



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Spécialité Science et Ingénierie des Matériaux

Ecole Doctorale EMMA
Laboratoire de Science et Génie de Matériaux et de Métallurgie

Présentée par

Fabien BRUNESSEUX

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

**APPORT DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X À HAUTE
ÉNERGIE SUR L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES
APPLICATION AUX ALLIAGES DE TITANE**

Soutenue publiquement le 16 Mai 2008

Devant la commission d'examen composée de:

Rapporteurs	M.H. Mathon	Ingénieur CEA/LLB
	A. Lodini	Professeur, LACM
Examineurs	E. Aeby Gautier	Directrice de recherche, CNRS - Directrice de Thèse
	G. Geandier	Ingénieur de recherche, LMP, Université de Poitiers
	S. Denis	Professeur, UHP - Co-directrice de Thèse
Invité	J.M. de Monicault	Snecma, Groupe SAFRAN

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole des Mines de Nancy, dirigé successivement par Jean Marie Dubois et Pierre Archambault, que je remercie pour leur accueil.

J'exprime ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, madame Marie Héléne Mathon du laboratoire Léon Brillouin, monsieur Alain Lodini du laboratoire d'analyse des contraintes mécaniques (Reims) et monsieur Jean-Pierre Démonicault de Snecma.

Je voudrais remercier, en premier lieu, Madame Elisabeth AEBY-GAUTIER, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse. Je lui suis très reconnaissant pour avoir encadré ce travail de recherche avec un dynamisme incroyable et d'avoir consacré une très grande partie de son temps à ma formation. Elle a toujours été présente pour les étapes importantes de ce travail et sa contribution fait partie intégrante de la qualité de ces travaux. Les discussions quotidiennes que nous avons eu m'ont énormément apporté, tant sur le plan professionnel que personnel.

La qualité de ce travail et la quantité de résultats n'auraient également jamais pu avoir lieu sans l'aide de Guillaume GEANDIER qui nous a permis de réaliser toutes les expériences à l'ESRF. Je lui suis très reconnaissant pour sa gentillesse et surtout pour avoir été à notre disposition tout au long de ma thèse. Je lui exprime toute mon amitié.

Je remercie plus que vivement Sabine DENIS pour avoir co-dirigé cette thèse. Malgré son emploi de temps plus que chargé, elle a été présente à toutes les étapes importantes de ce travail, et je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie particulièrement Benoît APPOLAIRE qui a largement contribué à la bonne réalisation de cette étude, grâce à sa curiosité et son dynamisme. Je lui suis très reconnaissant pour ses nombreux conseils.

Je remercie également Moukrane DEHMAS pour le temps qu'il a passé à me former à la microscopie électronique à transmission et pour tous ses conseils.

Je remercie Patrick WEISBECKER, ancien ingénieur de recherche au LSG2M, pour sa collaboration lors des premiers travaux à l'ESRF.

Je tiens à remercier l'équipe de la ligne ID15 de l'ESRF : Veijo Honkimäki, responsable de la ligne, Thomas Buslaps, responsable technique de la ligne et Anthony Mauro, technicien, pour leur disponibilité lors des temps de faisceaux qui nous ont été alloués.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes amis : Olivier, Valentine, Julien, Loïc, Miha et Alexandre, qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse, grâce à leur soutien.

Je tiens à remercier tous les membres du groupe GT3 et du laboratoire, notamment, David, Benoît, Bernard, Robert, les secrétaires, pour leurs aides diverses, dans les domaines scientifiques, techniques et administratifs et qui ont contribué à créer des conditions de travail très agréables.

Je ne pourrais oublier de remercier mes parents, mon frère et ma soeur qui ont toujours eu confiance en moi et qui m'ont permis de poursuivre ces longues études.

Enfin, je remercie tout particulièrement Karen, pour sa compréhension, son encouragement permanent, la confiance qu'elle me porte, et sa patience dans les moments de stress. Je lui dédie ce manuscrit.

Merci à tous

Table des matières

Introduction	11
1 Les techniques de diffusion et de diffraction associées aux grands instruments	15
1.1 Introduction	15
1.2 La diffusion aux petits angles des rayons X ou des neutrons	17
1.2.1 Rappel et principe de la technique	17
1.2.2 Exemples d'application de la diffusion aux petits angles : la précipitation dans les matériaux métalliques	21
1.2.2.1 La diffusion aux petits angles des rayons X	21
1.2.2.2 Etude de la précipitation par diffusion aux petits angles des neutrons	25
1.2.2.3 Conclusion sur les techniques DXPA et DNPA	28
1.3 La diffraction à haute énergie des rayons X	29
1.3.1 Principe de la technique	31
1.3.2 Etude des séquences de transformations de phases	32
1.3.3 Etude des transformations de phases à l'échelle du grain	34
1.3.4 Suivi des paramètres de maille des phases austénitiques et ferritiques au cours d'une transformation bainitique dans les aciers	40
1.3.5 Conclusion sur la technique de diffraction à haute énergie	42
1.4 Conclusion	43
2 Alliages étudiés et méthodes d'analyse	45
2.1 Présentation du matériau étudié	45
2.1.1 L'alliage de titane Ti17	45
2.1.2 Les alliages Ti64 et Ti6242	47
2.2 La diffraction des rayons X à haute énergie	48
2.2.1 Description des dispositifs expérimentaux utilisés sur la ligne ID15B	49

2.2.1.1	Dispositifs expérimentaux utilisés pour les essais au cours de traitements thermiques	50
2.2.1.1.1	Traitements thermiques avec des vitesses de chauffage et de refroidissement lentes	50
2.2.1.1.2	Traitements thermiques avec des vitesses de chauffage et de refroidissement rapides	51
2.2.1.1.3	Mesure de la température	52
2.2.2	Traitements des données	53
2.2.3	Exploitation des résultats	54
2.2.3.1	Le logiciel EVA	55
2.2.3.2	Le logiciel Fullprof	56
2.2.4	Description des essais réalisés	60
2.3	Suivi des cinétiques de transformations de phases de l'alliage Ti17 par résistivimétrie électrique	62
2.4	Analyse microstructurale	64
2.4.1	Observation des microstructures	64
2.4.2	Préparation des échantillons	64
3	Transformations au cours du chauffage	65
3.1	Introduction	65
3.2	Cinétiques d'évolutions proches de l'équilibre	65
3.3	Evolution des paramètres de maille des phases α et β	70
3.3.1	Alliage Ti17	71
3.3.2	Alliage Ti64	72
3.3.3	Alliage Ti6242	74
3.4	Alliage Ti17, influence de la vitesse de chauffage	75
3.5	Discussion	76
3.5.1	Influence de la température	77
3.5.2	Influence de la variation de la composition chimique et des états de contrainte dans les phases	78
3.5.2.1	Alliage Ti17	78
3.5.2.2	Influence de la vitesse de chauffage	82
3.5.2.3	Alliages Ti64 et Ti6242	82
3.5.3	Cinétique de transformation	90
3.5.3.1	Dissolution d'une microstructure lamellaire	90
3.5.3.2	Simulation numérique	92
3.6	Conclusion	94
4	Transformation de phases $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ au refroidissement de l'alliage Ti17	97
4.1	Transformation au refroidissement en condition isotherme	97

4.1.1	Cinétique de transformation	100
4.1.1.1	Maintien à 748 ° C, domaine de formation de α_{GB} + α_{WGB}	100
4.1.1.2	Maintien à 708 ° C et 620 ° C, domaine de formation de α_{WI}	102
4.1.1.3	Maintiens à 477 ° C et 424 ° C, troisième domaine .	102
4.1.1.3.1	Caractérisation des phases en présence . .	102
4.1.1.3.2	Cinétique de transformation de phases à 424 ° C	106
4.1.1.3.3	Cinétique de transformation de phases à 477 ° C	107
4.1.2	Caractérisation microstructurale	108
4.1.3	Evolution des paramètres de maille	110
4.1.3.1	Evolution des paramètres a_α , c_α et a_β au cours du maintien à 748 ° C	110
4.1.3.2	Evolution des paramètres a_β au cours des mainti- ens aux différentes températures	111
4.1.3.3	Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction	112
4.1.3.4	Evolution des paramètres de maille de la phase α au cours des différents maintiens à hautes tempé- ratures	116
4.1.3.5	Evolution des paramètres de maille des phases trans- formées au cours des maintiens à basse température	117
4.2	Transformation au refroidissement en condition anisotherme	120
4.2.1	Cinétique de transformation	120
4.2.2	Caractérisation microstructurale	121
4.2.3	Evolution des paramètres de maille	122
4.2.4	Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de la phase β .	124
4.3	Influence du chemin thermique	125
4.3.1	Revenu à 640 ° C avec une vitesse de chauffage de 0,7 ° C/s .	126
4.3.1.1	Etat initial	126
4.3.1.2	Caractérisation des phases au cours du chauffage .	126
4.3.2	Influence de la température de revenu	129
4.3.3	Influence de la vitesse de chauffage	130
4.3.4	Analyse quantitative	130
4.3.4.1	Cinétique de décomposition de la phase β	130
4.3.4.2	Evolution des paramètres de maille a_β	134
4.3.4.3	Suivi des changements de phases par résistivité élec- trique	138

4.4	Discussion	142
4.4.1	Transformations de phases à haute température	142
4.4.1.1	Comparaison des cinétiques obtenues par résistivité électrique et par diffraction des rayons X synchrotron	142
4.4.1.2	Le paramètre de maille a_β	143
4.4.1.3	Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic (200) β	146
4.4.1.3.1	En condition isotherme	146
4.4.1.3.2	En condition anisotherme	149
4.4.1.4	Evolution des paramètres de maille des phases transformées	151
4.4.1.4.1	En condition isotherme	151
4.4.1.4.2	En condition anisotherme	153
4.4.2	Transformations de phases à plus basse température	153
4.4.2.1	Comparaison des cinétiques obtenues par résistivité électrique et par diffraction des rayons X synchrotron	155
4.4.2.1.1	En condition directe	155
4.4.2.1.2	En condition indirecte	155
4.4.2.2	Paramètre de maille a_β	160
4.4.2.3	Paramètre de maille des phases formées	162
4.4.2.3.1	Les paramètres de maille de la phase α''	162
4.4.2.3.2	Les paramètres de maille de la phase α	163
4.4.3	Comparaison des paramètres de maille de la phase α obtenus après transformation	163
4.4.4	Comparaison des paramètres de maille de la phase β , obtenus après transformation	164
4.4.5	Comparaison taux de phase, dureté et microstructure	166
4.5	Conclusion	167
	Conclusion générale et perspectives	171
A	Etude de la transformation martensitique dans les aciers	175
A.1	Présentation des alliages et des essais réalisés	175
A.1.1	L'acier 35NiCrMo16	175
A.1.2	Le maraging	176
A.1.3	L'acier XD15N	177
A.1.4	Les traitements thermiques	178
A.2	Résultats	179
A.2.1	Evolution de $f_{\alpha'}$ et de a_γ	179
A.2.2	Evolution de la largeur à mi hauteur du pic (220) de l'austénite	181

A.3 Discussion	183
B Le synchrotron, principe et description	189
C Description des différentes phases α, β, α'' et des fichiers de commandes associés et utilisés dans le logiciel Fullprof	195
C.1 Les phases α , β et α''	195
C.2 Les fichiers de commandes utilisés pour l'affinement Rietveld	197
D Description du modèle simplifié de dissolution/croissance	203
D.1 Description thermodynamique	203
D.2 Equations de diffusion	204
D.3 Conditions aux limites et à l'interface	204
E Analyses microstructurales des échantillons obtenues après les traitements de revenu	207
F Calcul des amplitudes de variations de paramètre de maille a_β en condition isotherme	211
G Calcul des évolutions du paramètre a_β, au cours de transformation en condition directe et isotherme	213
H Calcul de l'évolution de FWHM au cours de la transformation en condition directe et isotherme	217
I Superposition des diffractogrammes obtenus au cours de revenus	221

Introduction

La caractérisation des changements de phases est essentielle pour comprendre et prévoir la formation des microstructures dans un matériau. L'étude des transformations de phases passe généralement par la caractérisation des phases en présence, l'étude des cinétiques et des mécanismes de transformations. Un grand nombre de techniques est utilisé pour accéder à ces données. Ainsi, la thermodilatométrie est généralement utilisée pour le suivi des cinétiques de changement de phase des aciers, la résistivité électrique pour l'étude des cinétiques de transformation d'alliages d'aluminium [1, 2] et de titane [3] et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [2, 4]. Ces techniques conduisent à des mesures de variations de propriétés (dimension, résistivité électrique et variation de flux de chaleur), qui sont ensuite corrélées, moyennant différentes hypothèses, aux taux de phases pour accéder aux cinétiques de transformation.

Pour caractériser les phases en présence, c'est à dire leur nature cristallographique, leurs paramètres cristallins, la morphologie, la taille, la densité, les relations d'orientations entre matrice et phases formées, mais également la composition chimique, il faut faire appel à d'autres techniques d'investigation. Il peut être cité la microscopie électronique à balayage ou en transmission. Cependant, ces outils présentent certaines limites, comme par exemple la faible représentativité du volume analysé (ce qui pose des problèmes lorsque le matériau présente des hétérogénéités microstructurales ou chimiques), ou encore la lourdeur des analyses quantitatives de la taille et de la fraction volumique des précipités étudiés.

La deuxième famille de techniques de caractérisation très utilisées dans le domaine de la métallurgie est la diffraction/diffusion des rayons X ou des neutrons. Ces techniques, très anciennes, permettent de renseigner sur la nature cristallographique des phases, leurs paramètres cristallins, d'éventuels états de contrainte et enfin la taille et la fraction volumique des précipités. Généralement, pour étudier l'évolution des phases, le chercheur réalise des analyses dites post-mortem. C'est à dire que la caractérisation des phases est réalisée, si c'est possible, sur des échantillons trempés et partiellement transformés, dans le but de figer la microstructure

à différents instants de la transformation. De telles approches sont plus délicates si d'éventuelles transformations se produisent au cours de la trempe.

Avec les techniques conventionnelles de laboratoire, des mesures en continu peuvent néanmoins être réalisées, mais sont représentatives d'un faible volume analysé en surface. De plus, les mesures peuvent être très fortement perturbées par des réactions en surface.

L'utilisation de ces techniques sur des grands instruments permet une analyse plus statistique et limite les perturbations exposées précédemment. Ainsi, des mesures in situ et en volume peuvent être obtenues. Au laboratoire, depuis plusieurs années, différentes études ont pu être menées en utilisant ces techniques dans le cas des aciers [5] ou encore des alliages d'aluminium [6]. Le matériau que nous avons choisi d'étudier pour cette étude, est un alliage de titane Ti17, pour lequel différentes études ont déjà été menées au laboratoire [7–9]. L'objectif est de corrélérer les résultats obtenus préalablement par différentes techniques de suivi global du comportement du matériau, aux évolutions des phases caractérisées par diffraction des rayons X à haute énergie.

De plus, la diffraction des rayons X conduit à une très grande richesse de résultats et nous a permis de suivre le comportement du matériau au cours d'évolutions microstructurales tant pour la dissolution que la croissance des phases.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres.

Le chapitre 1 présente les avantages et les apports des techniques associées aux grands instruments tels que la diffusion et la diffraction des rayons X et des neutrons sur l'étude des transformations de phases dans les matériaux métalliques. Nous rappelons rapidement les principes des techniques et exposons différents exemples d'applications.

Le second chapitre est dédié à la présentation des alliages de titane utilisés, aux traitements thermiques que nous avons imposé à ces matériaux et aux différentes techniques expérimentales utilisées pour cette étude.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus par diffraction des rayons X à haute énergie, sur l'étude de la transformation de phases $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ ayant lieu au cours du chauffage dans les alliages de titane. Cette technique nous a permis d'avoir accès aux cinétiques de transformation et aux évolutions des paramètres de maille des phases en présence. Ces résultats nous ont permis d'analyser l'influence de la composition chimique sur l'évolution des phases présentes, en étudiant trois alliages de composition différente. Dans le cas de l'alliage Ti17, nous avons égale-

ment pu étudier l'effet de la microstructure initiale et l'influence de la vitesse de chauffage. Par ailleurs, les résultats ont été discutés et comparés à des évolutions quantitatives de compositions chimiques calculées par l'intermédiaire du logiciel ThermoCalc. Pour finir, les cinétiques de transformations de phases ont été comparées à des résultats obtenus par simulation numérique.

Le chapitre 4 porte sur l'étude la décomposition de la phase β . Différentes conditions de traitements ont été réalisées, soit aux cours de refroidissement depuis le domaine monophasé β (à hautes températures) en condition isotherme (au cours de maintiens à différentes températures) ou encore en condition anisotherme (au cours de refroidissements continus jusqu'à température ambiante). L'influence du chemin thermique a également été étudiée. Pour cela, la décomposition de la phase β a été analysée au cours de revenu à différentes températures à partir d'un état β métastable. Dans ces conditions, l'influence de la vitesse de chauffage a également été étudiée. Les cinétiques de transformation de phases caractérisées par diffraction des rayons X ont été comparées à celles obtenues par résistivité électrique.

Enfin, nous rappelons les conclusions principales de ce travail et des perspectives de développement.

Chapitre 1

Les techniques de diffusion et de diffraction associées aux grands instruments

1.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les avantages de l'utilisation des grands instruments pour les techniques de diffusion et de diffraction des rayons X ou des neutrons. Ces dernières sont des techniques utilisées depuis de très nombreuses années dans le domaine de la métallurgie. En effet, elles permettent de caractériser, de manière quantitative et précise, la nature cristallographique des phases, leur paramètre de maille, voire leur fraction respective et la taille des domaines diffractants (cas des précipités ou des nano-grains). Avec le développement des grands instruments, ces techniques ont connu un véritable renouveau et sont devenues des outils très puissants de caractérisation. L'utilisation des grands instruments comme source d'émission de rayons X ou de neutrons présente de nombreux avantages par rapport aux techniques de diffraction ou de diffusion de laboratoire.

La différence majeure se situe au niveau de l'énergie et du flux des rayons X ou des neutrons émis. Avec le rayonnement synchrotron, le faisceau délivré possède une brillance de l'ordre de 10^{12} photons/s. Ce flux est 10^4 fois supérieur à celui obtenu à partir de générateur de rayons X tels que les anodes tournantes ou encore les tubes à rayons X. De plus, l'énergie du faisceau de rayons X produit à partir de la lumière synchrotron s'étale de quelques keV à plusieurs dizaines de meV (à l'ESRF, sur la ligne ID15, l'énergie du faisceau est de l'ordre de 150 keV [10], [11]). L'analyse réalisée n'est donc plus une analyse de surface de l'échantillon comme cela est le cas en utilisant les techniques de diffraction de laboratoire, mais une analyse du volume du matériau étudié. Les analyses étant relatives au volume de l'échantillon,

les échantillons étudiés ne subissent plus les étapes de préparation (tels que le découpage et le polissage), qui peuvent engendrer de fortes perturbations pour l'analyse. De plus, l'analyse du matériau en volume permet également de limiter les contaminations de la surface de l'échantillon, tels que les problèmes d'oxydation rencontrés dans la plupart des matériaux à haute température.

Un autre avantage du faisceau de rayons X produit par le rayonnement synchrotron est qu'il permet, après injection des électrons, une utilisation continue sur une échelle de plusieurs heures. Cette particularité a permis de réaliser des expériences *in situ* au cours de traitements thermiques ou thermomécaniques, en combinant à l'expérience des systèmes de chauffage ou encore des machines de traction.

L'essor des grands instruments s'est également accompagné du développement considérable des détecteurs CCD bidimensionnels. Avec certains types de détecteurs, il est dorénavant possible de réaliser des acquisitions avec des temps très faibles. Pour exemple, le détecteur appelé Camera FReLoN développé à l'ESRF, est capable d'enregistrer des acquisitions avec un temps de 50 ms, ouvrant ainsi la possibilité d'analyser des transformations de phases très rapides telles que les transformations de type martensitique.

Les techniques utilisant les neutrons permettent également de réaliser des analyses en temps réel. Cependant, le temps d'acquisition pour obtenir un spectre de diffraction ou de diffusion est relativement long (1 heure). Dans ce cas, seules les transformations de phases lentes peuvent être analysées.

Les différents avantages des techniques utilisant les grands instruments ont ainsi permis d'ouvrir de nouveaux champs d'étude dans le domaine de la métallurgie. Les caractérisations des cinétiques de transformations peuvent être réalisées en temps réel aux cours de traitements thermiques. Les premiers instants peuvent être analysés à différentes échelles, permettant ainsi d'étudier les mécanismes de transformation mis en jeu.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord un rappel sur les principes de bases des techniques de diffusion des rayons X ou de neutrons et de diffraction des rayons X. Dans le but de mieux comprendre l'apport important et grandissant de ces méthodes de caractérisation, nous exposerons quelques études appliquées à la métallurgie où leur utilisation a permis de réaliser des avancées scientifiques notables. Enfin, d'autres exemples d'études seront exposés pour mieux comprendre leurs limites.

1.2 La diffusion aux petits angles des rayons X ou des neutrons

La diffusion centrale, encore appelée DXPA (Diffusion des Rayons X aux Petits Angles) ou encore SAXS (en anglais, Small Angle X-ray Scattering) [12, 13] pour les rayons X et DNPA (Diffusion des Neutrons aux Petits Angles) ou encore SANS (en anglais, Small Angle Neutrons Scattering) [14] pour les neutrons, sont des techniques largement utilisées dans le domaine de la métallurgie. Elles permettent de renseigner sur les dimensions (taille et forme), l'arrangement et l'organisation des particules de petite dimension (comprises entre 10 Å et 1000 Å) et dispersées dans un milieu homogène. Avant de présenter différents exemples de résultats obtenus au cours d'expériences réalisées par diffusion centrale, nous allons rappeler brièvement le principe de la technique.

1.2.1 Rappel et principe de la technique

La diffusion aux petits angles consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X ou de neutrons sur un échantillon et à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ sur un détecteur. La direction de diffusion est caractérisée par le vecteur de diffusion q défini par :

$$q = \frac{4\pi \times \sin\theta}{\lambda} \quad (1.1)$$

avec λ la longueur d'onde.

Le schéma typique d'un dispositif de diffusion des rayons X aux petits angles tel qu'il existe sur la ligne D2AM de l'ESRF est précisé figure 1.1.

Dans le cas des rayons X, les photons interagissent avec les électrons. Pour un système binaire, le contraste mesuré sera donc fonction des densités électroniques des phases ou des éléments en présence. Dans le cas des neutrons, la diffusion des neutrons incidents par la matière résulte de deux interactions distinctes liées aux caractéristiques des neutrons [16] :

- Une interaction nucléaire entre le neutron et le noyau des atomes. Cette interaction nucléaire est caractérisée par un paramètre b appelé longueur de diffusion.
- Une interaction magnétique entre le moment magnétique du neutron et celui de l'atome qui dépend du spin des électrons des couches totalement remplies.

Les résultats obtenus au cours d'expériences de diffusion des rayons X ou de neutrons sont des cartographies d'intensité diffusée dans toutes les directions. La figure 1.2a montre une image typique de diffusion centrale aux rayons X provenant d'un

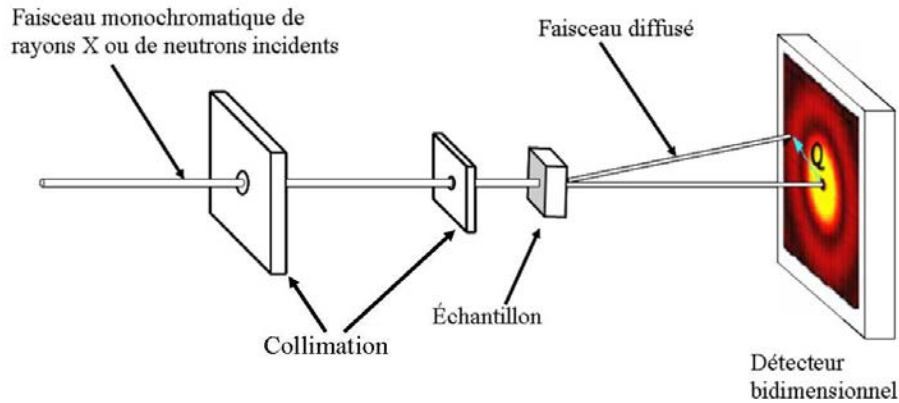


FIG. 1.1 – Schéma du dispositif expérimental utilisant la diffusion aux petits angles des rayons X [15].

alliage Fe-Cu enregistrée avec une caméra CCD sur la ligne D2AM [17]. La figure 1.2b montre quant à elle une image typique de diffusion centrale aux neutrons d'un alliage Fe-Cu obtenue sous un champ magnétique de 1.3 Tesla, sur l'instrument D22 de l'ILL [18].

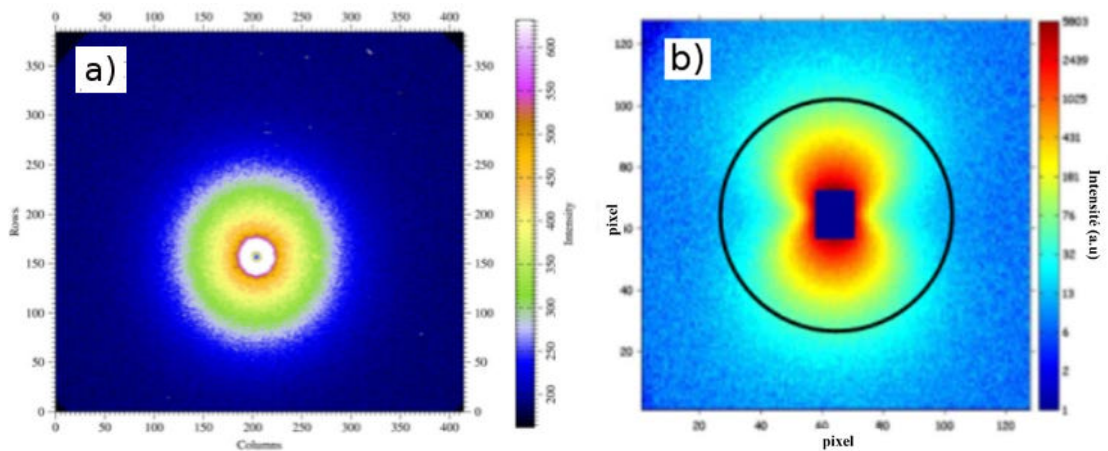


FIG. 1.2 – Figure typique de diffusion aux petits angles a) des rayons X réalisée sur la ligne D2AM (ESRF) [17], b) des neutrons sur l'instrument D22(ILL) [18].

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la diffusion centrale permet de déterminer le rayon moyen des précipités et la fraction volumique de l'ensemble des précipités présents dans la matrice. La détermination de ces deux paramètres est obtenue à partir de courbes représentant l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q . Le passage d'une image brute de diffusion cen-

trale (comme le montre les figures 1.2a et b) à une courbe $I = f(q)$ est obtenue en intégrant l'intensité en tous points de l'image. La figure 1.3 montre un exemple de courbe $I - I_{Laue} = f(q)$, obtenue après intégration d'une image de diffusion de rayons X provenant d'un alliage d'aluminium trempé et présentant des précipités très fins appelés zones GP (Guinier Preston) [19].

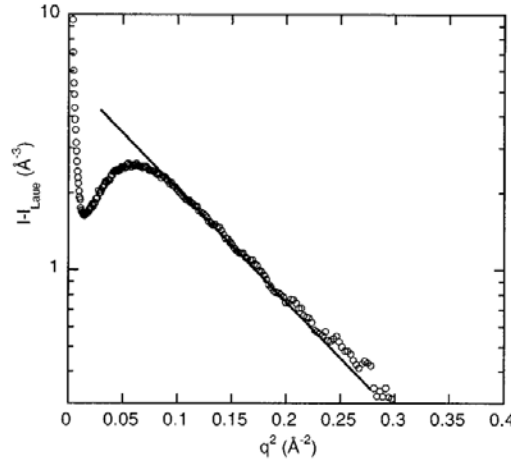


FIG. 1.3 – Courbe typique de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q d'un alliage d'aluminium ayant des zones GP [19].

Pour expliquer la méthode de détermination des paramètres morphologiques et de la fraction volumique des précipités, nous prendrons le cas de la diffusion centrale des rayons X.

Pour déterminer le rayon moyen des particules, l'approche la plus utilisée est celle basée sur l'approximation de Guinier, qui permet la détermination du rayon de Guinier. Ce dernier peut être obtenu à partir du développement limité de l'intensité diffusée :

$$I - I_{Laue} \propto \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (1.2)$$

où I_{Laue} est une constante de correction,

R_g : le rayon de Guinier,

q : le vecteur de diffusion défini précédemment. Ensuite, le rayon de Guinier peut être obtenu en traçant le $\log(I - I_{Laue})$ en fonction de q^2 . Celui-ci correspondra à la pente de la partie linéaire de la courbe (cf. fig.1.3).

Une seconde méthode permet la détermination du rayon de Guinier. Il s'agit de tracer le carré du produit de l'intensité diffusée I et du vecteur de diffusion q ,

en fonction du carré du vecteur de diffusion q^2 , comme le montre la figure 1.4. A partir de cette représentation, la valeur de Rg est inversement proportionnelle à la racine carré de q_{max} , valeur pour laquelle Iq^2 est maximum.

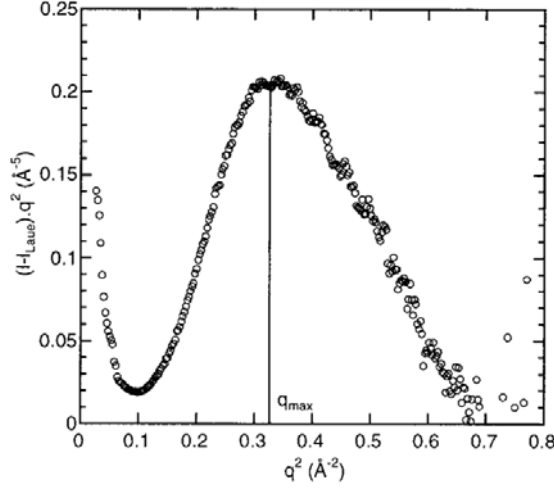


FIG. 1.4 – Représentation permettant la détermination du rayon de Guinier, $(I - I_{Laue}).q^2$ en fonction de q^2 [19].

La fraction volumique des précipités est, quant à elle, considérée comme étant proportionnelle à l'aire sous la courbe $I^2 = f(q^2)$ (fig.1.4) :

$$Q_0 = \int_0^{\infty} (I - I_{Laue})q^2 dq \quad (1.3)$$

Or, Q_0 est lié à la fraction volumique selon l'équation suivante :

$$Q_0 = 2\pi^2 \times (\rho_p - \rho_m)^2 \times f_v (1 - f_v) \quad (1.4)$$

où $\rho_p - \rho_m$ correspond au contraste de densité électronique entre la matrice et les précipités. Ceci nécessite donc de connaître les densités électroniques des précipités, c'est à dire leur composition chimique. Connaissant ainsi Q_0 , ρ_p et ρ_m , il est possible de déterminer f_v .

Il peut être remarqué que ces méthodes, illustrées pour la technique de diffusion des rayons X, DXPA, sont également utilisées pour la technique DNPA, utilisant les neutrons. En effet, la différence entre les deux techniques repose seulement sur le contraste mesuré. Dans le cas des rayons X, on parle d'intensité diffusée (Å^{-3}), alors que pour les neutrons, on parle de section efficace de diffusion (cm^{-1}). Le rapport entre les deux unités est le carré du rayon de l'électron [20].

Maintenant que le principe de base est rappelé, nous allons présenter différents travaux d'études utilisant les techniques DXPA et DNPA associées aux grands instruments, dans le but de montrer leurs avantages par rapport à celles utilisées en laboratoire. Néanmoins, leurs limites seront également discutées.

1.2.2 Exemples d'application de la diffusion aux petits angles : la précipitation dans les matériaux métalliques

La technique de diffusion centrale permet de renseigner sur la taille et la fraction volumique des précipités dans une matrice, elle est donc bien adaptée pour l'étude de la précipitation dans les matériaux métalliques. Nous pouvons citer les travaux de Dumont, Deschamps et Tsao et al. [17, 19, 21–24] sur les alliages d'aluminium ou encore ceux de Perrard, Berveiller, Decarlan et Mathon [25–29] pour les aciers.

1.2.2.1 La diffusion aux petits angles des rayons X

L'association de la technique DXPA au rayonnement synchrotron a permis d'améliorer la résolution angulaire par rapport à celle utilisée en laboratoire. En effet, les expériences de diffusion, réalisées dans des conditions classiques, permettent la caractérisation de précipités de diamètre d'environ 20 nm, car les vecteurs de diffusion q pouvant être mesurés sont supérieurs à 10^{-3} \AA^{-1} . Avec le rayonnement synchrotron et le développement des détecteurs bidimensionnels, il est possible d'analyser des précipités dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. La figure 1.5 illustre ce point. Dumont et al. [30] ont caractérisé l'état de précipitation d'un alliage Al Zn Mg Cu obtenu après vieillissement pour un refroidissement rapide et un second, lent, depuis la température de mise en solution. Les auteurs ont pu ainsi étudier en même temps les différentes familles de précipités. La figure 1.5 montre les spectres de diffusion centrale, associés au matériau et obtenus après traitements. Ces expériences ont été réalisées sur la ligne D2AM de l'ESRF.

Dans les deux cas, les spectres de diffusion présentent un maximum situé aux grandes valeurs de vecteurs q à $0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Ce maximum met clairement en évidence la précipitation durcissante composée de précipités fins. Ces précipités ont un diamètre d'environ 14 nm et leur fraction volumique est de 3,7%. Par contre, dans le cas où la vitesse de trempe utilisée est faible, le profil de diffusion obtenu présente, en plus du maximum déjà observé dans le premier cas, un second pic situé aux petites valeurs de vecteurs q à $0,002 \text{ \AA}^{-1}$. Ce dernier est caractéristique de la seconde famille de précipités plus grossiers (formés au cours de la trempe), dont le diamètre est de 160 nm.

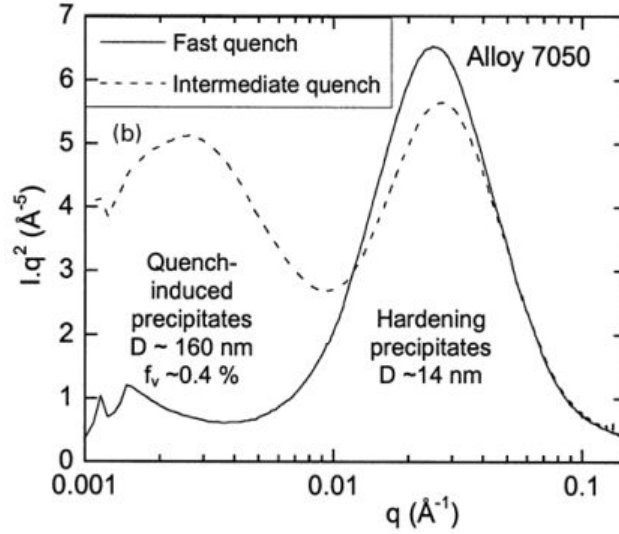


FIG. 1.5 – Spectres de diffusion centrale de deux alliages Al Zn Mg Cu obtenus après trempe rapide suivie d’un vieillissement à 160 ° C pour l’un et après trempe lente suivie d’un vieillissement à 160 ° C pour le second [30].

La première étape de la précipitation, correspondant à l’apparition des zones GP, est difficilement caractérisable en raison de leur très faible taille. Dans certains cas, il est même impossible de les analyser avec les techniques d’observation telle que la microscopie électronique à transmission. Ceci est le cas dans les alliages de Magnésium. Au cours de leurs travaux, Andion et al. [31] ont étudié l’évolution de l’état de précipitation de l’alliage Mg 4Y 3RE (4%*m* Y et 3%*m* Nd). La technique DXPA leur a permis de caractériser les différentes étapes de la précipitation et notamment les premiers instants. Ils ont ainsi pu mesurer des tailles de zones GP de 0,7 nm.

L’une des caractéristiques du rayonnement synchrotron est son flux intense et continu de photons. Selon les lignes de lumière utilisées, le flux peut être de l’ordre de 10^{12} photons.*s*⁻¹ en comparaison aux 10^7 photons.*s*⁻¹ pour les tubes à rayons X de laboratoire. Lorsque le signal diffusé est enregistré par une caméra bidimensionnelle CCD, il est possible d’obtenir des spectres de diffusion avec un temps de comptage très court. Avec ce type d’appareillage, des essais de diffusion centrale au cours de traitements thermiques ou thermomécaniques peuvent être réalisés. Dans le cas de l’alliage Al-Zn-Mg, Nicolas et al. [23,32] ont étudié les évolutions des états de précipitation au cours de traitements thermiques de réversion (consistant en une montée rapide en température suivie d’un maintien à cette même tempé-

rature pendant plusieurs heures). Les auteurs ont suivi l'évolution de la fraction volumique et de la taille moyenne des précipités η' (initialement présents) toutes les 10 secondes au cours du traitement. Les résultats sont exposés figure 1.6 pour différentes températures de maintien.

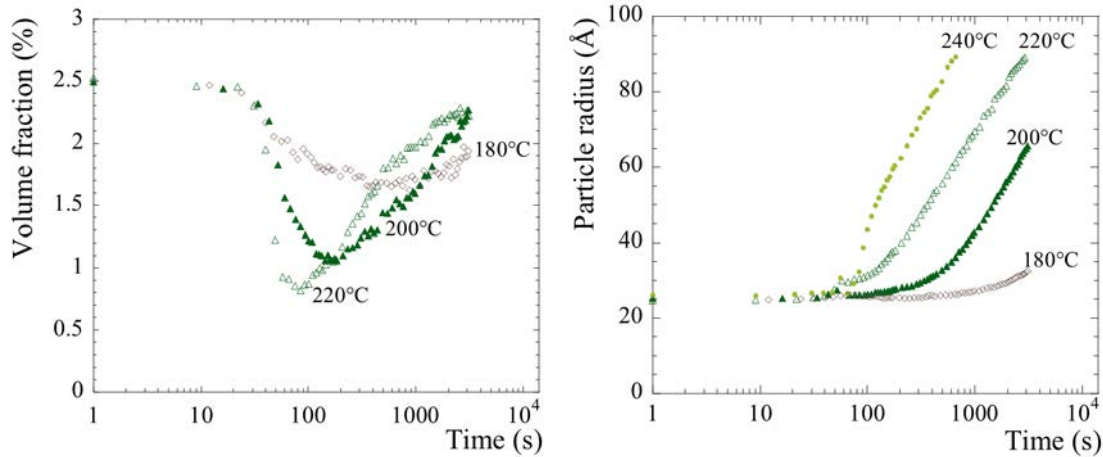


FIG. 1.6 – (a) Evolution, à différentes températures de maintien, de la fraction volumique et (b) du rayon moyen des précipités au cours de différents traitements de réversion pour un échantillon initialement composé de précipités semi-cohérents [32]

A partir de ces résultats, les auteurs ont pu, par exemple, mettre en évidence la dissolution des précipités η' (par l'intermédiaire de la diminution de leur fraction volumique et de la valeur constante du rayon moyen) et la coalescence des précipités η' restants (par l'intermédiaire de l'augmentation de f_v et du rayon moyen).

Nicolas et al. [32] ont également étudié l'évolution de l'état de précipitation au cours de traitements thermiques appelés rampe de montée en température (correspondant à un chauffage contrôlé) [23]. Pour ce type de traitement, les auteurs se sont intéressés à l'influence de la vitesse de chauffage. Les évolutions de la fraction volumique et de la taille des précipités ont été étudiées au cours du chauffage entre 25 °C et 400 °C avec différentes vitesses (10 °C/s à 300 °C/s), pour un échantillon initialement composé de précipités GP. Les résultats sont présentés figure 1.7.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que la dissolution des précipités GP n'est pas dépendante de la vitesse de chauffage (celle-ci se produit dans tous les cas, entre 25 °C et 200 °C), mais que cette dernière a de fortes incidences sur la formation des précipités η aux températures supérieures à 200 °C. En effet, plus la vitesse est élevée, plus la fraction volumique des précipités η est faible.

Ces différents essais ont été complétés par l'étude de la précipitation dans les al-

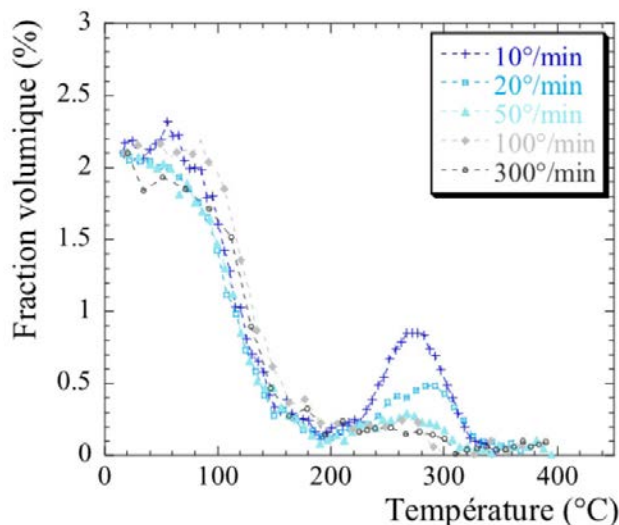


FIG. 1.7 – Evolution de fraction volumique des précipités au cours du chauffage d'un échantillon (composé initialement de zones GP) à différentes vitesses de chauffage [23].

liages d'aluminium sous contrainte. Comme la technique DXPA permet de réaliser des mesures *in situ*, Deschamps et al. [19] l'ont utilisé pour étudier la précipitation dynamique de l'alliage Al-Zn-Mg-Cu à température ambiante, au cours d'essais de traction. Il est bien connu que la précipitation a lieu généralement au cours de vieillissement à partir d'une solution solide sursaturée, mais il est également possible de faire précipiter les zones GP par déformation plastique de l'échantillon. Dans ce cas, on parle alors de précipitation dynamique. Les auteurs ont pu clairement mettre en évidence que dans ces conditions, la cinétique de précipitation est fortement accélérée par le mouvement des dislocations, comme le montre la figure 1.8.

La diffusion aux petits angles des rayons X présente malgré tout des limites. En effet, tous les matériaux ne peuvent être analysés par rayons X. Notamment les matériaux dont les composants ont un numéro atomique très proche. Ceci est le cas des atomes de cuivre, chrome, manganèse et nickel avec le fer, qui sont souvent utilisés comme éléments d'addition dans les aciers. Le contraste de densité électronique ainsi mesuré est très faible. La technique de diffusion centrale aux neutrons s'avère alors être la technique la mieux adaptée pour l'étude des transformations de phases. Comme nous l'avons mentionné précédemment, avec les neutrons, le

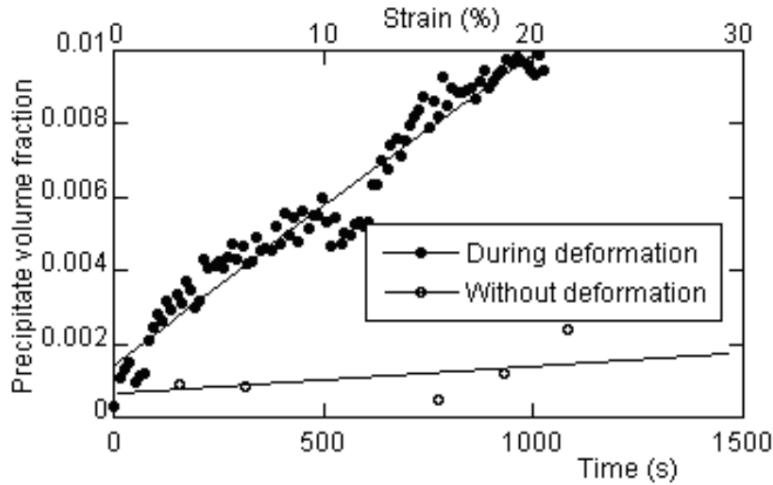


FIG. 1.8 – Evolution de la fraction volumique à température ambiante, en précipitation statique et dynamique (en cours de déformation) [19].

contraste mesuré n'est plus la différence de densité électronique mais un contraste nucléaire et magnétique qui n'est pas proportionnel au numéro atomique.

1.2.2.2 Etude de la précipitation par diffusion aux petits angles des neutrons

La diffusion aux petits angles des neutrons est également utilisée pour l'étude de la précipitation dans les matériaux métalliques tels que les aciers [25–29, 33–35] ou encore les alliages de nickel-titane [36, 37]. Cette technique permet d'obtenir, comme pour la technique DXPA, la fraction volumique, la taille des précipités [25, 34] mais aussi des informations supplémentaires relatives à la forme [38], à l'arrangement spatial et à une estimation de la composition chimique des précipités [35]. La technique DNPA permet également de réaliser des essais in situ au cours de traitements thermiques ou thermomécaniques. L'inconvénient de cette technique est le temps d'acquisition élevé pour obtenir les spectres de diffusion. Celle-ci se limite donc à des transformations de phases relativement lentes où à la caractérisation d'états à différents stades d'évolution.

Un exemple d'application de la diffusion des neutrons aux petits angles porte sur l'étude de la précipitation de carbures NbC dans la phase ferritique d'un alliage Fe Nb C (avec 800 p.p.m. de Nb wt%), dans la gamme de température 600 °C - 800 °C, réalisée par Perrard et al. [25]. Pour ce type d'alliage, il a déjà été montré que les éléments tels que le niobium permettent la précipitation de carbures, ce

qui augmente de manière considérable les propriétés mécaniques des aciers [39]. Dans le but de mieux comprendre les différentes étapes de la précipitation de ces carbures (germination, croissance et coalescence), les auteurs ont caractérisé quantitativement les cinétiques de précipitation de NbC aux cours de traitements thermiques isothermes entre 600 ° C et 800 ° C. La figure 1.9 montre l'évolution de la fraction volumique (fig.1.9a) et de la taille des précipités (fig.1.9b) en fonction du temps, obtenue au cours de maintiens entre 600 ° C - 800 ° C.

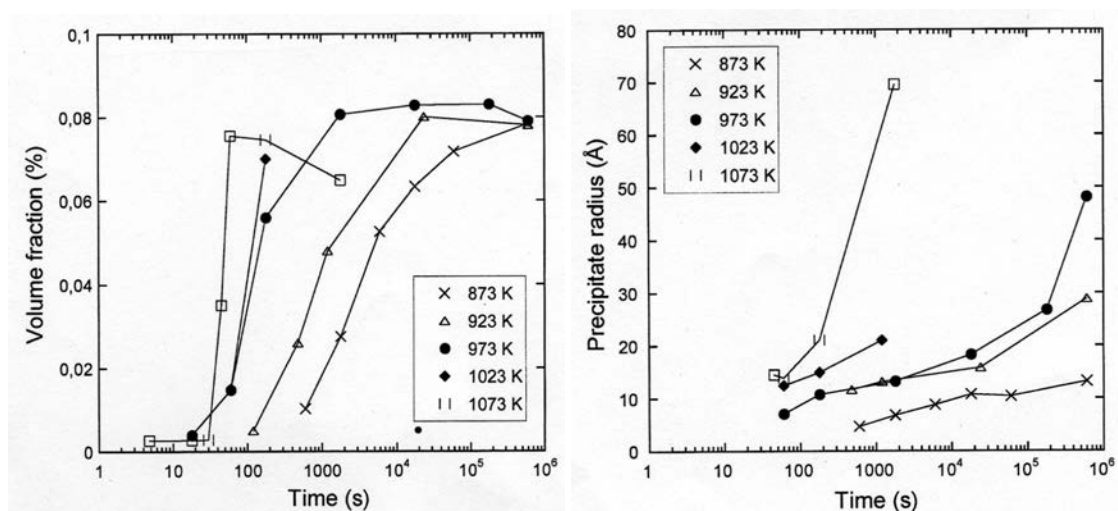


FIG. 1.9 – Cinétiques de précipitation des carbures NbC déterminées par DNPA au cours de traitements de vieillissement dans la gamme de température 600 ° C - 800 ° C, pour un alliage à 800 p.p.m de Nb. a) évolution de la fraction volumique, b) évolution de la taille des précipités [25].

A partir des évolutions des fractions volumiques mesurées à différentes températures, les auteurs ont ainsi pu construire le diagramme TTT (transformation-temps-température) pour cet alliage, figure 1.10.

Nous avons mentionné précédemment que la diffusion des neutrons permet de renseigner sur la forme des précipités. Pour illustrer cette caractéristique, prenons comme exemple, l'étude de Véron et al. [38] sur les superalliages à base nickel. La technique DNPA a permis aux auteurs d'étudier quantitativement le changement de morphologie des précipités γ' dans la matrice γ . En effet, initialement, la microstructure de ces matériaux est composée de phase γ de structure cubique à face centrée (CFC) et d'une seconde phase ordonnée, γ' (de structure $L1_2$), qui précipite sous forme cuboïdale et dont la taille est de l'ordre de 0,5 μm . Un traitement à haute température, sous contrainte externe, provoque un changement drastique de la forme des précipités (vers 1050 ° C), entraînant ainsi une forte anisotropie

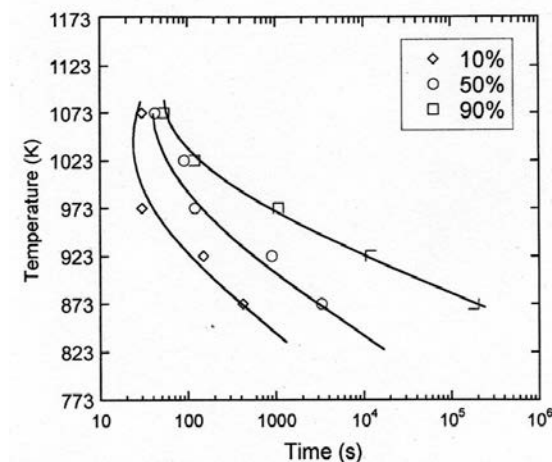


FIG. 1.10 – Diagramme TTT de l'alliage à haute teneur en Nb [25].

de la microstructure. En effet, les précipités prennent une forme plus grossière et allongée. Au cours de leur étude, Veron et al. [38] ont étudié l'influence d'une prédéformation de l'échantillon (réalisée à basse température) sur l'évolution de la coalescence des précipités au cours du recuit à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. La figure 1.11a présente la microstructure d'un échantillon de superalliage AM1 prédéformé (0,2%) avant le recuit. Celle-ci est composée de la matrice γ et de précipités cuboïdaux γ' . La figure 1.11b montre la microstructure du même échantillon obtenue après vieillissement à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, illustrant le changement de morphologie des précipités γ' .

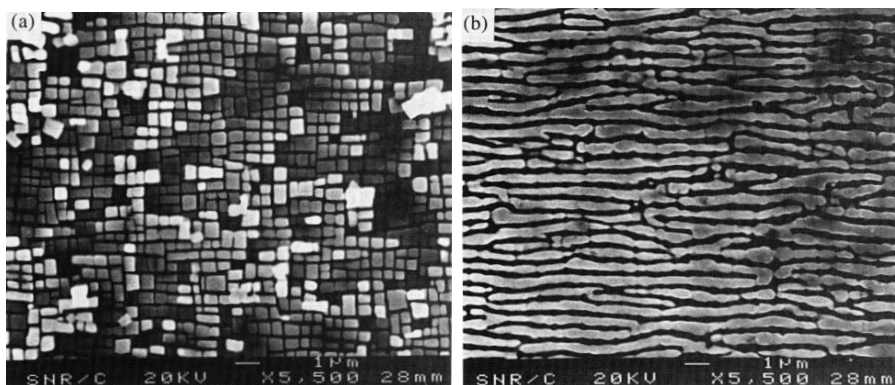


FIG. 1.11 – Microstructures d'un super alliage AM1 obtenues par microscopie électronique à transmission a) avant vieillissement et b) après vieillissement à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10h [38].

La technique de diffusion aux petits angles des neutrons a permis d'observer en continu le changement de morphologie des précipités. La figure 1.12 présente trois courbes d'iso-intensité obtenues par la technique DNPA, sur l'instrument D11 de l'ILL, à différents instants du vieillissement à 1050 ° C d'un échantillon AM1 prédéformé à 0,6% a) à $t=0$, b) $t=4h$ et c) à $t = 20h$.

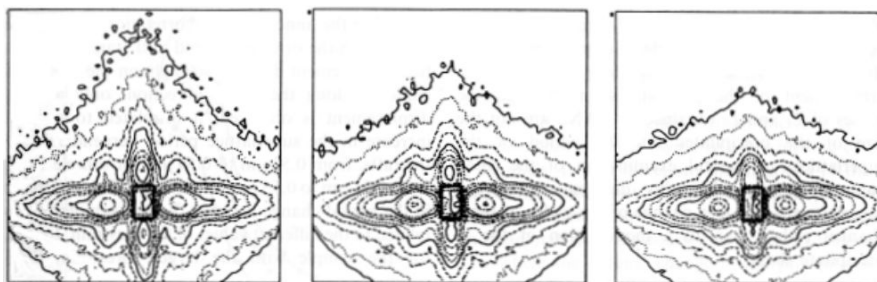


FIG. 1.12 – Courbes d'iso-intensité d'un échantillon AM1 prédéformé à 0,6%, obtenues par DNPA à différents instants d'un vieillissement à 1050 ° C [38].

La courbe d'iso-intensité obtenue au temps $t = 0$ montre très clairement une symétrie d'ordre 4, directement liée à la forme cuboïdale des précipités γ' . Les courbes d'iso-intensité obtenues au temps supérieurs, indiquent une diminution de cette symétrie d'ordre 4, qui met en évidence la modification de morphologie des précipités γ' .

1.2.2.3 Conclusion sur les techniques DXPA et DNPA

Au travers de ces différents exemples, nous avons pu préciser les nombreux avantages que présentent la diffusion des rayons X aux petits angles en utilisant les grands instruments pour l'étude des transformations de phases dans les matériaux métalliques. Ces techniques permettent d'avoir accès aux fractions volumiques des phases en présence, à la taille et la morphologie des précipités. Celles-ci renseignent également mais de manière qualitative sur la composition chimique des phases formées. Ces techniques présentent néanmoins des limites. Les expériences DXPA nécessitent l'utilisation d'échantillons de très faible épaisseur. Celle-ci est fonction du coefficient d'absorption de l'alliage étudié et donc de l'énergie du faisceau de rayons X utilisé. Généralement, les échantillons sont plats et leur épaisseur est inférieure à 100 μm . Dans le cas des alliages d'aluminium, comme le 7108.50, Nicolas et al. [32] utilisaient des échantillons de 75 μm d'épaisseur. Ces conditions d'expérience entraînent une faible statistique des résultats surtout dans le cas où les précipités sont de grandes dimensions. De plus, l'utilisation de cette technique nécessite obligatoirement d'avoir des connaissances préalables sur le matériau étu-

dié, telles que la nature cristallographique des phases ou encore les séquences de transformations au cours de traitements thermiques. Cette technique doit donc obligatoirement être complétée par l'utilisation d'autres techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique en transmission ou la diffraction des rayons X.

1.3 La diffraction à haute énergie des rayons X

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées pour caractériser les phases en présence dans les matériaux métalliques. En effet, celle-ci permet de déterminer la nature cristallographique de phases et leurs paramètres cristallins ou encore d'éventuels états de contrainte et de textures cristallographiques. Le principe de cette technique repose sur la mesure des distances inter réticulaires relatives aux différentes familles de plans cristallins (en accord avec la relation de Bragg).

Selon la source d'émission de photons utilisée pour les expériences de diffraction, le volume analysé est différent. En effet, lors d'expériences de diffraction réalisées en laboratoire qui utilisent des tubes à rayons X comme générateurs de photons, seule une faible épaisseur en surface de l'échantillon est analysée. Ceci s'explique par la faible énergie du faisceau qui dépend du matériau que constitue l'anticathode. L'énergie obtenue avec une anticathode de cobalt est de 7 keV. Avec une anticathode de cuivre elle est de 8 keV et elle sera de 17 keV avec une cible en molybdène. Avec ces gammes d'énergie, le pouvoir de pénétration des photons reste faible. La figure 1.13 présente l'évolution de la profondeur de pénétration des éléments tels que le titane, l'aluminium ou encore le chrome, l'étain, le zirconium et le molybdène.

Pour réaliser des analyses dans le volume de l'échantillon, celui-ci doit être découpé et poli pour être analysé couche par couche. De plus, du fait du faible flux de rayons X délivré par le tube à rayons X, le temps nécessaire pour acquérir un spectre de diffraction est relativement élevé (environ 1 heure), limitant ainsi la possibilité d'un suivi *in situ* des cinétiques de transformations souvent rapides. Néanmoins, des efforts importants ont été réalisés pour effectuer des analyses en temps réel en température en combinant des systèmes de chauffage à l'intérieur des diffractomètres. Ce type d'expérience ne convient donc que pour des transformations de phases dont la cinétique est lente. De plus, lors d'analyses *in situ* en température, les échantillons peuvent réagir en surface. Cette réaction vient perturber les résultats, d'autant plus que la zone analysée est proche de la surface. Ceci est le cas pour de nombreux matériaux tels les aciers ou encore les alliages de titane aux températures élevées.

Lorsque la technique de diffraction est combinée au rayonnement synchrotron,

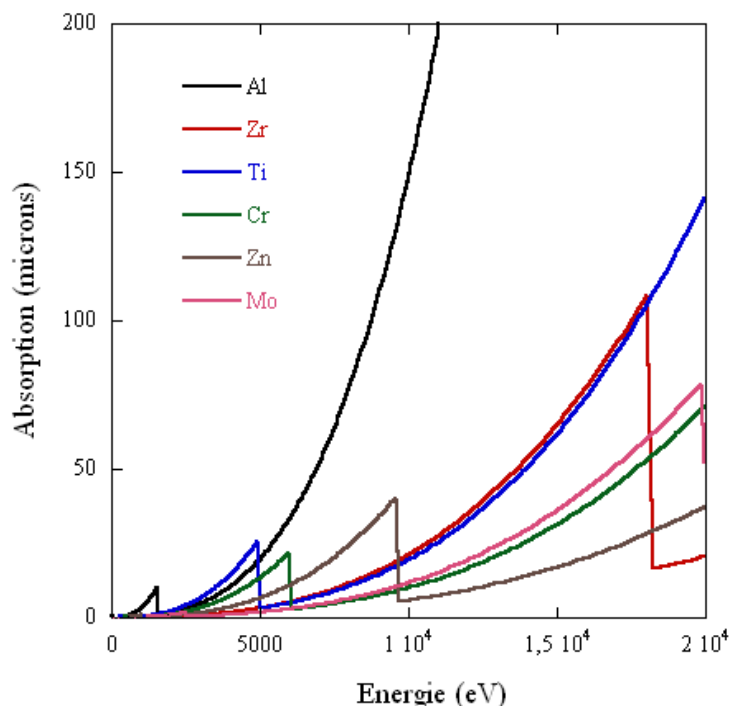


FIG. 1.13 – Courbes d'absorption de différents éléments en fonction de l'énergie du faisceau de photons (eV).

elle présente de nombreux avantages par rapport à celle utilisée en laboratoire. Tout d'abord, le rayonnement synchrotron permet d'obtenir des faisceaux de photons avec une très grande gamme d'énergie s'étalant de quelques eV à 500-700 keV. Ceci permet donc de réaliser des mesures en surface de l'échantillon avec les faibles énergies mais également de réaliser des analyses en volume en travaillant avec les grandes énergies (>90 keV). Lorsque l'on travaille avec des faisceaux d'énergie de l'ordre de 90 keV ($\lambda = 0,013$ nm), il est donc possible de réaliser des expériences de diffraction des rayons X sur des échantillons massifs. Les informations obtenues sont représentatives du volume de l'échantillon et l'expérience est ainsi non destructive. Il ne doit pas être oublié que le rayonnement synchrotron n'est pas le seul moyen pour obtenir des faisceaux de très haute énergie. En effet, certains diffractomètres de laboratoire, dont le générateur de rayon X est équipé d'une anticathode

de tungstène [40], permettent d'obtenir une énergie de faisceau de 59 keV. Les caractéristiques du tube à rayons X (450kV, 4.5kW) permettent également d'obtenir des énergies pouvant atteindre 155keV. Sachant que le flux de photons diminue avec l'énergie du faisceau, il est évident que dans ces conditions, le flux de photons est très faible.

La deuxième caractéristique que présente le rayonnement synchrotron est que la brillance du rayonnement délivrée est très élevée (de l'ordre de 10^{12} ph/s). Ceci permet de diminuer considérablement le temps d'acquisition pour obtenir un spectre de diffraction. Dans le cas des alliages de titane et pour un échantillon cylindrique de diamètre 6 mm, le temps d'acquisition est de l'ordre de la seconde. Enfin, grâce à la grande stabilité temporelle du faisceau de rayons X, il est possible de réaliser des analyses in situ.

1.3.1 Principe de la technique

Lorsque la technique de diffraction des rayons X est associée au rayonnement synchrotron, des expériences peuvent être réalisées dans différentes conditions. La méthode la plus employée consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique sur l'échantillon. Le faisceau diffracté est ensuite récupéré grâce à un détecteur. Les résultats bruts de telles expériences sont, dans le cas de matériaux polycristallins, des anneaux de Debye Scherrer. Un exemple de résultat est présenté figure 1.14. Chacun de ces anneaux est composé d'un ensemble de taches correspondant chacune à la diffraction d'un ensemble de grains de même orientation (c'est à dire un domaine cohérent de diffraction). L'analyse de ces images se réalise généralement après une intégration de l'intensité des anneaux. Le résultat obtenu correspond à des spectres de diffraction dans le format classique (2θ , Intensité).

Il est néanmoins important de noter que lors d'expérience de diffraction, le faisceau de rayons X n'est pas toujours monochromatique. En effet, lors d'expériences de microdiffraction, encore appelées "micro Laue", le faisceau de rayons X est polychromatique [41]. Avec cette technique, le faisceau blanc balaye la surface de l'échantillon en x, y. A chaque position x, y, le grain monocristallin est illuminé par le faisceau et donne naissance à un diagramme de diffraction de Laue (ensemble de taches) qui est enregistré sur un détecteur bidimensionnel. L'utilisation de cette méthode permet de renseigner sur l'orientation du grain et sur son état de déformation. A l'ESRF, cette technique a été développée sur la ligne BM32.

Dans la suite de cette partie, nous exposerons différents exemples d'études pour lesquelles la diffraction des rayons X a été utilisée. Ces exemples ont pour but de montrer les différents résultats pouvant être obtenus. Nous nous limiterons ici à des exemples où la diffraction des rayons X a été utilisée avec un faisceau

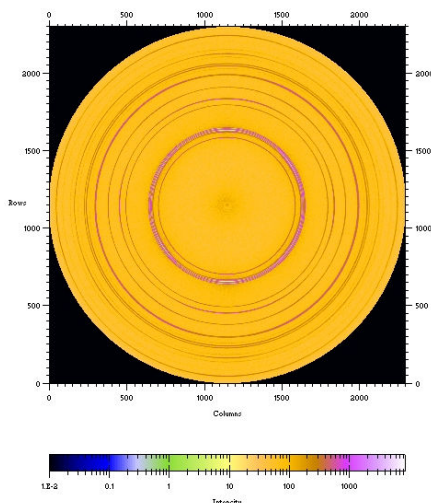


FIG. 1.14 – Exemple d’anneau de Debye Scherrer d’un alliage de titane Ti17 obtenu au cours d’une expérience de diffraction des rayons X à haute énergie (90 keV).

monochromatique.

1.3.2 Etude des séquences de transformations de phases

Comme nous l’avons déjà mentionné, le faisceau de rayons X produit par le rayonnement synchrotron, possède une très grande stabilité spatiale et temporelle qui permet, après l’injection des électrons dans l’anneau, une utilisation continue sur une échelle de plusieurs heures. En utilisant des détecteurs bidimensionnels (2D), il est possible de collecter des spectres de diffraction avec des intervalles de temps très courts (pouvant être inférieur à la seconde). Tout type de transformations de phases peut ainsi être étudié, même les plus rapides comme la transformation martensitique dans les aciers. Cela a été mis à profit par un grand nombre d’auteurs pour étudier in situ les transformations de phases au cours de sollicitations externes [42–45]. Au laboratoire, Bénéteau et al. [46] ont utilisé cette technique pour étudier la transformation austénitique dans l’acier XD15N ou encore Dehmas et al. [6] pour l’étude de la précipitation dans les alliages d’aluminium. Les détecteurs bidimensionnels présentent d’autres avantages par rapport aux détecteurs couramment utilisés, comme les détecteurs unidimensionnels (courbes ou linéaires) ou encore les détecteurs ponctuels. En effet, ils permettent d’enregistrer, pour des matériaux polycristallins, l’ensemble des anneaux de Debye Scherrer et augmentent ainsi de manière considérable la statistique de comptage. En comparaison, les détecteurs courbes (1D) permettent seulement d’obtenir un diffrac-

togramme (2θ -Intensité) pour une direction de mesure donnée. Enfin, le rapport signal sur bruit, obtenu par les détecteurs 2D est nettement amélioré par rapport aux détecteurs ponctuels.

Prenons comme premier exemple, les travaux d'Elmer et al. [43], durant lesquels les auteurs ont suivi en temps réel la dissolution de la phase σ au cours du chauffage et du refroidissement, dans l'acier inoxydable duplex 2205. Il avait déjà été montré que dans le cas de l'acier inoxydable 2205 (avec 22wt% de chrome), entre 600 ° C et 1000 ° C, une phase de structure tétragonale appelée σ apparaît au niveau des joints de grain austénite/ferrite et croît dans la ferrite. La figure 1.15 présente la microstructure d'un tel alliage. Sur celle-ci, la phase γ et la phase α apparaissent de couleur blanche et grise respectivement. La phase σ apparaît quant à elle au niveau des joints de grains de couleur foncée.



FIG. 1.15 – Microstructure obtenue par microscopie optique d'un échantillon d'acier inoxydable 2205 après attaque (avec une solution de KOH et eau), montrant les phases γ , α et σ [43].

Cette phase σ est indésirable car elle entraîne une importante fragilisation du matériau, tant en terme de propriétés mécaniques que de corrosion. Dans le but d'obtenir des informations les plus précises possibles sur les cinétiques d'apparition et de dissolution de cette phase σ , les auteurs ont utilisé la diffraction des rayons X à haute énergie. Cette technique leur a permis de déterminer quantitativement la cinétique de transformation de phases $\alpha(\text{CC}) + \gamma(\text{CFC}) \rightarrow \sigma + \alpha(\text{CC}) + \gamma(\text{CFC})$.

Les expériences ont été réalisées sur la ligne BM-33-C de l'APS (Advance Photons Source) avec un faisceau de rayons X d'énergie 30 keV. Le faisceau diffracté était enregistré par l'intermédiaire d'un détecteur CCD toutes les 3 secondes. Un système de chauffage permettait de réaliser les traitements thermiques. Les auteurs ont ainsi pu étudier la formation et la dissolution de la phase σ au cours de deux

maintiens à 850 °C pendant 30 min chacun, séparés d'une montée en température à 1000 °C. Ils ont pu déterminer l'évolution de la fraction volumique des trois phases à partir des spectres de diffraction. Les résultats sont présentés figure 1.16 en fonction du temps.

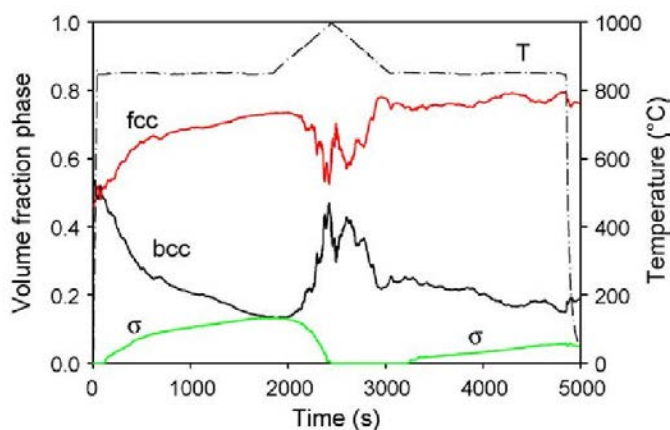


FIG. 1.16 – Evolution de la fraction volumique des phases γ , α et σ et de la température en fonction du temps, au cours du traitement thermique [43].

1.3.3 Etude des transformations de phases à l'échelle du grain

La technique de diffraction des rayons X a été poussée plus en avant par l'équipe de Poulsen et al. [47] en développant la technique appelée 3DXRD (3 dimension X-ray diffraction). Cette technique permet l'analyse des évolutions microstructurales d'un seul ou de plusieurs grains choisis dans le volume du matériau. Les détails de cette technique ont été décrits par Poulsen et Al. [47]. La figure 1.17 montre le schéma du dispositif expérimental utilisé.

Le principe de la technique consiste à illuminer un petit volume de l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X. Le volume de l'échantillon à analyser est défini par la taille du faisceau. Pour cela, un système de fente permet d'obtenir les dimensions du faisceau désiré. En faisant tourner légèrement l'échantillon autour de l'axe perpendiculaire au faisceau, un certain nombre de grains seront en position de Bragg pour diffracter et feront apparaître des taches de diffraction sur le détecteur bidimensionnel. Un exemple de résultat est présenté figure 1.18.

Cette technique a été employée par Offerman et al. [49] pour suivre in situ

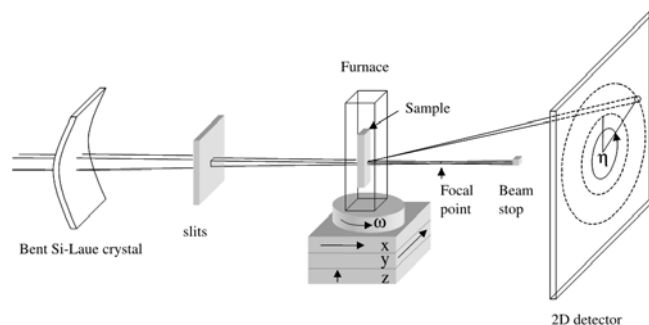


FIG. 1.17 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la technique 3DXRD [48].

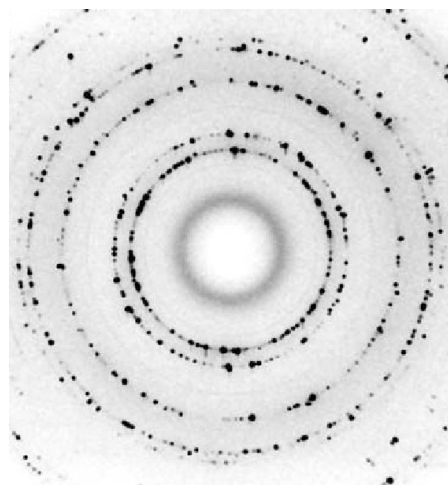


FIG. 1.18 – Diagramme de diffraction d'un acier C22 totalement austénitique obtenu à 915 ° C [48].

le comportement des grains au cours de la transformation ferrito-perlitique des aciers. Ils ont ensuite comparé leurs résultats à ceux obtenus par des modèles de germination et de croissance existants. Cette étude a été réalisée à l'ESRF (Grenoble) sur la ligne ID11. Le matériau utilisé était un acier à 0,2 % C. L'expérience consistait à chauffer l'échantillon jusqu'à 900 ° C dans le domaine austénitique et à le refroidir de manière continue jusqu'à 600 ° C pendant 1 heure, permettant ainsi l'apparition de la transformation ferritique dans un premier temps, suivie de la transformation perlitique à plus basse température.

Pour étudier la vitesse de germination, les auteurs ont déterminé l'évolution

du nombre de grain¹ en fonction de la température et du temps. Les résultats sont présentés figure 1.19a. Ils montrent que les germes de ferrite apparaissent à la température de 822 °C et que leur nombre augmente rapidement. Il a également été observé que de nouveaux germes apparaissent continuellement jusqu'à la température de 685 °C, cette dernière correspondant à la température de transition $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$. A partir de ces résultats, les auteurs ont pu déterminer l'évolution de la vitesse de germination en fonction de la température et l'ont comparé avec celle calculée à partir de la théorie classique de germination (CNT) (fig.1.19b).

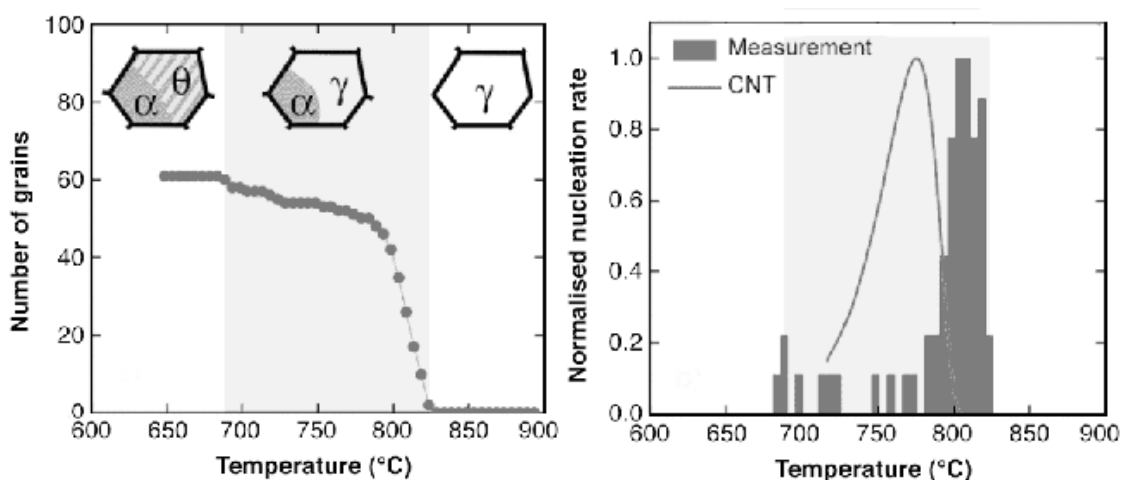


FIG. 1.19 – (a) Evolution du nombre de grain de ferrite en fonction de la température, (b) Comparaison de l'évolution de la vitesse de germination obtenue expérimentalement avec celle calculée en utilisant la théorie classique de germination [49].

Le deuxième ensemble d'observations consistait à faire un suivi de l'évolution de la croissance de différents grains de ferrite. Les auteurs ont déterminé le comportement des grains individuels de ferrite et des colonies de perlite en contrôlant l'intensité des spots de diffraction. Le volume d'un grain de ferrite a été déduit de l'intensité mesurée des taches de diffraction. Les auteurs ont ensuite déterminé le rayon de grain à partir de leur volume en émettant l'hypothèse que les grains sont de forme sphérique. Le comportement de la croissance correspondait alors à l'évolution du rayon de grain de ferrite en fonction de la température. Il a pu être constaté que 4 types de croissances coexistaient, comme le montre la figure 1.20.

Toutes les courbes sont comparées aux prédictions obtenues avec le modèle classique de Zener. Ce modèle décrit la croissance de grains sphériques dont la vitesse

¹correspondant aux taches de diffraction sur le diagramme.

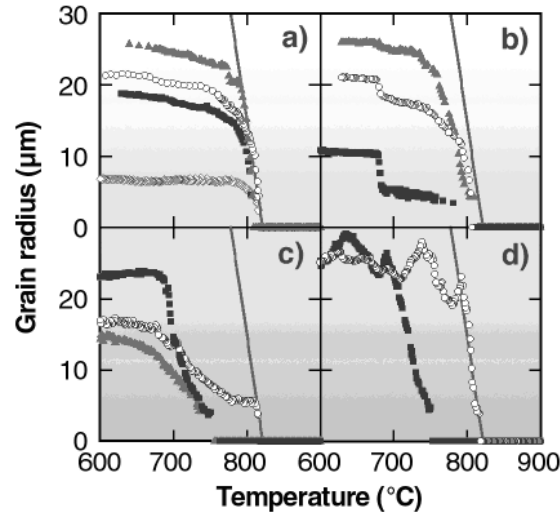


FIG. 1.20 – Evolution du rayon des grains de ferrite en fonction de la température durant le refroidissement continu entre 900 °C et 600 °C, pendant 1 heure dans différentes conditions [49].

est contrôlée par la diffusion. Le premier ensemble de courbes (fig. 1.20a) montre l'évolution classique de la croissance de différents grains de ferrite, conduisant les auteurs à montrer la validité du modèle jusqu'à ce qu'il y ait recouvrement des champs de diffusion. Le deuxième ensemble de courbes (fig. 1.20b) illustre la croissance de la ferrite dans le constituant biphasé perlitique. Les auteurs soulignent qu'il est possible d'observer une croissance continue de la ferrite eutectoïde, qui garde la même orientation cristallographique que celle de la ferrite proeutectoïde. La figure 1.20c montre le troisième type de croissance. Dans ce cas, les grains de ferrite interagissent les uns avec les autres indirectement. Un retard de la germination et de la croissance de la ferrite est mesuré et est attribué à un enrichissement en carbone du grain primaire d'austénite et par les phénomènes de recouvrement des champs de diffusion, ou encore par les champs de contraintes locaux, respectivement. Le dernier type de croissance est montré avec la figure 1.20d. Dans ce cas, les grains de ferrite interagissent directement entre eux. La croissance obtenue est assez complexe et ce comportement est attribué à une compétition intergranulaire.

Cette technique 3DXRD a également été utilisée par Jimenez et al. [50] pour étudier la stabilité des grains austénitiques résiduels lors de leur transformation en martensite, d'un acier TRIP (à 0,2%C) au cours de refroidissement entre 25 °C et -173 °C et dont l'état microstructural à température ambiante est bainitique + $\gamma_{residuelle}$. Pour cette étude, l'énergie de faisceau utilisée est d'environ 80 keV et

le temps d'acquisition d'un spectre de diffraction est de l'ordre de 2 secondes. En effet, la transformation martensitique étant très rapide, il était nécessaire d'enregistrer des anneaux de diffraction en un temps très court pour obtenir un maximum de données. Le dispositif expérimental reste similaire à celui montré figure 1.17. Quelques grains sont analysés en utilisant un faisceau de rayons X de faible dimension $30 \times 30 \mu m^2$ et en faisant tourner légèrement l'échantillon autour de son axe vertical avec un angle de $\pm 0,5^\circ C$. Les grains en position de Bragg diffractent sous forme de taches de diffraction sur le détecteur. La figure 1.21a montre le cliché de diffraction obtenu à température ambiante d'un tel acier, comme l'évolution d'une tache de diffraction caractéristique de l'austénite obtenue avant et après refroidissement, figure 1.21b et c respectivement.

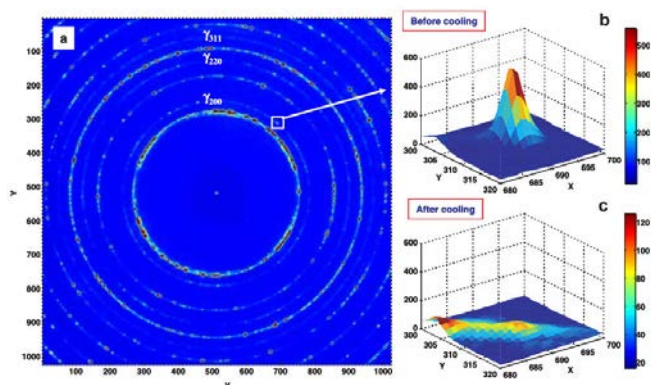


FIG. 1.21 – Diagramme de diffraction obtenu à température ambiante de l'acier TRIP (a), tache de diffraction $(200)_\gamma$ obtenue avant et après refroidissement à $-173^\circ C$, respectivement b et c [50].

Il apparaît clairement que l'intensité de la tache de diffraction $(200)_\gamma$ a fortement diminué, traduisant ainsi la formation de martensite. Les auteurs ont évalué la stabilité des grains austénitiques au cours de la transformation martensitique en contrôlant trois paramètres : (i) l'évolution de la teneur en carbone de différents grains, (ii) le volume du grain et (iii) la température de début de transformation martensitique (M_s). La détermination de la teneur en carbone et le volume des grains austénitiques sont obtenus respectivement à partir de la position angulaire et à partir de l'intensité des taches de diffraction. La température M_s est quant à elle déterminée à partir de l'instant où les taches de diffraction caractéristiques de la phase martensitique apparaissent. Pour cette étude, un total de 70 grains d'austénite a été analysé.

La figure 1.22 montre l'évolution du volume de 11 différents grains d'austénite en fonction de la température. Les auteurs ont pu montrer que la stabilité des

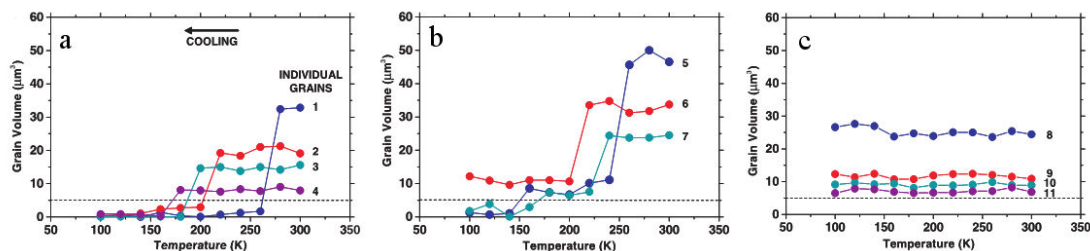


FIG. 1.22 – Evolution du volume de différents grains individuels d'austénite au cours du refroidissement en fonction de la température [50].

grains d'austénite diffère fortement d'un grain à l'autre. En effet, les grains ne se transforment pas tous entièrement en martensite. Pour certains, la transformation n'a pas lieu. Enfin, la température M_s est également différente d'un grain à l'autre.

Les auteurs ont attribué ces différences de stabilité des grains austénitiques uniquement à l'évolution de leur teneur en carbone. Ils l'ont déterminé pour chaque grain à partir d'une loi de type Vegard, à partir des paramètres de maille de l'austénite. Le carbone est un élément interstitiel qui, en s'insérant dans la maille cubique à face centrée, augmente les paramètres cristallins de l'austénite. Ces résultats sont présentés sur la figure 1.23, en fonction du volume de grains austénitiques obtenu à température ambiante.

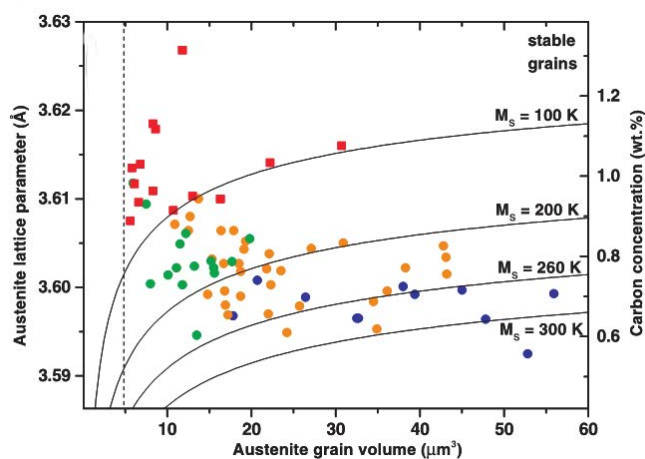


FIG. 1.23 – Evolution de la teneur en carbone en fonction du volume des grains austénitiques [50].

Les points de différentes couleurs correspondent aux grains transformés en mar-

tensite dans différentes gammes de température : les points de couleur bleue, orange et verte correspondent aux grains pour lesquels la température M_s est située entre 27°C et -14°C , entre -13°C et -73°C et entre -73°C et -173°C respectivement.

Les résultats montrent clairement l'enrichissement en carbone des grains austénitiques résiduels à cause de la transformation bainitique préalable. Ensuite, les auteurs ont également montré que la teneur en carbone est fortement dépendante de la taille des grains (plus ils sont petits, plus la teneur en carbone est élevée), engendrant ainsi une diminution de la température M_s .

Il peut être noté que les auteurs n'ont pas pris en compte l'effet des contraintes internes présentes dans les phases. En effet, il ne faut pas omettre que lors du refroidissement de la température ambiante à -173°C , des contraintes internes peuvent apparaître à cause de la différence de coefficient de dilatation entre la ferrite et l'austénite ou encore la cémentite et entraîner également une stabilisation des grains austénitiques.

1.3.4 Suivi des paramètres de maille des phases austénitiques et ferritiques au cours d'une transformation bainitique dans les aciers

Comme nous l'avons dit précédemment, la diffraction des rayons X permet de déterminer les paramètres de maille des phases en présence. Le suivi de ces derniers peut renseigner sur les mécanismes gouvernant les transformations de phases. Dans l'exemple qui suit, Babu et al. [51] ont utilisé la diffraction des rayons X à haute énergie pour suivre l'évolution des paramètres de maille et du taux d'austénite au cours de la transformation bainitique dans un acier à 0,75 %m de carbone. La transformation bainitique a été étudiée in situ au cours d'un maintien à 300°C pendant 12 heures après une austénitisation de 4 minutes à 1000°C . Les expériences ont été réalisées au synchrotron APS (Advanced Photon Source) (Argonne, Illinois) sur la ligne X33-BM-B. Ils utilisaient un faisceau de rayons X dont l'énergie était de 30 keV. Dans le but de travailler en mode transmission, les échantillons utilisés étaient sous forme de plaques de 0,16 mm d'épaisseur. La figure 1.24 présente le schéma du dispositif expérimental utilisé pour cette expérience.

Comme précédemment, les résultats de ces expériences correspondent à des anneaux de Debye Scherrer. Pour améliorer la précision des mesures, les auteurs ont positionné le détecteur de manière à enregistrer les angles de Bragg compris entre 10° et 21° . Ces derniers ont ensuite été intégrés sur toutes leurs circonférences dans le but d'obtenir des spectres de diffraction de format classique (2θ , I).

La figure 1.25 montre l'évolution des spectres de diffraction obtenus durant le

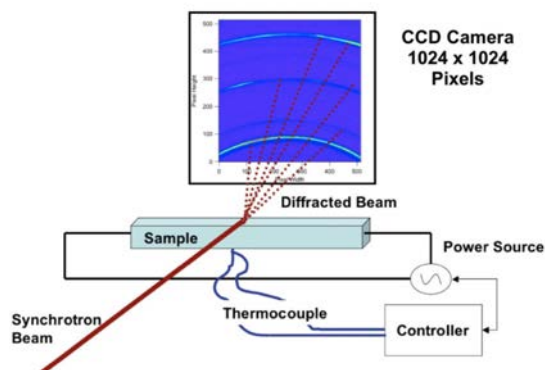


FIG. 1.24 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude in situ de la transformation bainitique réalisée par Babu et al. [51].

maintien à 300 ° C, au cours du temps. Au début du maintien et dans l'intervalle de distance interréticulaire considéré (1.80 ° - 2.15 °), les spectres de diffraction montrent que seule la phase austénitique est présente avec ses pics caractéristiques (111) et (002). La transformation bainitique est quant à elle mise en évidence avec l'apparition du pic (011) de la ferrite à partir de $t = 1000$ s.

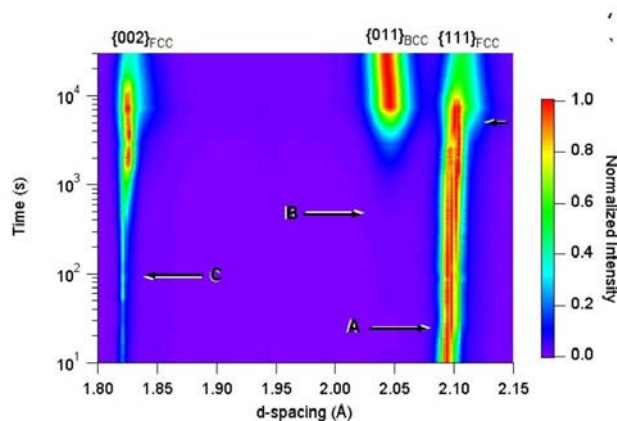


FIG. 1.25 – Evolution des spectres de diffraction en fonction du temps, obtenue au cours du maintien à 300 ° C pendant 12 heures [51].

Les auteurs ont montré que les pics (002)_γ et (111)_γ se dédoublent avant que les pics caractéristiques de la phase ferritique apparaissent (figure 1.26a). Les auteurs attribuent ce dédoublement à l'apparition de zones austénitiques riches et pauvres en carbone. Ensuite, lorsque la transformation se produit, le dédoublement des

pics disparaît.

À partir de ces spectres, les auteurs ont déterminé l'évolution de la distance interréticulaire du pic (111) de l'austénite riche et pauvre en carbone comme l'évolution de la fraction de ces différentes zones. La figure 1.26b indique ces résultats.

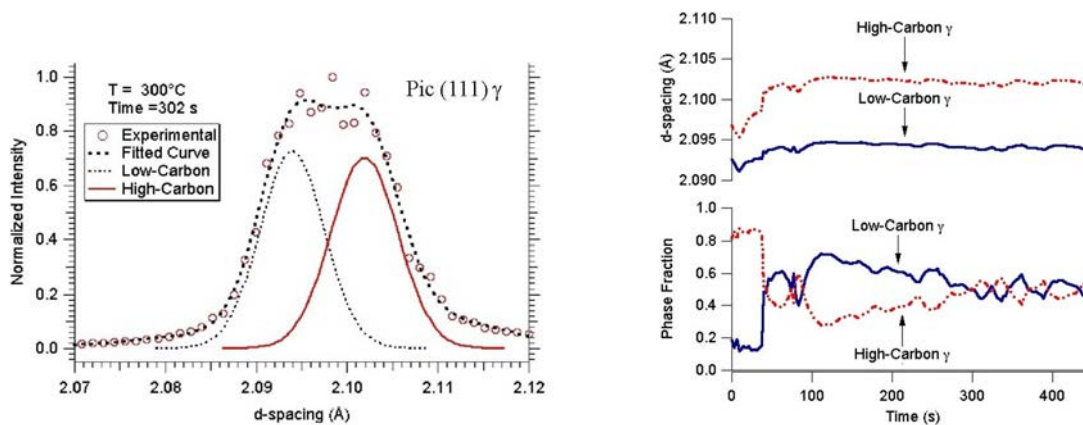


FIG. 1.26 – a) Affinement du spectre de diffraction obtenu au cours du maintien à 300 °C au temps $t=302s$ et b) évolution des fractions des zones riches et pauvres en carbone et des distances interréticulaires du pic (111) de l'austénite [51].

Comme nous l'avons déjà mentionné, les auteurs ont attribué les variations des paramètres de maille à l'effet de la température et de la variation de teneur en carbone. Néanmoins, avec leur raisonnement, les auteurs ne se sont pas intéressés à un éventuel phénomène de décarburation à la surface de l'échantillon. En effet, durant l'étape d'austénitisation, les échantillons ont pu décarburer, entraînant ainsi l'apparition d'une zone appauvrie en carbone. De plus, les auteurs ont préféré utiliser des échantillons de faibles épaisseurs dans le but de pouvoir travailler en transmission mais ont ainsi fortement diminué la statistique de comptage.

1.3.5 Conclusion sur la technique de diffraction à haute énergie

À travers ces différents exemples, nous avons pu montrer que la diffraction des rayons X à haute énergie est une technique bien adaptée à l'étude des transformations de phases dans les matériaux métalliques. Celle-ci permet de caractériser quantitativement les transformations de phases dans le volume du matériau et en temps réel au cours de traitements thermiques ou thermomécaniques. La diffraction des rayons X à haute énergie permet également d'analyser le matériau à différentes échelles. Ceci a permis de répondre à de nombreuses questions concernant l'étude des mécanismes mis en jeu au cours de ces changements de phases,

comme la germination et la croissance dans le cas de la transformation ferritique et perlitique dans les aciers.

1.4 Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous avons exposé l'intérêt des grands instruments (comme source de rayons X ou de neutrons) pour les études de diffusion centrale et de diffraction des rayons X. Ces deux techniques permettent d'accéder à des informations différentes. La diffusion des rayons X ou des neutrons permettra de renseigner sur la taille moyenne et la fraction volumique des précipités dans une matrice. La diffraction des rayons X permettra, quant à elle, de caractériser la nature cristallographique des phases en présence, de déterminer leurs paramètres cristallins et leur proportion. Le tableau 1.1 ci-dessous synthétise les spécificités des deux techniques.

	Diffusion centrale		Diffraction des rayons X
	DXPA	DNPA	à haute énergie
Volume analysé	quelques μm^3	plusieurs mm^3	plusieurs mm^3
Temps d'acquisition	1 s	plusieurs min	1 s
Mesure in situ	Oui	Oui	Oui

TAB. 1.1 – Comparaison des techniques SAXS, SANS et DRXHE

Pour étudier les transformations de phases dans les alliages de titane et dans les aciers, nous avons utilisé la diffraction des rayons X à haute énergie. Les raisons de ce choix sont multiples.

Premièrement, cette étude avait pour objectif de caractériser quantitativement et en temps réel les changements de phases ayant lieu dans l'alliage de titane Ti17 aux cours de traitements thermiques. C'est un alliage β -métastable composé de deux phases d'équilibre, la phase α (de structure hexagonale compacte) et la phase β (de structure cubique centrée). Le changement de phase que nous avons étudié est le suivant : $\beta + \alpha \rightleftharpoons \beta$. Grâce à la brillance du rayonnement très élevée du faisceau, la diffraction des rayons X a permis d'acquérir des diffractogrammes avec un temps très court (3 secondes). Cette caractéristique nous a permis d'étudier les transformations de phases très rapides ayant lieu à basse température. Ensuite, nous avons également pu étudier l'influence de différentes conditions de traitement telles que l'effet de la vitesse de chauffage ou encore de refroidissement.

Par ailleurs, la transformation martensitique de l'acier 35NiCrMo16 a été étudié au cours de refroidissement rapide après une austénitisation à 875 ° C. La technique nous a permis d'acquérir un nombre suffisant de données pour caractériser la transformation et ses premiers instants. Pour comparaison, d'autres nuances d'aciers ont été utilisés afin d'étudier l'influence du carbone sur la transformation martensitique. Il s'agit de l'acier XD15N (fortement allié) et de l'acier Maraging (un acier à bas carbone), les résultats de cette étude sont portés dans l'annexe A.

La deuxième raison concerne la taille du volume analysé. En raison de la haute énergie du faisceau (90 keV) et de l'absorption des échantillons analysés, le volume analysé est relativement important (jusqu'à 0,24 mm^3 pour les alliages de titane ou 0,12 mm^3 pour les aciers). Ceci a été doublement intéressant, car malgré la taille très élevée des grains β présents dans les échantillons de Ti17, un nombre suffisant de grains β a pu être analysé. Enfin, l'analyse relative au volume de l'échantillon permet également de limiter les effets perturbateurs d'oxydation de surface de l'échantillon, rencontrés lors des traitements thermiques à haute température.

La troisième raison qui justifie l'utilisation de cette technique est que la diffraction des rayons X permet d'accéder aux paramètres cristallins des phases en présence. Comme nous l'avons montré dans la littérature, l'étude de l'évolution des paramètres de maille permet de détecter les modifications de composition chimique des phases. Par ailleurs, elle peut aussi donner des indications quant à l'existence de contrainte dans les phases au cours de la transformation. Ce point a d'ailleurs été peu mentionné dans les travaux publiés.

Chapitre 2

Alliages étudiés et méthodes d'analyse

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les matériaux étudiés. La seconde partie est dédiée à la description de la technique de diffraction des rayons X à haute énergie que nous avons largement utilisée, tant pour les dispositifs expérimentaux que pour les méthodes d'analyses quantitatives. Puis, nous exposerons les différents traitements thermiques réalisés et les autres techniques mises en oeuvre.

2.1 Présentation du matériau étudié

Pour cette étude, trois alliages de titane ont été étudiés : l'alliage Ti17, l'alliage Ti64 et l'alliage Ti6242. Nous avons également été amenés à analyser la transformation martensitique de différents aciers. Leur description et les résultats les concernant sont placés dans l'annexe A.

2.1.1 L'alliage de titane Ti17

Le corps principal de ce travail porte sur l'alliage de titane Ti17. Il fait parti de la famille des alliages β -métastable, qui est une des 4 familles qui regroupe l'ensemble des alliages de titane (fig. 2.1). Le numéro 17 correspond au pourcentage d'éléments d'addition. Sa composition chimique nominale est indiquée dans le tableau 2.1.

Dans les conditions d'équilibre et à température ambiante, cet alliage est constitué d'un mélange de deux phases $\alpha+\beta$. La phase α est de structure hexagonale compacte (HC) et la phase β de structure cubique centrée (CC). La température de transus de cet alliage (température d'équilibre entre le domaine biphasé $\alpha+\beta$ et le

	Ti	Al	Mo	Cr	Sn	Zr	O ₂
%poids	82,9	5,03	4,03	3,99	1,99	1,97	1225 ppm

TAB. 2.1 – Composition pondérale de l'alliage Ti17.

domaine monophasé β) est de 880 ° C. Celle-ci a été déterminée par J. Da-Costa Teixeira par thermodilatométrie et observations métallographiques [8]. Cet alliage est dit métastable car une trempe rapide depuis le domaine monophasé β conduit à une phase β métastable à température ambiante.

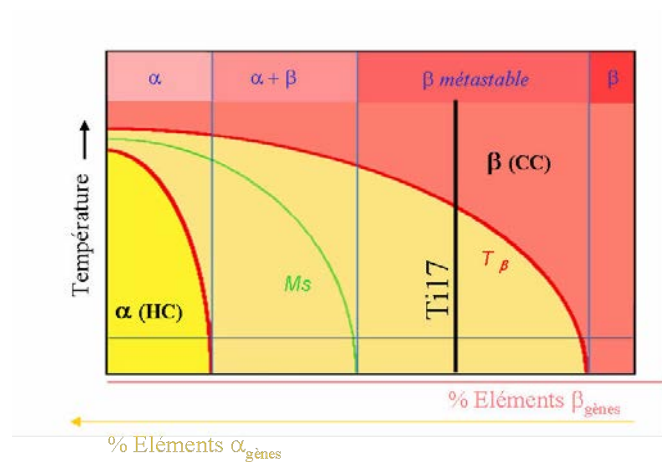


FIG. 2.1 – Coupe binaire schématisée des alliages de titane.

Les éléments tels que le molybdène et le chrome sont deux éléments β gènes qui confèrent respectivement à l'alliage, une bonne trempabilité et une bonne stabilité thermique de la phase β [52]. L'aluminium est un élément α gène qui augmentera la résistance à chaud et diminuera la densité de l'alliage. Les éléments tels que le zirconium et l'étain permettent d'augmenter la résistance au fluage et à la traction du matériau [52].

Cet alliage est utilisé dans le domaine de l'aéronautique et l'aérospatial. Dans les moteurs d'avions, il est utilisé pour les aubes ou encore pour les disques de turbines, c'est à dire des pièces du moteur dont la température de fonctionnement n'excède pas 500 ° C.

L'alliage de titane Ti17, utilisé pour cette étude, nous a été fourni par la société Snecma. Les échantillons proviennent de barres cylindriques de diamètre 199,5 mm et de hauteur 113 mm. L'état microstructural, à l'état de livraison (figure 3.4) a été obtenu après différentes opérations de forgeage.

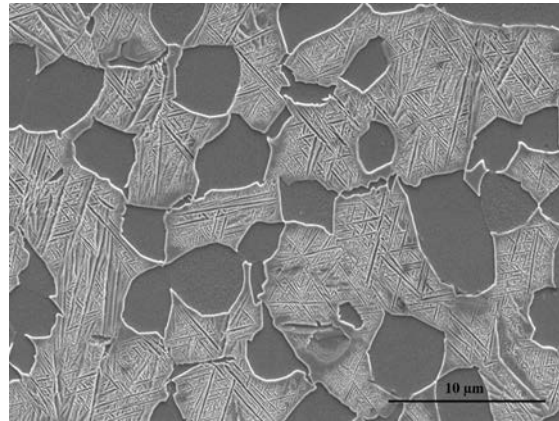


FIG. 2.2 – Microstructure (obtenue par MEB-SE) de l'alliage Ti17 obtenue à l'état de livraison.

La microstructure est composée de deux phases : la phase α (HC) qui apparaît de couleur sombre et la phase β (CC) de couleur plus claire. La phase α apparaît sous forme de précipités équiaxes et lamellaires. Les précipités de phase α équiaxes ont une taille moyenne de $5 \mu\text{m}$ (mesurée par observations micrographiques). Les précipités lamellaires sont quant à eux très fins et désorientés les uns par rapport aux autres.

2.1.2 Les alliages Ti64 et Ti6242

Dans le but d'étudier l'influence de la composition chimique des alliages de titane, nous avons utilisé deux autres matériaux : l'alliage Ti64 et l'alliage Ti6242.

L'alliage Ti64 est une alliage de type $\alpha+\beta$. Ce dernier est composé majoritairement d'aluminium (6%) et de vanadium (4%). Sa composition chimique est décrite dans le tableau 2.2. L'alliage Ti64 se distingue des alliages β métastables par le fait qu'il forme de la martensite par trempe (figure 2.1). Il présente une température de transus de 990°C .

	Ti	Al	V	Fe	N_2	c	O_2	H
%poids	89,4	6	4	0,3	0,03	0,08	0,2	150ppm

TAB. 2.2 – Composition nominale de l'alliage Ti64.

La figure 2.3 présente la microstructure de l'alliage Ti64 à l'état initial, obtenue par microscopie optique.

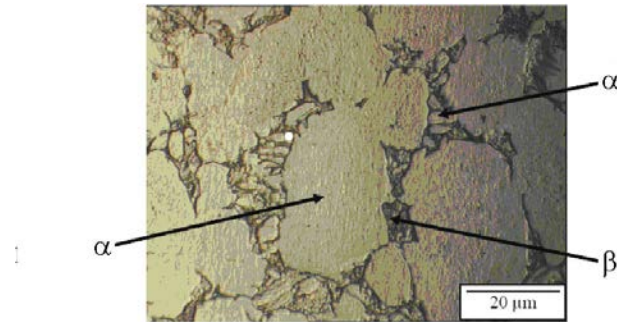


FIG. 2.3 – Micrographie optique de l'alliage Ti64 obtenu à l'état initial, Travaux de thèse de Yannick Robert [53].

Les zones claires représentent la phase α et celles plus foncées correspondent à la phase β . En comparaison à l'alliage Ti17, il apparaît clairement que la proportion de phase α est beaucoup plus importante. De plus, nous pouvons observer l'existence de deux familles de précipités de phase α . La première dont les précipités présentent une taille moyenne de $25 \mu\text{m}$ et la seconde avec des précipités plus petits, dont la taille n'excède pas $5 \mu\text{m}$.

L'alliage Ti6242 est proche de la famille des alliages quasi α . Ce dernier est riche en éléments alphas. Sa composition chimique est présentée dans le tableau 2.3.

	Ti	Al	Mo	Zr	Sn	Si	O
%poids	85,9	6	2	4	2	0,01	0,01

TAB. 2.3 – Composition nominale de l'alliage Ti6242.

La température de transus de l'alliage Ti6242 est de 1000°C .

2.2 La diffraction des rayons X à haute énergie

Le suivi in-situ des transformations de phases par diffraction des rayons X à haute énergie a été réalisé à l'ESRF sur la ligne ID15B. Le travail de mise au point méthodologique a été réalisé par Guillaume Geandier au cours de son post-doctorat à l'ESRF. Le principe et la description du synchrotron sont portés dans l'annexe B.

Nous allons rapidement présenter le système de l'installation ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés sur la ligne ID15B. Ensuite, nous expli-

querons les logiciels d'analyse des résultats et les différents traitements thermiques réalisés au cours de ces expériences.

2.2.1 Description des dispositifs expérimentaux utilisés sur la ligne ID15B

Toutes les expériences ont été réalisées sur la ligne à haute énergie ID15B. ID15B est une des deux stations (la seconde étant ID15A) qui compose la ligne ID15. Cette ligne est située sur un élément d'insertion de type Wiggler et celle-ci permet de réaliser des expériences de diffraction des rayons X à haute énergie.

Nombre de période	1
Energie critique [keV]	95,8 keV
Champ magnétique Bmax [Tesla]	4
Taille de la source (H×V) [μm^2]	57×10
Divergence de la source (H×V) [μrad^2]	98×4
Taille du faisceau à 30 m (FWHM, verticalement) [mm]	3,4 @ 100 keV

TAB. 2.4 – Caractéristiques principales de la source sur la ligne ID15B [54].

Dans le tableau 2.4, nous avons présenté les informations essentielles de la ligne ID15B données par l'élément d'insertion Wiggler. Dans la cabine optique, il y a trois monochromateurs en silicium de type Laue permettant de sélectionner trois énergies possibles : 30, 60 et 90keV. Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé une énergie de l'ordre de 90 keV pour toutes les expériences. La résolution en $\Delta E/E$ est de 10^{-3} à 90 keV. Le faisceau est de section rectangulaire. Sa surface est définie par deux systèmes de fentes horizontales et verticales permettant de la faire varier entre $0,01 mm^2$ et $1 mm^2$. Dans la cabine expérimentale, il y a un circuit de contrôle permanent de la position du faisceau, pour assurer en continu le meilleur flux sur l'échantillon. Celui-ci est de l'ordre de $2,1 \cdot 10^{12}$ ph/sec à 90keV.

Nous avons utilisé des détecteurs bidimensionnels pour enregistrer des acquisitions simultanées d'anneaux complets de Debye-Scherrer. Les transformations de phases que nous avons étudiés, sont très variables en terme de vitesse de réaction. Dans le cas des alliages de titane, au refroidissement depuis $920^\circ C$ et en condition isotherme, elles sont très rapides à $500^\circ C$ et assez lentes à $750^\circ C$. Dans le cas des aciers, la transformation martensitique ne dure que quelques minutes. Ces conditions nous ont donc amené à utiliser différents types de détecteurs pour réaliser des acquisitions plus ou moins rapidement. Trois détecteurs ont été utilisés : le MAR 345 (Mar research Hamburg), la caméra FReLoN et le MAR 133. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 2.5.

Détecteur	Temps de transfert	Taille de l'image (en pixels)	Taille d'un pixel
MAR 345	80 s	2300×2300	150 μm
FReLoN Camera	4 s	2048×2048	140 μm
MAR 133	10 s	2048×2048	65 μm

TAB. 2.5 – Caractéristiques principales des trois détecteurs utilisés.

Afin d'obtenir le temps total pour acquérir une image, il faut ajouter le temps d'exposition du faisceau sur l'échantillon, en plus des temps de transfert indiqués dans le tableau 2.5. Celui-ci dépend du matériau et du détecteur utilisé. Il est de 15 secondes avec le détecteur MAR 345, de 3 et 4 secondes pour la Caméra FReLoN et le MAR133. Pour résumer, le détecteur MAR 345 permet de faire l'acquisition d'un spectre de diffraction toutes les 2 minutes, la Caméra FReLoN toutes les 5 secondes et le MAR 133 toutes les 14 secondes.

2.2.1.1 Dispositifs expérimentaux utilisés pour les essais au cours de traitements thermiques

Pour réaliser les traitements thermiques, deux systèmes de chauffage ont été utilisés.

2.2.1.1.1 Traitements thermiques avec des vitesses de chauffage et de refroidissement lentes

Le premier dispositif consiste en un four tubulaire à résistance. Celui-ci a été utilisé pour réaliser des cycles thermiques avec des vitesses de chauffage ou de refroidissement relativement lentes (au maximum 0,71 ° C/s). Les figures 2.4a et 2.4b montrent le schéma et une photographie du dispositif expérimental utilisé. L'échantillon est placé à l'intérieur du four sur un porte échantillon. Pour laisser passer le faisceau incident et le faisceau diffracté, le four est percé de part en part avec des trous de 2 mm et de 5 mm respectivement. La température est mesurée par un thermocouple de type K et le contrôle du cycle thermique est assuré par un régulateur numérique (type Eurothem 2408). Dans cette configuration, le détecteur utilisé est le MAR 345 permettant de réaliser des acquisitions toutes les 2 minutes.

Les échantillons utilisés sont de forme cylindrique. Dans le cas de l'alliage de titane Ti17, ceux-ci ont été usinés avec un diamètre de 6 mm et une hauteur de 8 mm. Les grains β grossissent dans le domaine monophasé (à hautes températures) et atteignent une taille moyenne de 200 μm . Le diamètre de l'échantillon a été choisi dans le but d'obtenir un nombre suffisant de grains β à faire diffracter.

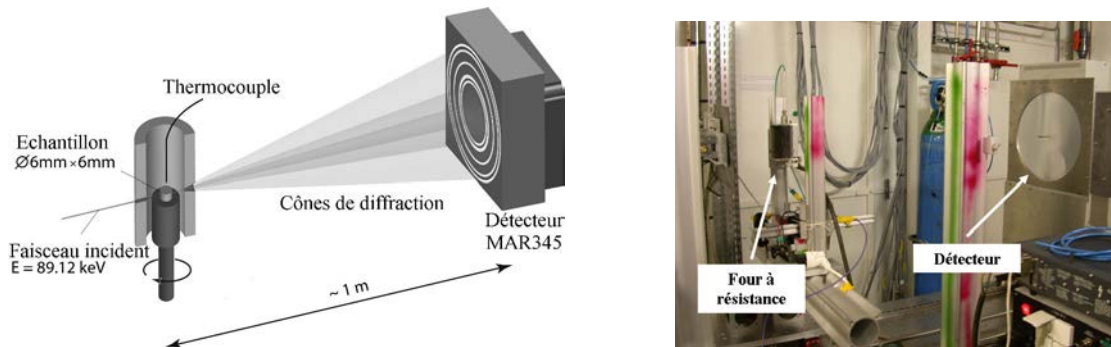


FIG. 2.4 – Dispositif expérimental utilisé lors de traitements thermiques avec des vitesses de chauffage ou de refroidissement lentes.

2.2.1.1.2 Traitements thermiques avec des vitesses de chauffage et de refroidissement rapides

Pour réaliser des montées en température rapides (de l'ordre de $7,5^\circ\text{C/s}$), des refroidissements continus avec des vitesses supérieures à 3°C/s ou encore des maintiens isothermes à basse température après une remise en solution, nous avons utilisé un système de chauffage à rayonnement. Les figures 2.5a et 2.5b montrent le schéma et la photographie du dispositif de chauffage.

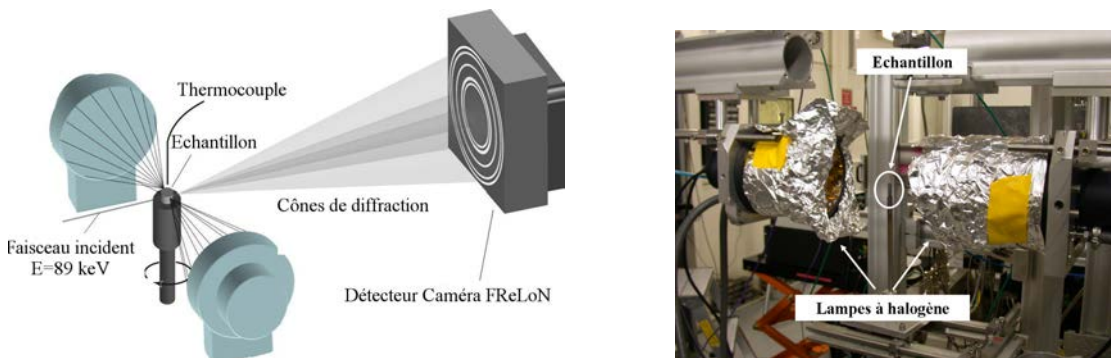


FIG. 2.5 – Dispositif expérimental utilisé lors de traitements thermiques avec des vitesses de chauffage ou de refroidissement rapides.

Celui-ci est composé de deux lampes halogènes (d'une puissance de 1000 Watts chacune) placées l'une en face de l'autre. Comme dans le cas du système de chauff-

fuge résistif, nous avons utilisé des échantillons cylindriques ($\phi=6$ mm, $l=8$ mm pour l'alliage Ti17). La distance entre les deux lampes et la position de l'échantillon ont été optimisées dans le but d'atteindre la température maximale sur l'échantillon. Dans ce cas, la température est obtenue en contrôlant la puissance fournie aux lampes. Ceci a nécessité une identification du dispositif. Nous avons réalisé cette identification (T ° C, tension du four) en mesurant la température, avec un thermocouple soudé à la surface de l'échantillon.

Pour programmer les cycles thermiques à réaliser, ces derniers sont divisés en différents segments, représentatifs de chaque étape du traitement (chauffage, maintien, refroidissement, etc...). Pour définir ces segments, l'expérimentateur indique :

- la tension initiale au début du segment,
- la tension finale atteinte à la fin du segment,
- la durée du segment.

Pour l'acquisition des anneaux de Debye Scherrer, nous avons utilisé le détecteur CCD caméra FReLoN permettant une acquisition rapide, de l'ordre de 3 secondes.

2.2.1.1.3 Mesure de la température

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les échantillons présentent des grains de phase β très grossiers de l'ordre de $200 \mu\text{m}$, limitant ainsi le nombre de grains pouvant diffracter et entraînant ainsi des anneaux de Debye Scherrer discontinus (figure 2.6a). Dans le but d'obtenir des anneaux continus (figure 2.6b), il a été nécessaire d'augmenter le nombre de grains pouvant diffracter. La solution a été de faire tourner l'échantillon selon l'axe perpendiculaire à la direction du faisceau. Pour cela, nous avons ajouté un moteur rotatif sur le système porte échantillon, placé juste en dessous du four.

En faisant tourner l'échantillon, il n'est plus possible de mesurer directement la température à l'aide d'un thermocouple soudé à la surface de l'échantillon. Ainsi, lors des essais, la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple rigide (de type K) positionné à quelques millimètres au dessus de l'échantillon. Cela entraîne des écarts entre la température réelle et la température mesurée en continu. Afin de tenir compte de ces écarts, nous avons réalisé une étape préliminaire de calibration qui nous a permis de :

- vérifier l'homogénéité de la température à l'aide de trois thermocouples soudés à la surface de l'échantillon,
- mesurer l'écart de température entre le thermocouple soudé et le thermocouple rigide placé au dessus de l'échantillon

Nous avons considéré que la température réelle est la température mesurée à l'aide du thermocouple placé au dessus de l'échantillon en rotation, corrigée de

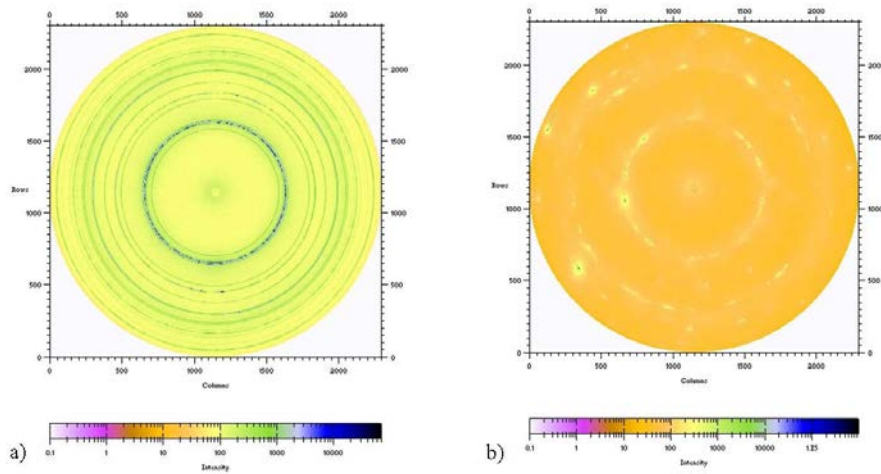


FIG. 2.6 – Anneaux de Debye Scherrer de l’alliage Ti17 obtenu (a) avec et (b) sans rotation de l’échantillon.

l’écart mesuré préalablement ¹. Les écarts, introduits, varient au cours du temps et restent importants comme le montre la figure 2.7. Par ailleurs, nous avons également comparé les paramètres de maille de la phase β à haute température (dans le domaine monophasé), pour vérifier que la température ainsi corrigée est correcte.

2.2.2 Traitements des données

Le dépouillement des résultats nécessitent de connaître avec précision la longueur d’onde du rayonnement incident (à $\pm 10^{-5}$ nm). Aussi, avant chaque expérience, nous avons passé une poudre d’aluminium pure dont les paramètres de maille sont connus et égaux à $0,40494 \pm 10^{-5}$ nm. A partir du cliché obtenu, nous pouvons déterminer la longueur d’onde utilisée (avec une précision de $\pm 10^{-5}$ nm). De plus, toutes les images de diffraction obtenues lors des expériences, ont été calibrées par rapport à cette référence, dans le but de corriger d’éventuelles erreurs telles que les erreurs de centrage.

Pour effectuer l’analyse quantitative à partir de spectre de diffraction classique $I = f(2\theta)$, nous avons réalisé une intégration circulaire de l’ensemble des anneaux de Debye Scherrer. Cette étape d’intégration a été réalisée grâce à un programme

¹nous faisons l’hypothèse que la rotation de l’échantillon n’engendre pas de différence d’écarts et que les écarts sont reproductibles.

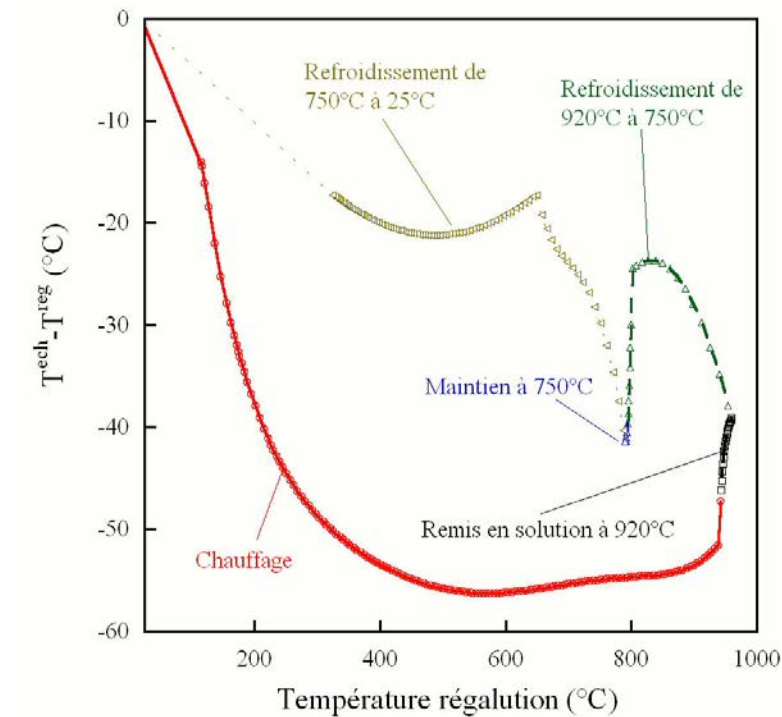


FIG. 2.7 – Evolution de $T^{ech} - T^{reg}$ en fonction de la température de régulation obtenue lors d'un traitement composé d'un chauffage (avec $V_c = 0,5$ °C/s) jusqu'à 920 °C suivi d'un maintien de 15 minutes à cette même température, d'un refroidissement de 920 °C à 748 °C, d'un maintien de 3 heures à 748 °C et d'un troisième refroidissement jusqu'à température ambiante.

développé par Guillaume Geandier sur le logiciel Matlab.

Après l'intégration successive des anneaux de Debye Scherrer, nous disposons d'un ensemble de diffractogrammes. A titre d'exemple, la figure 2.8 montre les résultats obtenus lors d'un traitement thermique sur l'alliage Ti17. Cette image en trois dimensions représente l'ensemble des profils de diffraction enregistrés toutes les deux minutes au cours d'un essai consistant en un chauffage jusqu'à 920 °C pendant 15 min, suivi d'un refroidissement jusqu'à 748 °C et d'un maintien isotherme à 748 °C pendant 3 heures.

2.2.3 Exploitation des résultats

L'analyse qualitative et quantitative de chaque diffractogramme a été réalisée en utilisant deux logiciels : EVA et Fullprof.

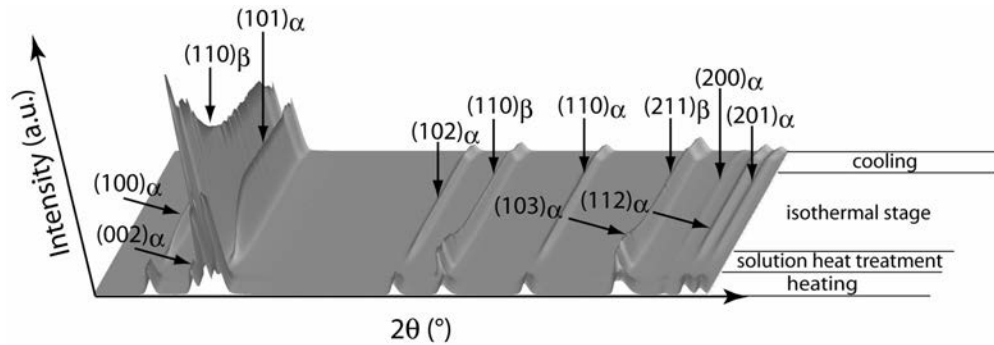


FIG. 2.8 – Représentation 3D de l'évolution des profils de diffraction au cours du temps lors d'un traitement thermique qui consiste en un chauffage jusqu'à 920°C , d'un maintien à 920°C pendant 15 min, d'un refroidissement jusqu'à 748°C suivi d'un maintien à 748°C durant 3 heures.

2.2.3.1 Le logiciel EVA

Le logiciel a tout d'abord été utilisé pour indexer l'ensemble des pics de diffraction et donc pour caractériser la nature cristallographique des différentes phases en présence.

L'analyse quantitative des profils de diffraction nécessite la soustraction du bruit de fond. Celle-ci a été réalisée à l'aide du logiciel EVA. Elle est la même pour une expérience, c'est à dire pour l'ensemble des spectres de diffraction obtenus au cours d'un essai. Enfin, nous avons également utilisé ce logiciel pour mesurer la largeur à mi-hauteur des pics encore appelée FWHM (Full Width Half Maximum). Cette grandeur permet de quantifier l'élargissement des raies de diffraction. Celle-ci a été déterminée en mesurant la largeur, en degré, du segment qui intercepte le profil à la moitié de la hauteur nette après soustraction du bruit de fond. L'élargissement des raies de diffraction peut être lié au matériau par :

- la taille des cristallites
- des microdéformations

Mais cette variation de largeur de pics peut également être liée à des paramètres instrumentaux telles que :

- la taille du faisceau
- la divergence
- la taille de l'échantillon

Dans notre cas, ces dernières sont identiques, une variation de FWHM sera principalement due au matériau.

2.2.3.2 Le logiciel Fullprof

Pour analyser quantitativement les diagrammes de diffraction, nous avons utilisé le programme Fullprof, développé par J.R Carvajal [55]. Il nous a permis de déterminer les fractions de phases en présence et leurs paramètres de maille. Ce programme utilise la méthode de Rietveld [56]. Cette méthode a été développée par H.M. Rietveld en 1968 pour l'exploitation des données issues de la diffraction des neutrons et fut ensuite adaptée pour la diffraction des rayons X. Contrairement aux techniques habituelles où seuls les pics de Bragg d'un diagramme de diffraction sont analysés, la méthode de Rietveld permet de traiter l'intégralité du diagramme mesuré. Son principe est basé sur la capacité à reproduire un spectre théorique et à l'ajuster au profil expérimental, en minimisant les écarts par la méthode des moindres carrés, via la fonction suivante :

$$M = \sum P_i \times (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.1)$$

avec

P_i : le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion égal à $1/S_i^2$ (S_i étant la variance assignée à l'observation y_i),

y_i : l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$,

y_{ci} : l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$.

La figure 2.9 illustre un diagramme de diffraction de l'alliage de titane Ti17 obtenu à température ambiante à l'état initial et son affinement par la méthode de Rietveld.

La minimisation de l'équation 2.1 est obtenue à partir de la détermination de la valeur de l'intensité calculée y_{ci} en chaque positions angulaires 2θ .

Calcul de l'intensité y_{ci}

Les pics d'intensité qui composent les diffractogrammes sont définis par leur maximum, leur position, leur largeur, leur forme et leur surface qui sont proportionnels à l'intensité de Bragg $I_{(hkl)}$ où h, k et l représentent les indices de Miller. En général, dans le cas où plusieurs phases sont présentes dans le matériau, les pics de diffraction caractéristiques des différentes phases se chevauchent. Plusieurs pics de Bragg peuvent ainsi contribuer à la mesure de l'intensité y_i observée à une position $2\theta_i$ arbitraire du diagramme. Par conséquent, le calcul de l'intensité y_{ci} à chaque point du diagramme fait intervenir la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes auquel il faut ajouter le bruit de fond (si nécessaire).

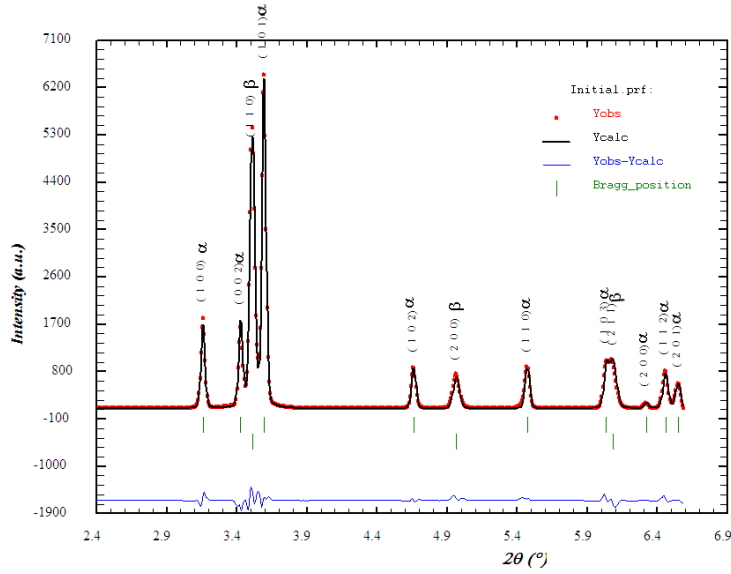


FIG. 2.9 – Exemple d'un diagramme de diffraction, après affinement correspondant à l'alliage de titane Ti17 obtenu à température ambiante et réalisé sur la ligne ID15B. Le spectre de couleur noire correspond au profil expérimental et le spectre calculé à partir de la méthode de Rietveld est de couleur rouge. La ligne bleue correspond à la différence des deux.

La formule utilisée pour le calcul de l'intensité s'écrit de la manière suivante :

$$y_{ci} = \sum_{i=1}^N S_i \sum [|F_{(hkl)_i}|^2 \cdot \Omega_{(hkl)_i} \cdot (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)_i}) \cdot P_{(hkl)_i} \cdot As_{(hkl)_i} \cdot L(2\theta)] + y_b(2\theta) \quad (2.2)$$

où

N : le nombre de phases considérées,

$(hkl)_i$: les indices de Miller hkl d'une réflexion de Bragg de la phase i ,

S_i : le facteur d'échelle de la phase i ,

L : comprend le facteur de Lorentz-polarisation,

$F_{(hkl)_i}$: le facteur de structure pour la réflexion de Bragg hkl de la phase i ,

$\Omega_{(hkl)_i}$: la fonction analytique choisie pour modéliser les pics,

$P_{(hkl)_i}$: le facteur d'orientation préférentielle,

$As_{(hkl)_i}$: le facteur d'asymétrie,

y_b : l'intensité du bruit de fond.

Décrivons maintenant les différents paramètres intervenant dans la relation ci-dessus.

Le facteur d'échelle S_i

Ce facteur est un des facteurs permettant l'analyse quantitative des fractions massiques des phases en présence. Il est relié à la fraction massique x_i de la phase i dans le mélange par :

$$x_i = \frac{S_i \cdot ZM_i \cdot V_i / t_i}{\sum (S_i \cdot ZM_i \cdot V_i) / t_i} \quad (2.3)$$

avec

ZM_i : la masse de la maille élémentaire de la phase i ,

V_i : le volume de la maille élémentaire de la phase i ,

t : le coefficient de Brindley qui permet de corriger l'erreur due à l'absorption des photons X par l'échantillon sur l'intensité diffractée. Celui-ci est déterminé par la relation suivante :

$$t = \frac{1}{V_i} \int_0^{V_i} e^{-(\mu_i - \bar{\mu})} \cdot dV_i \quad (2.4)$$

où

μ_i correspond à l'absorption linéaire du grain

μ correspond à l'absorption linéaire moyenne du matériau massif.

Le facteur de structure $F_{(hkl)i}$

Le facteur de structure s'exprime par

$$F_{(hkl)i} = \sum_j N_j \cdot f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot \exp[-M_j] \quad (2.5)$$

où

x_j, y_j et z_j : les coordonnées de l'atome j dans la maille,

f_j : facteur de diffusion atomique de l'atome j ,

Le dernier terme $\exp[-M_j]$ correspond au facteur de température, avec $M_j = (8 \cdot \pi^2 \cdot U^2 \cdot \sin^2 \theta) / \lambda^2$.

La fonction de profil normalisée $\Omega_{(hkl)i}$

Cette fonction a pour but de modéliser la répartition de l'intensité autour du pic "(hkl) i " à la position angulaire $2\theta_{(hkl)i}$. Celle-ci permet de prendre en compte les effets de l'instrument, comme l'asymétrie des profils et aussi les effets d'aberration dus au matériau. De nombreuses fonctions de profils ont été développées. Elles sont dérivées des fonctions Gaussienne et Lorentzienne. Pour notre cas, nous

avons toujours utilisé la fonction de type pseudo-Voigt, c'est à dire une fonction combinant celle de type Gaussienne avec celle de type Lorentzienne. Celle-ci s'écrit sous la forme :

$$\theta_{(hkl)i} = \eta \cdot L(2\theta, H) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H) \quad (2.6)$$

où,

$L(2\theta, H)$ correspond à la contribution Lorentzienne,

$$L(2\theta, H) = \frac{C_1^{1/2}}{H_{(hkl)i} \cdot \pi} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot \frac{(2\theta - 2\theta_{(hkl)i})^2}{H_{(hkl)i}^2}} \quad (2.7)$$

et,

$G(2\theta, H)$ correspond à la contribution Gaussienne,

$$G(2\theta, H) = \frac{C_0^{1/2}}{H_{(hkl)i} \cdot \pi^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{-C_0(2\theta - 2\theta_{(hkl)i})^2}{H_{(hkl)i}^2}\right) \quad (2.8)$$

C_0 et C_1 sont des constantes et sont égales à $4\ln 2$ et 4 respectivement.

$H_{(hkl)i}$ représente la largeur à mi-hauteur des réflexions de Bragg (hkl) ou encore FWHM, défini auparavant. Ce paramètre est modélisé en utilisant la loi de Caglioti :

$$H_{(hkl)i}^2 = U \cdot \text{tg}^2(2\theta) + V \cdot \text{tg}(2\theta) + W \quad (2.9)$$

Au cours de l'affinement, les paramètres U, V et W peuvent être ajustés.

Le bruit de fond y_b

La valeur du bruit de fond en n'importe quelle position angulaire peut être obtenue de différentes manières. Elle peut être obtenue soit par une méthode d'interpolation entre différents points sélectionnés, soit par une fonction polynomiale.

La minimisation de l'équation 2.1 en utilisant la relation 2.2 s'effectue par la méthode des moindres carrés. Celle-ci conduit à l'affinement de différents paramètres qui sont :

Les paramètres structuraux pour chaque phase :

- les paramètres cristallins (a, b et c)
- les facteurs d'agitation thermiques (BOV)
- les taux d'occupation des sites et la position atomique y_j , pour la phase α'' . Ces deux paramètres ont été affinés pour le premier diffractogramme et ont ensuite été bloqués pour l'ensemble des autres diffractogrammes.

Les paramètres de profils pour chaque phase :

- le facteur d'échelle (Scale)
- le facteur de forme (Shape)
- la largeur à mi-hauteur (U, V et W)
- l'asymétrie des pics

Les paramètres globaux (le bruit de fond et la longueur d'onde). Pour certains cas, à l'état initial, nous avons également affiné le décalage à l'origine et la longueur d'onde.

L'affinement du diffractogramme calculé s'obtient en minimisant la valeur résiduelle donnée avec la relation 2.1. Celui-ci repose sur l'utilisation des fichiers spécifiques (.PCR) qui contiennent tous les paramètres mentionnés ci-dessus. Une description détaillée des fichiers PCR utilisés pour affiner les diagrammes de diffraction des alliages de titane est exposée en annexe C.

Après avoir affiné le premier spectre, il est possible de faire un affinement automatique et cyclique pour tous les autres diffractogrammes obtenus au cours du traitement. Cependant, le logiciel a ses limites. En effet, lorsque le taux de l'une des phases présentes est inférieure à 3%, l'affinement automatique ne fonctionne plus. Dans ces conditions, il est nécessaire de traiter les clichés correspondants individuellement.

Critères d'ajustement

Pour savoir si l'ajustement est satisfaisant et même terminé, différents critères d'ajustement sont utilisés : le facteur de profil R_p , le facteur de profil pondéré R_{wp} , le facteur "expected" R_{exp} et le "Goodness Of Fit" χ ou χ^2 . Leur définition est donnée dans l'annexe C. Ces facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque étape. Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé la valeur du facteur R_{wp} . En effet, c'est ce facteur qui exprime le mieux l'évolution et la qualité de l'affinement, car celui-ci contient au numérateur le résidu qui est minimisé. L'affinement est satisfaisant lorsque la valeur de ce paramètre est inférieure à 10. Néanmoins, l'examen visuel des résultats des affinements reste le meilleur moyen de contrôle d'anomalies et d'indications sur les corrections à apporter.

2.2.4 Description des essais réalisés

Les traitements thermiques effectués sur l'alliage de titane Ti17 ont pour but d'étudier les cinétiques de la transformation de phase $\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta$ par diffraction des rayons X à haute énergie au cours du chauffage, de refroidissements en condition isotherme et anisotherme et au cours de revenus à partir d'un état β métastable à

température ambiante.

Nous avons été amenés à réaliser des essais pour différentes conditions de chauffage ($0,5^\circ\text{C/s}$ et $7,5^\circ\text{C/s}$) pour l'alliage Ti17 et de $0,08^\circ\text{C/s}$ pour les alliages Ti64 et Ti6242, dans le but d'obtenir les évolutions des phases pour des conditions voisines de l'équilibre thermodynamique.

Pour l'alliage Ti17, les études réalisées au refroidissement, pour différentes conditions de traitement, sont les suivantes :

- des refroidissements continus jusqu'à température ambiante avec différentes vitesses de refroidissement : 0.05°C/s , 0.1°C/s , 0.61°C/s ,
- des paliers isothermes : 748°C , 708°C , 620°C , 477°C et 424°C . Les températures indiquées sont des températures obtenues à partir de la mesure du thermocouple positionné au dessus de l'échantillon, valeurs corrigées à partir des calibrations préalables. En fin de traitement, l'échantillon est refroidi le plus rapidement possible jusqu'à température ambiante.

Les cycles thermiques correspondant à ces essais sont représentés schématiquement sur la figure 2.10a et b.

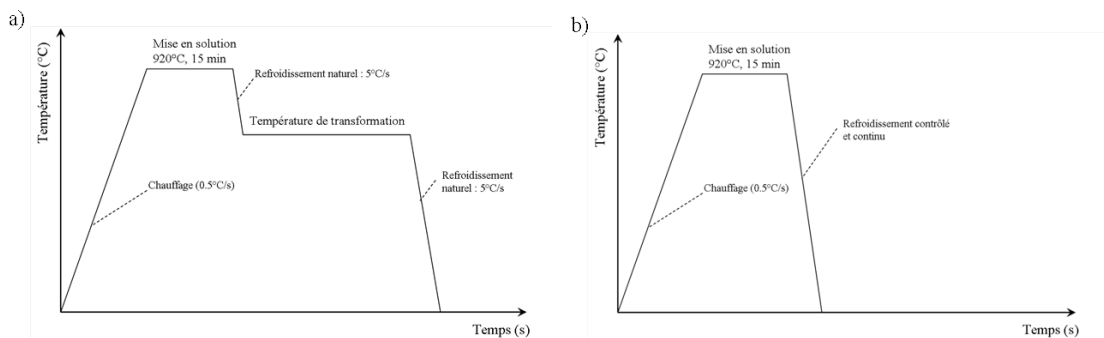


FIG. 2.10 – Cycles thermiques effectués pour l'étude de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ de l'alliage Ti17 (a) en condition isotherme et (b) en condition anisotherme.

Nous avons également étudié l'influence du chemin thermique sur la transformation $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ en réalisant des revenus à partir d'un état β métastable à température ambiante. Pour ces essais, seule l'étape du revenu a été analysée par diffraction des rayons X. L'état β métastable a été obtenu après une mise en solution à 920°C de 15 min, suivie d'une trempe jusqu'à température ambiante. Celle-ci a été réalisée préalablement au laboratoire dans un four sous vide dans le but de limiter au maximum l'oxydation et la contamination en oxygène de la surface des échantillons. La figure 2.11 montre le schéma des cycles thermiques.

Les influences de la température de revenus et de la vitesse de chauffage ont été étudiées. Les revenus ont été réalisés à trois températures : 443°C , 520°C

et 640 ° C. Pour chacune de ces températures de revenu, nous avons utilisé deux vitesses de chauffage : 0,7 ° C/s et 3,5 ° C/s.

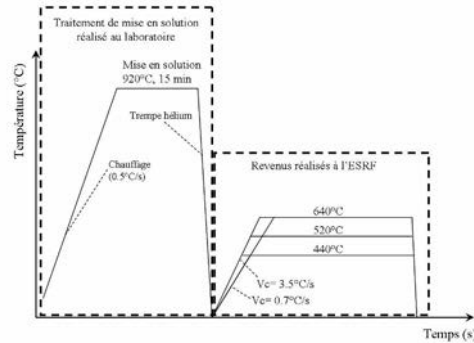


FIG. 2.11 – Cycles thermiques effectués pour l'étude de la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ de l'alliage Ti17 au cours du revenu à différentes températures : 443 ° C, 520 ° C et 640 ° C et avec trois vitesses de chauffage : 0,7 ° C/s et 3,5 ° C/s

2.3 Suivi des cinétiques de transformations de phases de l'alliage Ti17 par résistivimétrie électrique

Dans le cas des alliages de titane, nous avons également utilisé la résistivimétrie électrique pour déterminer les cinétiques de changements de phases. Comme son nom l'indique, cette technique consiste à mesurer l'évolution de la résistivité électrique du matériau au cours de traitements thermiques. Cette méthode est donc une méthode indirecte pour d'accéder aux cinétiques de transformation. Il doit être noté également que toutes évolutions de résistivité sont très sensibles à l'apparition de défauts de trempe, de la densité de dislocations et de la taille de la cristallinité.

Cette technique a été développée au laboratoire, pour l'étude des transformations de phases au cours de traitements thermiques pour différents alliages : aciers, alliages de titane et alliages d'aluminium [2, 3, 6, 57, 58]. Pour l'alliage Ti17, nous avons pu disposer des résultats de J. Da Costa-Teixeira [8], qui a déterminé les évolutions des phases au refroidissement en condition de transformation isotherme et anisotherme à partir d'une remise en solution à 920 ° C.

La méthode utilisée est la méthode dite "à quatre points". La figure 2.12 présente le schéma du principe.

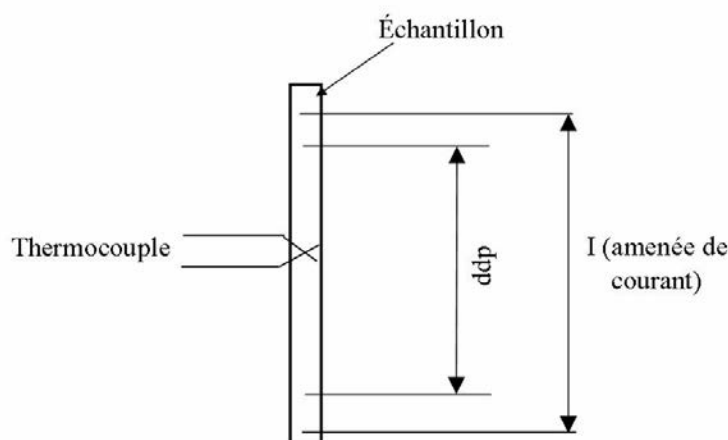


FIG. 2.12 – Schéma de principe du montage à quatre points utilisé pour le suivi de la résistivité électrique.

Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé des échantillons cylindriques de longueur 30 mm et de diamètre 3 mm.

Les échantillons sont traversés par un courant électrique constant (1 A), amené par deux fils de platine soudés par points aux extrémités de l'échantillon. La différence de potentiel est mesurée à l'aide de deux autres fils de platine dans la zone centrale de l'échantillon et entre les fils d'amenée de courant. Ceux-ci étaient espacés d'environ 20 mm. Pour améliorer la sensibilité de la mesure, celle-ci est amplifiée. Le signal est converti en un signal numérique par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition et l'acquisition se fait par le ordinateur. L'échantillon et les fils d'arrivée de courant et de mesures de tension sont placés sur un support dilatométrique du dilatomètre à cycle rapide (DCR) mis au point par le LSG2M. Le système de chauffage par rayonnement (composé de 4 lampes halogènes disposées autour de l'échantillon) permet de réaliser des traitements thermiques avec des vitesses de chauffage pouvant atteindre 10°C/s . Le contrôle de la température de consigne est assuré par un ordinateur paramétré par trois coefficients Proportionnel Intégrale Dérivée : PID. La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple de type S soudé à sa surface par point. Le refroidissement se fait par gaz (He, Ar ou Air comprimé). L'ensemble de l'essai est réalisé sous vide secondaire (10^{-4} - 10^{-5} mbar) permettant ainsi de limiter l'oxydation des échantillons. Nous avons été amenés à utiliser cette technique, comme la thermodilatométrie, pour l'étude de l'évolution du comportement, au revenu, de la phase β métastable.

2.4 Analyse microstructurale

La caractérisation des microstructures obtenues après traitement a nécessité l'utilisation de différentes techniques de microscopie. Celles-ci nous ont permis d'accéder à des informations comme la forme, la taille et la structure cristalline des précipités.

Dans cette partie, nous détaillerons les modes d'observation mis en oeuvre pour analyser les microstructures à différentes échelles. Cette description prendra également en compte le protocole utilisé pour la préparation des échantillons.

2.4.1 Observation des microstructures

Pour les faibles grossissements (jusqu'à $\times 1000$), les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique Axioplan 2 Imaging ZEISS. Pour compléter ces observations en microscopie optique, nous avons aussi utilisé un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ (XL30S FEG PHILIPS). Ce dernier nous a permis d'observer les microstructures à des grossissements jusqu'à $\times 150\,000$.

2.4.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons en vue de l'analyse par microscopie optique ou électronique à balayage se déroule de la manière suivante :

- 1^{re}étape : Après traitements thermiques, les échantillons ont été tronçonnés (micro-tronçonneuse LABOTOM-3 de STRUERS).
- 2^{me}étape : Enrobage de l'éprouvette dans une résine phénolique
- 3^{me}étape : Polissage mécanique sous eau et sur papier abrasif jusqu'au grade 4000 (polissage automatique LABOPOL-5 de chez STRUERS).
- 4^{me}étape : Polissage de finition : pour l'alliage de titane Ti17, nous avons utilisé un feutre de granulométrie $1\ \mu\text{m}$ avec une solution d'OPS modifiée (solution de silice colloïdale diluée avec 30% de H_2O). Dans le cas des aciers, nous disposons de 3 feutres de granulométries décroissantes : $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$).

Après polissage des échantillons, la microstructure a été révélée à l'aide de différents réactifs d'attaque selon le matériau étudié. Nous avons utilisé le réactif dit de KROLL pour l'alliage Ti17. Il se compose d'un mélange de 90% H_2O , 5% HF et de 5% H_2O_2 (en volume) et attaque la phase α .

Chapitre 3

Transformations au cours du chauffage

3.1 Introduction

Pour l'étude des cinétiques de transformation, nous avons souhaité, dans un premier temps, aborder l'évolution des phases en fonction de la température dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Pour cela, nous avons étudié la transformation $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ au cours d'un chauffage lent dans le but de se rapprocher au mieux de l'équilibre. Nous avons été amenés à étudier trois alliages différents : le Ti17, le Ti64 et le Ti6242. La diffraction des rayons X nous a permis d'obtenir le suivi de la fraction massique des deux phases et l'évolution de leurs paramètres de maille.

Dans une première partie, nous décrivons les évolutions des phases obtenues au cours du chauffage lent dans le cas des trois alliages. Les résultats sont comparés aux évolutions calculées avec le logiciel Thermo-Calc[®] en utilisant la base de données de Saunders [59]. Dans la dernière partie, nous analysons les évolutions des paramètres de maille des phases en présence. Puis nous présentons l'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation de phase.

3.2 Cinétiques d'évolutions proches de l'équilibre

La figure 3.1 montre les évolutions des fractions massiques de phase α obtenues au cours du chauffage lent et en fonction de la température pour les trois alliages. Dans le cas de l'alliage Ti17, nous avons utilisé une vitesse de chauffage de $0,5^\circ \text{C/s}$. Pour les alliages Ti64 et 6242, les vitesses sont plus faibles et égales à $0,08^\circ \text{C/s}$.

Toutes les courbes présentent la même allure. Dans le cas de l'alliage Ti17, le taux de phase α reste constant et égal à 62 %m jusqu'à 600°C . Entre 600°C

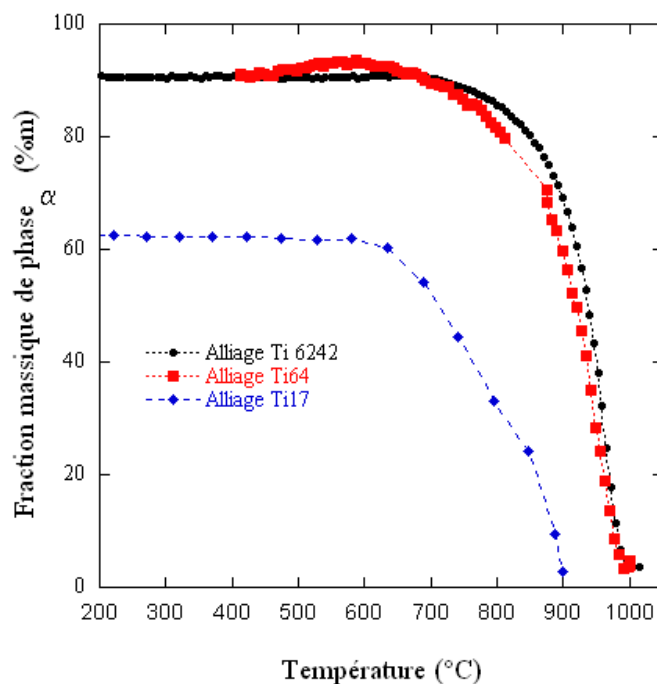


FIG. 3.1 – Evolutions de la fraction massique de phase α en fonction de la température pour les trois alliages (Ti17, Ti6242 et Ti64) obtenues par DRX au cours d'un chauffage lent.

et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, f_{α} diminue de manière continue, traduisant ainsi la dissolution de la phase α . Au cours de la diminution de f_{α} , nous pouvons également observer un changement de pente à environ $820\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dans le cas des alliages Ti64 et Ti6242, les évolutions du taux de phase α sont similaires. Néanmoins, en comparaison avec l'alliage Ti17, les courbes montrent que les fractions massiques de phase α , obtenues à température ambiante, sont supérieures et égales à $90\%m$. De plus, les courbes montrent une diminution du taux de phase α aux températures plus élevées.

Ces différences sont directement liées à la composition chimique des alliages (cf tableau 3.1). Les alliages Ti64 et Ti6242 étant beaucoup plus riches en éléments α gènes (avec aluminium équivalent de $8\%m$ et de $7.68\%m$ respectivement et un molybdène équivalent de $2.66\%m$ et de $2\%m$ respectivement) que l'alliage Ti17, présentent une température de transus plus élevée ($T_{\beta} \approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) et une fraction de phase α à température ambiante supérieure.

Dans un second temps, les évolutions obtenues peuvent être comparées aux variations du taux de phases α calculées avec le logiciel Thermo-Calc[®] en utilisant

Ti 17 (%poids)	Ti 82,9	Al 5,03	Mo 4,03	Cr 3,99	Sn 1,99	Zr 1,97	O_2 1225 ppm	$T\beta$ 880 ° C
Ti 64 (%poids)	Ti 89,4	Al 6	V 4	Fe 0,3	N_2 0,03	c 0,08	O_2 0,2	H 150ppm 990 ° C
Ti 6242 (%poids)	Ti 85,9	Al 6	Mo 2	Zr 4	Sn 2	Si 0,01	O 0,01	$T\beta$ 1000 ° C

TAB. 3.1 – Composition nominale des trois alliages Ti17, Ti64 et Ti6242.

la base de données Saunders [59]. Les résultats sont présentés sur les figures 3.2a, b et c.

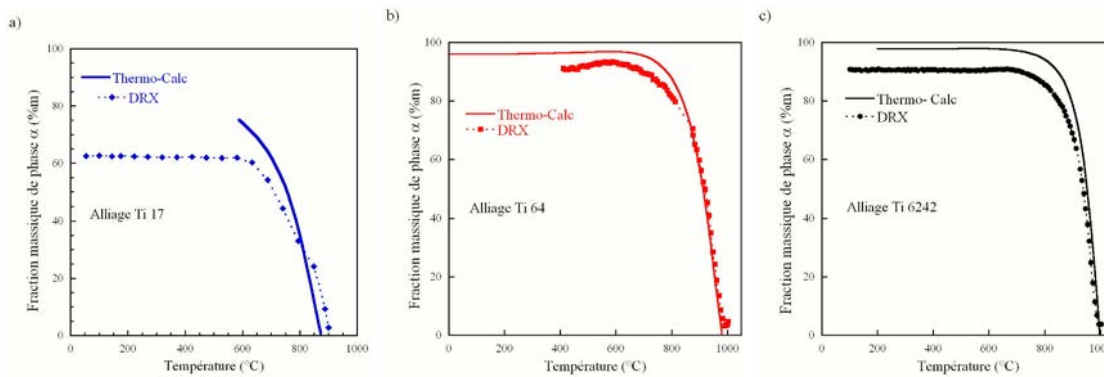


FIG. 3.2 – Comparaison des évolutions de f_α en fonction de la température pour trois alliages (Ti17, Ti6242 et Ti64) obtenues par DRX et calculées avec Thermo-Calc[®].

La comparaison entre l'évolution du taux de phase α déterminée par diffraction des rayons X avec celle calculée à l'aide du logiciel Thermo-Calc[®] montre un assez bon accord pour les trois alliages. Néanmoins, dans tous les cas, des écarts sont observés.

Dans le cas de l'alliage Ti17 et dans le domaine de température (600 ° C - 950 ° C), f_α calculée est plus élevée que celle mesurée pour les températures inférieures à 820 ° C. Nous pouvons noter que cet écart est plus important aux basses températures et atteint une valeur de 0,13 à 600 ° C. A 820 ° C, les fractions massiques expérimentales et calculées sont égales. A partir de 820 ° C, f_α mesurée devient supérieure à f_α calculée.

Dans le cas de l'alliage Ti64, aux températures inférieures à 875 ° C, le taux de phase α mesuré expérimentalement est inférieur à celui calculé. L'écart mesuré est de 5 %m à 400 ° C. Cet écart diminue lorsque la température augmente et les

évolutions de f_α mesurées et calculées sont très voisines à partir de 875 °C. Dans le cas de l'alliage Ti6242, la comparaison des deux évolutions montre également des écarts aux basses températures. Comme pour les alliages précédents, f_α mesurée est inférieure à f_α calculée. L'écart obtenu (7%*m*) reste constant jusqu'à 975 °C et diminue aux températures plus élevées.

Plusieurs raisons peuvent expliquer les différences observées. Tout d'abord, à basse température, les écarts peuvent, d'une part être associés à l'état hors équilibre des matériaux brut de réception; d'autre part, nous ne pouvons écarter le fait que la base de données ne puisse pas décrire parfaitement l'équilibre thermodynamique à ces températures plus basses, notamment pour les alliages très alliés. Dans le domaine de variation rapide de la fraction de phase α , les données sont cependant assez proches. Aux températures les plus élevées, l'alliage Ti17 présente un écart entre le calcul Thermo-Calc[®] et les résultats expérimentaux. Pour cet alliage, il y a un effet de la vitesse de chauffage, qui même considérée lente, entraîne un décalage des cinétiques vers les plus hautes températures. Pour mettre clairement en évidence l'effet de la vitesse de chauffage, nous avons étudié la cinétique de changement de phase au cours d'une montée en température d'un échantillon d'alliage Ti17 chauffé rapidement avec une vitesse de 7,5 °C/s. Les résultats sont exposés dans la partie 3.4.

Pour les trois alliages, nous pouvons observer qu'un faible pourcentage (<3%*m*) de phase α subsiste aux températures élevées. L'origine de ces différences est l'effet de l'oxygène. En effet, l'oxygène est un élément α gène. Dans le cas de nos essais, les traitements thermiques étant réalisés à l'air, une fine couche d'oxydation s'est formée à la surface des échantillons d'une part et l'oxygène diffuse à l'intérieur de l'échantillon entraînant la formation d'une zone de quelques μm , enrichie en oxygène. Cette zone aura donc une température de transus β plus élevée que le coeur de l'échantillon et contiendra de la phase α , même aux températures supérieures à la température de transus de l'alliage Ti17, comme le montre la figure 3.3.

Nous avons noté précédemment que dans le cas de l'alliage Ti17, l'évolution de f_α présentait un changement de pente à 820 °C, au cours de la dissolution de la phase α . Cette discontinuité est associée à la microstructure initiale duplex de la phase α , qui est composée de précipités de morphologies équiaxes et de morphologies lamellaires (fig.3.4). Entre 600 °C et 820 °C, c'est principalement les précipités lamellaires qui sont dissous. En revanche, à partir de 820 °C, la dissolution concerne principalement les précipités globulaires. Des observations microstructurales réalisées sur des échantillons chauffés respectivement jusqu'à 760 °C (fig.3.5a) et 860 °C (fig.3.5b) avec la même vitesse de chauffage ($V_c=0,5$ °C/s) puis trempés

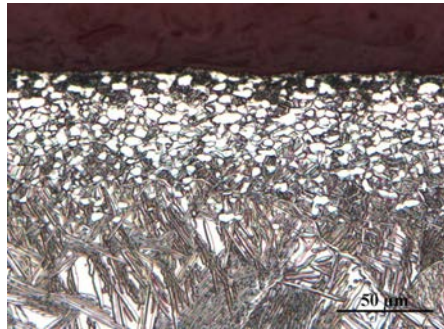


FIG. 3.3 – Micrographie optique de l’alliage Ti17 obtenue après remise en solution à 920 ° C pendant 15 min.

jusqu’à température ambiante confirment ces différences. La figure 3.5b montre clairement que les précipités lamellaires ont totalement été dissous à 860 ° C, alors que les précipités globulaires sont encore présents.

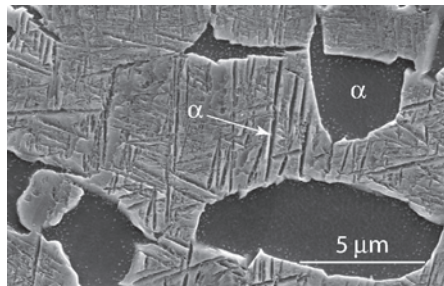


FIG. 3.4 – Micrographie MEB-SE de l’alliage Ti17 à l’état initial.

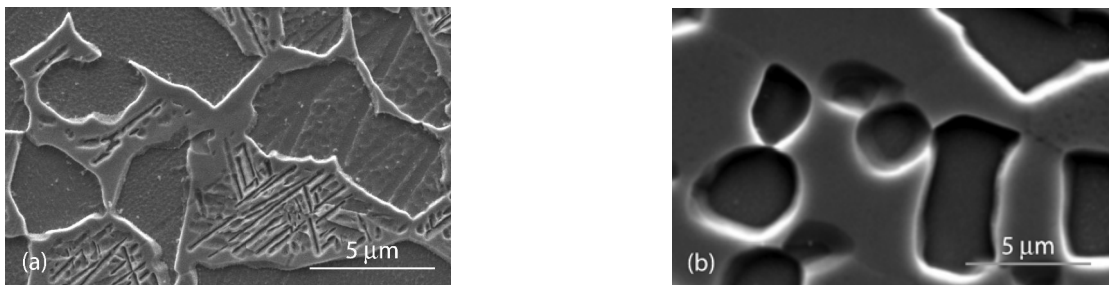


FIG. 3.5 – Micrographie MEB-SE montrant (a) la microstructure d’un échantillon chauffé à 760 ° C avec une vitesse de 0,5 ° C/s puis trempé, (b) la microstructure obtenue après un chauffage jusqu’à 860 ° C avec une vitesse de 0,5 ° C/s puis trempé.

3.3 Evolution des paramètres de maille des phases α et β

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la diffraction des rayons X permet d'avoir accès aux paramètres de maille des phases. Le tableau 3.2 rassemble les valeurs des paramètres de maille des phases α et β obtenues à basse température, à l'état initial pour les trois matériaux.

Alliage	a_α^0 (Å) ($\pm 10^{-4}$ Å)	c_α^0 (Å) ($\pm 10^{-2}$ Å)	a_β^0 (Å) ($\pm 10^{-5}$ Å)
Ti17 (55 ° C)	2,9344	4,68	3,23314
Ti64 (50 ° C)	2,9249	4,67	3,21670
Ti6242 (30 ° C)	2,9368	4,69	3,26449

TAB. 3.2 – Paramètres de maille a_α , c_α et c_β mesurés à basse température, à l'état initial pour les trois alliages.

Dans la suite de cette partie, nous présentons les variations relatives des paramètres de maille des phases α et β en fonction de la température, obtenues au cours du chauffage pour les trois alliages.

Nous avons déterminé les variations relatives de chaque paramètre de maille (da/a), (dc/c) de la phase α et (da/a) de la phase β , de la manière suivante :

$$\delta a_\alpha = \left(\frac{da}{a}\right)_\alpha = \frac{a_\alpha - a_\alpha^0}{a_\alpha^0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\delta c_\alpha = \left(\frac{dc}{c}\right)_\alpha = \frac{c_\alpha - c_\alpha^0}{c_\alpha^0} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\delta a_\beta = \left(\frac{da}{a}\right)_\beta = \frac{a_\beta - a_\beta^0}{a_\beta^0} \times 100 \quad (3.3)$$

où a_α^0 , c_α^0 et a_β^0 sont les valeurs des paramètres de maille des phases α et β obtenues à des températures proches de la température ambiante à l'état initial.

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des paramètres de maille a_α^0 , c_α^0 et a_β^0 utilisées pour déterminer leurs variations relatives. Les paramètres de maille de référence ont été pris à 412 ° C pour l'alliage Ti64 et à 100 ° C pour l'alliage Ti6242.

Nous pouvons observer que les paramètres de maille a_α et a_β possèdent un niveau de précision élevé, comparé à celui de c_α . La faible précision pour la mesure de c_α est due au fait que lors de l'affinement avec la méthode de Rietveld, seul un

Alliage	a_{α}^0 (Å) ($\pm 10^{-4}$ Å)	c_{α}^0 (Å) ($\pm 10^{-2}$ Å)	a_{β}^0 (Å) ($\pm 10^{-5}$ Å)
Ti17 (55 ° C)	2,9344	4,68	3,23314
Ti64 (412 ° C)	2,9365	4,69	3,23725
Ti6242 (100 ° C)	2,9372	4,69	3,26450

TAB. 3.3 – Paramètres de maille a_{α}^0 , c_{α}^0 et a_{β}^0 utilisés pour déterminer les variations relatives et pour les trois alliages.

pic associé à la diffraction du plan (002) de la phase α est présent dans la gamme angulaire considérée du diffractogramme.

3.3.1 Alliage Ti17

Sur la figure 3.6, nous avons reporté les variations relatives des paramètres de maille a et c de la phase α et a de la phase β obtenues au cours du chauffage pour l'alliage Ti17. Dans ce cas, la vitesse de chauffage était de $0,5^{\circ} \text{C/s}$.

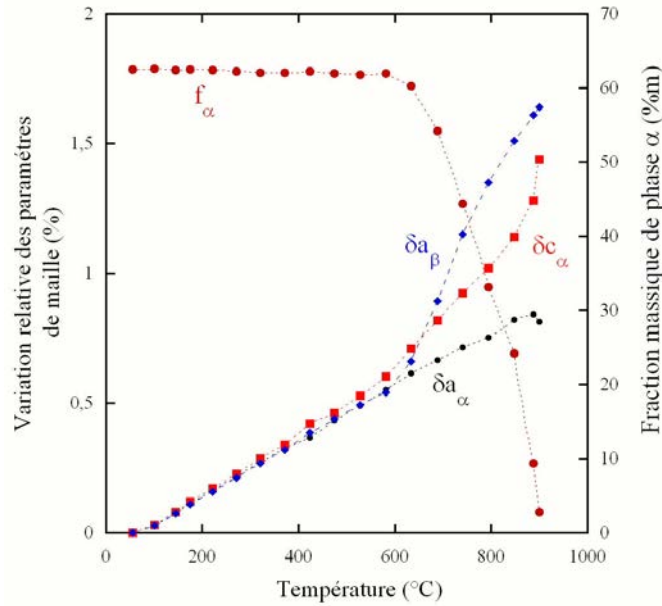


FIG. 3.6 – Variation relative des paramètres de maille et évolution de la fraction massique de phase α en fonction de la température au cours du chauffage avec une vitesse de $0,5^{\circ} \text{C/s}$.

Entre la température ambiante et 500°C , les paramètres de maille des deux

phases augmentent de manière sensiblement linéaire. La variation moyenne du paramètre de maille a_α en fonction de la température est de $9,6 \times 10^{-6} K^{-1}$ et celle du paramètre a_β est de $10,3 \times 10^{-6} K^{-1}$. Cette augmentation correspond à la dilatation du réseau cristallin provoquée par la montée en température. A partir de $600^\circ C$, a_β dévie du comportement linéaire, avec une dérivée seconde positive. Nous pouvons observer que l'accroissement du paramètre de maille a_β se produit lorsque f_α diminue. Concernant la phase α , a_α continue à augmenter de manière sensiblement linéaire jusqu'à la température de mise en solution. Le paramètre c_α montre, quant à lui, un comportement différent de celui observé pour a_α . En effet, son évolution au cours du chauffage, montre deux changements de pente, à $500^\circ C$ pour le premier et à $820^\circ C$ pour le second. Son évolution peut donc être divisée en trois parties. La première partie est située entre la température ambiante et $500^\circ C$, durant laquelle, c_α augmente linéairement avec la température et avec une variation moyenne égale à $10,3 \times 10^{-6} K^{-1}$. Durant la deuxième partie, entre $500^\circ C$ et $820^\circ C$, c_α augmente toujours de manière sensiblement linéaire mais avec une pente plus élevée et égale à $2 \times 10^{-5} K^{-1}$. La troisième partie est localisée aux températures supérieures à $820^\circ C$, durant laquelle nous pouvons observer une augmentation brutale de c_α .

3.3.2 Alliage Ti64

Les variations relatives des paramètres de maille obtenues au cours du chauffage de l'alliage Ti64 avec une vitesse de $0,08^\circ C/s$ sont présentées figure 3.7. Seules des mesures à des températures supérieures à $400^\circ C$ ont été reportées sur la figure.

Dans le cas de l'alliage Ti64, les paramètres de maille présentent des comportements légèrement différents de ceux observés pour l'alliage Ti17. Les paramètres de maille a_α et c_α augmentent de manière non linéaire. En effet, ils augmentent avec une dérivée seconde positive. Les pentes moyennes obtenues pour différentes gammes de températures sont présentées dans le tableau 3.4.

Intervalle de température	δa_α $\times 10^{-6} K^{-1}$	δc_α $\times 10^{-6} K^{-1}$
$80^\circ C - 450^\circ C$	9,5	9,8
$80^\circ C - 500^\circ C$	10,3	10,7
$80^\circ C - 600^\circ C$	10,8	11,2

TAB. 3.4 – Variation moyenne des paramètres de maille a et c de la phase α au cours du chauffage avec une vitesse de $0,08^\circ C$.

Le paramètre de maille a_β augmente quant à lui linéairement avec la température et ce jusqu'à $450^\circ C$. La pente moyenne mesurée entre $80^\circ C$ et $450^\circ C$ est de

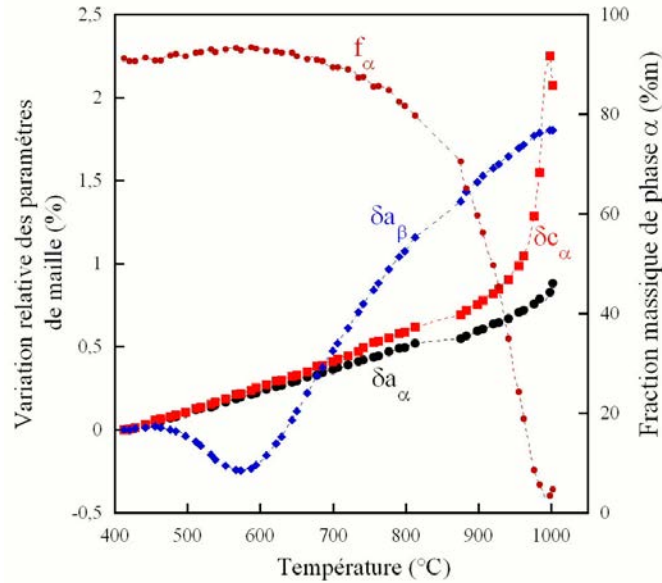


FIG. 3.7 – Variation relative des paramètres de maille et évolution de la fraction massique de phase α en fonction de la température au cours du chauffage avec une vitesse de $0,08^\circ\text{C/s}$ (alliage Ti64).

$9,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Ces valeurs de variations moyennes sont en bon accord avec celles rapportées de la littérature [60–63].

La première différence observée par rapport à l’alliage Ti17, concerne l’évolution du paramètre de maille a_β . En effet, à partir de 450°C , a_β diminue et atteint un minimum à 575°C . Il peut être noté que la diminution de a_β se produit avant même que la dissolution de la phase α ne commence. Ensuite, aux températures supérieures à 575°C , a_β réaugmente fortement avec une pente moyenne de $6,7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, c’est à dire 6 fois plus grande que celle observée à basse température.

Entre 800 et 875°C , l’évolution de a_α montre une légère discontinuité. En effet, a_α reste sensiblement constant dans cette gamme de température. Aux températures supérieures, il réaugmente avec une pente plus élevée et égale à $18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Le paramètre c_α montre, quant à lui, le même comportement que celui observé dans le cas de l’alliage Ti17. Il augmente de manière sensiblement linéaire et quitte la linéarité avec une dérivée seconde positive à partir de 650°C . Entre 650°C et 900°C , la variation moyenne de c_α est plus élevée que celle mesurée aux basses températures. A partir de 900°C , le paramètre c_α augmente brutalement.

3.3.3 Alliage Ti6242

La figure 3.8 montre les variations relatives des paramètres de maille des deux phases obtenues au cours du chauffage avec une vitesse de $0,08^\circ\text{C/s}$.

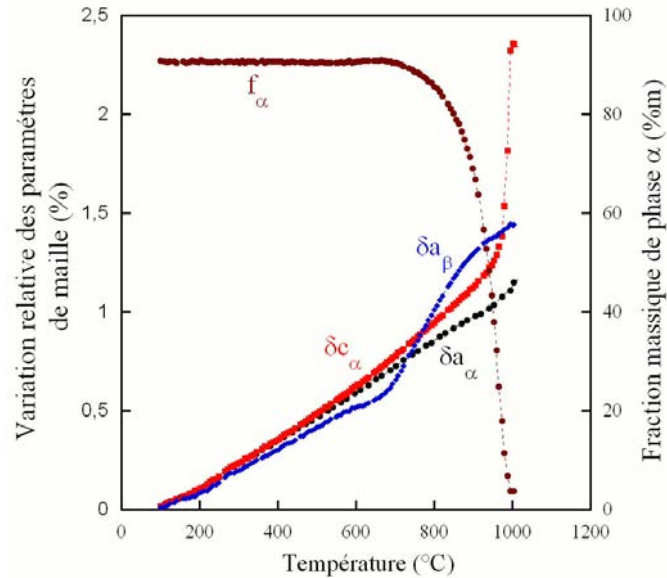


FIG. 3.8 – Variation relative des paramètres de maille et évolution de la fraction massique de phase α en fonction de la température au cours du chauffage avec une vitesse de $0,08^\circ\text{C/s}$ de l'alliage Ti6242.

Jusqu'à 600°C , les variations linéaires des paramètres de maille des deux phases, dues à l'effet de la température, sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment dans le cas de l'alliage Ti64. Pour la phase α , δa_α et δc_α sont égales à $10,2 \times 10^{-6} K^{-1}$. La valeur δa_β est légèrement inférieure et égale à $10 \times 10^{-6} K^{-1}$. Comme dans le cas de l'alliage Ti64, l'évolution du paramètre a_β montre une discontinuité au cours du chauffage entre 590°C et 650°C , alors que f_α reste sensiblement constant. Celle-ci est moins accentuée que celle rencontrée pour l'alliage Ti64. Aux températures supérieures à 650°C , lorsque le taux de phase α diminue, a_β augmente fortement avec une variation moyenne de $3,6 \times 10^{-5} K^{-1}$. Concernant la phase α , le paramètre de maille a_α augmente linéairement jusqu'à 1000°C . Le paramètre c_α montre le même comportement que celui observé pour les deux autres alliages. A partir de 650°C , celui-ci quitte la linéarité et augmente fortement aux températures élevées proches de 1000°C .

3.4 Alliage Ti17, influence de la vitesse de chauffage

Après avoir étudié l'évolution de la cinétique de dissolution de la phase α au cours d'un chauffage lent, nous avons voulu étendre cette étude en nous intéressant à l'influence de la vitesse de chauffage. Ceci a été réalisé uniquement pour l'alliage Ti17, pour une vitesse de chauffage égale à $7,5^\circ\text{C/s}$.

La figure 3.9 montre l'évolution de la fraction massique de phase α obtenue en fonction de la température, au cours du chauffage avec une vitesse rapide de $7,5^\circ\text{C/s}$. Pour comparaison, nous avons reporté l'évolution de f_α obtenue avec une vitesse de $0,5^\circ\text{C/s}$.

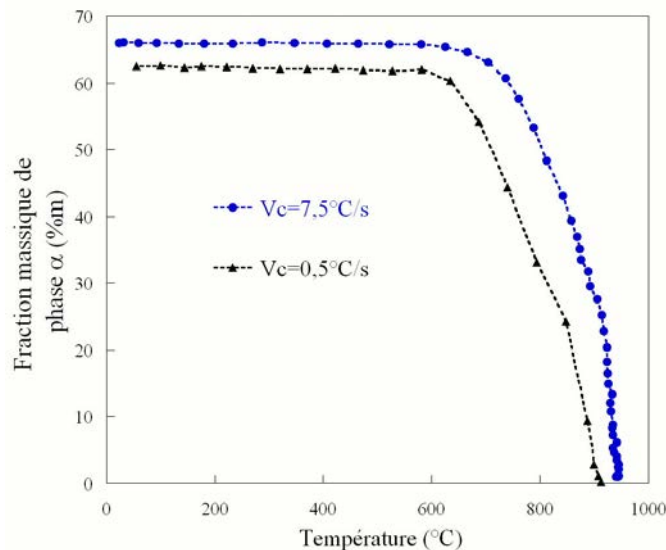


FIG. 3.9 – Evolutions de la fraction massique de phase α en fonction de la température obtenues au cours du chauffage lent ($0,5^\circ\text{C/s}$) et au cours d'un chauffage rapide ($7,5^\circ\text{C/s}$) (alliage Ti17).

A l'état initial, l'échantillon utilisé pour réaliser l'essai en chauffage rapide, présente une fraction massique de phase α supérieure à celui utilisé pour réaliser l'essai en chauffage lent. Ceci est dû au fait que les deux échantillons proviennent de deux lots de matières différentes. Néanmoins, les traitements post forgeages effectués sur les matériaux sont les mêmes. La température de transus du matériau provenant du second lot est environ égale à 890°C (déterminée par thermométrie, au cours d'un chauffage avec une vitesse de 1°C/s , alors qu'elle était de

880 ° C pour le premier lot). La température de transus doit donc être légèrement inférieure à cette valeur. La comparaison des deux cinétiques met clairement en évidence l'effet de la vitesse de chauffage, même en tenant compte d'un décalage des courbes d'équilibre de 10 ° C. Comme attendu, pour la vitesse de chauffage de 7,5 ° C/s, la cinétique de dissolution est décalée vers les hautes températures. f_α ne commence à diminuer qu'à partir de 666 ° C. La dissolution de la phase α est totale dans ce cas, lorsque la température atteint 940 ° C.

Les figures 3.10a et b montrent, quant à elles, les variations des paramètres de mailles des phases α et β en fonction de la température, obtenues lors du chauffage à vitesse rapide. Pour comparaison, nous avons reporté sur ces figures, les évolutions de la fraction massique de la phase α obtenues au cours du chauffage lent, ainsi que les évolutions de leurs paramètres de maille.

Les variations des paramètres de mailles des deux phases, obtenues au cours du chauffage rapide, ont une évolution similaire à celles obtenues au cours du chauffage lent. Cependant, leurs variations, et notamment les températures où les non linéarités sont observées, sont décalées vers les plus hautes températures. Ceci montre la liaison entre la non linéarité et la cinétique de dissolution de la phase α . Le paramètre a_α augmente linéairement avec la température jusqu'à 870 ° C. A partir de 870 ° C, a_α quitte la linéarité avec une dérivée seconde positive et ce jusqu'à 940 ° C. Il peut être noté que cette augmentation non linéaire de a_α n'avait pas été observée lors du chauffage lent.

3.5 Discussion

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont riches et permettent de caractériser la cinétique de transformation, mais aussi l'évolution des paramètres de maille. De tels résultats ont également été obtenus par Elmer et al [61] sur l'alliage Ti64 et par Malinov et al [64] dans le cas de l'alliage Ti6242. Dans un premier temps, nous discutons les résultats concernant les paramètres de maille pour ensuite discuter les cinétiques de transformation. Différentes origines peuvent expliquer les variations des paramètres de maille. Ce sont : (i) les variations de température, (ii) les variations de composition chimique des phases en présence ou encore (iii) les évolutions des états de contrainte dans les phases. Dans des conditions d'équilibre thermodynamique, la composition chimique des phases varie lorsque la température varie et que le taux de phase varie. Pour comprendre les évolutions des paramètres de maille mesurées, nous devons estimer les évolutions des paramètres de maille dues à la température et celles liées aux variations de composition chimique. Celles liées aux états de contraintes sont plus difficilement estimables sans des analyses par modélisation micromécanique.

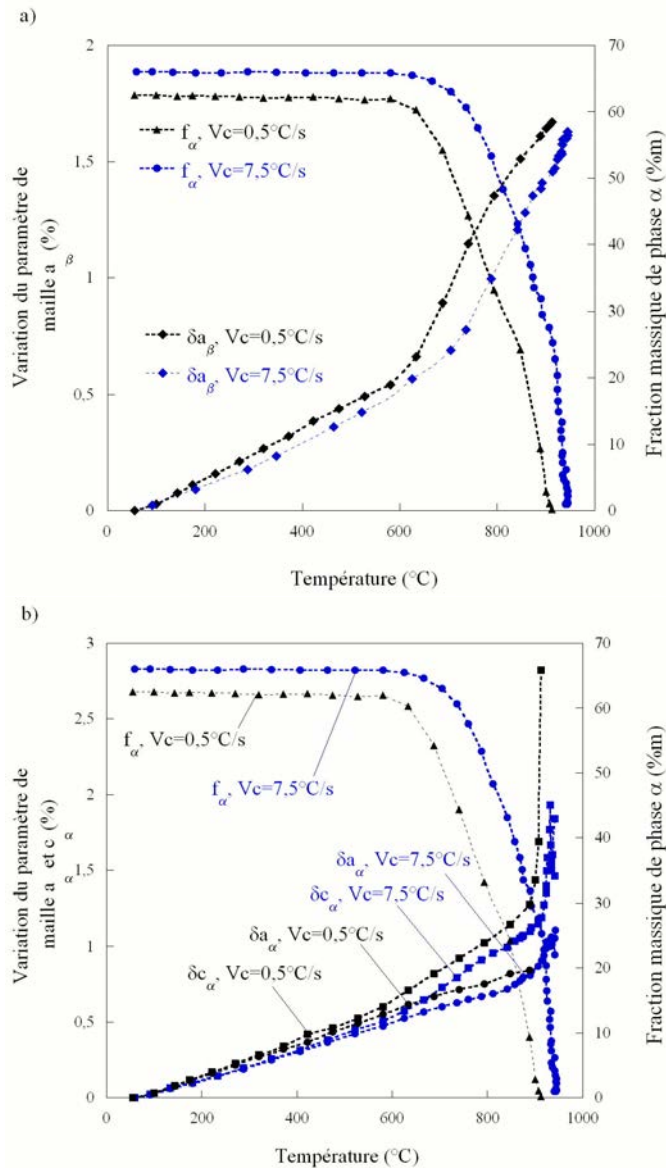


FIG. 3.10 – Variations relatives des paramètres de maille (a) de la phase β et (b) de la phase α en fonction de la température, obtenues au cours du chauffage lent (avec une vitesse de 0,5 ° C/s) et du chauffage rapide (avec une vitesse de 7,5 ° C/s) de l'alliage Ti17.

3.5.1 Influence de la température

Pour estimer les évolutions des paramètres de maille en fonction de la température, nous pouvons nous intéresser à celles d'un monocristal de titane pur.

Ainsi, pour le monocristal de titane pur, les variations de a et c sont linéaires sur tout le domaine de température étudié [65]. On peut donc faire l'hypothèse que les variations non linéaires des paramètres de maille des alliages ne peuvent être attribuées qu'à des variations de composition chimique ou d'état de contrainte.

3.5.2 Influence de la variation de la composition chimique et des états de contrainte dans les phases

3.5.2.1 Alliage Ti17

Concernant la phase β , nous avons observé que le paramètre de maille a_β augmentait avec une dérivée seconde positive à partir de 600°C . En comparant les variations du paramètre a_β avec l'évolution de la fraction massique de phase α en fonction de la température, il apparaît que cette augmentation continue de a_β se produit lors de la diminution de f_α . Ceci permet donc d'affirmer que les variations de a_β à partir de 600°C sont dues, d'une part à la dilatation thermique et d'autre part, à la variation de composition chimique de la phase β ayant lieu durant la dissolution de la phase α . Comme il y a partition des éléments d'alliage entre les phases α et β , la dissolution de α conduit à une modification de la composition chimique de la phase β . Pour l'alliage Ti17, L. Hericher [9] a réalisé des mesures quantitatives de compositions chimiques des phases α et β à l'équilibre entre 700°C et la température de transus, par microanalyse chimique (Microsonde de Castaing). Il a ainsi pu observer que les concentrations en Mo et en Cr de la phase β varient respectivement de 1,9%at à 4,3%at et de 3,8%at à 8,2%at, lorsque la température varie de 870°C à 700°C .

Pour analyser plus en avant la variation du paramètre de maille a_β entre 600°C et 900°C avec celles de la composition chimique de la phase β , nous avons calculé les changements de composition chimique des phases à l'équilibre entre 600°C et 880°C , par l'intermédiaire du logiciel Thermo-Calc[®]. Comme la phase β est composée majoritairement de titane, de molybdène et de chrome, nous nous sommes principalement intéressés aux variations de la teneur de ces trois éléments. Sur la figure 3.11, nous avons reporté les évolutions calculées des concentrations massiques de titane, de molybdène et de chrome en fonction de la température, dans la phase β entre 600°C et 880°C .

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les variations du paramètre de maille a_β . Entre 600°C et 880°C , les concentrations massiques de titane, de molybdène et de chrome varient de manière significative. Le molybdène diminue de 14×10^{-2} à $4,5 \times 10^{-2}$ et le chrome, quant à lui, diminue de 13×10^{-2} à 4×10^{-2} entre 627°C et 875°C . Au contraire, la concentration massique de l'élément titane augmente de $67,5 \times 10^{-2}$ à $82,4 \times 10^{-2}$ dans le même intervalle de température.

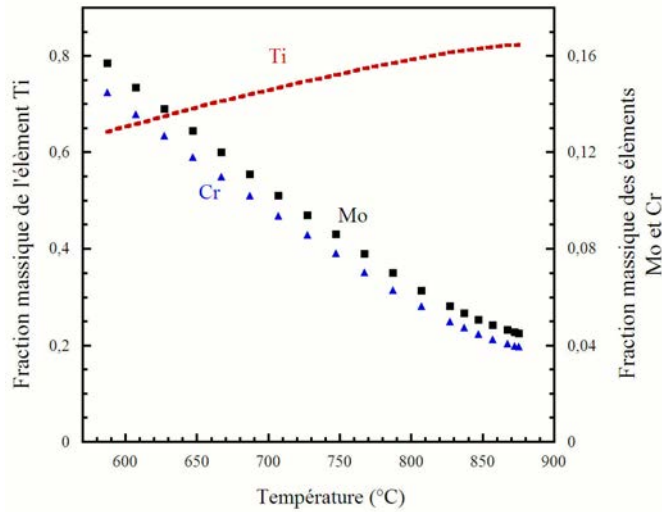


FIG. 3.11 – Evolution de la concentration massique des éléments Ti, Mo et Cr en fonction de la température et à l'équilibre, dans la phase β , calculée avec le logiciel ThermoCalc[®] en utilisant la base de données Saunders [59].

Du point de vue structural, les résultats de la littérature [66–70] montrent qu'une augmentation de la teneur en Mo et en Cr a pour effet de diminuer la valeur du paramètre de maille a_β . Pour exemple, le paramètre de maille a_β diminue de 3,268 Å à 3,236 Å lorsque la teneur en molybdène augmente de 9%_m à 33%_m [66]. Cette tendance est en bon accord avec le sens de variation de a_β mesuré. En effet, lorsque le paramètre de maille a_β augmente entre 600 ° C et 875 ° C, nous calculons bien, pour la phase β à l'équilibre thermodynamique, une diminution des teneurs en Mo et en Cr.

Concernant la phase α , nous avons mentionné précédemment que l'évolution du paramètre de maille c_α présentait un changement de pente à 500 ° C avec une dérivée seconde positive. A partir de 800 ° C, lorsque f_α diminue de 33%_m à 3%_m, cet accroissement s'accroît encore davantage. Différentes origines peuvent expliquer le comportement complexe de c_α . Ce comportement non linéaire peut résulter d'un changement de la composition chimique moyenne de la phase α dans le volume et/ou à des déformations élastiques.

Comme pour la phase β , nous avons calculé l'évolution de la composition chimique de la phase α en fonction de la température, en condition d'équilibre entre 600 ° C et 875 ° C. La figure 3.12 montre les résultats concernant les évolutions des

concentrations massiques d'aluminium et d'oxygène (éléments α gènes) obtenues en fonction de la température.

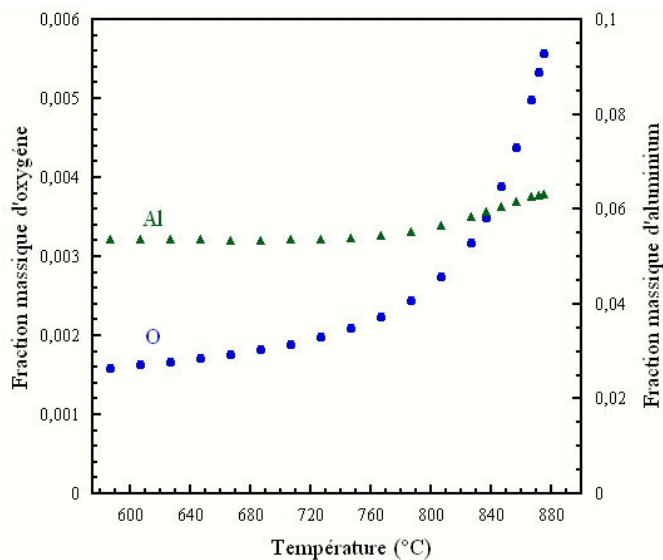


FIG. 3.12 – Evolution de la concentration massique des éléments Al et O en fonction de la température et à l'équilibre, dans la phase α , par l'intermédiaire du logiciel ThermoCalc[®] en utilisant la base de données Saunders.

Nous pouvons observer que lorsque la température augmente, les concentrations massiques d'aluminium et d'oxygène restent sensiblement constantes entre 600 °C et 750 °C. C'est seulement à partir de 750 °C que les concentrations massiques des deux éléments commencent à varier. La teneur en oxygène augmente de $1,66 \times 10^{-3}$ %m à $0,499 \times 10^{-2}$ %m lorsque la température varie de 627 °C à 867 °C. Dans la même gamme de température, l'aluminium augmente, quant à lui, de $5,36 \times 10^{-2}$ %m à $6,26 \times 10^{-2}$ %m. Ces valeurs correspondent à des variations relatives de 16,5% pour l'aluminium et de 213% pour l'oxygène. Du point de vue structural, l'oxygène est un élément interstitiel, qui, en s'insérant sur les sites octaédriques de la maille hexagonale, aura pour conséquence une augmentation des paramètres de maille a et c [60]. Anderson et al. [71] a établi une variation des paramètres de maille a et c de la phase α à température ambiante en fonction de la teneur en oxygène comme suit : $a_\alpha = a_0 + 7 \times 10^{-5} \text{ nm/at.\%O}$ et $c_\alpha = c_0 + 36 \times 10^{-5} \text{ nm/at.\%O}$. Ces relations étant valables pour des concentrations en oxygène inférieures à 6 at.%. L'augmentation importante du paramètre c_α observée au dessus de 800 °C peut donc être associée à l'augmentation de la teneur en oxygène de la phase α . Pour confirmer cette hypothèse, nous avons donc utilisé les relations ci-dessus pour calculer les variations du paramètre de maille c_α en utilisant les évolutions de teneur

en oxygène déterminées par le logiciel ThermoCalc[®]. L'effet de la température a également été pris en compte dans le calcul en considérant une évolution de c_α avec la température égale à $10 \times 10^{-6} K^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la figure 3.13.

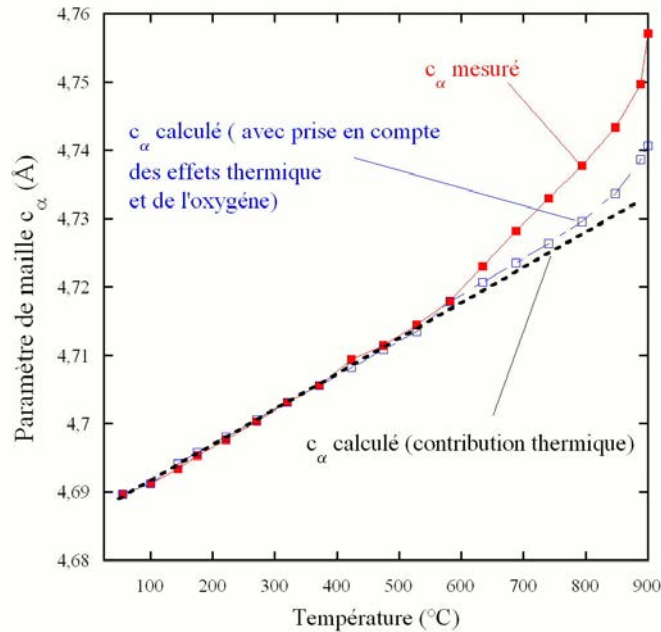


FIG. 3.13 – Evolution du paramètre de maille c_α déterminé par DRX et calculé en fonction de la température.

L'évolution du paramètre de maille c_α , calculée à partir de la teneur en oxygène issue de Thermo-Calc[®] met bien en évidence une augmentation de c_α à partir de 800 °C. Cependant, pour les températures supérieures à 800 °C, nous pouvons observer que l'amplitude de variation de c_α calculée est inférieure à celle de c_α mesurée. Il apparaît donc que d'autres origines doivent être prises en compte pour expliquer une telle augmentation.

Aux températures supérieures à 800 °C, nous pouvons considérer que les contraintes internes sont largement relaxées par le mouvement des dislocations ou encore par la migration des lacunes. La limite d'élasticité du mélange biphasé de l'alliage Ti17 est de 50 MPa à cette température, pour une vitesse de sollicitation de $3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ [72]. Une autre raison à prendre en compte concerne la contamination par l'oxygène de la surface de l'échantillon. En effet, à ces températures, l'oxygène venant de l'extérieur diffuse rapidement à la surface de l'échantillon et stabilise la phase α . Cette phase α peut donc être enrichie en oxygène et son paramètre de maille c en est fortement affecté. c_α mesuré correspond donc à une valeur moyenne

de c_α provenant de la phase α présente dans le volume de l'échantillon et de c_α provenant de la phase α dans les couches proches de la surface de l'échantillon.

Dans la gamme de température s'étalant de 500 ° C et 800 ° C, l'augmentation non linéaire du paramètre de maille c_α ne peut être attribuée à un enrichissement en oxygène de la phase α présent dans le volume ou encore de surface due à l'oxydation. En effet, dans cette gamme de température, la concentration massique d'oxygène dans la phase α reste constante et la fraction volumique de phase α est élevée, conduisant ainsi à une faible perturbation de la mesure. De plus, la diffusion de l'oxygène est très limitée aux températures inférieures à 800 ° C. En effet, le coefficient de diffusion est de $5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 700 ° C et augmente à $850 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 950 ° C [73]. Enfin, l'évolution de f_α entre 500 ° C et 800 ° C montre que la dissolution de la phase α concerne principalement les précipités aciculaires. L'augmentation du paramètre c_α peut donc être attribuée à une différence de la concentration en oxygène dans les précipités lamellaires et globulaires, conduisant à une évolution du paramètre moyen mesuré et également à une relaxation des contraintes élastiques.

3.5.2.2 Influence de la vitesse de chauffage

Comme attendu, la comparaison des évolutions des fractions massiques de phase α montre que la cinétique de dissolution est décalée vers les plus hautes températures lors d'un chauffage rapide. Les évolutions des paramètres de maille sont cohérentes avec les cinétiques. En effet, les paramètres de maille a_β présentent la même évolution que celle obtenue au cours d'un chauffage lent mais est décalée vers les plus hautes températures. L'influence de l'oxygène sur le paramètre c_α est bien mise en évidence lors du chauffage rapide à des températures plus élevées. Néanmoins, il peut être noté que l'augmentation brutale de c_α présente une amplitude moins élevée que celle observée lors du chauffage lent. Cette différence d'amplitude peut être associée à la vitesse de chauffage. En effet, dans des conditions de chauffage rapide, l'enrichissement en oxygène est moins important que lors d'un chauffage plus lent.

3.5.2.3 Alliages Ti64 et Ti6242

Dans le cas des alliages Ti64 et Ti6242, nous avons observé que les paramètres de maille présentent des comportements différents au cours du chauffage par rapport à ceux de l'alliage Ti17.

Dans le cas de l'alliage Ti64, δa_β montre une diminution entre 450 ° C et 575 ° C. Dans le cas de l'alliage Ti6242, un changement de variation de a_β est également observé entre 590 ° C et 650 ° C. Pour les deux alliages, cette diminution a lieu

alors que f_α est sensiblement constante. Ensuite, a_β réaugmente avec une variation moyenne toujours plus élevée que celle observée à basse température. Par contre, cette augmentation de a_β s'accompagne d'une diminution de f_α .

Pour conforter ces résultats, nous pouvons signaler que Elmer et al [61] a obtenu le même comportement de a_β lors d'expériences menées par diffraction des rayons X à haute énergie au cours de chauffage d'un alliage Ti64.

Comme nous l'avons signalé précédemment, les variations de paramètres de maille peuvent être dues à la dilatation thermique, aux variations de composition chimique des phases et à l'évolution de l'état de contrainte dans les phases. La variation de paramètre a_β la plus simple à expliquer est l'augmentation importante de a_β observée à partir de 575 °C pour l'alliage Ti64 et à partir de 650 °C pour l'alliage Ti6242. En effet, comme celle-ci se produit lors de la diminution de f_α , nous pouvons l'attribuer à la variation de composition chimique de la phase β . Dans le cas de l'alliage Ti64, les éléments d'addition sont majoritairement le vanadium (élément β gène) et l'aluminium (élément α gène). Nous avons donc réalisé des calculs thermodynamiques pour déterminer l'évolution de la concentration massique de ces deux éléments à l'équilibre (figure 3.14).

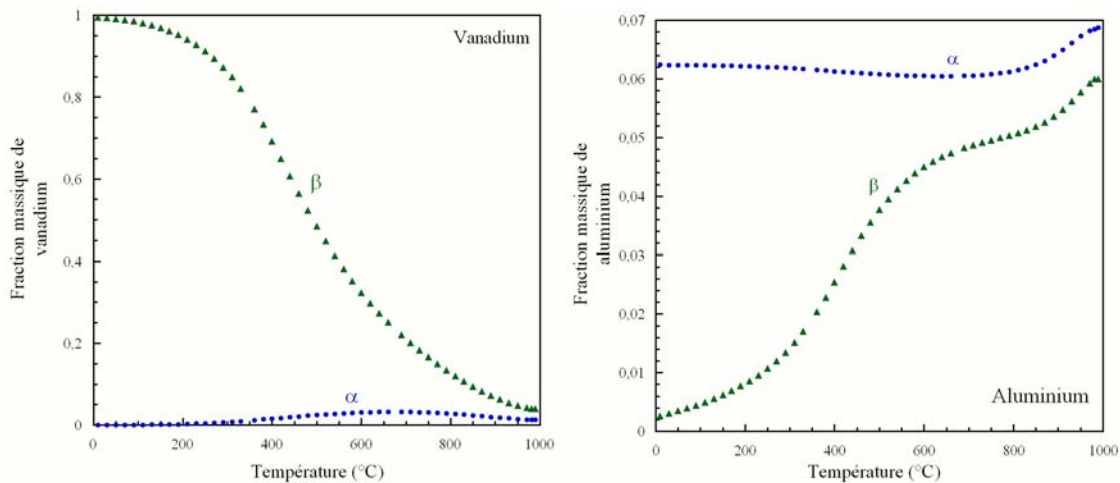


FIG. 3.14 – Evolution des concentrations massiques des éléments V et Al en fonction de la température et à l'équilibre, dans la phase α et dans la phase β déterminées par l'intermédiaire du logiciel ThermoCalc[®] en utilisant la base de données Saunders.

Dans le cas de la phase β , il apparaît clairement que la teneur en vanadium varie de manière significative entre 330 °C et 1000 °C. En effet, celle-ci diminue de 0,85‰ à 0,04‰ (correspondant à une variation relative de 21,5) entre ces deux

températures. L'aluminium varie également dans cette gamme de température. L'amplitude de variation est nettement moins importante que celle observée pour le vanadium. La fraction massique d'aluminium augmente avec la température et présente une discontinuité à 600 °C. La variation relative de concentration obtenue entre 200 °C et 1000 °C est de 0,14.

Les résultats de la littérature [69, 74] ont montré que l'augmentation de la teneur en vanadium conduit à une diminution du paramètre de maille a_β . Pour exemple, a_β diminue de 3.26 Å à 3.21 Å lorsque la teneur en vanadium augmente de 11 à 19%_m. Nos résultats sont donc en bon accord avec ceux obtenus par ces auteurs. La diminution de la teneur en V peut donc expliquer l'augmentation de a_β lors de la dissolution de α , auquel vient s'ajouter l'effet dû à la température.

Pour l'alliage Ti6242, les éléments présents majoritairement sont l'aluminium, le molybdène, le zirconium et l'étain. Les évolutions des concentrations massiques de chacun des éléments présents dans chacune des phases sont tracées en fonction de la température (figures 3.15a et b) pour des conditions d'équilibre.

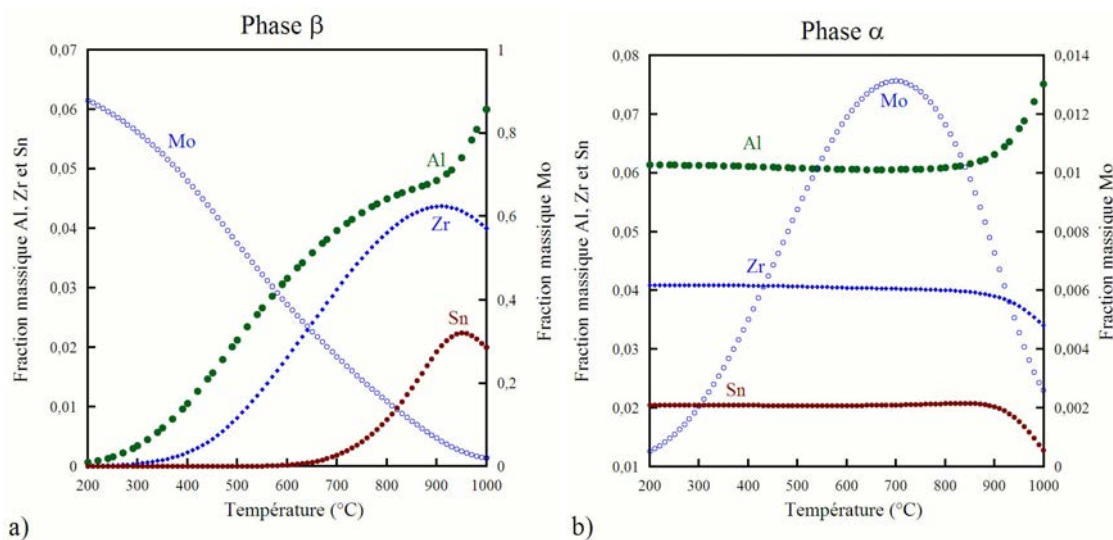


FIG. 3.15 – Evolution des concentrations massiques des éléments Al, Mo, Zr et Sn en fonction de la température et à l'équilibre, dans la phase β et dans la phase α , déterminées par l'intermédiaire du logiciel ThermoCalc[®] en utilisant la base de données de Saunders.

Les résultats montrent clairement que le molybdène est l'élément dont la concentration varie le plus dans la phase β . En effet, sa concentration massique diminue de 0,87 à 0,02 lorsque la température augmente de 200 °C et 1000 °C. Les autres

éléments tels que l'aluminium, le zirconium et l'étain voient leurs concentrations varier également mais de manière moins significative ¹. Nous pouvons donc supposer que l'augmentation du paramètre a_β aux températures supérieures à 650 ° C est liée à la variation de la composition chimique de la phase β et plus précisément à la diminution de teneur en molybdène.

Les variations négatives du paramètre a_β observées entre 450 ° C et 575 ° C pour l'alliage Ti64 et entre 590 ° C et 650 ° C pour l'alliage Ti6242 sont plus difficiles à comprendre. Néanmoins trois origines peuvent les expliquer. La première concerne la relaxation des contraintes internes apparues préalablement lors du traitement post forgeage [61, 75]. La deuxième raison peut être attribuée à la croissance de f_α au cours du chauffage, dans le but de compenser un état hors équilibre du matériau de base. Enfin, la troisième possibilité d'explication peut être la formation d'une phase ω , de structure hexagonale simple, à partir de la phase β au cours du chauffage dans cette gamme de température [76]. Cette dernière origine peut être rapidement écartée car les diffractogrammes n'ont pas mis en évidence de pics caractéristiques de la phase ω . De plus, le domaine de température de variation ne correspond pas à celui de la formation de la phase ω . Les deux premières origines étant les plus probables, nous allons les discuter séparément.

Dans le cas de l'alliage Ti64, Elmer et al. [61, 75] explique le comportement de a_β par un changement de l'état de contraintes résiduelles dans les phases α et β . A l'état initial, la phase β peut présenter des niveaux de contraintes résiduelles élevées. Ces dernières peuvent être apparues lors du refroidissement depuis la température de mise en solution au cours du traitement post forgeage, à cause de la déformation de transformation due à la différence de densité des phases α et β [75, 77] d'une part, et à la différence des coefficients de dilatation thermique des deux phases d'autre part. Lors du refroidissement, le volume atomique de la phase β diminue plus rapidement que celui de la phase α . Cette différence générerait ainsi des contraintes de traction dans la phase β . Lors du chauffage suivant, les contraintes de traction dans la phase β seraient relaxées à partir de 500 ° C et entraîneraient une diminution de a_β .

Dans le cas de l'alliage Ti64, nous avons comparé les variations moyennes des paramètres de maille des phases, obtenues au cours du chauffage à partir de l'état initial entre 25 ° C et 450 ° C, à celles obtenues dans le cas du titane pur. Nous avons utilisé, comme référence, les variations des paramètres de maille des deux phases du titane pur, car celles-ci ont été déterminées dans des états monophasés α ou β ². Pour a_β , nous avons utilisé la valeur de δa_β déterminée par Murray et al. [78]

¹attention aux différences d'échelle de lecture.

²en supposant également que les phases β et α soient dans des états non contraints.

entre $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Celle-ci est égale à $13,9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Pour le paramètre a_{α} , la valeur de δa_{α} correspond à celle déterminée au cours du chauffage entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un état monophasé α et égale à $9,2 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [78]. La figure 3.16 montre la comparaison des variations des paramètres de maille a_{β} et a_{α} du titane pur et de notre alliage, en fonction de la température. Cette figure est une représentation schématique.

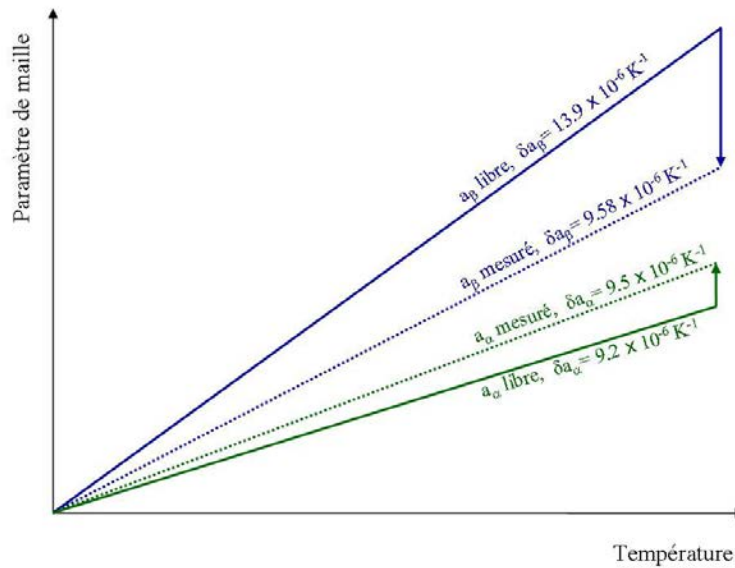


FIG. 3.16 – Comparaison des variations moyennes des paramètres de maille a_{β} et a_{α} mesurées et comparées à celles obtenues dans le titane pur.

La variation moyenne de a_{β} de l'alliage, mesurée lors du chauffage est plus faible que celle obtenue pour le titane pur. Celle de a_{α} est, quant à elle, similaire à celle du titane pur. En supposant qu'il y ait une relaxation des contraintes lors du chauffage avant la dissolution de la phase α , on devrait observer un changement de pente positif, à partir de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ au cours de l'évolution de a_{β} , dans le but de rejoindre la variation de a_{β} non contraint. Or, les résultats montrent une diminution (cf. fig. 3.7), l'origine de ce comportement ne peut donc pas être expliquée par une relaxation des contraintes. Nous pouvons attribuer le plus faible coefficient de dilatation de la phase β à une mise en compression de cette phase due à la différence des coefficients de dilatation. En effet, β se dilatant plus que α , une contrainte de compression va s'ajouter aux contraintes existantes. Ceci s'accompagne d'une mise en traction dans la phase α et un coefficient de dilatation apparent supérieur à celui du titane pur.

Nous avons montré précédemment que, à l'état initial, les fractions de phase α mesurées sont inférieures à la fraction de phase α d'équilibre (cf figure 3.2) pour les trois alliages. Si les calculs thermodynamiques sont pertinents, il existe alors une force motrice pour transformer la phase β métastable en phase α tant que le taux de phase α n'a pas atteint la valeur prévue par l'équilibre. Cette force motrice correspond à la différence du taux de phase β du matériau de base et de celui prévu à l'équilibre. Si cette transformation se produit par diffusion, elle entraîne une variation du paramètre de maille a_β à cause de la variation de la composition chimique de la phase β . Dans le cas de l'alliage Ti64, l'évolution du taux de phase α est en bon accord avec cette hypothèse. En effet, en se reportant à la figure 3.7, la diminution de a_β entre 450 ° C et 575 ° C s'accompagne d'une légère augmentation de f_α . Celle-ci reste faible mais est clairement mesurable (4%*m*). La variation de concentration en vanadium de la phase β et plus précisément, son augmentation, induit par la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ pourrait expliquer la diminution de a_β . Cependant, cette origine peut être controversée. En effet, dans cette gamme de température, les coefficients de diffusion du vanadium restent très faibles ($1,7513 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 450 ° C et $3,5 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 575 ° C [61,64]). Dans le cas de l'alliage Ti6242, f_α aurait également tendance à augmenter entre 590 ° C et 650 ° C, mais l'amplitude de variation est très faible. Ce comportement n'est cependant pas observé pour l'alliage Ti17.

Pour aller plus en avant dans cette discussion, nous avons évalué, par calcul, les cinétiques de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ obtenues au cours du chauffage en imposant une fraction initiale de phase α inférieure à celle obtenue en condition d'équilibre. Ce calcul a été réalisé à l'aide d'un modèle développé par B. Appolaire au laboratoire [5,9,79]. Il permet de simuler la croissance et/ou la dissolution de précipités (plan, circulaire ou sphérique) dans une matrice de même géométrie. Sa description simplifiée est décrite dans l'annexe D. Notons que pour ces calculs, la phase α est considérée comme stoechiométrique (c'est à dire qu'elle ne subit pas de variation de composition chimique) et la phase β est considérée comme une solution idéale. L'évolution du taux de phase α à l'équilibre est calculée à partir du produit de solubilité. Les évolutions de fraction α obtenues à l'équilibre sont donc différentes de celles calculées par l'intermédiaire du logiciel ThermoCalc®.

Nous avons effectué ces calculs sur l'alliage Ti17 et l'alliage Ti64. Pour se rapprocher au mieux des conditions utilisées pour les essais réalisés par diffraction, nous avons utilisé, pour le calcul, les paramètres suivants : des vitesses de chauffage identiques à celles utilisées lors des expériences, (c'est à dire 0,5 ° C/s pour l'alliage Ti17 et 0,08 ° C/s pour l'alliage Ti64), nous avons supposé que les précipités de phase α présents à l'état initial sont de forme sphérique et de rayon égal à 10 μm

pour l'alliage Ti64 et de $5 \mu m$ pour l'alliage Ti17.

Nous avons réalisé trois calculs différents dans le cas de l'alliage Ti64, en utilisant des fractions de phase α initiales inférieures à l'équilibre ($0,80$ à $400^\circ C$) et égales à $0,79$, $0,75$ et $0,70$. Pour l'alliage Ti17, les conditions initiales, hors équilibres, sont égales à $0,70$ et $0,64$.

La figure 3.17 présente l'évolution de la fraction volumique de phase α obtenue pour les trois cas en fonction de la température. Nous avons également reporté l'évolution de f_α obtenue à l'équilibre.

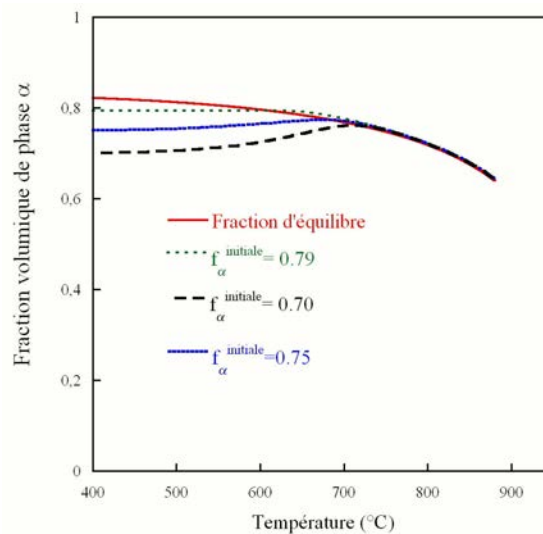


FIG. 3.17 – Evolutions des fractions volumiques de phase α en fonction de la température obtenues, au cours du chauffage avec trois fractions initiales de phase α différentes (alliage Ti64).

Les résultats obtenus montrent que pour une fraction $f_\alpha^{initiale}$ de $0,79$, l'évolution de f_α reste constante jusqu'à $625^\circ C$ et diminue pour les températures supérieures. Avec une valeur de $f_\alpha^{initiale}$ de $0,75$, la cinétique de transformation est différente. En effet, nous pouvons observer une augmentation de f_α dans la gamme de température $400^\circ C - 700^\circ C$, traduisant ainsi la croissance des précipités de phase α avant leur dissolution (mise en évidence avec la diminution de f_α à partir de $700^\circ C$). Les résultats du second calcul (réalisé avec une fraction initiale de $0,70$) confirme l'existence d'une première étape de croissance des précipités d'une part, et accentue le phénomène. Si une augmentation de fraction de phase α est bien calculée, le domaine de croissance se produit à des températures supérieures à

celles mesurées expérimentalement. Dans notre calcul, nous simulons la formation de phase α par croissance seule. Celle-ci pourrait également se produire par germination/croissance conduisant à une évolution similaire mais à une température plus basse.

Les résultats des calculs réalisés sur l'alliage Ti17 sont exposés figure 3.18.

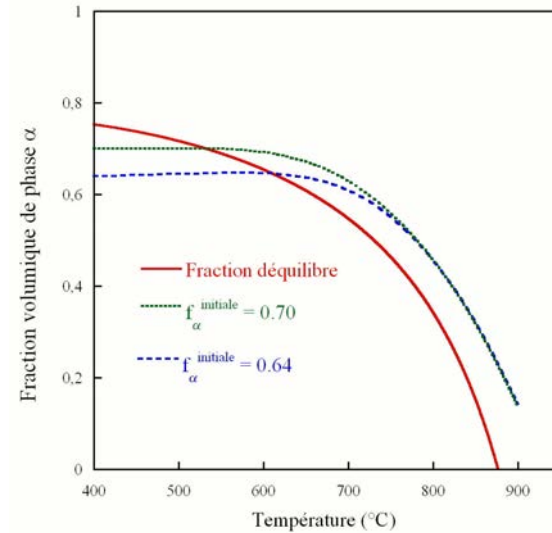


FIG. 3.18 – Evolutions des fractions volumiques de phase α en fonction de la température obtenues au cours du chauffage avec deux fractions initiales de phase α différentes (alliage Ti17).

Dans le cas de l'alliage Ti17, les courbes de f_α ne montrent aucune augmentation au cours du chauffage avant le début de dissolution de la phase α , même pour des cas où nous avons considéré des valeurs de $f_\alpha^{initiale}$ très inférieures à celles prévues par l'équilibre. La seule conséquence observée est un décalage du début de dissolution de α vers les plus hautes températures.

Les évolutions de f_α sont globalement en bon accord avec celles déterminées expérimentalement.

La différence de comportement observée entre les deux alliages Ti17 et Ti64 est attribuée au domaine de stabilité des phases α et β pour les deux alliages. En effet, aux températures inférieures à 600°C environ, il n'y a pas de croissance pour les deux alliages. Aux températures supérieures à 600°C , f_α est inférieure à la fraction de phase α à l'équilibre pour l'alliage Ti64 et la diffusivité chimique

est suffisante pour permettre la croissance. Par contre, pour l'alliage Ti17, f_v est supérieur à la fraction de phase α d'équilibre et il y a seulement dissolution de la phase α .

Concernant la phase α , les paramètres a_α et c_α obtenus au cours du chauffage dans le cas des alliages Ti64 et Ti6242 présentent des évolutions similaires à celles observées pour l'alliage Ti17. La seule différence concerne le paramètre a_α de l'alliage Ti64. En effet, l'évolution du paramètre de maille a_α montre une discontinuité entre 800 et 875 °C. a_α reste sensiblement constant dans cette gamme de température et réaugmente à partir de 875 °C, avec une pente plus élevée que celle observée à basse température. Ce changement de comportement peut être attribué à la partition du vanadium dans la phase α . Comme le montre la figure 3.14, nous pouvons observer que l'évolution de la concentration en vanadium dans la phase α varie en fonction de la température. La courbe présente un maximum à environ 700 °C. Or, Ming et al. [80] a montré par diffraction des rayons X, à température ambiante, que l'augmentation de la teneur en V avait pour conséquence une diminution des paramètres de maille a et c de la phase α . En comparaison avec nos résultats, l'augmentation du paramètre de maille à partir de 875 °C peut donc être attribuée à la diminution de la teneur en vanadium.

3.5.3 Cinétique de transformation

Les évolutions de phase α avec la température ont été principalement comparées aux évolutions de phase α avec la température dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Pour l'alliage Ti17, les résultats ont mis en évidence une discontinuité lors de la diminution du taux de phase α entre 620 °C et 920 °C (cf. figure 3.1a). L'analyse microstructurale a montré que cette discontinuité est directement associée à la microstructure bimodale de l'alliage à l'état initial, et plus précisément à la disparition des précipités lamellaires entre 620 °C et 820 °C, suivie de celle des précipités équiaxes aux températures supérieures. Dans le but de pousser plus avant cette analyse, nous avons d'une part, étudié expérimentalement la transformation au chauffage pour une microstructure totalement lamellaire, puis, nous avons réalisé une simulation numérique des évolutions microstructurales en utilisant un modèle de champ de phases.

3.5.3.1 Dissolution d'une microstructure lamellaire

Pour étudier l'influence de la microstructure initiale, nous avons réalisé un traitement thermique permettant d'obtenir une structure initiale composée de phase α lamellaire appelée α_{WI} (obtenue au cours d'un refroidissement continu avec une vitesse de refroidissement de 0,5 °C/s après une remise en solution à 920 °C). Cette

phase α a précipité au refroidissement dans le domaine de température $650^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$. La figure 3.19a montre la comparaison des évolutions de fraction massique de phase α en fonction de la température, obtenues pour la microstructure bimodale (notée T1) et la morphologie lamellaire (notée T2). La vitesse de chauffage utilisée pour ces essais est de 2.3°C/s . Nous avons également reporté sur la figure 3.19a la variation relative des paramètres a_β .

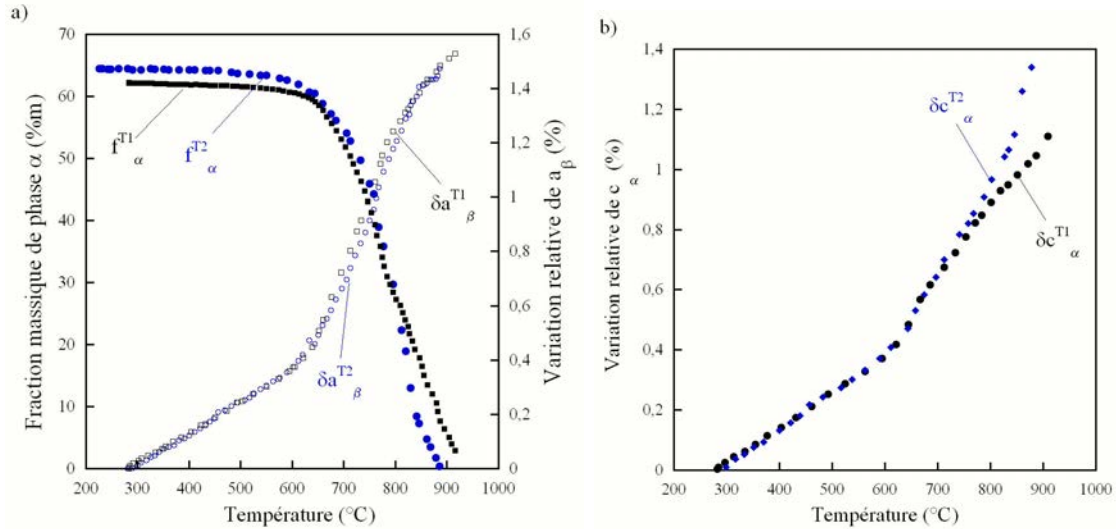


FIG. 3.19 – (a) Evolution des fractions massiques de phase α et de la variation relative de a_β obtenues au cours du chauffage pour les deux échantillons présentant une microstructure initiale différente, (b) variation relative de c_α .

Nous pouvons observer que pour les deux cas, les fractions massiques de phase α commencent à diminuer à partir de 600°C . En comparant les deux courbes, nous pouvons observer que les cinétiques sont très voisines jusqu'à 800°C . Aux températures supérieures, l'évolution de f_α^{T1} diffère de celle de f_α^{T2} . La cinétique de dissolution de la microstructure lamellaire est plus rapide que celle de la microstructure bimodale. La figure 3.19a montre également les variations relatives du paramètre de maille a_β obtenues dans chacun des cas. Les évolutions de paramètre de maille a_β sont similaires.

Concernant la phase α , le paramètre de maille a de la phase α présente également la même évolution avec la température, pour les deux échantillons. Elles n'ont pas été représentées. Par contre, le comportement du paramètre c_α montre des allures différentes. Les variations de c_α sont exposées figure 3.19b en fonction de la température.

Jusqu'à 700°C , aucune influence de la microstructure n'est observée sur l'évo-

lution du paramètre c_α au cours du chauffage. C'est à partir de 700 ° C, que des différences de comportement apparaissent. Pour l'échantillon présentant une microstructure lamellaire, nous observons une augmentation de c_α , plus marquée, que celle observée dans le cas de la microstructure bimodale.

Aux températures considérées (800 ° C - 900 ° C), les différences observées entre les deux microstructures ne peuvent être attribuées qu'aux différences de composition chimique de la phase α et notamment celle en oxygène. Les résultats montrent clairement qu'à 850 ° C, par exemple, le paramètre c_α pour la morphologie lamellaire est supérieur à celui de la morphologie globulaire. Par ailleurs, la fraction massique de phase α est inférieure pour l'échantillon ayant une structure lamellaire. Aussi, il y a plus d'oxygène dans la structure lamellaire (car f_α est inférieure). Ceci conduit à une augmentation du paramètre c_α plus accentuée.

3.5.3.2 Simulation numérique

Dans le cas de la microstructure bimodale, nous avons réalisé une simulation numérique de la dissolution en utilisant un modèle de champ de phase [81]. Ce modèle encore appelé modèle à interface diffuse, repose sur une formulation des principes de la thermodynamique, permettant de prendre en compte, de manière implicite, l'évolution des interfaces précipités/matrice par l'intermédiaire d'un paramètre d'ordre représentatif d'un changement de phase. Ce paramètre d'ordre est une variable $\phi(x,t)$ prenant des valeurs limites arbitraires dans chacune des phases (par exemple 0 et 1) et pouvant varier continuellement entre ces deux valeurs au niveau de l'interface (d'épaisseur non nulle). L'un des avantages de ce modèle est qu'il est bien adapté pour la simulation de morphologies de précipités complexes. Une description complète du modèle se trouve dans [82].

Dans le but de se rapprocher au mieux des conditions expérimentales, le calcul a été réalisé en utilisant les conditions suivantes : une vitesse de chauffage de 0,7 ° C/s et une microstructure initiale composée de précipités équiaxes et lamellaires (cf. figure 3.20). Ce modèle nous a permis tout d'abord de simuler la dissolution des précipités de phase α , de déterminer l'évolution de la fraction massique de phase f_α en fonction de la température et également de prédire les profils de concentration des différents éléments d'addition présents dans l'alliage à chaque instant.

Dans la suite, nous allons comparer l'évolution de la fraction massique de phase α calculée par le modèle et nous comparons les résultats avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. Nous avons étudié les résultats en nous intéressant à l'évolution de la différence entre la fraction massique calculée et celle obtenue à l'équilibre. Dans le cas du calcul, l'évolution de la fraction de phase α à l'équilibre a été déterminée par l'intermédiaire du produit de solubilité. Dans le cas de



FIG. 3.20 – Microstructure initiale utilisée pour réaliser le calcul permettant de simuler la dissolution des précipités de phase α au cours du chauffage dans le cas de l'alliage Ti17.

l'expérience, l'équilibre peut être décrit par la relation suivante ([8,9] :

$$f(\alpha) = 0,67 \times (1 - e^{(-0,01015(T_{transus}-T)})} \quad (3.4)$$

avec $T_{transus}$, la température de transus qui est égale à 880 ° C pour le Ti17.

Pour comparer les résultats expérimentaux à ceux du calcul, nous avons porté les variations de $f_\alpha - f_\alpha^{eq}$ en fonction de $T(^{\circ}C) - T_{transus}(^{\circ}C)$ (figure 3.21). Les résultats obtenus par le calcul se corrént bien avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. Néanmoins, entre 640 ° C et 830 ° C, $f_\alpha - f_\alpha^{eq}$ calculée est inférieure à la valeur mesurée. Cet écart est du à la différence ($f_\alpha - f_\alpha^{eq}$) expérimentale à température ambiante. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le modèle nous a permis de suivre l'évolution de la microstructure et de la concentration des éléments d'addition dans les deux phases. La figure 3.22 montre différentes cartographies des microstructures obtenues par le modèle, à différents instants au cours du chauffage de l'alliage Ti17.

Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. En effet, nous pouvons constater que le modèle prévoit tout d'abord la forte dissolution des précipités lamellaires. Le domaine de température durant lequel ces derniers disparaissent varie de 640 ° C à 750 ° C. Aux températures supérieures, la dissolution concerne plus principalement les précipités globulaires.

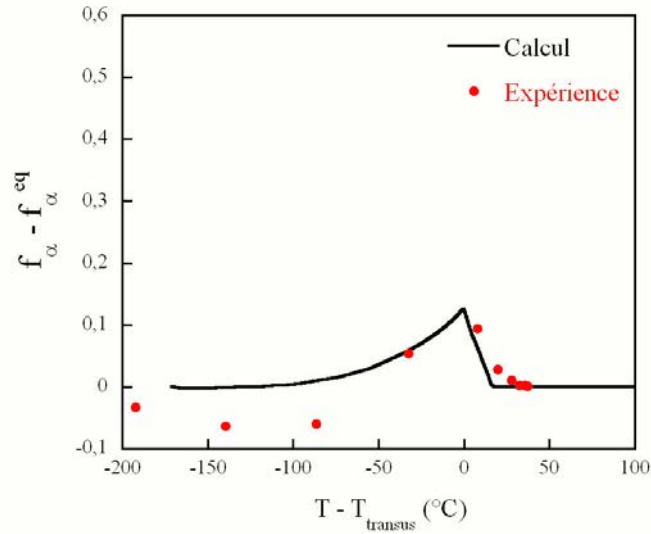


FIG. 3.21 – Evolutions de $f_\alpha - f_\alpha^{eq}$ en fonction de $T - T_{transus}$ obtenues par le modèle (ligne noire) et mesurées par diffraction (points rouges).

3.6 Conclusion

La diffraction des rayons X à haute énergie nous a permis de caractériser in situ et de manière quantitative la cinétique de dissolution de la phase α au cours de chauffage entre la température ambiante et la température de mise en solution dans le cas de trois alliages de titane : Ti17, Ti64 et Ti6242. Cette étude a été réalisée en suivant l'évolution des fractions massiques de chacune des phases ainsi que l'évolution de leurs paramètres de maille.

Le suivi des paramètres de maille nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

- la variation de la composition chimique de la phase β , avec l'augmentation non linéaire du paramètre de maille a_β . Par ailleurs, la quantification du changement de composition chimique de la phase β , déterminée par calcul avec le logiciel ThermoCalc, montre une nette diminution des teneurs en Mo et en Cr pour l'alliage Ti17, de vanadium dans le cas de l'alliage Ti64 et du molybdène pour l'alliage Ti6242 ;
- une étape préliminaire de germination/croissance de nouveaux précipités de phase α à basse température dans le cas des alliages Ti64 et Ti6242 (entre 450 °C et 575 °C pour le Ti64, entre 590 °C et 650 °C pour le Ti6242) avant

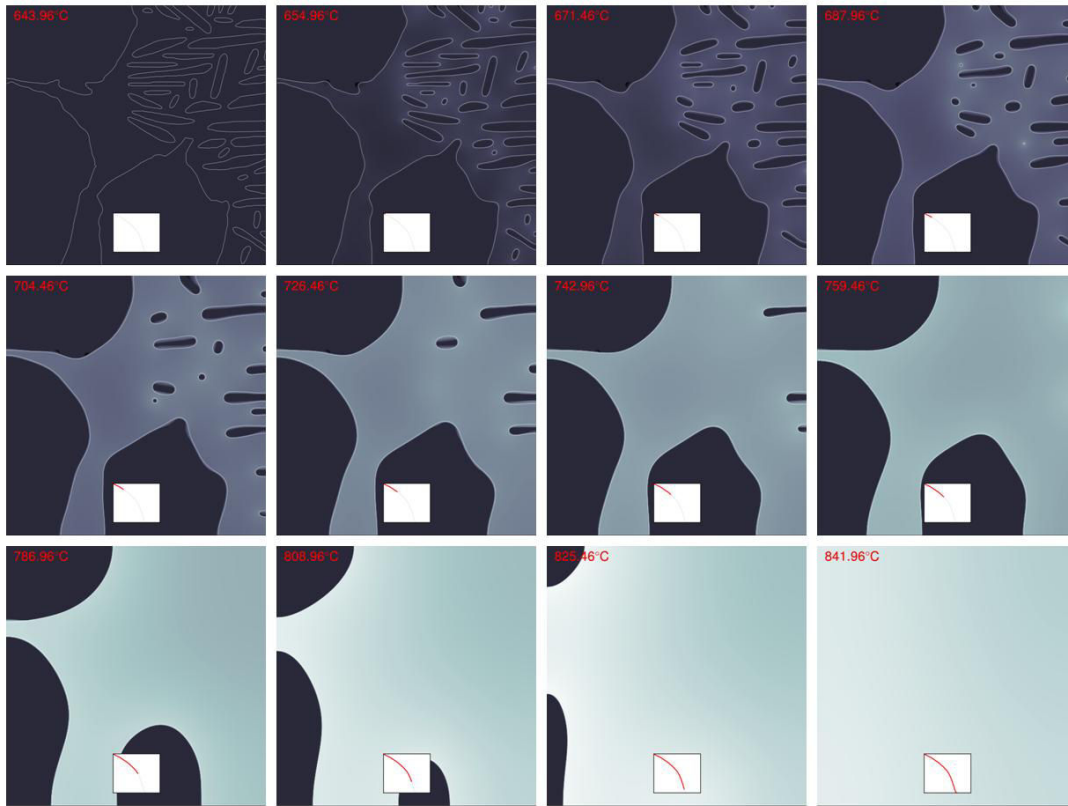


FIG. 3.22 – Simulation de l'évolution de la microstructure obtenue par champ de phases au cours du chauffage.

le début de la dissolution aux températures plus élevées. Cette hypothèse a également été approuvée par calcul ;

- le paramètre de maille a_α augmente sensiblement linéairement avec la température, dans tous les cas ;
- le paramètre c_α montre un comportement non linéaire et complexe, attribué notamment à une différence de composition chimique en oxygène des différents types de précipités ; une relaxation des contraintes internes dans la phase α n'est pas à exclure.

Le suivi du taux de phase α nous a permis, quant à lui, de montrer que la cinétique de dissolution est :

- fortement dépendante de la composition chimique des alliages de titane ;

- est fortement dépendante de la vitesse de chauffage, elle est logiquement décalée vers les plus hautes températures pour les vitesses rapides ;
- est dépendante de la microstructure initiale, elle présente deux étapes pour une microstructure bimodale et en une seule étape pour une microstructure entièrement lamellaire.

Chapitre 4

Transformation de phases $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ au refroidissement de l'alliage Ti17

Après une homogénéisation à 920 ° C pendant 15 min, les transformations de phases ont été étudiées au cours du refroidissement ultérieur sous deux conditions thermiques : (i) soit en condition isotherme, c'est à dire au cours de maintiens à différentes températures inférieures à T_β (ii) soit en condition anisotherme, correspondant à des refroidissements continus à différentes vitesses.

Enfin, les transformations de phases ont également été étudiées à partir d'un état β métastable.

Dans un premier temps, nous exposerons les résultats obtenus au cours de maintiens isothermes. La deuxième partie sera consacrée aux résultats obtenus au cours de refroidissements continus. Pour finir, nous étudierons l'influence du chemin thermique en détaillant les résultats obtenus par décomposition d'une phase β métastable à température ambiante, au cours du chauffage et des revenus. Dans la troisième partie, nous discuterons l'ensemble des résultats.

4.1 Transformation au refroidissement en condition isotherme

De nombreuses études ont déjà été menées pour étudier les transformations de phases dans les alliages de titane au cours de refroidissements en conditions isothermes après une remise en solution à haute température. Dans le cas des alliages β métastables, nous pouvons citer, par exemple, les travaux de J. Da Costa Teixeira [8], J. Béchet et al. [83] pour l'alliage Ti17, E. Laude [7] et S. Bein [84] pour l'alliage β Cez. Au cours de sa thèse, J. Da Costa Teixeira a établi le diagramme TTT de l'alliage Ti17 (figure 4.1). Celui-ci a été réalisé après une remise en solution

à 920 ° C pendant 30 min. Le suivi de la cinétique de transformation a été déterminé par résistivité électrique au cours de maintiens à différentes températures.

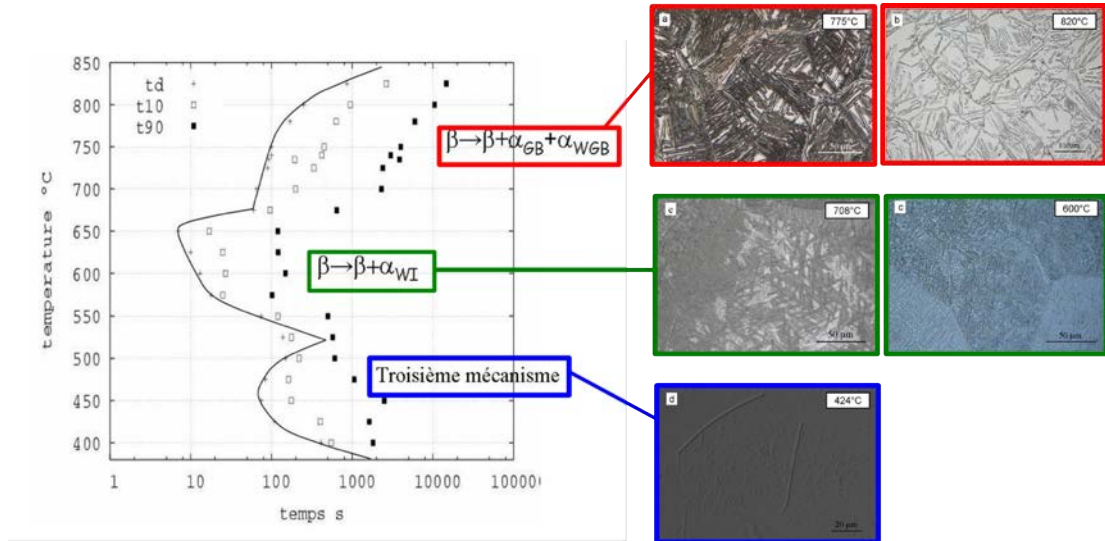


FIG. 4.1 – Diagramme TTT expérimental de l'alliage Ti17 déterminé par résistivité électrique, après une remise en solution à 920 ° C pendant 30 min. [8]

Sur le diagramme, sont portées trois courbes d'isovaleurs d'avancement de la transformation de phases : le temps de début, de 10% et de 90% du taux d'avancement. On peut clairement distinguer trois courbes en C dont les nez sont situés à 750 ° C, 650 ° C et 450 ° C. Ils mettent ainsi en évidence trois domaines. Ce même type de diagramme a été observé dans le cas de l'alliage β Cez [58, 85, 86] ou encore dans le cas de l'alliage Ti 10.2.3 [7, 58, 84]. Du point de vue cristallographique, les deux domaines situés au dessus de 525 ° C correspondent à la même transformation de phases : $\beta(CC) \rightarrow \alpha(HC) + \beta(CC)$. Ces deux domaines se différencient par les morphologies des précipités de phase α . Dans le domaine situé entre 850 ° C et 675 ° C, la phase α apparaît avec deux morphologies différentes. Dans un premier temps, celle-ci germe au niveau des joints de grain β/β : ces derniers sont les sites de germination les plus favorables dans cette gamme de température. Après germination, la phase α s'épaissit, croît et forme ainsi des liserés continus. Cette phase est appelée α_{GB} (Grain Boundary). Le mécanisme, gouvernant la croissance, est diffusif. La figure 4.2a montre une micrographie d'alliage de titane dans laquelle le liseré noir, représentant α_{GB} , a germé sur un joint de grain β/β .

Dans le même domaine, après formation de α_{GB} , il apparaît une morphologie appelée α_{WGB} (Widmanstätten Grain Boundary). Cette dernière se forme à partir de la phase α_{GB} et croît par diffusion sous forme de lamelles parallèles entre elles

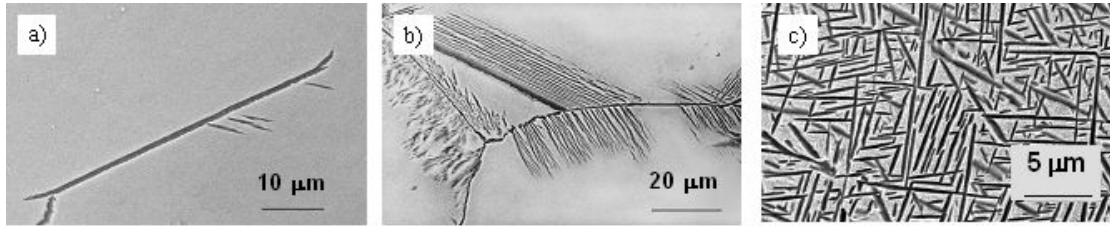


FIG. 4.2 – Microstructures d’alliage de titane montrant les différentes morphologies de phase α : α_{GB} (a), α_{WGB} (b), α_{WI} (c).

vers l’intérieur des grains β . Un exemple de microstructure obtenue à 820°C est montré figure 4.2b. La vitesse de croissance est sensiblement constante en condition de transformation isotherme [9]. Lorsque la transformation progresse, la longueur des colonies augmente et la transformation dans le grain s’arrête lorsque les colonies se rejoignent (hard impingement). Dans une colonie de lamelles de α_{WGB} , coexiste la phase β .

Dans le deuxième domaine situé entre 700°C et 525°C , la morphologie de la phase α est encore différente (figure 4.2c). Dans ces conditions, la phase α germe sur les sites de germination intragranulaires tels que les défauts (dislocations) [86]. Les précipités ainsi obtenus sont très fins et de forme lamellaire voire aciculaire.

Pour les températures de maintien inférieures à 525°C , correspondant au domaine noté sur la figure 4.1 "troisième mécanisme", le produit de transformation obtenu est différent de celui formé aux plus hautes températures. La figure 4.1a montre la microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage, après 3 heures de maintien à 424°C . La précipitation est intragranulaire et les grains α sont difficilement observables en MEB.

Différents auteurs ont étudié la transformation dans ce domaine de température. Dans le cas de l’alliage βCez , S. Bein et al. [84] a caractérisé les produits de transformation par diffraction des rayons X de laboratoire à température ambiante. Les diagrammes obtenus post-mortem présentent des pics très élargis, qui n’ont pas permis d’identifier clairement les phases mises en jeu. Néanmoins, elle a signalé la présence probable de phase α' , de structure orthorhombique, comme celle de phase α .

Nous avons donc étudié les transformations de phases en condition isotherme après une remise en solution à haute température, par diffraction des rayons X à haute énergie, au cours de maintiens à différentes températures. Les conditions de traitements choisies sont similaires à celles utilisées par J. Da Costa Teixeira au

cours de sa thèse. Les cinétiques de transformations de phases ont été caractérisées au cours de 5 maintiens dans une gamme de température s'étalant de 750 °C à 400 °C dans le but de prendre en compte les trois domaines observés sur le diagramme TTT. Les températures de maintien choisies sont les suivantes : 748 °C correspondant au premier domaine, 708 °C et 620 °C pour le deuxième domaine, 477 °C et 424 °C pour le troisième domaine.

4.1.1 Cinétique de transformation

4.1.1.1 Maintien à 748 °C, domaine de formation de $\alpha_{GB} + \alpha_{WGB}$

L'ensemble des diffractogrammes obtenus pour cet essai est donné figure 2.8. Nous avons sélectionné 4 diffractogrammes (figure 4.3) depuis le maintien en température à 920 °C (en considérant le dernier diffractogramme obtenu à 920 °C comme étant l'origine $t = 0$), montrant les pics de diffraction des phases en présence.

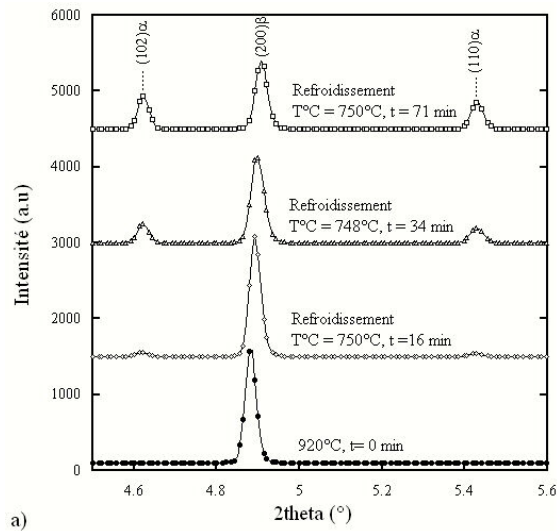


FIG. 4.3 – Evolution des diffractogrammes obtenus au cours du maintien à 748 °C.

Nous voyons seulement les pics de la phase β et de la phase α , dont l'intensité varie avec le temps de maintien.

La figure 4.4 montre l'évolution de la fraction de phase α mesurée tout au long du traitement thermique composé de la mise en solution à 920 °C pendant 15 minutes suivi d'un refroidissement et d'un maintien à 748 °C pendant 3 heures. L'étape du chauffage a déjà été décrite dans le chapitre 3.

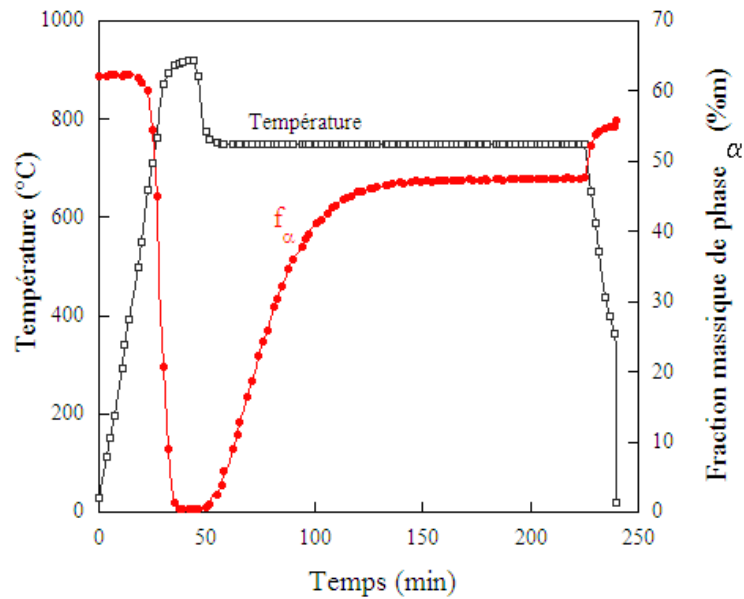


FIG. 4.4 – Evolutions de la fraction massique de phase α et de la température en fonction du temps.

Durant le refroidissement de 920°C à 748°C , f_α augmente légèrement de 3 %m. Si nous nous focalisons sur la transformation isotherme à 748°C , le diagramme TTT établi par J. Da Costa Teixeira [8] indiquait un début de transformation au bout de 100 s. Dans notre cas, la transformation démarre au cours du refroidissement puis s'accélère au bout d'un temps de maintien de 3 min. Cette précipitation au cours du refroidissement est en fait liée à l'enrichissement en oxygène des couches proches de la surface. L'augmentation de la teneur en oxygène (élément α gène) augmente la température de transus T_β et favorise la présence de phase α . Ceci est clairement mis en évidence sur la figure 4.5 montrant la micrographie de l'alliage Ti17 obtenue après un maintien à 748°C pendant 3 heures. Nous pouvons observer la présence de phase α de morphologie globulaire, dans la zone sous la surface de l'échantillon ($75\mu\text{m}$ d'épaisseur).

Durant le maintien, la fraction massique de phase α augmente de manière sigmoïdale et atteint une fraction finale de 47 %m. Nous pouvons également noter que le refroidissement jusqu'à température ambiante conduit à une augmentation du taux de phase α . Le taux final de phase α mesuré à température ambiante est de 56%.

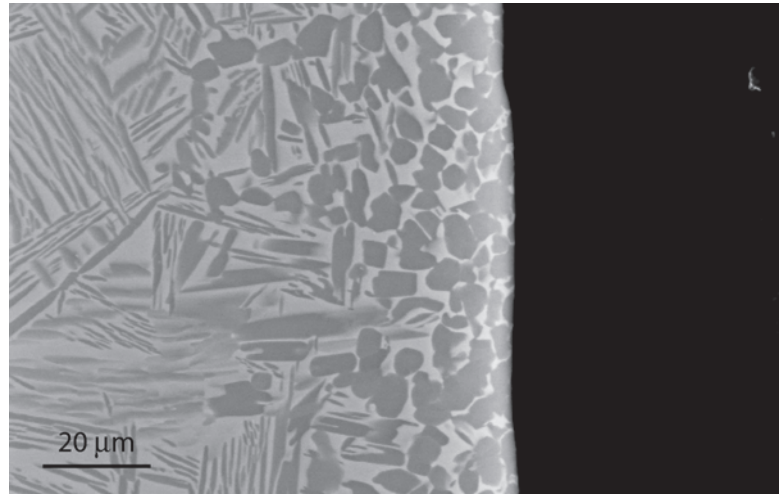


FIG. 4.5 – Micrographie MEB-SE de la surface de l'échantillon obtenue après un maintien à 748 ° C pendant 3 heures. Les précipités de phase α apparaissent en gris.

4.1.1.2 Maintien à 708 ° C et 620 ° C, domaine de formation de α_{WI}

Pour étudier le domaine de transformation situé entre 710 ° C et 525 ° C, nous avons réalisé deux maintiens à 708 ° C et 620 ° C. Tout comme pour la température de 748 ° C, nous avons observé l'apparition des pics caractéristiques de la phase α et l'augmentation de leur intensité par rapport à ceux des pics de phase β . Les cinétiques de transformation sont présentées sur la figure 4.6 en fonction du temps. Pour ces essais, nous ne portons que la cinétique de transformation en condition isotherme. Le temps $t = 0$ min correspond à la fin de la mise en solution à 920 ° C.

L'allure des cinétiques de transformation est identique à celle observée à 748 ° C, la cinétique obtenue à 620 ° C étant beaucoup plus rapide que celle à 708 ° C. De plus, le taux final de phase α à 620 ° C est plus élevé. Sa valeur est de 56%_m pour 708 ° C et de 64%_m pour 620 ° C.

4.1.1.3 Maintiens à 477 ° C et 424 ° C, troisième domaine

4.1.1.3.1 Caractérisation des phases en présence

Les figures 4.7 et 4.8 illustrent l'évolution des diffractogrammes, acquise lors du refroidissement de 920 ° C à 424 ° C et 477 ° C suivi de maintiens à ces mêmes températures.

Dans les deux cas, le premier diffractogramme correspond à celui obtenu à la

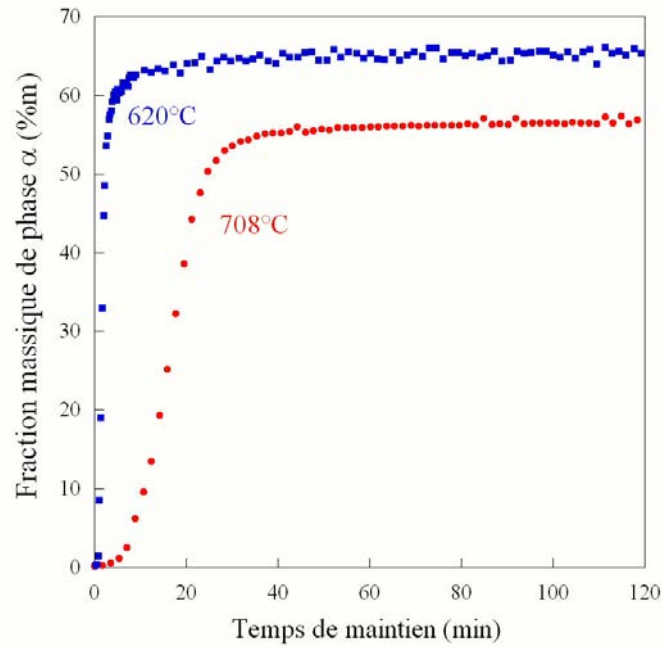


FIG. 4.6 – Evolutions de la fraction massique de phase α en fonction du temps, obtenues au cours des maintiens à 708 ° C et 620 ° C.

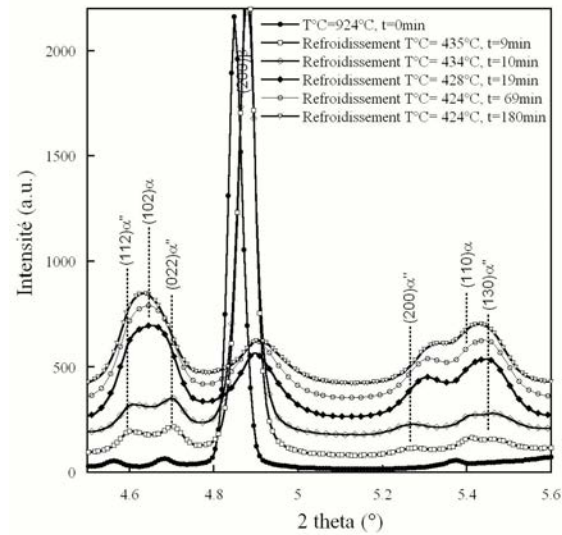


FIG. 4.7 – Evolution des diffractogrammes obtenus au cours du maintien à 424 ° C.

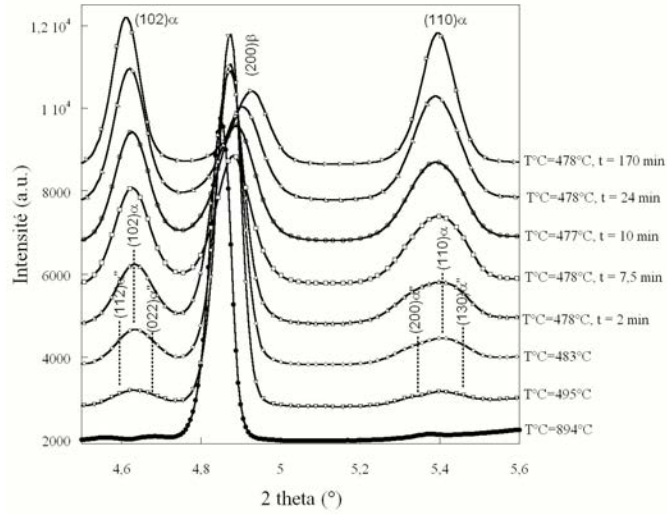


FIG. 4.8 – Evolution des diffractogrammes obtenus au cours du maintien à 477 ° C.

fin du maintien à 920 ° C. Dans l'intervalle angulaire considéré ($4,5^\circ - 5,6^\circ$), le pic positionné à $2\theta = 4,87^\circ$ correspond au pic (200) de la phase β .

Dans le cas de l'essai à 424 ° C, le diffractogramme obtenu à 920 ° C est composé principalement des pics de la phase β . Nous pouvons néanmoins observer la présence de trois pics situés aux positions $2\theta = 4,55^\circ$, $4,7^\circ$ et $5,38^\circ$. Le pic situé à $4,55^\circ$ est caractéristique d'une phase de structure tétragonale qui n'est autre qu'un oxyde de titane, le rutile. Les deux autres pics situés à $4,7^\circ$ et $5,38^\circ$ sont quant à eux, relatifs à la phase α qui a précipité à la surface de l'échantillon due à son enrichissement en oxygène au cours de la mise en solution (cf. paragraphe 4.1.1.1). Le deuxième spectre correspond au temps $t = 9$ minutes et à une température de 435 ° C. Des pics supplémentaires apparaissent. En effet, des doublets de raies sont présents aux mêmes positions angulaires que les pics théoriques de la phase α . L'étude du diffractogramme révèle donc la formation d'une autre phase.

Une analyse sur l'ensemble du domaine angulaire $0,75^\circ - 8,63^\circ$ a permis de confirmer que la totalité des raies supplémentaires de celles de la phase β et de la phase α , présente dans la couche enrichie en oxygène, est caractéristique d'une phase de structure orthorhombique avec notamment la raie située à $2\theta = 5,3^\circ$. La figure 4.9 représente le diffractogramme n° 22 obtenu au tout début du maintien à une température de 430 ° C sur lequel nous avons indexé l'ensemble des pics à l'aide du logiciel EVA en utilisant la base de données PDF2005 (ICDD, International Centre for Diffraction Data).

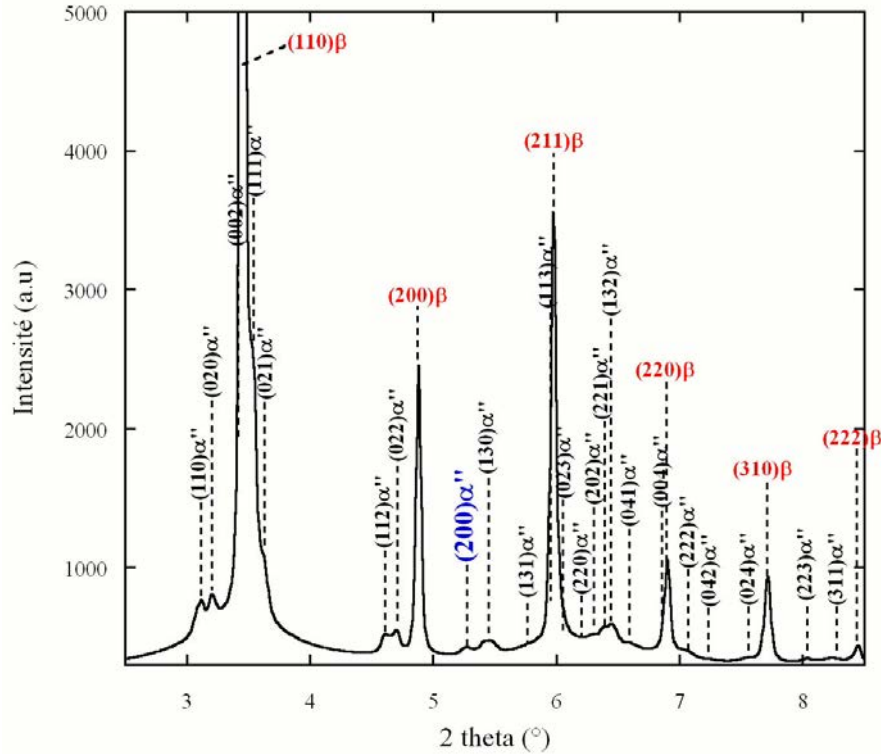


FIG. 4.9 – Diffractogramme n° 22 obtenu au tout début du maintien à 424 °C, montrant l'existence des pics caractéristiques de la phase α'' et de la phase β .

Cette phase α'' a déjà été mise en évidence dans la littérature. Elle a été observée pour la première fois par Bagariatski et al. [87] au cours de trempe dans les alliages de titane-niobium, puis par J.P Mornioli et al. [88] dans les mêmes alliages de titane et dans les mêmes conditions. Comme nous l'avons déjà mentionné, dans le cas des alliages β métastables, tel que le β Cez, S. Bein [84] a supposé son existence après transformation isotherme à basse température. Béchet et al [83] l'a également observé dans l'alliage Ti17 et dans les mêmes conditions. La phase α'' appartient au groupe spatial Cmcm [89]. La description complète de cette phase est donnée dans l'annexe C.

Au début du maintien, c'est principalement cette phase α'' qui se forme. Lorsque la transformation de phases progresse, l'intensité des pics caractéristiques de la phase α'' augmente au détriment de l'intensité des pics de β qui diminuent fortement. Nous pouvons noter également que la largeur à mi-hauteur des pics des deux phases augmente également. Après 69 min de maintien, le diffractogramme

présente des pics très larges. Sur le diagramme de diffraction obtenu au temps $t = 180$ min, les doublets de pics de la phase α'' ne sont plus discernables. Néanmoins, le pic situé à $5,3^\circ$, caractéristique de la phase orthorhombique, est toujours présent. Ceci permet donc d'affirmer qu'il existe toujours une structure de type orthorhombique. Cela permet aussi de comprendre la difficulté d'interpréter les diagrammes de diffraction obtenus en fin de transformation.

Pour le deuxième essai, les diffractogrammes obtenus au cours du refroidissement à 495°C et 483°C , mettent en évidence des pics aux mêmes positions que ceux de la phase α . La largeur de ces pics permet de conclure que ces derniers sont composés d'un mélange des pics caractéristiques de phases α'' et α . Les pics très larges sont encore présents sur les diffractogrammes acquis au début du maintien. L'augmentation du temps de maintien se traduit sur les clichés par une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics. Ceci permet de conclure qu'au cours de l'avancement de transformation, la contribution des pics de phase α augmente au détriment de celle des pics de phase α'' .

4.1.1.3.2 Cinétique de transformation de phases à 424°C

Après avoir caractérisé l'ensemble des phases présentes au cours de la transformation, nous avons déterminé quantitativement l'évolution des fractions massiques des phases en présence. Celles-ci sont présentées figure 4.10 en fonction du temps. Nous avons également porté l'évolution de la température.

Comme pour les maintiens à hautes températures, une faible fraction de phase α (inférieure à 3%_m) se forme au cours du refroidissement entre 920°C et 424°C . Lors du maintien, on observe rapidement une forte augmentation de la fraction massique de phase α'' . A partir de 8 minutes de maintien, $f_{\alpha''}$ est de 33 %_m, nous ne pouvons plus quantifier nos diffractogrammes avec une seule phase α'' ¹. Nous avons alors considéré que le produit de transformation est un mélange de phases α'' et α . La progression de la transformation se traduit alors par une augmentation de f_α et $f_{\alpha''}$. Au temps $t = 28$ min, la fraction massique de phase α'' atteint un taux de 55 %_m et semble diminuer légèrement au cours du temps. La fraction massique de phase α , quant à elle, augmente continûment entre 8 min et 28 min de maintien de 3%_m à 17%_m, puis continue à augmenter légèrement pour les temps supérieurs.

¹Pour quantifier les fractions de chaque phase, nous définissons les paramètres de maille des phases en présence, notamment ceux de la nouvelle phase. Nous avons ainsi défini ceux de la phase α'' en début de transformation. Cependant, nous n'avons pas pu ajuster les diffractogrammes en ne considérant que la formation de phase α'' (en tenant compte d'une variation homogène de ses paramètres de maille). Nous avons donc exploité nos diffractogrammes avec deux phases : la phase α (HCP) et une phase α'' (orthorhombique).

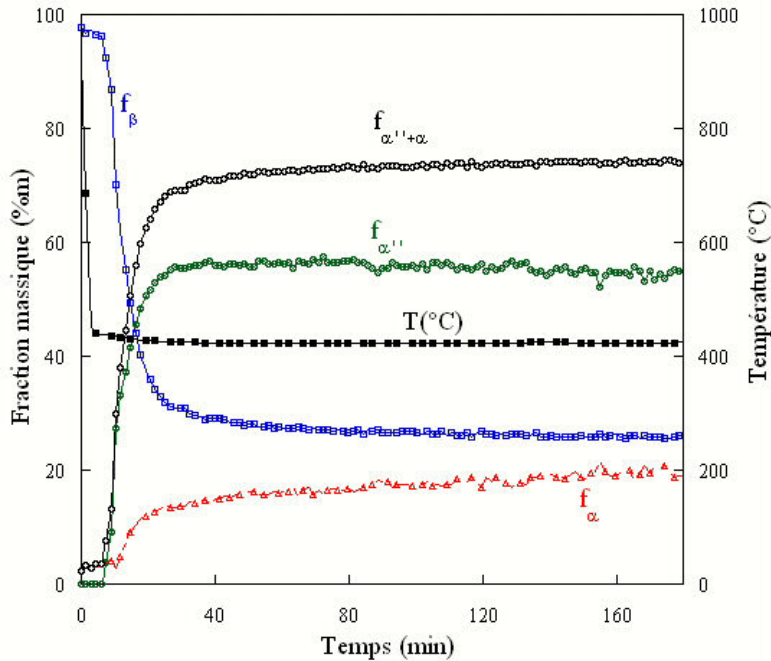


FIG. 4.10 – Evolution de $f_{\alpha''}$, f_α , $f_{\alpha'' + \alpha}$, f_β et de la température en fonction du temps, au cours du maintien à 424 °C.

L'évolution de f_β montre une forte diminution entre $t = 8$ min et 28 min, puis reste sensiblement constante jusqu'à la fin du maintien.

4.1.1.3.3 Cinétique de transformation de phases à 477 °C

A cette température de transformation, les diffractogrammes montrent des pics de phase α très larges. L'ajustement parfait de ces derniers n'a pu être obtenu qu'en considérant les deux phases α et α'' , comme phases transformées. Les évolutions de fraction massique des phases ainsi obtenues au cours du temps, sont données figure 4.11.

La transformation de phases commence avant même que la température de maintien soit atteinte. Les évolutions de fraction de phases α et α'' sont différentes de celles obtenues à 424 °C. f_α et $f_{\alpha''}$ augmentent rapidement dès le début du maintien. Au temps $t = 21$ min, $f_{\alpha''}$ atteint un maximum de 33%_m et diminue pour les temps supérieurs au profit du taux de phase α . Après 180 min de maintien, nous obtenons 15%_m de phase α'' et 60%_m de phase α ².

²Nous avons également exploité les diffractogrammes en ne considérant que la phase α comme phase transformée. Les résultats obtenus montrent que l'évolution du taux de phase α est très

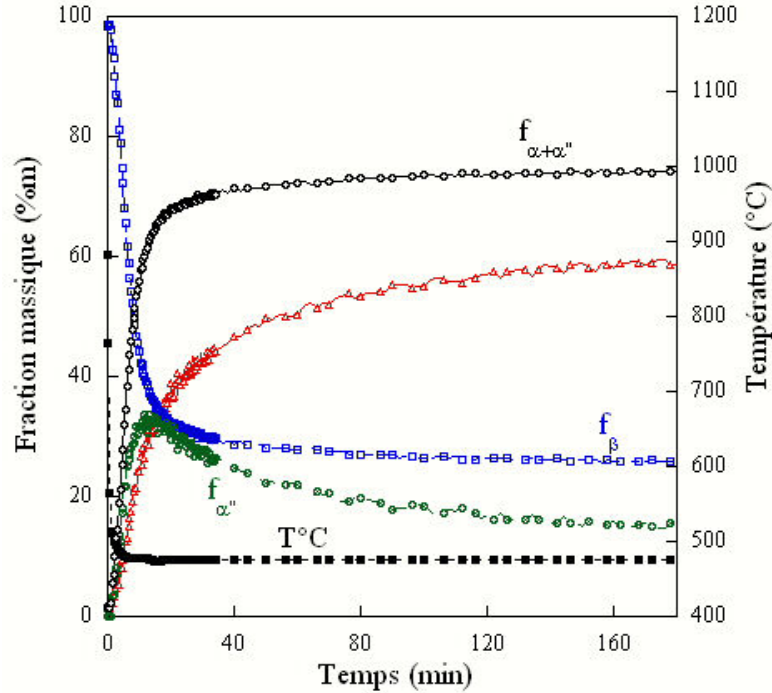


FIG. 4.11 – Evolution de $f_{\alpha''}$, f_{α} , $f_{\alpha''+\alpha}$, f_{β} et de la température en fonction du temps, au cours du maintien à 477 °C.

4.1.2 Caractérisation microstructurale

Après traitement, les échantillons ont été observés par microscopies optique et électronique à balayage. Les microstructures sont présentées ci-dessous. Après un maintien à 748 °C pendant 3 heures (figure 4.12a), la microstructure se compose majoritairement de précipités de morphologies de type α_{GB} présents au niveau des joints de grain et de précipités lamellaires de type α_{WGB} .

La figure 4.12b montre la microstructure issue de la transformation isotherme à 708 °C. La phase α de morphologies α_{GB} et α_{WGB} est toujours présente mais en faible quantité. La morphologie présente majoritairement est α_{WI} . Celle-ci se présente sous forme de vannerie de fines aiguilles au coeur des grains. Nous pouvons également noter que les plaquettes de α_{WGB} sont beaucoup plus fines et moins longues dans ce cas, par rapport à celles obtenues au cours du maintien à 748 °C.

La microstructure issue du maintien à 620 °C (figure 4.13a) est majoritairement composée de précipités de morphologie α_{WI} . En comparaison, ces précipités sont beaucoup plus fins que ceux observés après un maintien à 708 °C.

similaire à l'évolution du taux de phase $\alpha + \alpha''$.

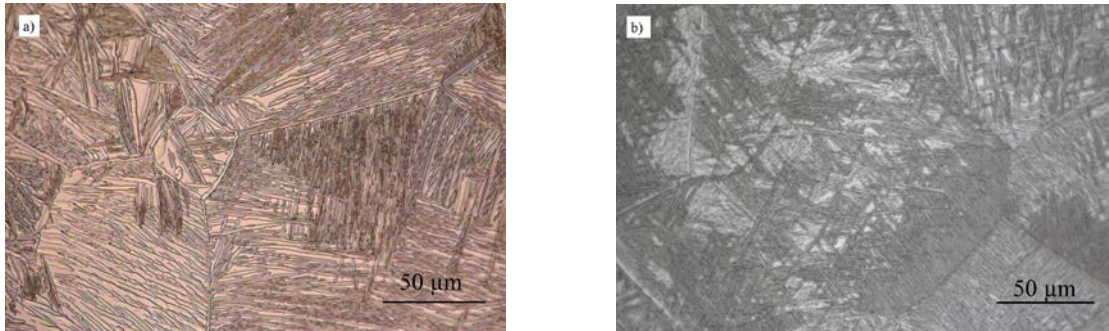


FIG. 4.12 – Micrographies optiques de l'alliage Ti17 obtenues (a) après un maintien à 748 ° C et (b) après un maintien à 708 ° C/s.

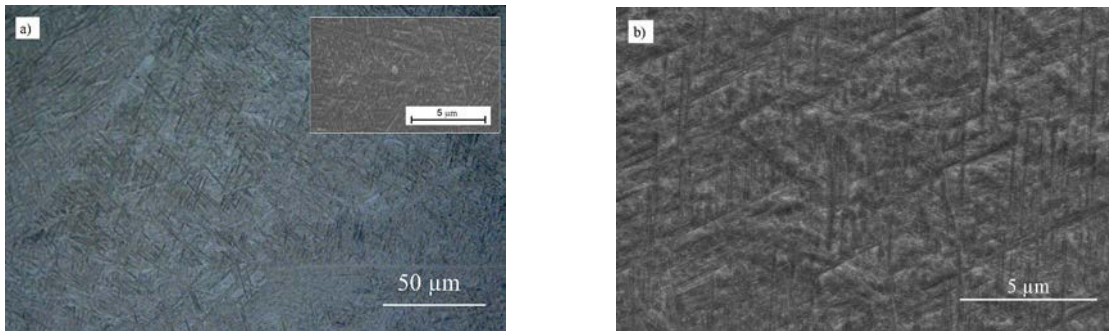


FIG. 4.13 – Micrographies optiques de l'alliage Ti17 obtenues (a) après un maintien à 620 ° C et (b) après un maintien à 477 ° C.

A 477 ° C, la microstructure, présentée figure 4.13b, montre des précipités intragranulaires de taille plus fine que ceux obtenus à 708 ° C.

La figure 4.14a montre la micrographie de l'alliage Ti17 obtenue après 3 heures de maintien à 424 ° C. La microstructure est plus difficilement observable en MEB. A plus fort grandissement, une observation par MEB à très haute résolution (figure 4.14b), permet de visualiser la très fine précipitation après attaque chimique. Une telle mise en évidence ne peut être obtenue en mode BSE.

Les deux microstructures (figures 4.14a et 4.14b) mettent en évidence deux familles de précipités de tailles différentes. Les précipités les plus grossiers sont de forme aciculaire et fins (de quelques μm de longueur). La seconde famille de précipités apparaît entre ces gros précipités et sont de taille nanométrique.

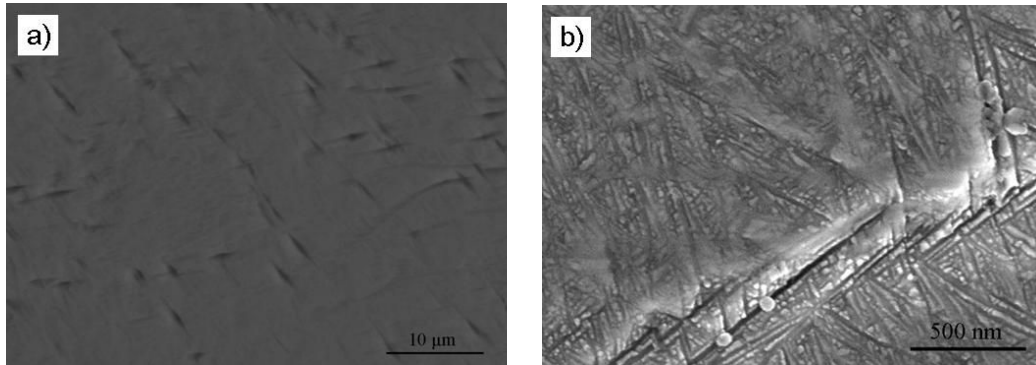


FIG. 4.14 – Microstructures de l'alliage Ti17 obtenues en fin de traitement isotherme à 424 ° C. Observations en MEB-SE (a) et en MEB ultra haute résolution (b), échantillon attaqué au réactif de Kroll.

4.1.3 Evolution des paramètres de maille

Comme pour la transformation de phases au chauffage, nous avons suivi l'évolution des paramètres de maille comme l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

4.1.3.1 Evolution des paramètres a_α , c_α et a_β au cours du maintien à 748 ° C

Au cours des changements de phases en condition isotherme, les principales sources de variations des paramètres de maille sont la composition chimique des phases et leur état mécanique (en faisant l'hypothèse que les faibles variations de température ne conduisent pas à des variations importantes des paramètres de maille). La figure 4.15a montre l'évolution des variations relatives des paramètres de maille a_α , c_α et a_β obtenues, en fonction du temps, depuis le dernier point à 920 ° C et pendant le maintien de 3 heures à 748 ° C. La valeur de référence, utilisée pour déterminer les variations, correspond à celle mesurée à température ambiante avant traitement. Pour faciliter la corrélation entre les variations des paramètres de maille et l'évolution de la fraction massique de la phase α , nous les avons également tracées en fonction du taux de phase précipitée (figure 4.15b).

Concernant la phase β , nous pouvons observer une première diminution de a_β , associée à la contraction thermique du matériau au cours du refroidissement entre 920 ° C et 748 ° C. Durant le maintien, a_β diminue de manière sigmoïdale lorsque le taux de phase α augmente et atteint une valeur constante à partir du temps $t = 91$ min lorsque la transformation est terminée. En se reportant à la figure 4.15b, l'évolution du paramètre a_β se traduit par une diminution non linéaire, lorsque la

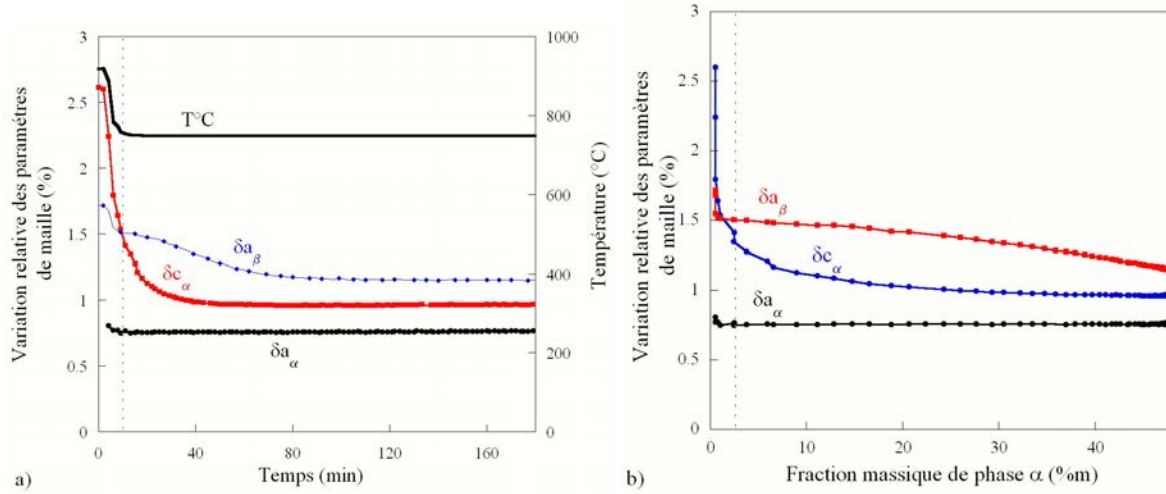


FIG. 4.15 – Evolution de la variation relative des paramètres de maille de α et β et de la température (a) en fonction du temps, (b) en fonction de la fraction massique de phase α (maintien à 748 °C) ($a_\beta^0 = a_\beta$ à 25 °C).

fraction massique de phase α augmente, montrant clairement que la variation de a_β est directement associée à la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha + \beta$.

Pour la phase α , la courbe de δa_α reste constante tout au long du maintien, exceptée au début du refroidissement entre 920 °C et 748 °C où elle diminue légèrement. Par contre, δc_α diminue fortement jusqu'au temps égal à 10 min, c'est à dire lorsque f_α augmente de 0,5%_m à environ 2,5%_m au cours du refroidissement. Ensuite, δc_α continue à diminuer légèrement durant le maintien jusqu'à ce que f_α soit égal à environ 25%_m. Lorsque f_α augmente de 25%_m à 47%_m, c_α reste constant.

4.1.3.2 Evolution des paramètres a_β au cours des maintiens aux différentes températures

Comme pour la température de transformation de 748 °C, nous avons obtenu les évolutions des paramètres de maille des phases en fonction du temps pour les autres températures de maintien.

Pour comparer les évolutions des paramètres de maille a_β obtenues au cours des différents maintiens, nous avons tracé leurs variations relatives $\frac{a_\beta - a_\beta^0}{a_\beta^0}$ en fonction du taux d'avancement de transformation, normalisé par rapport à la fraction massique maximale (%) ($f_\alpha / f_\alpha^{final}$). Dans ce cas, la valeur a_β^0 correspond à la

valeur du paramètre a_β mesurée au début du maintien avant transformation et à la température considérée, dans le but d'éliminer la contribution thermique. Il faut bien garder en tête que la normalisation suivant l'axe des abscisses conduit à comparer le comportement pour des taux de phases α formés différents. En fin de transformation, la fraction massique de phase α est de 47%_m à 748 ° C, 56%_m à 708 ° C, 64%_m à 620 ° C, 74%_m à 477 ° C et 75%_m à 424 ° C. Les résultats sont exposés figure 4.16a pour les transformations de phases réalisées à 748 ° C, 708 ° C, 620 ° C et figure 4.16b pour les transformations à 620 ° C, 477 ° C, 424 ° C.

Dans le cas de la transformation à 748 ° C, la variation relative de a_β diminue continûment avec le taux d'avancement de transformation. Nous n'observons pas de relation linéaire entre les évolutions relatives de paramètre de maille et l'avancement de la transformation. Pour une transformation à 708 ° C, nous observons toujours une diminution non linéaire de la variation relative de a_β . Dans tous les cas, l'amplitude de variation en fin de transformation augmente lorsque la température de transformation décroît. Cette tendance est respectée dans le cas de la transformation à 620 ° C. De plus, la variation de a_β diminue plus rapidement en fin de transformation et atteint une valeur de -0,83% lorsque la transformation est terminée.

Pour les températures de transformation plus faibles (424 ° C et 477 ° C), le comportement du paramètre a_β est différent (figure 4.16b). A 424 ° C, celui-ci peut se décomposer en trois étapes. Dans un premier temps, a_β reste sensiblement constant jusqu'à environ 60% d'avancement de la transformation. Ensuite, il diminue lentement de 60 à 80% d'avancement et chute fortement entre 80 et 100%. Pour une température de transformation de 477 ° C, le comportement est intermédiaire entre celui obtenu à 620 ° C et 424 ° C. Jusqu'à un taux d'avancement de 55%, il y a une diminution du paramètre de maille, mais de plus faible amplitude que pour 620 ° C. Elle est de l'ordre de grandeur de celle mesurée à 748 ° C. Enfin, une forte diminution est observée à la fin de la transformation. De plus, l'amplitude maximale de variation de a_β mesurée est plus élevée à 477 ° C, en comparaison à celle obtenue à 424 ° C, alors que les taux de phases formées sont proches ($f_{\alpha+\alpha''}=74\%$ à 477 ° C et $f_{\alpha+\alpha''}=75\%$ à 424 ° C).

4.1.3.3 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction

Après avoir étudié l'évolution du paramètre de maille a_β au cours de l'avancement de transformation, il nous a semblé intéressant d'étudier également le comportement de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)\beta$ ³. Le choix du pic $(200)\beta$ pour étudier l'évolution de la largeur à mi-hauteur, repose sur le fait qu'aucun autre pic

³Par la suite, appelé FWHM (Full Width Half Maximum).

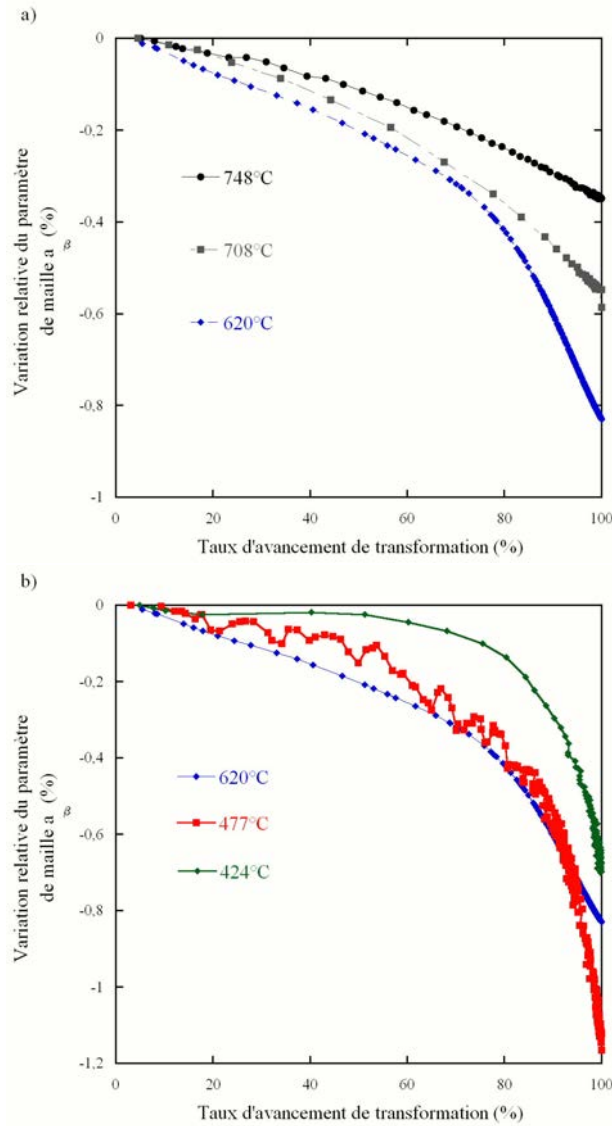


FIG. 4.16 – Variations relatives du paramètre de maille a_β (a) au cours des maintiens à 748 °C, 708 °C et 620 °C et (b) au cours des maintiens à 620 °C, 477 °C et 424 °C, tracées en fonction du taux d'avancement de la transformation normalisé.

apparaît à cette position angulaire lors de la transformation.

Avant de comparer les évolutions de FWHM obtenues au cours des différents maintiens, nous allons détailler, dans un premier temps, l'évolution de ce paramètre obtenue au cours du refroidissement de 920 °C à 748 °C et pendant le maintien

à 748 °C en fonction du temps (figure 4.17a). L'évolution du taux de phase α a également été reportée.

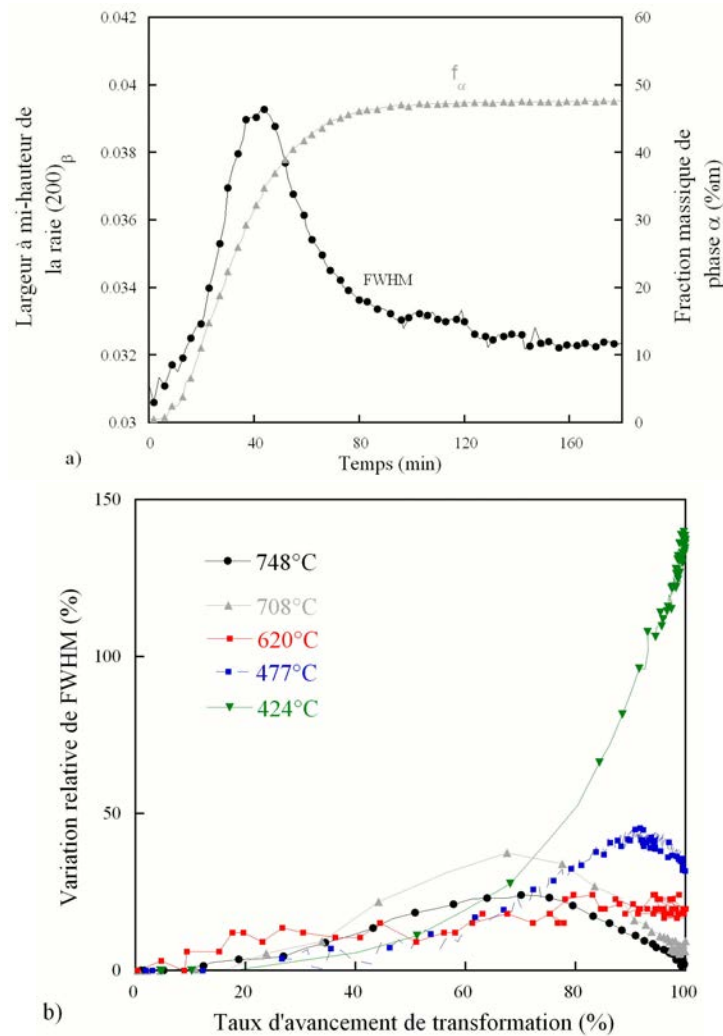


FIG. 4.17 – (a) Evolutions de FWHM et du taux de phase α , en fonction du temps, lors du maintien à 748 °C, (b) comparaison des évolutions relatives de FWHM à 748 °C, 708 °C, 620 °C, 477 °C et 424 °C, en fonction du taux d'avancement de transformation.

Le saut de température de 920 °C à 748 °C (entre le temps $t = 0$ et $t = 5$ mn) se traduit par une faible augmentation de la largeur à mi-hauteur. Lorsque la transformation se produit, FWHM augmente fortement pour atteindre un maximum de 0,0397 au temps $t = 42$ min. La fraction massique de phase α est alors

de 34%*m*. Puis, FWHM diminue. Lorsque la transformation est terminée ($t = 100$ mn), FWHM a une valeur de 0.033. Nous voyons que pour les temps supérieurs à 100 mn, FWHM continue à diminuer.

L'influence de la température de transformation sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie $(200)_\beta$ est présentée figure 4.17b, sur laquelle nous avons reporté la variation relative de FWHM en fonction du taux d'avancement de transformation. Deux raisons expliquent le choix de raisonner en terme de variation relative de FWHM : (i) l'utilisation de différents détecteurs lors des essais (en effet, FWHM est dépendante de la résolution des détecteurs utilisés) et (ii) l'élimination de la contribution des températures de maintien. La valeur de référence utilisée pour calculer les variations a été choisie au début du maintien avant transformation.

Pour les maintiens à 748 ° C et 708 ° C, les évolutions relatives de FWHM présentent la même allure. La largeur à mi-hauteur augmente de manière continue et atteint un maximum à 70% d'avancement de la transformation, puis elle décroît. A la fin du maintien, la largeur à mi-hauteur mesurée est sensiblement égale à celle obtenue avant transformation. La différence majeure entre les deux températures de transformation est la valeur maximale de cette grandeur, une valeur plus élevée étant obtenue à 708 ° C. Il semblerait également qu'à 708 ° C, le maximum de FWHM soit légèrement décalé vers les taux d'avancement plus élevés.

L'évolution de FWHM obtenue au cours de la transformation à 620 ° C, présente une allure différente de celles obtenues à plus haute température. Au début de la transformation, la courbe montre une première augmentation entre 0 et 20% d'avancement de transformation. Ensuite, δ_{FWHM} semble rester constante jusqu'à 70% et réaugmente pour les taux d'avancement supérieurs. En plus de cette évolution, la courbe ne présente pas une allure continue. De fortes discontinuités sont présentes durant toute la transformation. Deux raisons expliquent ces résultats. La première est due à des effets de températures. En effet, l'évolution de la température montrait de fortes oscillations lors de cette expérience (± 40 ° C). Ces dernières sont dues au mode de chauffage (four à rayonnement) utilisé lors de l'essai. Nous avons estimé, par calcul, qu'une variation positive de 40 ° C engendre une variation de $\pm 0,004$ ° sur la valeur de FWHM. La seconde raison est due à la faible résolution de la Caméra FReLoN utilisée pour enregistrer les anneaux de Debye Scherrer au cours de l'essai (cf. chapitre 2).

Dans le cas de la transformation à 424 ° C et 477 ° C, les variations de δ_{FWHM} présentent des allures encore différentes des précédentes. Pour les deux températures, les valeurs sont plus faibles que celles obtenues à 748 ° C et 708 ° C pour

des taux de transformation inférieurs à 60%. A 424 ° C, la variation de δ_{FWHM} augmente de manière exponentielle entre 60% et 100%. A 477 ° C, pour les taux supérieurs à 60% d'avancement de transformation, la variation de δ_{FWHM} augmente. Elle atteint un maximum à 90% d'avancement de transformation et décroît ensuite. A la fin des maintiens à basse température, la largeur à mi-hauteur est plus élevée que celle mesurée avant transformation. A 424 ° C, FWHM est plus élevée de 145% par rapport à celle avant transformation. A 477 ° C, l'augmentation est de 40%.

4.1.3.4 Evolution des paramètres de maille de la phase α au cours des différents maintiens à hautes températures

Les évolutions de a_α et de c_α obtenues au cours des maintiens à 708 ° C et 620 ° C sont présentées figure 4.18 et figure 4.19 respectivement, en fonction du temps.

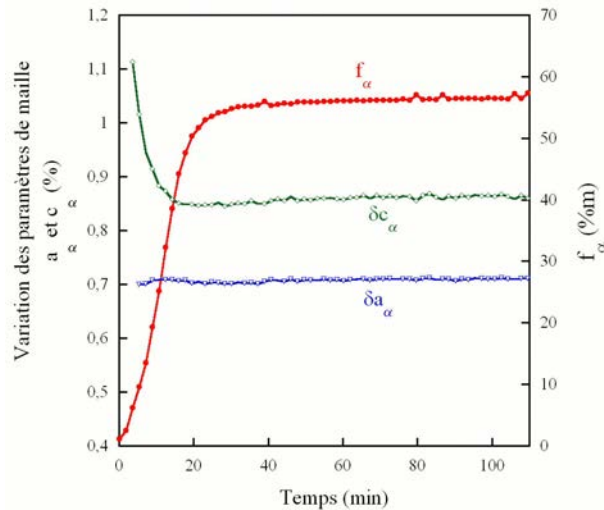


FIG. 4.18 – Variation relative des paramètres a_α et c_α et de l'évolution de f_α en fonction du temps à 708 ° C.

Dans le cas du maintien à 708 ° C, les variations relatives des deux paramètres a_α et c_α présentent les mêmes évolutions que celles obtenues au cours de la transformation de phases à 748 ° C.

Dans le cas du maintien à 620 ° C, l'évolution des paramètres de maille est légèrement différente. En effet, nous pouvons observer une forte diminution de c_α au cours du refroidissement de 920 ° C et 620 ° C. Ensuite, lorsque la température

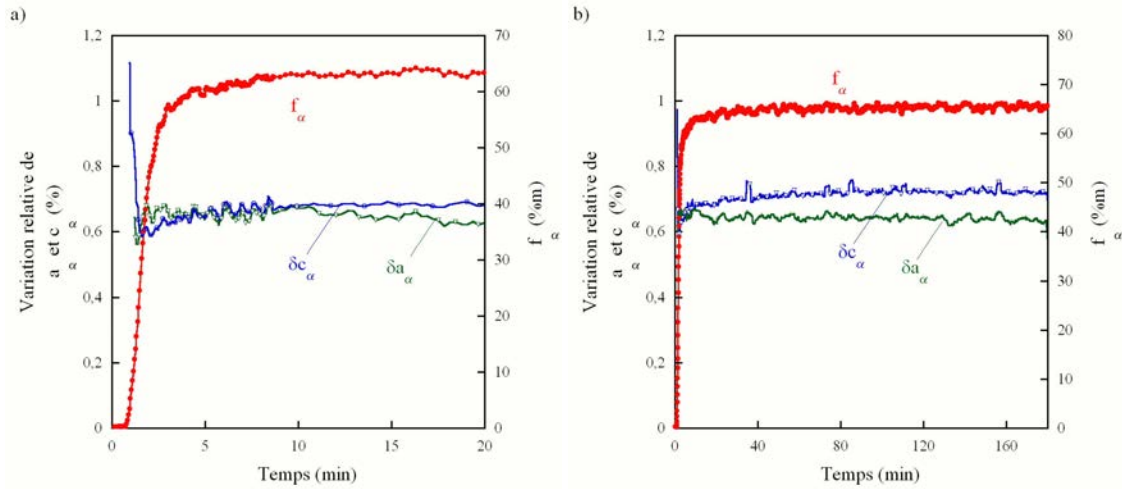


FIG. 4.19 – Variation relative des paramètres a_α et c_α et de l'évolution de f_α en fonction du temps à 620 °C, (a) dans les premiers instants et (b) tout au long du maintien.

de maintien est atteinte, c_α réaugmente légèrement dans les premiers instants de la transformation. Le paramètre de maille a_α , quant à lui, aurait tendance à diminuer.

4.1.3.5 Evolution des paramètres de maille des phases transformées au cours des maintiens à basse température

Dans le cas des transformations à basse température, l'affinement des diffractogrammes en considérant les deux phases α et α'' , nous a permis d'accéder à l'évolution de leurs paramètres de maille.

A 424 °C et 477 °C, les paramètres de maille a_α et c_α ont des comportements différents de ceux observés à plus haute température. Les résultats sont présentés, figures 4.20a et b, où nous avons reporté les variations relatives de a_α et c_α en fonction du temps, comme l'évolution de la fraction massique des phases α et α'' . Les valeurs de référence utilisées pour déterminer les variations relatives ont été choisies à température ambiante et à l'état initial.

Dans les deux cas, le paramètre a_α décroît très faiblement lorsque la transformation progresse alors que le paramètre c_α augmente. Dans le cas de la transformation à 477 °C, l'augmentation de c_α est beaucoup plus marquée. L'amplitude de ces variations, entre le début et la fin de la transformation, est de 0,06% pour δa_α et de 0,2% pour δc_α à 424 °C. Pour le maintien à 477 °C, l'amplitude de δa_α est égale = 0,14% et celle de δc_α est de 1,52%.

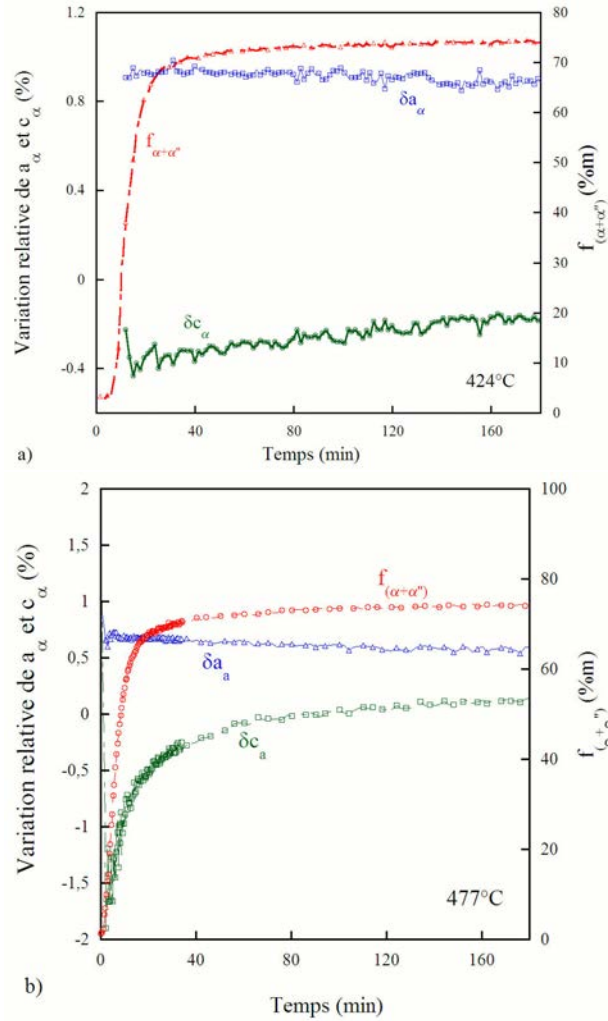


FIG. 4.20 – Variation relative des paramètres a_α et c_α et de l'évolution de $f_{(\alpha+\alpha'')}$ en fonction du temps (a) à 424 ° C et (b) à 477 ° C.

A 424 ° C, les paramètres de maille de la phase α'' déterminés dans les premiers instants de sa formation sont les suivants : $a_{\alpha''} = 3,029 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$, $b_{\alpha''} = 4,990 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$ et $c_{\alpha''} = 4,620 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux obtenus par S. Bein dans le cas de l'alliage β CEZ [84]. L'évolution des diffractogrammes montre que ces derniers subissent de fortes variations au cours de la transformation. Leurs variations relatives sont présentées figure 4.21a en fonction du temps de maintien. Les valeurs initiales des paramètres utilisées pour calculer ces variations sont celles citées précédemment.

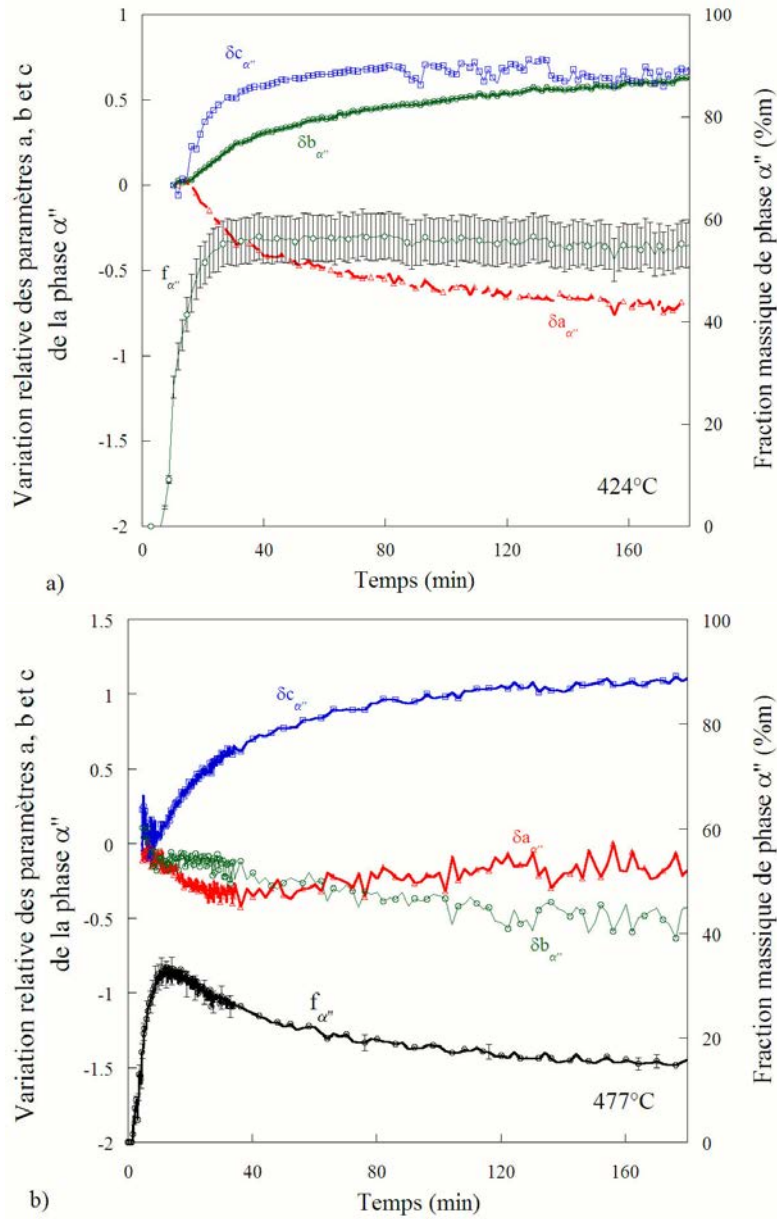


FIG. 4.21 – Variation relative des paramètres de maille $a_{\alpha''}$, $b_{\alpha''}$, $c_{\alpha''}$, (a) au cours du maintien à 424 ° C et (b) au cours du maintien à 477 ° C.

Pour des taux de phase α'' formés et inférieurs ou égaux à 33%_m, les valeurs de paramètres de maille sont sensiblement constantes. Lorsque la transformation progresse et en ajustant nos diffractogrammes avec la formation de deux phases α et α'' , les paramètres de α'' varient fortement. $\delta a_{\alpha''}$ décroît, alors que $\delta b_{\alpha''}$ et

$\delta c_{\alpha''}$ croissent. De plus, on observe une évolution des paramètres de maille de α'' lorsque la quantité de $\alpha + \alpha''$ est sensiblement constante. Les paramètres $b_{\alpha''}$ et $c_{\alpha''}$ augmentent alors que le paramètre $a_{\alpha''}$ diminue.

A 477°C , les variations relatives des paramètres de maille sont légèrement différentes. Rappelons que l'ajustement des diffractogrammes est réalisé avec les deux phases $\alpha + \alpha''$ et que les évolutions de f_α et de $f_{\alpha''}$ sont différentes de celles obtenues à plus basse température.

Durant l'augmentation de $f_{\alpha''}$ (jusqu'à 35%_m), les paramètres de maille restent sensiblement constants. Après 16 min, lors de la diminution de $f_{\alpha''}$, on observe une diminution de $a_{\alpha''}$ jusqu'au temps $t = 40$ min suivi d'une légère augmentation pour les temps supérieurs. Le paramètre $b_{\alpha''}$ décroît faiblement en début de transformation, puis plus continûment. Enfin, le paramètre $c_{\alpha''}$ montre une évolution similaire à celle obtenue à 424°C .

4.2 Transformation au refroidissement en condition anisotherme

La transformation de phases $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ a également été étudiée au cours de refroidissements continus à vitesse constante depuis la température de mise en solution à 920°C jusqu'à température ambiante. Trois vitesses de refroidissement ont été réalisées : $V_{\text{ref}} = 0,05^\circ\text{C/s}$, $V_{\text{ref}} = 0,1^\circ\text{C/s}$ et $V_{\text{ref}} = 0,61^\circ\text{C/s}$.

4.2.1 Cinétique de transformation

La figure 4.22 représente les évolutions du taux de phase α en fonction de la température, au cours de refroidissements pour les trois vitesses étudiées.

Les trois courbes présentent la même allure : f_α augmente rapidement dès que la transformation commence. La transformation débute à la température de 748°C pour la vitesse de $0,05^\circ\text{C/s}$, de 730°C à la vitesse de $0,1^\circ\text{C/s}$ et de 650°C à la vitesse de $0,61^\circ\text{C/s}$. Comme attendu, les cinétiques sont d'autant plus rapides que la vitesse de refroidissement est élevée. Il peut être également noté que le taux final de phase α varie légèrement avec la vitesse de refroidissement : il est de 64%_m, 63%_m et 60%_m pour les vitesses de $0,05^\circ\text{C/s}$, $0,1^\circ\text{C/s}$ et $0,61^\circ\text{C/s}$ respectivement. Dans tous les cas, il n'y a plus d'augmentation de la fraction massique de phase α aux températures inférieures à environ 450°C .

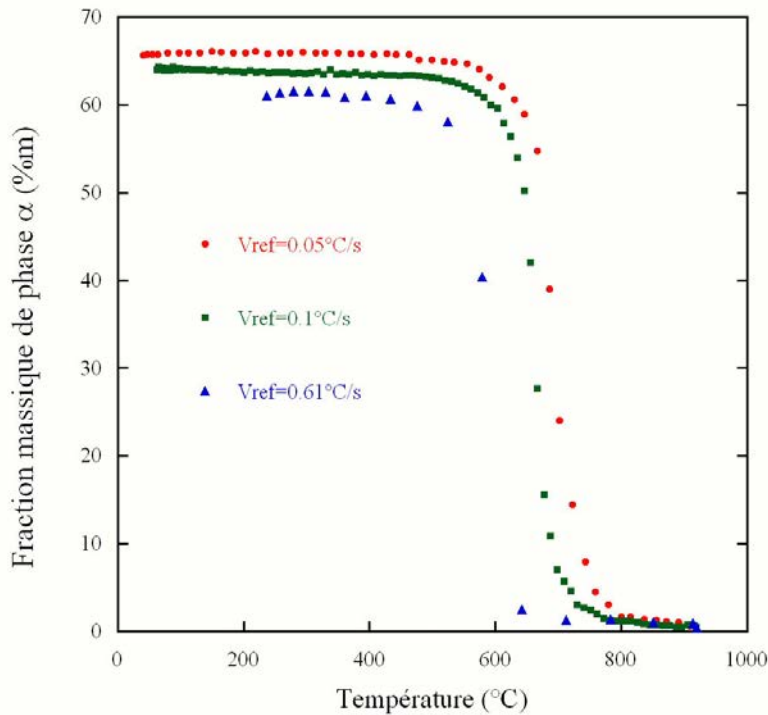


FIG. 4.22 – Evolutions de la fraction massique de phase α en fonction de la température obtenues pour différentes vitesses de refroidissement ($0,05^\circ\text{C/s}$, $0,1^\circ\text{C/s}$ et $0,61^\circ\text{C/s}$).

4.2.2 Caractérisation microstructurale

L'observation des microstructures a été réalisée afin d'observer les différentes morphologies de phase α obtenues à l'issue de ces trois refroidissements continus.

Pour une vitesse de refroidissement de $0,05^\circ\text{C/s}$ (figure 4.23a), les morphologies en présence sont α_{GB} au niveau des ex-joints de grains β et α_{WGB} . Pour la vitesse de $0,1^\circ\text{C/s}$ (figure 4.23b), la microstructure finale est également constituée de α_{GB} et de α_{WGB} . Néanmoins, les plaquettes de α_{WGB} sont plus nombreuses et plus fines. En plus de ces deux dernières morphologies, la microstructure présente de manière majoritaire la morphologie α_{WI} . Dans le cas du refroidissement rapide ($V_{ref}=0,61^\circ\text{C/s}$), la microstructure de l'alliage (figure 4.24) est composée majoritairement de plaquettes de morphologie α_{WI} . Nous pouvons remarquer également la présence de quelques colonies de plaquettes de morphologie α_{WGB} .

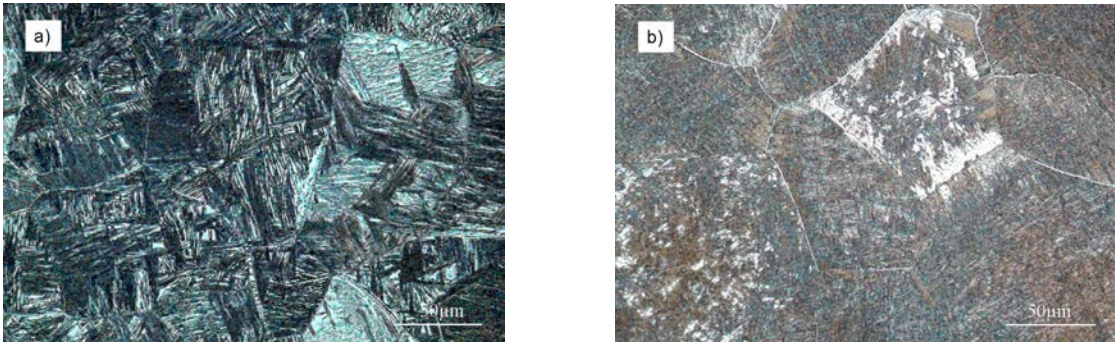


FIG. 4.23 – Micrographies optiques de l'alliage Ti17 obtenues après un refroidissement continu, (a) avec une vitesse de $0,05^\circ \text{C/s}$ et (b) avec une vitesse de $0,1^\circ \text{C/s}$.

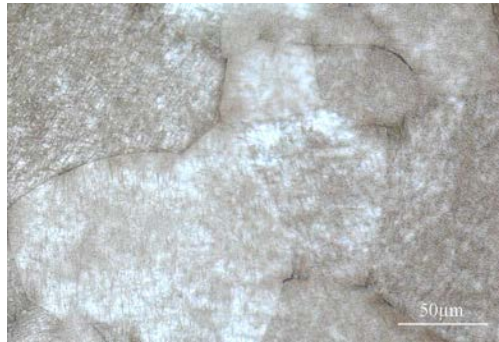


FIG. 4.24 – Micrographie optique de l'alliage Ti17 obtenue après un refroidissement continu à une vitesse de $0,61^\circ \text{C/s}$.

4.2.3 Evolution des paramètres de maille

Les variations relatives des paramètres de maille des deux phases en présence mesurées au cours du refroidissement sont tracées en fonction de la température figure 4.25 pour la vitesse de refroidissement de $0,05^\circ \text{C/s}$. L'évolution de la fraction massique de phase α a également été reportée.

Des comportements non linéaires sont obtenus pour les différents paramètres de maille. a_α diminue linéairement avec la température durant le refroidissement entre 700°C et 300°C avec une pente égale à 1.10^{-5}K^{-1} . Le paramètre c_α montre un comportement différent. En effet, deux étapes peuvent être mises en évidence : une première diminution avec une variation moyenne de $6 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ mesurée entre 825°C et 690°C , correspondant à une augmentation de 1,5% à 32% de phase α respectivement ; et une seconde diminution avec une pente plus faible et égale à $1,1 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, proche de celle obtenue pour a_α dans la gamme de température

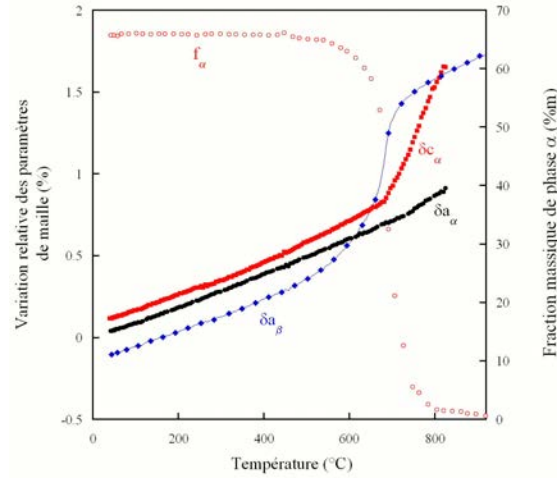


FIG. 4.25 – Variation relative des paramètres a_α , c_α et a_β au cours du refroidissement entre 920°C et la température ambiante avec une vitesse de refroidissement de $0,05^\circ\text{C/s}$.

(690°C - 300°C) et correspondant à $f_\alpha \geq 0,32$.

Considérant le paramètre a_β , une diminution linéaire est mesurée entre 920°C et 748°C , avec une variation moyenne de $1,35 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Entre 750°C et 450°C , le paramètre diminue brutalement et de manière non linéaire. Cette diminution se produit dans le domaine de température où f_α augmente. Aux températures inférieures à 485°C , a_β continue à diminuer mais avec une variation moyenne égale à celle mesurée pour a_α et c_α .

Nous avons ensuite comparé les évolutions des paramètres de maille a_β obtenues au cours des trois refroidissements avec des vitesses différentes, figure 4.26.

Les trois courbes présentent la même allure. Les résultats sont en bon accord avec les cinétiques de transformation présentées figure 4.22. En effet, la variation non linéaire de a_β est décalée vers les basses températures lorsque les vitesses de refroidissement augmentent. Il est intéressant de remarquer que lorsque la transformation est achevée (à environ 400°C), la valeur du paramètre a_β dépend de la vitesse de refroidissement. En effet, à 400°C , les fractions massiques de phase α obtenues sont voisines pour les trois vitesses alors que les valeurs de a_β sont différentes. Celles-ci sont égales à : $3,2409 \pm 10^{-4} \text{Å}$ pour $V_{ref} = 0,05^\circ\text{C/s}$, à $3,2447 \pm 10^{-4} \text{Å}$ pour $V_{ref} = 0,1^\circ\text{C/s}$ et à $3,2502 \pm 10^{-4} \text{Å}$ pour $V_{ref} = 0,61^\circ\text{C/s}$.

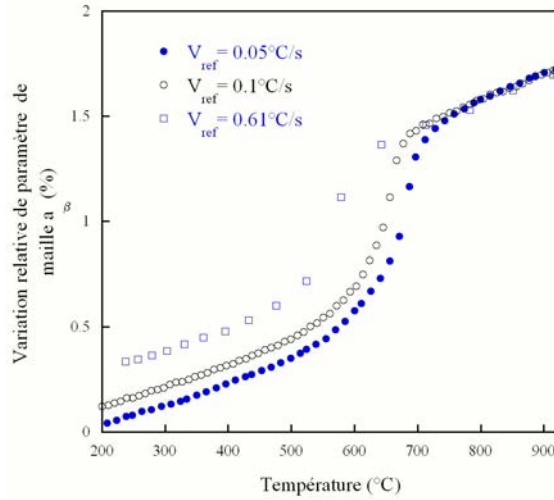


FIG. 4.26 – Variation relative du paramètre a_β au cours du refroidissement entre 920°C et la température ambiante pour les trois vitesses $0,05^\circ\text{C/s}$, $0,1^\circ\text{C/s}$ et $0,61^\circ\text{C/s}$.

4.2.4 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de la phase β

La figure 4.27a représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie $(200)\beta$ au cours du refroidissement de 920°C à 25°C , avec une vitesse de $0,05^\circ\text{C/s}$. Nous avons également reporté l'évolution de f_α . Pour les trois essais correspondants, nous avons utilisé le même détecteur, le MAR 345.

Entre 920°C et 780°C , la largeur à mi-hauteur reste sensiblement constante et égale à $0,03345^\circ$. Aux températures inférieures, FWHM augmente brutalement pour atteindre un maximum à 686°C . Dans la même gamme de température, f_α augmente de 4% à 40%. Ensuite, la largeur à mi-hauteur diminue jusqu'à 620°C alors que f_α continue à augmenter. Entre 620°C et la température ambiante, la transformation de phases est terminée, mais FWHM ré-augmente légèrement.

L'influence de la vitesse de refroidissement sur les évolutions de la largeur à mi-hauteur de la raie $(200)\beta$ en fonction de la température est portée figure 4.27b. Nous pouvons, tout d'abord, observer que plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus l'augmentation brutale de la largeur à mi-hauteur se décale vers les basses températures. Pour la vitesse de refroidissement de $0,1^\circ\text{C/s}$, la variation de la largeur à mi-hauteur, lors de la transformation de phases, présente un maximum, mais beaucoup moins marqué que pour la vitesse de $0,05^\circ\text{C/s}$. Pour la vitesse de

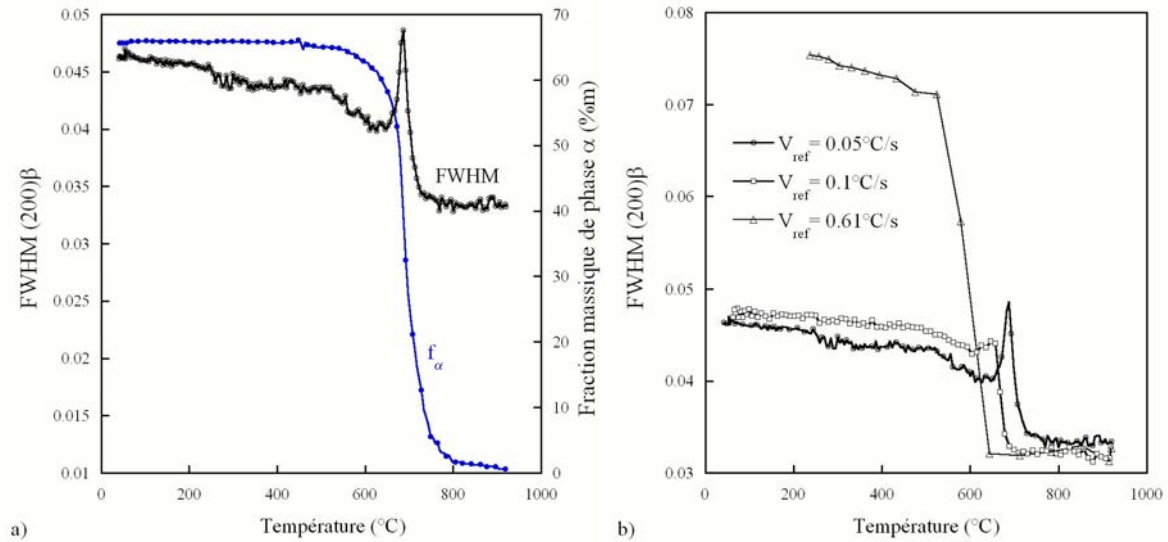


FIG. 4.27 – Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (200) β et du taux de phase α en fonction de la température, au cours du refroidissement avec une vitesse de 0,05 °C/s (a) et comparaison de FWHM pour les trois vitesses (b).

0,61 °C/s, ce maximum n'est plus présent. De plus, l'amplitude de l'augmentation est d'autant plus élevée que la vitesse est grande. Enfin, dans la gamme de température (400 °C-200 °C), FWHM augmente dans tous les cas mais la variation moyenne est plus élevée dans le cas de la vitesse rapide (0,61 °C/s).

4.3 Influence du chemin thermique

Pour l'alliage β métastable Ti17, un refroidissement rapide depuis le domaine monophasé β à haute température, conduit à une structure β métastable à température ambiante. Nous avons donc étudié l'évolution de cette phase β métastable au cours du chauffage et du revenu à diverses températures. L'état β métastable est obtenu en réalisant préalablement une remise en solution à 920 °C pendant 15 min, suivie d'une trempe au gaz (helium) jusqu'à température ambiante. Ce traitement a été réalisé dans un four sous vide dans le but de limiter la contamination en oxygène à haute température.

Les revenus ont été réalisés à trois températures différentes : 440 °C, 520 °C et 640 °C. L'influence de la vitesse de chauffage pour atteindre la température de revenu a également été étudiée. Pour cela, trois vitesses de chauffage ont été utilisées : 0,7 °C/s, 3,5 °C et 4 °C/s.

Au cours de l'étape de chauffage, la mesure de la température est considérée comme "qualitative", car les traitements préalables de calibration en température, avec thermocouple soudé à l'échantillon, n'ont pas été systématiquement réalisés. Néanmoins, celle-ci a pu être déterminée par l'intermédiaire de l'évolution du paramètre de maille a_β ⁴. De plus, pour tous les traitements réalisés, un thermocouple positionné à 1 mm au dessus de l'échantillon enregistrait la température.

Nous allons présenter les résultats en trois parties. Dans la première partie, nous présentons le comportement au cours du chauffage jusqu'à 640 ° C avec une vitesse d'environ 0,7 ° C/s suivi d'un maintien à cette même température pendant 4 heures. L'influence de la température de revenu sera présentée dans une deuxième partie. Pour finir, nous considérons l'influence de la vitesse de chauffage.

4.3.1 Revenu à 640 ° C avec une vitesse de chauffage de 0,7 ° C/s

4.3.1.1 Etat initial

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'état initial des échantillons, caractérisé par DRX correspond à 100% de phase β métastable. Cet état β métastable est confirmé avec le diagramme de diffraction des rayons X enregistré à température ambiante, avant traitement (fig.4.28). Seuls les pics caractéristiques de la phase β , cubique centrée, sont mis en évidence⁵.

Le paramètre de maille a_β déterminé à partir de ce diffractogramme est égal à $3,2546 \pm 10^{-4}$ Å.

4.3.1.2 Caractérisation des phases au cours du chauffage

La figure 4.29 montre l'évolution des diagrammes de diffraction obtenus à différents instants au cours du chauffage jusqu'à 640 ° C, suivi d'un maintien à cette même température pendant 4 heures. Pour compléter cette figure, nous donnons dans l'annexe I, l'évolution de l'ensemble des diffractogrammes (en vue de dessus) obtenue au cours de cet essai.

Les conditions de l'essai sont telles que le premier diffractogramme a été enregistré à une température de 250 ° C.

Jusqu'à 280 ° C, aucune évolution n'est détectée. Entre 284 ° C et 420 ° C, des pics apparaissent aux positions $2\theta = 5,58^\circ$ et $6,5^\circ$. Ces derniers sont caractérisés

⁴en supposant que ce dernier augmente linéairement avec la température tant qu'aucune transformation ne se produit.

⁵Les analyses par MET montrent très souvent la présence de phase ω anisotherme.

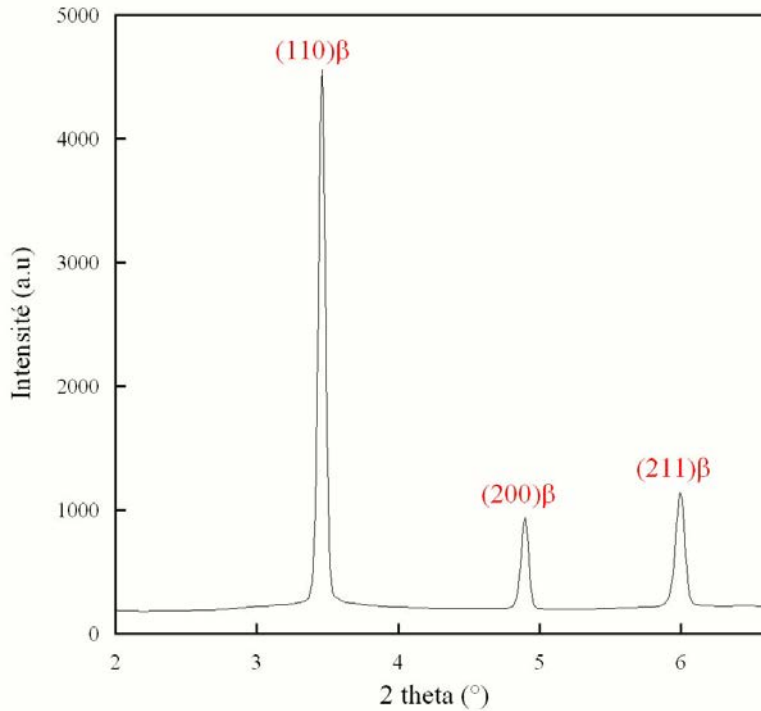


FIG. 4.28 – Diagramme de diffraction de l'alliage Ti17, enregistré à température ambiante pour l'état β métastable.

tiques d'une phase de structure hexagonale simple, appelée ω . L'existence de cette phase ω a été reportée par de nombreux auteurs dans les alliages de titane [90–94]. En plus des raies caractéristiques de la phase ω , les diffractogrammes nous ont permis de mettre en évidence un pic supplémentaire à la position $2\theta = 4,1^\circ$ (figure 4.30). Celui-ci ne peut pas être indexé avec ceux de la phase ω . Ceci permet donc d'affirmer qu'il est caractéristique d'une autre phase que nous appellerons β_2 par la suite. L'analyse de l'ensemble des diffractogrammes montre que cette phase β_2 apparaît dans le même domaine de température que la phase ω . Les premières analyses de ce pic montrent qu'il pourrait s'indexer avec une phase de structure cubique à face centrée. Entre 284°C et 420°C , l'évolution des pics caractéristiques des phases ω et β_2 ne montrent pas de fortes variations. Leurs maximums d'intensité restent très faibles et montrent ainsi que leur fraction massique est peu élevée (quelques pourcents). Concernant les pics de la phase β , aucune variation sensible d'intensité n'est observée.

A partir de 400°C , les raies caractéristiques de la phase β_2 et de la phase ω disparaissent pour laisser place à des doublets de pics présents aux mêmes positions que ceux de la phase α . L'ensemble de ces pics est caractéristique d'une phase de

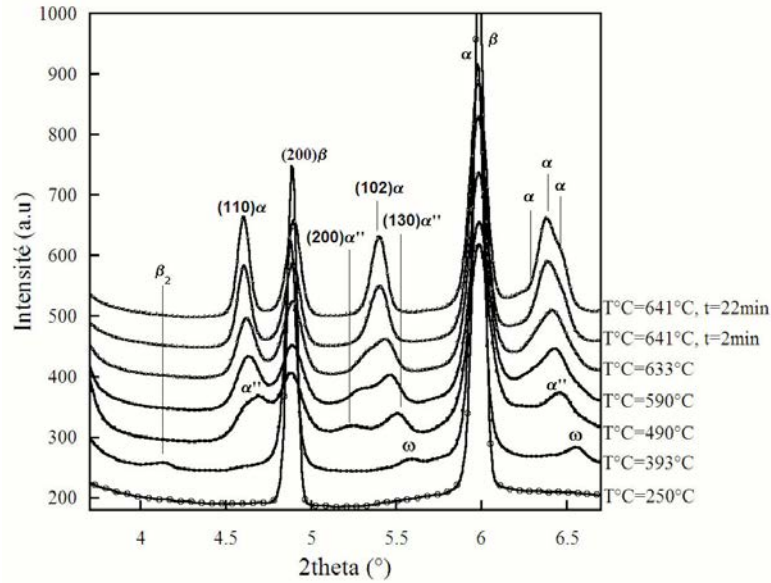


FIG. 4.29 – Superposition des diagrammes de diffraction obtenus au cours du chauffage jusqu'à 640 ° C ($V_c=0,7^\circ \text{C/s}$) suivi d'un maintien à cette même température durant 4 heures.

structure orthorhombique, similaire à celle observée au cours de la transformation de phases en condition isotherme à 424 ° C après une remise en solution à 920 ° C (en chemin direct).

Lorsque la température augmente, les diffractogrammes évoluent fortement. L'intensité des pics de la phase α'' augmente rapidement au détriment de l'intensité des pics de la phase β . La position des pics des deux phases subissent également de fortes variations angulaires. Concernant la phase α'' , ces variations sont clairement observées avec le pic $(200)_{\alpha''}$ et le pic $(130)_{\alpha''}$. Le pic $(200)_{\alpha''}$ se décale vers les grandes valeurs de 2θ et le pic $(130)_{\alpha''}$ se déplace vers les petites valeurs de 2θ . À partir de la valeur de température de 535 ° C, il est difficile de discerner les doublets de pics caractéristiques de la phase α'' . Seuls des pics très larges sont caractérisés (cf fig.4.29, spectre enregistré à $T^\circ \text{C}=633^\circ \text{C}$). À cet instant, nous pouvons supposer que ces derniers correspondent à un mélange de pics de phases α et α'' . Durant le maintien à 640 ° C, les pics s'affinent et leur largeur à mi-hauteur diminue. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les pics caractéristiques de phase α'' disparaissent en laissant place uniquement à des pics caractéristiques de la phase α . En fin de transformation, les diffractogrammes présentent des pics fins de phase α et phase β .

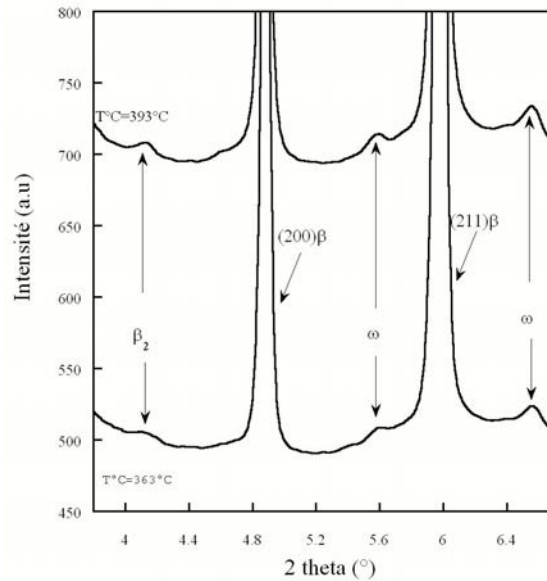


FIG. 4.30 – Grandissement de deux diagrammes de diffraction obtenus au cours du chauffage ($V_{ref}=0,7^\circ \text{C/s}$) à 363°C et 383°C .

4.3.2 Influence de la température de revenu

L'influence de la température de revenu a été étudiée en réalisant des revenus à 440°C et 520°C . Les figures 4.31a et b montrent l'évolution des diffractogrammes obtenus au cours de ces deux essais. Comme précédemment, nous avons reporté en annexe I, les évolutions de l'ensemble des diagrammes de diffraction obtenus au cours de ces essais. Dans les deux cas, les vitesses de chauffage utilisées sont similaires et sont égales à $0,7^\circ \text{C/s}$ pour le revenu à 520°C et de $0,55^\circ \text{C/s}$ pour le revenu à 440°C .

Au cours du chauffage, les évolutions des diagrammes de diffraction pour ces deux essais, sont similaires et en bon accord à celle obtenue pour l'essai à 640°C . Les phases ω et β_2 apparaissent en premier, puis disparaissent pour laisser place à la phase orthorhombique α'' à partir de 420°C . Pour le maintien à 440°C , après 4 heures de revenu, les pics caractéristiques de la phase α'' sont présents et très larges. Le pic $(200)_{\alpha''}$ est toujours présent. Ces différentes observations permettent de conclure que le produit de transformation obtenu pourrait être composé d'un mélange de phase α'' et α .

Dans le cas du maintien à 520°C , après 4 heures de maintien, les pics présents à $4,6^\circ$ et $5,4^\circ$ peuvent s'indexer avec une phase de structure hexagonale compacte. Dans tous les cas, les diffractogrammes mettent en évidence la présence de β .

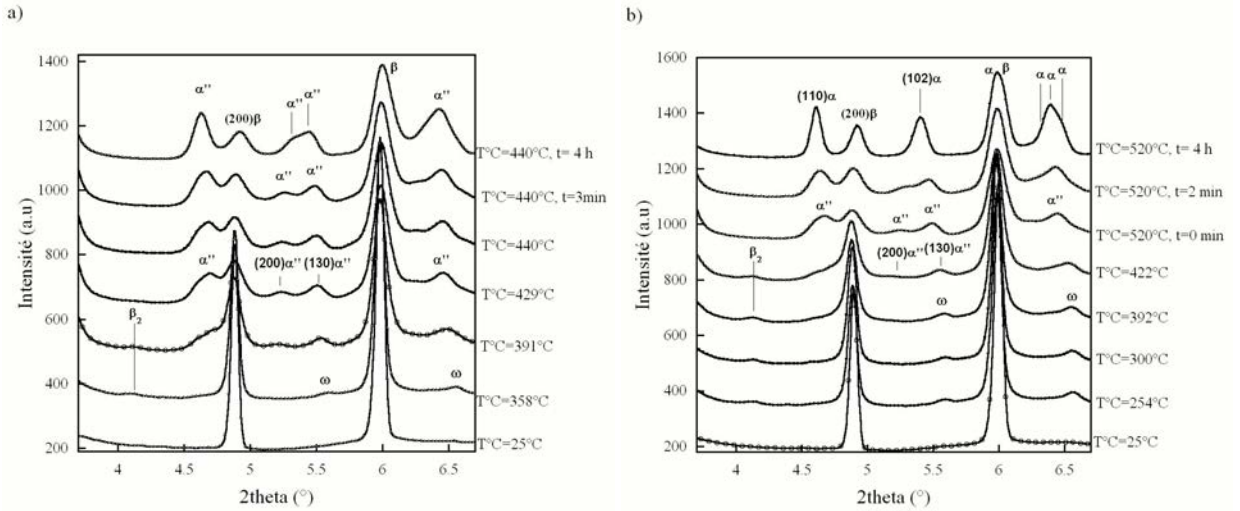


FIG. 4.31 – Superposition des diffractogrammes obtenus (a) au cours du chauffage jusqu'à 440 ° C ($V_c = 0,55$ ° C/s) suivi d'un maintien à cette même température pendant 4 h et (b) au cours d'un chauffage jusqu'à 520 ° C ($V_c = 0,7$ ° C/s) suivi d'un maintien à 520 ° C pendant 4 heures.

4.3.3 Influence de la vitesse de chauffage

L'influence de la vitesse de chauffage est illustrée figure 4.32 sur laquelle nous avons reporté l'évolution des diffractogrammes obtenus au cours d'un revenu à 640 ° C pour une vitesse de chauffage de 3,5 ° C/s.

Avec une vitesse de chauffage plus élevée, l'évolution des diffractogrammes obtenue est différente. En effet, nous n'observons pas l'apparition des pics caractéristiques des phases ω et β_2 . Les premiers changements observés sur les diagrammes de diffraction ont lieu à partir de 420 ° C, avec l'apparition des pics caractéristiques de la phase α'' . Comme dans les cas précédents, ces derniers varient fortement pour les températures supérieures à 420 ° C, notamment les pics $(200)_{\alpha''}$ et $(130)_{\alpha''}$ pour se confondre au pic $(102)_{\alpha}$ à partir de 614 ° C. Après 4 heures de maintien à 640 ° C, les diffractogrammes se composent uniquement des pics caractéristiques de la phase α et β .

4.3.4 Analyse quantitative

4.3.4.1 Cinétique de décomposition de la phase β

Après avoir identifié pour chacun des traitements, les différentes phases en présence et leur domaine d'existence, nous avons déterminé à partir des diffractogrammes et de manière quantitative, les cinétiques de transformation. Notons que

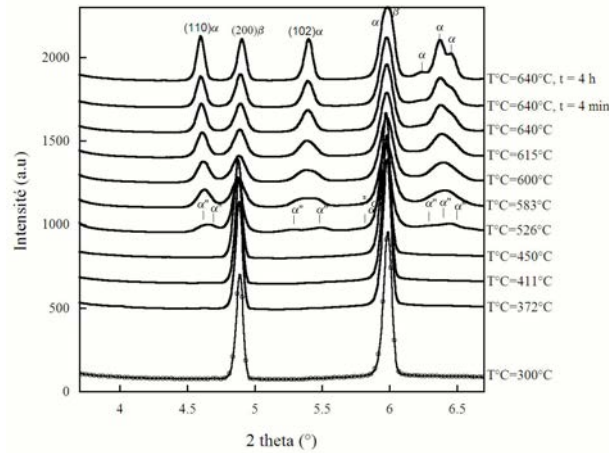


FIG. 4.32 – Superposition des diffractogrammes obtenus au cours du revenu à 640°C utilisant une vitesse de chauffage de $3,5^\circ\text{C/s}$.

pour cette analyse, la méthode pour affiner les diffractogrammes est légèrement différente de celle utilisée pour l'étude des transformations au cours de refroidissement direct. La différence se situe au niveau du domaine angulaire utilisé. En effet, dans ce cas, nous avons utilisé le domaine angulaire $4,5^\circ - 5,68^\circ$. Celui-ci prend en compte le pic (200) de la phase β , (102) et (120) de la phase α et (112), (022), (200), (130) de la phase α'' . Les incertitudes concernant les fractions massiques des phases, ainsi que leurs paramètres cristallins sont donc plus élevées, comparées avec celles habituellement obtenues. Concernant les fractions massiques, la barre d'erreur est de 8%. Pour les paramètres de maille, la précision de la mesure est de $\pm 10^{-3}\text{ \AA}$.

De plus, l'intensité des pics de diffraction caractéristiques des phases ω et β_2 étant trop faible, nous n'avons pas pu les prendre en compte dans l'affinement. Les affinements réalisés sur les diffractogrammes correspondant, donnent des fractions massiques de phase ω inférieures à 5%_m.

Les figures 4.33a et b donnent l'évolution de la fraction massique des phases transformées ($\alpha'' + \alpha$), obtenue en fonction du temps au cours du chauffage à $0,7^\circ\text{C/s}$ jusqu'à 640°C (fig.4.33a) suivi d'un maintien à cette même température pendant 4 heures (fig. 4.33b).

Les résultats montrent que la cinétique de transformation se produit essentiellement au cours du chauffage. Elle commence à 280°C par la formation de phases ω et β_2 . La phase α'' apparaît à partir de 420°C . La fraction de phases formées augmente rapidement et atteint un maximum de 64%_m à une température de 490°C . A la fin du chauffage, $f_{\alpha+\alpha''}$ semble diminuer. Cette diminution se pour-

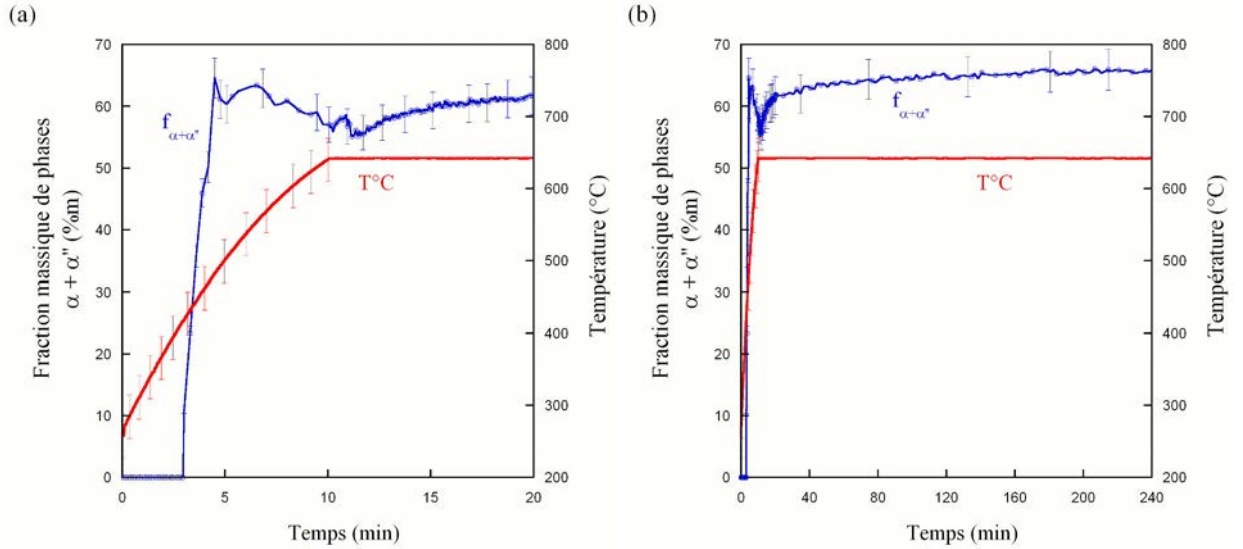


FIG. 4.33 – Evolution de la fraction massique de phases ($\alpha'' + \alpha$) obtenue en fonction du temps, (a) au cours du chauffage ($V_c = 0,7^\circ \text{C/s}$) jusqu'à 640°C suivi (b) du revenu à 640°C pendant 4 heures.

suit au cours du maintien à 640°C et atteint un minimum de $55\%m$ après $1,5$ min de maintien. Pour les temps de maintien supérieurs, $f_{\alpha+\alpha''}$ réaugmente légèrement. Au bout de 4 heures de maintien, la fraction massique de phase transformée est égale à $65\%m$.

Les cinétiques de transformation obtenues au cours des revenus à plus basses températures (440°C et 520°C) sont portées figure 4.34 en fonction du temps. Notons que dans le cas du maintien à 440°C , la vitesse de chauffage est plus faible et égale à $0,55^\circ \text{C/s}$. La vitesse de chauffage utilisée dans le cas du revenu à 520°C est quant à elle de $0,7^\circ \text{C/s}$.

L'évolution de $f_{\alpha+\alpha''}$ obtenue au cours du chauffage jusqu'à 520°C est similaire à celle obtenue lors du revenu à 640°C . La phase α'' apparaît à environ 420°C , puis, la fraction massique de phases transformées augmente rapidement pour atteindre un maximum de $79\%m$ à 495°C et diminue durant la fin du chauffage jusqu'à 520°C . Cette diminution se poursuit au début du maintien ($t = 1,3$ min). Ensuite, $f_{\alpha+\alpha''}$ réaugmente légèrement tout au long du maintien à 520°C . La fraction de phase transformée finale, obtenue après 4 heures de maintien, est de $69\%m$. L'évolution de la fraction massique de phases transformées ($\alpha + \alpha''$) déterminée au cours du revenu à 440°C (avec une vitesse de chauffage de $0,55^\circ \text{C/s}$) est en bon accord avec celles obtenues aux plus hautes températures. La phase α'' apparaît à environ 420°C et sa proportion augmente fortement pour les températures supérieures. La fraction massique de phases ($\alpha + \alpha''$) est de 64% lorsque la température

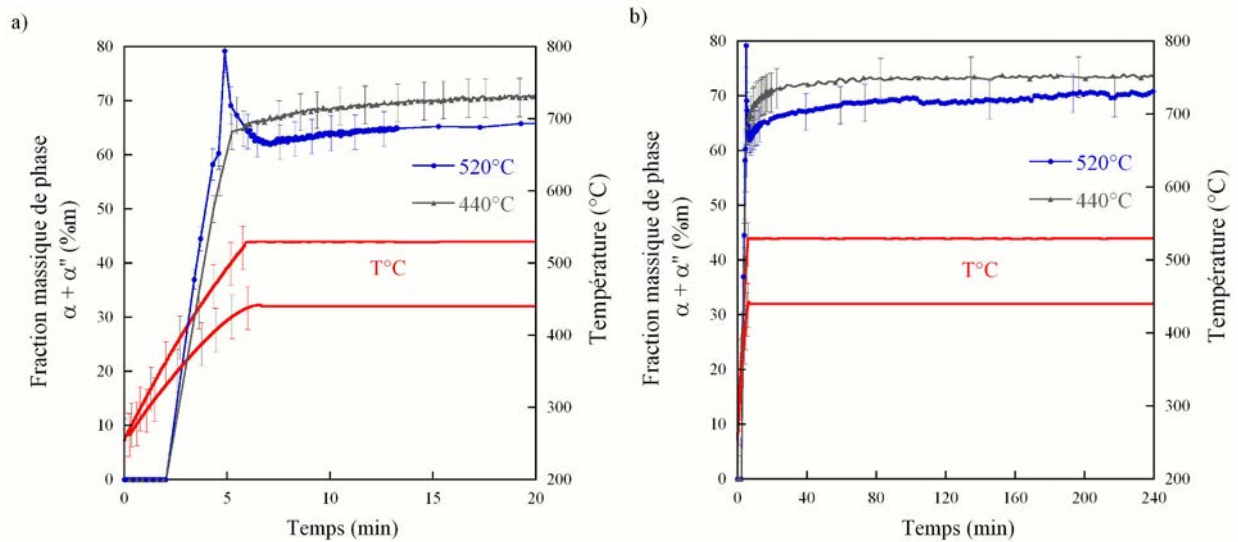


FIG. 4.34 – Comparaison des évolutions de fraction massique de phases ($\alpha'' + \alpha$) en fonction du temps obtenues, (a) au cours du chauffage jusqu'à 520 ° C ($V_c = 0,7$ ° C/s) et au cours d'un chauffage jusqu'à 440 ° C ($V_c = 0,55$ ° C/s), (b) au cours des revenus à 520 ° C et 440 ° C pendant 4 heures.

de revenu est atteinte. Durant le maintien à 440 ° C, $f_{\alpha+\alpha''}$ continue à augmenter légèrement. Après 4 heures de maintien, $f_{\alpha+\alpha''}$ est de 74%_m.

L'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation est présentée figure 4.35. Sur cette figure, nous avons comparé les évolutions de $f_{\alpha+\alpha''}$ obtenues en fonction du temps, au cours du revenu à 640 ° C pour les vitesses de chauffage de 0,7 ° C/s et 3,5 ° C/s.

Comme attendu, les cinétiques d'évolution de $f_{\alpha+\alpha''}$ sont décalées vers les plus hautes températures lorsque la vitesse de chauffage est de 3,5 ° C/s. La phase α'' apparaît à 433 ° C. La fraction massique des phases transformées augmente rapidement, pour atteindre 48%_m à 640 ° C. Elle continue à augmenter pendant 1,5 min de maintien ; à cet instant, $f_{\alpha+\alpha''}$ est égale à 60%_m. Durant le restant du maintien à 640 ° C, une légère augmentation se poursuit et au terme des 4 heures de revenu, $f_{\alpha+\alpha''}$ est égale à 64%_m.

Ainsi, pour la vitesse de chauffage rapide, une grande partie (48%_m) de transformation se fait entre 430 ° C et 640 ° C, alors que pour la vitesse de chauffage plus lente, les transformations se produisent entre 280 ° C et 500 ° C. Ceci a une conséquence sur la taille de grains α formés. En effet, comme le montre les microstructures présentées en annexe E, les microstructures obtenues après un chauffage lent sont beaucoup plus fines que celles obtenues après un chauffage rapide. Cette

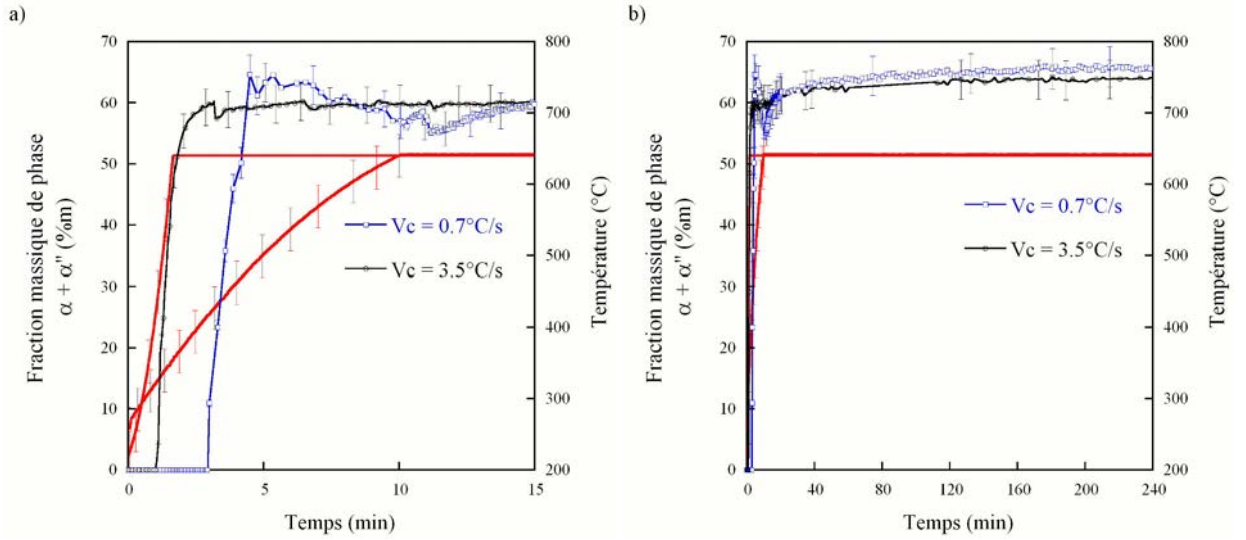


FIG. 4.35 – Comparaison des évolutions de la fraction massique de phases ($\alpha'' + \alpha$) obtenues en fonction du temps (a) au cours du chauffage jusqu'à 640°C (avec une vitesse de $0,7^\circ\text{C/s}$ et $3,5^\circ\text{C/s}$) et (b) tout au long des deux revenus à 640°C pendant 4 heures.

différence est associée à l'existence de la phase ω , qui est un site de germination préférentiel de α'' , et permet aussi une transformation à plus basse température, privilégiant la germination de la phase α'' .

4.3.4.2 Evolution des paramètres de maille a_β

Nous avons montré dans la partie 4.1.3.2, que la transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ en condition directe, conduit à une faible variation du paramètre a_β et ce jusqu'à environ 60% d'avancement de transformation. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'évolution de a_β au cours du revenu.

L'évolution du paramètre de maille a_β obtenue au cours du chauffage jusqu'à 640°C ($V_c=3,5^\circ\text{C/s}$), suivi d'un maintien à cette même température pendant 4 heures est présentée figure 4.36 en fonction du temps. Nous avons également reporté l'évolution de la température et de la fraction massique des phases ($\alpha + \alpha''$).

Le paramètre de maille a_β augmente au cours du chauffage mais présente des évolutions non linéaires. En traçant son évolution en fonction de la température, figure 4.37, une évolution linéaire est observée jusqu'à 300°C environ. La variation moyenne de δa_β obtenue entre 215°C et 300°C est de $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Entre 300°C et 370°C , la pente augmente et sa valeur est proche de $13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, correspondant à la variation moyenne de a_β avec la température obtenue au refroidissement

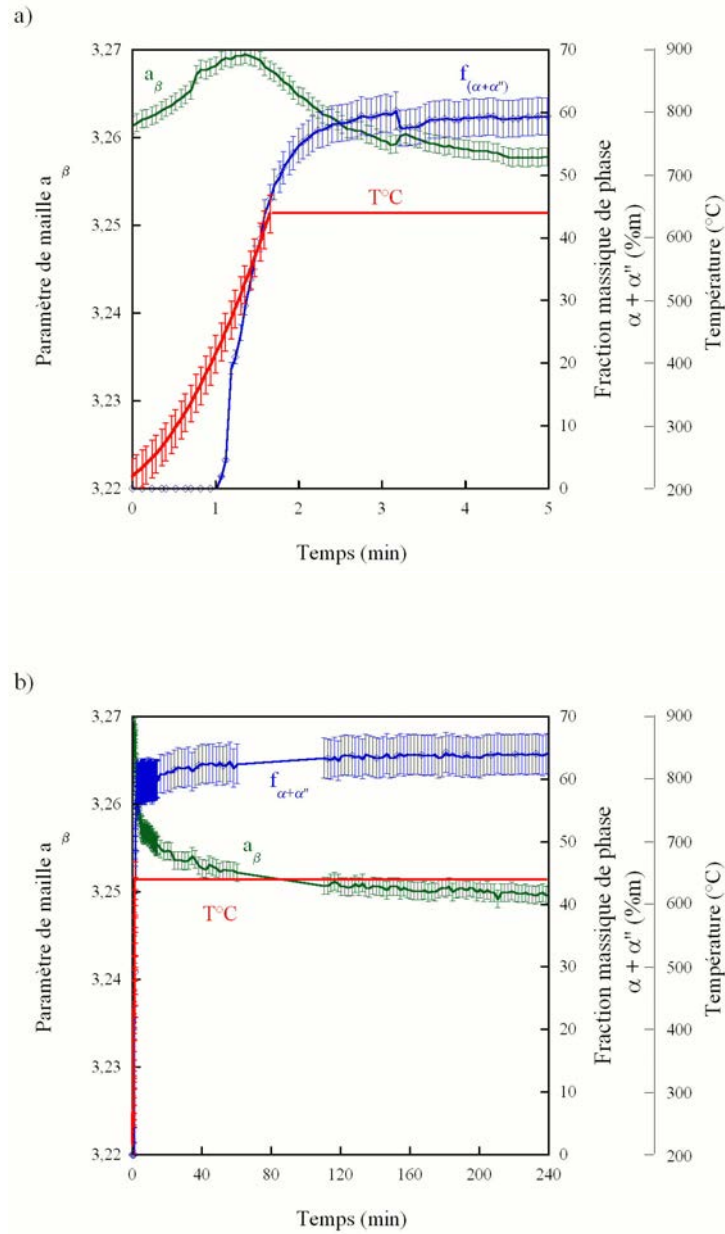


FIG. 4.36 – Evolution du paramètre de maille a_β , de la température et de $f_{\alpha+\alpha''}$ en fonction du temps (a) au cours du chauffage jusqu'à 640 °C ($V_c = 3,5$ °C/s), (b) au cours du maintien à 640 °C de 4 heures.

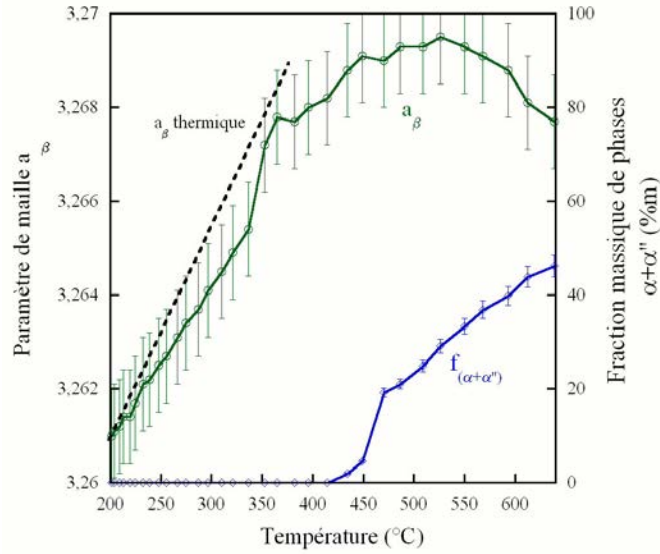


FIG. 4.37 – Evolution du paramètre de maille a_β et de $f_{\alpha+\alpha''}$ en fonction de la température au cours du chauffage jusqu'à 640°C ($V_c = 3,5^\circ\text{C/s}$).

à haute température. Entre 370°C et 520°C , a_β continue à augmenter mais de manière non linéaire, avec une dérivée seconde négative. A partir de 520°C , a_β diminue fortement, la pente est négative et ce jusqu'à environ 2 min après le début du maintien à 640°C . Ensuite, a_β continue à diminuer mais avec une faible variation. Au bout de 4 heures, a_β est égale à $3,249 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$.

L'influence de la vitesse de chauffage sur l'évolution du paramètre de maille a_β est présentée figure 4.38. Nous avons reporté l'évolution de a_β en fonction du temps obtenue au cours du chauffage, pour les deux vitesses de $0,7^\circ\text{C/s}$ et de $3,5^\circ\text{C/s}$.

L'évolution du paramètre a_β obtenue au cours du chauffage lent, est différente de celle observée avec une vitesse plus rapide. Entre 250°C et 400°C , a_β augmente et $\delta a_\beta / \delta T$ (figure 4.39), est de $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, c'est à dire deux fois plus faible que celle obtenue pour $3,5^\circ\text{C/s}$, dans le même domaine de température. Nous rappelons que dans ce cas, la phase ω précipite. Entre 400°C et 430°C , a_β augmente avec une pente plus élevée. Cette augmentation de a_β se produit lors de la précipitation de phase α'' , dont la fraction massique augmente de 10% à 37% m. A partir de 430°C (et 37% m de phases formées), a_β diminue brutalement et ce jusqu'à 550°C , température à laquelle $f_{\alpha+\alpha''}$ a atteint son maximum de 62% m.

Entre le temps $t = 6,5 \text{ min}$ (correspondant à une température de 550°C) et $t = 12 \text{ min}$, temps auquel la température de 640°C a été atteinte depuis quelques minutes, a_β réaugmente (avec une pente de $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et atteint un second

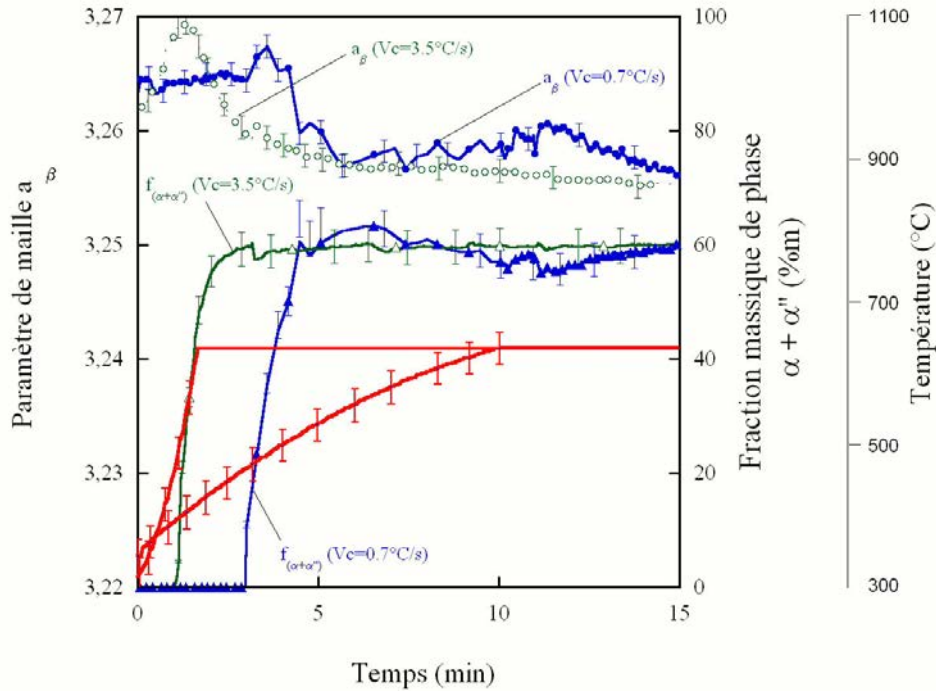


FIG. 4.38 – Comparaison des évolutions du paramètre de maille a_β , de la température et de $f_{\alpha+\alpha''}$ en fonction du temps, au cours du chauffage jusqu'à 640°C et durant les premiers instants du maintien à 640°C pour les vitesses de chauffage de $Vc=0,7^\circ\text{C/s}$ et $Vc=3,5^\circ\text{C/s}$.

maximum à $t = 12$ min. Cette discontinuité de a_β s'accompagne d'une diminution de $f_{\alpha+\alpha''}$ qui atteint également un minimum de $55\%m$ à $t = 12$ min. Pour les temps de maintien supérieurs, a_β suit la même évolution que celle obtenue au cours du revenu à vitesse de chauffage rapide. Après 4 heures de revenu à 640°C , a_β est égale à $3,248 \pm 10^{-3}$ Å et $f_{\alpha+\alpha''} = 65\%m$.

Les évolutions de a_β en fonction du temps obtenues au cours des revenus à 440°C , 509°C et 640°C sont présentées figure 4.40. Nous pouvons noter que pour les revenus réalisés à 509°C et 440°C , les vitesses de chauffage sont de $2,8^\circ\text{C/s}$ et de 2°C/s respectivement. De plus, dans le cas du maintien à 440°C , la quantification n'a pu être réalisée qu'à partir de $t = 3,8$ minutes.

L'évolution de a_β obtenue au cours du chauffage à $2,8^\circ\text{C/s}$ est similaire à celle

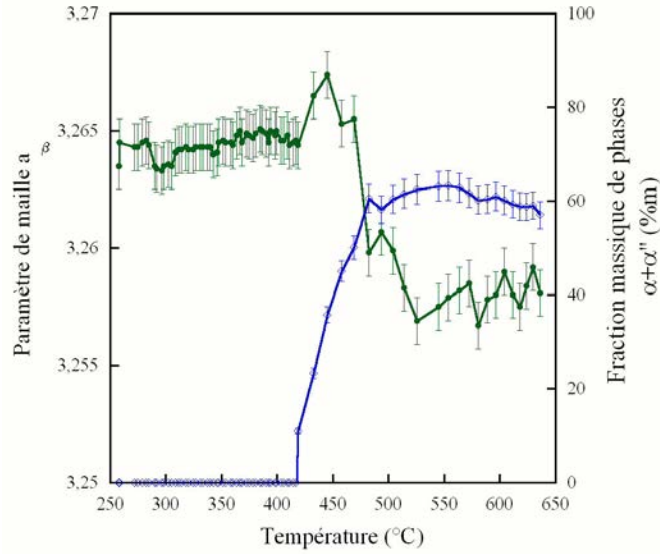


FIG. 4.39 – Evolution du paramètre de maille a_β et de $f_{\alpha+\alpha''}$ en fonction de la température au cours du chauffage jusqu'à 640 °C ($V_c = 0,7$ °C/s).

obtenue au cours du chauffage à 3,5 °C/s, mis à part un décalage vers les temps longs dû à la vitesse de chauffage plus faible. Dans ce cas, la transformation commence à environ 400 °C. Entre 400 °C et 460 °C, $f_{\alpha+\alpha''}$ augmente. Durant cette augmentation, a_β augmente avec une pente plus faible que dans le cas précédent. A partir de 460 °C, température à laquelle $f_{\alpha+\alpha''}$ est égale à 30%_m, a_β diminue.

La figure 4.40b montre l'évolution de a_β déterminée pour les trois températures de revenu ($V_c \approx 3$ °C/s). Pour les trois essais, a_β diminue fortement au début du maintien, lorsque la fraction de phases formées progresse encore, puis de manière plus lente et continue durant les 4 heures de revenu. La valeur du paramètre obtenue en fin d'essai est la plus élevée pour 640 °C et la plus faible pour 510 °C. Le tableau 4.1 rassemble les valeurs de a_β et de $f_{\alpha+\alpha''}$ déterminées après 4 heures de revenus pour les trois traitements.

4.3.4.3 Suivi des changements de phases par résistivité électrique

Les séquences de changement de phases ont également été étudiées par suivi en continu des variations de la résistivité électrique, pour les mêmes cycles thermiques que ceux réalisés lors des expériences par diffraction des rayons X. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à 640 °C pour deux vitesses de chauffage (0,7 °C/s et 3,5 °C/s). Le maintien à 640 °C a été de 30 minutes.

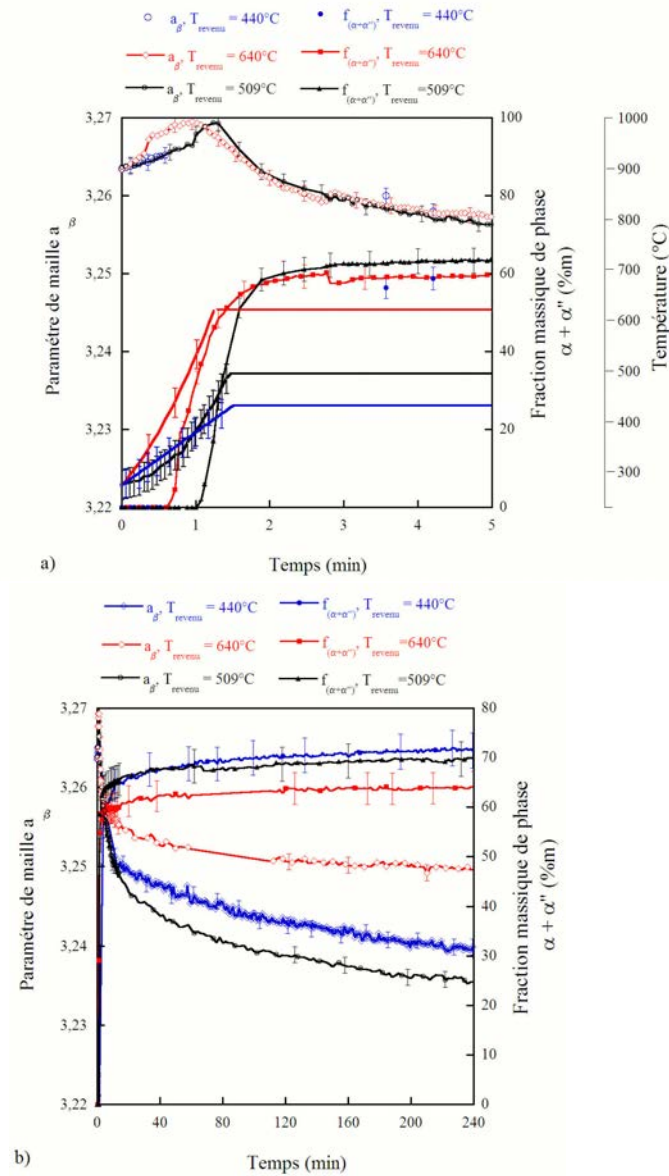


FIG. 4.40 – Evolution du paramètre de maille a_β et de $f_{\alpha+\alpha''}$ en fonction du temps (a) au cours du chauffage, (b) au cours des trois revenus à 640 ° C, 509 ° C et 440 ° C.

La figure 4.41a montre les évolutions de résistivité et de température en fonction

	a_β ($\pm 2 \pm 10^{-3}$ Å)	$f_{\alpha+\alpha''}$ (%m)
440 ° C	3,239	71
510 ° C	3,235	69
640 ° C	3,249	64

TAB. 4.1 – Comparaison des paramètres a_β et des fractions massique de phases transformées, obtenus après 4 heures de revenu à 440 ° C, 510 ° C et 640 ° C.

du temps au cours d'un chauffage à $0,7^\circ \text{C/s}$ jusqu'à 640°C et les évolutions de résistivité et de déformation en fonction de la température, figure 4.41b.

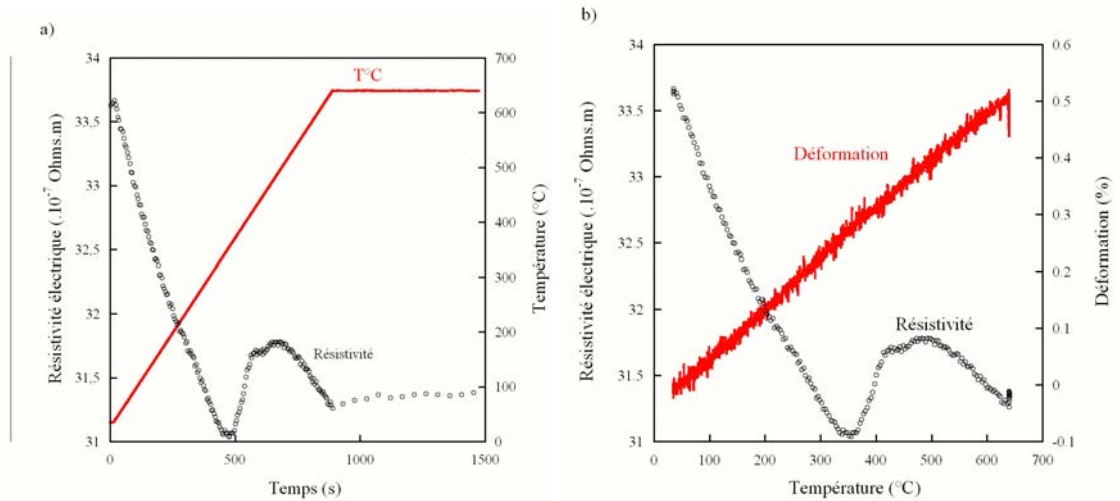


FIG. 4.41 – Evolutions de la résistivité électrique et de température en fonction du temps (a) et de la résistivité et de la déformation en fonction de la température (b) (revenu à 640°C , $V_c = 0,7^\circ \text{C/s}$).

Au cours du chauffage, la résistivité électrique diminue de $33,6 \times 10^{-7}$ Ohms.m et atteint un minimum de $31,1 \times 10^{-7}$ Ohms.m à 340°C . En traçant son évolution en fonction de la température, nous pouvons observer un changement de pente à environ 120°C . Aux températures supérieures à 340°C , elle augmente rapidement jusqu'à 420°C et atteint une valeur de $31,7 \times 10^{-7}$ Ohms.m. Entre 420°C et 450°C , elle reste sensiblement constante, pour ensuite réaugmenter rapidement et atteindre un maximum à 490°C . La fin du chauffage, entre 490°C et 640°C , se traduit par une diminution de la résistivité. Le maintien de 30 min à 640°C se traduit quant à lui par une légère augmentation de la résistivité. L'évolution de la déformation montre un comportement sensiblement linéaire. Le coefficient moyen de dilatation mesuré en fonction de la température (figure 4.41b) est de 8.2

$\times 10^{-6} K^{-1}$.

L'influence de la vitesse de chauffage est présentée figure 4.42.

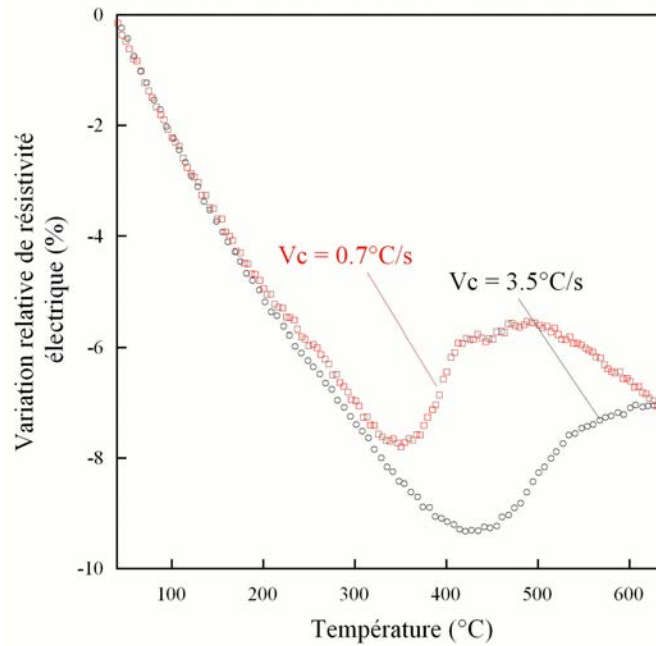


FIG. 4.42 – Variations relatives de résistivité électrique en fonction de la température, obtenues au cours des deux revenus à 640 °C pendant 30 min, pour deux vitesses de chauffage de 0,7 °C/s et de 3,5 °C/s.

Pour une vitesse de chauffage plus rapide, nous observons à nouveau une décroissance de la résistivité sur un plus grand domaine de température. Comme dans le cas du chauffage lent, une discontinuité est encore observée au cours de sa diminution mais semble être décalée vers les plus hautes températures (à environ 160 °C). La résistivité atteint un minimum à environ 420 °C. Aux températures supérieures, elle augmente de manière sigmoïdale jusqu'à la température de revenu. Au cours du revenu, la résistivité augmente légèrement avec le temps. Après 30 min de maintien à 640 °C, les variations de résistivité mesurées sont similaires pour les deux essais.

4.4 Discussion

La diffraction des rayons X à haute énergie nous a permis de caractériser quantitativement la nature des phases et les cinétiques de transformation ayant lieu au cours de refroidissements après une remise en solution à 920 ° C en conditions isotherme et anisotherme, mais également au cours de revenu à partir d'un état β métastable. Pour simplifier la lecture, nous utiliserons le terme de "condition directe" pour faire appel aux transformations de phases étudiées au cours de maintien après une remise en solution à 920 ° C et le terme de "condition indirecte" pour les transformations étudiées au cours de revenu à partir de l'état β métastable, trempé. Cette discussion est divisée en deux parties. Dans la première, nous discutons les résultats concernant les transformations à hautes températures pour ensuite discuter les transformations à basses températures dans la seconde partie.

4.4.1 Transformations de phases à haute température

Nous avons montré que lors de maintien réalisé à des températures supérieures à 525 ° C ou encore, au cours de refroidissements lents, la nature de la transformation de phases est $\beta \rightarrow \alpha + \beta$.

4.4.1.1 Comparaison des cinétiques obtenues par résistivité électrique et par diffraction des rayons X synchrotron

Les cinétiques de transformation de phases obtenues par diffraction des rayons X à haute énergie ont été comparées à celles obtenues par J. Da Costa Teixeira [8] par résistivité électrique. La comparaison des résultats est présentée figure 4.43, pour les températures de maintien de 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C. L'instant $t = 0$ a été considéré au moment où la transformation progresse.

Dans tous les cas, il y a un excellent accord entre les cinétiques de transformation obtenues par DRX et celles obtenues par résistivité électrique. Néanmoins, à 708 ° C, de légers écarts sont observés. Ces écarts peuvent s'expliquer par les différences concernant les conditions expérimentales utilisées. D'une part, la cinétique obtenue par résistivité électrique a été réalisée à la température de 700 ° C. D'autre part, les conditions de mise en solution diffèrent, dans le cas des essais par diffraction, le temps de maintien à 920 ° C était de 15 min (pour limiter le grossissement des grains β), alors qu'il était de 30 minutes pour les essais par résistivité. Un même accord a été obtenu pour les transformations étudiées au cours de refroidissement continu [95].

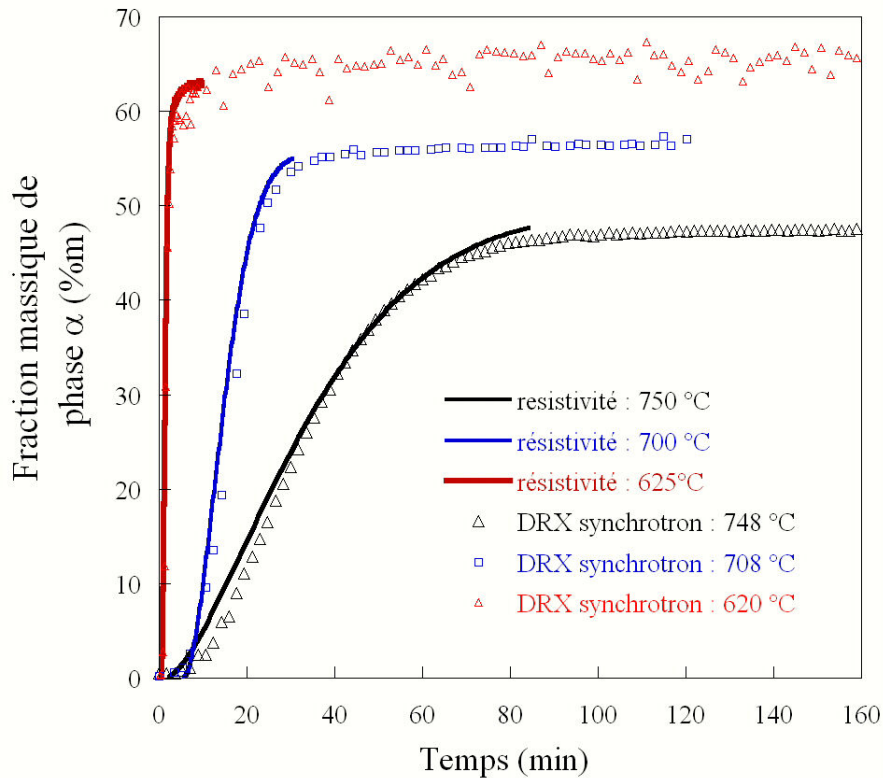


FIG. 4.43 – Comparaison de la fraction massique de phase α obtenues au cours des maintiens à 748 °C, 708 °C et 620 °C, par DRX synchrotron et résistivité électrique.

4.4.1.2 Le paramètre de maille a_β

Le second point fort de ces analyses est la mesure de l'évolution des paramètres de maille et de leurs corrélations avec la température et la fraction massique de phase α . Comme nous l'avons déjà mentionné, les évolutions des paramètres de maille peuvent avoir plusieurs origines : les variations thermiques, les changements de composition chimique des phases ou encore un changement de l'état mécanique de ces dernières.

Les résultats nous ont montré que le paramètre de maille a_β est fortement dépendant de l'avancement de transformation. En effet, pour les températures de transformation de 748 °C, 708 °C et 620 °C, a_β présente le même comportement. Il diminue continuellement avec l'augmentation du taux de phase α . Pour ces températures élevées, nous pouvons supposer que cette diminution de a_β est principalement liée au changement de composition chimique de la phase β suite à

la formation des précipités α et à la partition des éléments d'alliages.

Nous pouvons noter que le comportement de a_β est en bon accord avec les évolutions de a_β déterminées lors de la transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$. En effet, au cours du chauffage, la diminution du taux de phase α , entraîne un enrichissement en éléments β gènes de la phase β et donc à une dérivée seconde positive de l'évolution de a_β dans la gamme de température de transformation. A l'inverse, la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha + \beta$, au cours du refroidissement, entraîne un appauvrissement en éléments β gènes et donc une diminution de a_β durant la transformation en condition isotherme. Dans le but de conforter l'origine liée au comportement du paramètre de maille de la phase β , nous avons recalculé son amplitude de variation lors de la transformation en condition isotherme, en supposant qu'elle est uniquement due à un changement de composition chimique. La méthode de calcul est donnée en annexe F.

Nous avons porté dans le tableau 4.2, les valeurs initiales et finales de a_β calculées et mesurées, ainsi que les variations relatives obtenues dans le cas des maintiens à 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C.

Température de maintien	a_β		δa_β (%)	
	avant transformation	après transformation		
748 ° C	DRX	3,2818	3,27042	0,34980
	calcul	3,2763	3,26620	0,31065
708 ° C	DRX	3,28305	3,26515	0,58600
	calcul	3,2720	3,25309	0,58420
620 ° C	DRX	3.26352	3.23662	0.8311
	calcul	3.2707	3.2460	0.76362

TAB. 4.2 – Comparaison des variations de a_β obtenues avant et après transformation à 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C.

Nous pouvons observer que, pour les trois températures de maintien, les amplitudes de variations de a_β mesurées sont en bon accord avec celles obtenues par le calcul. L'écart est de l'ordre de 10%. Les faibles différences observées peuvent être associées, soit aux incertitudes des mesures de concentration atomique des éléments ou encore aux températures de transformation (qui sont légèrement différentes dans le cas des expériences par diffraction (708 ° C et 748 ° C)). Enfin, la troisième source d'erreur peut être le manque de précision concernant les valeurs des coefficients de Vegard pour les différents systèmes. Néanmoins, ce calcul

montre clairement que les variations de a_β observées dans le cas des transformations de phases à ces températures, sont principalement associées à la variation de composition chimique de la phase β .

Nous avons également montré, figure 4.16, que le paramètre de maille a_β , diminue continuellement au cours des maintiens à 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C avec le taux d'avancement de transformation.

Au cours d'une transformation de phases en condition isotherme, le changement de composition chimique dans la phase β , se traduit par un appauvrissement en éléments β gènes, correspondant par ailleurs à un enrichissement en titane. En établissant un bilan de masse par rapport à l'élément majoritaire qui n'est autre que l'élément titane, il est possible d'accéder à la variation de composition chimique de la phase β à l'aide de la relation suivante :

$$C_0^{Ti} = C_\alpha^{Ti} \times f_\alpha + C_\beta^{Ti} \times f_\beta \quad (4.1)$$

où C_0^{Ti} , C_α^{Ti} et C_β^{Ti} représentent les concentrations massiques en titane, nominales, de la phase α et de la phase β , respectivement. f_α et f_β sont les fractions massiques des phases α et β .

A partir de la relation ci-dessus, il est possible d'accéder à la variation de C_β^{Ti} au cours de la transformation. Le détail de ce calcul est présenté en annexe G. Connaissant cette variation, nous pouvons avoir accès à la variation du paramètre de maille a_β en faisant l'hypothèse que ce dernier suit une loi de type Vegard avec l'élément titane :

$$\frac{d(a_\beta)}{a_\beta^0} = k \times \frac{d(C_\beta^{Ti})}{C_0^{Ti}} = f \left(\frac{f_\alpha}{(1 - f_\alpha)} \right) \quad (4.2)$$

Nous avons appliqué cette relation pour calculer la variation du paramètre de maille a_β au cours de la transformation de phases à 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C. Les résultats sont portés en fonction du taux d'avancement de transformation (%), figure 4.44 et comparés à ceux obtenus expérimentalement.

A 748 ° C et 708 ° C, nous pouvons observer que les variations de a_β calculées sont très similaires à celles mesurées. Pour la transformation de phases à 620 ° C, les variations de a_β calculées diffèrent légèrement de celles mesurées expérimentalement. En effet, la variation de a_β est similaire à celle calculée jusqu'à 80% d'avancement. Aux taux d'avancement supérieurs, la variation expérimentale est supérieure à celle calculée. Cette comparaison met en évidence que d'autres origines doivent être prises en compte pour expliquer les variations de a_β , notamment en fin de transformation.

En condition anisotherme, les évolutions de a_β obtenues au cours des trois refroidissements continus sont en bon accord avec celles obtenues en condition

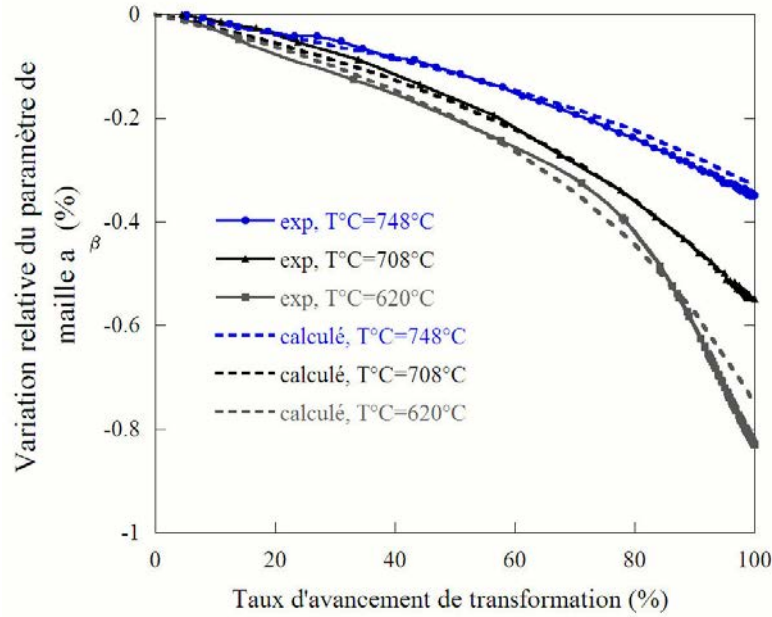


FIG. 4.44 – Comparaison des variations relatives de a_β calculées et déterminées expérimentalement au cours des maintiens à 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C, en fonction du taux d'avancement de transformation (%).

isotherme. a_β diminue linéairement, entre 920 ° C et la température de début de transformation, avec une pente moyenne de $13,5 \times 10^{-6} K^{-1}$. Cette diminution linéaire est directement associée à la contraction thermique du matériau. La valeur de δa_β ainsi mesurée est en bon accord avec le coefficient de variation thermique de a_β du titane pur, déterminé au cours du refroidissement entre 1300 ° C et 900 ° C, dans le domaine monophasé β [78]. Pour les trois vitesses de refroidissement, la transformation s'accompagne d'une forte diminution de a_β , qui est due à l'appauvrissement en éléments β gènes de la phase β . Cependant, l'amplitude de variation de a_β associée à la transformation, diminue lorsque la vitesse de transformation augmente. Si on se considère à une même température (à 400 ° C par exemple) et sensiblement à un même taux de transformation, les différences de paramètres de maille a_β peuvent expliquer une différence de composition chimique moyenne, comme un état différent de contrainte de la phase β .

4.4.1.3 Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic (200) β

4.4.1.3.1 En condition isotherme

Nous avons montré que la largeur à mi-hauteur du pic (200) de la phase β varie au cours des transformations de phases. Pour les températures de 748 °C et 708 °C, la variation relative de FWHM augmente jusqu'à un maximum à 70% d'avancement de transformation et rediminue pour les taux supérieurs (fig.4.17b). La transformation étant contrôlée par un mécanisme diffusif [7], la phase β présente donc des hétérogénéités de composition entre les zones proches de α (riches en éléments β gènes) qui croissent et les zones β plus éloignées (qui ont la composition de la matrice initiale) (figure 4.45). Cette hétérogénéité de composition chimique de la phase β est une des origines possibles de l'élargissement du pic de diffraction (200) β .

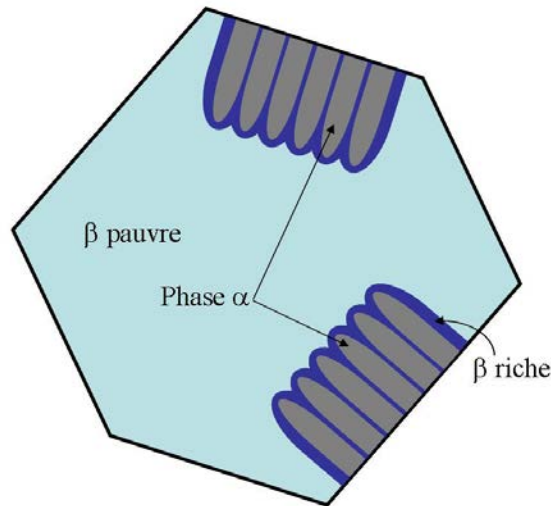


FIG. 4.45 – Représentation schématique des zones de phase β riches et pauvres en éléments β gènes.

Pour les taux d'avancement supérieurs à 70%, l'hétérogénéité de composition chimique de β se réduit (avec sa diminution de fraction massique). En fin de transformation, la composition chimique de β est à nouveau homogène. La largeur à mi-hauteur ainsi obtenue est plus faible.

La différence de maximum de FWHM observée entre les deux températures de transformation peut s'expliquer par la variation de composition chimique de la phase β plus importante à 708 °C que celle ayant lieu à plus haute température.

Pour aller plus en avant dans cette discussion et pour conforter nos hypothèses, nous avons recalculé l'évolution des largeurs à mi-hauteur.

Pour réaliser ce calcul, nous avons décrit le pic de diffraction $(200)\beta$ comme étant la déconvolution de deux pics, dont l'un est caractéristique de la phase β avant transformation et l'autre caractéristique de la phase β après transformation⁶. Les pics de diffraction ont été calculés en utilisant des fonctions de type gaussienne et leur évolution a pu être déterminée à partir de la relation suivante :

$$F(f(\theta)) = F1 \times \left(1 - \frac{f_\alpha}{f_\alpha^{eq}}\right) + F2 \times (1 - f_\alpha^{eq}) \times \frac{f_\alpha}{f_\alpha^{eq}} \quad (4.3)$$

où f_α^{eq} correspond à la fraction massique de phase α obtenue après transformation et f_α , la fraction massique déterminée à chaque instant lors du maintien. F1 représente la fonction correspondant au pic de diffraction initial et F2, la fonction correspondant au pic de diffraction final.

Une description complète de ce calcul est présentée dans l'annexe H. Après avoir recalculé l'évolution du pic $(200)\beta$ au cours de la transformation, nous avons déterminé sa largeur à mi-hauteur à chaque instant. Les résultats obtenus, pour les températures de transformation de 748 °C et 708 °C, sont présentés figure 4.46. L'évolution de FWHM est reportée en fonction du taux d'avancement de transformation. Nous avons également reporté l'évolution de FWHM obtenue expérimentalement.

Pour la température de transformation de 748 °C, l'évolution de FWHM calculée, se corrèle parfaitement à celle obtenue expérimentalement. Le maximum de FWHM calculé est identique, tant en terme de taux d'avancement (70%), qu'en terme d'amplitude de variation. Ce résultat permet donc de confirmer le fait que les variations de FWHM sont bien associées à des hétérogénéités de composition chimique de la phase β ayant lieu au cours du changement de phase. A 708 °C, la corrélation entre l'évolution de FWHM calculée et expérimentale n'est pas si parfaite. Néanmoins la tendance est bien respectée. Un léger décalage et une augmentation du maximum de FWHM par rapport au cas précédent sont mis en évidence par le calcul. Cette comparaison entre calcul et expérience permet tout d'abord de confirmer qu'à 708 °C, l'hétérogénéité de composition chimique est bien une origine des élargissements du pic $(200)\beta$. Cependant, le maximum de FWHM calculé est beaucoup plus élevé que celui obtenu expérimentalement. Cette différence peut être associée à la description simplifiée de nos zones riches et pauvres en éléments β gènes. En effet, à cette température, la distance de diffusion est plus faible et les hétérogénéités peuvent être plus grandes.

⁶Nous faisons l'hypothèse que la variation de FWHM du pic $(200)\beta$ est uniquement due aux hétérogénéités de composition chimique de la phase β .

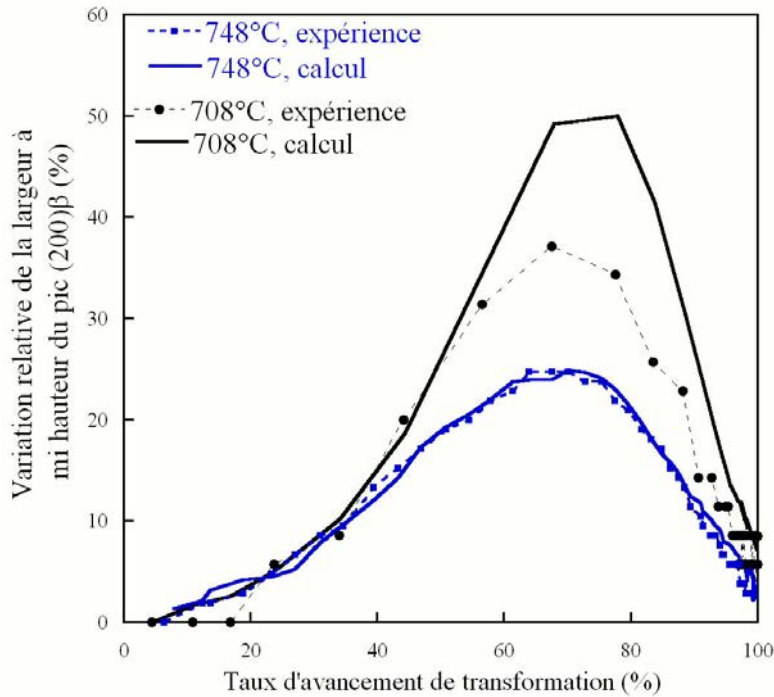


FIG. 4.46 – Evolution des largeurs à mi-hauteur du pic $(200)\beta$ calculées et expérimentales tracées en fonction du taux d'avancement de transformation au cours des maintiens à 748 ° C et 708 ° C.

Le même calcul a été réalisé pour la transformation à 620 ° C. Les résultats sont présentés sur la figure 4.47.

Nous pouvons observer que des différences significatives sont obtenues entre les deux courbes. Pour cette température, le calcul prévoit un maximum à environ 80% d'avancement de transformation. Ce maximum est en grande partie dû à la valeur finale de FWHM, beaucoup plus élevée à cette température. En effet, nous voyons que FWHM ne diminue pas en fin de transformation, même après 4 heures de maintien. Ceci peut être lié aux hétérogénéités chimiques ou à des contraintes internes générées au cours du changement de phases.

4.4.1.3.2 En condition anisotherme

Les évolutions de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)\beta$ obtenues au cours des transformations en condition anisotherme présentent des comportements simi-

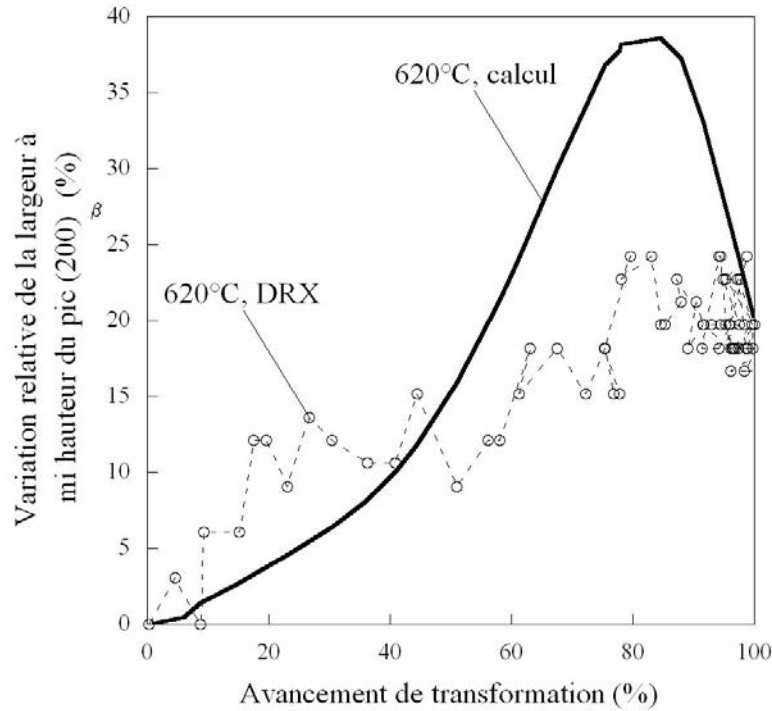


FIG. 4.47 – Evolution des largeurs à mi-hauteur du pic $(200)\beta$ calculées et expérimentales tracées en fonction du taux d'avancement de transformation au cours du maintien à 620°C .

laires à ceux observés en condition isotherme. Durant le refroidissement lent ($V_c = 0,05^\circ/\text{s}$), FWHM augmente fortement lorsque f_α croît. Il atteint un maximum lorsque $f_\alpha = 40\%m$. Cette augmentation de FWHM est associée à l'hétérogénéité de composition chimique de la phase β . Lorsque f_α augmente de $40\%m$ et $62\%m$, FWHM diminue. Ce comportement peut être associé à la diminution de l'hétérogénéité de composition chimique de la phase β , en analogie aux observations en condition isotherme à 748°C et 708°C . Entre 450°C et la température ambiante, FWHM continue à augmenter.

Dans le cas des vitesses de refroidissement plus rapides ($V_c = 0,1^\circ\text{C}/\text{s}$ et $0,61^\circ\text{C}/\text{s}$), le comportement de FWHM est différent. Elle augmente jusqu'à environ $40\%m$ de fraction de phase α formée, dans le cas de l'essai avec une vitesse de $0,1^\circ\text{C}/\text{s}$ et jusqu'à $f_\alpha = 59\%m$ avec une vitesse de $0,61^\circ\text{C}/\text{s}$. Dans les deux cas, les courbes ne présentent pas de maximum. Celles-ci continuent à augmenter avec la diminution de la température. Ce comportement de FWHM obtenu lors des vitesses rapides, peut être comparé à celui observé au cours du maintien à 620°C . En effet, la morphologie des précipités obtenus à l'issue de ces différents traitements

est similaire. Elle est composée de précipités fins et enchevêtrés. Dans les deux cas, les premières augmentations de FWHM observées sont liées à l'hétérogénéité de composition chimique de la phase β lors de la transformation. De plus, nous avons observé que plus la vitesse de refroidissement est rapide et plus l'augmentation de FWHM est importante. Cette évolution est due d'une part à l'hétérogénéité de composition chimique de la phase β , mais également à cause d'un changement de son état mécanique. En effet, il ne doit pas être oublié que dans le cas de la vitesse de refroidissement de 0.61°C/s , la transformation se produit à basse température et que la distance de diffusion est plus faible.

Pour une température donnée (à 400°C), la comparaison des trois évolutions de FWHM montre que plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus la valeur de FWHM est élevée. Ces différences ne peuvent être liées qu'à un changement de l'état mécanique de la phase β . Ceci vient donc renforcer notre précédente hypothèse. Enfin, ce changement d'état de contrainte pourrait, par ailleurs, expliquer la variation moyenne de FWHM plus élevée, rencontrée avec la vitesse de 0.61°C/s par rapport aux vitesses plus faibles, entre 400°C et 25°C .

4.4.1.4 Evolution des paramètres de maille des phases transformées

4.4.1.4.1 En condition isotherme

Les paramètres de maille de la phase α ont également été analysés lors de la transformation. En condition isotherme, figures 4.18 et 4.19, a_α reste constant au cours de la transformation. En revanche, le paramètre c présente une évolution différente. En effet, les résultats montrent que pour les trois températures de maintien étudiées, c_α diminue fortement durant le début des maintiens. Pour exemple, dans le cas du maintien réalisé à 748°C (figure 4.15), la diminution de c_α est observée jusqu'à $f_\alpha = 25\%m$ alors que la température est constante. Comme nous l'avons mentionné au cours de la discussion des résultats obtenus au chauffage, une surface d'oxydation se forme aux températures élevées et entraîne la formation de phase α à la surface de l'échantillon à des températures supérieures à la température de transus T_β . L'origine des comportements de c_α est directement liée à la contamination de cette phase α enrichie en oxygène. En effet, au cours du maintien, la phase α se forme en premier lieu près de la surface, car la teneur en oxygène y est plus élevée. Ceci mène donc à une diminution de paramètre de maille c_α moyen mesuré. Durant le maintien, lorsque le taux de phase α augmente, la valeur de c_α mesuré, correspond à une valeur moyenne de c_α de la phase α présente à la surface et de la phase α présente dans le volume. C'est seulement à partir de $25\%m$ de phase α formée que la couche superficielle n'influence plus la valeur moyenne de c_α . Pour confirmer cette explication, nous avons recalculé l'évolution de c_α au cours du maintien à 748°C en prenant en compte la phase α enrichie en oxygène

près de la surface.

En supposant que la couche présente sous la surface, d'environ $75\mu\text{m}$ d'épaisseur, est composée à 100% de phase α (figure 4.5), la valeur moyenne de c_α peut être estimée par la relation suivante :

$$c_\alpha = \frac{(f^s \cdot c_\alpha^s + f^v \cdot c_\alpha^v)}{f_\alpha} \quad (4.4)$$

avec f^s , la fraction massique de phase α à la surface de l'échantillon et c_α^s le paramètre c_α correspondant,

et f^v , la fraction massique de phase α présente dans le volume de l'échantillon et c_α^v le paramètre c_α correspondant.

Les résultats obtenus pour la température de 748°C sont présentés figure 4.48.

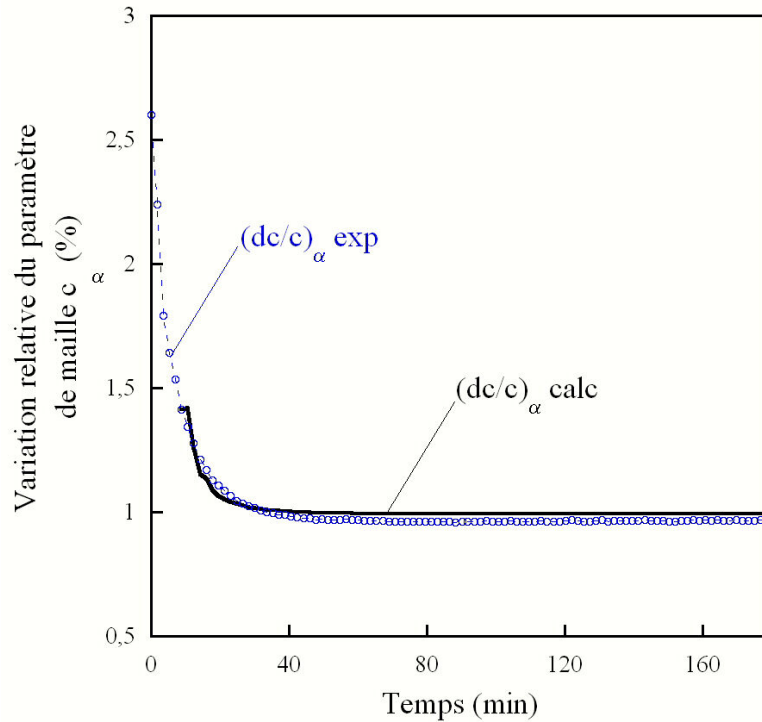


FIG. 4.48 – Comparaison de l'évolution du paramètre de maille c_α calculée et mesurée au cours du maintien à 748°C pendant 3 heures.

La très bonne corrélation obtenue entre c_α calculé et c_α mesuré, permet de confirmer le fait que la diminution de c_α est bien due à la contamination en oxygène de la surface de l'échantillon et de la phase α de surface enrichie en oxygène.

4.4.1.4.2 En condition anisotherme

Au cours des refroidissements continus (cf figure 4.25), la variation de c_α montre également un comportement complexe. Celui-ci est non linéaire et son évolution présente deux étapes. La première étape, située entre 825 ° C et 690 ° C, correspond à une diminution de c_α avec la température et avec une pente de $6 \times 10^{-5} K^{-1}$. Durant la deuxième étape ($T < 690$ ° C), c_α continue à diminuer mais avec une pente plus faible et égale à $10 \times 10^{-5} K^{-1}$. La première diminution est associée, d'une part, à la diminution de température mais également à la formation de phase α à la surface et au coeur de l'échantillon. Dans ce cas, c'est seulement lorsque f_α est égale à 32%_m, que la phase α de surface n'a pas d'influence. Pour les taux supérieurs ou bien les températures inférieures à 690 ° C, la pente de $\delta c_\alpha / \delta T$ est proche de celle obtenue au cours du chauffage. Nous pouvons souligner que l'évolution du paramètre a_α présente également deux étapes au cours des transformations en condition anisotherme. En effet, entre 825 ° C et 700 ° C, la variation moyenne de a_α est plus rapide que celle mesurée entre 700 ° C et 300 ° C. Ce comportement peut également être attribué à la sensibilité du paramètre a_α à l'oxygène présent dans la phase α de surface.

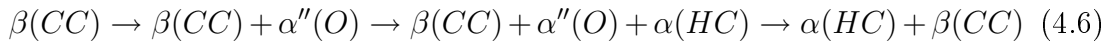
4.4.2 Transformations de phases à plus basse température

Dans le cas des transformations de phases réalisées en condition directe (cf figures 4.7 et 4.8), à plus basses températures ($T < 525$ ° C), l'analyse des diffractogrammes nous a permis de révéler que la phase β se décompose dans un premier temps en phase α'' (de structure orthorhombique) avant la formation de phase α . A 477 ° C, les deux structures apparaissent simultanément, alors qu'à 424 ° C, la phase α'' précède la phase α . Par ailleurs, la proportion de phase α'' augmente lorsque la température de maintien décroît. En fin de transformation, elle est de 55%_m à 424 ° C et de 15%_m à 477 ° C. De plus, l'évolution des diffractogrammes montre que la phase α se formerait à partir de la phase α'' . La transition $\alpha'' \rightarrow \alpha$ a déjà été rapportée pour l'étude des transformations au cours du vieillissement de l'alliage Ti6246 [96] et pour les alliages titane-molybdène [88]. Aussi, le " troisième domaine de transformation " identifié sur le diagramme TTT de l'alliage Ti17 [8] peut clairement être associé à la séquence de transformation suivante :



Les résultats obtenus au cours des revenus réalisés dans la même gamme de température (400 ° C - 650 ° C) à partir d'un état β métastable et utilisant des

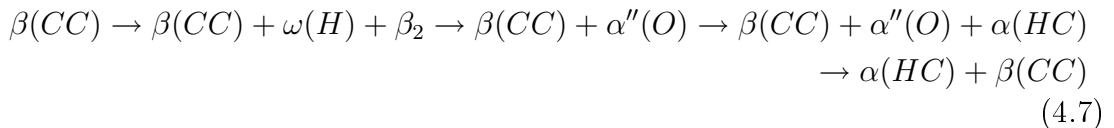
vitesses de chauffage rapides ($3,5^\circ \text{C/s}$), révèlent des séquences de transformation similaires. En effet, pour les trois températures de revenus étudiées (440°C , 520°C et 640°C), la décomposition de la phase β fait intervenir la formation de phase α'' avant celle de la phase α . Au cours des revenus réalisés à 640°C et 520°C , les résultats montrent qu'après 4 heures de revenu, la phase α'' a totalement disparu et que seule la phase α est présente. Dans le cas du revenu à 440°C , le produit de transformation obtenu après 4 heures est composé d'un mélange de phase $\alpha + \alpha''$. La séquence de transformation de phases ainsi obtenue est la suivante :



Les essais réalisés avec des vitesses de chauffage de l'ordre $0,7^\circ \text{C/s}$, mettent en évidence une séquence de transformation différente. En effet, dans ces conditions, l'évolution des diffractogrammes révèle l'apparition de la phase ω (de structure hexagonale simple) entre 284°C et 420°C .

R. Sanguinetti [93] a obtenu le même résultat pour l'étude de la décomposition au chauffage de l'état β métastable de l'alliage βCez (avec des vitesses inférieures à 5°C/s). La diffraction des rayons X à haute énergie nous a permis de mettre en évidence un pic additionnel à la position $2\theta = 4,1^\circ$ qui ne s'indexe pas avec ceux de la phase ω . Celui-ci est présent dans la même gamme de température et d'existence que la phase ω . Les premières analyses concernant ce pic, nous ont permis d'aboutir aux points suivants : ce pic révèle la présence d'une seconde phase (qui n'a jamais été mise en évidence dans la littérature jusqu'à présent) en plus de la phase ω . Ce pic peut s'indexer en considérant une phase de structure cubique à face centrée. Häglund et al. [97] a montré, par l'intermédiaire de calcul ab-initio, qu'il était possible que le titane puisse précipiter dans une telle structure. Mais ils ne l'ont jamais prouvé expérimentalement.

Aux températures supérieures, la séquence de transformation se poursuit avec la formation de la phase α'' au détriment des phases ω et β_2 . Ensuite, la phase α'' se transforme en phase α . Pour résumer, la séquence de transformation observée au cours des revenus avec des vitesses de chauffage lentes est la suivante :



Ivasishin et al. [98, 99] ont étudié, par DRX, la décomposition de la phase β métastable au cours de revenus à des températures comprises entre 500°C et

600 ° C, pour les alliages Ti-15-3-3-3 (15 wt% V, 3 wt% Al, 3 wt% Sn et 3 wt% Cr), TIMETAL-LCB (1.5 wt% Al, 6,8 wt% Mo et 4,5 wt% Fe) et VT22 (5 wt% Al, 5 wt% Mo et 5 wt% V). Ils ont observé les mêmes séquences de transformations de phases. L'auteur n'a cependant pas mis en évidence la présence du pic caractéristique de la phase cubique à face centrée. Enfin, l'auteur a également étudié l'effet de la vitesse de chauffage sur les séquences de transformation, en utilisant des vitesses de chauffage comprises entre $0,01 K.s^{-1}$ et $20 K.s^{-1}$ et a abouti aux mêmes conclusions, c'est à dire la suppression de la phase ω aux vitesses de chauffage élevées.

4.4.2.1 Comparaison des cinétiques obtenues par résistivité électrique et par diffraction des rayons X synchrotron

Que se soit en condition directe ou indirecte, les cinétiques de transformations de phases à basses températures obtenues par diffraction des rayons X à haute énergie ont été comparées à celles obtenues par résistivité électrique.

4.4.2.1.1 En condition directe

En condition directe, la comparaison des résultats est présentée figure 4.49, pour les températures de maintien de 424 ° C et 477 ° C. L'instant $t = 0$ a été considéré au moment où la transformation de phases progresse notablement. Pour les résultats de diffraction, nous avons reporté l'évolution de la fraction massique de phases transformées, c'est à dire $f_{\alpha} + f_{\alpha'}$.

Dans les deux cas, il y a un bon accord entre les cinétiques de transformation obtenues par DRX et celles obtenues par résistivité électrique. Néanmoins, à 424 ° C, la cinétique obtenue par résistivité semble être un peu plus rapide. L'origine de cet écart peut s'expliquer, comme dans le cas des transformations de phases à haute température, par des légères différences concernant les conditions de mise en solution ($T^{\circ} C = 920^{\circ} C$, $t = 15$ min pour les essais par diffraction et $T^{\circ} C = 920^{\circ} C$, $t = 30$ mn pour les essais par résistivité) et de refroidissement.

4.4.2.1.2 En condition indirecte

Les résultats obtenus en condition indirecte (revenu à 640 ° C) mettent en évidence de fortes variations de résistivité (cf figure 4.41). Ces variations se situent principalement au cours de l'étape du chauffage entre la température ambiante et la température de revenu.

Nous pouvons tout d'abord noter que les évolutions de résistivité électrique obtenues pour des vitesses de chauffage de $0,7^{\circ} C/s$ et de $3,5^{\circ} C/s$ sont en bon

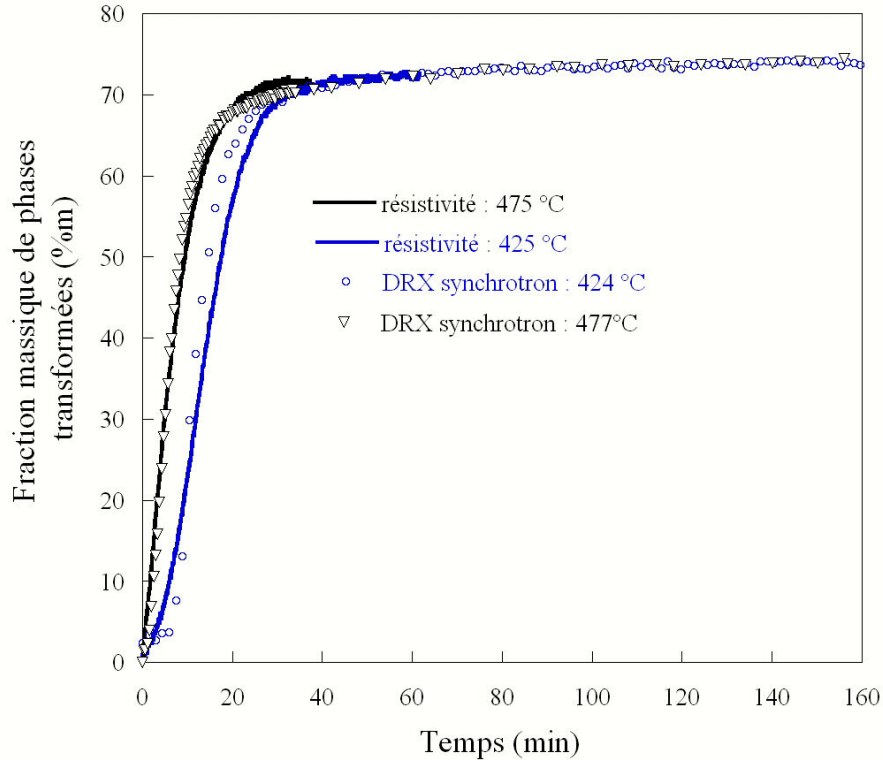


FIG. 4.49 – Comparaison de la fraction massique de phase α obtenue au cours des maintiens à 477 ° C et 424 ° C par DRX synchrotron et résistivité électrique.

accord avec celles observées par R. Sanguinetti [93] dans le cas du βCez , dans des conditions similaires, ou encore dans le cas de l'alliage β métastable Ti 6,8Mo 4,5Fe 1.5Al par Prima et al [100]. Avec une vitesse de chauffage lente, l'évolution de résistivité obtenue en fonction du temps peut se diviser en 5 parties, comme le montre la figure 4.50.

La première est située entre la température ambiante et 120 ° C, durant laquelle le signal de résistivité diminue linéairement avec la température. Ce résultat est assez suprenant sachant que, normalement, l'augmentation de température se traduit par une augmentation de la résistivité [101]. Un tel comportement a souvent été reporté dans la littérature et dans le cas des alliages β métastables [93,100,101]. Les auteurs attribuent cette diminution à la présence de la phase $\omega_{athermique}$. En effet, au cours de la trempe depuis la température de mise en solution jusqu'à température ambiante, il se produit une transformation de phases $\beta \rightarrow \beta + \omega_{athermique}$. Cette phase est de structure hexagonale simple [93,100–102]. Dans le cas de notre alliage, l'existence de cette phase n'a pas été mise en évidence par diffraction des

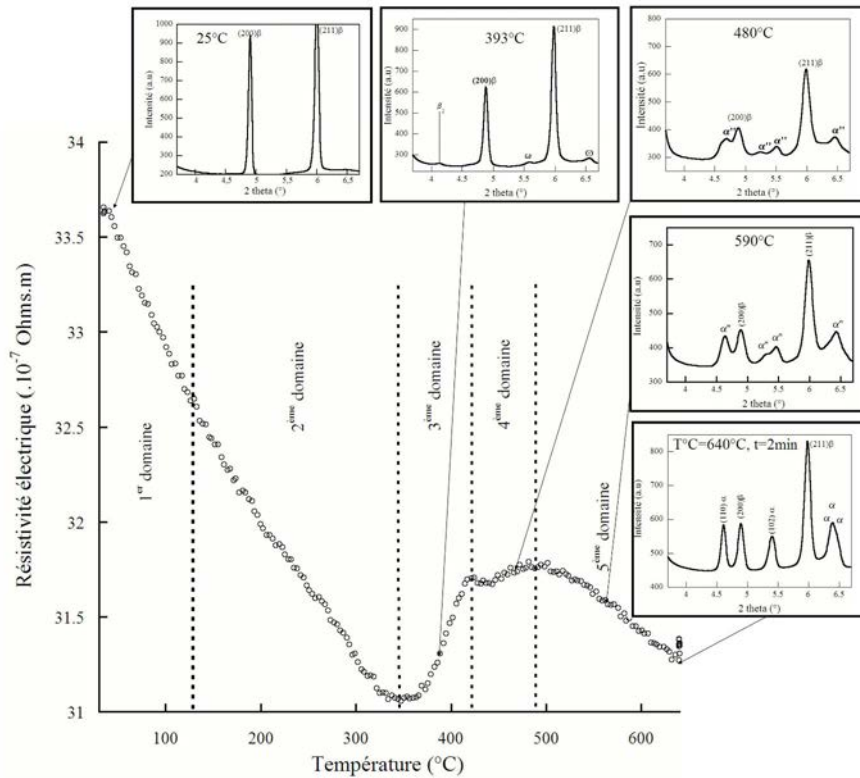


FIG. 4.50 – Evolution de la résistivité au cours du chauffage ($V_c = 0,7^\circ \text{C/s}$) jusqu'à 640°C suivi d'un maintien à cette même température durant 10 minutes.

rayons X à l'état initial après trempe. Ceci peut s'expliquer par la très faible taille de ces précipités (de l'ordre du nanomètre [93]) et seule la microscopie électronique aurait pu nous confirmer sa présence. Entre la température ambiante et 120°C , la phase ω reste stable et entraîne la diminution de la résistivité.

Le deuxième domaine entre 120°C et 350°C se caractérise également par une diminution de la résistivité. Mais celle-ci n'est plus linéaire et la valeur absolue de la pente moyenne est plus faible que dans le premier domaine. Ce changement de pente est associé à la dissolution de la phase $\omega_{athermique}$ [93].

Le troisième domaine débute à partir de 350°C . L'évolution de résistivité change brutalement de sens de variation. En effet, entre 350°C et 420°C , la résistivité augmente. Par microscopie électronique à transmission, R. Sanguinetti a pu attribuer cette augmentation de résistivité à la précipitation de la phase $\omega_{isotherme}$.

Ce même résultat a été obtenu par Prima [100]. En se reportant aux résultats obtenus par diffraction des rayons X (figure 4.50), l'apparition des pics caractéristiques de la phase $\omega_{isotherme}$ a bien été détectée dans la même gamme de température.

Entre 420 °C et 450 °C, la résistivité reste sensiblement constante et réaugmente légèrement jusqu'à 490 °C (quatrième domaine sur la courbe). L'évolution des diffractogrammes obtenus dans cet intervalle de température montre que les pics de la phase $\omega_{isotherme}$ diminuent en intensité et que ceux de la phase α'' apparaissent et augmentent rapidement en intensité. Le domaine où la résistivité reste constante peut donc s'expliquer par un compromis entre la disparition de ω et l'apparition de α'' . A 450 °C, nous pouvons supposer que la phase ω n'est plus présente et que la phase α'' continue à croître, entraînant ainsi une augmentation de la résistivité et ce jusqu'à 490 °C.

Nous avons également comparé l'évolution de résistivité avec les résultats de l'analyse quantitative, obtenus à partir des diffractogrammes (figure 4.51) en fonction de la température. Il peut être noté que dans le cas du revenu utilisant une faible vitesse de chauffage, la quantification de phase ω n'a pas été réalisée, mais nous avons cependant matérialisé son domaine de précipitation.

Nous pouvons observer une très bonne corrélation entre les deux résultats. En effet, l'augmentation du taux de phases $\alpha + \alpha''$ commence à environ 440 °C, température durant laquelle nous avons observé la légère augmentation de résistivité (dans le quatrième domaine).

Le cinquième domaine correspond à la diminution de la résistivité entre 490 °C et 640 °C. Ce comportement peut avoir différentes origines. Tout d'abord, une relaxation des contraintes de cohérence aux interfaces des précipités de phase α'' et de la matrice β pourrait entraîner une diminution de la résistivité. Ensuite, l'analyse quantitative des spectres de diffraction obtenus au cours des revenus réalisés à 520 °C et 640 °C, et utilisant une vitesse de chauffage de 0,7 °C/s montre une augmentation du taux de phases formées avec un maximum à 490 °C et 495 °C respectivement. Ensuite, $f_{\alpha+\alpha''}$ diminue dans les deux cas. Pour le maintien à 640 °C, la diminution du taux de phases formées se poursuit jusqu'à la fin du chauffage (figure 4.33a). Dans le cas du revenu à 520 °C, la diminution a lieu jusqu'à 520 °C et atteint une valeur minimale après 4 minutes de revenu (figure 4.34a). La diminution de la résistivité pourrait donc être associée à la diminution observée de $f_{\alpha+\alpha''}$. Par ailleurs, la diminution du taux de phases formées peut, quant à elle, s'expliquer par un retour vers l'équilibre.

Au cours du sixième domaine, correspondant au maintien de 30 minutes à 640 °C, la résistivité électrique réaugmente. En comparant à nouveau cette évolution à celle du taux de phases formées, il apparaît que $f_{\alpha+\alpha''}$ augmente également.

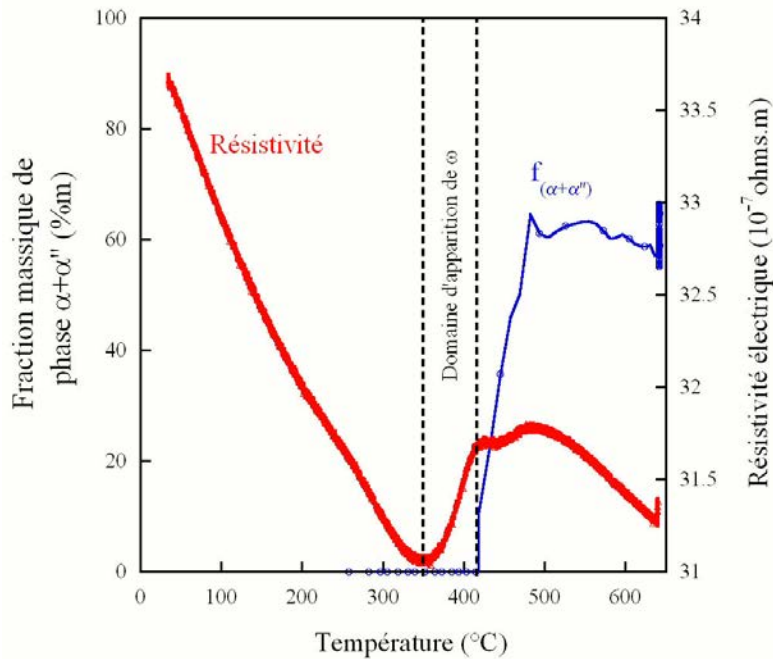


FIG. 4.51 – Comparaison des évolutions de résistivité de taux de phase $\alpha + \alpha''$ en fonction de la température, obtenue au cours du revenu à 640°C utilisant une vitesse de chauffage de $0,7^{\circ}\text{C/s}$.

Ceci permet donc de confirmer que l'augmentation de résistivité est bien due à l'augmentation du taux de phases formées.

Le suivi des changements de phases obtenus au cours du chauffage rapide ($V_c=3,5^{\circ}\text{C/s}$) présente des variations différentes. Néanmoins, les deux premières étapes observées pour le chauffage lent se retrouvent pour le chauffage rapide. Comme attendu, la température de début de dissolution de la phase $\omega_{athermique}$ mise en évidence par une discontinuité au cours de la diminution de résistivité, est très légèrement décalée vers les plus hautes températures. Les résultats montrent également que pour cette vitesse de chauffage, aucune variation de résistivité n'est observée aux environs de 300°C . Ceci montre clairement que la formation de phase ω n'a pas lieu. Le seul changement de sens de variation de résistivité n'a lieu qu'à partir de 420°C . Comme dans le cas précédent, nous avons comparé ces variations de résistivité à l'évolution du taux de phases $\alpha + \alpha''$ obtenue par DRX. Ceci est présenté figure 4.52, en fonction de la température.

En comparant les résultats de résistivité avec les cinétiques de transformation obtenues par diffraction, l'augmentation de résistivité observée entre 420°C et

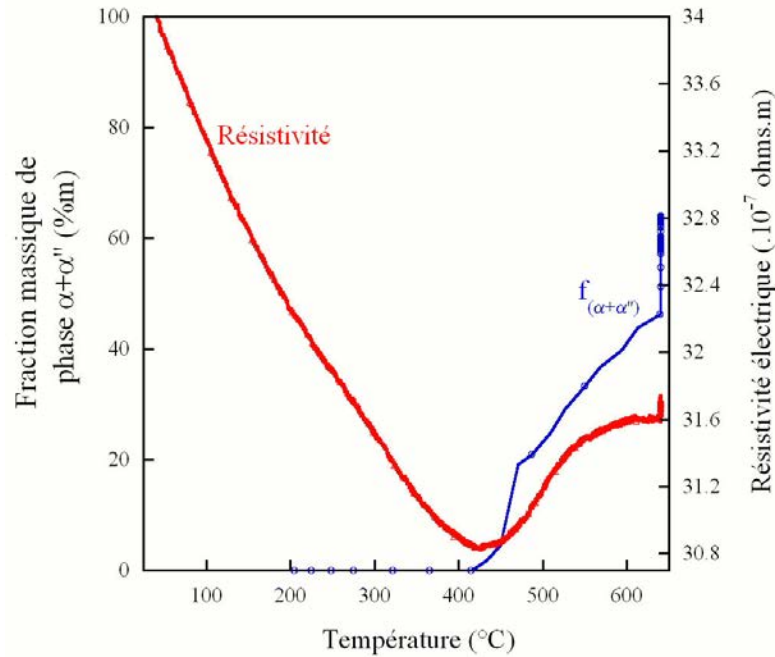


FIG. 4.52 – Comparaison des évolutions de résistivité de taux de phase $\alpha + \alpha''$ en fonction de la température, obtenues au cours du revenu à 640°C , utilisant une vitesse de chauffage de $3,5^{\circ}\text{C/s}$.

640°C se situe dans le même intervalle de température de formation de la phase α'' et permet de conclure que l'augmentation de résistivité caractérise, dans ce cas, la formation de phase α'' .

4.4.2.2 Paramètre de maille a_{β}

En condition de transformation directe à 424°C , nous avons montré (figure 4.16) que le paramètre de maille a_{β} reste constant jusqu'à 40% de phase formée, et varie très peu ($-0,13\%$) jusqu'à 60% d'avancement de transformation, tout comme la largeur à mi-hauteur du pic $(200)\beta$ qui augmente très peu en comparaison aux transformations à température plus élevée (figure 4.17b). Lorsque le taux d'avancement est supérieur à 60%, le paramètre de maille a_{β} varie fortement et ce jusqu'à la fin du maintien à 424°C .

A cette température, il est probable que les variations de a_{β} s'expliquent par un changement de l'état de contrainte de la phase β . Aux faibles taux de transformation, les contraintes générées par la transformation sont localisées au voisinage des grains formés. Les contraintes moyennes dans la phase β restent très faibles.

Lorsque la transformation progresse, il existe une forte interaction entre matrice et grains, entraînant une augmentation de l'état de contrainte moyen dans les phases. Cette hypothèse est renforcée par l'augmentation importante de la largeur à mi-hauteur du pic (200) de la phase β au cours de la transformation.

Pour une transformation à 477 °C, le comportement est légèrement différent. Une décroissance lente de a_β est observée jusqu'à un avancement de transformation de 55% (figure 4.16), traduisant une faible variation de composition chimique de la phase β . Entre 55% et 100% d'avancement de transformation, la variation de a_β est très importante, et est attribuée à une variation de composition chimique et une augmentation de l'état de contrainte moyen dans la phase β . La figure 4.17b montre une diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie (200) β qu'à partir de 90% d'avancement de transformation et peut être associée à l'évolution chimique des phases en présence, voire une relaxation des contraintes.

En condition de transformation indirecte, l'évolution de a_β obtenue au chauffage rapide ($V_c = 3,5$ °C/s) à partir d'un état β métastable suivi du revenu à 640 °C, présente différentes variations (cf. figures 4.36 et 4.37). De la température ambiante jusqu'à environ 300 °C, a_β augmente linéairement avec une pente de $10 \times 10^{-6} K^{-1}$. Ensuite, entre 300 °C et 370 °C, a_β augmente plus rapidement. Différentes origines pourraient expliquer le comportement de a_β dans ce domaine de température. La première, pourrait être un changement de phase. Cependant, il a clairement été montré qu'entre la température ambiante et 370 °C, aucune nouvelle phase n'est mise en évidence avec la vitesse de chauffage utilisée. La seconde raison concerne un changement d'état de contrainte dans la phase β . En effet, la variation de a_β avec la température est voisine de $13 \times 10^{-6} K^{-1}$ (mesurée à plus haute température). Entre 200 °C et 300 °C, nous mesurons une valeur plus faible, puis la pente augmente pour approcher la variation de a_β avec la température seule. Cette augmentation peut être liée à une relaxation des contraintes. Les contraintes initialement présentes ont pu se générer au cours de la précipitation de la phase $\omega_{athermique}$ durant la trempe.

Aux températures supérieures à 370 °C, les résultats montrent toujours une augmentation de a_β et ce jusqu'à 520 °C. En comparaison, la transformation de phases commence à 420 °C et le taux de phase $\alpha + \alpha''$ augmente de 2%_m à 32%_m entre 420 °C et 520 °C. L'analyse de l'évolution des diffractogrammes montre qu'à ces températures, les pics de phases formées sont uniquement caractéristiques de la phase α'' . Ces résultats montrent que la formation de phase α'' (jusqu'à 32%_m) engendre peu de variations du paramètre de maille a_β . L'augmentation de a_β est principalement due à la dilatation thermique du matériau. Un faible écart au coefficient de dilatation thermique de a_β est constaté ($\delta a_\beta / \delta T = 13 \times 10^{-6} K^{-1}$). La transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ se produit principalement sans diffusion. Lorsque le taux

de phases formées atteint 60%_m, a_β diminue brutalement. Un comportement similaire a été obtenu au cours de la transformation de phases à 424 °C en condition directe. Les diffractogrammes obtenus dans l'intervalle correspondant montrent que les pics de phases formées sont très larges et qu'ils peuvent être approximés par un mélange de pics caractéristiques des phases α et α'' . La diminution brutale de a_β peut donc être associée, soit à un changement de composition chimique de la phase β qui s'explique par la formation de la phase α , soit à un changement de l'état mécanique de la phase β .

Avec des vitesses de chauffage lentes, l'évolution de a_β est différente de celle observée avec la vitesse de 3,5 °C/s. Ces différences se situent principalement lors de la formation de la phase ω jusqu'à 400 °C. En effet, durant le domaine d'existence de la phase ω , le paramètre de maille a_β augmente avec la température, mais sa pente est très faible ($5 \times 10^{-6} K^{-1}$). Lorsque la transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ se produit à 420 °C, a_β augmente fortement. Pour les températures supérieures, son évolution est en très bon accord avec celle observée avec la vitesse de chauffage rapide. C'est à dire une diminution importante de a_β lorsque le taux de phase $\alpha + \alpha''$ est supérieur à 37%_m. La faible pente de a_β est clairement associée à la présence et à la formation de ω . On peut alors faire l'hypothèse que la formation de phase $\omega_{isotherme}$ conduit à des contraintes de compression dans la phase β au cours du chauffage.

4.4.2.3 Paramètre de maille des phases formées

4.4.2.3.1 Les paramètres de maille de la phase α''

Concernant les paramètres de maille des phases formées, nous avons montré que les paramètres de la phase α'' varient fortement au cours de la transformation en condition directe. Les paramètres de maille de la phase α'' mesurés au début de sa formation sont les suivants : $a_{\alpha''} = 3,029 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$, $b_{\alpha''} = 4,990 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$ et $c_{\alpha''} = 4,620 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par S.Bein dans le cas de l'alliage β CEZ [84]. Au cours du maintien, $a_{\alpha''}$ diminue et atteint une valeur de $3,003 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$. Les paramètres $b_{\alpha''}$ et $c_{\alpha''}$ augmentent au cours du maintien et atteignent des valeurs de $5,020 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$ et $4,648 \pm 10^{-3} \text{ \AA}$ respectivement. Au cours du maintien à 477 °C, ces derniers présentent des évolutions similaires.

En condition indirecte, l'analyse des diffractogrammes ne nous a pas permis de présenter des évolutions quantitatives des paramètres de maille de la phase α'' . Néanmoins, les résultats montrent des comportements similaires à ceux observés en condition directe. Dans le cas des revenus utilisant des vitesses de chauffage rapides, les paramètres de maille a, b et c de α'' mesurés dans les premiers ins-

tants de sa formation sont égaux à $3,037 \pm 10^{-3}$ Å, $4,951 \pm 10^{-3}$ Å et $4,632 \pm 10^{-3}$ Å respectivement. L'évolution du paramètre $a_{\alpha''}$ montre une diminution, celles de $b_{\alpha''}$ et $c_{\alpha''}$ sont croissantes. Ce comportement a également été mis en évidence sur l'alliage 6.2.4.6 [96]. Les auteurs ont attribué cette évolution à une évolution de la composition chimique de la phase α'' . La phase α'' initiale possède une composition chimique très proche de celle de la phase β . Au cours du maintien, celle-ci rejette les éléments β gènes dans la phase β et s'enrichit en éléments α gènes pour former la phase α . Il faut signaler que les auteurs étudiaient l'évolution d'une phase α'' , issue d'une transformation martensitique par trempe, au cours de traitement de vieillissement à 500 ° C et 600 ° C. Dans notre cas, la phase α'' est en cours de formation. L'évolution des paramètres a, b et c de la phase α'' peut être liée à une évolution de la composition chimique comme à une évolution de l'état de contrainte moyen de cette phase.

4.4.2.3.2 Les paramètres de maille de la phase α

Les résultats montrent que les paramètres de maille de la phase α évoluent au cours des transformations à 424 ° C et 477 ° C en condition directe. En effet, le paramètre c_{α} augmente durant la transformation notamment à 477 ° C. Pour le paramètre de maille a_{α} , leurs évolutions montrent une légère diminution au cours du changement de phase.

4.4.3 Comparaison des paramètres de maille de la phase α obtenus après transformation

Nous avons comparé les paramètres de maille de la phase α , déterminés à partir de la microstructure initiale au cours du chauffage, à ceux obtenus après transformation au cours des maintiens (en condition directe). Cette comparaison est présentée figure 4.53. La comparaison a été réalisée à partir de leurs variations relatives. La valeur de référence a_{α}^0 utilisée pour déterminer les variations correspond à celle obtenue à température ambiante et à l'état initial.

Les paramètres a_{α} mesurés au chauffage et ceux caractérisés après transformation isotherme à 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C sont très proches. Pour les températures de transformation plus basses, un écart de 0,6% existe entre le paramètre a_{α} obtenu après transformation à 424 ° C et celui caractérisé pour la structure initiale. Cet écart est de 0,17% pour une transformation à 477 ° C. Ces différences ne peuvent être qu'associées à des différences de compositions chimiques et/ou d'états de contraintes. Il est intéressant de souligner que l'état de contrainte moyen tra-

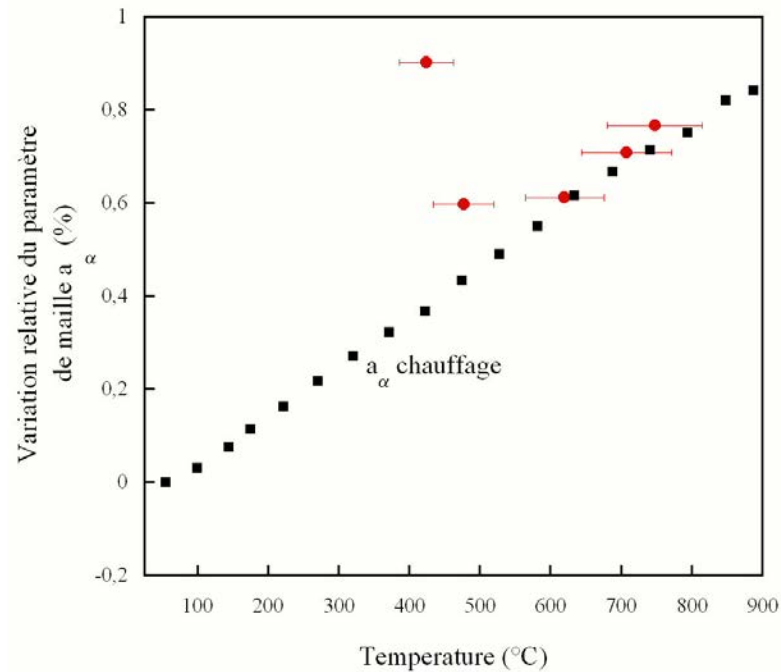


FIG. 4.53 – Comparaison des variations de a_α mesurées aux températures de 748, 708, 620, 477 et 424 ° C au chauffage et au refroidissement.

duirait un état de traction ⁷.

4.4.4 Comparaison des paramètres de maille de la phase β , obtenus après transformation

Nous avons réalisé la même comparaison pour le paramètre a_β . Dans ce cas, nous avons directement utilisé leurs valeurs absolues. Nous avons également pris en compte, dans cette comparaison, les paramètres de maille obtenus après traitement en condition indirecte.

En condition directe, les paramètres de maille a_β obtenus à 748 ° C et 708 ° C se superposent à ceux obtenus pour les mêmes températures au cours du chauffage. Pour ces deux températures, les fractions massiques de phase α sont similaires.

Pour les températures de transformation plus basses (620 ° C, 477 ° C et 424 ° C), le paramètre de maille a_β obtenu s'écarte de la valeur de a_β déterminée au chauffage

⁷Une déformation élastique de 0,6% correspondrait à une contrainte de traction de 600 MPa en considérant un module élastique de 100000 MPa.

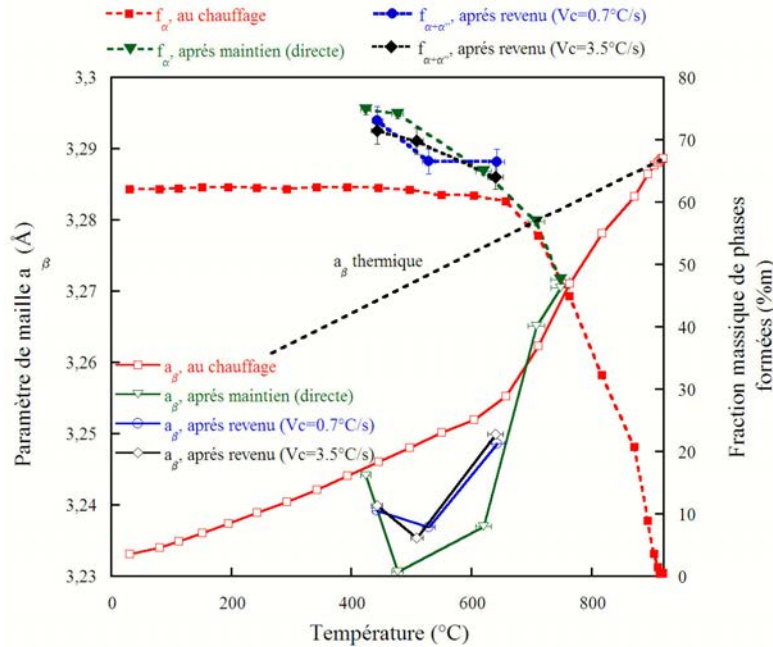


FIG. 4.54 – Comparaison des paramètres de maille a_β et fraction massique de phases transformées (%m) obtenus après transformation en condition directe (maintien après remise en solution à 920°C), en condition indirecte (revenus) et au cours du chauffage ($V_c=0,5^\circ\text{C}$).

pour la microstructure initiale. Cette écart atteint un maximum pour la température de 477°C . A 424°C , l'écart diminue et le paramètre de maille obtenu est proche de celui au chauffage. Les évolutions de a_β pour les microstructures formées au refroidissement sont en bon accord avec celles obtenues par Delannoy [103] pour des échantillons de βCEZ transformés au refroidissement en condition isotherme. Pour ces températures, les taux de phases formés après transformation sont très différents de ceux obtenus au cours du chauffage. En effet, à 424°C et à 477°C , $f_{\alpha+\alpha''}$ est égale à 74% m et 73% m respectivement alors qu'il est de 63% m aux mêmes températures au cours du chauffage. Ces évolutions peuvent s'expliquer en considérant les évolutions de composition chimique d'une part et les évolutions de contrainte d'autre part.

Les évolutions de composition chimique conduisent à une diminution du paramètre a_β . La formation d'une grande quantité de phase $\alpha + \alpha''$ à 424°C , montre que cette transformation s'accompagne de contrainte de compression. La plus

grande amplitude de variation de a_β à 477 ° C peut donc être associée à une partition des éléments β gènes et à des contraintes de compression. Une plus faible amplitude à 424 ° C peut être principalement attribuée aux états de contraintes. A cette température, il y aurait peu de partition des éléments β gènes.

Enfin, à 620 ° C, nous obtenons des résultats différents suivant l'état initial et le chemin de transformation. L'état initial était composé d'une structure bimodale (phase α sous forme globulaire avec une composition chimique proche de celle existant à température élevée et phase α aciculaire dont la composition peut être hors équilibre, car formée au cours de revenu à basse température). Ainsi la formation de cette phase α de morphologie aciculaire peut conduire à une phase β plus riche en éléments β gènes. Ceci peut également être le cas pour les phases formées au revenu.

Pour la phase α formée en condition directe, la partition des éléments β gènes peut être importante, conduisant à une amplitude plus grande. Le même raisonnement peut être appliqué aux transformations en condition anisotherme. Pour les transformations se produisant à vitesse de refroidissement rapide, le changement a lieu à des températures plus basses, conduisant à une plus faible partition des éléments d'alliages et à une variation de paramètre de maille plus faible.

4.4.5 Comparaison taux de phase, dureté et microstructure

Pour finir, nous nous sommes intéressés aux évolutions de dureté (HV30) obtenues après les différents traitements réalisés. Les résultats sont portés figure 4.55 pour les duretés obtenues après transformation, en condition directe (424 ° C, 477 ° C, 620 ° C, 708 ° C, 748 ° C et 820 ° C) et figure 4.56 pour celles obtenues après revenus (440 ° C, 520 ° C et 640 ° C). Sur les deux figures, nous avons également reporté les fractions massiques de phases formées pour chaque traitement.

Il apparaît clairement que plus la transformation de phases se fait à basse température, plus la dureté des échantillons obtenue est élevée. En corrélant l'évolution de dureté avec celle du taux de phases formée, il apparaît que celle-ci est fortement dépendante de f_α . En effet, plus le taux de phase formée est élevé, plus la dureté est élevée. Nous pouvons également observer que la dureté est également dépendante de la microstructure obtenue à l'issue des traitements. Dans le cas des traitements à hautes températures, les microstructures obtenues sont essentiellement composées de précipités lamellaires, de grande taille, et conduisent à de faible dureté. Par contre, les microstructures obtenues à basses températures sont très fines entraînant une augmentation de la dureté.

L'influence du chemin thermique sur les propriétés mécaniques est montrée figure 4.56. Nous pouvons observer que les duretés obtenues pour les différentes températures de revenus sont similaires à celles obtenues après maintien en condition

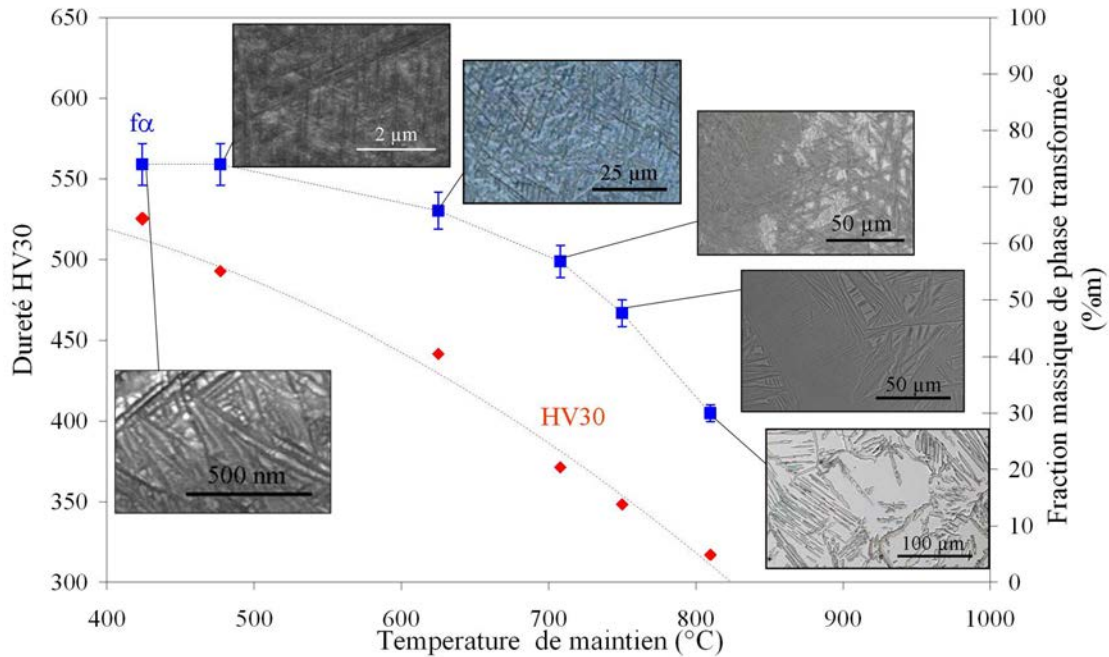


FIG. 4.55 – Evolution de la dureté et du taux de phase en fonction de la température obtenus après traitements à température ambiante en condition directe.

directe. Ceci est dû au fait que dans ces conditions, les taux de phases formées sont similaires à ceux obtenus en condition isotherme et directe. De plus, nous avons également mesuré les duretés des échantillons ayant subi des revenus, utilisant des vitesses de chauffage plus rapide. Nous avons reporté les résultats sur la figure 4.56. Il apparaît que la vitesse de chauffage n'a pas réellement d'influence sur la dureté. Néanmoins, elle peut en avoir sur les propriétés de ductilité.

4.5 Conclusion

Les cinétiques de transformations de phases ont été caractérisées par DRX au cours des maintiens ou au cours de refroidissements depuis la température de mise en solution à 920 °C.

Pour les transformations réalisées à haute température, la phase β se décompose directement en un mélange de phase α et β . A plus basse température (inférieure à 525 °C) la transformation de phases fait intervenir une phase supplémentaire : la phase α'' (de structure orthorhombique). La même séquence de transformation a été mise en évidence au cours de revenu à partir d'un état β métastable et utilisant

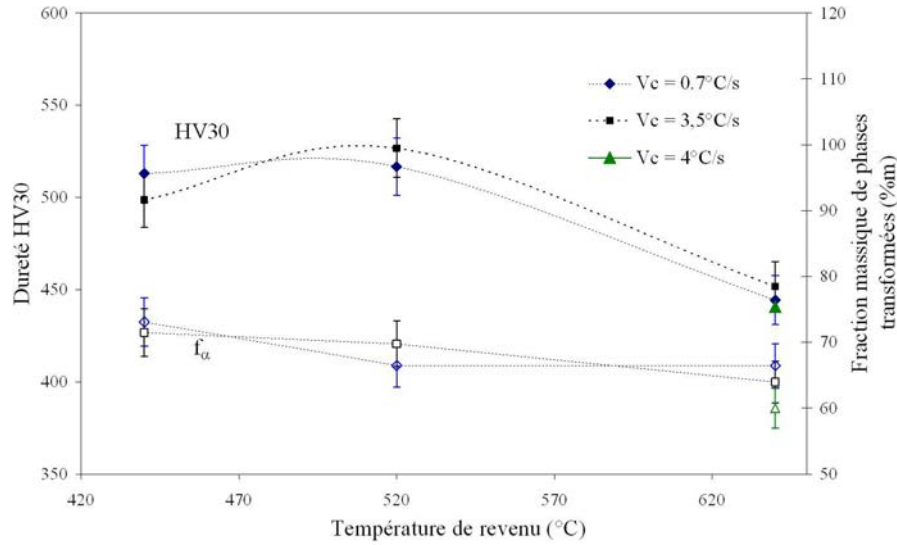


FIG. 4.56 – Evolution de la dureté et du taux de phase en fonction de la température, obtenus après traitements à température ambiante en condition directe.

une vitesse de chauffage rapide.

L'analyse de l'évolution des paramètres de maille a permis de montrer que :

- Le paramètre β est fortement dépendant du taux d'avancement de la transformation et plus précisément des variations de composition chimique de la phase β . De plus, cette variation de composition chimique a été également confirmée à partir de l'évolution de la largeur à mi hauteur du pic $(200)\beta$
- Le paramètre a_β évolue également en fonction du chemin de transformation. Cette sensibilité peut avoir deux origines : le changement de la composition chimique de la phase β et/ou un changement de l'état mécanique de la phase β dû à l'existence de contraintes internes (dans certaines conditions de transformation, tels que les refroidissements rapides ou encore les transformations à basses températures)
- Enfin, le suivi de a_β nous a montré que la formation de la phase α'' se faisait sans diffusion. En effet, a_β ne varie pas durant les 60% de phase α'' formée.

Concernant la phase α , ses paramètres de maille ne varient pas lors des transformations de phase à haute température. On peut donc considérer que le produit de transformation a la composition d'équilibre au cours de la transformation. Pour la transformation à basse température et en condition isotherme directe ou indirecte, les paramètres de maille varient lorsque le changement de phase fait intervenir l'apparition de la phase α'' . De plus, les paramètres de maille de α'' subissent

également de fortes variations. Celles-ci peuvent être dues à un changement de composition chimique de α'' et α .

Dans nos analyses de transformation aux températures basses, nous avons considéré que la phase α'' évolue pour former la phase α . Cette interprétation est justifiée lorsque l'on considère la transformation de phases au chauffage depuis un état β métastable, et jusqu'à la température de 640 ° C mais peut être discutable à 420 ° C. En effet, à cette faible température, il est probable que seule la phase α'' soit formée et que les grains α'' soient contraints avec des états très différents de l'un à l'autre, conduisant à des pics élargis et plus difficile à indexer.

En comparant les paramètres de maille a_β et a_α obtenus après transformation en condition isotherme, nous avons pu montrer qu'à basse température, la phase β présente un état de compression alors que la phase α se met dans un état de traction.

Concernant les propriétés mécaniques, nous avons pu montrer que la dureté est fortement dépendante du taux de phase formé et de la microstructure. Les duretés les plus élevées ont été obtenues après des traitements isothermes à basses températures, durant lesquels, f_α est supérieure à 70%_m et la microstructure est composée de précipités très fins.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a porté sur l'étude in situ des transformations de phase dans l'alliage de titane β métastable Ti17, en utilisant la diffraction des rayons X à haute énergie.

La diffraction des rayons X nous a permis de caractériser, quantitativement, les différentes phases pouvant intervenir au cours du changement de phases. Celle-ci nous a permis ainsi de mettre en évidence les séquences de transformation. L'analyse quantitative des diffractogrammes a permis d'accéder aux cinétiques de transformation, et au suivi des évolutions des paramètres de maille des phases en présence.

Dans un premier temps, nous avons étudié la dissolution de la phase α au cours du chauffage entre la température ambiante jusqu'à 920 ° C. Nous avons pu montrer que l'évolution de f_α est fortement dépendante de la microstructure initiale. En effet, lorsque celle-ci est composée de deux familles de précipités de phase α (précipités aciculaires et équiaxes), l'évolution de f_α obtenue montre une discontinuité aux environs de 820 ° C, associée à la dissolution des précipités aciculaires entre 620 ° C et 820 ° C et des précipités équiaxes pour les températures supérieures. Enfin, l'évolution de la cinétique de dissolution de la phase α a été comparée à celle déterminée par le calcul en utilisant un modèle par champ de phases.

Dans le cas d'un échantillon composé uniquement de précipités lamellaires, la cinétique de dissolution ne montre pas de discontinuité. Enfin, nous avons également étudié l'influence de la vitesse de chauffage et comme prévu, la cinétique de dissolution est décalée vers les températures plus élevées pour une vitesse de chauffage rapide.

Le suivi des paramètres de maille nous a permis de mettre en évidence le changement de composition chimique de la phase β au cours de la transformation de phase, en comparant l'évolution de a_β avec celles des concentrations massiques des éléments présents dans les phases, calculées avec le logiciel Thermo-Calc[®]. Les essais réalisés dans des conditions similaires sur des alliages de composition chimique différente (le Ti64 et le Ti6242) montrent des résultats analogues. L'influence de la composition chimique des alliages a été mise en évidence avec un décalage des cinétiques de dissolution de la phase α vers les températures plus élevées. Dans le

cas des deux alliages Ti64 et Ti6242, le suivi des paramètres de maille montrent des résultats différents concernant les évolutions de a_β . Nous avons pu montrer que ce comportement est directement lié à l'état hors équilibre du matériau à température ambiante, entraînant la formation de nouveaux précipités de phase α avant la dissolution aux températures plus élevées.

Dans le cas des trois alliages, nous avons également étudié l'évolution des paramètres de maille de la phase α . a_α augmente linéairement avec la température. Le paramètre c_α augmente également de manière linéaire mais quitte la linéarité à partir de la température de début de dissolution de α . Ce comportement peut s'expliquer par une relaxation des contraintes dans la phase α et/ou par une variation de la teneur en oxygène dans les précipités de phase α . Aux températures plus élevées, une augmentation brutale de c_α est mesurée, directement liée à l'enrichissement en oxygène présent à la surface de l'échantillon (due à une diffusion de l'oxygène en surface).

Dans un second temps, nous avons étudié la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ au cours de refroidissements en conditions isotherme et anisotherme depuis le domaine β à haute température (que nous avons appelé "condition directe").

Pour cela, un grand nombre d'essais a été effectué au cours de maintiens isothermes à différentes températures et au cours de refroidissements continus jusqu'à température ambiante. Les évolutions des cinétiques de transformation de phase ont été comparées à celles obtenues par résistivité électrique. Dans tous les cas, la corrélation des résultats issus des deux méthodes est très correcte. Que ce soit pour les transformations réalisées en conditions isotherme ou anisotherme, l'influence de la température de maintien et de la vitesse de refroidissement ont bien été mises en évidence (accélération des cinétiques de transformation et augmentation du taux final de phase α quand la température de maintien isotherme diminue, décalage des transformations vers les basses températures lorsque les refroidissements sont plus rapides).

L'analyse de l'évolution des paramètres de maille a permis de montrer que :

- Le paramètre a_β est fortement dépendant du taux d'avancement de la transformation et plus précisément des variations de composition chimique de la phase β . Par ailleurs, ce changement de composition chimique de la phase β a également été mis en évidence par la variation de la largeur à mi-hauteur du pic $(200)\beta$, dans le cas des maintiens à hautes températures.
- Le paramètre a_β évolue également en fonction du chemin de transformation. Cette sensibilité peut avoir deux origines : le changement de la composition chimique de la phase β et/ou un changement de l'état mécanique de la phase β dû à l'existence de contraintes internes (notamment dans le cas des transformations à basse température en condition isotherme : 620 ° C, 477 ° C et

424 ° C ou encore dans le cas de refroidissements continus rapides).

- En condition isotherme à haute température, les paramètres de maille a_α et c_α ne présentent pas a priori de variations au cours de l'avancement de la transformation. Lorsque la température de maintien diminue, à partir de 620 ° C, c_α et a_α varient au cours du temps. Ces variations ont été attribuées à un changement d'état de contrainte des phases. La comparaison de a_α et a_β obtenue en fin de transformation aux différentes températures, montrent que la phase α présente un état de contrainte de traction de plus en plus marqué pour les températures de transformation inférieures à 620 ° C. La phase β quant à elle, met en évidence un état de compression. L'évolution de FWHM du pic (200) β confirme également ce changement d'état de contrainte de β .

Le diagramme TTT de l'alliage Ti17 prévoyait un mécanisme de transformation de phases à basse température (entre 400 et 525 ° C) différent de ceux observés à haute température. A 424 ° C et 477 ° C, l'analyse des diffractogrammes a montré l'apparition d'une phase orthorhombique, communément appelée α'' avant celle de la phase α .

Pour prendre en compte l'influence du chemin thermique, nous avons également étudié les transformations de phases au cours de revenus à différentes températures (jusqu'à 640 ° C) à partir d'un état métastable à température ambiante. Nous avons également étudié l'influence de la vitesse de chauffage. L'analyse qualitative de l'évolution des diagrammes de diffraction a permis de mettre en évidence les points suivants :

- La transformation de phase β (CC) \rightarrow α (HC) + β (CC) ne se fait plus de façon directe. En effet, le changement de la phase β en phase α fait intervenir plusieurs phases intermédiaires : la phase ω isotherme (de structure hexagonale simple) et la phase α'' de structure orthorhombique (phase identique à celle rencontrée en condition directe à 477 ° C et 424 ° C).
- Dans le cas de faibles vitesses de chauffage, la phase ω se forme avant la phase α'' puis α . Un point original observé au cours de ces essais in situ est l'apparition d'un pic supplémentaire attribué à une phase cubique à face centrée (que nous avons noté β_2), existant en présence de la phase ω et qui disparaît avec l'apparition de la phase α'' au cours de la montée aux environs de 400 ° C. Pour les vitesses de chauffage élevées, les phases ω et β_2 n'apparaissent plus. Enfin, les cinétiques de transformation ont également été comparées aux résultats déterminés par résistivité et une très bonne corrélation a été obtenue entre les deux méthodes.

En étudiant les transformations de phases à basse température, nous avons ainsi pu montrer que le changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ fait intervenir la phase α'' avant la phase α que ce soit en condition directe ou indirecte. En suivant l'évolution du paramètre de maille a_β , nous avons pu montrer que dans tous les cas, la

transition $\beta \rightarrow \alpha''$ se produit sans diffusion.

Pour poursuivre et compléter cette étude, différentes voies seraient à poursuivre. D'une part, différentes études en microscopie électronique à transmission sont à mener pour :

- lier les mesures de paramètres moyens obtenus par diffraction des rayons X à des mesures ponctuelles de composition chimique (en MET-EDX). Ce travail fastidieux est important pour asseoir les modèles de transformation de phases développés par ailleurs,
- caractériser la phase α'' en début et en fin de transformation, afin de préciser les différences observées
- caractériser la phase β_2 que nous avons mise en évidence par le suivi in situ.

Par ailleurs, les résultats obtenus mettent en évidence la présence et l'évolution des contraintes générées par le changement de phases. Une modélisation micromécanique est indispensable pour appréhender plus avant ces analyses.

Annexe A

Etude de la transformation martensitique dans les aciers

L'étude de la transformation martensitique par diffraction des rayons X à haute énergie a été réalisée sur deux aciers de composition chimique différente : le 35Ni-CrMo16 (moyennement riche en carbone) et l'acier maraging (pauvre en carbone). Nous avons choisi ces deux matériaux pour étudier l'influence de la teneur en carbone sur la transformation. Cette comparaison est complétée avec les résultats obtenus sur l'acier XD15N (acier riche en carbone) qui a par ailleurs été étudié par A. Bénéteau [46]. Avant de présenter les résultats, nous allons décrire brièvement ces matériaux.

A.1 Présentation des alliages et des essais réalisés

A.1.1 L'acier 35NiCrMo16

Le tableau A.1 présente la composition chimique de l'acier 35NiCrMo16.

	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
%poids	0.36	0.39	0.3	0.005	0.01	3.70	1.65	0.23	0.12	Bal.

TAB. A.1 – Composition pondérale de l'acier 35NiCrMo16.

L'alliage a été fourni par la société Aubert&Duval sous forme de barreaux de 25 mm de diamètre et de 1 m de longueur. L'état de réception est un état trempé revenu, obtenu après une austénitisation à 875 ° C pendant 35 min et d'une trempe à l'air soufflé suivi d'un revenu à 575 ° C pendant 2 heures et d'un refroidissement à l'air. La microstructure est montrée figure A.1.

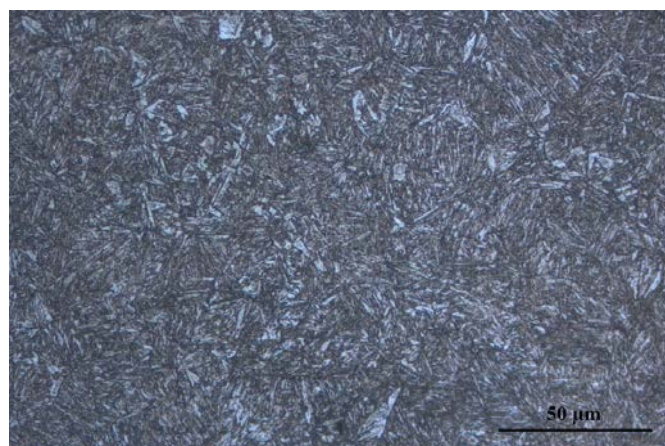


FIG. A.1 – Microstructure de l'état initial de l'acier 35NCD16, attaqué au Nital.

Des essais dilatométriques préalables ont été réalisés sur des échantillons cylindriques ($\phi=4$ mm, $l=30$ mm) de cette nuance, au cours d'un traitement thermique constituant une austénitisation (875 °C, 35 min) suivie d'un refroidissement à 20 °C/s jusqu'à température ambiante. La température de début de transformation martensitique M_s ainsi obtenue est de 273 °C. Pour les essais, nous avons utilisé des échantillons plats. Le schéma des éprouvettes est montré figure A.2. Le dispositif de chauffage utilisé pour réaliser le traitement thermique consiste en une machine de traction. Le chauffage de l'échantillon est réalisé par effet joule.

A.1.2 Le maraging

Nous avons choisi cet acier, car il présente une composition chimique très différente de l'acier 35NiCrMo16. En effet, celui-ci est très pauvre en carbone ($<0.01\%$ m de C). Sa composition chimique est décrite dans le tableau A.2.

	Cr	Ni	Mo	Al	Ti	C
% poids	12,12	9,05	2,03	0,7	0,35	$<0,01$
	Si	Mn	P	S	N	Fe
% poids	0,05	0,03	0,009	$<0,002$	0,0045	Bal.

TAB. A.2 – Composition pondérale de l'acier Maraging.

Ce matériau a été fourni par la société Aubert&Duval. La microstructure de l'état brut de réception est donnée figure A.3.

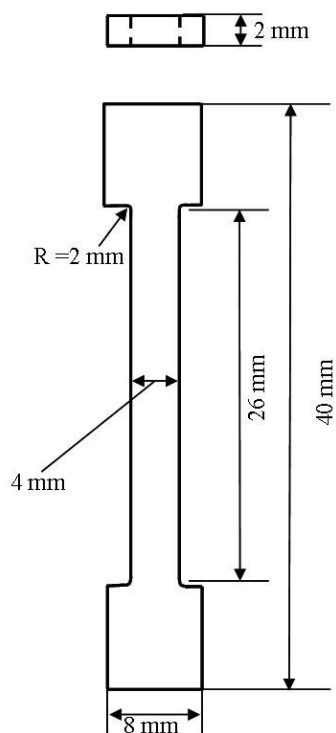


FIG. A.2 – Représentation schématique de l'éprouvette d'acier 35NiCrMo16 utilisé pour les essais.

Cet alliage présente une température de début de transformation martensitique de $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ [104] (déterminée par essais dilatométriques). Dans le cas de ce matériau, nous avons utilisé des échantillons cylindriques de diamètre 4 mm et de 10 mm de longueur.

A.1.3 L'acier XD15N

La transformation martensitique d'un acier fortement allié a également été étudié. Il s'agit de l'acier XD15N. Sa composition chimique est donnée dans le tableau A.3.

	C	N	Cr	Mo	Fe
%poids	0.4	0.2	16	1.5	Bal.

TAB. A.3 – Composition pondérale de l'acier XD15N [46].

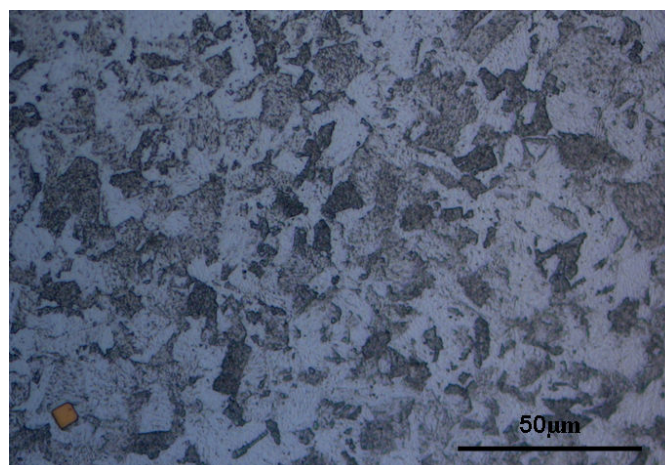


FIG. A.3 – Microstructure de l'état initial de l'acier maraging, attaqué avec une solution de 30 ml d'HCL+ 10ml de HNO_3 + $CuCl_2$.

A.1.4 Les traitements thermiques

Nous avons étudié la transformation martensitique de ces trois aciers au cours du refroidissement. Les traitements thermiques réalisés consistaient en une austénitisation (875°C , 5 minutes pour le 35NiCrMo16 ; 840°C , 5 minutes pour l'acier Maraging ; 1000°C , 40 minutes pour l'acier XD15N) suivi d'un refroidissement jusqu'à température ambiante. Dans le cas de l'acier 35NiCrMo16, le refroidissement a été réalisé en deux étapes. De 875°C à 341°C , l'échantillon a été refroidi rapidement ($V_c = 7,8^\circ\text{C/s}$), dans le but d'éviter une éventuelle transformation bainitique. Ensuite, de 341°C (température légèrement supérieure à M_s) à 25°C , nous avons utilisé une vitesse plus faible ($V_c = 0,3^\circ\text{C/s}$), afin d'obtenir un maximum de données durant la transformation martensitique. Pour l'acier Maraging, le refroidissement depuis 840°C , correspondait à un refroidissement naturel. La vitesse moyenne obtenue de 840°C à 152°C , était environ de $3,6^\circ\text{C/s}$ pour ensuite diminuer dans le domaine $152^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$ ($V_c \approx 0,3^\circ\text{C/s}$). Ces traitements thermiques ont été réalisés avec le système de chauffage par rayonnement (cf. chapitre 2) pour l'acier Maraging et d'une machine de traction chauffante pour l'acier 35NiCrMo16. Dans le cas de l'acier XD15N, le refroidissement correspondait également à un refroidissement naturel. Les vitesses moyennes obtenues sont de 7°C/s entre $1000^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ et de $0,8^\circ\text{C}$ entre 380°C et 100°C .

A.2 Résultats

A.2.1 Evolution de $f_{\alpha'}$ et de a_{γ}

La figure A.4 montre l'évolution de la fraction massique de martensite en fonction de la température obtenue au cours du refroidissement depuis la température d'austénitisation (à 875 ° C) jusqu'à température ambiante, pour l'acier 35NiCrMo16. Nous avons également reporté l'évolution du paramètre de maille a_{γ} sur la figure.

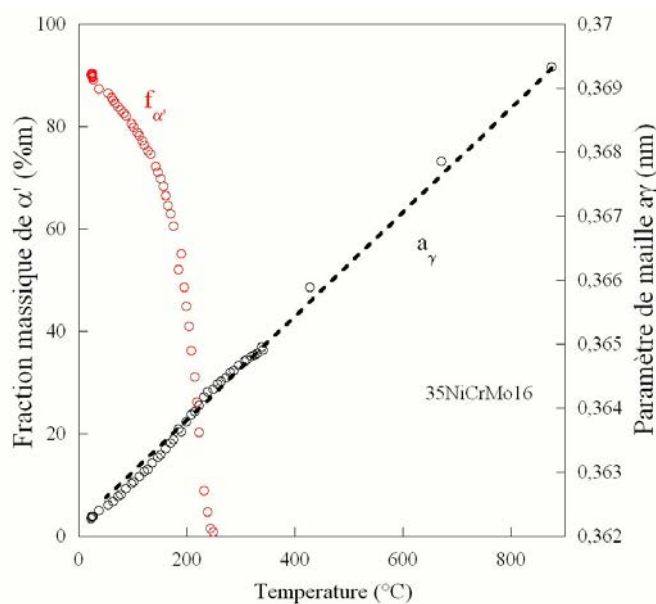


FIG. A.4 – Evolutions du paramètre de maille a_{γ} et de la fraction massique de phase α' en fonction de la température au cours de refroidissement dans le cas de l'alliage 35NiCrMo16.

La température M_s , mesurée, est de 243 ° C et la fraction massique, $f_{\alpha'}$, augmente rapidement lorsque la température décroît. A température ambiante, la transformation n'est pas totale, il reste 10%_m d'austénite résiduelle.

Le paramètre de maille a_{γ} , décroît linéairement entre 875 ° C et 240 ° C avec une pente moyenne de $22 \times 10^{-6} K^{-1}$. A partir de 240 ° C, a_{γ} quitte la linéarité avec une pente légèrement plus faible et ce jusqu'à 230 ° C. A cette température, $f_{\alpha'}$ est égale à 20%_m. Aux températures inférieures, a_{γ} présente une nouvelle discontinuité avec une pente plus élevée, jusqu'à 180 ° C environ, puis décroît à nouveau.

Les résultats concernant la transformation martensitique pour les aciers Maraging et XD15N sont présentés figures A.5a et b.

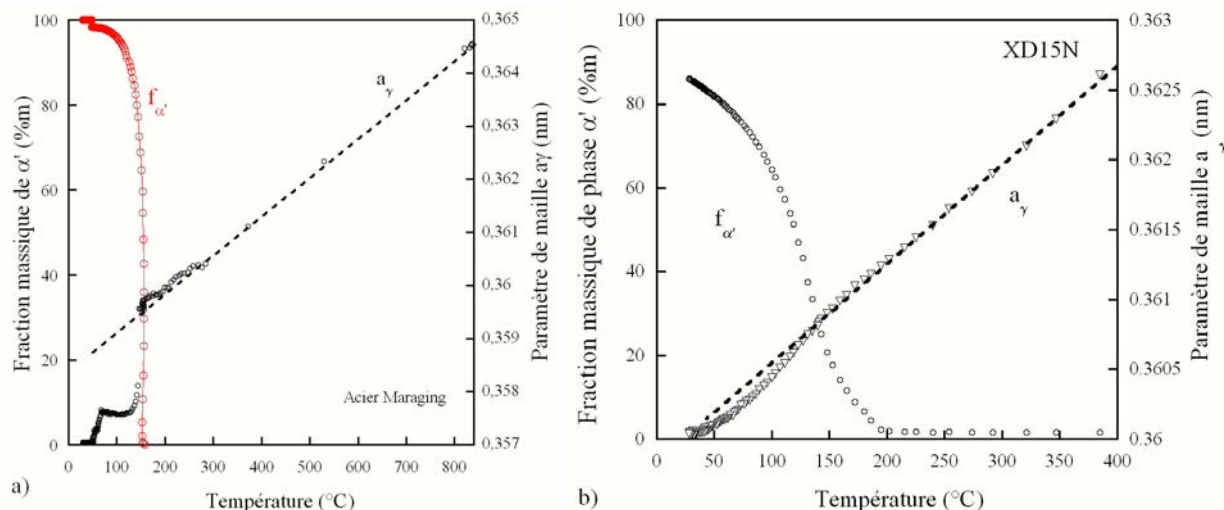


FIG. A.5 – Evolutions du paramètre de maille a_γ et de la fraction massique de phase α' en fonction de la température, au cours de refroidissement, (a) dans le cas de l'acier Maraging et (b) dans le cas de l'acier XD15N.

Dans les deux cas, les cinétiques de transformation sont similaires à celle obtenue dans le cas de l'acier 35NiCrMo16. La température M_s obtenue lors du refroidissement de l'acier Maraging est de 151 °C. Le taux de phase α' obtenu après transformation à température ambiante est de 97%_m. Dans le cas de l'acier XD15N fortement allié, $f_{\alpha'}$ augmente fortement à partir de 180 °C. Dans ce cas, la transformation n'est pas totale. $f_{\alpha'}$ obtenue après transformation à température ambiante est de 83%_m.

Les paramètres de maille a_γ diminuent linéairement jusqu'à la température M_s pour les deux alliages. Les pentes moyennes mesurées pour l'acier Maraging et l'acier XD15N sont les mêmes et égales à $20 \times 10^{-6} K^{-1}$. Dans le cas de l'acier Maraging, a_γ quitte la linéarité avec une pente légèrement plus faible dans le domaine de température 151 °C - 144 °C. Aux températures inférieures, a_γ chute brutalement. Nous pouvons noter qu'à 144 °C, $f_{\alpha'}$ est égale à 77%_m.

Dans le cas de l'alliage XD15N, l'évolution de a_γ présente une allure similaire. Pour cet acier, l'amplitude de variation de a_γ entre la température M_s et 150 °C, est du même ordre de grandeur que celle observée dans le cas de l'acier 35NiCrMo16. Aux températures inférieures à 150 °C, lorsque $f_{\alpha'}$ est égale à 37%_m, a_γ présente, à nouveau, un changement de variation avec une pente plus élevée. Nous pouvons

noter que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Adeline Beneteau sur le même alliage au cours d'un refroidissement depuis 1000 ° C avec une vitesse de refroidissement plus lente et égale à 0,08 ° C [46]. Nous présentons ses résultats figure A.6.

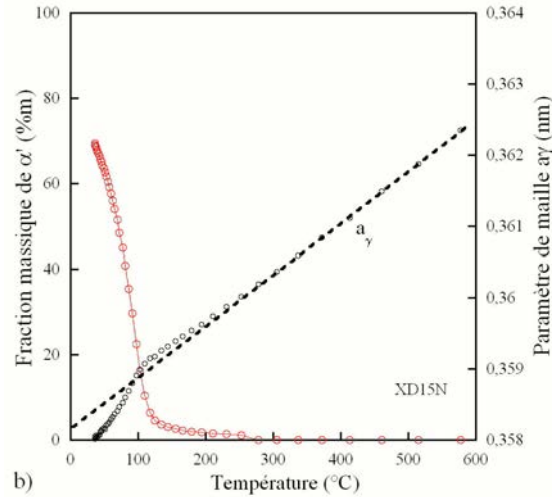


FIG. A.6 – Evolutions du paramètre de maille a_γ et de la fraction massique de phase α' en fonction de la température, au cours de refroidissement, dans le cas de l'acier XD15N, avec une vitesse de refroidissement de 0,08 ° C.

Il peut être noté que dans ce cas, le changement de variation de a_γ (avec une pente plus faible) entre la température Ms et 100 ° C est clairement mis en évidence, comme celui pour les températures inférieures (avec une pente plus élevée).

A.2.2 Evolution de la largeur à mi hauteur du pic (220) de l'austénite

La largeur à mi hauteur du pic (220) de l'austénite a également été caractérisée. Les résultats sont présentés figure A.7 pour l'acier 35NiCrMo16, figure A.8 pour l'acier Maraging et figure A.9 pour l'acier XD15N.

Dans le cas de l'acier Maraging et de l'acier XD15N, le refroidissement depuis la température d'austénitisation jusqu'à la température Ms, se traduit par une valeur sensiblement constante de FWHM. Pour l'acier 35NiCrMo16, ce comportement n'est pas respecté. En effet, au cours du refroidissement depuis 875 ° C, FWHM augmente légèrement. Cette augmentation entre 875 ° C et 400 ° C peut être attribuée à l'apparition de gradient de température dans notre échantillon et au cycle thermique que nous avons réalisé pour cet essai (refroidissement rapide

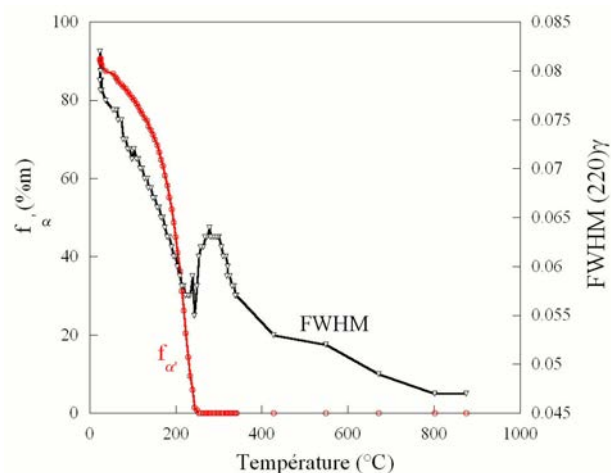


FIG. A.7 – Evolution de la largeur à mi hauteur du pic $(220)\gamma$ et de $f_{\alpha'}$ en fonction de la température au cours de refroidissement dans le cas de l'acier 35NiCrMo16.

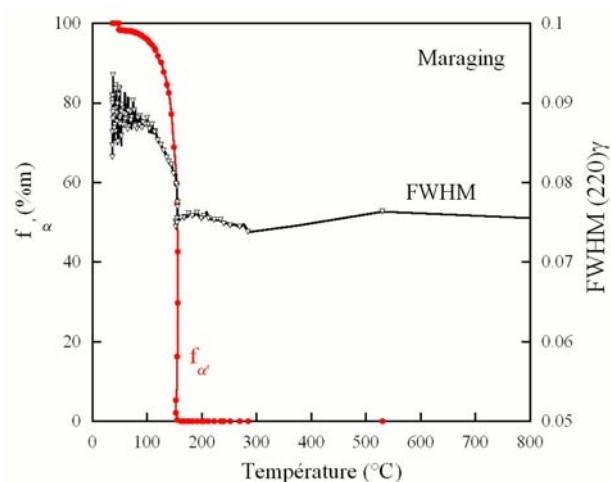


FIG. A.8 – Evolution de la largeur à mi hauteur du pic $(220)\gamma$ et de $f_{\alpha'}$ en fonction de la température au cours de refroidissement dans le cas de l'acier Maraging.

à $7,8\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ jusqu'à $341\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis un refroidissement plus lent aux températures inférieures). Ensuite, une légère déformation de l'échantillon lors du refroidissement pourrait également expliquer ce comportement, car l'échantillon plat était fixé par deux mors dans la machine de traction. Le pilotage en charge constante n'était pas toujours parfait. Aux températures inférieures à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, FWHM augmente fortement et atteint un maximum à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis diminue et enfin augmente pour

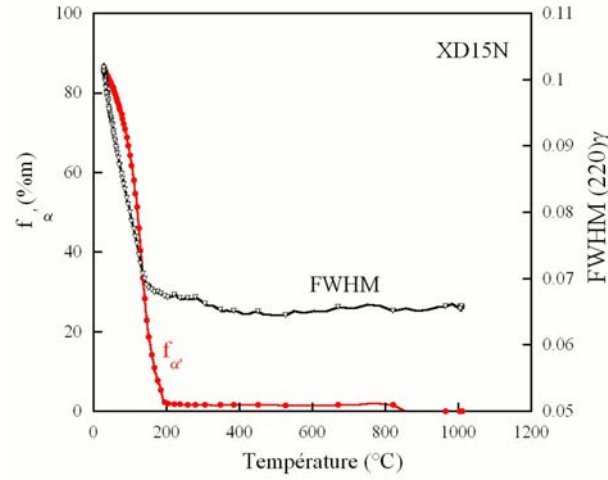


FIG. A.9 – Evolution de la largeur à mi hauteur du pic $(220)\gamma$ et de $f_{\alpha'}$ en fonction de la température au cours de refroidissement dans le cas de l'acier XD15N.

une température inférieure à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, lorsque que $f_{\alpha'}$ supérieure à $25\%m$.

Pour les aciers Maraging et XD15N, nous pouvons également observer que lorsque la transformation martensitique a lieu, le pic $(220)\gamma$ s'élargit lorsque la température diminue et que la fraction massique de martensite augmente.

A.3 Discussion

Les évolutions de la fraction massique de phase α' obtenues pour les trois aciers présentent la même allure. Dans le cas de l'acier 35NiCrMo16, la température de début de transformation, M_s , obtenue est de $243\text{ }^{\circ}\text{C}$. Celle-ci est légèrement inférieure à celle déterminée préalablement par thermodilatométrie (cf. partie A.1.1). Dans le cas de l'acier Maraging, les résultats donnent une température M_s de $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui est en bon accord avec celle obtenue par Nagayama et al. lors de leur travaux sur le même acier et dans des conditions de traitements similaires [104]. Pour les trois alliages, la transformation martensitique est très rapide. Les cinétiques ont été comparées à celles calculées avec la relation de Koistinen et Marburger [105] :

$$\frac{f_{\alpha'}}{f_{\alpha'}^{max}} = (1 - \exp(-k(M_s - T))) \quad (\text{A.1})$$

Les résultats sont présentés figure A.10 en fonction de la température pour l'al-

liage 35NiCrMo16 et Maraging. Dans le cas de l'alliage 35NiCrMo16, la valeur de k obtenue est de 0.011. Dans le cas du Maraging, k est plus élevé et égale à 0,063. Cette valeur est similaire à celle obtenue par Nagayama et al. [104]. Les taux de phase $f_{\alpha'}$, reportés sur la figure, correspondent à des taux normalisés entre 0 et 1. La comparaison de l'évolution de $f_{\alpha'}$ mesurée par diffraction avec celle calculée montre une très bonne corrélation.

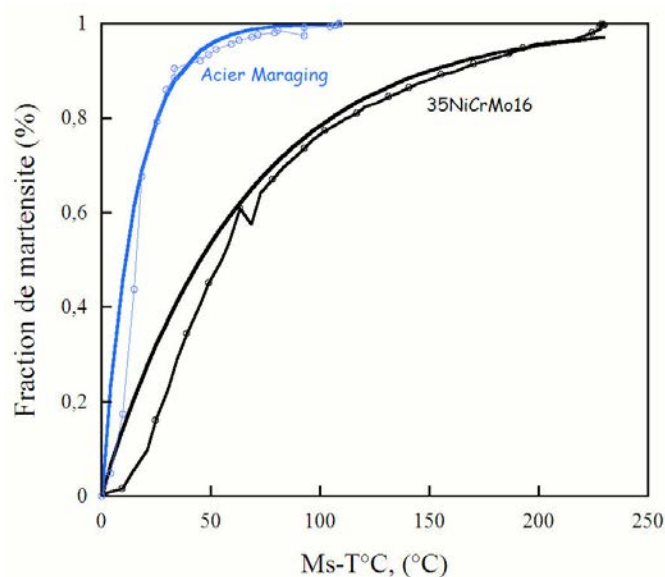


FIG. A.10 – Evolution du taux de martensite normalisé entre 0 et 1, obtenue pour diffraction et calculée en fonction de $Ms-T$ dans le cas du 35NiCrMo16 et du Maraging.

L'analyse des évolutions des paramètres de maille montrent que les évolutions de a_{γ} présentent des allures similaires pour les trois aciers. En effet, entre la température de mise en solution et Ms , a_{γ} diminue linéairement avec la température. Dans le cas de l'acier 35NiCrMo16, la pente moyenne mesurée est de $22 \times 10^{-6} K^{-1}$. Pour les aciers Maraging et XD15N, elles sont égales à $20 \times 10^{-6} K^{-1}$. Aux températures inférieures, l'évolution de a_{γ} peut se diviser en deux étapes. Dans un premier temps, entre la température Ms et une température à laquelle la fraction de phase α' a atteint une certaine valeur (77% m pour l'acier Maraging ¹, 37% m pour l'acier XD15N et 20% m pour l'acier 35NiCrMo16), a_{γ} quitte la linéarité avec une pente plus faible. Cette variation étant beaucoup plus marquée pour l'acier

¹Cette valeur est délicate à déterminer car le mode de progression de la transformation est type explosif ("burst").

XD15N. Lorsque la transformation progresse davantage, a_γ change de sens de variation (avec une pente plus élevée).

Ces deux étapes sont clairement mises en évidence, figure A.11, A.12 et A.13, sur lesquelles, nous avons reporté la différence entre l'évolution de a_γ mesurée et celle de a_γ estimée en considérant une diminution linéaire avec la température, en fonction de $f_{\alpha'}$, pour l'acier 35NiCrMo16, Maraging et XD15N respectivement.

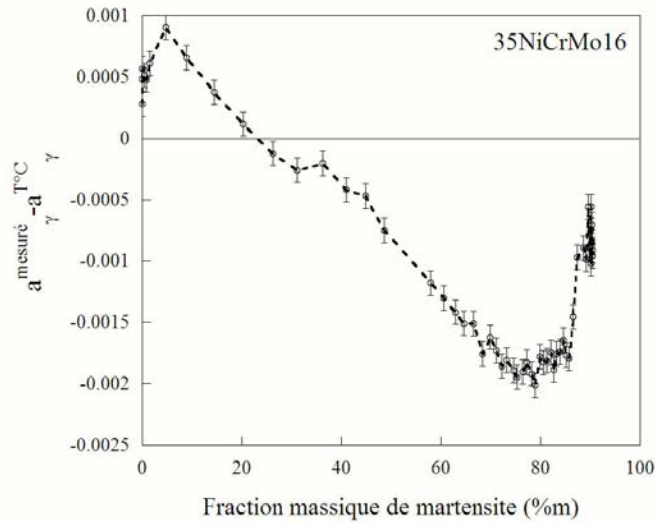


FIG. A.11 – Evolution de l'écart $a_\gamma^{mesuré} - a_\gamma^{TC}$ en fonction de $f_{\alpha'}$ obtenue pour l'acier 35NiCrMo16.

Dans le cas de l'acier 35NiCrMo16 et XD15N, la première étape est localisée dans le domaine 0 - 20% m et 0 - 37% m respectivement, domaine pour lequel l'écart $a_\gamma^{mesuré} - a_\gamma^{TC}$ est positif. La seconde étape se caractérise par des écarts négatifs. Dans le cas de l'acier Maraging, l'évolution est différente, au cours de la première étape. En effet, dans le domaine de transformation (0 - 77% m), l'écart obtenu pourrait être considéré positif mais reste proche de 0. Par contre, il chute brutalement lorsque $f_{\alpha'}$ augmente et les écarts sont dix fois plus importants. Il faut rappeler que pour cet alliage, la cinétique de transformation est "explosive".

La transformation martensitique est une transformation displacive et sans diffusion. Les variations de paramètre de maille de l'austénite ne peuvent à priori pas être expliquées par un changement de composition chimique. Celles-ci sont directement liées à une évolution de la température et d'état de contrainte. Ce changement d'état de contrainte de la phase γ est par ailleurs confirmé par les augmentations de FWHM.

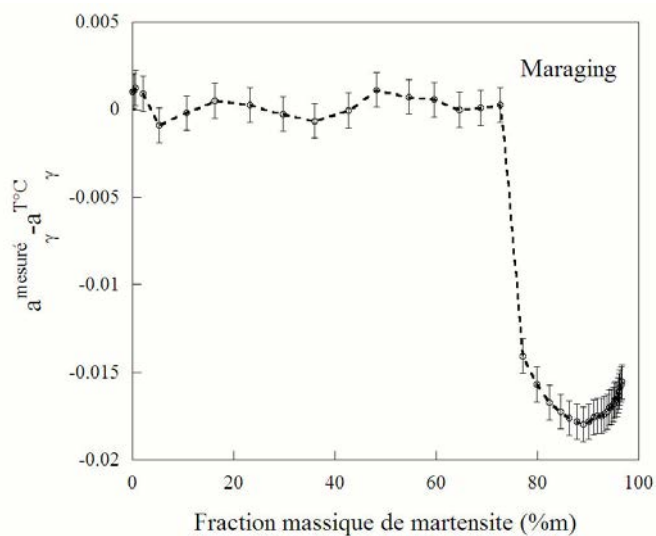


FIG. A.12 – Evolution de l'écart $a_{\gamma}^{\text{mesuré}} - a_{\gamma}^{\text{TC}}$ en fonction de $f_{\alpha'}$ obtenue pour l'acier Maraging.

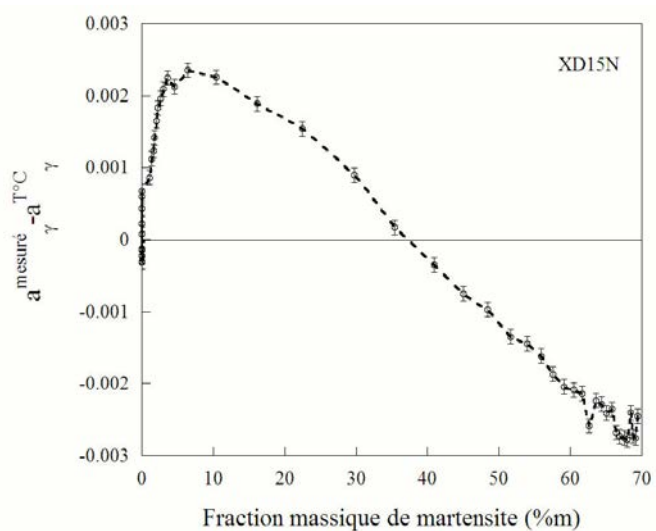


FIG. A.13 – Evolution de l'écart $a_{\gamma}^{\text{mesuré}} - a_{\gamma}^{\text{TC}}$ en fonction de $f_{\alpha'}$ obtenue pour l'acier XD15N.

Dans le cas de l'acier XD15N, les résultats montrent que dans les premiers instants de la transformation, l'écart $a_{\gamma}^{\text{mesuré}} - a_{\gamma}^{\text{TC}}$ est positif et ce jusqu'à 37%_m de phase α' formée. Ceci correspond à un état moyen de traction. Lorsque la

transformation progresse pour $f_{\alpha'} \geq 37\%m$, cet écart devient négatif, traduisant ainsi un état moyen de compression.

La déformation associée à la transformation martensitique d'un volume d'austénite, est composée d'une variation de volume positive et d'un cisaillement. La formation de martensite dans la matrice austénitique engendre des contraintes dans la matrice et dans la plaquette de martensite. La variation de volume seule conduit à un état de compression dans la martensite et de traction dans l'austénite. Les contraintes associées aux déformations de cisaillement sont plus complexes [106]. Ces déformations sont telles que des zones plastifiées apparaissent au voisinage des plaquettes de martensite. Ling et al. ont déterminé par calcul l'étendue de ces zones plastifiées, lors de la transformation martensitique d'un alliage Fe_3Pt . Ils ont montré qu'elles sont fonction de la géométrie de la plaquette (de forme sphéroïdale), et plus précisément du rapport c/r (c , l'épaisseur du sphéroïde et r , son rayon). Plus ce rapport est faible, plus la zone plastifiée est localisée aux extrémités de la plaquette et plus c/r est grand, plus la zone plastifiée s'étend tout autour de la plaquette.

Lorsque la transformation progresse, il y a interaction entre les plaquettes, les champs de contraintes sont de plus en plus complexes et peuvent conduire à des contraintes moyennes de compression dans l'austénite. Il est intéressant de noter que pour l'acier Maraging, FWHM ne s'élargit pas jusqu'à 77% m de phase α' . Ceci peut être lié au caractère auto-accommodant (avec la formation simultanée de deux plaquettes parallèles entre elles et de directions de cisaillement opposées) des microstructures formées. De plus, lorsque les contraintes de compression augmentent, la cinétique de transformation ralentit.

Annexe B

Le synchrotron, principe et description

Le synchrotron ESRF est un accélérateur circulaire d'électrons, utilisé pour produire un rayonnement lumineux intense. Il fait parti des synchrotrons dits de troisième génération, tout comme SOLEIL (France), APS (Advanced Photon Source) à Argonne (USA), ALS (Advanced Light Sources), SLS (Source de lumière synchrotron) ou encore le synchrotron SPRING 8 localisé au Japon. Ces accélérateurs produisent un faisceau d'électrons avec une énergie de plusieurs milliards d'électronVolts (6GeV pour l'ESRF ou encore 8 GeV pour SPRING 8). Le schéma d'installation tels qu'il existe à l'ESRF est présenté ci-dessous, figure B.1.



FIG. B.1 – Schéma du principe du synchrotron [107].

Des paquets d'électrons sont tout d'abord insérés dans un accélérateur linéaire (Linac) (noté 1, sur la figure). Puis, le faisceau d'électrons passe dans un accélérateur circulaire appelé "Booster" (noté 2) ; le but de cet anneau est d'augmenter

l'énergie des électrons, jusqu'à atteindre environ 6 GeV. Ils sont ensuite injectés dans une enceinte annulaire horizontale, appelée "anneau de stockage" (noté 3). A l'ESRF, l'anneau de stockage mesure 844 mètres de circonférence. A l'intérieur de celui-ci, un vide poussé de 10^{-9} mbar est maintenu. Les électrons peuvent tourner avec une énergie constante pendant des heures. Néanmoins, en une journée, les paquets d'électrons ont fait des milliards de tours dans l'anneau de stockage. A chaque tour, les électrons perdent un peu de leur énergie. Cela s'explique d'abord par le rayonnement qu'ils émettent, mais également par les collisions qui se produisent entre les électrons et les molécules résiduelles d'air présentes dans le tube, malgré un vide très poussé. Pour compenser ce phénomène, des paquets d'électrons supplémentaires sont réinjectés régulièrement.

L'anneau de stockage n'est pas parfaitement circulaire. Il est constitué d'un ensemble de segments rectilignes. A la jonction entre deux segments, on trouve un électro-aimant de courbure orienté perpendiculairement à la trajectoire des électrons. Le champ qui lui est associé, dévie les électrons et les aligne dans l'axe du segment suivant. Ainsi, la trajectoire des électrons est un polygone de forme quasiment circulaire. Au niveau de ces aimants de courbure (fig.B.2a), les électrons subissent une accélération. D'après la théorie électromagnétique, cela se traduit par un rayonnement, dit rayonnement de freinage : c'est le rayonnement synchrotron. Ce rayonnement polychromatique de photons (dont le spectre est relativement large, et peut s'étendre de l'infrarouge lointain aux rayons X durs) est émis tangentiellement à la trajectoire des électrons.

Le rayonnement synchrotron se dirige ensuite vers les lignes de lumière (beamline) disposées autour de l'anneau de stockage dans le hall d'expérience (fig.B.3).

Pour obtenir des faisceaux de photons encore plus intenses, les synchrotrons de troisième génération contiennent des éléments d'insertion (fig.B.2b). Ces derniers sont situés au milieu de chaque segment. Il en existe deux types : les wigglers et les onduleurs [108]. Les deux consistent en deux rangées d'aimants placées de manière à générer un champ magnétique alternatif perpendiculaire au plan de l'orbite qui impose une trajectoire sinusoïdale aux particules. Chaque élément d'insertion constitue une source de rayonnement indépendante dont on peut maîtriser les caractéristiques d'émissions par l'intensité et la période du champ magnétique alternatif. A l'ESRF, 29 segments sont disponibles pour installer les éléments d'insertions en plus des 32 aimants de courbure.

Emission par les aimants de courbure

La figure B.4 montre le spectre d'émission d'un aimant de courbure [109, 110].

Le flux de photons est exprimé par une courbe universelle, caractérisée par une énergie critique ϵ_c . Le spectre d'émission est maximum aux environs de ϵ_c , il décroît exponentiellement aux petites valeurs de ϵ . L'énergie critique ϵ_c est définie comme l'énergie séparant le spectre d'émission en deux parties $\epsilon < \epsilon_c$ et $\epsilon >$

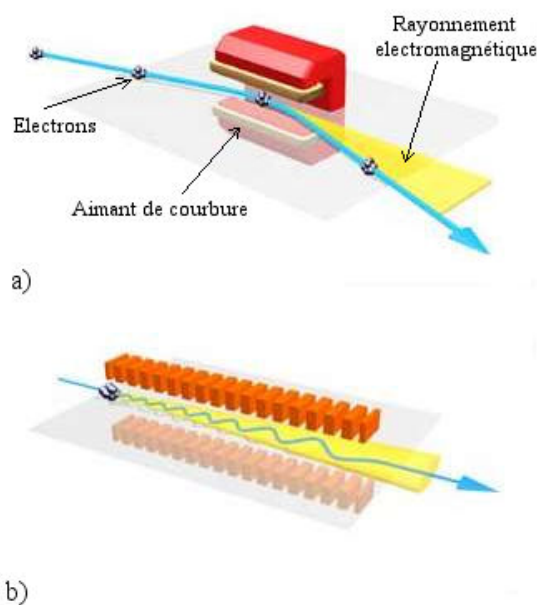


FIG. B.2 – Schémas représentant a) les aimants de courbure et b) les onduleurs.

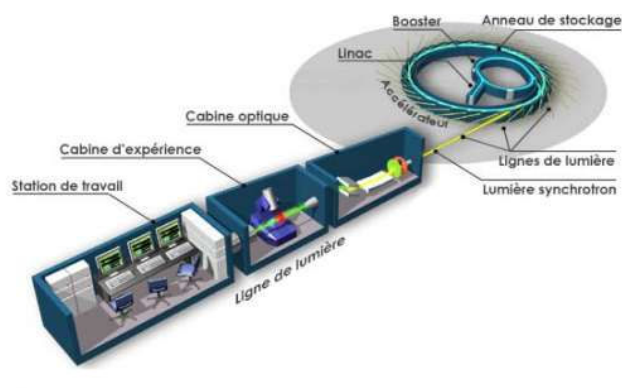


FIG. B.3 – Schéma d'une ligne de lumière.

ϵ_c d'égale intensité. Celle-ci est décrite avec la relation suivante :

$$\epsilon_c = \frac{2,2 \times E^3(\text{GeV})}{R(\text{m})} \quad (\text{B.1})$$

Où R est le rayon de courbure de la trajectoire dans les aimants et E correspond à l'énergie du faisceau d'électrons dans l'anneau (fixée). A la sortie de l'aimant, l'émission émise par les électrons est concentrée dans un cône d'ouverture

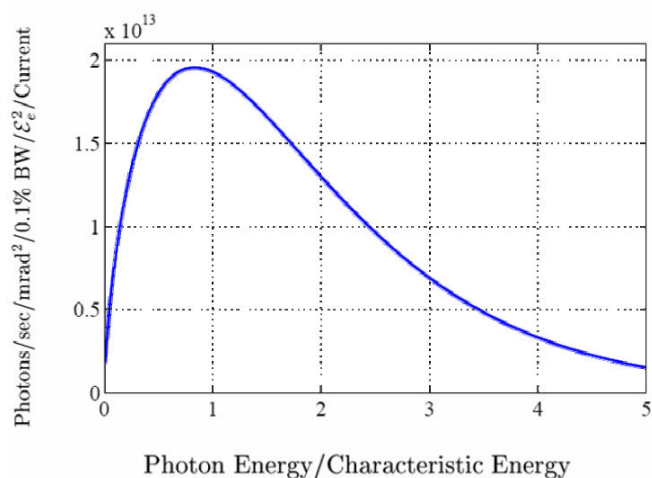


FIG. B.4 – Spectre de brillance en provenance d’un aimant de courbure normalisé par le carré de l’énergie des électrons et de la valeur du courant dans l’anneau de stockage. L’abscisse est $x=\epsilon/\epsilon_c$ [109].

$1/\gamma$ (fig.B.5), typiquement quelques mrad (dans le cas de l’ESRF, $1/\gamma=0,08\text{mrad}$, $E=6\text{GeV}$). La valeur de γ en fonction de l’énergie E des électrons dans l’anneau de stockage est donnée par :

$$\gamma = \frac{E}{m_e c^2} \quad (\text{B.2})$$

où E est l’énergie des électrons, et $m_e c^2$ est l’énergie des électrons au repos.

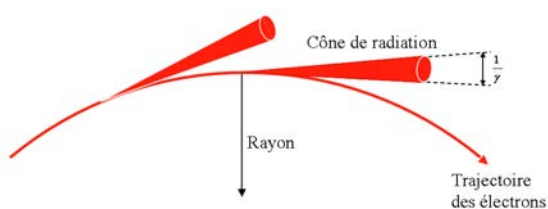


FIG. B.5 – Cône du rayonnement émis par le faisceau d’électrons dévié dans sa trajectoire par des aimants de courbure [109].

Emission par les éléments d’insertion

Les caractéristiques de l'émission peuvent être considérablement modifiées en insérant dans les parties droites de l'anneau, des éléments d'insertion qui imposent au faisceau une trajectoire proche d'une sinusoïde dans le plan horizontal. Ces éléments d'insertion ont deux modes de fonctionnement : le mode "wiggler" et le mode "onduleur". Ces différents modes dépendent de la valeur du paramètre de déflexion $\alpha=K/\gamma$ où α est l'amplitude de déviation et K est un paramètre sans dimension qui caractérise les propriétés optiques d'un élément d'insertion selon la formule suivante :

$$K = \frac{e}{2\pi m_{ec}} \times \lambda_u \times B_0 \quad (\text{B.3})$$

Vu que $\pm K/\gamma$ est l'amplitude de déviation angulaire des particules, un élément d'insertion rayonne dans le cône de $2K/\gamma$ dans le plan d'agitation des paquets d'électrons. Habituellement, on considère que :

- un wiggler a une grande valeur de $K(>3-4)$ et un faible nombre de périodes magnétiques λ_u
- un onduleur a une faible valeur de $K(<3-4)$ et un grand nombre de périodes.

Les éléments d'insertion "Wiggler"

Les éléments Wiggler permettent de délivrer un flux de photons supérieur à celui qui serait émis par un aimant de courbure. En effet, ceux-ci sont constitués d'un nombre de pôles magnétiques qui sont les sources d'un champ magnétique intense, produisant ainsi des déviations angulaires supérieures à un $1/\gamma$ dans le plan horizontal. La valeur d'énergie critique ϵ_c dépend du rayon R de la trajectoire par la même relation comme dans le cas des aimants de courbure. Un wiggler se présente comme une succession d'aimants de courbure. Un wiggler ayant N pôles émet donc un rayonnement N fois plus intense que celui émis par un pôle isolé.

Les éléments d'insertion "onduleur"

Dans le cas des ondulateurs, les pôles fonctionnent en phase, c'est à dire que l'amplitude en provenance des ondes successives s'additionnent pour donner l'intensité finale.

Annexe C

Description des différentes phases α , β , α'' et des fichiers de commandes associés et utilisés dans le logiciel Fullprof

Dans cet annexe, nous allons décrire les différentes phases observées dans l'alliage Ti17 au cours des différents traitements. Ensuite, nous donnons un exemple de fichier .PCR, que nous avons mis en point dans le but d'affiner les spectres de diffraction composés de pics caractéristiques des phases α , β et α'' .

C.1 Les phases α , β et α''

La phase α se caractérise par une structure hexagonale compacte et appartient au groupe spatial P6/mmc. La structure de la phase β est quant à elle cubique centrée. Elle fait partie du groupe spatial Im3m. Les représentations schématiques des deux phases sont montrées figure C.1.

Des relations d'épitaixie existent entre les réseaux cristallins de ces deux phases. Dans le cas des alliages de titane, elles sont appelées relations de Burgers et sont les suivantes :

$$\text{plan } [-1 \ 1 \ 0] \beta // [0001] \alpha \text{ direction } \langle 111 \rangle \beta // \langle 11-20 \rangle \alpha$$

La phase α'' a une structure cristalline intermédiaire entre celle de la phase α et de la phase β . Il s'agit d'une structure orthorhombique et appartient au groupe spatial CMCM. Elle obéit aux relations de Burgers avec la phase β :

$$\text{plan } [-1 \ 1 \ 0] \beta // [001] \alpha'' \text{ direction } \langle 111 \rangle \beta // \langle 101 \rangle \alpha''$$

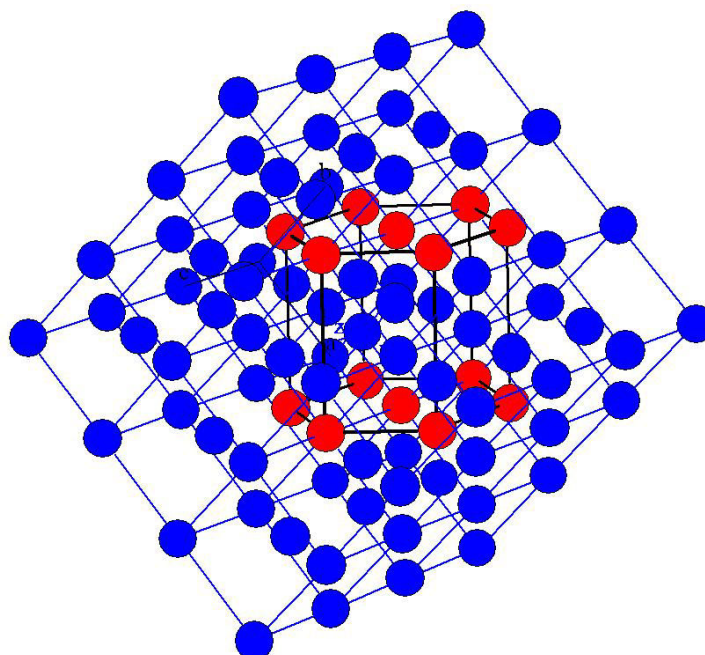


FIG. C.1 – Représentation schématique des mailles de phases α et β .

Le passage d'une structure cubique centrée β à la structure orthorhombique α'' peut être aisément visualisée en considérant la structure β comme une structure orthorhombique où :

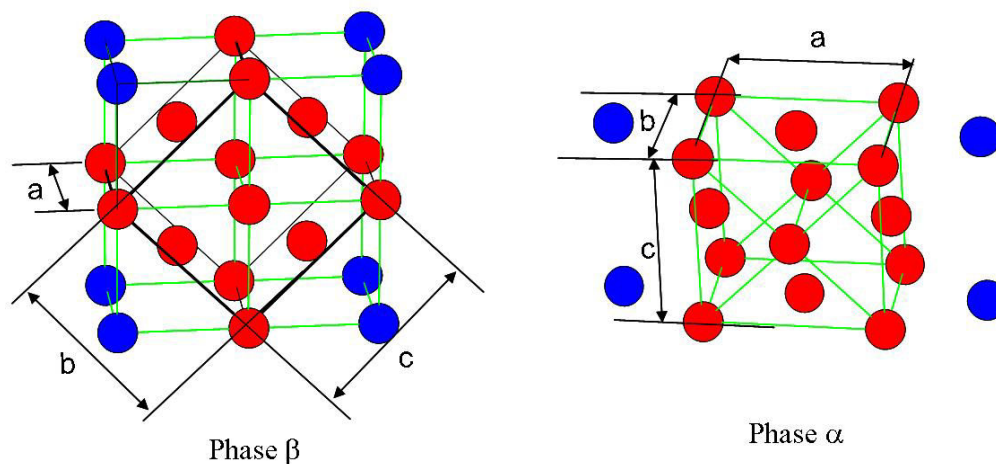
$$\begin{aligned} - a_{\alpha''} &= a_{\beta} \\ - b_{\alpha''} &= \sqrt{2 \cdot a_{\beta}} \\ - c_{\alpha''} &= \sqrt{2 \cdot a_{\beta}} \end{aligned}$$

On constate alors qu'il s'agit d'une distortion des paramètres initiaux. Dans le cas de l'alliage Ti 10-2-3 [111], les distortions sont les suivantes :

$$\begin{aligned} - a_{\beta} &= 3,24 \text{ \AA} \xrightarrow{\epsilon_1 = -7,1\%} a_{\alpha''} = 3,01 \text{ \AA} \\ - a_{\beta} &= 4,58 \text{ \AA} \xrightarrow{\epsilon_2 = 7,2\%} b_{\alpha''} = 4,91 \text{ \AA} \\ - a_{\beta} &= 4,58 \text{ \AA} \xrightarrow{\epsilon_3 = 1,1\%} c_{\alpha''} = 4,63 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les distortions peuvent aboutir à la structure hexagonale :

$$\begin{aligned} - a_{\beta} &= 3,24 \text{ \AA} \xrightarrow{\epsilon_1 = -9,9\%} a_{\alpha} = 2,92 \text{ \AA} \\ - a_{\beta} &= 4,58 \text{ \AA} \xrightarrow{\epsilon_2 = 10,4\%} b_{\alpha} = 5,05 \text{ \AA} \\ - a_{\beta} &= 4,58 \text{ \AA} \xrightarrow{\epsilon_3 = 3,01\%} c_{\alpha} = 4,71 \text{ \AA} \end{aligned}$$

FIG. C.2 – Représentation orthorhombique des phases α et β .

C.2 Les fichiers de commandes utilisés pour l'affinement Rietveld

L'affinement des diffractogrammes avec le logiciel FullProf.2k repose sur l'utilisation des fichiers spécifiques (.PCR). Ces fichiers contiennent tous les paramètres nécessaires à l'ajustement tels que les paramètres instrumentaux et les paramètres relatifs aux informations microstructurales. Certains paramètres sont imposés, d'autres sont laissés libres de manière à être ajustés pour chaque diffractogramme. Un exemple de fichier est donné dans la suite. Ce dernier a été utilisé pour affiner les spectres composés des pics caractéristiques des phases α , β et α''

```
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      3.298
! Files => DAT-file: ti17iso2-450b-151, PCR-file: ti17iso2-450b-102b
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0   6   4   0   2   7   0   0   0   3   0   0   0   0   0   0   0   0   0   1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0   0   0   0   1   0   0   0   0   3   0   1   0   0   0   1   0
!
! lambda1 Lambda2   Ratio   Bkpos   Wdt   Cthm   muR   AsyLim   Rpolarz ->Patt 1
 0.139030 0.139030  0.0000   4.000 20.0000  1.0000  0.0000   90.00   0.0000
!
!NCY  Eps  R-at  R-an  R-pr  R-gl   Thmin   Step   Thmax   PSD   Sent0
 10  0.02  1.00  1.00  1.00  1.00   0.7570  0.007507  8.6394  0.000  0.000
```

```

!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern 1
      0.01      2.40
      6.64      11.00
!
! Additional scattering factors for Pattern 1
ti      0.00000  0.00000  2
al      0.00000  0.00000  2
mo      0.00000  0.00000  2
cr      0.00000  0.00000  2
fe      0.00000  0.00000  2
zr      0.00000  0.00000  2
sn      0.00000  0.00000  2
!
      18      !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt 1
      0.00000  0.00 0.00000  0.00 0.00000  0.00 0.000000  0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern 1
      72.606  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
      21.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R-Bragg for Pattern 1: 4.87
!-----
Name: Ti Alpha
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
      7 0 0 1.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 93.337 0 5 0
!
P 63/m m c <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin $N_t$ Spc /Codes
Ti ti 0.33330 0.66670 0.25000 0.50000 0.07183 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al al 0.33330 0.66670 0.25000 0.50000 0.00942 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Mo mo 0.33330 0.66670 0.25000 0.50000 0.00013 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cr cr 0.33330 0.66670 0.25000 0.50000 0.00038 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe fe 0.33330 0.66670 0.25000 0.50000 0.00000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Zr zr 0.33330 0.66670 0.25000 0.50000 0.00083 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Sn sn 0.33330 0.66670 0.25000 0.50000 0.00075 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
      0.13992E-04 0.41435 0.73281 0.00000 0.00000 0.00000 0
      91.00000 51.000 61.000 0.000 0.000 0.000

```

```

!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-Model
    0.369102  0.000000  0.003059  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
    181.000  0.000  41.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!      a      b      c      alpha  beta      gamma  Cell Info
    2.949066  2.949066  4.652756  90.000000  90.000000  120.000000
    111.00000  111.00000  121.00000  0.00000  0.00000  111.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R-Bragg for Pattern 1: 3.59
!-----
Name: Ti Beta
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  7 0 0 1.0 1.0 0.0 0 0 0 0 0 100.303 0 5 0
!
I m 3 m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin $N_t$ Spc /Codes
Ti ti 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.01667 0 0 0 0
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al al 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00119 0 0 0 0
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Mo mo 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00096 0 0 0 0
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cr cr 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00166 0 0 0 0
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe fe 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00000 0 0 0 0
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Zr zr 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00020 0 0 0 0
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Sn sn 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00015 0 0 0 0
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  0.46959E-04 0.41435 0.73281 0.00000 0.00000 0.00000 0
    11.00000 51.000 61.000 0.000 0.000 0.00
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-Model
    7.329336  0.000000  0.003059  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
    31.000  0.000  41.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!      a      b      c      alpha  beta      gamma  Cell Info
    3.231701  3.231701  3.231701  90.000000  90.000000  90.000000
    71.00000  71.00000  71.00000  0.00000  0.00000  0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 3 ==> Current R-Bragg for Pattern 1: 3.98
!-----

```



```

Name: Ti orthorhombique
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
   7   0   0 1.0 1.0 0.0   0   0   0   0   0      197.374   0   5   0
!
C m c m          <--Space group symbol
!Atom Typ        X          Y          Z          Bis0          Occ          In Fin N_t Spc /Codes
Ti   ti          0.00000  0.17699  0.25000  0.50000  0.20136   0   0   0   0
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00\\
Al   al          0.00000  0.17699  0.25000  0.50000  0.03549   0   0   0   0
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
Mo   mo          0.00000  0.17699  0.25000  0.50000  0.00241   0   0   0   0
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
Cr   cr          0.00000  0.17699  0.25000  0.50000  0.00834   0   0   0   0
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
Fe   fe          0.00000  0.17699  0.25000  0.50000  0.00000   0   0   0   0
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
Zr   zr          0.00000  0.17699  0.25000  0.50000  0.00143   0   0   0   0
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
Sn   sn          0.00000  0.17699  0.25000  0.50000  0.00095   0   0   0   0
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern 1
! Scale          Shape1          Bov          Str1          Str2          Str3          Strain-Model
0.32528E-04     0.41435     0.73281     0.00000     0.00000     0.00000          0
101.00000      51.000     61.000     0.000     0.000     0.000
!
U              V              W              X              Y              GauSiz          LorSiz Size-Model
2.819200      0.000000     0.003059     0.000000     0.000000     0.000000     0.000000   0
171.000       0.000       41.000       0.000       0.000       0.000       0.000
!
a              b              c              alpha          beta          gamma          Cell Info
2.980450      5.023513     4.643859     90.000000     90.000000     90.000000
131.00000     141.00000     151.00000     0.00000     0.00000     0.00000
! Pref1        Pref2          Asy1          Asy2          Asy3          Asy4
0.00000     0.00000     0.00000     0.00000     0.00000     0.00000
0.00        0.00        0.00        0.00        0.00        0.00

```

Pour savoir si l'ajustement est satisfaisant et même terminé, différents critères d'ajustement sont utilisés : le facteur de profil R_p , le facteur de profil pondéré R_{wp} , le facteur "expected" R_{exp} et le "Goodness Of Fit" χ ou χ^2 . Leur définition est exposée ci dessous.

le facteur de profil R_p

$$R_p = \frac{\sum_{2\theta} |y_{exp}(2\theta) - y_{calc}(2\theta)|}{\sum_{2\theta} |y_{exp}(2\theta)|} \quad (C.1)$$

le facteur de profil pondéré R_{wp}

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{2\theta} w(2\theta) \cdot |y_{exp}(2\theta) - y_{calc}(2\theta)|^2}{\sum_{2\theta} w(2\theta) |y_{exp}(2\theta)|^2}} \quad (C.2)$$

le facteur de bragg R_{bragg}

$$R_{bragg} = \frac{\sum_{(hkl)_i} |I_{exp}(hkl)_i - I_{calc}(hkl)_i|}{\sum_{(hkl)_i} |I_{exp}(hkl)_i|} \quad (C.3)$$

le facteur R"expected" :

$$R_{exp} = \frac{N - P}{\sum_{w(2\theta)y_{exp}(2\theta)^2}} \quad (C.4)$$

avec, N : le nombre de points expérimentaux, P : le nombre de paramètres ajustés.

le facteur "Goodness of fit"

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 \quad (C.5)$$

Annexe D

Description du modèle simplifié de dissolution/croissance

Nous avons utilisé un modèle développé au LSG2M pour déterminer les cinétiques de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ obtenues au cours du chauffage en imposant une fraction initiale de phase α inférieure à celle obtenue en condition d'équilibre. Nous présentons ici la description générale du modèle. Les trois principaux ingrédients du modèle sont la description thermodynamique, les équations de diffusion et les conditions aux limites et à l'interface.

D.1 Description thermodynamique

Dans ce modèle, la description thermodynamique est simplifiée. La phase α est considérée comme stoechiométrique et la phase β est considérée comme une solution idéale. L'expression de son énergie de Gibbs G^M est simplifiée : les termes dits "d'excès" qui représentent les interactions entre éléments chimiques ne sont pas pris en compte. G^β dépend alors uniquement des potentiels chimiques de référence des éléments i (μ_{ref}^i) et du terme provenant de l'entropie de mélange :

$$G^\beta = \sum_{\text{éléments chimiques } i} x_i^\beta \cdot \mu_i = \sum_{\text{éléments chimiques } i} x_i^\beta \cdot \left(\mu_i^{ref} + RT \cdot \ln x_i^\beta \right) \quad (D.1)$$

où x_i^β est le titre molaire de l'élément i dans la phase β .

Les titres molaires en éléments i dans la matrice (x_i^β) et dans le précipité (x_i^α) sont reliés par les bilans de solutés :

$$x_i^0 = f^\alpha \cdot x_i^\alpha + (1 - f^\alpha) \cdot x_i^\beta \quad (D.2)$$

où x_i^0 est le titre molaire nominal de l'alliage et f^α la fraction molaire de phase α .

L'équilibre chimique au niveau de l'interface précipité/matrice permet d'écrire la relation suivante faisant apparaître un produit de solubilité $K(T)$:

$$K(T) = \prod_i (x_i^\beta)^{x_i^\alpha} = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (\text{D.3})$$

Connaissant les concentrations d'équilibre x_i^β et x_i^α à différentes températures, on peut déterminer les coefficients K_0 et Q par régression linéaire. Ces concentrations d'équilibre ont, dans notre cas, été mesurées expérimentalement [112].

D.2 Equations de diffusion

Pour rendre compte d'une évolution des précipités de phase α contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage dans la matrice, on résout l'équation de Fick,

$$\frac{\delta x_i^\beta}{\delta t} = \nabla \cdot (D_i^\beta \nabla x_i^\beta) \quad (\text{D.4})$$

Dans cette équation, D_i^β est le coefficient de diffusion de l'élément i dans la matrice, exprimé par une loi d'Arrhénius :

$$D_i^\beta = D_i^0 \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \quad (\text{D.5})$$

Où Q_i est l'énergie d'activation de la diffusion.

Pour simplifier, nous avons négligé les termes de diffusion croisée provenant des interactions entre les éléments chimiques.

En coordonnées sphériques, l'équation de diffusion à résoudre est la suivante :

$$\frac{\delta x_i^\beta}{\delta t} = r^2 \cdot \frac{\delta}{\delta r} \left(\frac{D_i^\beta}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} x_i^\beta \right) \quad (\text{D.6})$$

où r est la distance radiale depuis le centre du précipité.

D.3 Conditions aux limites et à l'interface

Le modèle repose sur l'hypothèse de l'équilibre local à l'interface entre la matrice et le précipité. Dans cet équilibre local, la contribution de l'énergie d'interface (effet Gibbs-Thomson) est négligée. Par conséquent, la composition chimique de

la matrice en équilibre avec le précipité à l'interface est donnée par le produit de solubilité :

$$K(T) = \prod_i (x_i^\beta)^{x_i^\alpha} \quad (\text{D.7})$$

où x_i^β est le titre molaire en élément i dans la matrice à l'interface avec le précipité. Pour tenir compte des interactions entre les champs de diffusion de précipités voisins, nous avons appliqué une condition de flux de soluté nul à la frontière extérieure de la cellule de calcul :

$$\frac{\delta x_i^\beta}{\delta r} \Big|_{r^{tot}} = 0 \quad (\text{D.8})$$

Annexe E

Analyses microstructurales des échantillons obtenues après les traitements de revenu

Après traitement, les échantillons ont été caractérisés par microscopie optique et électronique à balayage. Les résultats sont présentés ci-dessous. Les microstructures présentées figures E.1 et E.2, correspondent à celles provenant des échantillons ayant subi le revenu à 440 ° C (avec une vitesse de chauffage de 0,55 ° C).

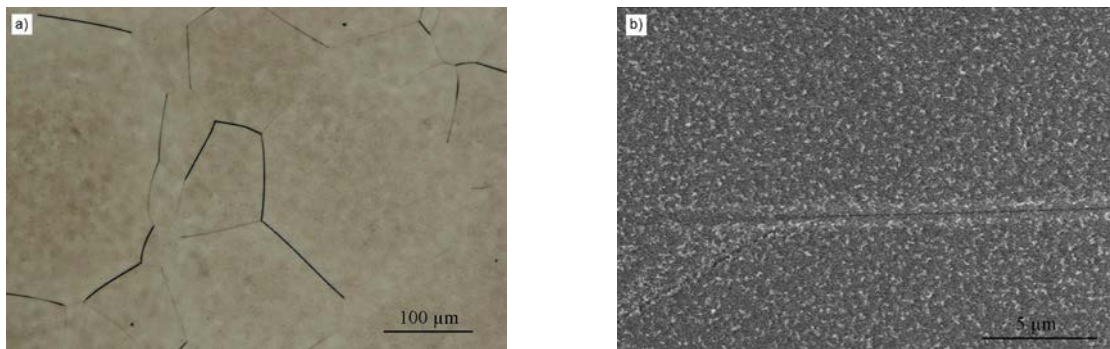


FIG. E.1 – Micrographies (a) optique et (b) MEB-SE, de l'échantillon Ti17 obtenues après revenu à 440 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 0,55 ° C/s.

Les microstructures obtenues après 4 heures de maintien à 440 ° C et 520 ° C sont similaires. Celles obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que des précipités très fins apparaissent. Néanmoins, les précipités présents sur la microstructure obtenue après le maintien à 520 ° C seraient plus fins que ceux obtenus après le revenu à 440 ° C. Une analyse supplémentaire par microscopie électronique à transmission serait nécessaire.

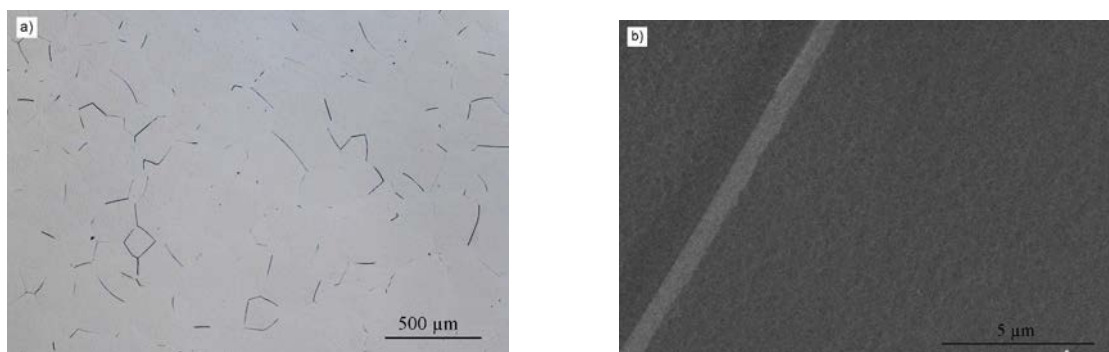


FIG. E.2 – Micrographies (a) optique et (b) MEB-SE, de l'échantillon Ti17 obtenues après revenu à 520 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 0,7 ° C/s.

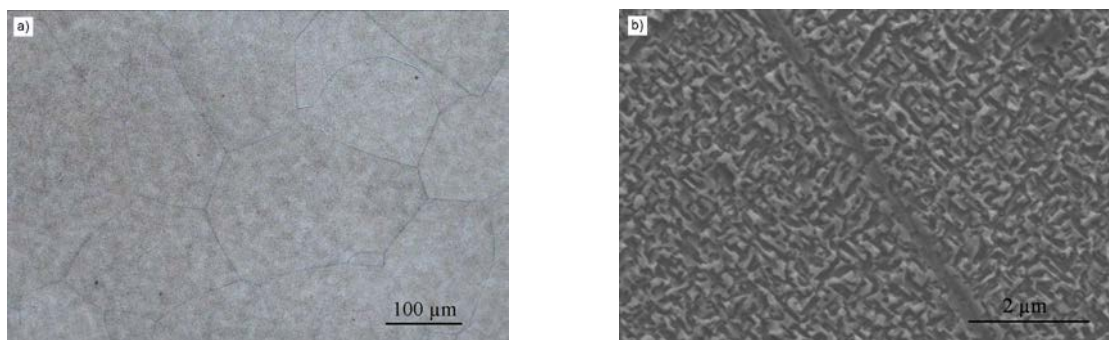


FIG. E.3 – Micrographies (a) optique et (b) MEB-SE, de l'échantillon Ti17 obtenues après revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 0,7 ° C/s.

La microstructure issue du traitement de revenu à 640 ° C, figure E.3 est différente de celles obtenues à des températures de revenus inférieures. En effet, des précipités légèrement plus grossiers que ceux obtenus pour les températures de revenu inférieures sont présents. Ces derniers sont répartis de façon homogène au niveau des grains et sont enchevêtrés les uns par rapport aux autres.

Les figures E.4 montrent les microstructures obtenues après les revenus à 640 ° C utilisant des vitesses de chauffage de 3,5 ° C/s.

Celle-ci montre qu'il s'agit comme précédemment d'une précipitation intragranulaire. La différence majeure avec la microstructure présentée figure E.3a se situe au niveau de la morphologie et de la taille des précipités. En effet, il apparaîtrait que les précipités proches des joints de grains seraient de plus grandes tailles et tendraient vers une morphologie aciculaire en comparaison avec ceux présents à

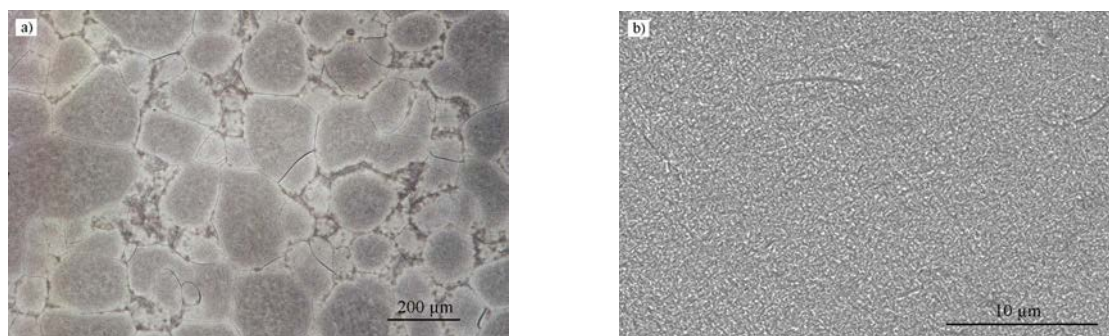


FIG. E.4 – Micrographies (a) optique et (b) MEB-SE de l'échantillon Ti17 obtenues après revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 3,5 ° C/s.

l'intérieur des grains, qui sont plus fins. Cette hétérogénéité de microstructure est bien mise en évidence avec les figures E.5, montrant les microstructures obtenues proche d'un joint de grain (figure E.5a) et à l'intérieur d'un grain (figure E.5b).

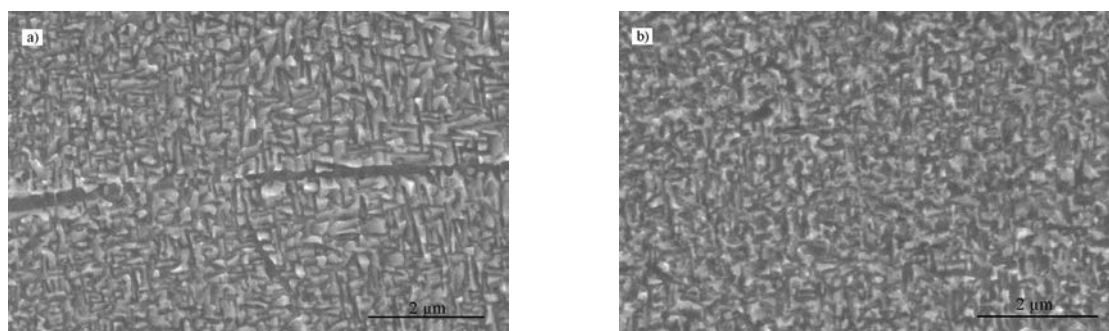


FIG. E.5 – Micrographies MEB-SE de l'échantillon Ti17 (a) près d'un joint de grain et (b) au coeur du grain, obtenues après revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 3,5 ° C/s.

Nous pouvons également noter que la microstructure présente une seconde famille de précipités qui sont lamellaires et de grande taille, environ 5 μm de long (fig.E.4b).

Nous présentons ci-dessous, figure E.6, les microstructures obtenues à l'issue du traitement supplémentaire à 640 ° C, utilisant une vitesse de 4 ° C/s.

Ces microstructures confirment les observations énoncées précédemment. Deux familles de précipités apparaissent. Ceux présents près des joints de grains sont grossiers et plus aciculaires que ceux formés au coeur des grains.

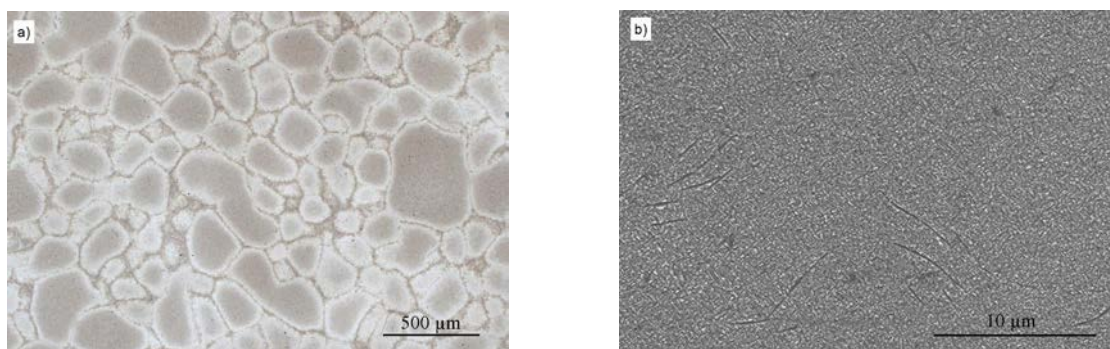


FIG. E.6 – Micrographies (a) optique et (b) MEB-SE de l'échantillon Ti17 obtenues après revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 4 ° C/s.

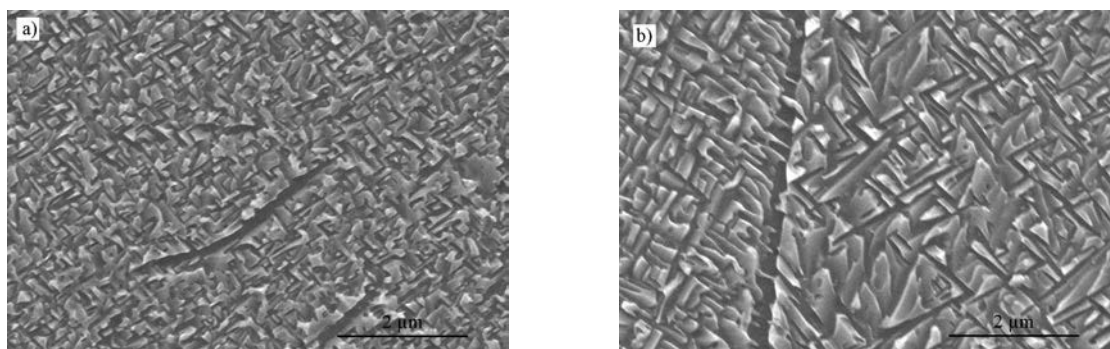


FIG. E.7 – Micrographies MEB-SE de l'échantillon Ti17 (a) près d'un joint de grain et (b) au coeur du grain, obtenues après revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 4 ° C/s.

Annexe F

Calcul des amplitudes de variations de paramètre de maille a_β en condition isotherme

Nous avons montré que pour les transformations de phase à haute température, en condition directe et isotherme, le paramètre de maille a_β montre de fortes variations. Pour montrer que ces dernières sont bien dues à des changements de composition chimique de la phase β , nous les avons recalculé. Dans cet annexe, nous présentons le détail du calcul.

La valeur de a_β est calculée à partir des concentrations des différents éléments d'addition présents dans la phase β en utilisant la relation suivante :

$$a_\beta = a_\beta^{Tipur}(T^\circ C) + k_1 \times C_\beta^{Mo} + k_2 \times C_\beta^{Cr} + k_3 \times C_\beta^{Al} + k_4 \times C_\beta^{Zr} \quad (F.1)$$

avec $a_\beta^{Tipur}(T^\circ C)$: le paramètre de maille a_β du titane pur à la température considérée. Cette valeur a été calculée en multipliant le coefficient de variation thermique, δa_β , par la température de maintien considérée. δa_β a, quant à lui, été déterminé à partir de la littérature et égal à $13,9 \times 10^{-6} K^{-1}$ [78].

k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont les coefficients de Végard déterminés également d'après la littérature et à partir des systèmes Ti-Mo [67], Ti-Cr [68,113], Ti-Al [68] et Ti-Zr [114] respectivement. Ces derniers sont égaux à :

- $k_1 = -0,00155$
- $k_2 = -0,0042$
- $k_3 = -0,0028$

– $k_4 = 0,0033$

C_β^i correspond à la concentration massique de l'élément i dans la phase β à la température considérée.

Nous avons ensuite calculé l'amplitude de variation de a_β obtenue au cours de la transformation à partir de la relation suivante :

$$\delta a_\beta = (a_\beta^{initial} - a_\beta^{final}) / a_\beta^{initial} \quad (\text{F.2})$$

La valeur de $a_\beta^{initial}$ correspond au paramètre de maille obtenu avant transformation. Il a été calculé en utilisant comme valeurs de C_β^i , celles déterminées à l'équilibre et à une température supérieure à T_β par L. Hericher au cours de sa thèse [9]¹. Le paramètre de maille a_β^{final} , correspond à celui obtenu après transformation. Ce dernier a été calculé en utilisant les concentrations de chacun des éléments mesurées à l'équilibre et à la température de transformation considérée [9].

Dans le cas de l'expérience, les valeurs initiales de a_β ont été choisies au début du maintien (dans le but d'éliminer les variations dues à l'effet de la température) et avant que la transformation de phase n'ait commencé. Les valeurs de a_β finales ont été choisies, quant à elles, à la fin du maintien lorsque la transformation est terminée.

Ce calcul a été réalisé pour les transformations de phases étudiées au cours des maintiens à 748 °C, 708 °C et 620 °C. Dans le cas de la transformation de phase à 620 °C, la mesure de la composition chimique de la phase β , par microsonde de Castaing n'a pu être réalisée à cause de la taille trop faible des précipités. Nous avons donc utilisé, dans ce cas, les valeurs de concentration des éléments, calculées à partir du modèle de dissolution/croissance (détaillé dans l'annexe D).

¹Nous avons supposé que la composition chimique de la phase β dans le domaine monophasé β est la même que celle à la température de maintien ($T < T_\beta$) avant transformation.

Annexe G

Calcul des évolutions du paramètre a_β , au cours de transformation en condition directe et isotherme

Dans le chapitre 4, nous avons montré que le paramètre de maille a_β diminue de manière non linéaire, en fonction du taux d'avancement, au cours des transformations à haute température. Pour comprendre ces comportements, nous les avons recalculé. Dans la suite de cet annexe, nous détaillons le calcul utilisé.

Au cours d'une transformation de phase en condition isotherme, le changement de composition chimique dans la phase β , se traduit par un appauvrissement en éléments β gènes, correspondant par ailleurs à enrichissement en titane. En établissant un bilan de masse par rapport à l'élément majoritaire qui n'est autre que l'élément titane, il est possible d'accéder à la variation de composition chimique de la phase β à l'aide de la relation suivante :

$$C_0^{Ti} = C_\alpha^{Ti} \times f_\alpha + C_\beta^{Ti} \times f_\beta \quad (\text{G.1})$$

où C_0^{Ti} , C_α^{Ti} et C_β^{Ti} représentent les concentrations massiques en titane, nominales, de la phase α et de la phase β , respectivement. f_α et f_β sont les fractions massiques des phases α et β .

A partir de l'expression ci-dessus, on peut en déduire C_β^{Ti} :

$$C_\beta^{Ti} = \frac{(C_0^{Ti} - C_\alpha^{Ti}) \times f_\alpha}{(1 - f_\alpha)} \quad (\text{G.2})$$

Or, C_0^{Ti} et C_α^{Ti} restent constants durant la transformation. Ces dernières ont été déterminées par l'intermédiaire du logiciel ThermoCalc[®]. C_0^{Ti} est égale à 0,824.

Température de maintien	C_α^{Ti}
748 ° C	0,882
708 ° C	0,883
620 ° C	0,884

TAB. G.1 – Valeurs de C_α^{Ti} pour chaque température de maintien déterminées à partir du logiciel ThermoCalc[®].

Les valeurs de C_α^{Ti} diffèrent légèrement suivant la température de maintien. Elles sont exposées dans le tableau G.1 :

Il est possible de déterminer $d(C_\beta^{Ti})/C_0^{Ti}$:

$$\frac{d(C_\beta^{Ti})}{C_0^{Ti}} = \frac{(C_0^{Ti} - C_\alpha^{Ti}) \times f_\alpha}{(1 - f_\alpha) \times C_0^{Ti}} \quad (G.3)$$

Connaissant ainsi la variation de C_β^{Ti} , il est possible d'accéder à la variation du paramètre de maille a_β en faisant l'hypothèse que ce dernier suit une loi de type Vegard avec l'élément titane :

$$\frac{d(a_\beta)}{a_\beta^0} = k \times \frac{d(C_\beta^{Ti})}{C_0^{Ti}} = f \left(\frac{f_\alpha}{(1 - f_\alpha)} \right) \quad (G.4)$$

La détermination de la valeur de k a été réalisée de la manière suivante : En tracant $\frac{d(a_\beta)}{a_\beta^0}$ en fonction de $f \left(\frac{f_\alpha}{(1 - f_\alpha)} \right)$, l'évolution obtenue est linéaire pour les trois températures de transformation. Il est possible d'accéder à la valeur de k à partir de la relation suivante :

$$p = k \times \frac{(C_0^{Ti} - C_\alpha^{Ti})}{C_0^{Ti}} \quad (G.5)$$

avec p, la pente de la droite $\frac{d(a_\beta)}{a_\beta^0} = f \left(\frac{f_\alpha}{(1 - f_\alpha)} \right)$

$$k = p \times \frac{C_0^{Ti}}{(C_0^{Ti} - C_\alpha^{Ti})} \quad (G.6)$$

Les valeurs de k obtenues pour les différentes températures de transformation, sont exposées dans le tableau G.2.

Température de maintien	k
748 ° C	4,97
708 ° C	5.96
620 ° C	6,00

TAB. G.2 – Valeurs de k pour chaque température de maintien.

Annexe H

Calcul de l'évolution de FWHM au cours de la transformation en condition directe et isotherme

Nous avons montré dans le chapitre 4, que la largeur à mi hauteur du pic $(200)\beta$ varie lors de la transformation de phase. A haute température, nous avons supposé que les variations de FWHM sont dues à des hétérogénéités de composition chimique dans la phase β . Pour confirmer ces hypothèses, nous avons tenté de recalculer l'évolution de FWHM à différentes températures de transformation. Dans la suite de cet annexe, nous allons décrire le calcul.

Tout d'abord, pour reproduire le pic de diffraction $(200)\beta$, nous avons utilisé une fonction mathématique de type gaussienne. L'équation de cette fonction est présentée ci-dessous :

$$f(\theta) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-(2\theta - \mu)^2 / 2 \cdot \sigma^2} \quad (\text{H.1})$$

avec μ , l'espérance, qui correspond à la position en 2θ du maximum du pic $(200)\beta$ dans notre cas,

et σ , l'écart type. Ce paramètre est relié à la largeur à mi-hauteur du pic par la relation suivante :

$$FWHM = 2 \times \sqrt{2 \ln 2} \times \sigma \quad (\text{H.2})$$

Pour décrire l'évolution de FWHM observée durant la transformation de phase pour une température de maintien donnée, nous avons besoin de connaître la position du pic $(200)\beta$ initial (obtenu au début du maintien, avant transformation) et du pic $(200)\beta$ final (obtenu après transformation). Ensuite, l'évolution du pic

global (correspondant à la somme des deux gaussiennes) a été déterminée par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$F(f(\theta)) = F1 \times \left(1 - \frac{f_\alpha}{f_\alpha^{eq}}\right) + F2 \times (1 - f_\alpha^{eq}) \times \frac{f_\alpha}{f_\alpha^{eq}} \quad (\text{H.3})$$

où f_α^{eq} correspond à la fraction massique de phase α obtenue après transformation et f_α , la fraction massique déterminée à chaque instant lors du maintien. F1 représente la fonction correspondant au pic de diffraction initial et F2, la fonction correspondant au pic de diffraction final.

Avant transformation, $f_\alpha = 0$ et $F(f(\theta)) = F1$,

après transformation, $f_\alpha = f_\alpha^{eq}$ et $F(f(\theta)) = F2 \times (1 - f_\alpha^{eq})$.

Nous avons effectué ces calculs dans le cas des transformations de phase réalisées au cours des maintiens à 748 ° C, 708 ° C et 620 ° C. Pour exemple, nous avons présenté, figure H.1, la superposition de différents pics obtenus par le calcul à 748 ° C. Pour chacun d'entre eux, nous avons également fait apparaître l'évolution des pics initiaux et finaux.

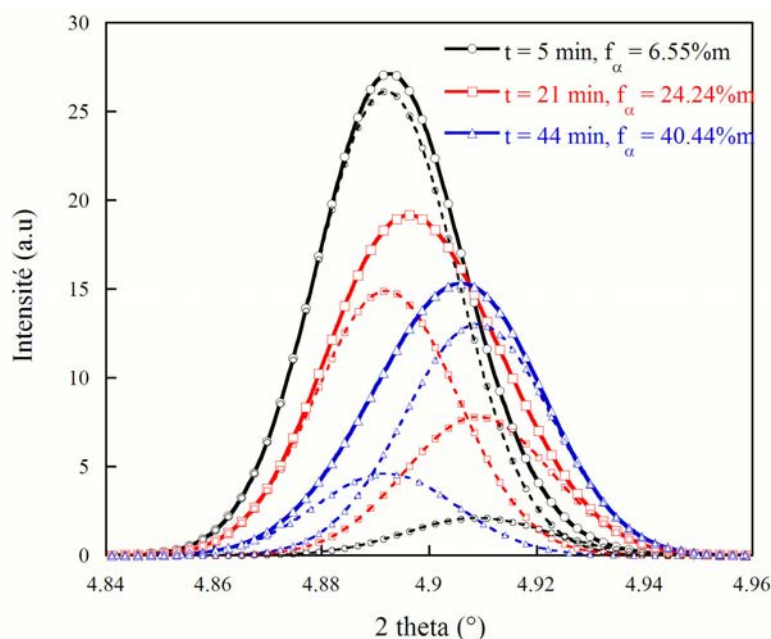


FIG. H.1 – Evolution du pic (200) β calculée, obtenue au cours de la transformation de phase en condition isotherme à 748 ° C.

Après avoir reproduit l'ensemble des pics de diffraction (200) β , nous avons pu

obtenir l'évolution de FWHM en déterminant la largeur à mi-hauteur de chacun des pics.

Annexe I

Superposition des diffractogrammes obtenus au cours de revenus

Dans cet annexe, nous présentons l'évolution des diffractogrammes obtenus au cours des revenus à 440 ° C, 510 ° C et 640 ° C. L'ensemble de ces derniers sont présentés en vue du dessus. Cette représentation permet de faciliter la compréhension des séquences de transformation. Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus au cours d'une vitesse de chauffage faible et au cours de revenus à 440 ° C, 520 ° C et 640 ° C. Sur les trois figures ci dessous, les résultats montrent clairement la décomposition de la phase β en phases $\omega + \beta_2$ dans un premier temps pour poursuivre avec l'apparition des pics caractéristiques des phases α et α'' .

La figure I.1 montre l'évolution des clichés de diffraction obtenue au cours du revenu à 440 ° C utilisant une vitesse de chauffage de 0,55 ° C.

La figure I.2 montre l'évolution des clichés de diffraction obtenue au cours du revenu à 520 ° C utilisant une vitesse de chauffage de 0,7 ° C.

La figure I.3 montre l'évolution des diffractogrammes obtenue au cours du revenu à 640 ° C utilisant une vitesse de chauffage de 0,7 ° C.

La figure I.4 montre quant à elle la superposition des clichés de diffraction obtenue au cours du revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage rapide. La suppression des pics des phase ω et β est clairement observée. La phase β se décompose directement en phase α'' et ensuite en phase α .

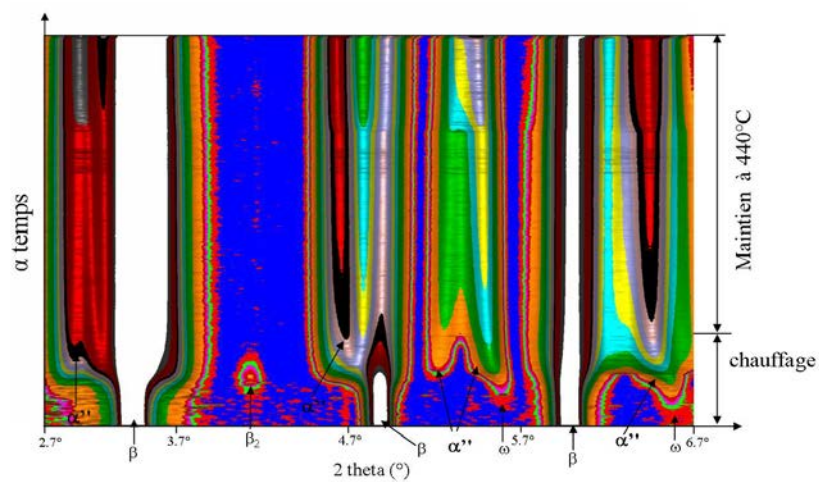


FIG. I.1 – Représentation 2D de l'évolution des profils de diffraction au cours du temps lors du revenu à 440 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 0,55 ° C.

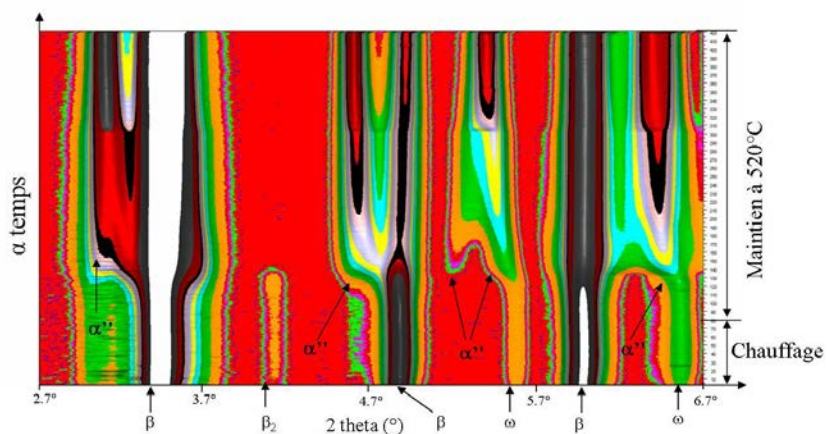


FIG. I.2 – Représentation 2D de l'évolution des profils de diffraction au cours du temps lors du revenu à 520 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 0,7 ° C.

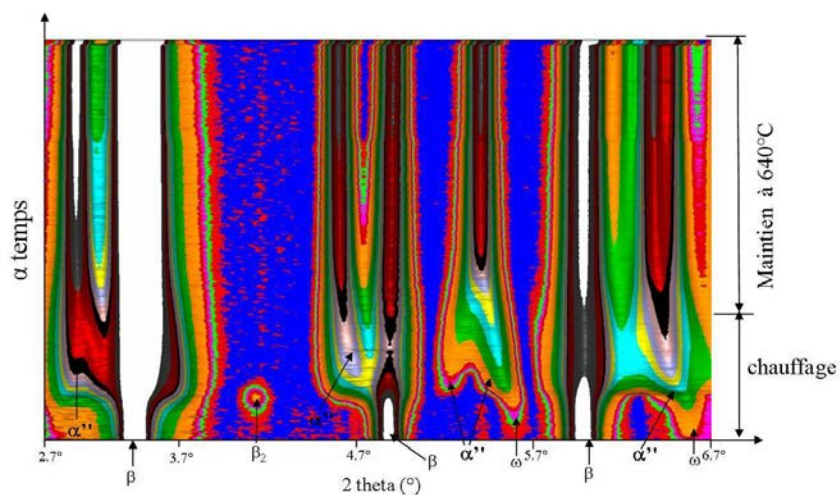


FIG. I.3 – Représentation 2D de l'évolution des profils de diffraction au cours du temps lors du revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 0,7 ° C.

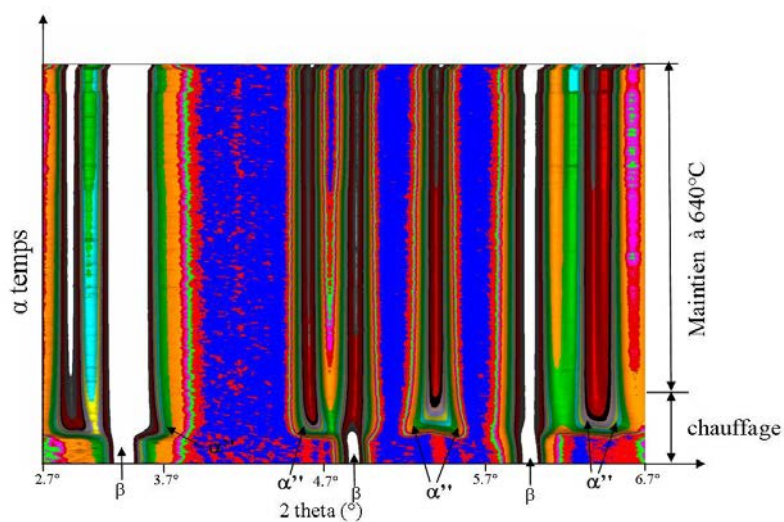


FIG. I.4 – Représentation 2D de l'évolution des profils de diffraction au cours du temps lors du revenu à 640 ° C, utilisant une vitesse de chauffage de 3,5 ° C.

Bibliographie

- [1] D. Godard, P. Archambault, E. Aeby-Gautier, and G. Lapasset. Precipitation sequences during quenching of the AA 7010 alloy. Acta Materialia, 50(9) :2319–2329, 2002.
- [2] P. Archambault and D. Godard. High temperature precipitation kinetics and TTT curve of a 7xxx alloy by in-situ electrical resistivity measurements and differential calorimetry. Scripta Materialia, 42(7) :675–680, 2000.
- [3] C. Angelier, S. Bein, and J. Béchet. Building a continuous cooling transformation diagram of β cez alloy by metallography and electrical resistivity measurements. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 28(12) :2467–2475, 1997.
- [4] S. Esmaeili and D. J. Lloyd. Characterization of the evolution of the volume fraction of precipitates in aged AlMgSiCu alloys using DSC technique. Materials Characterization, 55(4-5) :307–319, 2005.
- [5] A. Bénêteau. Etude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques. PhD thesis, INPL, Nancy, 2007.
- [6] M. Dehmas, P. Weisbecker, G. Geandier, P. Archambault, and E. Aeby-Gautier. Experimental study of phase transformations in 3003 aluminium alloys during heating by in situ high energy X-ray synchrotron radiation. Journal of Alloys and Compounds, 400(1-2) :116–124, 2005.
- [7] E. Laude. Etude expérimentale et calcul des cinétiques de transformation de phase d'alliages de titane β métastable en fonction des traitements thermomécaniques. PhD thesis, INPL, Nancy, 1997.
- [8] J. Da Costa Teixeira. Etude expérimentale et modélisation des évolutions microstructurales au cours de traitements thermiques post forgeage dans l'alliage de titane Ti17. PhD thesis, INPL, Nancy, 2005.
- [9] L. Hericher. Contribution à la modélisation des transformations de phases dans les alliages de titane. Application à l'alliage β CEZ. PhD thesis, INPL, Nancy, 2004.

-
- [10] A. Snigirev, I. Snigireva, M. Di Michiel, V. Honkimaki, M. Grigoriev, V. Nazmov, E. Reznikova, J. Mohr, and V. Saile. Sub-micron focusing of high energy X-rays with Ni refractive lenses. In The International Society for Optical Engineering, volume 5539, pages 244–250, 2004.
- [11] P. Suortti and T. Tschentscher. High energy scattering beamlines at european synchrotron radiation facility. Review of Scientific Instruments, 66 :1798–1801, 1995.
- [12] O Glatter and O. Kratky. Small angle X-ray scattering. Academic press, 1982.
- [13] P. Fratzl. Small-angle scattering in materials science - A short review of applications in alloys, ceramics and composite materials. Journal of Applied Crystallography, 36(3 I) :397–404, 2003.
- [14] B. Tian, O. Paris, G. A. Zickler, C. Lind, G. Wasle, and R. P. May. SANS investigation of phase separation in hot-deformed Nimonic 80a. Scripta Materialia, 47(1) :25–30, 2002.
- [15] A. Deschamps. Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques ds alliages Al-Zn-Mg-Cu. PhD thesis, INPG, Grenoble, 1997.
- [16] G.E. Bacon. Neutron Diffraction. Oxford Uiversity Press, 1962.
- [17] M. Nicolas. Evolution de l'état de précipitation d'un alliage Al-Zn-Mg lors de traitements thermiques anisothermes et dans la zone affectée thermiquement de joints soudés. PhD thesis, INPG, Grenoble, 2002.
- [18] F Perrard. Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone. PhD thesis, INPG, Grenoble, 2004.
- [19] A. Deschamps, F. Bley, F. Livet, D. Fabregue, and L. David. In-situ small-angle X-ray scattering study of dynamic precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy. Philosophical Magazine, 83(6) :677–692, 2003.
- [20] M. Deschamps, A. Nicolas, F. Perrard, F. Bley, F. Livet, B. Doisneau-Cottignies, and P. Donnadiou. Caractérisation quantitative de la précipitation durcissante dans les matériaux de structure par la technique de diffusion centrale des rayons X et des neutrons. Matériaux et Techniques, 92(6) :41–52, 2004.
- [21] M. Dumont, A. Steuwer, A. Deschamps, M. Peel, and P. J. Withers. Microstructure mapping in friction stir welds of 7449 aluminium alloy using SAXS. Acta Materialia, 54(18) :4793–4801, 2006.
- [22] C. Tsao, C. Chen, U. Jeng, and T. Kuo. Precipitation kinetics and transformation of metastable phases in Al-Mg-Si alloys. Acta Materialia, 54(17) :4621–4631, 2006.

-
- [23] A. Deschamps, C. Genevois, M. Nicolas, F. Perrard, and F. Bley. Study of precipitation kinetics : Towards non-isothermal and coupled phenomena. Philosophical Magazine, 85(26-27 SPEC. ISS.) :3091–3112, 2005.
- [24] A. Deschamps, L. Lae, and P. Guyot. In situ small-angle scattering study of the precipitation kinetics in an Al-Zr-Sc alloy. Acta Materialia, 55(8) :2775–2783, 2007.
- [25] F. Perrard, A. Deschamps, F. Bley, P. Donnadiou, and P. Maugis. A small-angle neutron scattering study of fine-scale NbC precipitation kinetics in the a-Fe-Nb-C system. Journal of Applied Crystallography, 39(4) :473–482, 2006.
- [26] S. Berveiller. Role des précipités de cuivre et de leur évolution sur la recristallisation des aciers sans interstitiels stabilisés au titane. PhD thesis, INPL, Nancy, 2000.
- [27] S. Diligent-Berveiller, E. Aeby-Gautier, P. Weisbecker, M. H. Mathon, T. Iung, H. Réglé, and P. Zimmer. Recrystallization kinetics and associated textures of Cu-bearing Ti-IF steels. In Journal De Physique. IV, volume 11, 2001.
- [28] Y. De Carlan, A. Alamo, M. H. Mathon, G. Geoffroy, and A. Castaing. Effect of thermal aging on the microstructure and mechanical properties of 7-11 CrW steels. Journal of Nuclear Materials, 283-287(PART I) :672–676, 2000.
- [29] M. H. Mathon, G. Geoffroy, Y. De Carlan, A. Alamo, and C. H. De No-vion. SANS study of the microstructural evolution of martensitic steels under thermal ageing and neutron irradiation. Physica B : Condensed Matter, 276 :939–940, 2000.
- [30] D. Dumont, A. Deschamps, Y. Bréchet, C. Sigli, and J. C. Ehrström. Characterisation of precipitation microstructures in aluminium alloys 7040 and 7050 and their relationship to mechanical behaviour. Materials Science and Technology, 20(5) :567–576, 2004.
- [31] C. Antion, P. Donnadiou, F. Perrard, A. Deschamps, C. Tassin, and A. Pisch. Hardening precipitation in a Mg-4Y-3RE alloy. Acta Materialia, 51(18) :5335–5348, 2003.
- [32] M. Nicolas and A. Deschamps. Characterisation and modelling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments. Acta Materialia, 51(20) :6077–6094, 2003.
- [33] P. Staron, B. Jamnig, H. Leitner, R. Ebner, and H. Clemens. Small-angle neutron scattering analysis of the precipitation behaviour in a maraging steel. Journal of Applied Crystallography, 36(3 I) :415–419, 2003.

- [34] C.S. Pande and M.A. Imam. Nucleation and growth kinetics in high strength low carbon ferrous alloys. Materials Science and Engineering A, 457(4) :69–76, 2007.
- [35] H. Leitner, P. Staron, H. Clemens, S. Marsoner, and P. Warbichler. Analysis of the precipitation behaviour in a high-speed steel by means of small-angle neutron scattering. Materials Science and Engineering A, 398(1-2) :323–331, 2005.
- [36] M. Kompatscher, B. Demé, G. Kostorz, Ch Somsen, and E. F. Wassermann. Small-angle neutron scattering of precipitates in Ni-Ti shape memory alloys. Acta Materialia, 50(6) :1581–1586, 2002.
- [37] R. Bucher, B. Demé, H. Heinrich, J. Kohlbrecher, M. Kompatscher, G. Kostorz, J. . Schneider, B. Schönfeld, and M. Zolliker. In-situ neutron scattering studies of order and decomposition in Ni-rich. Materials Science and Engineering A, 324(1-2) :77–81, 2002.
- [38] M. Véeron and P. Bastie. Strain induced directional coarsening in nickel based superalloys : Investigation on kinetics using the small angle neutron scattering (SANS) technique. Acta Materialia, 45(8) :3277–3282, 1997.
- [39] M. Charleux, W. J. Poole, M. Militzer, and A. Deschamps. Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 32(7) :1635–1647, 2001.
- [40] C. Seitz, M. Weisser, M. Gomm, R. Hock, and A. Mager. A high-energy triple-axis X-ray diffractometer for the study of the structure of bulk crystals. Journal of Applied Crystallography, 37(6) :901–910, 2004.
- [41] P. A. Lynch, A. W. Stevenson, D. Liang, D. Parry, S. Wilkins, I. C. Madsen, C. Bettles, N. Tamura, and G. Geandier. In-situ white beam microdiffraction study of the deformation behavior in polycrystalline magnesium alloy during uniaxial loading. In AIP Conference Proceedings, volume 879, pages 1751–1754, 2007.
- [42] S. Schorr and G. Geandier. In-situ investigation of the temperature dependent structural phase transition in CuInSe₂ by synchrotron radiation. Crystal Research and Technology, 41(5) :450–457, 2006.
- [43] J. W. Elmer, T. A. Palmer, and E. D. Specht. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. Materials Science and Engineering A, 459(1-2) :151–155, 2007.
- [44] K. Liss, A. Bartels, H. Clemens, S. Bystrzanowski, A. Stark, T. Buslaps, F. Schimansky, R. Gerling, C. Scheu, and A. Schreyer. Recrystallization and phase transitions in a γ -TiAl-based alloy as observed by ex situ and in situ high-energy X-ray diffraction. Acta Materialia, 54(14) :3721–3735, 2006.

-
- [45] J. M. Merino, M. Di Michiel, and M. Leon. Structural analysis of CuInSe₂ and CuIn₃Se₅ at different temperatures with synchrotron radiation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64(9-10) :1649–1652, 2003.
- [46] A. Bénéteau, P. Weisbecker, G. Geandier, E. Aeby-Gautier, and B. Appolaire. Austenitization and precipitate dissolution in high nitrogen steels : An in situ high temperature X-ray synchrotron diffraction analysis using the Rietveld method. Materials Science and Engineering A, 393(1-2) :63–70, 2005.
- [47] H. F. Poulsen, S. Garbe, T. Lorentzen, D. J. Jensen, F. W. Poulsen, N. H. Andersen, T. Frello, R. Feidenhans'l, and H. Graafsma. Applications of high-energy synchrotron radiation for structural studies of polycrystalline materials. Journal of Synchrotron Radiation, 4(3) :147–154, 1997.
- [48] S. E. Offerman, N. H. van Dijk, J. Sietsma, E. M. Lauridsen, L. Margulies, S. Grigull, H. F. Poulsen, and S. van der Zwaag. Phase transformations in steel studied by 3DXRD microscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 246(1) :194–200, 2006.
- [49] S. E. Offerman, N. H. van Dijk, J. Sietsma, S. Grigull, E. M. Lauridsen, L. Margulies, H. F. Poulsen, M. Th. Rekveldt, and S. van der Zwaag. Direct observation of grain nucleation and growth during phase transformations in steel. science 298, pages 1003–1005, 2002.
- [50] E. Jimenez-Melero, N. H. van Dijk, L. Zhao, J. Sietsma, S. E. Offerman, J. P. Wright, and S. van der Zwaag. Martensitic transformation of individual grains in low-alloyed TRIP steels. Scripta Materialia, 56(5) :421–424, 2007.
- [51] S. S. Babu, E. D. Specht, S. A. David, E. Karapetrova, P. Zschack, M. Peet, and H. K. D. H. Bhadeshia. In-situ observations of lattice parameter fluctuations in austenite and transformation to bainite. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 36(12) :3281–3289, 2005.
- [52] R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings. Material properties handbook : titanium alloys. ASM International, 1994.
- [53] Y. Robert. Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif : Caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécanique associées à ce procédé. PhD thesis, Ecole des Mines, Paris, 2007.
- [54] W. Stirling. The european synchrotron radiation facility, 2007. <http://www.esrf.eu>.

- [55] Juan Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B : Condensed Matter, 192(1-2) :55–69, 1993.
- [56] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, 2 :65–71, 1969.
- [57] J. Da Costa Teixeira, L. Héricher, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, G. Cailletaud, S. Denis, and N. Spath. Prediction of the kinetics of the phase transformations and the associated microstructure during continuous cooling in the Ti17. In France120, editor, Journal de Physique IV, volume 120, pages 93–101, 2004.
- [58] E. Laude, E. Gautier, and S. Denis. Calculation of transformation kinetics of titanium alloys during continuous cooling. application to the β cez alloy. In W.J. Blenkinsop, P.A. Evans, editor, Titanium'95, pages 2330–2337, 1996.
- [59] N. Saunders, P.A. Blenkinsop, and W.J. Evans. Proceedings of the 8th world conference on titanium, birmingham, uk,. In H.M. Flowers, editor, The Institute of Materials, page 2167, 1996.
- [60] R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings. Materials Properties Hanbook : Titanium Alloys, page 490. ASM International, Materials Parks, oh edition, 1994.
- [61] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, and E. D. Specht. In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti-6Al-4V. Materials Science and Engineering A, 391(1-2) :104–113, 2005.
- [62] R. Pederson, O. Babushkin, F. Skystedt, and R. Warren. Use of high temperature X-ray diffractometry to study phase transitions and thermal expansion properties in Ti-6Al-4V. Materials Science and Technology, 19(11) :1533–1538, 2003.
- [63] S. Malinov, W. Sha, C. C. Guo, Z. and Tang, and A. E. Long. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys. Materials Characterization, 48(4) :279–295, 2002.
- [64] S. Malinov, Z. Guo, W. Sha, and A. Wilson. Differential scanning calorimetry study and computer modeling of β/α phase transformation in a Ti-6Al-4V alloy. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 32(4) :879–887, 2001.
- [65] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, and P.D. Desai. Thermal expansion : Metallic elements and alloys, page 346. Thermophysical Properties of Matter, IFI/Plenum, new york-washington edition, 1970.
- [66] R.P. Elliott, B.W. Levinger, and W. Rostoker. System Titanium-Chromium-Molybdenum. Trans. AIME, 197 :1544–1548, 1953.

- [67] M. Hansen, E.L. Kamen, H.D. Kessler, and D.J. McPherson. System Titanium-Molybdène and Titanium-Columbium. J. Metals (N.Y.), 3 :881–889, 1951.
- [68] J.L. Taylor and P. Duwez. System Aluminium-Molybdène-Titanium. J. Metals, 5 :253, 1953.
- [69] W.B. Pearson. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, page 876. Metal Physics and physical metallurgy, Pergamon Press, raynor, G.V. edition, 1956.
- [70] J.L. Murray. The Chromium-Titanium System, page 74. Phase Diagram of Binary Titanium Alloys, Materials Parks, OH edition, 1987.
- [71] S. Anderson, B. Collen, V. Kuylenstierna, and A. Magneli. Acta Chem. Scand., 11(4) :1641, 1957.
- [72] M. Khelifa, E. Gautier, S. Denis, P. Archambault, and J.P. Sarteaux. Analysis of the mechanical behavior of metastable β Ti alloys. Influence of the phase transformation. In Lütjering.R and Albrecht.J, editors, Ti2003, Science and Technology, volume 3, pages 1599–1606, 2003.
- [73] D. David, E. A. Garcia, G. Beranger, and X. Lucas. Study of oxygen diffusion in α -titanium oxide between 700 ° C and 950 ° C. J Less Common Met, 65(1) :51–69, 1979.
- [74] R. Castro and L. Seraphin. Metallographic and structural study of the titanium alloy TA6V. Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, 63(12) :1024, 1966.
- [75] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, and E. D. Specht. Low temperature relaxation of residual stress in Ti-6Al-4V. Scripta Materialia, 52(10) :1051–1056, 2005.
- [76] Z. Fan. $\beta \rightarrow \omega$ transformation during room temperature aging in rapidly solidified Ti-6Al-4V alloy. Scripta metallurgica et materialia, 31(11) :1519–1524, 1994.
- [77] C. Schuh and D. C. Dunand. Internal stress plasticity due to chemical stresses. Acta Materialia, 49(17) :3387–3400, 2001.
- [78] J.L. Murray and H.A. Wriedt. Phase diagrams of binary Titanium alloys, pages 1–5. ASM International, Materials Parks, oh edition, 1987.
- [79] B. Appolaire, L. Hélicher, and E. Aeby-Gautier. Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys - Isothermal treatments. Acta Materialia, 53(10) :3001–3011, 2005.
- [80] L. Ming, M. H. Manghnani, and K. W. Katahara. Phase transformations in the Ti-V system under high pressure up to 25GPa. Acta Metallurgica, 29(3) :479–485, 1981.

- [81] S.G. Kim, W.T. Kim, and T. Suzuki. Phase-field model for binary alloys. Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics, 60(6 B) :7186–7197, 1999.
- [82] B. Appolaire, J. Da Costa Teixeira, E. Aeby-Gautier, and F. Bruneseaux. Phase field modelling of the growth and dissolution of the α phase in titanium alloys. In N Niinomi, editor, Ti-2007 Science and Technology, volume 2, pages 961–964, 2007.
- [83] J. Béchet and B. Hocheid. Decomposition of the β phase in titanium alloy Ti17. Edition de la revue de métallurgie, 0(8) :1613–1619, 1994.
- [84] S. Bein. Transformation de phases dans les alliages de titane $\alpha+\beta$ quasi β . Approches comparatives des évolutions morphologiques et des mécanismes de précipitation observés dans l’alliage β Cez. PhD thesis, CNAM, Paris, 1996.
- [85] S. Bein and J. Béchet. Phase transformation kinetics and mechanisms in titanium alloys Ti-6.2.4.6, β cez and Ti-10.2.3. Journal De Physique. IV : JP, 6(1) :C1–99–C1–108, 1996.
- [86] S. Bein and J. Béchet. Etude comparative des transformations isothermes et anisothermes dans les alliages de titane β cez, 6.2.4.6 et 10.2.3. Revue de Metallurgie. Cahiers D’Informations Techniques, 93(9) :1079–1092, 1996.
- [87] A. Bagaryatskij, G.I. Nosova, and T.V. Tagunova. Crystallographic structure and properties of ω phase in titanium chromium alloys. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 3(.) :1014–1018, 1958.
- [88] J. P. Morniroli and M. Gantois. Investigation of the conditions for omega phase formation in Ti-Nb and Ti-Mo alloys. Mem Sci Rev Metall, 70(11) :831–842, 1973.
- [89] A.R.G. Brown, D. Clark, J. Eastabrook, and K.S. Jepson. The titanium-niobium system. Nature, 33(201) :914–915, 1964.
- [90] S. K. Sikka, Y. K. Vohra, and R. Chidambaram. Omega phase in materials. Progress in Materials Science, 27(3-4) :245–310, 1982.
- [91] F. Prima, P. Vermault, D. Ansel, M. boliveau, H. Francillette, and J. Debuigne. Phase transformations of Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al. In Titanium’99, editor, Science and Technology, pages 107–114, 1999.
- [92] J. I. Qazi, B. Marquardt, L. F. Allard, and H. J. Rack. Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O alloys. Materials Science and Engineering C, 25(3) :389–397, 2005.
- [93] R. Sanguinetti Ferreira. Influence des séquences de traitements thermiques sur les transformations de structurales de l’alliage β CEZ (Aspects cinétiques et morphologiques). PhD thesis, INPL, Nancy, 1994.

-
- [94] F. Prima, P. Vermaut, D. Ansel, and J. Debuigne. ω precipitation in a β metastable titanium alloy, resistometric study. Materials Transactions, JIM, 41(8) :1092–1097, 2000.
- [95] f. Bruneseaux, E. Gautier, G. Geandier, J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, P. Weisbecker, and A. Mauro. In situ characterizations of phase transformations kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction. Materials Science and Engineering A, 476(1-2) :60–68, 2008.
- [96] M Young, E Levine, and H Margolin. Aging behavior of orthorhombic martensite in Ti6246. Metall Trans, 5(8) :1891–1898, 1974.
- [97] J. Häglund, A. Fernandez Guillermet, G. Grimvall, and M. Körling. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. Phys. Rev B., 48 :11685–11691, 1993.
- [98] O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, S. L. Semiatin, and C. H. Ward. Aging response of coarse- and fine-grained SS titanium alloys. Materials Science and Engineering A, 405(1-2) :296–305, 2005.
- [99] O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, Yu V. Matviychuk, and S. L. Semiatin. Precipitation and recrystallization behavior of beta titanium alloys during continuous heat treatment. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 34(1) :147–158, 2003.
- [100] F. Prima. Etude métallurgique d’un nouvel alliage de titane β métastable. PhD thesis, INSA, Rennes, 2000.
- [101] J. C. Ho and E. W. Collings. Anomalous electrical resistivity in titanium-molybdenum alloys. Phys. Rev. B, 6(10) :3727–3738, 1972.
- [102] S. Angelier. Transformations structurales par traitements thermiques et thermomécaniques du β Cez et relations avec les propriétés d’emploi. PhD thesis, CNAM, Paris, 1993.
- [103] D. Delannoy. Relations microstructures propriétés des alliages de titane transformés à partir du domaine β . PhD thesis, Mémoire d’ingénieur CNAM, Nancy, 1997.
- [104] K. Nagayama, T. Terasaki, K. Tanaka, F.D. Fischer, T. Antretter, G. Cailleaud, and F. Azzouz. Mechanical properties of a Cr-Ni-Mo-Al-Ti maraging steel in the process of martensitic transformation. Materials Science and Engineering A, 308(1-2) :25–37, 2001.
- [105] D.P. Koistinen and R.E. Marburger. Mechanical properties of a Cr-Ni-Mo-Al-Ti maraging steel in the process of martensitic transformation. Acta Metallurgica, 7 :59–60, 1959.

-
- [106] H.C Ling and W.S. Owen. A model of the thermoelastic growth of martensite. Acta metallurgica, 29 :1721–1736, 1981.
- [107] Soleil. Soleil synchrotron, 2007. <http://www.synchrotron-soleil.fr>.
- [108] W. Grange. Magnetocrystalline anisotropy of CoxPt1-x alloy films studied by magnetic circular dichroism. PhD thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1999.
- [109] A. Bytchkov. Structure et dynamique des aluminates fondus et de verres, Phosphore-Sélénium. Complémentarité de la résonance magnétique nucléaire et de la diffusion des rayons X et des neutrons. PhD thesis, Université d'Orléans, 2006.
- [110] M. Bessière. Introduction au rayonnement synchrotron et à ses avantages. Journal de physique IV, 6(C4) :511–535, 1996.
- [111] T.W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, and P. Fischer. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al. Acta metallurgica, 30 :2161–2172, 1982.
- [112] S. L. Semiatin, S. L. Knisley, P. N. Fagin, F. Zhang, and D. R. Barker. Microstructure evolution during α - β heat treatment of Ti-6Al-4V. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 34 A(10) :2377–2386, 2003.
- [113] F.B. Cuff, N.J. Grant, and C.F. Floe. Ti-Cr phase diagram. Trans. AIME, 194 :1848–853, 1952.
- [114] P. Duwez. Ti-Zr phase diagram. J. Inst. Met., 80 :525, 1952.

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Alain LODINI, Professeur, LACM, Université de Reims, Charleville-Mézières

Madame Marie-Hélène MATHON, Ingénieur, CEA, Gif-sur-Yvette

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

Monsieur BRUNESEAU Fabien

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

**"Apport de la diffraction des rayons X à haute énergie sur les transformations de
phases, application aux alliages de titane"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 30 avril 2008

Le Président de l'I.N.P.L.

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX