe de ΔS_V entre 650 °C (variation positive) et 550 °C (variation négative). Ce comportement suggère qu'à haute température, l'augmentation de la fraction f_α domine, tandis qu'aux températures basses, l'épaississement des lamelles pour une augmentation faible de f_α tend à réduire S_V. À 600 °C, l'amplitude conséquente de ΔS_V est difficile à interpréter et est associée à la forte vitesse apparente. Étant donné l'ampleur des écarts-types sur $\langle e \rangle$, ces conclusions restent qualitatives et mériteraient d'être consolidées par des caractérisations complémentaires.

4.6 Discussion

Commençons par considérer le cas du maintien à 650 °C, singulier parmi les traitements que nous avons réalisés. En effet, rappelons qu'à cette température, nous avons mesuré une évolution significative de la fraction de phase α sur la durée du maintien, la cinétique de transformation étant la plus lente de toutes celles étudiées (Fig. 4.10).
Nous avons reporté sur la figure 4.14 l'évolution en fonction du temps de la résistivité et celle de f_α. Les deux sont très similaires. Cette similarité se traduit par une courbe rouge quasi-linéaire sur la figure 4.15 où nous avons tracé la résistivité en fonction de f_α. Ce comportement est celui qui est classiquement utilisé dans la littérature (§1.2.4) pour quantifier les cinétiques de transformation et établir les diagrammes TTT dans les alliages industriels [65, 67]. On peut souligner que le même accord a déjà été rapporté dans les thèses de Fabien Bruneseaux [114] (Fig. 4.43 [4]) et de Morgan Goetz [7] (Fig. 3.21 [5]).

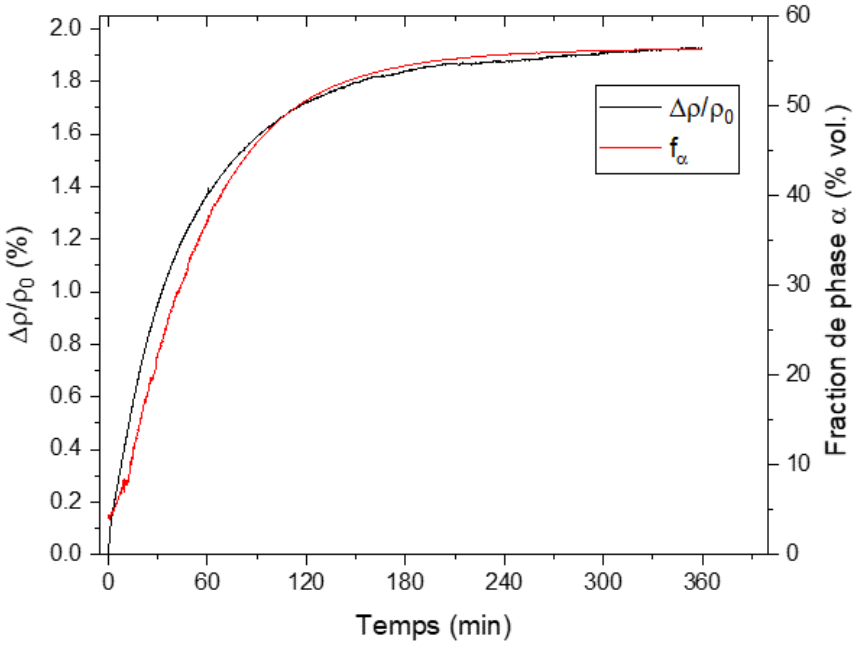


FIGURE 4.14 – Évolution au cours du temps de la fraction d'α au cours du maintien à 650 °C.

4. On remarquera que les courbes de résistivité ont été tronquées à l'approche du palier de f_α.
5. Sur les courbes de cet auteur, on notera la décroissance de la résistivité aux temps longs pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$

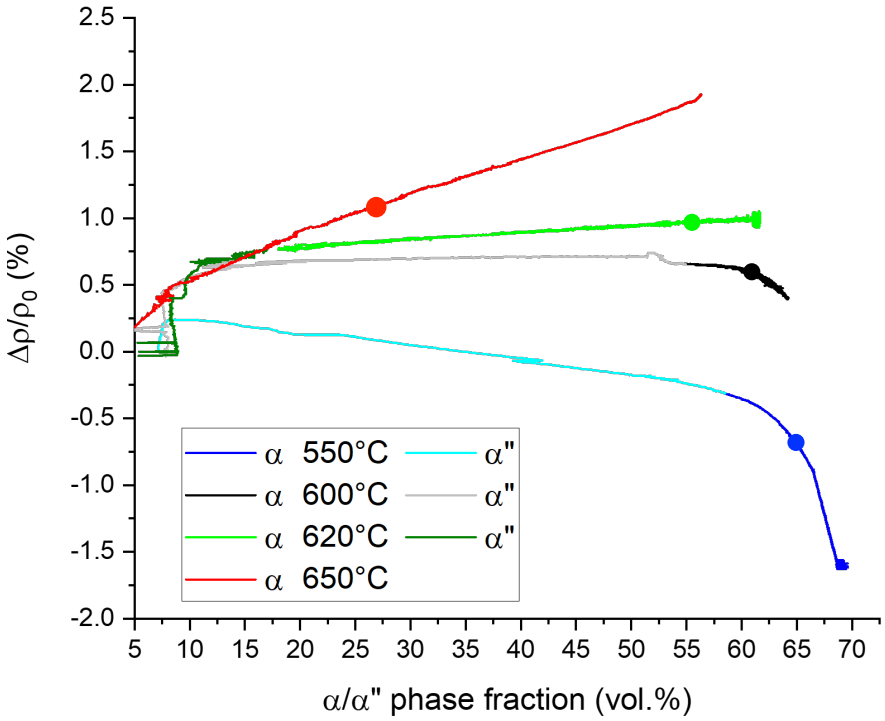


FIGURE 4.15 – Évolution de la résistivité électrique en fonction de la fraction de phase α''/α formée. Les ronds correspondent aux traitements interrompus (Tab. 4.2 et 4.3).

Si on se réfère aux bornes d'Hashin-Shtrikman dont l'écart à une loi de mélange commence à être prononcé à partir de 20 % de contraste de résistivité (Fig. 2.25), on peut comprendre pourquoi la courbe est linéaire si on considère uniquement les résistivités intrinsèques des phases. On peut en effet estimer ce contraste en utilisant les mesures au cours du chauffage (Fig. 4.2a), en calculant l'écart maximal entre la résistivité mesurée et l'extrapolation de la résistivité de la phase β en dessous de T_β. Le maximum de l'écart est d'environ 4 µΩ cm à 700 °C, ce qui correspond à un contraste de l'ordre de 2,5 %.
Enfin, il semble difficile d'interpréter pourquoi la pente est plus forte jusqu'à 10 $\%_{vol}$ de phase α, l'incertitude associée à la détermination de la fraction de la nouvelle phase étant plus grande. Néanmoins, si comme pour la phase ω_{iso} dans Ti15Mo, une résistivité supplémentaire est associée à l'interface α/β, l'augmentation rapide de la résistivité pourrait être attribuée à l'apparition de nouveaux précipités et l'augmentation concomitante de la surface spécifique S_V des interfaces. Si l'on retient cette hypothèse, la variation de S_V contribuerait également à l'augmentation de la résistivité sur la seconde partie de la courbe. En effet, nous avons relevé une valeur significative de ΔS_V (Tab. 4.3) entre le temps intermédiaire repéré par le point rouge et la fin du traitement isotherme. Il est malheureusement difficile de comprendre pourquoi les interfaces contribueraient de manière linéaire à l'évolution de la résistivité avec f_α, sauf à supposer que leur résistivité reste raisonnable de telle sorte que le comportement de la résistivité reste identique à celui des bornes de HS [6].

Le traitement à 620 °C est tracé en vert sur la figure 4.15. On observe une forte augmentation de la résisitivité relative sur les quinze premiers $\%_{vol}$ de phase formée, indexée comme étant de la phase α''. Il faut souligner que la qualité du dépouillement Rietveld (quantifiée par le χ^2 de la régression)

6. C'est ce que suggère la figure 2.27 dans le cas de précipités sphériques, même si la transposition à des plaquettes mériterait d'être consolidée.

est moins bonne sur ces premiers pourcents. Par la suite, la résistivité augmente linéairement mais faiblement avec f_α jusqu'à la fraction maximale d'environ 62 $\%_{\text{vol}}$. Le comportement est donc relativement similaire à celui du maintien à 650 °C. L'augmentation initiale correspondrait à l'apparition de nouveaux précipités de phase α''. Si l'on retient cette interprétation, le nombre de précipités serait plus important à 620 qu'à 650 °C, ce qui semble cohérent avec les micrographies des figures 4.11 et 4.12. Pour expliquer que la pente de la partie linéaire est plus faible qu'à 650 °C, on peut invoquer deux raisons. En premier lieu, la différence $\rho_\alpha - \rho_\beta$ qui fixe le signe et l'amplitude de la variation de résistivité pendant l'apparition d'α diminuerait avec la température. En utilisant à nouveau la courbe au chauffage de la figure 4.2, on remarque que cette différence diminue en effet avec la température, en dessous de 700 °C. En second lieu, si l'on attribue une contribution interfaciale à la résistivité, la pente serait plus faible si cette contribution était plus modeste qu'à 650 °C. C'est ce que semble suggérer l'estimation de ΔS_V dans le tableau 4.3 pour la fin de la transformation.

Examinons maintenant le cas des deux températures les plus basses, 600 °C et 550 °C (courbes noire/grise et bleues sur la figure 4.15. Jusqu'à environ 55 $\%_{\text{vol}}$ de phase α, les courbes sont similaires aux deux précédentes, à savoir une augmentation rapide mais modérée de la résistivité sur les quinze premiers pourcents, suivie d'une variation linéaire. Les pentes sont néanmoins quasi nulle pour 600 °C et négative pour 550 °C. La tendance générale est donc une diminution de la pente lorsque la température de maintien diminue. On peut avancer les mêmes arguments que précédemment pour expliquer cette évolution. D'une part, la différence $\rho_\alpha - \rho_\beta$ diminue avec la température de telle sorte que la contribution volumique à l'évolution de la résistivité devient de plus en plus faible. D'autre part, l'estimation de ΔS_V dans le tableau 4.3 montre que la densité d'interfaces diminue à la fin des maintiens à ces deux températures. Si l'on suppose que cette diminution commence dès $f_\alpha = 15\,\%$ et qu'on retient l'hypothèse d'une contribution interfaciale positive à la résistivité, la diminution de S_V se traduirait par une diminution de la résistivité effective. Ainsi, à 600 °C, les contributions volumiques et interfaciales se compenseraient, alors qu'à 550 °C, la contribution interfaciale l'emporterait.
Enfin, pour ces deux températures les plus basses, on observe une chute de la résistivité sur les cinq à dix derniers $\%_{\text{vol}}$ de phase α formés, qu'il est donc impossible d'attribuer à une contribution volumique mais principalement à la contribution interfaciale. Cette chute serait donc la signature du mûrissement de la microstruture qu'on observe qualitativement sur les micrographies de la figure 4.12e-h.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ dans l'alliage Ti-10Mo lors de maintiens isothermes entre 550 °C et 650 °C, en combinant des mesures in situ de résistivité électrique et de DRXHE, complétées par des caractérisations microstructurales.

Nous avons mis en évidence deux chemins de transformation distincts selon la température. À 650 °C, la phase α se forme directement à partir de la matrice β, tandis qu'aux températures inférieures, une phase intermédiaire orthorhombique α'' apparaît transitoirement avant de se transformer en phase α hexagonale compacte. Sans qu'on puisse attribuer avec certitude que la différence de chemin en soit la cause, on observe un changement morphologique marqué : à haute température, la phase α croît sous forme de colonies de lamelles aux joints de grains β, alors qu'à plus basse température, elle précipite de manière intragranulaire sous forme de fines lamelles plus nombreuses.

L'analyse conjointe des cinétiques de transformation et des évolutions de résistivité a révélé des comportements contrastés. À 650 °C, la résistivité augmente de manière monotone et quasi-linéaire avec la fraction de phase α, conformément aux observations classiques de la littérature sur les alliages industriels. Ce comportement linéaire s'explique par le faible contraste de résistivité entre les phases α et β (environ 2,5 %), compatible avec une loi de mélange. À 620 °C, l'évolution reste similaire bien que la pente soit plus faible. En revanche, aux températures de 600 °C et 550 °C, les évolutions deviennent non monotones : après une augmentation initiale, la résistivité décroît alors même que la fraction de phase α continue d'augmenter..

Pour interpréter ces observations, nous avons considéré qualitativement, et par analogie avec l'analyse du chapitre précédent, deux contributions à la résistivité effective : une contribution volumique liée aux fractions et résistivités intrinsèques des phases, et une contribution interfaciale liée à la densité d'interfaces α/β. La première dépend de la différence $\rho_\alpha - \rho_\beta$ qui diminue avec la température, comme le suggère la courbe de chauffage. La seconde dépend de la surface spécifique S_V des interfaces, que nous avons estimée à partir des fractions de phase et des épaisseurs moyennes de lamelles. Cette estimation montre que S_V augmente à 650 °C (apparition continue de nouvelles lamelles), reste quasi constante à 620 °C, puis diminue aux températures plus basses (mûrissement des précipités). Ainsi, à basse température, la diminution de S_V induirait une diminution de résistivité qui compense, voire dépasse, la contribution volumique positive. Cette interprétation confirme l'importance de la contribution interfaciale, déjà mise en évidence dans l'étude de la phase ω_{iso} dans l'alliage Ti-15Mo.

Cette étude comporte néanmoins plusieurs limitations. Contrairement au chapitre précédent sur la précipitation d'ω_{iso}, nous n'avons pas pu modéliser quantitativement le signal de résistivité. La principale difficulté réside dans complexité de la microstructure constituée de lamelles enchevêtrées : elle ne permet pas d'appliquer directement le modèle d'homogénéisation avec interfaces développé au chapitre précédent. Par ailleurs, l'estimation de la densité d'interfaces S_V par un calcul géométrique approché reste une approximation dont la validité dépend de la distribution réelle des orientations et des rapports d'aspect des lamelles. Enfin, les différences observées entre les mesures réalisées au DCR et celles effectuées au synchrotron (atmosphère, dispositif de mesure) n'ont pas pu être élucidées.

Plusieurs perspectives se dégagent donc pour approfondir cette étude. Une caractérisation tridimensionnelle des précipités par reconstruction EBSD sériée permettrait d'accéder à des grandeurs géométriques plus représentatives (volume, surface, rapport d'aspect) et de calculer plus rigoureusement la densité d'interfaces.
Le développement d'un modèle d'homogénéisation avec interfaces adapté aux morphologies lamellaires, ou l'utilisation de méthodes numériques (éléments finis, FFT), permettrait de tester quantitativement les hypothèses formulées et de déterminer, par méthode inverse, l'évolution des résistivités intrinsèques des phases en fonction de la température.
Enfin, au-delà de la validation du modèle, de tels calculs offriraient les moyens d'interpréter pleine-

ment la richesse des signaux de résistivité, dont certains comportements demeurent encore incompris. En particulier, la sensibilité de ces signaux à la surface spécifique des interfaces ouvre la perspective d'étudier indirectement les cinétiques de germination et de mûrissement, étapes difficilement accessibles par les méthodes globales classiques telles que la dilatométrie ou la calorimétrie.

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était de tester quantitativement les hypothèses couramment admises pour l'interprétation des mesures de résistivité électrique lors de transformations de phases dans les alliages de titane. Plus précisément, il s'agissait d'évaluer la validité des lois de mélange simples habituellement employées et d'identifier les contributions microstructurales gouvernant l'évolution de la résistivité effective.
Pour répondre à cette problématique, nous avons développé une démarche expérimentale couplant des mesures *in situ* de résistivité électrique et de diffraction des rayons X à haute énergie (DRXHE) au synchrotron, complétées par des caractérisations microstructurales fines (MET, MEB). Cette approche a été appliquée à deux alliages binaires du système modèle Ti-Mo présentant des transformations et des morphologies différentes : la précipitation nanométrique de la phase ω dans Ti15Mo (300–400 °C) et la formation de la phase α micrométrique et lamellaire dans Ti10Mo (550–650 °C). Pour analyser ces résultats, nous nous sommes appuyés sur un modèle d'homogénéisation simple, développé spécifiquement pour étude.

Le résultat fondamental de ce travail est la démonstration que la résistivité effective d'un alliage ne peut être correctement décrite par une simple loi de mélange volumique des phases. La prise en compte de la contribution des interfaces précipités/matrice est impérative pour comprendre et reproduire les évolutions expérimentales observées.
Cette contribution interfaciale se manifeste de manière particulièrement spectaculaire dans l'alliage Ti15Mo lors de la formation de la phase ω_{iso} sous forme de précipités nanométriques : la résistivité présente un comportement non monotone alors que la fraction volumique de phase ω croît continûment. Ce comportement, observé pour les trois températures étudiées (300, 350 et 400 °C), ne peut s'expliquer que par l'évolution de la densité d'interfaces au cours de la transformation. Dans l'alliage Ti10Mo, bien que les précipités α soient de taille micrométrique, le même type de comportement est observé de manière inattendue aux plus basses températures (550–600 °C), comportement qu'il n'est possible d'interpréter qu'à l'aide d'une contribution des interfaces.
Les interprétations résumées ci-dessus ont été élaborées grâce à un modèle d'homogénéisation développé pour le cas spécifique de la précipitation de la phase ω_{iso} dans l'alliage Ti15Mo, qui présente la morphologie la plus simple. Dans ce modèle l'interface est traitée comme une troisième phase possédant une résistivité propre et une épaisseur caractéristique. Couplé à une description simplifiée de l'évolution microstructurale, il reproduit bien les résistivités mesurées, notamment dans le régime de mûrissement où la densité d'interfaces décroît alors que la fraction volumique évolue peu.

L'analyse conjointe des deux systèmes étudiés révèle que l'évolution de la résistivité résulte d'une compétition entre deux contributions de natures différentes : la contribution volumique, liée aux fractions et résistivités intrinsèques des phases, qui tend à augmenter la résistivité lorsque la fraction de précipités croît (si $\rho_\alpha > \rho_\beta$ ou $\rho_\omega > \rho_\beta$) ; la contribution interfaciale, liée à la densité surfacique des interfaces α/β ou ω/β et à leur résistivité propre ρ_i.
L'importance relative de ces deux contributions dépend fortement du contraste de résistivité entre les phases, et de la taille caractéristique et morphologie de ces phases. Dans l'alliage Ti15Mo, le

contraste $\rho_\omega - \rho_\beta$ est modéré ($\approx 10\,\%$), ce qui amplifie l'importance relative de la contribution interfaciale. Dans l'alliage Ti10Mo, le contraste $\rho_\alpha - \rho_\beta$ diminue avec la température et devient très faible aux basses températures (moins de 2 % à 600 °C), rendant la contribution interfaciale détectable même pour des précipités micrométriques. Pour les nano-précipités ω_{iso}, la densité d'interfaces est très élevée ($\geq 0{,}1\,\text{nm}^{-1}$) et la contribution interfaciale domine le signal. Pour les précipités α micrométriques, la densité d'interfaces est bien plus faible (de 1 à $0{,}45\,\mu\text{m}^{-1}$ selon la température) et la contribution volumique est prépondérante, sauf quand le contraste entre les phases devient faible. Sur la base de cette compétition, on peut proposer trois types d'évolution de la résistivité lors de maintiens isothermes.
Un premier type, caractéristique d'un processus de germination/croissance, où la résistivité augmente de manière monotone en raison de l'augmentation simultanée de la fraction volumique de la nouvelle phase et de la surface spécifique d'interfaces. C'est le cas de l'alliage Ti10Mo à 650 °C et 620 °C sur les durées des traitements réalisés. C'est également celui qui est généralement mis en avant pour établir les diagrammes TTT des alliages de titane.
Un deuxième type, caractéristique d'un processus de mûrissement durant lequel une fraction volumique quasi-stable ou légèrement croissante et une surface spécifique décroissante conduit à une diminution de la résistivité effective. Nous ne l'avons pas observé dans notre étude, mais des traitements isothermes sur la remise en solution partielle de microstructures initialement biphasées seraient susceptibles de fournir un tel signal.
Enfin, une évolution non monotone correspondant à la succession des deux types précédents. C'est ce qu'on observe aux températures les plus hautes dans le Ti15Mo (350 et 400 °C) et aux températures les plus basses dans le Ti10Mo (550 et 600 °C). Mais c'est également ce qu'on devrait observer aux autres températures pour des durées suffisamment longues (plus grandes que celles qui ont été étudiées) pour qu'un mûrissement prononcé de la microstructure opère.

L'ajustement du modèle d'homogénéisation sur les données expérimentales de Ti15Mo a permis de déterminer les résistivités intrinsèques des phases et des interfaces en fonction de la température, dans le domaine des traitements étudiés. Les valeurs de ρ_β s'avèrent en bon accord avec l'extrapolation depuis les hautes températures et la littérature. Nous avons obtenu des valeurs de ρ_ω légèrement supérieures à celles de β, en cohérence avec le comportement de ρ lors de la dissolution d'ω au chauffage. Enfin, les valeurs de la résistivité d'interface qui permettent de reproduire quantitativement les évolutions mesurées sont environ 30 % plus fortes que les résistivités des phases. Ces valeurs n'évoluent que très peu sur la gamme de 100 °C étudiée, suggérant que le caractère résistif des interfaces dépend davantage de leur structure cristallographique que de la composition chimique locale.

Ces résultats ont des implications directes pour l'utilisation de la résistivité électrique comme technique de suivi *in situ* des transformations de phases.
Les méthodes basées sur une simple corrélation linéaire entre résistivité et fraction de phase, largement utilisées pour établir les diagrammes TTT dans les alliages industriels, ne sont valables que dans des conditions restrictives : contraste de résistivité modéré, précipités de taille suffisante pour que la contribution interfaciale reste faible, absence de mûrissement significatif. Ces approches classiques atteignent donc rapidement leurs limites lorsque les transformations de phases s'accompagnent d'évolutions microstructurales plus complexes qu'une simple étape de croissance.
La sensibilité de la résistivité à la densité d'interfaces offre néanmoins un accès indirect à des informations microstructurales fines, notamment sur les cinétiques de germination et de mûrissement, difficilement accessibles par les méthodes globales classiques telles que la dilatométrie, la calorimétrie ou la diffraction. Cette richesse du signal de résistivité constitue un atout majeur de la technique, à condition d'en maîtriser l'interprétation.

Perspectives

Ce travail ouvre plusieurs perspectives de recherche, qui peuvent être organisées selon trois axes complémentaires.

En premier lieu, il s'agira d'enrichir les données expérimentales nécessaires à la validation et l'utilisation du modèle d'homogénéisation et de ses futurs extensions. La reconstruction EBSD sériée ou la tomographie permettraient d'accéder à des mesures directes et rigoureuses de la surface spécifique des interfaces, notamment pour les morphologies lamellaires complexes, réduisant ainsi les incertitudes liées aux approximations géométriques actuellement utilisées.
L'adaptation de la méthode de mesure quatre points à l'échelle micrométrique permettrait de mesurer directement la résistivité électrique de chaque phase individuelle. Ces mesures locales apporteraient des données d'entrée directes pour les modèles et permettraient de valider les valeurs de ρ_α, ρ_β et ρ_ω actuellement estimées par ajustement sur les mesures macroscopiques.
Enfin, le défi le plus ambitieux d'un point de vue expérimental consisterait à mieux comprendre l'origine physique de la résistivité des interfaces. Des techniques de caractérisation à haute résolution permettraient d'identifier les paramètres microstructuraux pertinents : composition chimique locale, structure cristallographique, contraintes, défauts...La spectroscopie de perte d'énergie des électrons en microscopie électronique en transmission (MET-EELS) pourrait peut-être apporter des informations sur la structure électronique locale aux interfaces, directement liée aux propriétés de transport. En parallèle, l'élaboration de bi-matériaux modèles par fabrication additive (DED), où les phases α et β seraient élaborées indépendamment avec des compositions contrôlées, offrirait la possibilité de mesurer directement la résistivité d'interfaces bien définies et ainsi d'accéder à des valeurs expérimentales de la résistivité d'interface ρ_i.

Parallèlement à l'enrichissement des données expérimentales, le développement du modèle d'homogénéisation lui-même doit être poursuivi pour améliorer sa capacité prédictive et étendre son domaine d'application. L'augmentation rapide de la résistivité observée en début de transformation dans l'alliage Ti15Mo suggère que la création continue de nouveaux germes contribue significativement à l'augmentation de la surface spécifique d'interface. L'intégration explicite de la germination dans le modèle, en couplant germination et croissance, permettrait de mieux reproduire les premiers instants des transformations et d'enrichir l'information accessible par la mesure de résistivité.
L'extension du modèle d'homogénéisation aux morphologies anisotropes, telles que les aiguilles ou les plaquettes, constitue un enjeu majeur pour traiter quantitativement le cas de la phase α. Le modèle analytique actuel repose sur l'hypothèse de précipités sphériques, ce qui limite sa pertinence pour des morphologies fortement allongées. Des approches par éléments finis ou par transformée de Fourier rapide (FFT) sur microstructures réalistes pourraient compléter ou valider les prédictions du modèle analytique dans ces configurations complexes.
Enfin, l'intégration systématique de l'évolution des résistivités intrinsèques des phases avec la température et la composition permettrait d'étudier les traitements anisothermes et d'améliorer la prédiction lors des étapes où les compositions des phases évoluent significativement, notamment en début de croissance ou lors de l'approche de l'équilibre thermodynamique.

L'application de la démarche développée dans ce travail à des alliages industriels constitue une perspective naturelle et nécessaire pour valider la généralité de l'approche. Les alliages industriels tels que le TA6V ou le Ti-5553 contiennent d'autres éléments d'alliage que le molybdène dont l'influence sur les résistivités intrinsèques des phases α, β et ω reste à quantifier. Une étude systématique de l'effet de ces différents éléments sur les résistivités de phases permettrait d'enrichir la base de données nécessaire à l'application des modèles reliant résistivité et évolutions microstructurales à ces alliages complexes.
Au-delà de ces aspects de composition, l'identification des comportements génériques mis en évidence

dans ce travail constitue un enjeu majeur pour une interprétation plus fine des mesures de résistivité. Un réexamen des nombreuses données acquises à l'IJL au cours des dernières années sur ces alliages industriels s'avère particulièrement prometteur. Les portions de courbes souvent tronquées ou écartées lors des dépouillements en vue de l'établissement des diagrammes cinétiques contiennent potentiellement des informations précieuses sur les temps caractéristiques des phénomènes où les interfaces jouent un rôle prépondérant. Une relecture de ces données à la lumière des mécanismes identifiés dans ce travail pourrait ainsi révéler des informations cinétiques jusqu'ici inexploitées.

Annexes

Annexe A

Modélisation de la résistivité par une loi d'homogénéisation du type Hashin-Shtrikman

L'article [109] de Hashin propose une approximation SCS (Self-Consistent Scheme) pour la conductivité. Cette approche est valable pour des problèmes de conductivité thermique et électrique, de comportement diélectrique et magnétique des milieux hétérogènes qui sont tous mathématiquement analogues, de sorte que les résultats obtenus s'appliquent à tous ces domaines.

Pour calculer la conductivité effective d'une microstructure composée de deux phases (notées 1 et 2) soumise à un champ électrique homogène E^0, l'auteur s'appuie d'abord sur les relations de Maxwell dans le régime quasi-statique pour décrire le comportement électro-statique du système :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi\,, \tag{A.1}$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}\,, \tag{A.2}$$

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{j} = 0\,, \tag{A.3}$$

où les grandeurs introduites sont :
$\vec{E}$: le champ électrique ;
ϕ : le potentiel électrique ;
$\vec{j}$: la densité de courant locale ;
σ : la conductivité électrique locale.

L'auteur suppose que les conductivités des deux phases sont isotropes. La conductivité est donc un scalaire. La condition aux limites imposée sur la surface extérieure est donnée par l'équation :

$$\phi(\vec{r}) = -\vec{E^0}\cdot\vec{r}\,, \tag{A.4}$$

où $\vec{r}$ est le vecteur position. L'objectif est d'évaluer la conductivité effective σ_0 définie par :

$$\bar{\vec{j}} = \sigma_0\,\bar{\vec{E}} \tag{A.5}$$

où $\bar{j}$ et $\bar{E}$ sont la densité de courant moyenne et le champ électrique moyen. Les barres désignent des moyennes spatiales. Dans la suite, la résistivité électrique sera notée ρ et la fraction volumique de la phase i, f_i.

A.1 Démarche en champ moyen

Afin de déduire la conductivité effective à partir de l'équation (A.5), il faut exprimer les quantités moyennes du champ électrique et de la densité de courant.

A.1.1 Calcul du champ électrique moyen

Rappelons tout d'abord le théorème du gradient :

$$\int_V \vec{\nabla} u \, dV = \int_S u \, d\vec{S} \tag{A.6}$$

Ce théorème permet de calculer le champ électrique moyen. En effet, le champ électrique moyen est :

$$\vec{\bar{E}} = \frac{1}{V} \int_V \vec{E} \, dV = \frac{-1}{V} \int_V \vec{\nabla} \phi \, dV = - \int_S \phi \, d\vec{S} \tag{A.7}$$

Sur la surface extérieure, le potentiel est donné par l'équation (A.4), ce qui donne :

$$\vec{\bar{E}} = \int_S (\vec{E^0}.\vec{r}) \, dS = \int_V \vec{\nabla} (\vec{E^0}.\vec{r}) \, dV \tag{A.8}$$

Ainsi, en explicitant la valeur du gradient, nous obtenons le champ électrique moyen :

$$\vec{\bar{E}} = \vec{E^0} \tag{A.9}$$

A.1.2 Calcul de la densité de courant moyenne

Pour un système biphasé, la densité de courant moyenne s'écrit :

$$\vec{\bar{j}} = \vec{j^{(1)}} f_1 + \vec{j^{(2)}} f_2 \tag{A.10}$$

où la densité de courant moyenne $\vec{j^{(i)}}$ par phase est :

$$\vec{j^{(1)}} = \sigma_1 \vec{E^{(1)}} \tag{A.11}$$

$$\vec{j^{(2)}} = \sigma_2 \vec{E^{(2)}} \tag{A.12}$$

A.1.3 Expression de la conductivité effective

La combinaison de la conductivité effective (A.5) et de l'équation (A.9) et (A.10) permet d'obtenir une expression permettant d'obtenir la conductivité effective σ_0 :

$$\sigma_0 \vec{E^0} = f_1 \sigma_1 \vec{E^{(1)}} + f_2 \sigma_2 \vec{E^{(2)}} \tag{A.13}$$

De plus, les valeurs moyennes du champ électriques dans les phases 1 et 2 sont reliées par l'expression

$$\vec{E^0} = f_1 \vec{E^{(1)}} + f_2 \vec{E^{(2)}} \, , \tag{A.14}$$

ce qui permet d'exprimer la moyenne du champ électrique dans la phase 1 :

$$\vec{E^{(1)}} = \frac{\vec{E^0} - f_2 \vec{E^{(2)}}}{f_1} \tag{A.15}$$

En introduisant cette expression dans l'équation A.13, et en remarquant que $f_1 + f_2 = 1$, on obtient :

$$\vec{E^0}(\sigma_0 - \sigma_1) = \vec{\bar{E}^{(2)}}(\sigma_2 - \sigma_1)f_2\,. \tag{A.16}$$

Puisque l'équation est vraie pour des vecteurs, elle doit être vraie pour chacune des composantes de ces vecteurs. Ce qui donne, pour une composante quelconque i pour laquelle E_i^0 n'est pas nul :

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \frac{\bar{E}_i^{(2)}}{E_i^0}(\sigma_2 - \sigma_1)f_2 \tag{A.17}$$

L'expression (A.17) montre que pour calculer la conductivité effective, il suffit de connaître la valeur du champ électrique moyen dans une des phases. Pour cela deux approches de type champ moyen sont proposées dans la littérature en supposant des géométries simplifiées (type sphérique) :

1. Cas d'une inclusion plongée dans un milieu homogène et isotrope de conductivité σ_0 (Approche de Landauer[106]). Le champ électrique dans la particule est uniforme si cette dernière est sphérique ;
2. Cas d'une inclusion sphérique entourée d'une matrice également sphérique elle-même plongée dans un milieu homogène et isotrope de conductivité inconnue, σ_0 (Approche de Hashin [109]).

A.2 Calcul du champ moyen de la conductivité effective dans la deuxième approche

A.2.1 Position du problème d'électrostatique

La Figure A.1 représente le précipité sphérique (de conductivité σ_2) entourée de la matrice (de conductivité σ_1) ainsi que le milieu homogène (de conductivité σ_0). Dans chacune de ces régions, la conductivité est constante. La combinaison des équations (A.2), (A.3) et (A.4), permet d'aboutir aux égalités suivantes (similairement aux équations (3.2) à (3.4) de l'article de Hashin) :

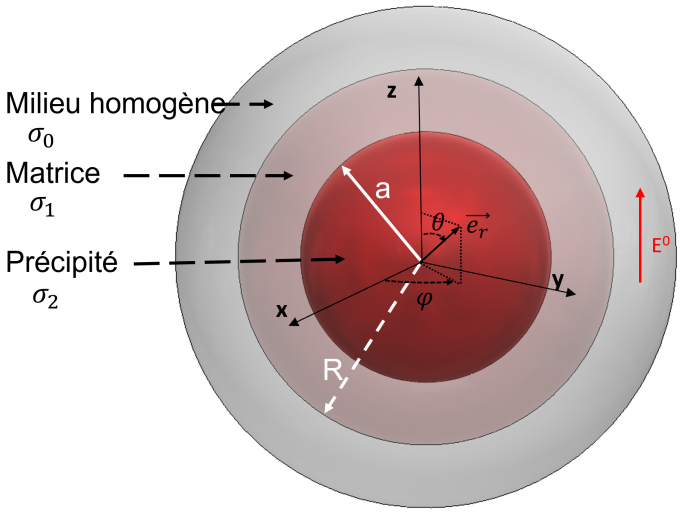


FIGURE A.1 – Représentation schématique de la géométrie utilisée pour le calcul du champ moyen.

$$\nabla^2\phi_2 = 0 \tag{A.18}$$

pour $0 \leq r \leq a$

$$\nabla^2 \phi_1 = 0 \tag{A.19}$$

pour $a \leq r \leq R$

$$\nabla^2 \phi_0 = 0 \tag{A.20}$$

pour $R \leq r \leq \infty$

Les conditions aux limites sont :

- Continuité du potentiel aux interfaces pour $r = R$ et $r = a$:

$$\phi_0(R, \theta) = \phi_1(R, \theta) \tag{A.21}$$

$$\phi_1(a, \theta) = \phi_2(a, \theta) \tag{A.22}$$

- Continuité des densités de courant normales aux interfaces :

$$\sigma_0 \frac{\partial \phi_0(R, \theta)}{\partial r} = \sigma_1 \frac{\partial \phi_1(R, \theta)}{\partial r} \tag{A.23}$$

$$\sigma_1 \frac{\partial \phi_1(a, \theta)}{\partial r} = \sigma_2 \frac{\partial \phi_2(a, \theta)}{\partial r} \tag{A.24}$$

- Valeur du potentiel à l'infini ($r \to \infty$), avec $\vec{E^0}$ le long de l'axe des z ($E_3^0 = \alpha$) :

$$\phi_0(r, \theta) \to -\alpha r \cos\theta \tag{A.25}$$

Il est à noter également que le potentiel doit être fini dans la particule.

A.2.2 Résolution des équations de l'électrostatique

La résolution des équations de l'électrostatique s'effectue en utilisant l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques ($x = r\sin(\theta)\cos(\phi)$; $y = r\sin(\theta)\sin(\phi)$; $z = r\cos(\theta)$) :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \tag{A.26}$$

Dans la géométrie considérée ici, le terme en ϕ est nul car il y a axisymétrie du problème autour de l'axe des z. Ainsi le Laplacien devient :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) \tag{A.27}$$

On cherche des solutions à variables séparables :

$$\phi_i(r, \theta) = f(r)g(\theta) \tag{A.28}$$

Cela donne :

$$\nabla^2 \phi_i(r, \theta) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial(f(r)g(\theta))}{\partial r}(r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial(f(r)g(\theta))}{\partial \theta}) = 0 \tag{A.29}$$

$$0 = \frac{2g(\theta)}{r}\frac{\partial f(r)}{\partial r} + g(\theta)\frac{\partial^2 f(r)}{\partial^2 r}) + f(r)\frac{\cos\theta}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} + \frac{f(r)}{r^2}\frac{\partial^2(g(\theta))}{\partial^2 \theta}) \tag{A.30}$$

$$0 = g(\theta)(2r\frac{\partial f(r)}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2 f(r)}{\partial^2 r}) + f(r)(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial g(\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial^2(g(\theta))}{\partial^2 \theta}) \tag{A.31}$$

Puisque cette égalité doit être vraie quels que soient r et θ, il existe une constante A vérifiant :

$$A = \frac{f(r)}{(2r\frac{\partial f(r)}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2 f(r)}{\partial^2 r})} = -\frac{g(\theta)}{(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial g(\theta)}{\partial\theta} + \frac{\partial^2(g(\theta))}{\partial^2\theta})}, \tag{A.32}$$

d'où l'obtention de deux équations différentielles d'ordre 2 homogènes à coefficients non constants :

$$r^2 A\frac{\partial^2 f(r)}{\partial^2 r} + 2rA\frac{\partial f(r)}{\partial r} - f(r) = 0 \tag{A.33}$$

$$A\frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial^2\theta} + A\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial g(\theta)}{\partial\theta} + g(\theta) = 0 \tag{A.34}$$

Cas du milieu moyen

Pour $r \to \infty$, $g(\theta) \to -\alpha\cos(\theta)$ qui est solution de l'équation (A.34) pour $A = \frac{1}{2}$. Ainsi dans le milieu moyen, l'égalité $A = \frac{1}{2}$ est vérifiée. Pour l'équation (A.33), qui est du type du type Euler-Cauchy, des solutions du type $f(r) = r^n$ sont recherchées. Ainsi la condition sur n donne :

$$n^2 + n - A^{-1} = 0 \tag{A.35}$$

Les solutions de cette équation dépendent de la valeur de A. Pour $A = \frac{1}{2}$, les solutions sont n=1 et n=-2, ce qui donne une solution générale de la forme :

$$f(r) = \mu_0 r + \frac{\nu_0}{r^2} \tag{A.36}$$

En utilisant la condition à l'infini, le potentiel du milieu homogène est :

$$\phi_0(r,\theta) = -\alpha(r + \frac{\nu_0}{r^2})\cos\theta \tag{A.37}$$

Cas de la matrice

La condition de continuité du potentiel à l'interface entre le milieu moyen et la matrice, permet d'écrire : $g(\theta) = -\alpha\cos\theta$. Comme précédemment, cela implique que $A = \frac{1}{2}$ avec comme solution générale :

$$f(r) = \mu_1 r + \frac{\nu_1}{r^2} \tag{A.38}$$

Ce qui conduit au potentiel :

$$\phi_1(r,\theta) = -\alpha(\mu_1 r + \frac{\nu_1}{r^2})\cos\theta \tag{A.39}$$

Cas du précipité

$$f(r) = \mu_2 r \tag{A.40}$$

où nous avons utilisé le fait que le potentiel ne peut diverger dans le précipité. Le potentiel est alors :

$$\phi_2(r,\theta) = -\alpha\mu_2 r\cos\theta \tag{A.41}$$

Maintenant que les équations décrivant le potentiel dans chaque zone ont été résolues, il faut déterminer les coefficients μ_i et ν_i en utilisant les conditions de raccordement aux interfaces. Il suffit alors d'insérer les équations (A.37), (A.39) et (A.41) dans les égalités (A.21) à (A.24).

$$R + \frac{\nu_0}{R^2} = R\mu_1 + \frac{\nu_1}{R^2} \tag{A.42}$$

$$\sigma_0(1 - \frac{2\nu_0}{R^3}) = \sigma_1(\mu_1 - \frac{2\nu_1}{R^3}) \tag{A.43}$$

$$a\mu_1 + \frac{\nu_1}{a^2} = a\mu_2 \tag{A.44}$$

$$\sigma_1(\mu_1 - \frac{2\nu_1}{R^3}) = \sigma_2\mu_2 \tag{A.45}$$

Pour résoudre l'équation (A.17), il est nécessaire de connaître le champ électrique moyen dans la particule (le long de la composante 3) qui se déduit du potentiel donné par l'équation (A.41). En coordonnées sphériques (et en condition axisymétrique), l'équation (A.1) devient :

$$\vec{E}(r,\theta) = -\vec{\nabla}\phi = -\frac{\partial\phi_i(r,\theta)}{\partial r}\vec{e_r} - \frac{1}{r}\frac{\partial\phi_i(r,\theta)}{\partial\theta}\vec{e_\theta} \tag{A.46}$$

Dans la phase 2 (précipité) :

$$E_r^{(2)} = -\frac{\partial\phi_2(r,\theta)}{\partial r} = -(-\alpha\mu_2\cos\theta) \tag{A.47}$$

$$E_\theta^{(2)} = -\frac{1}{r}\frac{\partial\phi_2(r,\theta)}{\partial\theta} = -(\alpha\mu_2\sin\theta) \tag{A.48}$$

$$E_\phi^{(2)} = 0 \tag{A.49}$$

La composante du vecteur champ électrique dans la phase 2 selon l'axe z est :

$$E_3^{(2)} = \cos\theta E_r^{(2)} - \sin\theta E_\theta^{(2)} = \alpha\mu_2 \tag{A.50}$$

Afin d'expliciter l'équation (A.13), il faut calculer la valeur moyenne spatiale de $E_3^{(2)}(r,\theta)$ sur le volume V_2 de la phase 2. Puisque le champ est constant, la moyenne spatiale est immédiate :

$$\bar{E_3^{(2)}} = \alpha\mu_2 \tag{A.51}$$

A partir des équations (A.42) à (A.45), qui est un système linéaire de 4 équations à 4 inconnues, il est possible de déterminer μ_2. En posant :

$$k_0 = \frac{\sigma_0}{\sigma_1}\,, \tag{A.52}$$

$$k_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\,, \tag{A.53}$$

$$\xi = \frac{a^3}{R^3}\,, \tag{A.54}$$

$$\nu_i' = \frac{\nu_i}{R^3}\,, \tag{A.55}$$

les équations (A.21) à (A.24) deviennent :

$$1 + \nu_0' = \mu_1 + \nu_1' \tag{A.56}$$

$$k_0(1 - 2\nu_0') = \mu_1 - 2\nu_1' \tag{A.57}$$

$$\mu_1 + \xi^{-1}\nu_1' = \mu_2 \tag{A.58}$$

$$\mu_1 - 2\xi^{-1}\nu_1' = k_2\mu_2 \tag{A.59}$$

La taille du système peut être réduite en enlevant ν_0'. Puis en multipliant l'équation (A.56) par $2k_0$ et en ajoutant l'équation A.57, alors :

$$(2k_0 + 1)\mu_1 + 2(k_0 - 1)\nu_1' = 3k_0 \tag{A.60}$$

Puis en multipliant l'équation (A.58) par 2 et en l'additionnant à l'équation (A.59), cela donne :

$$3\mu_1 = (2 + k_2)\mu_2 \tag{A.61}$$

Enfin, en soustrayant l'équation (A.59) à l'équation (A.58), l'égalité suivante est obtenue :

$$3\nu_1' = \xi(1 - k_2)\mu_2 \tag{A.62}$$

Le système à résoudre est maintenant l'ensemble des équations (A.60) à (A.62). En réinjectant les équations (A.61), (A.62) dans l'équation (A.60), une expression de μ_2 correspondant à l'équation (3.22) d'Hashin est obtenue :

$$\mu_2 = \frac{9k_0}{(2k_0 + 1)(2 + k_2) + 2(k_0 - 1)(1 - k_2)\xi} \tag{A.63}$$

A.2.3 Expression de la conductivité effective

Le calcul de la conductivité effective est maintenant possible en utilisant l'approche champ moyen, basée sur la résolution des équations de l'électrostatique et de l'équation de champ moyen (A.17). En insérant l'équation (A.51) dans l'équation (A.17), on obtient :

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \frac{\bar{E_3^{(2)}}}{E_3^0} f_2(\sigma_2 - \sigma_1) \tag{A.64}$$

En divisant par σ_1, on a :

$$k_0 = 1 + \mu_2 f_2(k_2 - 1) \tag{A.65}$$

En combinant les équations (A.63) et (A.65), une équation (dite de cohérence) permet de déduire k_0 et donc la conductivité effective. En effet, k_0 est solution de :

$$k_0 = 1 + \frac{9k_0 f_2(k_2 - 1)}{(2k_0 + 1)(2 + k_2) + 2(k_0 - 1)(1 - k_2)\xi} \tag{A.66}$$

Le polynôme du second ordre obtenu par Hashin est ainsi retrouvé :

$$2k_0^2[2 + \xi + k_2(1 - \xi)] - k_0[2(1 + 2\xi) + k_2(1 - 4\xi) + 9(k_2 - 1)f_2] - [2(1 - \xi) + k_2(1 + 2\xi)] = 0 \tag{A.67}$$

Avant d'aller plus loin, on peut vérifier que la solution obtenue est identique à celle proposée par Landauer dans la limite ou l'interface n'est pas prise en compte, c'est-à-dire dans la limite $\xi = 1$. Cette limite donne :

$$6k_0^2 - k_0[6 - 3k_2 + 9(k_2 - 1)f_2] - 3k_2 = 0 \tag{A.68}$$

Il est facile de montrer que celle proposée par Landauer. En effet, en développant l'équation de Landauer :

$$x_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} + x_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_0}{\sigma_2 + 2\sigma_0} = 0\,, \tag{A.69}$$

le polynôme du second ordre obtenu est :

$$2\sigma_0^2 + (\sigma_2 - 2\sigma_1 - 3(\sigma_2 - \sigma_1)f_2)\sigma_0 - \sigma_1\sigma_2 = 0 \tag{A.70}$$

En multipliant les deux termes de l'équation (A.68) par $\frac{\sigma_1^2}{3}$, l'équation du second ordre (A.70) est retrouvée.

Reprenons maintenant le calcul à deux phases en introduisant les notations $k'_i = k_i - 1$. L'équation (A.66) devient alors alors :

$$k'_0 = 1 + \frac{9(k'_0+1)f_2 k'_2}{(2k'_0+3)(k'_2+3) - 2k'_0 k'_2 \xi} \tag{A.71}$$

Cette expression se réécrit sous la forme :

$$k'_0(2k'_0+3)(k'_2+3) - 2(k'_0)^2 k'_2\xi - 9(k'_0+1)f_2 k'_2 \tag{A.72}$$

Ce qui donne comme polynôme d'ordre 2 :

$$2(3+k'_2(1-\xi)(k'_0)^2 + 3(3+k'_2(1-3f_2))(k'_0) - 9f_2 k'_2 = 0 \tag{A.73}$$

Le discriminant D de cette équation est tel que :

$$\frac{D}{9} = (k'_2)^2(9f_2^2 + (2-8\xi)f_2 + 1) + 6k'_2(1+f_2) + 9 \tag{A.74}$$

Les racines sont donc :

$$k'_0 = \frac{-3(3+k'_2(1-3f_2)) \pm \sqrt{D}}{4(3+k'_2(1-\xi))} \tag{A.75}$$

où seules les racines supérieures à -1 sont physiquement acceptables.

Lorsque le rapport du volume des particules au volume de la matrice est identique à la fraction volumique totale des particules, soit pour $\xi = f_2$, alors :

$$\frac{D}{9} = (3+(1+f_2)k'_2)^2 \tag{A.76}$$

Les racines sont donc :

$$k'_0 = \frac{-3(3+k'_2(1-3f_2)) \pm 3(3+(1+f_2)k'_2)}{4(3+k'_2(1-f_2))} \tag{A.77}$$

Lorsque la racine est négative, alors $k'_0 = -\frac{3}{2} < -1$ donc la solution n'est pas physiquement acceptable. Par contre, lorsque la racine est positive, la solution est de la forme :

$$k'_0 = \frac{f_2 k'_2}{4(1+\frac{k'_2(1-f_2)}{3})} \tag{A.78}$$

En remplaçant les termes en k'_i par les conductivités σ_i, alors l'équation d'Hashin est retrouvée :

$$\sigma_0 = \sigma_1 \left(1 + \frac{f_2}{\frac{\sigma_1}{\sigma_2-\sigma_1} + \frac{(1-f_2)}{3}}\right) \tag{A.79}$$

Annexe B

Affinement Rietveld

B.1 Principe

L'affinement Rietveld est une méthode d'affinement de structure utilisant le profil complet du diagramme de diffraction sur poudre. Cette approche emploie directement les intensités obtenues par balayage par pas, évitant ainsi la perte d'information causée par le chevauchement des pics, un inconvénient inhérent à la méthode des poudres, [122]. Elle est basée sur une procédure d'affinement par moindres carrés où la fonction à minimiser utilise la différence entre les intensités observées et calculées sur l'ensemble du profil. Les paramètres raffinés se divisent en deux groupes : les paramètres de profil (U, V, W etc.) et les paramètres de structure (coordonnées fractionnaires, facteurs de température, etc.). Cette méthode s'applique à la diffraction des rayons X, même si une forme non gaussienne des pics de diffraction est attendu, contrairement à la diffraction neutronique.

L'expression mathématique présentée au chapitre 2 permet de calculer l'intensité de chaque pic dans un domaine angulaire donné en 2θ. Cette intensité résulte de la somme des contributions des réflexions de Bragg de l'ensemble des phases présentes, ainsi que du fond continu.

$$y(\tilde{\theta}) = y_b(\tilde{\theta}) + S \sum_i \Big[L_i \times F_i^2 \times T_i \times P_i \times \Omega(\tilde{\theta} - \tilde{\theta}_i) \times A_i \Big] \tag{B.1}$$

où y désigne l'intensité diffractée obtenue après intégration circulaire et $\tilde{\theta} = 2\theta$.
Les paramètres de l'équation sont succinctement décrits ci-dessous. Une description plus détaillée est fournie en Annexe B, ainsi que dans l'ouvrage de Gravereau [125].

- y_b : bruit de fond ;
- S : facteur d'échelle ;
- F_i^2 : facteur de structure de la raie i ;
- L_i : facteur de Lorentz-polarisation et de multiplicité de la raie i ;
- T_i : facteur de transmission et de micro-absorption de la raie i ;
- P_i : coefficient d'orientation préférentielle de la raie i ;
- Ω : fonction de profil de réflexion qui reproduit au mieux l'effet des paramètres instrumentaux et éventuellement, de l'échantillon ;
- A_i : coefficient d'asymétrie de la raie i ;
- $\tilde{\theta}_i$: position de la raie i suivant 2θ.

Le diffractogramme calculé est optimisé afin de correspondre au mieux au diffractogramme expérimental par la méthode des moindres carrés en poids (ω_i).

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (y_i - y(\tilde{\theta}_i)(\alpha))^2 \tag{B.2}$$

y : le diffractogramme observé ;
$y(\tilde{\theta})$: le diffractogramme calculé ;
α : les paramètres de fit optimisés.

Pour cela, différents paramètres d'entrée doivent être ajustés qui peuvent représenter aussi bien des paramètres instrumentaux que des paramètres structuraux des phases analysées. Dans cette annexe, un focus est réalisé sur les paramètres utilisés dans le logiciel Fullprof pour déterminer les fractions volumiques des phases dans les alliages Ti15Mo et Ti10Mo.

B.2 Le bruit de fond

Parmi les paramètres à ajuster, se trouve le bruit de fond $y_b(\tilde{\theta})$, qui a été calculé dans ce travail à partir d'un polynôme d'ordre 4, équation B.3 :

$$y_b(\tilde{\theta}) = \sum_m B_m \left(\frac{\tilde{\theta}_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \tag{B.3}$$

$\tilde{\theta}_i$: variable de diffusion (angle 2θ) ;
B_0,...B_i : paramètres à affiner ;
BKPOS = 4 : angle 2θ où le l'affinement du bruit de fond commence.

B.3 Le facteur d'échelle

Le facteur d'échelle, S dans l'équation B.1, requiert une description précise de la structure cristallographique des phases afin d'éviter toute erreur sur les fractions massiques obtenues. Il est donc essentiel de renseigner les taux d'occupation de chaque élément constituant chaque phase, en tenant compte du rapport entre la multiplicité de position spéciale et la multiplicité générale. Par exemple, pour la phase β à structure cubique centrée (CC), la maille possède une multiplicité générale de 96, une multiplicité du site avec les coordonnées (0 ;0 ;0) de 2 et contient 2 atomes par maille. Pour l'alliage Ti15Mo (%m.) soit Ti8Mo (%at.), les taux d'occupation des éléments titane et molybdène dans cette phase utilisés dans le logiciel Fullprof sont alors donnés par :

$$Occ(Mo) = 0,08\frac{2}{96} \tag{B.4}$$

$$Occ(Ti) = 0,92\frac{2}{96} \tag{B.5}$$

De manière générale,

$$Occ(i) = x_i \frac{m_j}{M_j}\Omega \tag{B.6}$$

où Occ(i) est le facteur d'occupation de l'élément i,
x_i la fraction atomique de l'élément i,
m_j multiplicité du site de la maille j,
M_j la multiplicité générale de la maille j,
Ω est le taux d'occupation cristallographique.

En faisant la somme des facteurs d'occupation des éléments i de la maille j, la multiplicité de la maille j est retrouvée.
Dans un mélange de N phases cristallines, la fraction pondérale W_j de la phase j est donnée par :

$$W_j = \frac{S_j ATZ_j V_j}{\sum_j S_j ATZ_j V_j} \tag{B.7}$$

où l'ATZ de chaque phase j est défini par :

$$ATZ_j = \frac{f_j^2 \sum_i x_i M_i}{t_j} Z_j \tag{B.8}$$

où
S_j : facteur d'échelle de la phase j,
V_j : le volume élémentaire de la phase j,
t_j : le facteur de contraste d'absorption des particules Brindley pour la phase j,
M_i : la masse molaire de chaque élément chimique constituant la maille,
Z_j : le nombre d'atomes par maille,
f_j : un coefficient correcteur de la multiplicité des sites. Il est utilisé pour transformer les multiplicités de site en leurs vraies valeurs. Pour une phase stœchiométrique f=1 si ces multiplicités sont calculées en divisant la multiplicité de Wyckoff m du site par la multiplicité générale M. Sinon f=Occ.M/m, où Occ. est le facteur d'occupation.

Dans cette étude, $f = 1$, car le facteur d'occupation de chaque élément dans chaque maille a été calculé. De même, $t = 1$, car lorsque différentes phases possèdent une absorption similaire, ce facteur est proche de 1.

Ainsi le calcul de l'ATZ pour chaque phase s'en trouve simplifié :

$$ATZ_j = \sum_i x_i M_i Z_j \tag{B.9}$$

Le paramètre ATZ est utilisé par FullProf pour normaliser les intensités calculées, , car le facteur d'échelle et les coefficients structurels dépendent du nombre d'atomes dans la maille.

Le passage des fractions massiques en fractions volumiques se fait par l'utilisation des densités volumiques. Pour l'alliage Ti15Mo, les densités volumiques des phases β et ω sont ainsi exprimées :
Cas d'une structure cubique centrée :

$$\rho_{CC} = Z_j . \frac{\sum_i x_i M_i}{a^3 NA} \tag{B.10}$$

Cas d'une structure hexagonale :

$$\rho_H = Z_j \frac{\sum_i x_i M_i}{a^2 c \sin(60\pi/180) NA} \tag{B.11}$$

Note : NA est la constante d'Avogadro.

Le tableau B.1 rassemble les groupes spatiaux et les positions atomiques des phases β, ω et α, ainsi que les ATZ et les facteurs d'occupation définies ci-dessus.

B.4 Le facteur de structure

Lors de l'ajustement, les variables affinées sont celles influençant la position, la forme et l'intensité des raies de diffraction, en fonction des paramètres structuraux atomiques. Les intensités "I_k" sont calculées à partir des facteurs de structure, dont l'expression est donnée dans l'ouvrage de Gravereau

TABLE B.1 – Données cristallines des phases β, ω et α utilisées lors de l'affinement Rietveld pour les alliages Ti15Mo à 400°C (deux premières lignes) et Ti10Mo à 650°C (deux dernières lignes).

Phase	Groupe d'espace	Atome	Position atomique (x, y, z)	Taux d'occupation	ATZ
β	$Im\bar{3}m$	Ti	0, 0, 0	0.01856	106.21
		Mo	0, 0, 0	0.00227	
ω	P6/mmm	Ti	0, 0, 0	0.03993	149.60
		Mo	0, 0, 0	0.00173	
		Ti	$\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$	0.07987	
		Mo	$\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$	0.00347	
β	$Im\bar{3}m$	Ti	0, 0, 0	0.01836	107.15
		Mo	0, 0, 0	0.00247	
α	$P6_3/mmc$	Ti	$\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{4}$	0.08333	95.73

[125]. Le facteur de structure correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique, représentant l'amplitude de l'onde diffractée par le cristal (éqaution B.12) :

$$F_i = \sum_j N_j f_j e^{-B_j(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2} e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \tag{B.12}$$

N_j : nombre d'atomes de "type j" ;
f_j : facteur de diffusion de l'atome j (présent dans une bibliothèque interne de Fullprof) ;
B_j : coefficient d'agitation thermique isothrope de l'atome j (Bov dans Fullprof) en ^{2} ;
x_j, y_j, z_j : coordonnées de l'atome j.
h, k, l : indice de Miller correspondant à une famille de plan réticulaire (hkl).

B.5 Monochromateur, facteur de Lorentz et corrections géométriques

En diffraction 2D, une intégration complète permet d'atténuer, voire de compenser, les effets de la polarisation, selon les options et les logiciels utilisés. Par exemple, en présence d'un calibrant, les rapports d'intensité des pics correspondent aux valeurs théoriques, indiquant que l'influence de la polarisation reste négligeable dans les diffractogrammes finaux.

La correction de la polarisation induite par le monochromateur est prise en compte dans FullProf à travers le paramètre K, qui pour un rayonnement synchrotron est proche de 0,1.

Le programme calcule alors en interne le facteur de Lorentz en tenant compte de la correction d'absorption. Pour garantir des résultats précis, un coefficient d'absorption non nul doit être renseigné.

B.6 Fonction de forme des pics

Pour prendre en compte les différents paramètres (asymétrie des raies, orientations préférentielles...) qu'ils soient d'origines instrumentales ou intrinsèques à l'échantillon, la description de la forme des pics de diffraction repose sur diverses fonctions analytiques comme les fonctions lorentzienne, gaussienne, Pearson VII ou pseudo-Voigt. Dans cette étude, la fonction pseudo-Voigt a été retenue pour l'analyse Rietveld. Elle correspond à une combinaison linéaire des contributions lorentzienne et gaussienne :

$$\Omega_5(x) = pV(x) = \eta.L'(x) + (1-\eta).G'(x) \tag{B.13}$$

η est un coefficient de mélange compris entre 0 (Gaussienne) et 1,25 (extra-Lorentzienne), figure B.1 ([125]).

La fonction gaussienne est donnée par :

$$\Omega_0(x) = G(x) = a_G.e^{-b_G x^2} \tag{B.14}$$

$$a_G = \frac{2}{H}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \tag{B.15}$$

$$b_G = \frac{4\ln 2}{H^2} \tag{B.16}$$

H est la largeur à mi-hauteur.

La fonction Lorentzienne est donnée par :

$$\Omega_1(x) = L(x) = \frac{a_L}{1+b_L x^2} \tag{B.17}$$

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \tag{B.18}$$

$$b_L = \frac{4}{H^2} \tag{B.19}$$

La largeur à mi-hauteur est notée H ou FWHM. L'expression de Caglioti, [141] permet de calculer cette valeur :

$$H^2 = U\tan^2(\theta) + V\tan(\theta) + W \tag{B.20}$$

avec, U, V, W, trois variables ajustables dans Fullprof et 2θ la position angulaire du pic de diffraction considéré.

Ainsi, l'ajustement des pics de diffraction s'effectue généralement en ajustant les paramètres U, V, W et η.

B.7 Multiplicité d'une maille

La multiplicité générale d'une structure cristalline fait référence au nombre total de positions cristallographiques équivalentes qu'un site général dans le réseau peut occuper, en tenant compte des symétries de la structure. Pour une structure cubique centrée, les symétries du groupe d'espace associées à cette structure doivent être prises en compte. Le groupe d'espace d'une structure cubique centrée est $Im\bar{3}m$.

Décomposition de la multiplicité générale :

1. **Positions dans le réseau cubique centré :**
   a) Un cristal cubique centré possède deux atomes par maille : un à chaque sommet du cube et un au centre.
   b) Cela signifie que l'origine (0, 0, 0) est une position équivalente à celle du centre du cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
2. **Symétries dans le groupe d'espace $Im\bar{3}m$:**

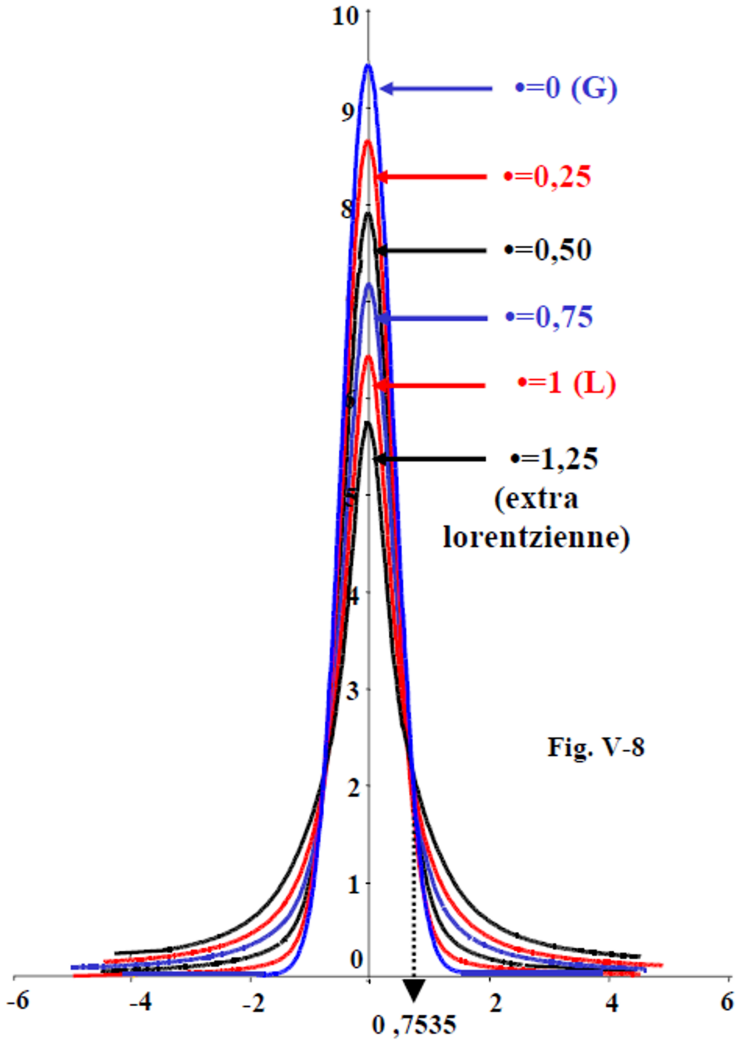


FIGURE B.1 – Évolution de la forme globale du pic de diffraction représenté par une pseudo-Voigt, avec différentes valeurs de η, [125].

a) Ce groupe d'espace possède de nombreuses opérations de symétrie, y compris des réflexions, des inversions, des rotations, et des translations par rapport au centre du cube.

b) Pour une position générale (x,y,z), il existe 48 opérations de symétrie qui peuvent être appliquées pour générer des positions équivalentes. Ces opérations prennent en compte les réflexions, rotations et inversions.

c) Ainsi, le nombre total de positions équivalentes est doublé en raison du centre du cube, passant de 48 à $48X2 = 96$.

Ainsi, la multiplicité générale d'une structure cubique centrée est de 96.

Les opérations de symétrie des phases β, α et ω sont disponible dans les tables internationales de cristallographie [142].

B.8 Paramètres à ajuster dans le logiciel Fullprof

Avant de lancer l'affinement Rietveld, il est essentiel de connaître au minimum les phases cristallographiques étudiées. Pour chaque expérience, un fichier doit être créé, contenant à la fois des

données d'entrée communes aux différentes phases et des paramètres spécifiques à chacune d'elle. Les paramètres à renseigner ou à ajuster sont présentés dans le cas d'un affinement Rietveld avec le logiciel Fullprof.

B.8.1 Données d'entrée communes aux phases

Dans les données communes aux phases, nous retrouvons des paramètres qui vont être fixés lors de l'analyse et d'autre comme le SyCos ou le polynôme pour ajuster le bruit de fond, qui peuvent varier lors de l'affinement. Seuls les paramètres les plus importants sont rappelés ci-dessous :

- Npr : fonction mathématique utilisée pour ajuster la forme des pics. Dans notre cas, une pseudo-Voigt a été choisie ;
- Nph : nombre de phases à analyser ;
- Nsc : nombre d'éléments chimiques présents ;
- Lambda1 et Lambda2 : longueurs d'onde ;
- Bkpos : angle 2θ où l'affinement du bruit de fond commence ;
- Wdt : largeur du profil calculé dans une simple réflexion de Bragg en unité FWHM ;
- NCY : nombre de cycles maximum pour l'affinement sur un même diffractogramme
- Thmin, Step, Thmax : définition du domaine angulaire (2θ) et du pas angulaire
- Nex : Nombre de domaines angulaires exclus de l'analyse ;
- Sycos : prend en compte des décalages globaux des réflexions dans les géométries Bragg-Brentano et Debye-Scherrer, lorsque la longueur d'onde est constante. Le décalage systématique en cosinus (SyCos), permet d'affiner un déplacement de l'échantillon.

B.8.2 Données spécifiques aux phases

Pour chaque phase, les paramètres incluent ceux liés au groupe d'espace, aux éléments chimiques (positions atomiques, facteurs d'occupation). Ces paramètres sont fixés pour chaque structure cristalline :

- Nat : nombre d'atomes par maille ;
- Pr1, Pr2, Pr3 : direction d'orientation préférentielle dans l'espace réciproque. L'activation d'une orientation préférentielle se fait par l'utilisation du paramètre Pref1 ou Pref2 ;
- Jbt : modèle de facteur de structure et méthode d'affinement pour la phase : 0 = la phase est traitée avec la méthode Rietveld, puis affine un modèle structural donné ;
- ATZ : facteur représentant la masse molaire d'une maille utilisé pour normaliser les intensités calculées ;
- Npr : fonction de profile spécifique pour la phase : entier indiquant la fonction de forme du pic pour la phase présente. Ici il renvoie à la pseudo-Voigt ;

D'autres paramètres sont ajustés au diffractogramme expérimental. Il s'agit notamment des paramètres structuraux, tels que les paramètres de maille (a, b, c) ou le facteur d'agitation thermique (Bov), ainsi que des paramètres relatifs à la forme des pics : le facteur d'échelle (Scale), la fonction de forme (Shape) et la largeur à mi-hauteur (U, V, W).

- Scale : paramètre d'intensité des pics ;
- Shape : paramètre de profil de forme (η) ;
- U, V, W : paramètres de largeur à mi-hauteur ;

- a, b, c, α, β, γ : paramètres de la maille
- Pref1, Pref2 : paramètres d'orientation préférée ;
- Bov : déplacement isotrope global de Debye Waller (T°C) ou facteur de température global en ^{2}.

B.9 Qualité de l'affinement Rietveld

L'accord entre les profils observé et calculé est évalué à l'aide de plusieurs facteurs. Dans FullProf, deux ensembles d'indices sont calculés.

1. Dans le premier ensemble, N représente le nombre total de points utilisés dans le raffinement, défini comme $N = NPTS - NEXC$, où $NPTS$ est le nombre total de points dans le motif et $NEXC$ correspond au nombre de points exclus. Les facteurs R sont basés sur l'intensité (ou les points du diagramme).
2. Dans le second ensemble, seuls les points contenant des contributions de Bragg sont pris en compte. Les facteurs R sont basés sur les intensités intégrées (réflexions).

B.9.1 Facteurs R basés sur l'intensité (ou les points du diagramme)

Le facteur R_p, mesure la différence relative entre les intensités observées et calculées sur l'ensemble du profil :

$$R_p(\%) = 100\frac{\sum_i(y_i - \tilde{\theta}_i)}{\sum_i y_i} \tag{B.21}$$

Le facteur $R_{\omega p}$, repose sur le même principe que le R_p, mais il est pondéré par les incertitudes de chaque point (plus robuste statistiquement) :

$$R_{\omega p}(\%) = 100\sqrt{\frac{\sum_i \omega_i(y_i - \tilde{\theta}_i)^2}{\sum_i \omega_i.y_i^2}} \tag{B.22}$$

Le facteur χ^2 indique la qualité statistique de l'ajustement :

$$\chi^2 = \frac{R_{\omega p}^2}{R_E^2} = \frac{\sum_i \omega_i(y_i - \tilde{\theta}_i)^2}{N - P + C} \tag{B.23}$$

La qualité d'ajustement repose sur la diminution de la valeur de χ, valeur qui tend vers 1, lorsque l'affinement est optimal.

B.9.2 Facteurs R basés sur les intensités intégrées (réflexions)

Le facteur R_B compare les intensités intégrées des réflexions observées et calculées (indique la qualité de la structure atomique modélisée). :

$$R_B(\%) = 100\frac{\sum_i(I_i - Ici)}{\sum_i I_i} \tag{B.24}$$

Le R attendu (%) :

$$R_E(\%) = 100\sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i.y_i^2}} \tag{B.25}$$

Notes :

- y : diffractogramme observé,
- $\tilde{\theta}$: diffractogramme calculé,
- ω_i : poids assigné à l'intensité de chaque réflexion,
- i représente la position angulaire 2θ,
- N+P+C : nombre de degré de liberté du raffinement où :
  - N : nombre total de points utilisés,
  - P : nombre de paramètres raffinés,
  - C : nombre de fonctions de contraintes strictes.

Cependant, la notice Fullprof précise qu'il faut utiliser son propre ressenti pour conclure si l'affinement est valide ou non. Se fier uniquement aux paramètres de qualité de l'affinement Rietveld n'est pas suffisant.

Annexe C

Techniques de caractérisation microstructurales

Une analyse des microstructures (taille, morphologie, composition chimique) a été réalisée pour les précipités α par microscopie électronique à balayage (MEB) et, pour les précipités ω, par microscopie électronique en transmission (MET).

C.1 Préparation des échantillons

C.1.1 Échantillons observés au MEB

La préparation des surfaces des échantillons, en vue d'une observation au MEB, se fait en suivant les étapes :

- enrobage des échantillons ;
- polissage sur des disques abrasifs en carbure de silicium (SiC) jusqu'au grade 4000 (granulométrie 5 µm) ;
- polissage par l'emploi d'un feutre et d'une solution constituée de 80% de silice colloïdale (OP-S) et de 20% de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ;
- nettoyage des échantillons au méthanol et par ultrasons ;
- retrait de l'enrobage.

C.1.2 Échantillons observés au MET

Pour les observations réalisées au MET, des lames minces ont été préparées par un MEB-FIB Helios Nanolab 600i DualBeam de chez FEI. Cet appareil est constitué d'un canon à électron et d'un canon à ions gallium (Ga^+). La source d'électrons permet de réaliser des images afin de repérer la zone à prélever. Le prélèvement de la zone d'intérêt se fait par l'utilisation des ions Ga^+ à différentes tensions pour abraser la matière (découpe de la lame). La figure C.1 présente les différentes étapes de préparation d'une lame mince de Ti15Mo.

L'épaisseur de la lame en son centre est d'environ 80 nm, mais elle peut atteindre une épaisseur d'environ 20 nm sur les bords, facilitant l'analyse des précipités ω.

C.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations microstructurales, de l'alliage Ti10Mo, ont été réalisées à l'aide du microscope MEB-FEG Gemini500 (Zeiss), équipé d'un canon à émission de champ (FEG, Field Emission Gun).

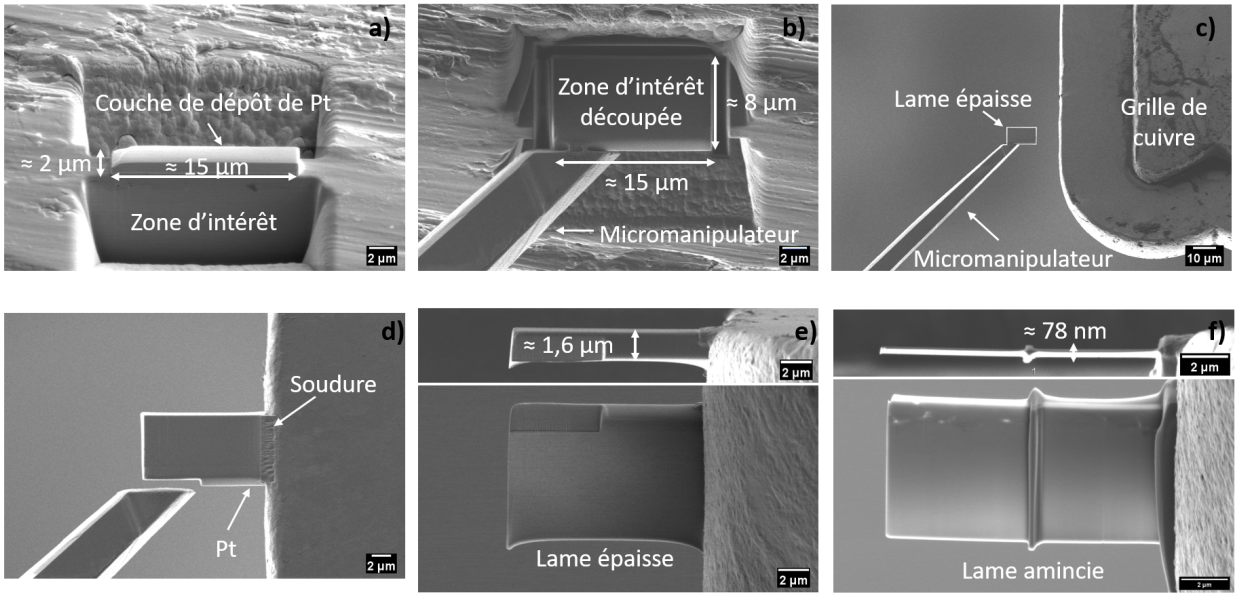


FIGURE C.1 – Étapes de préparation d'une lame mince de Ti15Mo : a) Dépôt de platine pour protéger la zone d'intérêt par des électrons puis par des ions Ga^+ (épaisseur finale de 2 µm), b) Opération de découpe autour de la lame aux ions Ga^+ puis de soudure sur le micromanipulateur, c,d) Soudure de la lame sur la grille en cuivre, e,f) Amincissement de la lame à une épaisseur finale de 80 à 100 nm en utilisant une tension variant de 30 kV à 1 kV.

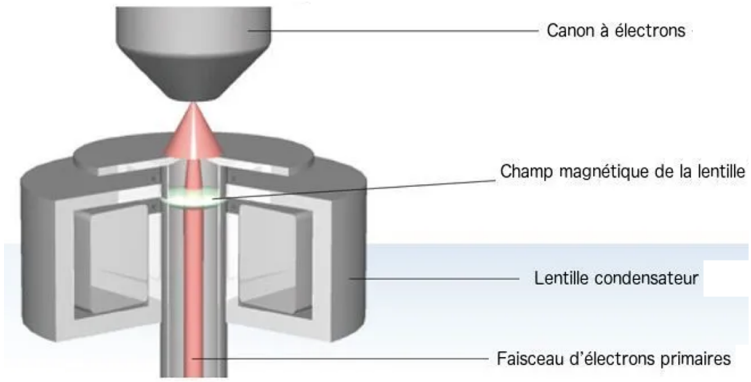


FIGURE C.2 – Représentation d'un canon à effet de champ Schottky FEG.

Ce dispositif permet d'améliorer la résolution des images à fort grandissement grâce à l'utilisation d'une basse tension d'accélération. En effet, les électrons sont extraits par effet tunnel à partir d'une cathode métallique en forme de pointe très fine (figure C.2).

Les caractéristiques du microscope sont :

— tension d'accélération : de 20 V à 30 kV ;

— canon à émission de champ Schottky, de courant de sonde compris entre 5 pA et 20 nA ;

— résolution spatiale de 0,6 à 1,1 nm pour des tensions d'accélérations comprises entre 15 et 1 kV.

Les images ont été obtenues en mode BSE (électrons rétrodiffusés), car le contraste chimique permet de différencier les phases α et β. La phase α apparaît en sombre car elle est quasiment dépourvue de molybdène, ce dernier ayant un numéro atomique plus important que le titane.

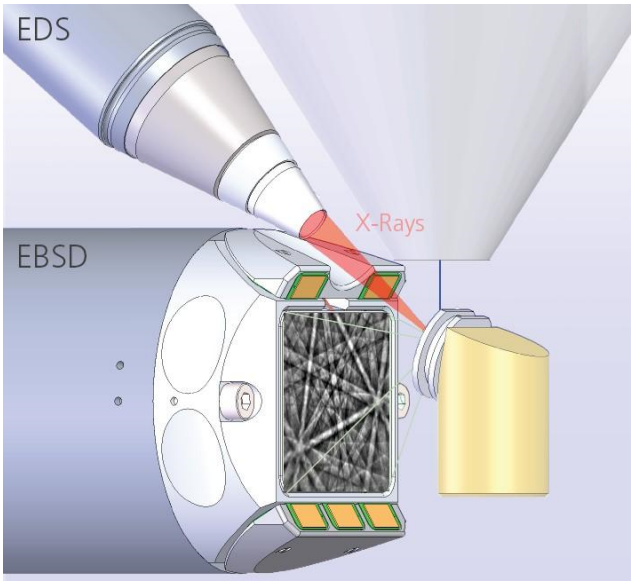


FIGURE C.3 – Illustration schématique de mesures combinées EDS et EBSD dans le MEB (source Oxford Instrument).

Ce microscope peut également réaliser simultanément des cartographies EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) et par EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) afin d'obtenir sur une même zone des informations relatives à la chimie et à la cristallographie des phases analysées, figure C.3.

La technique EBSD permet une analyse cristallographique locale en exploitant les diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle établit ainsi un lien entre la cristallographie et la microstructure de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, lorsqu'ils sont en incidence de Bragg avec les plans réflecteurs, diffractent en formant deux cônes de diffraction contenant l'information cristallographique de ces plans. Une caméra CCD, couplée à un écran phosphorescent, intercepte ces cônes pour générer un diagramme de pseudo-Kikuchi. Ce dernier est constitué de paires d'hyperboles assimilables à des bandes rectilignes, dont la position et la largeur sont caractéristiques de la symétrie et de l'orientation du cristal. En connaissant la structure cristalline du matériau, l'indexation du diagramme permet ainsi de déterminer son orientation cristallographique.

La résolution inhérente à l'EBSD est régie par le volume d'excitation, c'est-à-dire la fraction du volume d'interaction des électrons primaires dans l'échantillon à partir de laquelle les électrons formant le cliché sont rétrodiffusés et quittent le cristal sans autre diffusion. Afin d'améliorer la résolution en EBSD, il est possible de diminuer soit la taille du spot en dessous du diamètre du volume d'excitation, soit de diminuer la tension d'accélération. Dans le premier cas, la réduction de la taille du faisceau a pour effet indésirable de réduire le courant du faisceau, d'où des motifs moins intenses, et éventuellement une forte augmentation du taux de contamination par polymérisation des hydrocarbures sous le faisceau. Dans le deuxième cas, diminuer la tension d'accélération provoque une réduction de la luminosité du faisceau et de la sensibilité de l'écran phosphorescent, et donc l'intensité du motif. Le contraste de bande en EBSD (Electron Backscatter Diffraction) fait référence au "Band Contrast", qui est un indicateur de la qualité du motif de Kikuchi. Le contraste de bande est une mesure de la netteté et de la visibilité de ces bandes : plus elles sont bien définies, plus le contraste est élevé. Pour cela une une transformée de Hough est utilisée pour détecter les positions des bandes dans le motif. Le contraste de bande correspond alors à une mesure statistique (par exemple, variance ou écart-type des intensités dans le motif de Kikuchi, ou netteté des pics dans l'espace de Hough). La microstructure est ainsi reproduite en niveaux de gris. Les orientations

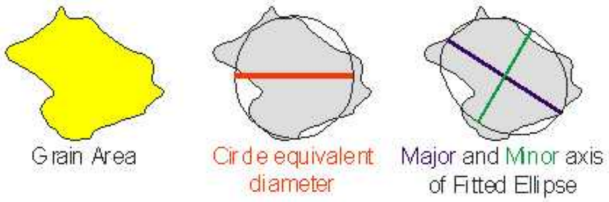


FIGURE C.4 – Illustration schématique des analyses morphologiques pouvant être réalisées sur des cartographies obtenues par EBSD (source Oxford Instrument).

cristallographiques sont souvent représentées par un code couleur dit IPF (Inverse Pole Figure), utilisant les couleurs élémentaires rouge, vert et bleu. La couleur de chaque pixel est déterminée par la direction cristallographique qui est alignée avec une direction macroscopique de référence. Ainsi, des couleurs différentes traduisent toujours des orientations distinctes. A partir de ces cartographies, il est possible de déterminer la surface des précipités en se basant sur le nombre de pixels associés à une même orientation cristallographique. Par ailleurs, le diamètre équivalent, où la surface précédemment mesurée est assimilée à un cercle. Dans le cas où le précipité présente une dimension plus importante dans une direction, alors la forme du précipité peut être approchée par celle d'une ellipse, figure C.4. Il peut être aussi intéressant de mesurer les distances de Féret minimum et maximum.

Des analyses EDS (ou EDX) ont été réalisées sur l'alliage Ti10Mo afin de quantifier la teneur molybdène pour la plupart des maintiens isothermes. L'analyse EDX repose sur l'ionisation des éléments par un faisceau d'électrons focalisés. L'élément ionisé retrouve un état stable en émettant un photon X (ou un électron Auger) qui est caractéristique de l'élément analysé et des raies d'émission (K, L ou M). La probabilité d'émission d'un photon X augmente avec le numéro atomique de l'élément ionisé. Un spectre en énergie permet alors d'identifier les raies caractéristiques des éléments contenus dans le volume sondé. Les concentrations des éléments d'alliage sont alors fonction de l'intensité des pics correspondant.

Ce principe est le même pour le MEB et le MET. Cependant, pour une analyse plus rigoureuse, il est important de tenir compte que :

— Au MET, il n'y a pas de poire d'interaction, car l'échantillon est très mince ;

— Au MEB, une poire d'interaction dépendante de la tension d'accélération du faisceau d'électrons incident et de la nature du matériau étudié est obtenue.

La poire d'interaction des électrons rétrodiffusés a été simulée à l'aide du logiciel Casino (basé sur la méthode algorithmique de Monte-Carlo) dans le cas de l'alliage Ti10Mo. Lorsque la tension d'accélération passe de 5 à 15 kV, le volume analysé varie entre 0,10 et 0,86 μm^3, figure C.5. Étant donné que les précipités formés au cours des maintiens isothermes sont très fins, les analyses chimiques ont été principalement effectuées à 5 et 10 kV. Toutefois, l'utilisation d'une tension de 5 kV empêche la détection de la raie K_α du titane. Pour valider les résultats obtenus avec cette tension, une analyse comparative entre les tensions de 5 et 10 kV a été réalisée. Après un maintien à 620 °C, les résultats montrent que la teneur en molybdène dans la phase β reste similaire (écart $< 0,5$ %at.). De plus, cette comparaison révèle une teneur en molybdène plus faible dans la phase α lorsque la tension de 5 kV est utilisée. Cette différence s'explique par le fait qu'à 10 kV, la poire d'interaction interagit également avec la phase β.

Ces analyses EDS sont utilisées pour la définition des fichiers .new (.pcr) en DRXHE (Annexe B).

À partir des images obtenues en mode BSE, une caractérisation des fractions surfaciques de la phase α a été réalisée à l'aide du logiciel "ImageJ". Voici les étapes réalisées pour une microstructure donnée :

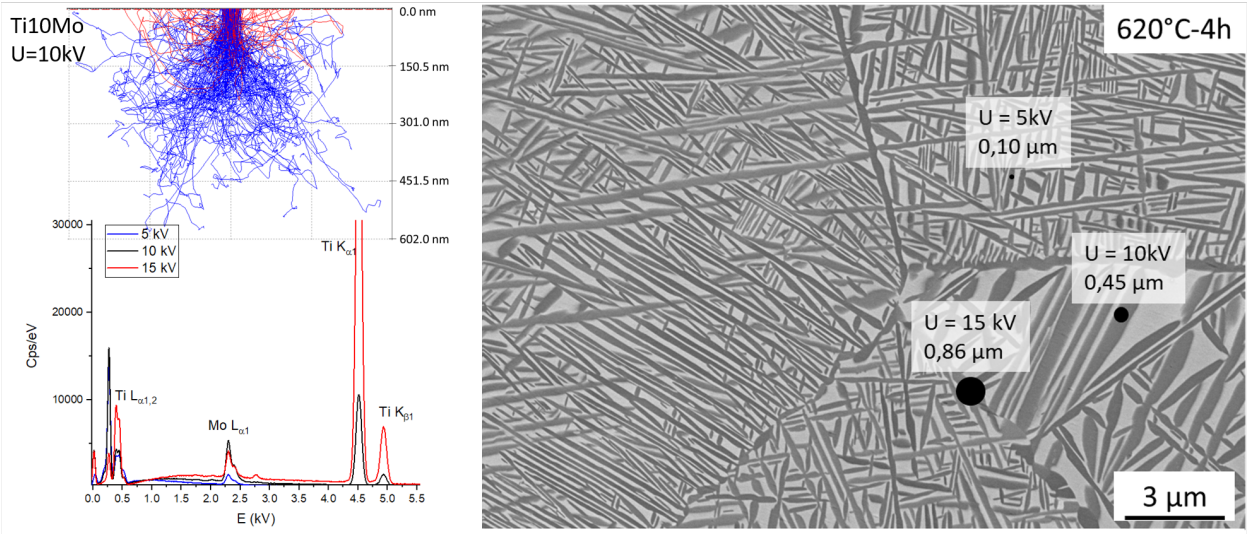


FIGURE C.5 – Simulation de la poire d'interaction à 10 kV pour l'alliage Ti-10Mo. Spectres obtenus des éléments Ti et Mo en fonction de la tension d'accélération. Représentation des volumes d'interaction sur l'alliage Ti-10Mo après un maintien isotherme à 620 °C.

— calibration de l'image : pixels ↔ µm ;

— amélioration de l'image : netteté, brillance et contraste (figure C.6b) ;

— seuillage de la phase sombre (α), figure C.6c, pour déterminer sa fraction surfacique. Obtention d'une image binaire ;

— itération des étapes précédentes sur plusieurs images, afin de déterminer une fraction moyenne ;

— comparaison de cette valeur moyenne à celle déterminée par DRXHE.

À partir, d'une image binaire, il est possible d'obtenir des informations relatives au Férets minimum et maximum en utilisant la fonction de segmentation "Watershed", figure C.6f. La fonction "Watershed" interprète les niveaux de gris comme un relief topographique et inonde virtuellement ce relief afin de construire une barrière (ligne de partage des eaux) à l'endroit où deux zones inondées se rejoignent. Les barrières ainsi crées constituent la segmentation de l'image, figure C.7. Cependant, lors de chevauchement de particules, comme pour la formation de la phase α_{WI}, cette méthode est moins pertinente, car ce chevauchement ne permet pas de repérer précisément les bords de chaque particule. En effet, il s'avère que cette méthode tronque les lamelles dans le sens de la longueur, rendant cette technique efficace uniquement pour déterminer le Féret minimum qui peut être attribuée raisonnablement à l'épaisseur des lamelles.

Cette analyse automatique peut être comparée à une analyse manuelle des épaisseurs des lamelles en se basant sur les différences de niveau de gris à partir de l'image native (zone analysée dans le carré blanc, figure C.6a et figures C.6d et C.6e). Cette analyse repose sur les étapes suivantes :

— calibration de l'image : pixels ↔ µm ;

— retirer la barre de données située sous l'image ;

— optimiser le contraste et la brillance de l'image ;

— tracer une ligne perpendiculairement à l'épaisseur des lamelles ;

— obtenir un profil en niveau de gris correspondant à la ligne (Plot profile) ;

— à mi-hauteur des pics, utiliser la fonction multi-points sur les pics décroissants ;

— utiliser la fonction mesure pour afficher les coordonnées des points ;

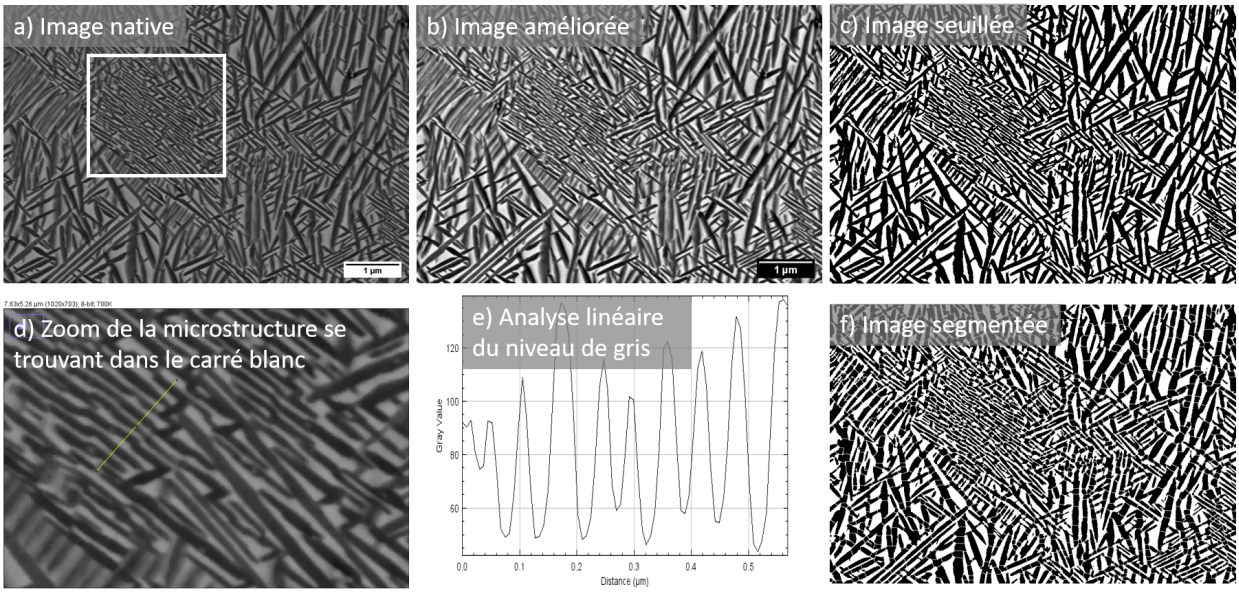


FIGURE C.6 – Séquence de traitement numérique d'une image MEB-BSE de l'alliage Ti-10Mo après un maintien isotherme à 620 °C pendant 1400 s.

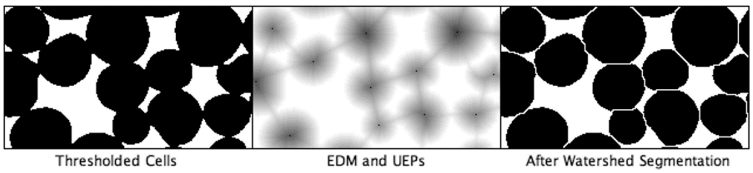


FIGURE C.7 – Principe de fonctionnement de la segmentation Watershed d'ImageJ `https://imagej.net/ij/docs/menus/process.html#watershed`.

— exporter ces valeurs et calculer la différence entre 2 points selon l'axe x, pour obtenir l'épaisseur d'une lamelle ;

— répéter ces mesures sur plusieurs lamelles pour en déterminer une valeur moyenne et son écart-type.

Une comparaison de la méthode utilisant le "Watershed" et celle basée sur le niveau de gris a été réalisé pour l'alliage Ti10Mo de manière systématique, dont les résultats sont exposés dans le chapitre 4.

C.3 La microscopie électronique en transmission (MET)

Les précipités ω_{iso} ont été observés à l'aide du MET JEOL ACCEL ARM-200F. Ce microscope opère sous une tension d'accélération de 200 keV. Il dispose d'une correction en sonde et en image, lui permettant d'atteindre une résolution de 120 pm en mode TEM et 83 pm en mode STEM. L'échantillon est placé sur un porte-objet à double inclinaison de $\pm$ 25°, offrant ainsi la possibilité d'atteindre plusieurs plans de diffraction sur une même lame mince.

Des observations en STEM avec un détecteur HAADF permettent d'obtenir un contraste chimique et distinguer les précipités ω de la matrice β. Puis, la spectroscopie de dispersion d'énergie des photons X (EDX) a permis de déterminer la teneur en molybdène dans les précipités et la matrice. Enfin, des analyses en perte d'énergie des électrons (EELS) ont permis de calculer l'épaisseur de

la lamelle où les observations ont été réalisées. Le tableau C.1 récapitule les observations effectuées pour chaque température de revenu.

TABLE C.1 – Caractérisations réalisées pour les 3 températures de revenus

T (°C)	t_{iso} **(h)**	**DF**	**STEM HAADF et EDS**	**EELS**
300	12	$[113]_\beta$	non	oui
	20	$[113]_\beta$	oui	oui
350	6h15	$[113]_\beta$	non	oui
	20	$[113]_\beta$	oui	oui
400	3h20	$[113]_\beta$	non	oui
	20	$[113]_\beta$ et $[110]_\beta$	oui	oui et non
	48	$[110]_\beta$	oui	non

Des images en champ sombre (Dark Field) ont été obtenues afin de mesurer les dimensions des précipités ω dont la morphologie est elliptique. Initialement, les observations ont été réalisées dans l'axe de zone $[311]_\beta$, voir figure C.8. Dans cette axe de zone, la direction d'allongement des précipités ($\langle 0001\rangle_\omega = \langle 111\rangle_\beta$) n'est pas dans le plan de l'image si bien que la longueur mesurée doit être multipliée par un facteur correctif géométrique afin d'obtenir la longueur L de l'ellipse. Ensuite, nous avons choisi l'axe de zone $[110]_\beta$ qui permet d'avoir la direction d'extension des précipités dans le plan de l'image pour deux des quatres variants de la phase ω, ce qui facilite la mesure du rapport d'aspect. Les clichés de diffraction obtenus dans ces orientations sont présentés dans la figure C.8. De plus, l'indexation des tâches de diffraction obtenues dans l'axe de zone [110] est présentée dans la figure C.9. Cette indexation permet de conclure à la présence de tâches dues au phénomène de double diffraction. Certaines de ces tâches sont indiquées par des flèches dans la figure C.8, conformément aux observations de Zhanal et al [56].

Afin d'éviter de refaire toutes les observations réalisées dans l'axe de zone $[311]_\beta$, un calcul a été effectué pour retrouver les dimensions des précipités ω comme s'il était orienté dans l'axe de zone $[110]_\beta$:

$$\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 = \|\vec{n}_1\|\|\vec{n}_2\| \cos\theta \tag{C.1}$$

$$\cos\theta = \frac{\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2}{\|\vec{n}_1\|\|\vec{n}_2\|} \tag{C.2}$$

$$\cos\theta = \frac{|3\cdot 1 + 1\cdot 1 + 1\cdot 0|}{\sqrt{1^2+3^2+1^2}\cdot\sqrt{1^2+1^2}} = \frac{4}{\sqrt{11}\cdot\sqrt{2}} = \frac{2\cdot\sqrt{2}}{\sqrt{11}} \approx 0.85 \tag{C.3}$$

$$\theta = \cos^{-1}(0.85)\cdot\frac{180}{\pi} \approx 31.48^\circ \tag{C.4}$$

Ainsi,

$$L_{\omega[311]\beta} = L_{\omega[110]\beta}\cdot 0.85 = L_{\omega[111]\beta}\cdot 0.85 \tag{C.5}$$

Une comparaison de la taille des précipités ω en champ sombre de l'alliage traité à 400 °C pendant 20 h suivant les axes de zone $[113]_\beta$ et $[110]_\beta$ valide ce calcul.

La taille moyenne des précipités ω a été obtenue en utilisant une ellipse pour décrire la forme des précipités (via le logiciel ImageJ), figure C.10. Ces mesures ont été réalisées manuellement pour chaque condition thermique. Elles permettent ainsi de calculer le rayon moyen équivalent d'une sphère.

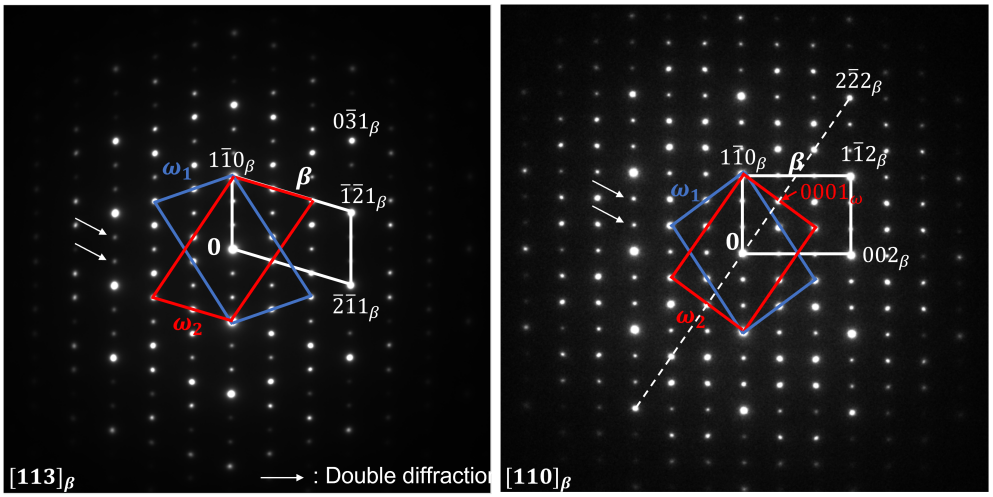


FIGURE C.8 – Diagrammes de diffraction SAED obtenus pour l'alliage Ti-15Mo après maintien à 400 °C pendant 20 h. Les flèches blanches montrent des spots correspondant à de la double diffraction.

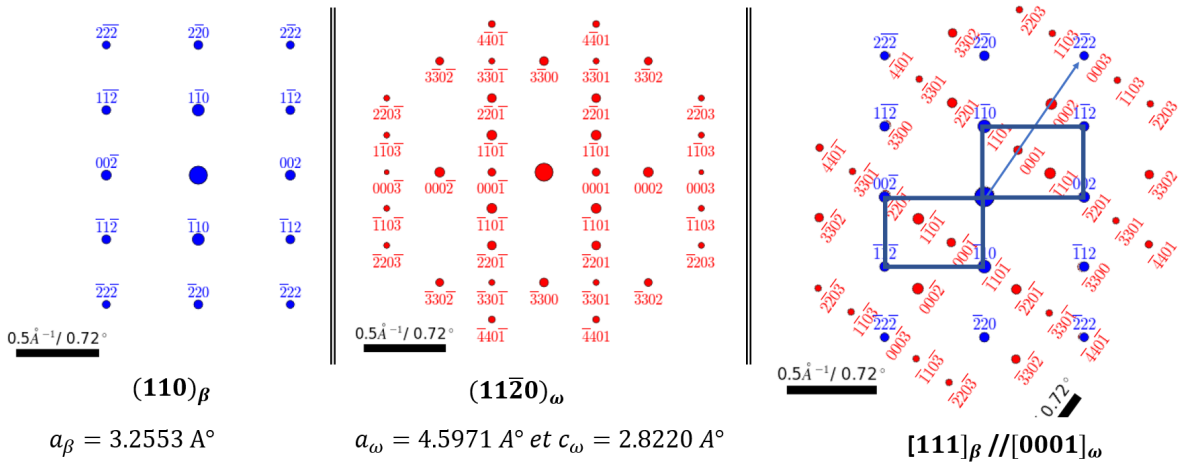


FIGURE C.9 – Diagrammes de diffraction simulés par le logiciel "PCT Lab" pour la phase β en (110) et pour la phase ω orientée en $(11\bar{2}0)$. Les paramètres de maille proviennent de l'analyse DRX HE à 20 °C.

Sur l'image du centre, figure C.10, des franges du moiré sont observées. La présence de motifs de moiré apparaissent quand deux réseaux périodiques proches sont superposés et que leurs périodicités se superposent l'une sur l'autre. Ces franges sont observées si les deux familles de plans de deux réseaux (correspondant ici aux phases β et ω) satisfont simultanément la condition de diffraction. Dans notre cas, ces franges sont observées uniquement suivant la direction $[113]_\beta$. De manière générale, ces franges sont observées lorsque la désorientation angulaire entre les deux phases est faible avec un léger désaccord de paramètre de maille (misfit), tout en étant proche d'un axe de zone commun aux deux phases. Ces franges apparaissent donc lorsque le précipité formé est cohérent avec la matrice, comme l'ont également observé Hida et al. [143] pour la phase ω_{iso} dans l'alliage Ti20Mo. Les auteurs observent des franges correspondant aux plans $(222)/3$ et $(\bar{1}\bar{1}2)/3$, dont l'espacement est du même ordre de grandeur que nos mesures.

L'imagerie annulaire en champ sombre à grand angle (HAADF) est une technique STEM qui produit une image formée par des électrons dispersés de manière incohérente à très grand angle, [144]. Cette technique est très sensible aux variations du numéro atomique des atomes dans l'échantillon

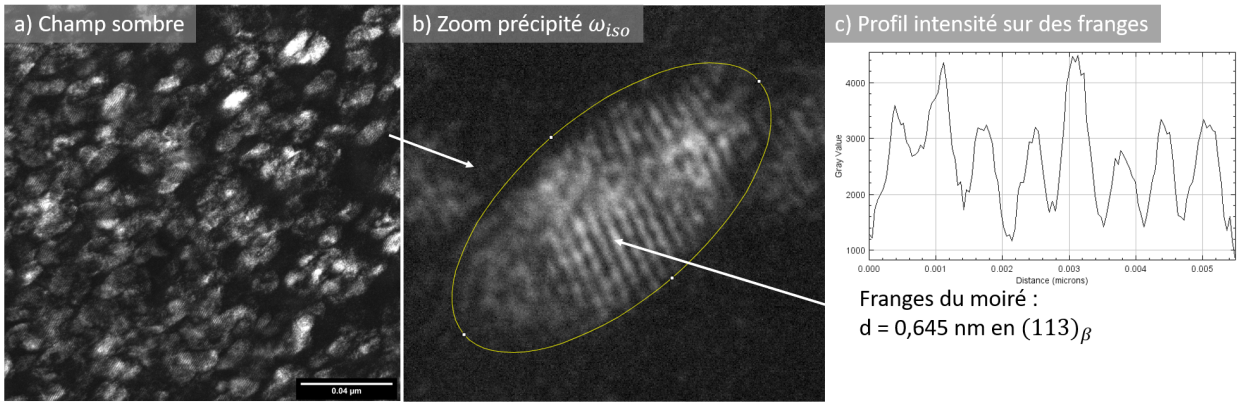


FIGURE C.10 – Ti15Mo : a) Image en champ sombre réalisée après maintien à 400 °C - 3h20 ; b) Détermination manuelle de la forme elliptique des précipités en utilisant ImageJ ; c) Mesures des distances entre franges de moirés par niveau de gris (ImageJ).

(images à contraste Z), faisant apparaître les atomes avec un Z élevé plus brillants dans l'image, [145].

La figure C.11 illustre les observations réalisées en STEM avec une cartographie EDX réalisée en bord de lame, afin de limiter le nombre de précipités ω dans l'épaisseur ($U = 200\,\text{kV}$ et $I = 0{,}8\,\text{nA}$). Le contraste chimique met bien en évidence les précipités ω. Puis une cartographie EDX en se basant sur la raie L_α du molybdène, a permis de déterminer une teneur moyenne en molybdène de 4,2 % dans la phase ω après un traitement de 20 h à 400 °C, figure C.11. Ces résultats se basent sur la moyenne des ROI (zones d'intérêt) réalisée sur les précipités où le signal EDX est plus intense et donc moins bruité qu'avec des mesures ponctuelles, tableau C.2. Ce résultat est en accord les mesures réalisées par sonde atomique sur un alliage similaire au Ti-15Mo à 475 °C, [41].

TABLE C.2 – Mesure des teneurs en molybdène par STEM-EDX dans les phases β et ω après 20 h de maintien à 400 °C.

	ROI			**Spot**		
	(%m.)	**(%at.)**	**σ (%m.)**	**(%m.)**	**(%at.)**	**σ (%m.)**
β	22,5	12,6	1,4	24	13,7	1,7
ω	8,0	4,3	1,9	5,3	2,7	1,5
Moyenne	15,2	8,4		14,6	8,2	

Puis une analyse EDX de ces mêmes précipités, mais après 48h de maintien à 400 °C, montre également une teneur d'environ 4,0 $\%_{\text{at}}$ dans la phase ω, figure C.12.

Ainsi la teneur en molybdène dans la phase ω est supposée peu varier sur la majeur partie du maintien isotherme.

Des mesures en EELS, réalisées en mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy), ont permis de cartographier l'épaisseur des zones analysées. Cette analyse repose sur le rapport entre le nombre total d'électrons du spectre EELS et le nombre d'électrons n'ayant pas perdu d'énergie. À partir du libre parcours moyen des électrons en diffusion inélastique, il est possible d'estimer l'épaisseur de la zone analysée. L'approche utilisée pour cette mesure repose sur le modèle dit du log-ratio ([146]). Ce modèle consiste à acquérir successivement, et dans cet ordre, une image non filtrée en énergie et une image filtrée à perte nulle sur une même zone d'intérêt. En appliquant l'équation C.6, il est alors possible de générer une cartographie de l'épaisseur relative (t/λ), [147] :

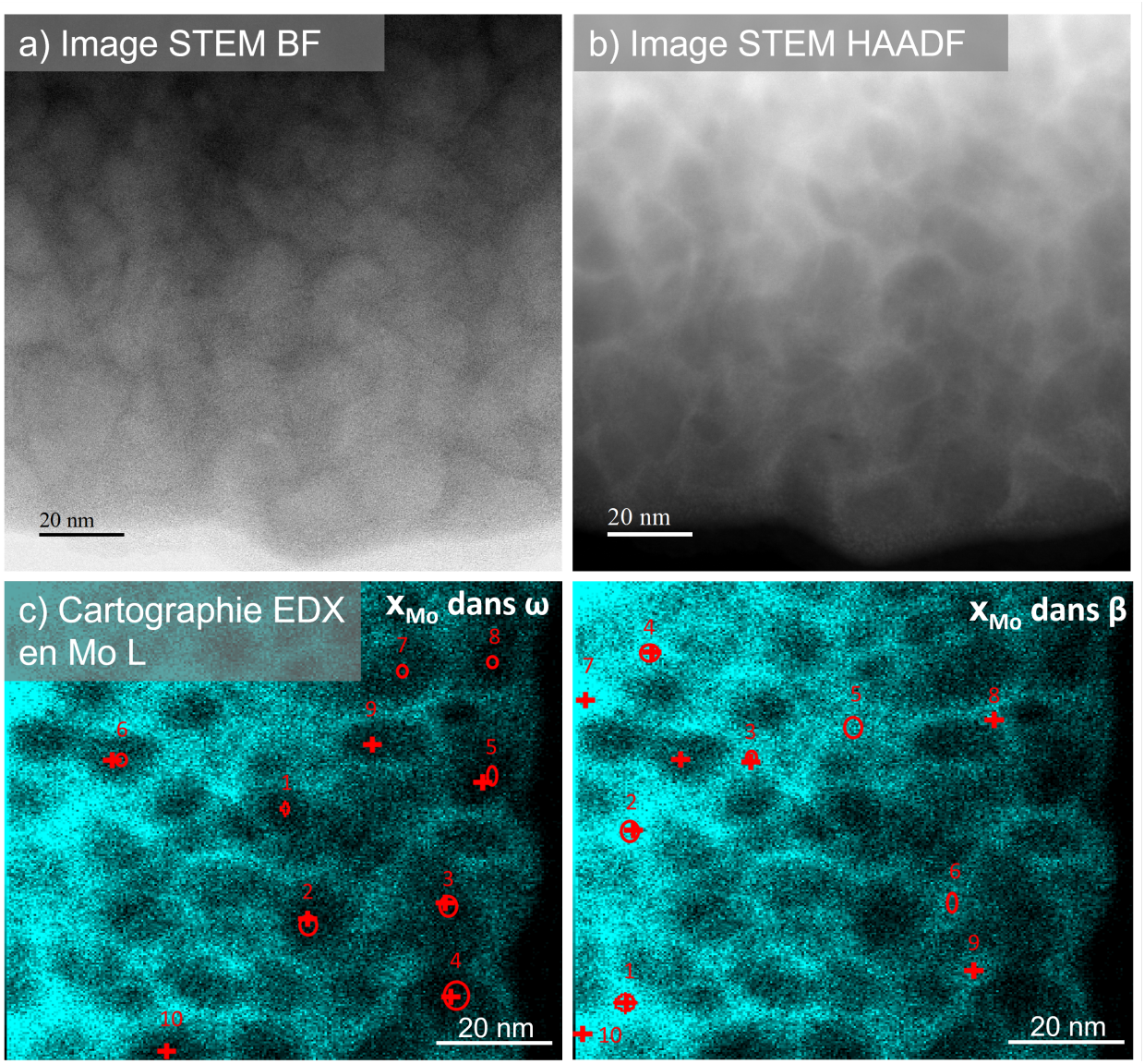


FIGURE C.11 – Ti15Mo 400 °C - 20 h : STEM au bord de lame a) BF b) HAADF c) Cartographie EDX en Mo raie L avec une analyse de la teneur en molybdène dans les phases β et ω.

$$\frac{t}{\lambda} = \ln(\frac{I_t}{I_0}) \tag{C.6}$$

avec t l'épaisseur de la lame mince, λ le libre parcours moyen inélastique, I_t l'aire totale sous le spectre EELS, I_0 l'aire sous le pic à perte nulle (image filtrée).

Le libre parcours moyen inélastique (λ) est fonction des conditions expérimentales et de la composition chimique locale de l'échantillon sondé, équation C.7. Dans la paramétrisation, nous pouvons utiliser la théorie de la diffusion inélastique comme guide ; en utilisant une règle de somme de Kramers-Kronig. Le libre parcours moyen peut être écrit sous la forme [146] :

$$\lambda = \frac{2a_0T}{(1-n^{-2})} \cdot \frac{\int \frac{S(E)dE}{E\ln(\beta/\theta_E)}}{\int S(E)dE} \tag{C.7}$$

$a_0 = 53\,\text{pm}$ est le rayon de Bohr, n est l'indice de réfraction optique de l'échantillon, E représente

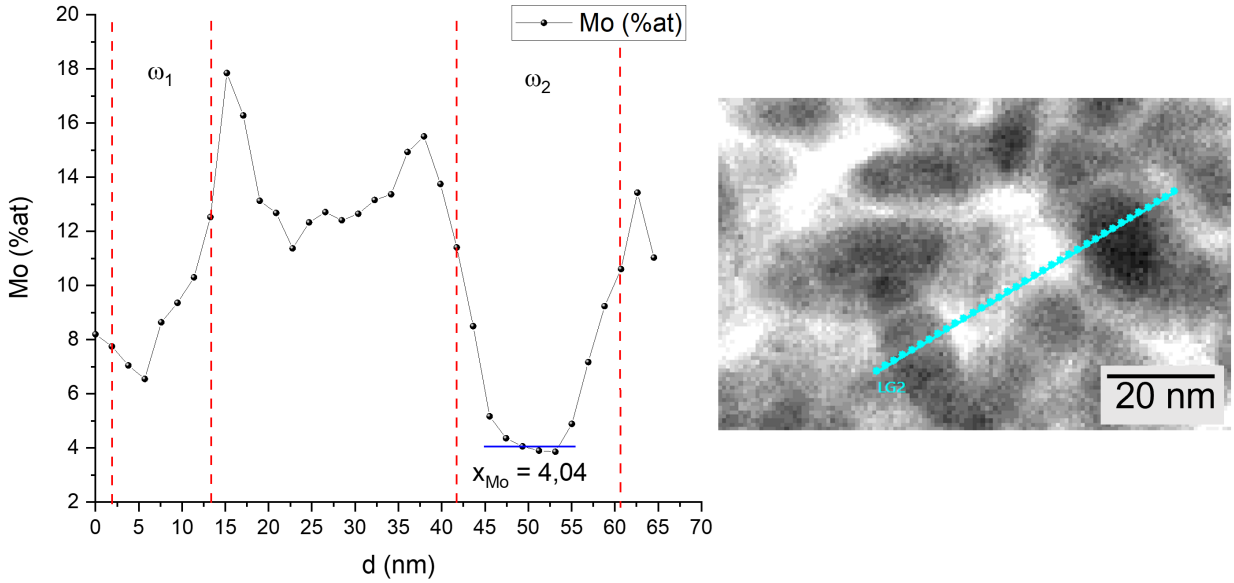


FIGURE C.12 – Échantillon Ti15Mo recuit 48 h à 400 °C. Gauche : Profil de concentration en Mo mesuré en STEM EDX le long de la ligne bleu clair indique sur l'image de STEM HAADF présentée à droite.

la perte d'énergie et $S(E)$ est la distribution de diffusion unique (le spectre expérimental après élimination des diffusions multiples). T est un paramètre lié à l'énergie incidente par $T = FE_0$, où le facteur relativiste F est défini par :

$$F = \frac{(1 + E_0/1022)}{(1 + E_0/511)^2} \tag{C.8}$$

E_0 est exprimé en keV. L'angle de diffusion caractéristique dans l'équation C.7 peut être pris comme $\theta_E \approx \frac{E}{2E_0}$.
Pour les échantillons métalliques, la plupart des semi-conducteurs et certains isolants, $n \gg 1$ et l'équation C.7 peut être simplifiée comme suit :

$$\lambda(nm) = \frac{106F}{\ln(2\beta E_0/E_m)} . \frac{E_0}{E_m} \tag{C.9}$$

où λ est exprimé en nm, E_0 en keV, β en mrad, et E_m est une perte d'énergie moyenne (en eV). Pour obtenir l'équation C.9, la dépendance E du logarithme dans l'équation C.7 a été négligée, ce qui constitue une approximation raisonnable dans la plage $E < 100\,\text{eV}$, en supposant des valeurs typiques de β et E_0. La dépendance principale vis-à-vis de Z dans l'équation C.9 provient du terme E_m dans le dénominateur, plutôt que du logarithme.

$$E_m = E_1 Z^m \tag{C.10}$$

avec $E_1 = 7{,}6\,\text{eV}$ et $m = 0,36$.
Ainsi pour notre alliage où $85\,\%_\text{m}$ est du titane, on a $E_m \approx 23\,\text{eV}$, $E_0 = 200\,\text{keV}$, $\beta = 20\,\text{mrad}$, $F = 0,62$. Par conséquent, λ est voisin de 100 nm. Ces mesures d'épaisseur ont été réalisées pour les trois maintiens isothermes de 20 h entre 300 et 400 °C, figure C.13. Pour ces trois conditions, la caractérisation des précipités ω a été réalisée sur une lame d'épaisseur comprises entre 20 et 60 nm.

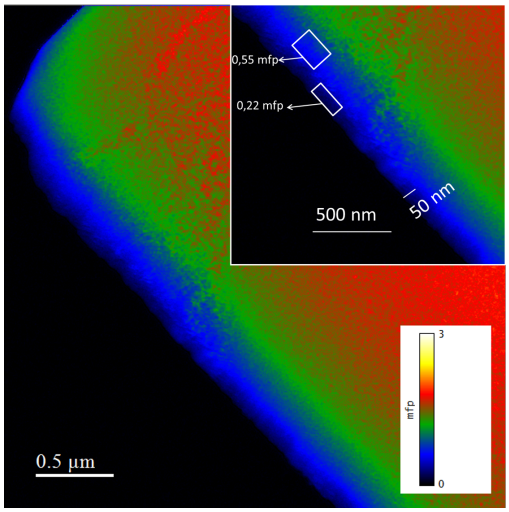


FIGURE C.13 – Cartographie d'épaisseur de la lame réalisée par EELS pour l'échantillon Ti15Mo recuit 20 h à 400 °C. Les rectangles blancs correspondent aux zones observées au MET.

Bibliographie

[1] P.L. Rossiter. *The electrical resistivity of metals and alloys*. T. 6. Cambridge university press, 1991.

[2] J. Bass. "Deviations from Matthiessen's rule". In : *Advances in Physics* 21.91 (1972), p. 431-604.

[3] S.-Y. Chang et al. "Electrical resistivity of metal matrix composites". In : *Acta materialia* 51.20 (2003), p. 6291-6302.

[4] D. Mattissen, D. Raabe et F. Heringhaus. "Experimental investigation and modeling of the influence of microstructure on the resistive conductivity of a Cu–Ag–Nb in situ composite". In : *Acta materialia* 47.5 (1999), p. 1627-1634.

[5] W.G. Burgers. "On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium". In : *Physica* 1.7-12 (1934), p. 561-586.

[6] T. Furuhara et al. "Crystallography of grain boundary α precipitates in a β titanium alloy". In : *Metallurgical and Materials Transactions A* 27.6 (1996), p. 1635-1646.

[7] M. Goetz. "A contribution to the study of the mechanisms involved in the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in titanium alloys for aeronautical purposes". Thèse de doct. Université de Lorraine, 2021.

[8] C. Leyens et M. Peters. *Titanium and titanium alloys : fundamentals and applications*. Wiley Online Library, 2006.

[9] J.C. Lütjering. *Williams : Titanium*. 2007.

[10] M.J. Donachie. *Titanium : a technical guide*. ASM international, 2000.

[11] S.F. Jawed et al. "Effect of alloying elements on the compressive mechanical properties of biomedical titanium alloys : A systematic review". In : *ACS omega* 7.34 (2022), p. 29526-29542.

[12] J. Fan. "Microstructural study of the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation induced by thermo-mechanical treatments in metastable β Ti-5553 alloy". Thèse de doct. Université de Lorraine, 2016.

[13] L. Pallot. "Traitements thermomecaniques de l'alliage de titane Ti-17. Etude expérimentale et modélisation de recristallisation de la phase Beta." Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.

[14] J. Romero, M. Preuss et J.Q. Da Fonseca. "Texture memory and variant selection during phase transformation of a zirconium alloy". In : *Acta materialia* 57.18 (2009), p. 5501-5511.

[15] J.M. Howe. *Interfaces in materials : atomic structure, thermodynamics and kinetics of solid-vapor, solid-liquid and solid-solid interfaces*. Wiley-Interscience, 1997.

[16] G.H. Zhang et al. "Influence of crystallography on ferrite nucleation at austenite grain-boundary faces, edges, and corners in a Co-15Fe alloy". In : *Metallurgical and Materials Transactions A* 42.6 (2011), p. 1597-1608.

[17] A. Settefrati. "Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de [alpha] dans les alliages de titane [bêta]-métastable". Thèse de doct. Université de Lorraine, 2012.

[18] R. Shi et al. "Variant selection of grain boundary α by special prior β grain boundaries in titanium alloys". In : *Acta materialia* 75 (2014), p. 156-166.

[19] H.I. Aaronson et al. "Sympathetic nucleation : an overview". In : *Materials Science and Engineering : B* 32.3 (1995), p. 107-123.

[20] H. Fujii et H.G. Suzuki. "New concept on the beta to alpha phase transformation in titanium alloys". In : *Sixth World Conference on Titanium. III.* 1988, p. 1489-1494.

[21] M. Salib. "Etude cinétique et cristallographique de la précipitation de la phase α aux joints de grains β/β dans un alliage de titane". Thèse de doct. Université de Lorraine, 2015.

[22] D. Banerjee et J.C. Williams. "Perspectives on titanium science and technology". In : *Acta Materialia* 61.3 (2013), p. 844-879.

[23] S. Bein. "Transformations de phases dans les alliages de Titane+ Quasi : approches comparatives des évolutions morphologiques et des mécanismes de transformation observés dans l'alliage-CEZ". Thèse de doct. Paris, CNAM, 1996.

[24] T. Li et al. "The influence of partitioning on the growth of intragranular α in near-β Ti alloys". In : *Journal of Alloys and Compounds* 643 (2015), p. 212-222.

[25] D. Qiu et al. "Variant selection by dislocations during α precipitation in α/β titanium alloys". In : *Acta Materialia* 88 (2015), p. 218-231.

[26] H. Lebbad et al. "Insights into the selection mechanism of Widmanstätten growth by phase-field calculations". In : *Acta Materialia* 217 (2021), p. 117148.

[27] S. Nag et al. "Non-classical homogeneous precipitation mediated by compositional fluctuations in titanium alloys". In : *Acta Materialia* 60.18 (2012), p. 6247-6256.

[28] Y. Ni et A.G. Khachaturyan. "From chessboard tweed to chessboard nanowire structure during pseudospinodal decomposition". In : *Nature materials* 8.5 (2009), p. 410-414.

[29] S. Banerjee et P. Mukhopadhyay. *Phase transformations : examples from titanium and zirconium alloys*. Elsevier, 2010.

[30] G.P. Ivantsov. "Temperature field around a spherical, cylindrical, and needle-shaped crystal, growing in a pre-cooled melt". In : *Temperature field around a spherical* 58 (1985), p. 567-569.

[31] M.-H. Campagnac. "Structures et proprietes mecaniques d'alliages de titane a bas transus ti-10v-2fe-3al et ti-10v-3cu-al". Thèse de doct. Paris 6, 1988.

[32] R. Davis, H.M. Flower et D.R.F. West. "Martensitic transformations in Ti-Mo alloys". In : *Journal of Materials Science* 14 (1979), p. 712-722.

[33] A.V. Dobromyslov et V.A. Elkin. "Martensitic transformation and metastable β-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods". In : *Scripta materialia* 44.6 (2001), p. 905-910.

[34] R.P. Kolli, W.J. Joost et S. Ankem. "Phase stability and stress-induced transformations in beta titanium alloys". In : *Jom* 67 (2015), p. 1273-1280.

[35] C.H. Wang et al. "The effects of α'' and ω phases on the superelasticity and shape memory effect of binary Ti-Mo alloys". In : *Journal of Alloys and Compounds* 720 (2017), p. 488-496.

[36] B. Tang et al. "A phase-field approach to athermal $\beta \rightarrow \omega$ transformation". In : *Computational materials science* 53.1 (2012), p. 187-193.

[37] A. Devaraj et al. "Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to ω precipitation in titanium–molybdenum alloys". In : *Acta Materialia* 60.2 (2012), p. 596-609.

[38] T. Li et al. "New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω-assisted α in near β-Ti alloys". In : *Acta Materialia* 106 (2016), p. 353-366.

[39] D. De Fontaine, N.E. Paton et J.C. Williams. "The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions". In : *Acta Metallurgica* 19.11 (1971), p. 1153-1162.

[40] D. De Fontaine. "Simple models for the omega phase transformation". In : *Metallurgical Transactions A* 19 (1988), p. 169-175.

[41] A. Devaraj et al. "Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy". In : *Scripta Materialia* 61.7 (2009), p. 701-704.

[42] M. Tane et al. "Diffusionless isothermal omega transformation in titanium alloys driven by quenched-in compositional fluctuations". In : *Physical Review Materials* 3.4 (2019), p. 043604.

[43] J.-Y. Yan et G.B. Olson. "Computational thermodynamics and kinetics of displacive transformations in titanium-based alloys". In : *Journal of Alloys and Compounds* 673 (2016), p. 441-454.

[44] P. Cao, F. Tian et Y. Wang. "Theoretical investigation of β-ω phase transformation mechanism in Ti-Mo alloys". In : *Computational Materials Science* 171 (2020), p. 109277.

[45] B. Hu et al. "Thermodynamic calculation of the T_0 curve and metastable phase diagrams of the Ti–M (M= Mo, V, Nb, Cr, Al) binary systems". In : *Calphad* 62 (2018), p. 75-82.

[46] M. Sabeena et al. "Microstructural characterization of transformation products of bcc β in Ti-15 Mo alloy". In : *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016), p. 301-315.

[47] M. Li et al. "Novel insight into the formation of α''-martensite and ω-phase with cluster structure in metastable Ti-Mo alloys". In : *Acta Materialia* 164 (2019), p. 322-333.

[48] W.G. Brammer Jr et C.G. Rhodes. "Determination of omega phase morphology in Ti-35% Nb by transmission electron microscopy". In : *Philosophical Magazine* 16.141 (1967), p. 477-486.

[49] B.S. Hickman. "The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys : A review". In : *Journal of Materials Science* 4 (1969), p. 554-563.

[50] J.M. Silcock. "An X-ray examination of the to phase in TiV, TiMo and TiCr alloys". In : *Acta Metallurgica* 6.7 (1958), p. 481-493.

[51] J.-L. Zhu et al. "First-principles investigations of ω variant selection during athermal $\beta\rightarrow$ ω transformation of binary Ti-xMo alloy". In : *Computational Materials Science* 155 (2018), p. 524-533.

[52] M. Li et X. Min. "Origin of ω-phase formation in metastable β-type Ti-Mo alloys : cluster structure and stacking fault". In : *Scientific Reports* 10.1 (2020), p. 8664.

[53] J. Ballor et al. "A review of the metastable omega phase in beta titanium alloys : the phase transformation mechanisms and its effect on mechanical properties". In : *International Materials Reviews* 68.1 (2023), p. 26-45.

[54] J. Coakley et al. "Isothermal omega kinetics in beta-titanium alloys". In : *Philosophical magazine letters* 97.3 (2017), p. 83-91.

[55] J. Nejezchlebová et al. "Elastic constants of β-Ti15Mo". In : *Journal of Alloys and Compounds* 792 (2019), p. 960-967.

[56] P. Zháňal et al. "Evolution of ω phase during heating of metastable β titanium alloy Ti–15Mo". In : *Journal of Materials Science* 53.1 (2018), p. 837-845.

[57] M.E. Thompson, C.S. Su et P.W. Voorhees. "The equilibrium shape of a misfitting precipitate". In : *Acta metallurgica et materialia* 42.6 (1994), p. 2107-2122.

[58] G. Boussinot, Y. Le Bouar et A. Finel. "Phase-field simulations with inhomogeneous elasticity : Comparison with an atomic-scale method and application to superalloys". In : *Acta Materialia* 58.12 (2010), p. 4170-4181.

[59] C.A. Johnson et G.D. Chakerian. "On the proof and uniqueness of Wulff's construction of the shape of minimum surface free energy". In : *Journal of Mathematical Physics* 6.9 (1965), p. 1403-1404.

[60] W.-D. Zhang et al. "Elastic modulus of phases in Ti–Mo alloys". In : *Materials Characterization* 106 (2015), p. 302-307.

[61] J. Šmilauerová et al. "Growth kinetics of ω particles in β-Ti matrix studied by in situ small-angle X-ray scattering". In : *Acta materialia* 100 (2015), p. 126-134.

[62] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin. *Solid State Physics*. 1re éd. Brooks Cole, jan. 1976. isbn : 0-03-083993-9.

[63] G. Gueret et al. "Kinetics of Hardening of Ti Alloy TA 6 VE 2–Structural Changes During Annealing". In : *J. Less-Common Metals* 38.1 (1974), p. 31-51.

[64] C. Angelier, S. Bein et J. Béchet. "Building a continuous cooling transformation diagram of β-CEZ alloy by metallography and electrical resistivity measurements". In : *Metallurgical and Materials Transactions A* 28.12 (1997), p. 2467-2475.

[65] S. Malinov, P. Markovsky et W. Sha. "Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti–8Al–1Mo–1V alloy". In : *Journal of alloys and compounds* 333.1-2 (2002), p. 122-132.

[66] E. Aeby-Gautier et al. "Microstructural formation in Ti alloys : in-situ characterization of phase transformation kinetics". In : *Jom* 59.1 (2007), p. 54-58.

[67] F. Bruneseaux et al. "In situ characterizations of phase transformations kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction". In : *Materials Science and Engineering : A* 476.1-2 (2008), p. 60-68.

[68] N.F. Mott. "A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics". In : *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)* 47.4 (1935), p. 571.

[69] J.C. Ho et E.W. Collings. "Anomalous electrical resistivity in titanium-molybdenum alloys". In : *Physical Review B* 6.10 (1972), p. 3727.

[70] R.A. Matula. "Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver". In : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 8.4 (1979), p. 1147-1298.

[71] E.H. Sondheimer. "Advances in Physics". In : *Volume* 1 (1952), p. 1-42.

[72] H. Maeta. "Temperature Dependence of Electrical Resistivity of Dislocation in Aluminum". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 24.4 (1968), p. 757-762.

[73] A. Matthiessen et C. Vogt. "IV. On the influence of temperature on the electric conducting-power of alloys". In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 154 (1864), p. 167-200.

[74] P.G. Klemens. "Deviation from Matthiessen's rule and lattice thermal conductivity of alloys". In : *Australian Journal of Physics* 12 (1959), p. 199.

[75] J.H. Mooij. "Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys". In : *physica status solidi (a)* 17.2 (1973), p. 521-530.

[76] C.Y. Ho et al. "Electrical resistivity of ten selected binary alloy systems". In : *Journal of physical and chemical reference data* 12.2 (1983), p. 183-322.

[77] A.H. Geisler. "Phase transformations in solids". In : *Willey, New York* (1951), p. 387.

[78] T. Federighi et L. Passari. "Anomalous increase of resistivity during ageing of aluminium-silver alloys". In : *Acta metallurgica* 7.6 (1959), p. 422-424.

[79] U. Bohnenkamp, R. Sandström et G. Grimvall. "Electrical resistivity of steels and face-centered-cubic iron". In : *Journal of applied physics* 92.8 (2002), p. 4402-4407.

[80] V.S.K.G. Kelekanjeri et al. "Quantification of the coarsening kinetics of γ' precipitates in Waspaloy microstructures with different prior homogenizing treatments". In : *Acta Materialia* 57.16 (2009), p. 4658-4670.

[81] C.H. Gonzalez et al. "Coupled stress-strain and electrical resistivity measurements on copper based shape memory single crystals". In : *Materials Research* 7.2 (2004), p. 305-311.

[82] L. Saint-Sulpice et al. "Variation in electric resistivity in metastable alloys during thermomechanical loading : effects of temperature, elasticity, plasticity and phase transformation". In : *Mechanics of Materials* 71 (2014), p. 1-9.

[83] L. Porcar et al. "Austenite avalanche evidenced by uniaxial stress in Ni-Mn-In Heusler single crystal". In : *Acta Materialia* 141 (2017), p. 83-91.

[84] F. Lux. "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials". In : *Journal of materials science* 28.2 (1993), p. 285-301.

[85] M. Briane, G.W. Milton et V. Nesi. "Change of sign of the corrector's determinant for homogenization in three-dimensional conductivity". In : *Archive for rational mechanics and analysis* 173.1 (2004), p. 133-150.

[86] D. Gall. "Electron mean free path in elemental metals". In : *Journal of Applied Physics* 119.8 (2016), p. 085101.

[87] M. Ikeda et al. "Effect of chromium content on electrical resistivity and tensile properties of Ti–Fe–Cr alloys". In : *Materials science and technology* 16.6 (2000), p. 605-608.

[88] R.R. Hake, D.H. Leslie et T.G. Berlincourt. "Electrical resistivity, Hall effect and superconductivity of some bcc titanium-molybdenum alloys". In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 20.3-4 (1961), p. 177-186.

[89] V. Chandrasekaran, R. Taggart et D.H. Polonis. "The influence of constitution and microstructure on the temperature coefficient of resistivity in Ti-base alloys". In : *Journal of Materials Science* 9 (1974), p. 961-968.

[90] C.H. Chun et D.H. Polonis. "Effects of ageing on the temperature coefficient of resistivity of a β titanium alloy". In : *Journal of materials science* 28 (1993), p. 4134-4142.

[91] F. Prima et al. "ω precipitation in a beta metastable titanium alloy, resistometric study". In : *Materials Transactions, JIM* 41.8 (2000), p. 1092-1097.

[92] M. Cormier et F. Claisse. "Composition dependence of the thermal coefficient of electrical resistivity of cph titanium-oxygen alloys". In : *Journal of the Less Common Metals* 48.2 (1976), p. 309-314.

[93] R.W. Lawson et J.W. Woodward. "Properties of titanium-molybdenum alloy wire as a source of titanium for sublimation pumps". In : *Vacuum* 17.4 (1967), p. 205-209.

[94] S. Malinov et al. "Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo–0.08 Si alloys". In : *Journal of alloys and Compounds* 314.1-2 (2001), p. 181-192.

[95] F.G. Eich, M. Di Ventra et G. Vignale. "Density-functional theory of thermoelectric phenomena". In : *Physical Review Letters* 112.19 (2014), p. 196401.

[96] E.K.H. Salje. "Some aspects of the thermodynamic behaviour of ferroelastic and co-elastic phase transitions". In : *Phase Transitions* 34.1-4 (1991), p. 25-52.

[97] P. Toledano et J.-C. Toledano. *Landau Theory Of Phase Transitions, The : Application To Structural, Incommensurate, Magnetic And Liquid Crystal Systems*. T. 3. World Scientific Publishing Company, 1987.

[98] D. Rodney, Y. Le Bouar et A. Finel. "Phase field methods and dislocations". In : *Acta materialia* 51.1 (2003), p. 17-30.

[99] M.F. Wheeler, T. Wick et W. Wollner. "An augmented-Lagrangian method for the phase-field approach for pressurized fractures". In : *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 271 (2014), p. 69-85.

[100] J.-M. Debierre et al. "Phase-field approach for faceted solidification". In : *Physical Review E* 68.4 (2003), p. 041604.

[101] V.I. Levitas, D.-W. Lee et D.L. Preston. "Interface propagation and microstructure evolution in phase field models of stress-induced martensitic phase transformations". In : *International Journal of Plasticity* 26.3 (2010), p. 395-422.

[102] M. Castro. "Phase-field approach to heterogeneous nucleation". In : *Physical Review B* 67.3 (2003), p. 035412.

[103] L.K. Aagesen et al. "Quantifying elastic energy effects on interfacial energy in the Kim-Kim-Suzuki phase-field model with different interpolation schemes". In : *Computational Materials Science* 140 (2017), p. 10-21.

[104] A. Finel et al. "Sharp phase field method". In : *Physical review letters* 121.2 (2018), p. 025501.

[105] M. Cottura et al. "Phase field study of acicular growth : role of elasticity in Widmanstätten structure". In : *Acta materialia* 72 (2014), p. 200-210.

[106] R. Landauer. "The electrical resistance of binary metallic mixtures". In : *Journal of applied physics* 23.7 (1952), p. 779-784.

[107] K. von Lichtenecker. "Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate". In : *Physikalische Zeitschrift* 25.8 (1924), p. 169-181.

[108] Z. Fan. "A new approach to the electrical resistivity of two-phase composites". In : *Acta metallurgica et materialia* 43.1 (1995), p. 43-49.

[109] Z. Hashin. "Assessment of the self consistent scheme approximation : conductivity of particulate composites". In : *Journal of Composite Materials* 2.3 (1968), p. 284-300.

[110] Z. Hashin et S. Shtrikman. "A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials". In : *Journal of applied Physics* 33.10 (1962), p. 3125-3131.

[111] Z. Hashin. "Thin interphase/imperfect interface in conduction". In : *Journal of Applied Physics* 89.4 (2001), p. 2261-2267.

[112] R.A.S. Ferreira. "Influence des séquences de traitements thermiques sur les transformations structurales de l'alliage beta-cez : easpects cinétiques et morphologiques". Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994.

[113] J. Da Costa Teixeira. "Étude expérimentale et modélisation des évolutions microstructurales au cours des traitements thermiques post forgeage dans l'alliage de titane Ti17". Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 2005.

[114] F. Bruneseaux. "Apport de la diffraction des rayons X à haute énergie sur les transformations de phases, application aux alliages de titanes". Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.

[115] N. Maury. "Influence de la microstructure initiale sur les évolutions microstructurales au cours du revenu et du vieillissement dans l'alliage de titane ß-métastable Ti-17". Thèse de doct. Université de Lorraine, 2018.

[116] E. Laude, E. Gautier et S. Denis. "Calculation of transformation kinetics of titanium alloys during continuous cooling- Application to the beta-Cez alloy". In : *Titanium'95- Science and technology* (1996), p. 2330-2337.

[117] P. Hidnert. "Thermal expansion of titanium". In : *J. Res. Natl. Bur. Stand* 30.1934 (1943), p. 101.

[118] E.A. Bel'skaya. "An experimental investigation of the electrical resistivity of titanium in the temperature range from 77 to 1600 K". In : *High Temperature* 43 (2005), p. 546-553.

[119] I.-E. Benrabah et al. "High-throughput compositional mapping of phase transformation kinetics in low-alloy steel". In : *Applied Materials Today* 23 (2021), p. 100997.

[120] B. Denand et al. "Portable analysis kiln for radiation line". 01. Mai 2019.

[121] G. Ashiotis et al. "The fast azimuthal integration Python library : pyFAI". In : *Journal of applied crystallography* 48.2 (2015), p. 510-519.

[122] H.M. Rietveld. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". In : *Journal of applied Crystallography* 2.2 (1969), p. 65-71.

[123] J. Rodriquez-Carvajal et T. Roisnel. "Line broadening analysis using FullProf : determination of microstructural properties". In : *Materials Science Forum*. T. 443. Trans Tech Publ. 2004, p. 123-126.

[124] J. Rodriguez-Carvajal. *Help Fullprof apporte une description des différents paramètres utilisés*. `http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp_text.htm`. 1998.

[125] P. Gravereau. "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres". Thèse de doct. Sciences Chimiques, 2011.

[126] Z.-M. Zhang, S. Chen et Y.-Z. Liang. "Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares". In : *Analyst* 135.5 (2010), p. 1138-1146.

[127] A.J. Ardell. "Temporal behavior of the number density of particles during Ostwald ripening". In : *Materials Science and Engineering : A* 238.1 (1997), p. 108-120.

[128] J.L. Murray. "The Mo- Ti (molybdenum-titanium) system". In : *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 2.2 (1981), p. 185-192.

[129] S. Barzilai et al. "Molybdenum-titanium phase diagram evaluated from ab initio calculations". In : *Physical Review Materials* 1.2 (2017), p. 023604.

[130] P. Zháňal et al. "Characterization of Phase Transitions Occurring in Solution Treated Ti-15Mo during Heating by Thermal Expansion and Electrical Resistance Measurements". In : *Materials Science Forum*. T. 879. Trans Tech Publ. 2017, p. 2318-2323.

[131] P. Zhanal et al. "Thermal expansion evolution of metastable β Ti-15Mo alloy during linear heating". In : *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.* 461 (2019), p. 012094.

[132] M. Hansen et al. "Systems titanium-molybdenum and titanium-columbium". In : *JOM* 3 (1951), p. 881-888.

[133] D. Choudhuri et al. "Coupled experimental and computational investigation of omega phase evolution in a high misfit titanium-vanadium alloy". In : *Acta Materialia* 130 (2017), p. 215-228.

[134] B.S. Hickman. *Omega phase precipitation in alloys of titanium with transition metals*. Rapp. tech. North American Rockwell Corp., Thousand Oaks, Calif., 1969.

[135] F. Langmayr et al. "Crossover from ω-phase to α-phase precipitation in bcc Ti-Mo". In : *Physical Review B* 49.17 (1994), p. 11759.

[136] P.W. Voorhees. "The theory of Ostwald ripening". In : *Journal of Statistical Physics* 38.1 (1985), p. 231-252.

[137] M. Perez. "Gibbs–Thomson effects in phase transformations". In : *Scripta materialia* 52.8 (2005), p. 709-712.

[138] F. Soisson et G. Martin. "Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions : Transient and steady-state nucleation kinetics". In : *Physical Review B* 62.1 (2000), p. 203.

[139] E. Aeby-Gautier et al. "Isothermal α'' formation in β metastable titanium alloys". In : *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013), S439-S443.

[140] P. Barriobero-Vila et al. "Influence of phase transformation kinetics on the formation of α in a β-quenched Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy". In : *Acta Materialia* 95 (2015), p. 90-101.

[141] G. Caglioti, A. Paoletti et F.P. Ricci. "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction". In : *Nuclear Instruments* 3.4 (1958), p. 223-228.

[142] P. Paufler. "International tables for crystallography. Vol. A. Edited by Th. Hahn. Pp. xx+ 911. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002. Price EUR 242, GBP 142, USD 225. ISBN 0-7923-6590-9." In : *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography* 60.6 (2004), p. 641-642.

[143] M. Hida, E. Sukedai et H. Terauchi. "Microscopic approaches to isothermal transformation of incommensurate omega phase zones in Ti-20wt% Mo alloy studied by XDS, HREM and EXAFS". In : *Acta Metallurgica* 36.6 (1988), p. 1429-1441.

[144] D.E. Jesson et S.J. Pennycook. "Incoherent imaging of crystals using thermally scattered electrons". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences* 449.1936 (1995), p. 273-293.

[145] P.D. Nellist et S.J. Pennycook. "The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging". In : *Advances in imaging and electron physics*. T. 113. Elsevier, 2000, p. 147-203.

[146] T. Malis, S.C. Cheng et R.F. Egerton. "EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM". In : *Journal of electron microscopy technique* 8.2 (1988), p. 193-200.

[147] C.B. Carter et D.B. Williams. *Transmission electron microscopy : Diffraction, imaging, and spectrometry*. Springer, 2016.

Résumé

La mesure de résistivité électrique est une technique permettant une caractérisation globale de la microstructure des alliages métalliques, à la fois in situ lors des traitements thermo-mécaniques et post-fabrication lors des contrôles non destructifs. La résistivité est sensible à la structure cristalline, la composition et au magnétisme des phases présentes, ainsi qu'à leur arrangement tridimensionnel et à la présence de défauts. Cette technique est utilisée pour la caractérisation d'alliages industriels, comme les alliages de titane. L'objectif de ce travail doctoral a été d'analyser le potentiel des mesures de résistivité afin de caractériser quantitativement les évolutions microstructurales dans les alliages de titane. Nous avons suivi une démarche reposant sur l'étude de l'évolution de la résistivité lors de traitement thermiques isothermes dans des alliages modèles du système Ti-Mo. Nous avons porté une attention particulière à l'obtention de valeurs absolues de résistivité, condition essentielle à une analyse quantitative. Ces mesures ont été confrontés à des caractérisations microstructurales réalisées par diffraction des rayons X à haute énergie (DRXHE) au synchrotron et par microscopie électronique. Les résultats obtenus pour les alliages Ti10Mo et Ti15Mo ont démontré que, lors des transformations $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ et $\beta \rightarrow \beta + \omega$, la résistivité de l'alliage n'est pas toujours une fonction monotone de la fraction volumique des précipités. Ainsi, une loi de mélange des résistivités des phases ne permet pas d'expliquer la résistivité effective des alliages. En utilisant les caractérisations microstructurales de ces alliages ainsi qu'un modèle d'homogénéisation de la résistivité incluant la contribution des interfaces, nous avons montré qu'une contribution résistive des interfaces permet d'expliquer l'évolution de la résistivité de ces alliages. Cette contribution est d'autant plus importante que la densité volumique d'interface est grande, c'est-à-dire lors de traitements thermiques à basse température pour lesquels la force motrice de germination est importante.

Mots-clés : Résistivité électrique, Transformations de phases, Alliages de titane, Interfaces.

Abstract

Electrical resistivity measurement is a technique that enables the microstructure of metallic alloys to be characterised globally, both in situ during thermo-mechanical treatments and post-fabrication during non-destructive testing. Resistivity is sensitive to the crystal structure, composition, and magnetism of the phases, as well as their three-dimensional arrangement and the presence of defects. This technique is used to characterise industrial alloys, such as titanium alloys. The aim of this PhD work was to analyse the potential of resistivity measurements to quantify microstructural evolution in titanium alloys. We adopted an approach involving the study of resistivity evolution during isothermal heat treatments in model alloys belonging to the Ti-Mo system. Particular attention was paid to obtaining absolute resistivity values, which are essential for quantitative analysis. These measurements were then compared with microstructural characterisations performed using high-energy X-ray diffraction (HEXRD) at the synchrotron and electron microscopy. The results obtained for the Ti10Mo and Ti15Mo alloys showed that during the $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ and $\beta \rightarrow \beta + \omega$ phase transformations, alloy resistivity is not necessarily a monotonic function of the precipitate volume fraction. Therefore, a mixing law of phase resistivities cannot explain the effective resistivity of the alloys. By combining the microstructural characterisations of these alloys with a resistivity homogenisation model that considers the contribution of interfaces, we have demonstrated that the resistivity evolution of these alloys can be explained by a resistive contribution from interfaces. This contribution is particularly significant when the interfacial volume density is high, i.e. during low-temperature heat treatments for which the nucleation driving force is substantial.

Keywords : Electrical resistivity, Phase transformations, Titanium alloys, Interfaces.