



HAL
open science

Modélisation d'évolutions microstructurales dans les alliages de titane

Sarah Tioual-Demange

► **To cite this version:**

Sarah Tioual-Demange. Modélisation d'évolutions microstructurales dans les alliages de titane. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0293 . tel-02559513

HAL Id: tel-02559513

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02559513>

Submitted on 30 Apr 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



INSTITUT
JEAN LAMOUR

THESE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité

Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

par

Sarah Tioual-Demange

Modélisation d'évolutions microstructurales dans
les alliages de titane

Soutenue publiquement le 10 décembre 2019

devant le jury composé de :

Mme. Anne-Marie HABRAKEN

M. Franck TANCRET

Mme. Delphine RETRAINT

M. Denis SOLAS

M. Benoit APPOLAIRE

Mme. Elisabeth AEBY-GAUTIER

M. Immanuel FREIHERR VON THÜNGEN

Université de Liège (Rapporteur et Présidente)

Polytech Nantes (Rapporteur)

Université de technologie de Troyes (Examinateur)

Université Paris-Sud (Examinateur)

Université de Lorraine (Directeur de thèse)

CNRS (Co-Directrice de thèse)

Safran Tech (Invité)

Table des matières

Remerciements	9
Introduction	12
1 Généralités sur le titane et ses alliages	15
1.1 Le titane pur	15
1.2 Éléments d'addition et types d'alliage	17
1.2.0.1 Alliages α et pseudo- α ou quasi- α	19
1.2.0.2 Alliages $\alpha + \beta$	21
1.2.0.3 Alliages β et pseudo- β ou quasi- β	21
1.3 Cinétiques de transformation et morphologie des phases	24
1.3.1 Evolution des fractions de phases en fonction de la température pour des conditions proches de l'équilibre thermodynamique	26
1.3.2 Formation des microstructures en fonction du domaine de transformation	27
2 Modélisation de la formation des microstructures : Etat de l'art	36
2.1 Modèles de type JMAK	37
2.1.1 Cas des transformations en conditions isothermes	37
2.1.2 Cas des transformations anisothermes	43
2.2 Modèles de réseau de neurones artificiels appliqués à l'étude des transformations de phases	45
2.3 Modèles de germination et croissance	47
2.4 Modèles de suivi d'interface (front tracking)	49
2.5 Modèles de champs de phase	53
2.6 Conclusion sur les différents modèles	57
3 Le modèle TITAN	59
3.1 Simplification de la microstructure	59

3.2	Paramètres géométriques associés aux différentes morphologies	62
3.3	Description thermodynamique des phases α et β	66
3.3.1	Le formalisme CalPhaD	66
3.3.2	Cas des solutions réciproques	67
3.3.3	Le potentiel chimique	69
3.4	Apparition des morphologies de phase α	70
3.4.1	Force motrice de germination	70
3.4.2	Barrière d'énergie et rayon critique de germination	71
3.4.3	Flux de germination	73
3.4.4	Flux d'apparition de α_{wgb}	74
3.5	Croissance - dissolution	75
3.5.1	Équilibre local aux interfaces et vitesse d'interface	75
3.5.2	Longueurs de diffusion	76
3.6	Bilans de solutés	78
3.7	Conclusions partielles	79
4	Résultats	81
4.1	Démarche suivie	81
4.2	Données d'entrée du modèle	82
4.2.1	Données thermodynamiques	82
4.2.2	Données relatives à la géométrie du système et aux classes	83
4.2.3	Énergies de joints de grains et d'interface	83
4.2.4	Données relatives aux éléments d'alliage	84
4.2.5	Données relatives aux morphologies	85
4.3	Cinétiques isothermes dans le domaine $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$	90
4.3.1	Analyse complète d'une cinétique isotherme pour un maintien à 810°C	90
4.3.1.1	Capacités du modèle TITAN : résultats issus du calcul	90
4.3.1.2	Influence de la diffusivité des éléments d'alliage sur les cinétiques	98
4.3.1.3	Sensibilité du modèle aux paramètres d'entrée q^* et λ	102
4.3.2	Influence de l'énergie de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$ sur les cinétiques et les morphologies	107
4.3.3	Influence de la température sur les cinétiques et les morphologies	111
4.3.4	Influence de la composition des alliages sur les cinétiques et les morphologies	128
4.3.4.1	Etude d'un cas d'école : Alliage TiMoO	128
4.3.4.2	Comparaison des cinétiques et des morphologies à force motrice de germination équivalente pour trois alliages de titane	129

4.3.5	Conclusions partielles	137
4.4	Cinétiques isothermes dans le domaine α_{wi}	140
4.4.1	Influence de la diffusivité des éléments d'alliage sur la recherche de l'équilibre thermodynamique	145
4.4.2	Influence du rapport d'aspect des sphéroïdes a_s	149
4.4.3	Conclusions partielles	152
	Conclusion	155
	Bibliographie	168
	Annexe	169
	Table des notations du modèle TITAN	174

“Genius is one percent inspiration, ninety-nine percent perspiration.”

Thomas A. Edison

A mes chers et tendres parents,
A toi mon âme-sœur,

Remerciements

Le moment d'apposer mes remerciements noir sur blanc est à mon sens la phase la plus difficile de la rédaction de mon mémoire. C'est en étant submergée de toute sorte d'émotion que je rédige ces quelques mots pour exprimer ma gratitude et ma reconnaissance auprès des personnes qui m'ont infailliblement soutenues tout au long de cette aventure extrêmement riche. Ces années de thèse n'ont pas été qu'une simple phase d'évolution scientifique et technique, mais une leçon de vie qui a contribué à forger la personne que je suis aujourd'hui. Je ressors de cette expérience avec autant de maturité scientifique qu'humaine.

L'idée que la clôture de ces remerciements signera la fin de ce chapitre colossal de ma vie me paraît encore surréaliste . . .

Je souhaite tout d'abord remercier Mme Anne-Marie Habraken et M Franck Tancret d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. Je tiens également à les remercier, ainsi que tous les autres membres de mon jury de thèse, Mme Delphine Retraint, M Denis Solas et Emmanuel Freiherr von Thüngen, pour les efforts d'organisation colossaux qu'ils ont tous mis en œuvre afin de pouvoir assister à ma soutenance, malgré la situation très complexe des grèves des transports. Vous m'avez fait l'honneur d'examiner mon travail, je vous en remercie, ainsi que pour toutes vos remarques constructives.

Le moment est maintenant de présenter mes remerciements à mes directeurs de thèse, Elisabeth Aeby-Gautier et Benoit Appolaire, car sans eux, cette expérience n'aura pas été la même. Je vous remercie pour votre investissement tout au long de ces longues années de thèse. Je ne pourrais oublier nos longues séances de travail pendant lesquelles vous n'avez jamais été avares de partager vos larges connaissances scientifiques et vos précieux conseils. Il m'arrive très souvent aujourd'hui de me remémorer vos paroles quand je suis face au « manque de rigueur de jeunesse » des jeunes que j'encadre. Je vous souhaite Benoit, une très bonne continuation dans votre parcours professionnel et personnel, et à vous Elisabeth, de pouvoir enfin dûment profiter de votre retraite.

Je remercie Safran Tech pour avoir financé cette thèse Cifre, et tout particulièrement Emmanuel Freiherr von Thüngen pour le suivi des travaux effectués.

Je remercie le directeur de l'Institut Jean Lamour de m'avoir permis d'effectuer mes travaux de recherche au sein du laboratoire. Je me tourne vers les membres de l'équipe Microstructures et Contraintes du département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie afin de les remercier de leur accueil, et tout particulièrement Sabine Denis pour sa porte toujours ouverte,

et pour sa disponibilité constante depuis les cours qu'elle m'a dispensé en tout début de thèse jusqu'à sa présence le jour de ma soutenance. La cohésion de l'équipe et du département ne serait telle sans elle. Une mention spéciale pour Florimonde Lebel et Benoit Denand pour tous les moments agréables passés ensemble et les séances de fou rire thérapeutique. Je remercie toute l'équipe « pause-midi », Anne-Marie Airault, Catherine Augsburg, Christophe Bonnet, Isabelle Fournel, Martine Tailleur, Nicolas Pagel, Pierre Hecquet, Sophie Klein, pour les merveilleux repas que nous avons partagé tous ensemble, les « crêpes-party », les déjeuners de Noël, les explosions de rire collectif ... Vous avez tous absolument égayé mes journées ! Dommage que la tradition n'a pu être maintenue depuis le déménagement du laboratoire.

Merci à toi Nicolas Maury, mon fidèle colocataire de bureau, compagnon de galère et un ami hors du commun. Merci pour ton soutien au quotidien tout au long de nos thèses, pour ta complicité, pour les soirées culinaires, les pauses café-déprime, les cadeaux de Noël et d'anniversaire et le petit brin de Grande-Bretagne. Je regrette seulement que mon devoir familial m'ait empêché de te soutenir en présentiel pendant ta soutenance, et que les grèves t'aient empêché d'être là pour moi malgré toute la bonne volonté que tu y as mis et les billets d'avion perdus, mais je ne doute absolument pas de ton soutien moral ce jour, ni toi du mien. Nos carrières professionnelles nous ont séparés géographiquement, mais nous ferons en sorte de se voir régulièrement et d'empêcher la distance de perdre notre amitié aux oubliettes.

Merci à vous Camille, Nico, Vincent et Clément, pour votre soutien indéniable et votre amour. Votre présence m'a aidé à remonter les pentes les plus ardues. Je suis fière et heureuse de vous avoir dans ma vie. Merci à vous Clément et Nico pour votre soutien et surtout vos talents culinaires délicats qui donnent du baume au cœur, entre « Ramens » et « Pâtés Berrichon ». Merci à toi Camille pour toutes les délicates pensées par sms que tu as eu à mon égard à chaque soirée et week-end studieux. Tu ne cesses de me montrer comme tu es fière de moi, mais c'est moi qui t'admire d'amener à la vie tous ces petits êtres, et d'être aussi forte qu'un roc là où toute personne faillirait. Merci à toi Vincent, d'avoir toujours pris à cœur autant mes joies que mes tristesses, je n'oublierai jamais ton investissement « kidnapping », « forêt » et « miel », tu as toujours su me remonter le moral. Merci à ma belle-famille pour son soutien et sa présence le jour de ma soutenance. Merci à mes tatas et tontons de m'avoir toujours encouragé, et de m'avoir admiré à m'en faire rougir.

Merci à Yassine et Basma, mes petits-loulous, mes amours. Yassine, dans ton incroyable discrétion et ta patience infinie je puisais la force nécessaire, merci d'avoir subi mes lubies les plus farfelues et d'avoir toujours été mon acolyte. Je suis extrêmement fière du jeune homme que tu es devenu. Ma petite Basma, tu as bientôt 20 ans mais tu seras toujours ma petite sœur chérie. Merci de t'être toujours soucie de mon apparence pour moi, avec toutes tes astuces, pendant ces années où je ne trouvais absolument le temps de rien faire d'autre que m'acharner sur mes travaux de thèse. Merci pour ta confiance en moi, pendant les jours les plus difficiles tu me donnais envie d'être plus forte pour toi. Je t'admire pour avoir surmonté les moments les plus durs ces dernières années pour croquer la vie à pleine dents aujourd'hui, tellement fière

de ce que tu es devenue.

A ma très chère Mamie, qui a toujours été fière de moi sans retour, merci pour ton amour infailible, je suis très honorée d'être ta petite-fille.

A ma tendre et chère belle-maman, pour toutes ses belles pensées, sa force contagieuse, son soutien moral, l'émotion dans ses yeux quand j'allais au plus mal mais aussi quand j'étais au sommet de ma joie ; merci.

A mes très chers parents, sans qui je n'aurai pu espérer devenir la femme accomplie que je suis devenue, merci pour tous vos sacrifices, votre amour, votre présence dans ma vie, les étincelles de fierté dans vos yeux à mesure que je gravissais les échelons de mon cursus scolaire et universitaire. Vous vous êtes toujours privés de l'essentiel pour nous offrir le meilleur du meilleur. C'est avec grande émotion que je vous dédie ce mémoire, l'aboutissement de tout ce que vous avez construit patiemment brique par brique. Les mots ne suffisent pas pour exprimer toute ma gratitude et ma fierté d'être votre fille. Maintenant que vous êtes tous les deux à la retraite, et que ma thèse est achevée, les 2789 kms qui nous séparent n'auront plus aucun mystère pour nous. Je vous aime du fond du cœur.

Ma dernière pensée, et pas des moindres, est pour toi mon cher Hugues. Tu as été mon roc durant ces 1945 derniers jours. Merci d'avoir tenu si fortement nos fondations pour maintenir intact notre beau château durant tout ce temps, de l'avoir entretenu et veillé à l'embellir incessamment. Merci pour ton amour intarissable. Merci pour toutes ces nuits blanches où tu refusais constamment de m'abandonner, jusqu'à t'écrouler de fatigue sur le canapé. Au final, tu m'as toujours connu thésarde ! Tu t'apprêtes à découvrir mon nouveau « moi » sans thèse ... C'est un nouveau chapitre de notre vie que nous allons commencer.

A toute personne ayant contribué de proche ou de loin à l'aboutissement de ce travail, ou que j'aurai pu oublier, merci.

Introduction

Employés dans plusieurs secteurs industriels, notamment en aéronautique, les alliages de titane présentent de bonnes propriétés mécaniques spécifiques et une excellente résistance à la corrosion sur des plages de température allant de la température ambiante jusqu'à 500°C (Lütjering & Williams, 2013). Ils sont utilisés dans la production de différentes pièces massives (aubes fan de turbines, bien que celles-ci soient à présent remplacées par des aubes en composites, disques de compresseurs ou trains d'atterrissage...).

Comme pour la plupart des alliages métalliques, les propriétés mécaniques sont liées à la microstructure finale du matériau qui dépend de différentes étapes allant de l'élaboration de l'alliage, la fabrication du demi-produit puis du produit final. Divers traitements thermiques et thermomécaniques sont ainsi réalisés, au cours desquels le matériau va être homogénéisé chimiquement, va subir des changements de phases à l'état solide comme de la restauration/recristallisation des grains, phénomènes qui vont largement influencer la microstructure du matériau.

Dans le cas des alliages de titane, cette microstructure est souvent biphasée : la proportion des phases à température ambiante dépend de la composition de l'alliage. La microstructure est constituée principalement de la phase parente β (phase cubique centrée, présente à haute température) et de la phase fille α (phase hexagonale compacte, qui précipite dans la phase β). Pour des alliages β -métastable forgés dans le domaine β , le dernier groupe de traitement thermomécanique qui conduit à la formation et à la répartition spatiale de la phase α est schématisé figure 1, avec le forgeage dans le domaine β suivi d'un refroidissement, et de deux traitements thermiques successifs dans le domaine $\alpha + \beta$, avec une première mise en solution à plus haute température, suivie d'un refroidissement puis d'un revenu à une température plus faible. Au cours de ces traitements, des transformations de phases s'y produisent au refroidissement comme au chauffage, notamment durant les étapes marquées par les plages grises de la figure 1, dont les cinétiques dépendent de la composition chimique de l'alliage, mais aussi de la vitesse de refroidissement, de la taille du grain parent, et de la déformation à chaud.

La massivité des pièces aéronautiques implique que les vitesses de refroidissement/chauffage varient dans la pièce, entraînant des modifications de cinétiques de transformation et donc de microstructures résultantes.

C'est dans ce but qu'ont été développés des modèles numériques pour prédire les cinétiques de transformation se produisant aux différentes étapes de traitements (Laude *et al.*, 1996; Leeuwen *et al.*, 1998b; Malinov *et al.*, 2001; Héricher, 2004; Da Costa Teixeira, 2005; Fan *et al.*, 2005;

Sha & Malinov, 2009; Di Napoli, 2010; van der Zwaag, 2012; Settefrati, 2012; Naveen *et al.*, 2014; Cottura *et al.*, 2014; Appolaire *et al.*, 2016). Les particularités de chaque modèle seront présentées dans la suite du document.

Dans ce travail de thèse, nous avons poursuivi l'effort de modélisation des cinétiques de transformation en utilisant l'outil numérique "TITAN" développé par (Di Napoli, 2010). Ce modèle est basé sur une description thermodynamique des phases à l'équilibre et des lois de germination-croissance. Les objectifs de notre travail ont été de tester cet outil, de l'améliorer et de l'utiliser pour :

- Calculer les cinétiques de transformations de phases de divers alliages de titane au cours de divers maintiens isothermes.
- Prédire la microstructure des alliages de titane après ces traitements thermiques.

Nous avons donc appliqué le logiciel TITAN à différents alliages. Quatre alliages ont été considérés : un alliage de titane β -métastable Ti17, un alliage quasi- α Ti6242, un alliage $\alpha + \beta$ Ti6246 et un alliage ternaire TiMoO. Nous avons analysé les résultats obtenus pour chaque alliage, en identifiant et en résolvant les problèmes liés à la sensibilité du modèle à plusieurs paramètres d'entrée, puis en calculant les cinétiques, les paramètres morphologiques et les compositions chimiques moyennes des phases.

Pour ces calculs, nous avons été amenés à rechercher d'une part des données d'entrée spécifiques à chaque alliage et nécessaires à la réalisation des calculs, et d'autre part des données permettant la validation des résultats. Celles-ci ont été obtenues en exploitant les données expérimentales disponibles au laboratoire (cinétiques), en analysant plus avant des microstructures pour compléter les données manquantes, et en s'appuyant sur le logiciel de calcul thermodynamique ThermoCalc.

Dans la suite du document, nous introduisons dans un premier chapitre bibliographique court, le titane et ses alliages, ainsi que la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en abordant les aspects cinétiques et morphologiques de la phase α associés aux conditions de germination et

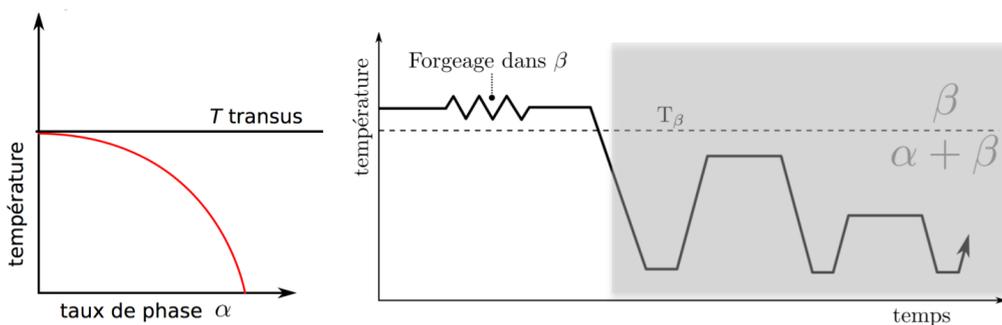


FIG. 1 – Exemple de séquences d'un traitement thermomécanique pour la fabrication de disques de compresseurs corrélé au diagramme de pourcentage de phase α à l'équilibre en fonction de la température

croissance des phases. Dans le second chapitre, nous présentons les différents modèles établis dans la littérature pour modéliser la formation des microstructures des alliages de titane partant de la loi globale établie par Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov ((Johnson & Mehl, 1939), (Avrami, 1939) et (Kolmogorov & Piskunov, 1937)) (JMAK), en passant par les modèles de réseaux de neurones artificiels, les modèles de germination et de croissance, parmi lesquels s'inscrit le modèle "TITAN", et les modèles de suivi d'interface, pour finir avec les modèles de champs de phase.

Le troisième chapitre décrit succinctement les différentes composantes du modèle "TITAN". Tout d'abord, nous présentons l'approche CalPhaD utilisée pour la description thermodynamique des alliages considérés. Nous enchaînons avec la présentation des processus de transformation considérés, les morphologies de phase α associées et leurs descriptions géométriques simplifiées, ainsi que les régions de phase β qui en résultent. Par la suite, nous présentons les lois de germination/apparition et de croissance des grains α pour chaque morphologie, ainsi que les différents paramètres morphologiques qui en sont déduits, pour terminer par la formulation des bilans de solutés qui permettent d'assurer la cohésion entre les différents éléments composant le modèle.

Au quatrième et dernier chapitre, nous présentons les résultats des calculs effectués avec cet outil sur différents alliages : trois alliages industriels (Ti17, Ti6242, Ti6246) et un alliage ternaire TiMoO. Dans ce chapitre, nous étudions la sensibilité du modèle à plusieurs paramètres d'entrée, afin de les adapter en fonction de l'alliage étudié, et ce, en distinguant deux domaines : le domaine des morphologies de phase α formée à partir des joints de grains (α_{gb} qui a germé aux joints de grains et couvre le joint β/β , et α_{wgb} plaquettes de Widmanstätten qui se forment à partir de α_{gb}), et le domaine de la morphologie de phase α qui se forme dans le grain (intragranulaire, α_{wi}). Parmi ces paramètres, sont considérés certains paramètres géométriques, les énergies de joints de grains, la diffusivité des éléments d'alliage qui par leur différence influencent fortement la recherche de l'équilibre thermodynamique en cours de calcul, ainsi que la température de transformation et la composition des alliages. Des comparaisons aux données expérimentales disponibles (diagrammes Temps-Température-Transformation TTT, microstructures...) et au logiciel ThermoCalc (fractions et coupes isothermes de diagrammes de phases, compositions des phases...) permettent de valider ces résultats.

Enfin, nous terminons par une conclusion et des perspectives par rapport aux axes d'amélioration éventuels du modèle.

Chapitre 1

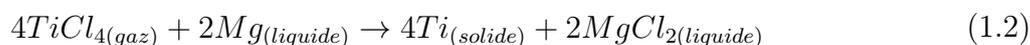
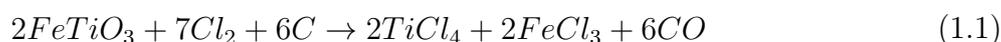
Généralités sur le titane et ses alliages

Dans ce chapitre, nous allons présenter des connaissances générales sur le titane pur et ses alliages, sur lesquelles nous nous sommes appuyés au cours de nos travaux.

1.1 Le titane pur

Le titane est le 4^{me} élément le plus abondant sur terre, après l'aluminium, le fer et le magnésium ; il représente 0.6% de l'écorce terrestre. Il n'a jamais été trouvé dans la nature de titane à l'état pur, ni de minerai à grande concentration, et sa production reste difficile (Leyens & Peters, 2006). Le titane a été découvert en 1791, par le chimiste et minéralogiste britannique William Gregor, dans la vallée de Menachan à Cornwall en Angleterre (Huot, 1841). Après avoir isolé le "sable noir" appelé "Ilmenite" de nos jours, William Gregor sépara le fer et produisit un oxyde impur d'un nouvel élément, qu'il a appelé "mechanite". Quatre ans plus tard, Martin Heinrich Klaproth, chimiste allemand, identifia cet élément dans le rutile, forme naturelle du dioxyde de titane, et l'appela "titane" en raison de la difficulté à l'extraire du minerai. En 1910, Hunter isola l'élément pur et, en 1932, le chimiste luxembourgeois Milhelm Justin Kroll, "le père de l'industrie du titane", produisit une importante quantité de titane. Dans les deux cas, le minerai est tout d'abord transformé en tétrachlorure de titane (gazeux) (1.1), puis le tétrachlorure est réduit pour obtenir de l'éponge de titane solide (1.2). Dans le cas du procédé Hunter, $TiCl_4$ est réduit par le sodium (Philibert *et al.*, 2013). Pour le procédé Kroll, $TiCl_4$ est réduit par le magnésium. Une réduction par le calcium avait été réalisée auparavant.

Le "procédé Kroll", est la méthode la plus utilisée mondialement de nos jours (Leyens & Peters (2006), J. Gerdemann (2001)). Cette difficile et couteuse métallurgie extractive a conduit à un développement tardif du marché du titane et de ses alliages, à partir de 1950.



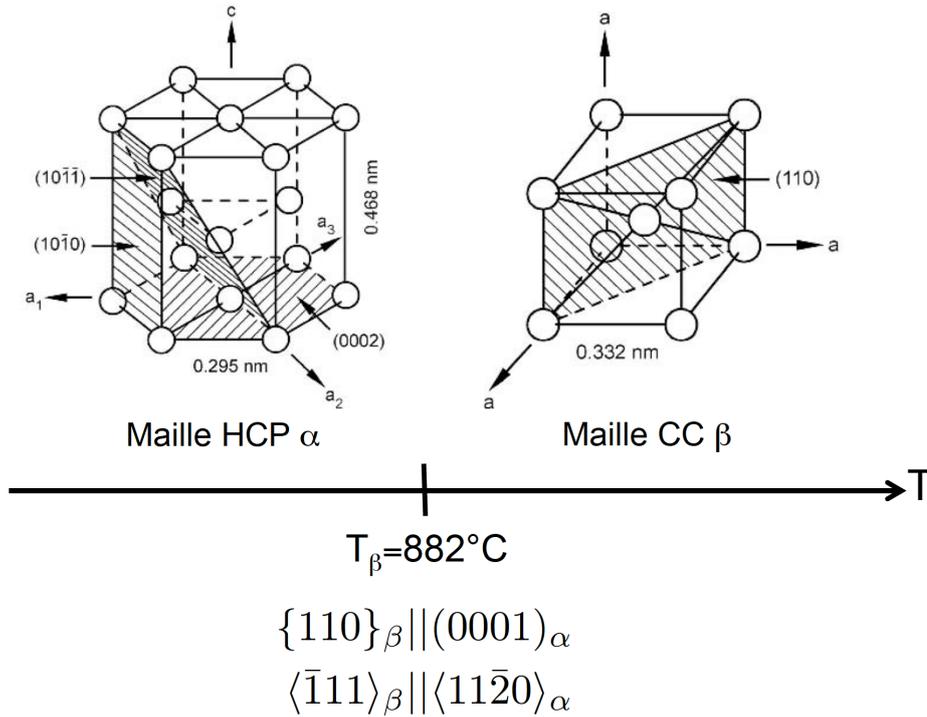


FIG. 1.1 – Représentation schématique des mailles élémentaires des deux phases du titane pur (Lütjering & Williams, 2013) ainsi que les relations d’orientation entre ces phases.

Le titane occupe la 22^{me} position dans le tableau périodique des éléments. Cet élément est un métal de transition dont la masse atomique est de $47,867\text{g/mol}$ et sa densité de $4,5\text{g/cm}^3$. Sa configuration électronique est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ (Banerjee & Mukhopadhyay, 2010).

Le titane pur présente une température de fusion élevée (1668°C) et existe, à l’état solide, sous deux formes allotropiques :

- Une structure cristalline hexagonale compacte appelée phase α (HCP), existante jusqu’à la température de 882°C . A température ambiante, les paramètres de maille a et c valent respectivement $0,295\text{nm}$ et $0,4682\text{nm}$, et le rapport $c/a = 1,587$, est inférieur au rapport théorique $1,633$ pour un empilement compact HCP.
- Au delà de 882°C et jusqu’à la température de fusion qui est de 1668°C , le titane pur présente une structure cristalline cubique centrée appelée phase β (BCC).

Les mailles élémentaires des deux structures cristallines sont présentées sur la figure 1.1.

Au cours de la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha$, les précipités de phase α apparaissent en gardant des relations d’orientation avec leur phase mère β , ce qui permet une réduction de l’énergie d’activation nécessaire à la germination (Dahmen, 1982). La représentation des deux structures cristallographiques figure 1.1 met en exergue les relations d’orientation entre les phases α et β qui ont été proposées par Burgers (Burgers, 1934) : le plan dense de la phase α est parallèle à un plan dense de la phase β ; la direction dense $\langle 111 \rangle$ de la phase β est parallèle

à la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de la phase α .

L'existence de ces relations d'orientation conduit à un nombre limité d'orientations cristallographiques de la phase α par rapport à son grain parent β . En effet, un grain β possède six plans denses $\{110\}$; chacun de ces plans contient deux directions denses $\langle 111 \rangle$. Dans ce grain β le précipité α de structure HCP ne pourra qu'adopter douze orientations possibles (douze variants). Suivant les conditions de germination de la phase α , il peut exister une microtexture de cette phase α dans un grain parent β et en conséquence à une possible anisotropie des propriétés (Salib, 2015).

Le titane pur (ou commercialement pur) dispose de bonnes propriétés mécaniques et d'une excellente résistance à la corrosion. A température ambiante, le module de Young du titane est voisin de 110 GPa. Ces propriétés élastiques sont cependant anisotropes (Lütjering & Williams, 2013) et donc très dépendantes de la texture du polycristal. Le module peut ainsi varier de 100 GPa à 150 GPa suivant la texture du matériau (Lütjering & Williams, 2013) (figure 1.2). Pour un titane commercialement pur, la limite d'élasticité est sensible à la composition chimique. Elle est ainsi voisine de 350 MPa pour un alliage Ti40 avec un allongement à rupture de 20% (Aubert & Duval, 2018). La valeur conséquente pour l'allongement à rupture est associée à la faible valeur du rapport c/a qui permet un glissement possible sur d'autres plans (plans prismatiques et plans pyramidaux) que le plan basal (0001) (figure 1.3) (Lütjering & Williams, 2013).

L'addition d'éléments d'alliage va conduire à augmenter significativement les propriétés mécaniques par durcissement par solution solide et surtout par l'obtention d'une microstructure multiphasée.

1.2 Éléments d'addition et types d'alliage

Les éléments chimiques dans les alliages de titane jouent un rôle important, notamment sur les diagrammes de phases. Ils conduisent à la création de domaines biphasés, voire multiphasés pour lesquels les compositions des phases à l'équilibre et leurs fractions varient avec la température comme le montre schématiquement la figure 1.4. Les diagrammes binaires métastables (ne considérant que la phase α et β) calculés par ThermoCalc pour les éléments d'addition Al, O, N, C, B, Mo, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Cr, Si, Ni et Cu sont portés en annexe A.

Ces éléments d'alliage se répartissent en trois catégories :

- Les éléments α -gènes dont la concentration est plus élevée dans la phase α ; ils la stabilisent et augmentent la température de transus¹ (exemple : Al, C, N, O ...)(voir figure 1.4).
- Les éléments β -gènes isomorphes ou eutectoïdes dont la concentration est plus élevée dans

1. La température de transus β , est la température à partir de laquelle l'alliage, à l'équilibre thermodynamique, est dans le domaine monophasé β , et la température de transus α , est la température en dessous de laquelle l'alliage est totalement en phase α (à l'équilibre) (Héricher, 2004).

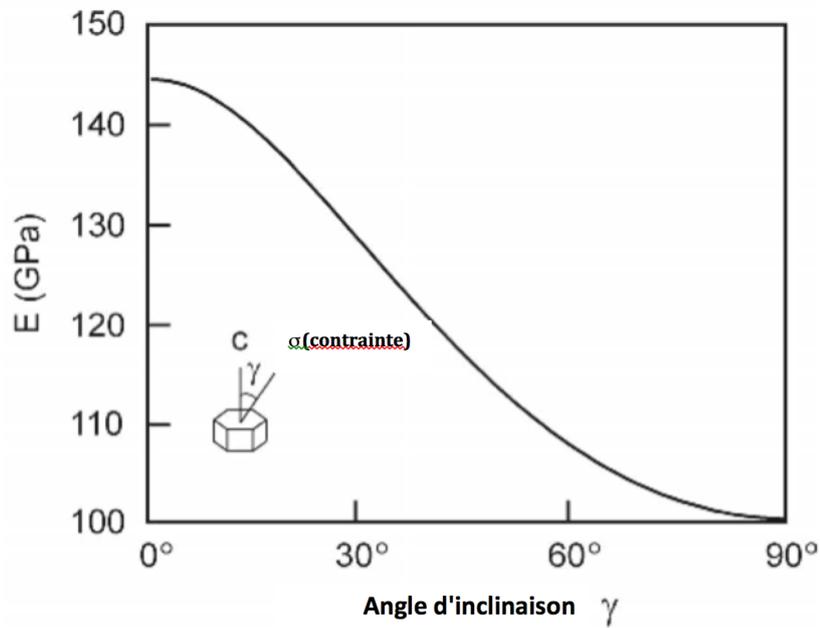


FIG. 1.2 – Module d'Young E du titane en fonction de l'angle d'inclinaison du monocristal (Lütjering & Williams, 2013).

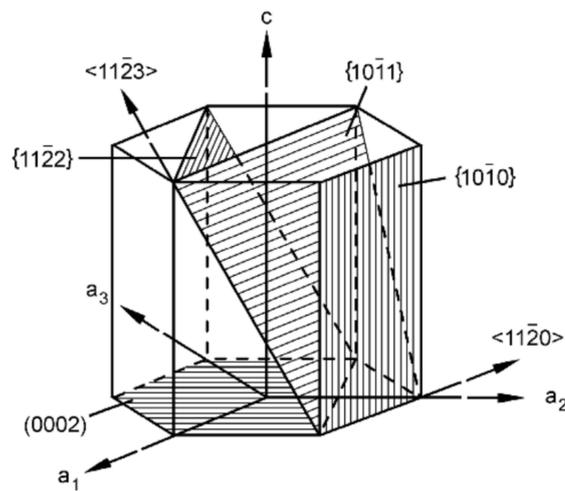


FIG. 1.3 – Plans et directions de glissement dans la phase α HCP (Lütjering & Williams, 2013).

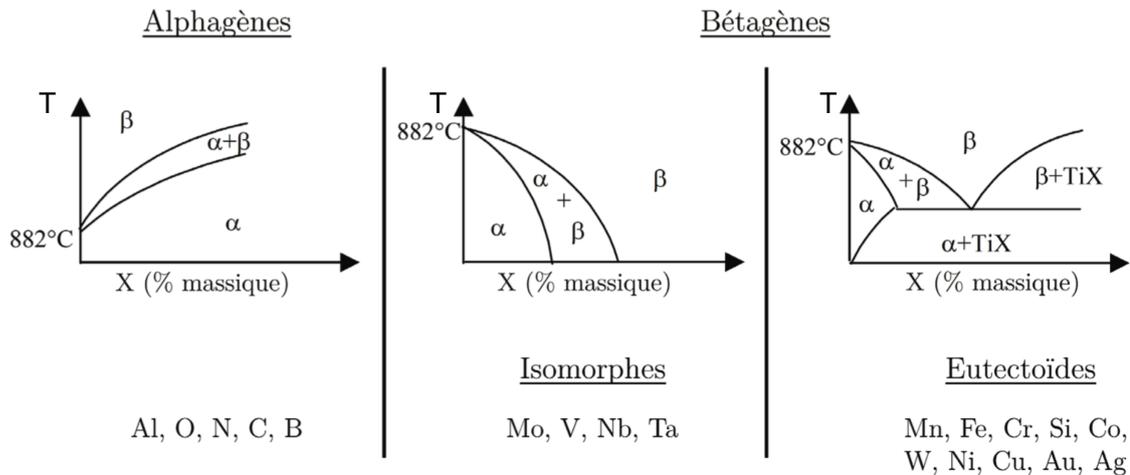


FIG. 1.4 – Représentation schématique de l'influence de l'élément d'alliage X sur les diagrammes binaires d'équilibre thermodynamique Ti-X (Héricher, 2004).

la phase β ; ils stabilisent la phase β et diminuent la température de transus (exemple : Mo, V, Nb, Ta ...)(voir figure 1.4).

— Les éléments neutres qui partitionnent peu entre les phases (exemple : Zr, Sn).

Pour de nombreux alliages, l'addition d'éléments conduit principalement à l'existence d'un domaine biphasé $\alpha + \beta$ jusqu'à température ambiante. Un diagramme schématique binaire de type β -isomorphe est souvent considéré pour décrire l'évolution des phases. Ce schéma, porté figure 1.5 montre que pour une composition donnée de l'alliage, la composition chimique des phases à l'équilibre varie lorsque la température varie. De même, dans le domaine biphasé, la fraction de phase α à l'équilibre varie lorsque la température varie ; elle augmente lorsque la température décroît.

En fonction de la fraction de phase α à température ambiante, comme du comportement de l'alliage au cours d'une trempe, on différencie trois types d'alliages de titane, représentés sur le diagramme schématique figure 1.5.

1.2.0.1 Alliages α et pseudo- α ou quasi- α

À température ambiante, ces alliages, riches en éléments α -gènes, sont composés de 100% de phase α . Les alliages pseudo- α peuvent retenir une faible quantité de phase β à température ambiante. Les alliages α présentent une bonne soudabilité et une bonne résistance à la corrosion, mais disposent par contre de faibles propriétés mécaniques par rapport aux alliages des autres types. Dans le cas d'une trempe, ces alliages présentent une transformation martensitique.

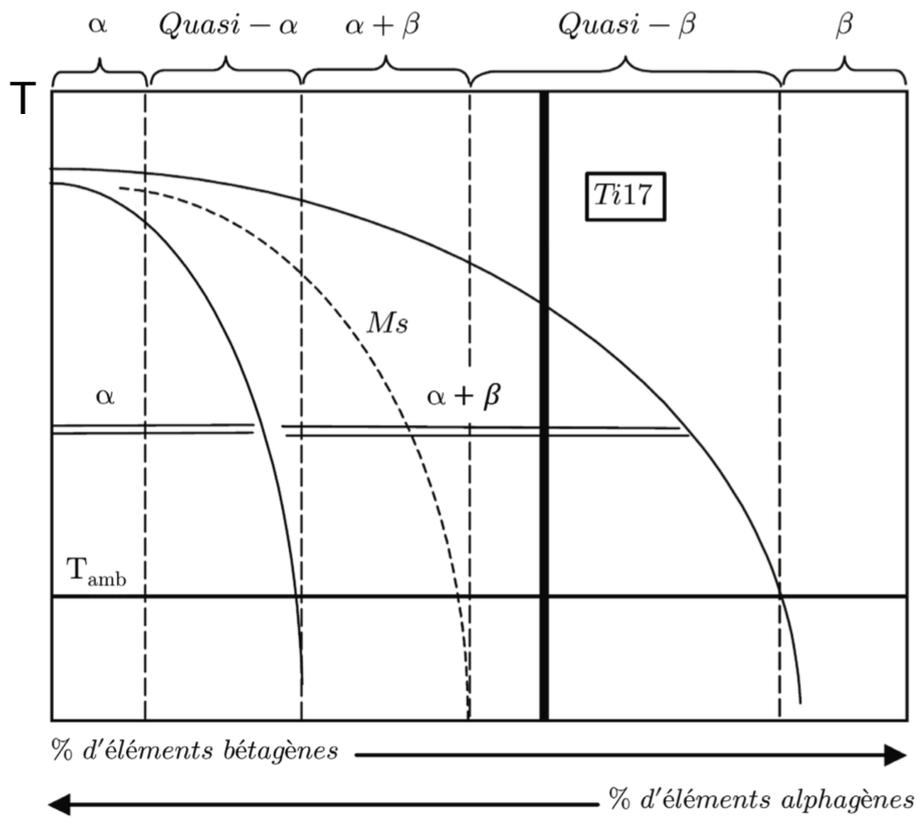


FIG. 1.5 – Influence de la nature α -gène ou β -gène des éléments d'alliage représentée sur un diagramme binaire schématique (Combres, 2013).

1.2.0.2 Alliages $\alpha + \beta$

À température ambiante, ces alliages sont biphasés, voire triphasés. Dans cette famille, on identifie l'alliage TA6V, largement utilisé dans le domaine de l'aéronautique, et qui présente un bon compromis de propriétés entre résistance et ductilité. Pour cet alliage, un refroidissement rapide conduit à la formation d'une phase martensitique (HCP) à partir de la température M_s qui est voisine de 800°C (Le Maitre, 1970). Des études menées par microscopie électronique en transmission (MET) ont également montré la présence de phase Ti_3Al dans cet alliage ainsi que le prévoit le diagramme d'équilibre. Les alliages plus riches en éléments β -gènes ont une température de transus plus faible qui facilite la mise en forme de ces alliages à chaud et conduit à des températures de formation de la phase α plus basses. Ceci conduit à la formation de précipités plus fins, ce qui leur attribue des propriétés mécaniques élevées (Lütjering & Williams, 2013). La température M_s diminue avec la teneur en éléments β -gènes. Lorsque la température M_s est inférieure à la température ambiante, les alliages appartiennent à la famille des alliages quasi- β ou β -métastables (voir tableau 1.1).

1.2.0.3 Alliages β et pseudo- β ou quasi- β

Les alliages β sont composés uniquement de phase β à température ambiante, contrairement aux quasi- β ou β -métastable qui, quant à eux, contiennent les deux phases α et β à l'équilibre thermodynamique. Ils sont dits β -métastable car ils ne forment pas de martensite en cours de trempe, en raison de la température M_s qui se situe en dessous de la température ambiante. On peut donc obtenir une phase 100% β -métastable en effectuant une trempe rapide du domaine β vers la température ambiante. Pour de nombreux alliages de cette famille, des études en MET montrent cependant la présence de nanoprecipités de phase ω (structure hexagonale simple) appelés ω_{anis} , formés par transformation martensitique ((Prima *et al.*, 2000), (Nag *et al.*, 2009), (Sun *et al.*, 2010), (Ng *et al.*, 2011), (Zheng *et al.*, 2016), (Maury *et al.*, 2018) suite à une trempe à partir du domaine biphasé).

Ces alliages sont plus faciles à mettre en forme à chaud en raison de leur faible température de transus par rapport aux alliages $\alpha + \beta$ ou α . Ils sont même faciles à mettre en forme à froid à l'état métastable.

Les traitements thermiques sont également faciles à mettre en œuvre, mais nécessitent un bon contrôle des cinétiques de formation de la phase α au cours des traitements thermiques, ce qui donne lieu à de très bonnes propriétés mécaniques (Aeby-Gautier *et al.* (2011), Settefrati (2012)).

Parmi ces alliages, on cite l'alliage Ti17, qui est composé - comme son nom l'indique - de 17%mass. d'éléments d'alliage (5% Al, 4%Cr, 4% Mo, 2% Sn, 2% Zr, 0,1-0,2% O) et est utilisé en aéronautique pour les disques de compresseurs, ou encore l'alliage Ti555-3 (5% Al, 5% V, 5% Mo, 3%Cr) prévu pour les trains d'atterrissage (voir tableau 1.1).

Les alliages de titane peuvent être classés non pas par leurs compositions nominales, mais

par leur caractère β -gène ou α -gène, calculé à partir de concentrations équivalentes qui sont celles de $Mo_{eq.}$ et $Al_{eq.}$ respectivement, données par les équations suivantes :

$$Mo_{eq.}(\%mass.) = Mo + \frac{1}{1,5}V + \frac{1}{0,6}Cr + \frac{1}{0,35}Fe \quad (1.3)$$

$$Al_{eq.}(\%mass.) = Al + \frac{1}{3}Sn + \frac{1}{6}Zr + 10O \quad (1.4)$$

Le tableau 1.1 présente les valeurs en $Mo_{eq.}$ et $Al_{eq.}$ calculées pour quelques alliages de titane.

TABLE 1.1 – Composition (en % mass., hormis O) et caractéristiques des alliages de titane.

Alliages	Al	Sn	Zr	Mo	V	Cr	Fe	Nb	Si	O (ppm)	Transus (°C)	Nature	M_{Oeq}	Al_{eq}
Ti15333	3	3	-	-	15	3	-	-	-	-	760	β	15	4
Ti1023	3	-	-	-	10	-	2	-	-	-	800	Pseudo- β	12.38	3
β 21s	3	-	-	15	-	-	-	3	-	-	800	β métastable	15	3
Ti5553	5	-	-	5	5	3	-	-	-	-	860	β métastable	13.33	5
Ti17	5	2	2	4	-	4	-	-	-	1000	890	β métastable	10.67	6
β -Cez	5	2	4	1	-	2	1	-	-	-	900	β métastable	7.19	6.33
Ti6246	6	2	4	6	-	-	-	-	-	1000	958	$\alpha + \beta$	6	7
Ti6242	6	2	4	2	-	-	-	-	0.1	1000	996	$\alpha + \beta$	2	7
Ti64	6	-	-	-	4	-	-	-	-	2000	1000	$\alpha + \beta$	2.67	6
Ti811	8	-	-	1	1	-	-	-	-	-	1050	$\alpha + \beta$	1.67	8

1.3 Cinétiques de transformation et morphologie des phases

Les alliages de titane présentent une diversité de microstructures en fonction de leur composition et des traitements thermomécaniques qu'ils ont subis. Pour les alliages $\alpha + \beta$, les plus utilisés, on distingue deux familles de morphologies de la phase α :

- La morphologie lamellaire ou aciculaire, issue des transformations de phase qui se produisent au cours du refroidissement après une mise en solution dans le domaine monophasé β .
- La morphologie globulaire ou équiaxe (sous forme de nodules), obtenue après une déformation plastique sévère d'une structure lamellaire ou aciculaire, suivie d'un recuit dans le domaine $\alpha + \beta$.

La formation de ces morphologies est régie par différents mécanismes de transformations de phases au refroidissement d'une part puis de restauration/recristallisation, dissolution de la phase α au cours de chauffage dans le domaine bi-phasé puis croissance ou germination/croissance de nouveaux "grains" α au refroidissement (Lütjering & Williams, 2013).

Pour la suite, c'est au premier cas de formation des microstructures auquel nous nous intéressons.

Plusieurs travaux ont été menés pour caractériser les cinétiques et mécanismes de transformations de phases à partir de l'état monophasé β . Des diagrammes TTT (Temps-Température-Transformation) ou TRC (Transformation en Refroidissement Continu) ont été déterminés tout d'abord par dilatométrie pour l'alliage TA6V ((Debuigne, 1988), (Le Maitre, 1970) (figure 1.6)) ou pour l'alliage Ti17 ((Bechet, 1985)). Ces travaux ont conduit à identifier les domaines de formation de la phase α , puis celle de la martensite α' (alliage TA6V).

À partir des années 90, plusieurs études ont permis, à partir du suivi in situ de résistivité électrique, d'établir des diagrammes TTT et TRC identifiant les évolutions de cinétiques de

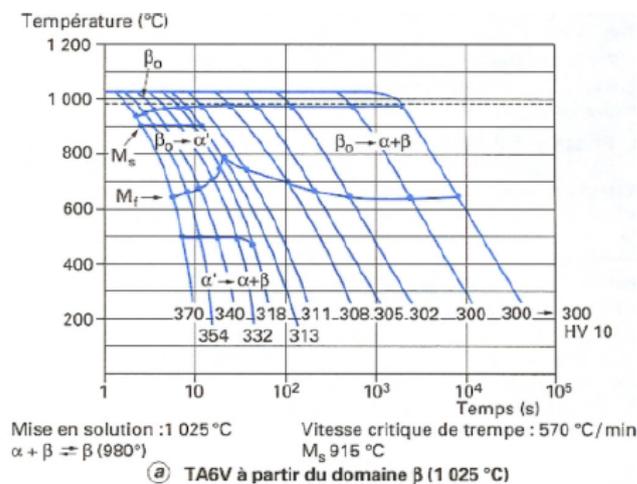


FIG. 1.6 – Diagramme TRC déterminé par dilatométrie pour l'alliage TA6V (Le Maitre, 1970).

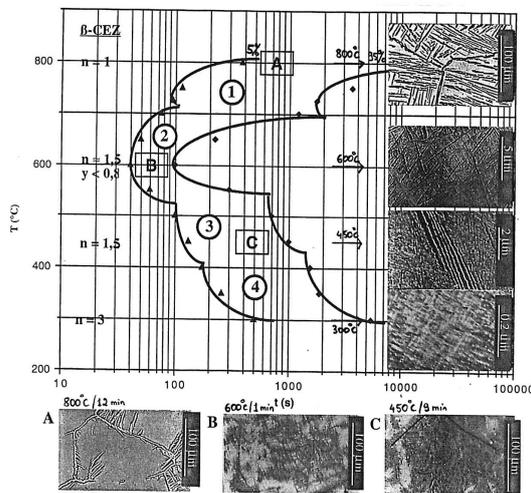
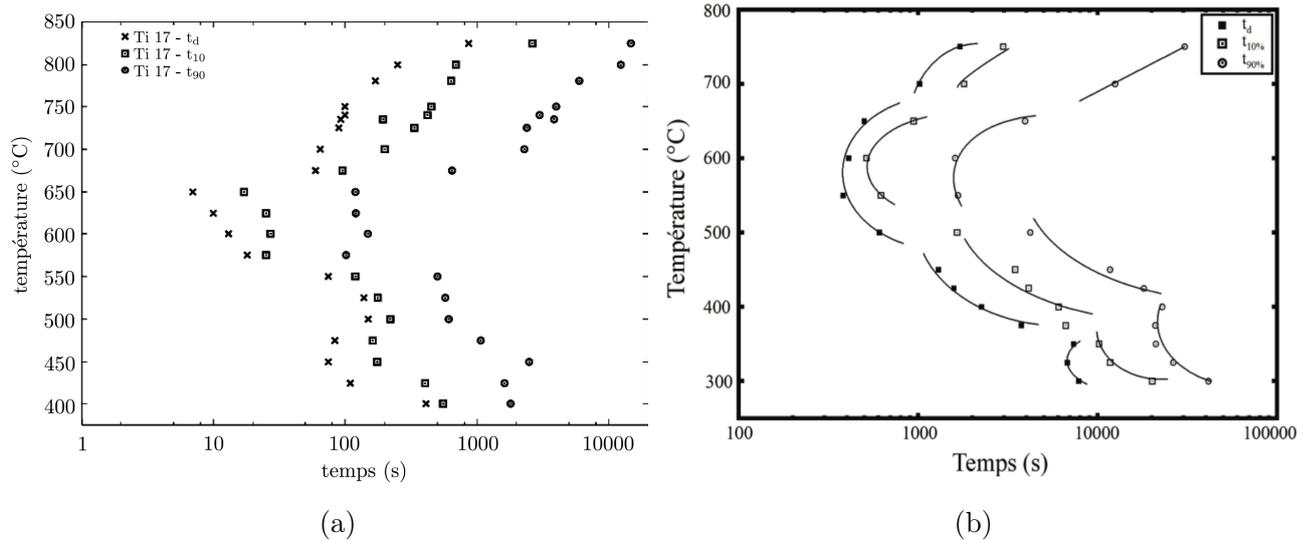
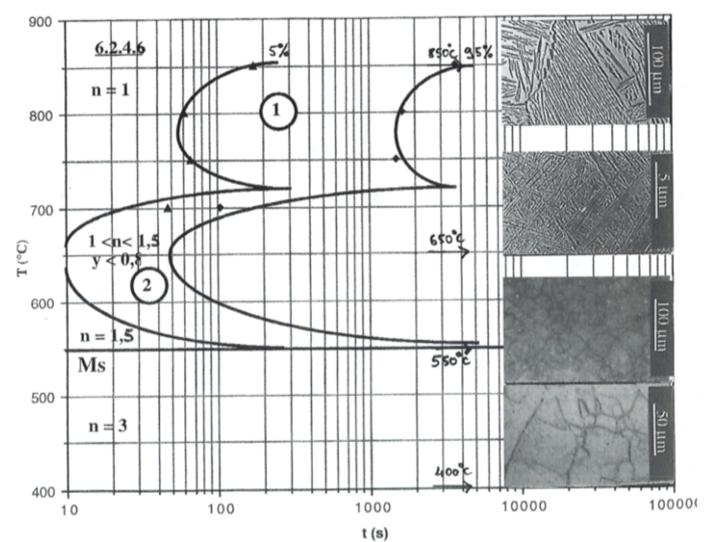


Figure 2. – Diagramme TTT du β -CeZ après mise en solution dans le domaine β (820°C).
 Figure 2. – TTT-diagram of β -CeZ alloy after a β -solution treatment (820°C).



(c) (d)

FIG. 1.7 – Diagrammes TTT du Ti17 (a, (Da Costa Teixeira, 2005)), du Ti5553 (b, (Settefrati, 2012)), du β -ceZ (c, (Bein & Bechet, 1996)) et du Ti6246 (d, (Bein & Bechet, 1996)), déterminés par résistivité électrique.

transformation et mettant en exergue différents domaines où les mécanismes de transformation diffèrent ((Bein, 1996),(Laude, 1997),(Angelier *et al.*, 1997), (Da Costa Teixeira, 2005), (Bruneseaux *et al.*, 2008) (Settefrati, 2012)).

Les diagrammes TTT ainsi obtenus sont illustrés figure 1.7 pour trois alliages β - métastable (β -ceZ, Ti17 et Ti5553) et l’alliage $\alpha + \beta$ Ti6246.

Si ces données précisent les domaines de température de transformation de phases en fonction de la vitesse de refroidissement, elles ne conduisent pas à la nature des phases formées, ni à leur quantité (à l’équilibre ou en cours de transformation) et sont donc complétées par des études ex-situ pour caractériser la nature et la fraction de phases en présence (diffraction des

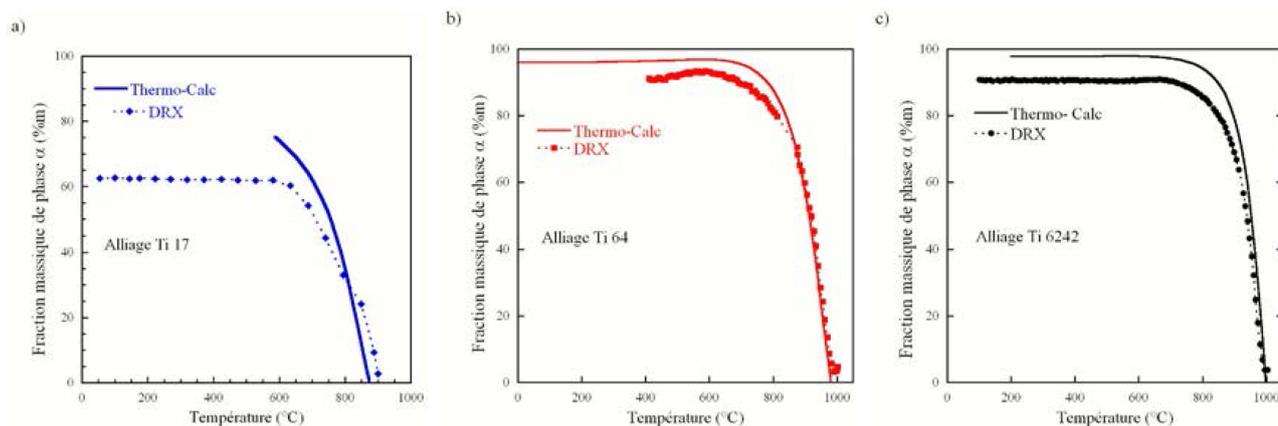


FIG. 1.8 – Comparaison des évolutions du taux de phase α en fonction de la température obtenues par DRX et calculées avec ThermoCalc (base de données de [Saunders \(1998\)](#)) ([Bruneseaux *et al.*, 2008](#)).

rayons X (DRX), analyse quantitative des microstructures) et des observations microstructurales pour étudier la morphologie des phases.

1.3.1 Evolution des fractions de phases en fonction de la température pour des conditions proches de l'équilibre thermodynamique

Les fractions de phases obtenues en fin de maintien isotherme ont été le plus souvent caractérisées par DRX et/ou par analyse quantitative des microstructures. Ainsi, des premières mesures de taux de phases ont été réalisées par ([Castro & Seraphin, 1966](#)) et ([Seraphin, 1965](#)) pour l'alliage TA6V. Des mesures pour l'alliage β -cez ont également été obtenues par ([Angelier *et al.*, 1997](#)), ([Bein, 1996](#)), ([Laude, 1997](#)), et pour l'alliage Ti17 par ([Da Costa Teixeira, 2005](#)).

Plus récemment, des études in-situ de suivi des cinétiques de transformations de phases par diffraction des rayons X à haute énergie ont conduit à préciser la nature des phases et leurs évolutions quantitatives en présence en fonction de la température et du temps.

Pour des conditions de chauffage très lentes, l'évolution du taux de phase α en fonction de la température a ainsi été obtenue.

Nous montrons, sur la figure 1.8, les évolutions des fractions massiques de la phase α en fonction de la température pour trois alliages : Ti17, Ti6242 et TA6V, obtenues par ([Bruneseaux *et al.*, 2008](#)) par DRX au cours d'un chauffage lent. Ces évolutions sont comparées aux variations du taux de phase α calculées par ThermoCalc. La comparaison entre les évolutions mesurées et calculées montre, malgré certains écarts, notamment aux basses températures, un bon accord pour ces différents alliages. Aussi, l'approche CalPhaD utilisée dans ThermoCalc, et permettant de calculer ces taux de phase à l'équilibre, constitue un outil thermodynamique efficace dans le cadre de la modélisation.

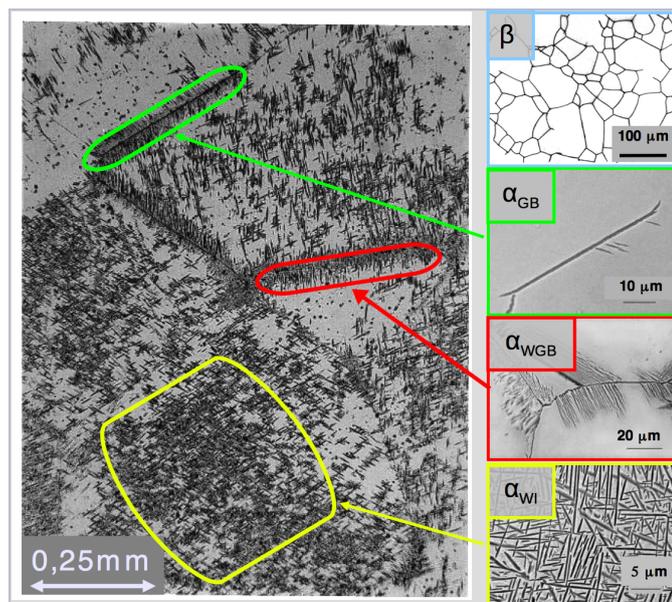


FIG. 1.9 – Aspect et répartition des différentes morphologies de phase α .

1.3.2 Formation des microstructures en fonction du domaine de transformation

Les diagrammes TTT des alliages $\alpha + \beta$ et β -métastables présentent différents domaines de transformation : trois pour l'alliage Ti6246 avec deux domaines présentant des courbes en "C" et le domaine de transformation martensitique, trois domaines présentant des courbes en "C" pour l'alliage Ti17 dans le domaine de température étudié, et quatre domaines présentant des courbes en "C" pour les alliages β -cez et Ti555-3.

Chaque courbe en "C" est caractéristique d'un même mécanisme de transformation. La forme en "C" résulte des évolutions des vitesses de germination et de croissance avec la température (Porter *et al.*, 2009) qui sont dépendantes, chacune, de la force motrice de transformation qui augmente lorsque la température de transformation décroît, et de la vitesse de diffusion des solutés qui décroît lorsque la température décroît.

Chaque courbe en C représente un mécanisme principal de transformation de la phase β donnant lieu à une morphologie/distribution spatiale de phase α (figure 1.9), ou à des phases métastables ((Da Costa Teixeira *et al.*, 2007),(Aeby-Gautier *et al.*, 2007),(Bruneseaux *et al.*, 2008),(Menon & Aaronson, 1986),(Angelier *et al.*, 1997)).

Les études ex-situ réalisées par DRX ou in-situ réalisées par DRX-HE (Diffraction des Rayons X - Haute Energie) ont permis de montrer que les domaines 1 et 2 des diagrammes TTT (figure 1.7) correspondent à la formation de phase α (HCP). Les études in-situ ont permis de montrer que les évolutions de résistivité électrique étaient bien corrélées à l'avancement de la transformation ((Bruneseaux *et al.*, 2008), (Settefrati, 2012)).

Les domaines 3 et 4 (figure 1.7) correspondent à la formation de phases métastables, avec dans le

domaine 3, la formation d'une structure orthorhombique à base centrée appelée α''_{iso} qui évolue vers la structure HCP au cours de long maintien en température, notamment aux températures plus élevées (450°C-500°C par exemple). Pour le domaine 4, il y a formation de phase ω_{isot} de structure hexagonale simple qui précède la formation de phase α''_{iso} .

L'étude des microstructures d'échantillons dont la transformation a été stoppée par une trempe rapide a permis de préciser les mécanismes de transformation.

- Le premier domaine de transformation se caractérise par une germination/croissance de la phase α aux joints β/β . La force motrice de transformation, fonction de l'écart $T-T_\beta$ (T_β étant la température de transus et T la température de transformation), étant faible, les précipités germent et croissent préférentiellement aux joints de grains β/β , sites de germination moins coûteux d'un point de vue énergétique. Ainsi, (Van Bohemen *et al.*, 2008), comme (Salib, 2015) ont montré que la germination de la phase α se produit aux joints triples des grains β/β , puis la phase α croît par mouillage le long du joint de grain jusqu'à le recouvrir totalement (Salib, 2015). Cette morphologie de phase α est notée α_{gb} (Grain Boundary). Dans tous les cas, la phase α est en relation d'orientation avec l'un des deux grains au moins. La cinétique de germination et de mouillage de la phase α aux joints de grains est très liée à leur nature (joints spéciaux par exemple) et à la désorientation entre les grains adjacents (Salib, 2015). La formation de phase α est principalement observée sur des joints de forte désorientation. La germination aux joints de faible désorientation (sous-joints de grains) est peu observée. De plus, certains joints spéciaux (ceux de forte désorientation pour lesquelles la phase α est en relation d'orientation de Burgers avec les deux grains voisins) sont plus favorables et la cinétique de germination de la phase α y est plus rapide (Salib (2015), Tao *et al.* (2017)). Enfin, ces joints spéciaux sélectionnent de forts variants (Salib (2015), Tao *et al.* (2017)).

Lorsque la température de transformation décroît, la force motrice de transformation augmente et la germination/croissance de α_{gb} est plus rapide (figure 1.10) (Salib, 2015). Les joints de grains sont plus rapidement mouillés. La croissance de la phase α implique la diffusion des solutés qui partitionnent suivant les conditions d'équilibre local à l'interface (voir figure 1.11). L'épaississement de α_{gb} se produit sensiblement en front plan. L'interface mobile est celle commune entre le grain α_{gb} et le grain β en relation d'orientation de Burgers.

Dans un second temps, les modes de croissance de la phase α sont modifiés ; celle-ci passe d'un mode de croissance "en front plan" à une croissance sous forme de lamelle présentant un plan d'habitat qui minimise l'énergie élastique associée à sa formation (Salib, 2015). Cette lamelle, qui se forme dans le grain β , est en parfaite Relation d'Orientation de Burgers (ROB) avec le grain β , et conserve quasiment la même orientation cristallographique que le grain α_{gb} dont elle est issue. En effet, si le grain α_{gb} présente un faible écart à la ROB, l'orientation cristallographique de la lamelle évolue pour tendre vers un écart quasi nul (figure 1.12).

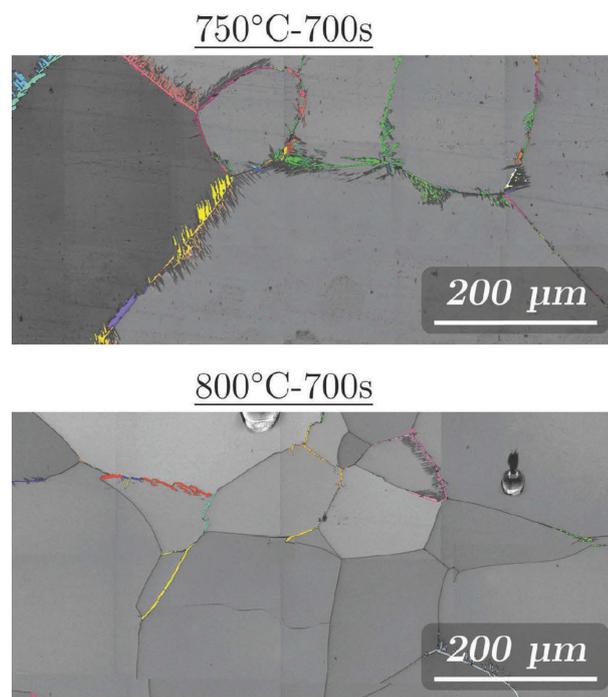


FIG. 1.10 – Cartographies EBSD (Diffraction des électrons rétrodiffusés ou Electron Back Scattered Diffraction) effectuées sur l’alliage Ti17, montrant la germination à un joint triple, ainsi que le mouillage de la phase α pour deux températures de maintien isotherme : 750°C et 800°C (Salib, 2015).

Plusieurs lamelles croissent ainsi à partir d'un même grain α_{gb} formant une colonie de lamelles appelées α_{wgb} (Widmanstätten Grain Boundary). Ces lamelles issues du même grain α_{gb} sont sensiblement parallèles entre elles et possèdent la même orientation cristallographique (Bhattacharyya *et al.* (2003), Stanford & Bate (2004)).

La croissance des lamelles impliquant la diffusion, elle conduit à une modification de la composition chimique de la phase β au voisinage des lamelles (figure 1.11). Elles sont donc entourées de phase β enrichie en éléments β -gènes (Dehmas *et al.*, 2011). Il est intéressant de signaler que les compositions chimiques de la phase α et celle de la phase β à l'interface sont proches des compositions des phases α et β à l'équilibre thermodynamique (Dehmas *et al.* (2011), Charrier *et al.* (2015)).

Enfin, les épaisseurs de ces lamelles sont fonction de la température de transformation : plus la température de transformation est faible, plus leur épaisseur est faible (Salib, 2015) (figure 1.13).

- Le second domaine de transformation correspond également à la formation de phase α HCP. Les observations microstructurales ont montré la présence de phase α dans les grains parents β , signe d'une germination intragranulaire. En effet, dans ce domaine de températures, la force motrice devient suffisamment importante pour activer d'autres sites de germination, comme des défauts, dislocations au sein du grain β . Pour minimiser l'énergie élastique associée à sa formation, cette morphologie croît sous forme de plaquettes de forme ellipsoïdale indépendantes et enchevêtrées (Settefrati (2012), Wang *et al.* (2006)). Pour ces conditions de transformation, les douze variants de phase α sont observés (caractérisation en 2D), contrairement à la formation de morphologie α_{wgb} aux températures de transformation proches de la température de transus β (Salib, 2015). La croissance de la phase α , dont la composition est sensiblement constante, se produit encore avec diffusion des solutés (Dehmas *et al.* (2011), Charrier *et al.* (2015)). On note ces précipités α_{wi} (Widmanstätten Intragranular) (figure 1.14).

- Le troisième domaine de transformation correspond à une séquence plus complexe. Les essais in-situ par DRX-HR (Diffraction des Rayons X - Haute Résolution) réalisés par (Bruneseaux *et al.*, 2008) (Ti17) ont montré qu'à la température de 420°C, il y avait tout d'abord formation d'une phase métastable orthorhombique notée α''_{iso} dont la structure cristallographique évolue au cours du temps vers une structure HCP. Cette séquence a été confirmée par (Settefrati, 2012) pour l'alliage Ti5553.

La morphologie de la phase formée est encore aciculaire. De très fines lamelles/aiguilles sont formées comme le montre la figure 1.15.

La caractérisation de la composition chimique des phases réalisée par sonde atomique tomographique (Charrier *et al.*, 2015) a montré que la phase α''_{iso} se forme avec une faible partition des solutés en début de transformation. Au cours du maintien en température, la composition chimique de la phase α évolue avec une diminution des éléments β -gènes (figure 1.16).

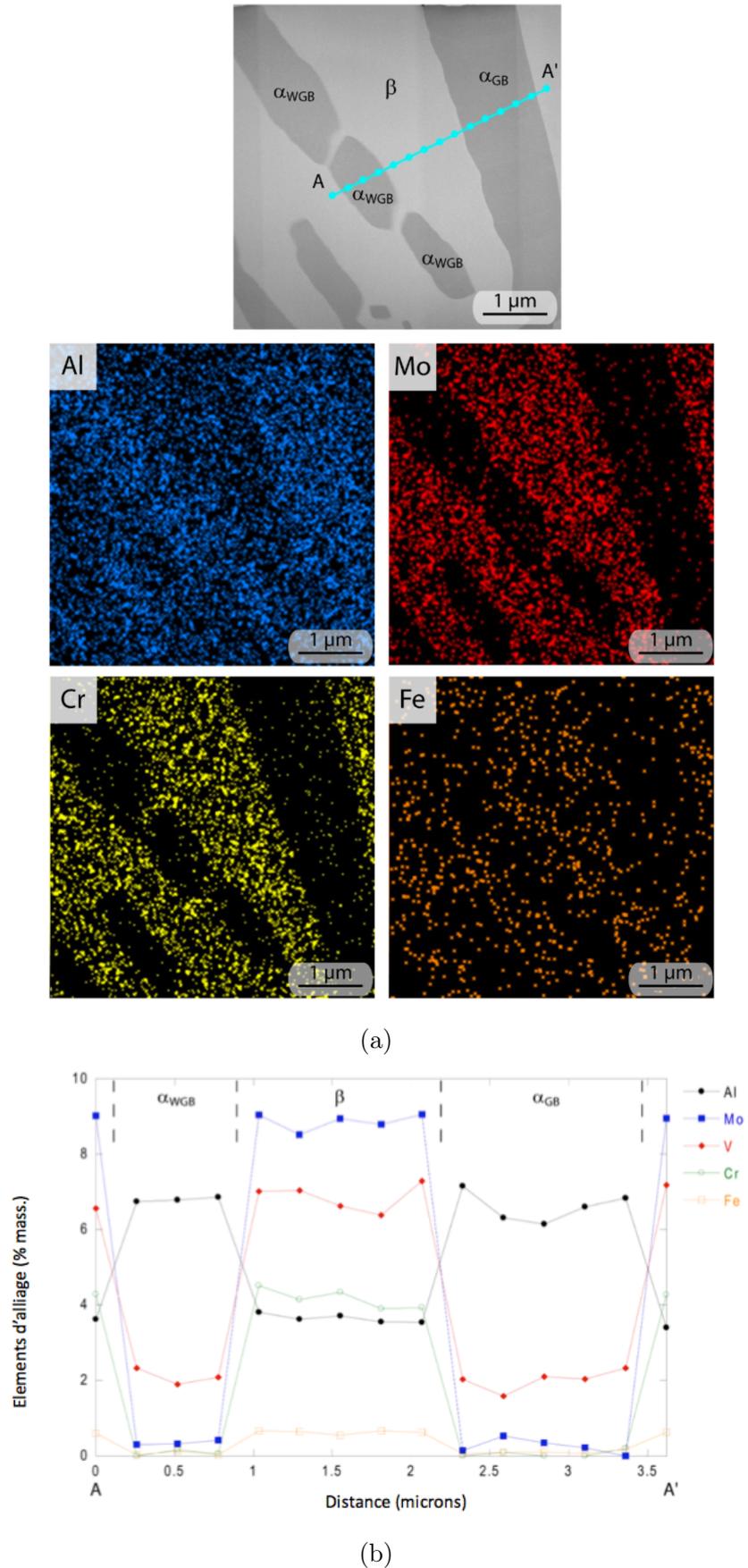


FIG. 1.11 – Observations au MET (Microscope Électronique à Transmission) et distribution des solutés dans les phases α et β après un maintien isotherme à 700°C pendant 48h sur l’alliage Ti5553 (Charrier *et al.*, 2015).

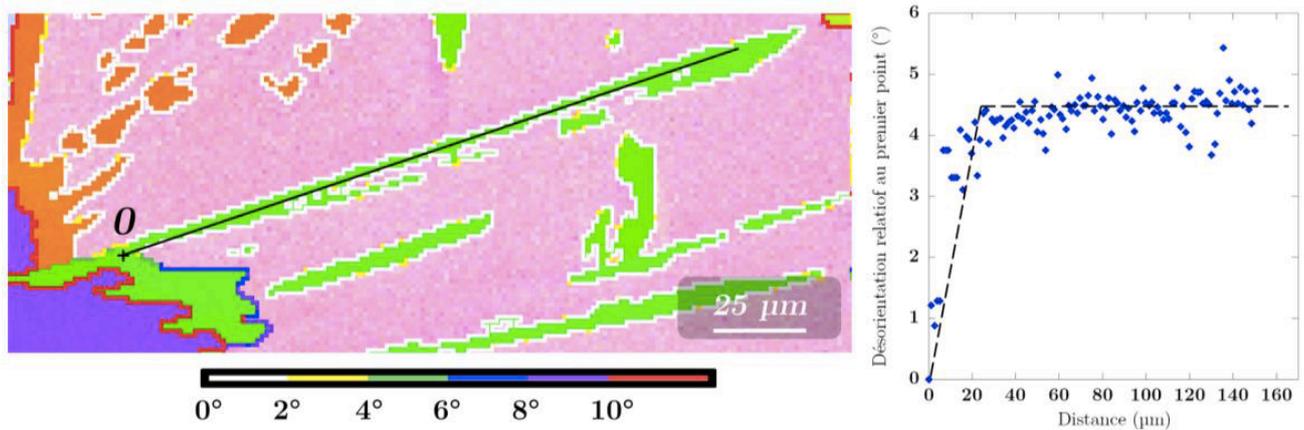


FIG. 1.12 – Profil de désorientation depuis un grain α_{gb} précurseur vers une plaquette α_{wgb} ayant été émise depuis une interface β/α présentant localement un écart d'environ 5° à la relation de Burgers (Transformation à 830°C , maintien de 16h). Les interfaces soulignées en blanc présentent un écart à la ROB inférieur à 2° (Salib, 2015).

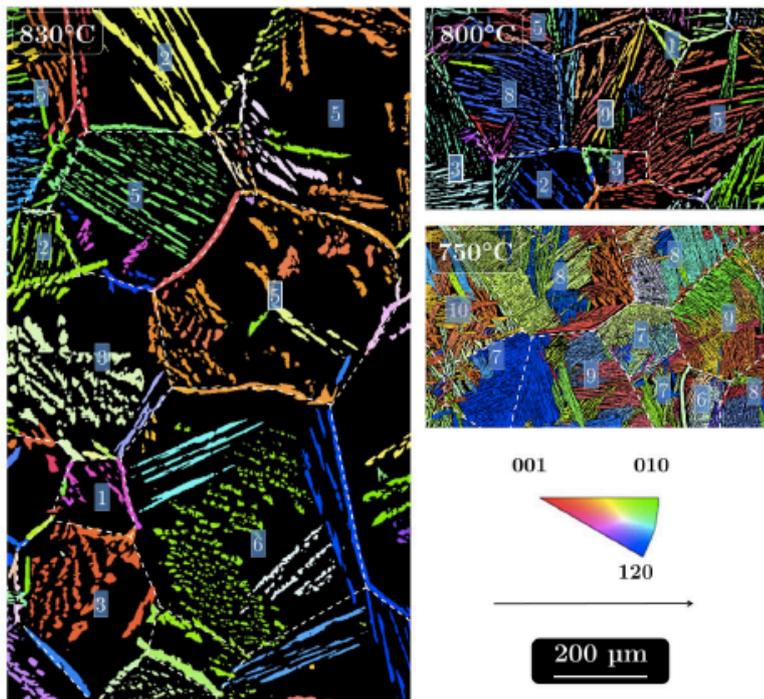


FIG. 1.13 – Cartographies EBSD effectuées sur l'alliage Ti17, montrant la formation de colonies de lamelles de morphologie α_{wgb} de même orientation cristallographique que les grains α_{gb} dont elles sont issues (Salib, 2015).

— La complexité croît dans le quatrième domaine de transformation. Les études par DRX-HE et par MET montrent que pour l'alliage Ti555-3, à 350°C , il y a tout d'abord formation de la phase ω_{iso} , de structure hexagonale simple, puis formation de la phase α''_{iso} . L'étude

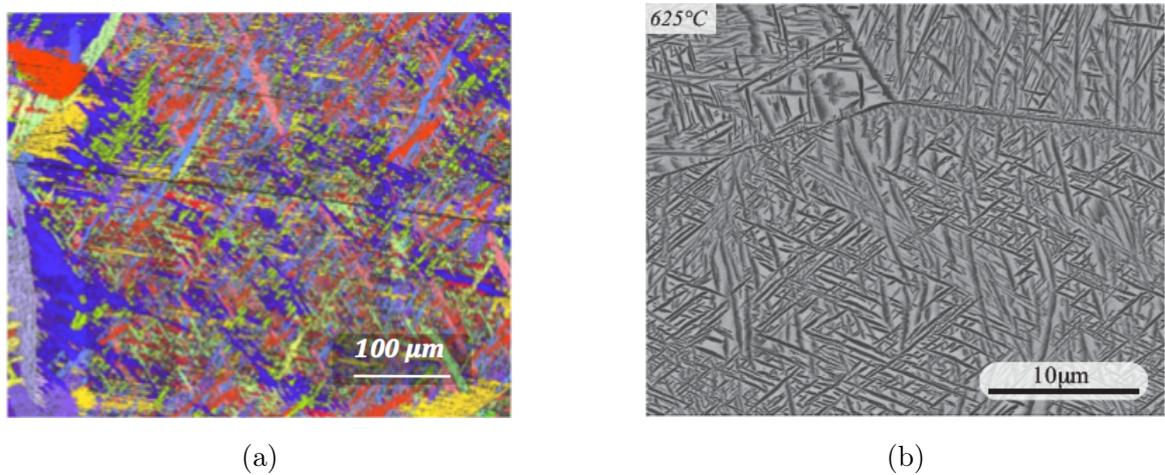


FIG. 1.14 – Cartographie EBSD de l’alliage Ti17 (a, (Salib, 2015)) et cliché MEB (Microscopie Électronique à Balayage) de l’alliage Ti5553 (b, (Settefrati, 2012)) présentant des précipités de α_{wi} .

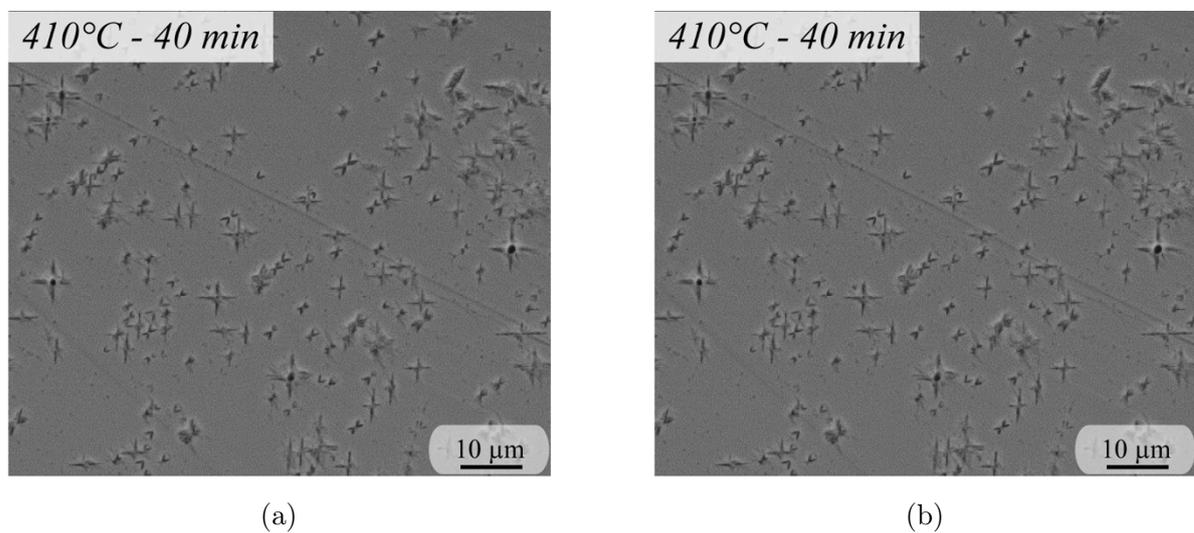


FIG. 1.15 – Microstructures l’alliage Ti5553 obtenues après des maintiens isothermes à 410°C (a) et 400°C (b), suivis de trempes, présentant la morphologie α_{iso}'' (Charrier *et al.*, 2015).

		Element (wt.%)				
		Al	Mo	V	Cr	Fe
α''/α	40 min	5.3	2.5	2.9	1.2	0.2
	1h30	5.4	1.7	2.4	0.8	0
	48 h	5.8	1.5	2.2	0.4	0.1
	Calc.	5.7	0.4	0.8	0.1	0
β	40 min	5.0	4.9	5.9	3.4	0.4
	1h30	4.9	5.8	7.6	4.6	0.6
	48 h	3.8	9.3	11.4	7.1	1.1
	Calc.	2.5	24.8	15.4	6.2	2.1

FIG. 1.16 – Evolution de la composition chimique dans la phase α''_{iso} et dans la phase β en fonction du temps à 410°C mesurée par sonde atomique tomographique sur l’alliage Ti5553 (Charrier *et al.*, 2015) - comparaison avec l’équilibre thermodynamique calculé par ThermoCalc.

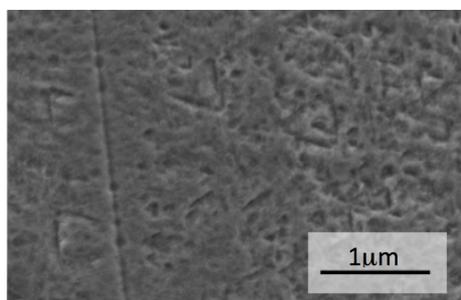


FIG. 1.17 – Micrographie MEB (après attaque au réactif de Kroll) d’un échantillon transformé à 350°C (Settefrati, 2012).

des cinétiques de transformation de la phase β -métastable au cours d’un revenu à ces mêmes températures a montré que les précipités ω sont de taille nanométrique. Leur présence favorise la germination de la phase α'' , qui apparaît pour des temps de maintien plus longs et est également de faible taille. Elle est difficilement observable en MEB (figure 1.17). Les analyses des évolutions des paramètres de maille des phases appuient encore pour la formation d’une structure (α) dont la composition chimique est loin de celle d’équilibre.

Les mécanismes de formation des différentes morphologies de phase α présentés ci-dessus pour les alliages β -métastables dans le premier et le second domaine sont également valables pour les alliages $\alpha + \beta$, comme le montrent les micrographies obtenues pour l’alliage Ti6242 transformé à 880°C (figure 1.18) ou les résultats de (Bein, 1996) pour l’alliage Ti6246 (figure 1.19). Pour ces alliages, la transformation martensitique se produit au refroidissement aux températures inférieures à la température M_s avec formation d’une phase α' (HCP) ou α'' (orthorhombique) qui a la même composition que la phase parente.

Ces différents travaux ont permis de préciser les cinétiques et mécanismes de transforma-

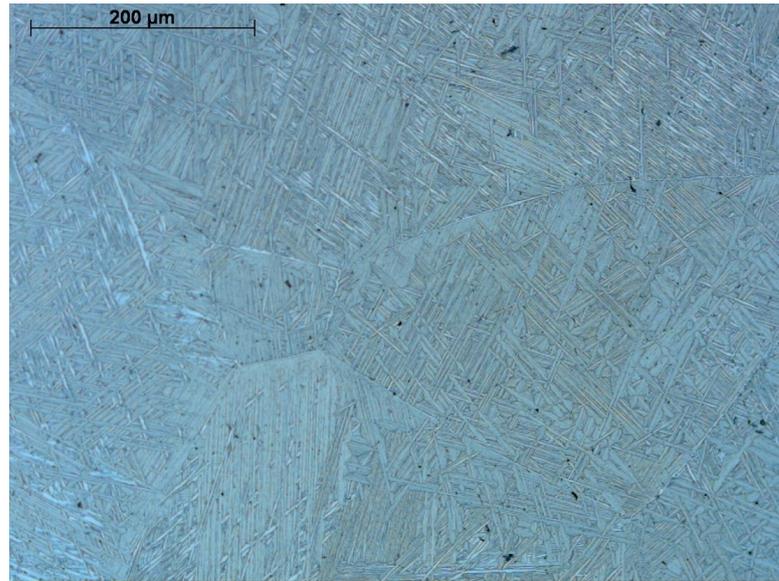


FIG. 1.18 – Micrographie optique de l'alliage Ti6242 transformé à 880°C (Le Berre & Aeby-Gautier, 2010).

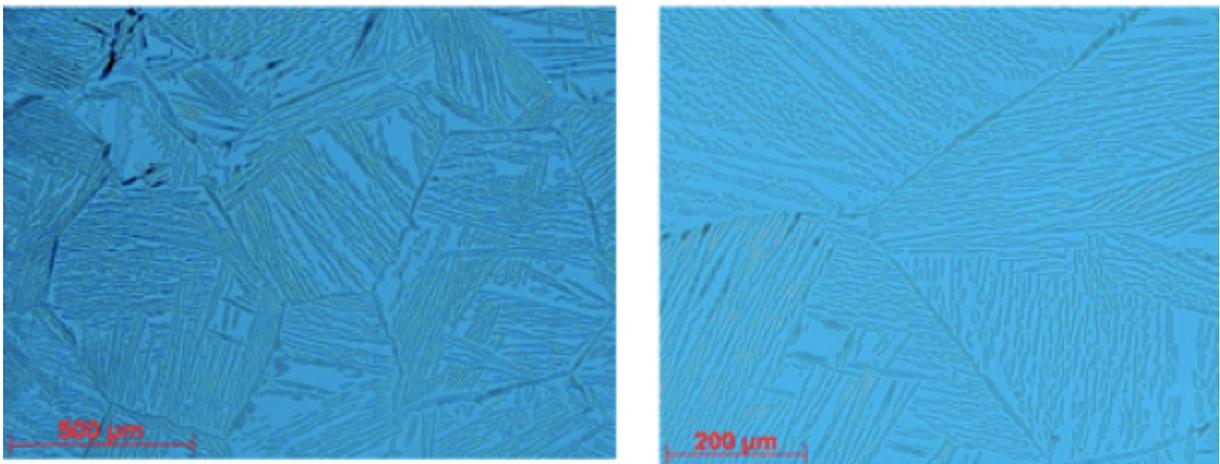


FIG. 1.19 – Micrographie optique de l'alliage Ti6246 transformé à 970°C (Bein, 1996).

tions de phases (sites de germination, mode de croissance). C'est à partir de ces connaissances que l'outil numérique TITAN a été construit. De plus, les différentes cinétiques qui ont été caractérisées, les différents résultats expérimentaux obtenus serviront d'une part pour établir des données d'entrée nécessaires pour le modèle et d'autre part pour valider les résultats calculés en appliquant le modèle à des alliages de différentes compositions chimiques.

Chapitre 2

Modélisation de la formation des microstructures : Etat de l'art

Les travaux portant sur la modélisation de la formation des microstructures associées à des transformations de phases, sont menés à différentes échelles, allant de l'échelle atomique, à l'échelle microscopique ou encore à une échelle plus macroscopique, pour laquelle ce sont les fractions volumiques des phases, voire la fraction volumique d'une phase mais présentant diverses morphologies, qui sont étudiées/calculées. Pour une transformation de phases du premier ordre, qui se produit par germination et croissance, les modèles développés prennent plus ou moins en compte ces deux mécanismes et la complexité physique des phénomènes mis en jeu. Par ailleurs, des simplifications et hypothèses sont considérées pour décrire les processus mis en jeu et mener à bien la résolution des équations. Dans le cas des alliages de titane, nous avons considéré la modélisation des cinétiques pour les approches suivantes :

i) De nombreuses études décrivent la cinétique de transformation isotherme par une loi globale appelée JMAK (initiales des auteurs Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) qui l'ont indépendamment développée. Cette approche a été largement développée dans le cas des aciers. L'obtention des lois pour l'ensemble du domaine de température de transformation conduit à un jeu de paramètres qui permet de décrire le diagramme TTT de l'alliage. Des modèles numériques ont été développés pour calculer les cinétiques de transformation en refroidissement continu. Lorsque la composition chimique diffère, lorsque la taille du grain parent diffère, il est nécessaire de vérifier que les mécanismes de transformation sont les mêmes, et d'établir un nouveau jeu de données. Pour prendre en compte des variations de composition chimique de l'alliage, des modèles de neurones ont été développés. Ces modèles s'appuient sur la connaissance de diagrammes TTT de diverses compositions chimiques pour calculer un diagramme TTT pour une composition recherchée. ii) Pour atteindre des paramètres caractéristiques de la morphologie des phases, des modèles à champ moyen ont été développés pour lesquels la cinétique de transformation est calculée en s'appuyant d'une part, sur une description des équilibres thermodynamiques et d'autre part, sur des lois analytiques de germination et croissance.

Ce type de modèles a été développé pour calculer la cinétique de précipitation dans les alliages d'aluminium ou dans les aciers, comme pour les transformations de phases de la matrice pour les aciers et plus récemment pour des alliages de titane. iii) D'autres modèles ont été développés pour lesquels la vitesse de croissance est calculée en résolvant les équations de diffusion (par éléments finis (EF), par volumes finis (VF)). Dans les modèles de champ de phase, la morphologie du grain formée est calculée en tenant compte des interactions élastiques entre le grain qui se forme et la matrice.

Ces différentes approches sont présentées dans la suite de ce chapitre.

2.1 Modèles de type JMAK

2.1.1 Cas des transformations en conditions isothermes

Les études expérimentales montrent que la cinétique de transformation, illustrée figure 2.1, se caractérise par une période d'incubation durant laquelle la transformation ne se produit pas (ou peu), puis une période d'avancement de la transformation plus marquée suivie d'une période de ralentissement et d'arrêt. La loi de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov a été l'une des premières utilisées pour décrire l'avancement de la transformation dans les matériaux, notamment pour les transformations de phases des aciers ((Johnson & Mehl, 1939), (Avrami, 1939), (Kolmogorov & Piskunov, 1937), (Denis & Simon, 1992), (Jacquet, 2013), (van der Zwaag, 2012), (Fan *et al.*, 2005), (Leeuwen *et al.*, 1998b)).

Elle permet de calculer l'avancement de la transformation de phases, à partir d'une équation

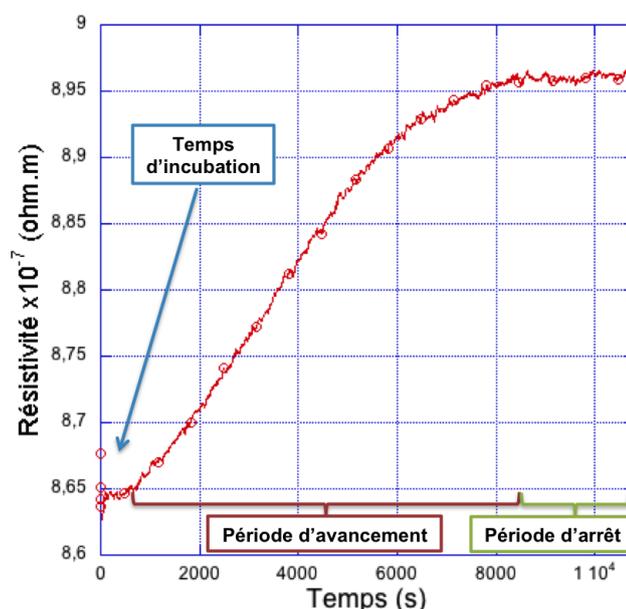


FIG. 2.1 – Mesure de résistivité pour l'alliage Ti17 au cours d'un maintien isotherme à 750°C.

reliant la fraction de phase transformée au temps, au cours d'une transformation isotherme. Cette loi s'écrit :

$$\frac{f_{\alpha}(t)}{f_{\alpha}^{max}} = y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.1)$$

où $f_{\alpha}(t)$ est la fraction de phase α formée après un temps t , f_{α}^{max} est la fraction maximale de phase α (d'équilibre) à la température à laquelle se fait la transformation, k est une constante de la vitesse de transformation et n l'indice d'Avrami dépendant des mécanismes et cinétique de germination et de croissance mis en jeu. La valeur de l'indice n peut donner des informations sur ces transformations. Une synthèse des valeurs de n suivant la nature de la transformation et les mécanismes de germination et croissance mis en jeu est donnée dans (Christian, 2003). Le temps t considéré dans cette équation, correspond au temps à la température de maintien auquel est soustrait le temps de début de transformation (ou temps d'incubation).

En pratique, les coefficients n et k sont obtenus en écrivant (2.1) sous la forme suivante :

$$\ln(\ln(1/[1 - f_{\alpha}])) = n \ln(t) + \ln(k) \quad (2.2)$$

où n est la pente de la régression linéaire de la courbe $\ln(\ln(1/[1 - f_{\alpha}])) = g(\ln(t))$ et où k est déduite de l'ordonnée à l'origine.

Plusieurs études expérimentales des cinétiques de transformation des alliages de titane après mise en solution dans le domaine β montrent que la loi JMAK permet de décrire de manière satisfaisante l'avancement de la transformation quelle que soit la température de transformation isotherme, et ce dans divers alliages de titane. La détermination de l'avancement de la transformation a été menée avec diverses techniques : par le suivi de la résistivité électrique ((Laude *et al.*, 1996), (Laude, 1997), (Bein, 1996), (Malinov *et al.*, 2001), (Bruneseaux, 2008), (Settefrati, 2012)), par dilatométrie ((Bein, 1996)), ou pour des états partiellement transformés et trempés (méthode applicable aux alliages β -métastables) (Da Costa Teixeira, 2005), et plus récemment par le suivi in situ durant la transformation ((Bruneseaux, 2008), (Settefrati, 2012)). La mesure des taux de phase par DRX permet d'accéder directement à la fraction de phase formée. Notamment en fin de transformation, elle permet d'obtenir la valeur de f_{α}^{max} qui est fonction de la température de transformation (cf §1). Dans le cas d'un suivi par résistivimétrie ou par dilatométrie, une mesure du taux de phase en fin de transformation est nécessaire. Celle-ci peut être obtenue par l'expérience (DRX et/ou métallographie quantitative (Da Costa Teixeira, 2005)) ou estimée par calcul avec la méthode CalPhaD (Naveen *et al.*, 2014).

Les travaux réalisés depuis les années 1990 (Bein (1996), Laude *et al.* (1996), Laude (1997), Da Costa Teixeira (2005), Da Costa Teixeira *et al.* (2008), Settefrati (2012)...) ont permis d'établir les TTT d'un certain nombre d'alliages industriels ; leur analyse pour extraire les coefficients de la loi JMAK a été menée en associant à chaque courbe en C un mécanisme :

— germination hétérogène de α_{gb} sur les joints de grains β/β et croissance de colonies,

- précipitation intragranulaire de α_{wi} ,
- formation de phase α'' ou de phase ω suivie de α'' .¹

Pour d'autres auteurs (Malinov *et al.*, 2001; Chang *et al.*, 2014), cette différenciation n'est pas réalisée.

Nous rappelons ci-dessous les différents alliages étudiés, et nous portons dans le tableau 2.1 les valeurs de n déterminées pour plusieurs alliages et conditions de transformation. Une attention est portée sur les conditions des essais et les domaines de température de transformation afin de mener cette comparaison au mieux. Enfin, pour quelques auteurs, les cinétiques ont été caractérisées à partir d'un état mis en solution dans le domaine β et trempé, puis chauffé à la température d'essai. Nous appelons ces états « revenus » pour les différencier des cinétiques de transformation caractérisées directement après un refroidissement depuis la température de mise en solution dans le domaine β .

- (Bein, 1996), (Laude, 1997), (Da Costa Teixeira, 2005) et (Settefrati, 2012) ont décrit les cinétiques de transformations de phases $\beta \Rightarrow \alpha + \beta$ pour toutes les morphologies de phase α (α_{gb} , α_{wgb} , et α_{wi}) dans le cas des alliages β cez, Ti6246, Ti1023, Ti17 et Ti5553. (Laude, 1997), (Da Costa Teixeira, 2005) et (Settefrati, 2012) ont considéré des valeurs de n constantes pour décorrélérer les différents domaines de transformation, afin d'obtenir des données pour les modèles, leur permettant de calculer les cinétiques qui progressent simultanément.
- Malinov et al. ont caractérisé les cinétiques de transformations de phases $\beta \Rightarrow \alpha + \beta$ pour les alliages Ti64, Ti6242 (Malinov *et al.*, 2001) et Ti811 (Malinov *et al.*, 2002). Pour l'alliage β 21s, ils ont caractérisé les cinétiques de transformations de phases à 700°C et 750°C. Pour les traitements isothermes à 650°C, 600°C, et 550°C, les caractérisations ont été faites au cours de « revenus » (Malinov *et al.*, 2003).
- (Naveen *et al.*, 2014) ont étudié et décrit les cinétiques de transformations de phases pour des cinétiques au revenu pour l'alliage Ti15333 au cours du vieillissement à 500°C après un pré-vieillessement à 300°C.

Certains auteurs (Da Costa Teixeira (2005), (Malinov *et al.*, 2001)) ont opté pour l'utilisation d'une valeur caractéristique moyenne de n pour chaque mécanisme.

À partir de ces résultats, on peut noter les points suivants.

- Dans le domaine de températures correspondant à la formation de phase α aux joints de grains $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ des alliages β cez, Ti6246, Ti1023, Ti64, Ti6242, Ti5553 et Ti17, les valeurs de n sont comprises dans le domaine suivant : $1,00 \leq n \leq 1,30$. Pour l'alliage Ti811 la valeur de n est par contre plus élevée notamment aux températures plus basses (925°C, 900°C).

1. La formation de martensite, étant par nature sans diffusion, n'est généralement pas considérée.

Alliage	T(°C)	Morphologie de la phase α	n	Références
β -cez	830	α_{gb} et α_{wgb}	1,13	Laude (1997)
	800		1,00	Bein (1996)
	750		1,17	Laude (1997)
	600	1ère étape : germination rapide de α_{wi} essentiellement, mais présence de α_{gb} et α_{wgb}	1,20	Bein (1996)
		2nde étape : croissance de α_{wi} contrôlée par la diffusion	0,30	
		α_{wi} essentiellement	3,00	Laude (1997)
	450	Germination hétérogène (sur les joints de grains et les parois de dislocations) instantanée et croissance par diffusion de α_{wgb} et α'' très fins	1,40	Bein (1996)
350	formation de très fines plaquettes sur les particules ω	2,90		
		0,50		
Ti1023	700	α_{gb} et α_{wgb}	1,30	Bein (1996)
	550	1ère étape : germination rapide de α_{wi} essentiellement, mais présence de α_{gb} et α_{wgb}	1,50	
		2nde étape : croissance de α_{wi} contrôlée par la diffusion	0,60	
	450	Germination hétérogène (sur les joints de grains et les parois de dislocations) instantanée et croissance par diffusion de α_{wgb} et α'' très fins	1,70	
	350	formation de très fines plaquettes sur les particules ω	3,00	
			1,00	

Ti17	850 - 700	α_{gb} et α_{wgb}	1,30	Da Costa Teixeira (2005)
	700 - 550	α_{wi} essentiellement	1,60	
	550 - 400	α'' essentiellement	1,50	
Ti5553	750	α_{gb} et α_{wgb}	1,00	Settefrati (2012)
	600	α_{wi}	1,70	
	375	α''	1,80	
Ti15333	V. 500	Croissance de très fines plaquettes de phase α contrôlée par une diffusion lente (La germination ayant eu lieu au cours du pré-vieillessement à 300°C)	0,37	Naveen <i>et al.</i> (2014)
β 21s	750	α_{gb} et α_{wgb}	1,78	Malinov <i>et al.</i> (2003)
	700		1,86	
	V. 650		1,86	
	V. 600	1ère étape : germination de α_{wi}	1,20	
		2nde étape : croissance de α_{wi} contrôlée par une diffusion lente	0,40	
	V. 500	1ère étape : germination de α_{wi}	1,17	
2nde étape : croissance de α_{wi} contrôlée par une diffusion lente		0,36		

Ti64	950	α_{gb} et α_{wgb}	1,10	Malinov <i>et al.</i> (2001)
	920			
	900			
	870	α_{wi} essentiellement avec présence de α_{gb} et α_{wgb}	1,35	
	850			
	800			
750				
Ti6242	930	α_{gb} et α_{wgb}	1,15	Malinov <i>et al.</i> (2001)
	900			
	850	α_{wi} essentiellement avec présence de α_{gb} et α_{wgb}	1,48	
	800			
	750			
Ti6246	850	α_{gb} et α_{wgb}	1,00	Bein (1996)
	700	1ère étape : germination rapide de α_{wi} essentiellement	1,00	
		2nde étape : croissance de α_{wi} contrôlée par la diffusion	0,60	
Ti811	975	1ère étape : formation de α_{gb}	1,01	Malinov <i>et al.</i> (2002)
	950			
	925	2nde étape : formation de α_{wgb} sur α_{gb} existant	1,96	
	900			
	850			
800	α_{wi} essentiellement	1,42		
750				

TABLE 2.1 – Synthèse des coefficients d'Avrami n pour les différentes températures de décomposition de β et au cours de refroidissement direct depuis la mise en solution dans différents alliages de titane : les alliages β -métastables (β cez, Ti1023, Ti17, Ti5553, Ti15333 vieilli, β 21s vielli), les alliages $\alpha + \beta$ (Ti64, Ti6242, Ti6246) et l'alliage α (Ti811). Des valeurs obtenues à partir des cinétiques de transformation isotherme à partir d'un état β -métastable trempé à température ambiante puis chauffé à la température d'essai sont également portées.

- Pour le second domaine de températures correspondant à la formation de la morphologie α_{wi} (alliages β_{cez} , Ti6246, Ti1023, Ti64, Ti6242, Ti811, Ti5553 et Ti17), les valeurs de n sont toujours dans un domaine voisin : $1,00 \leq n \leq 1,70$. Pour Laude et al. la valeur de n donnée pour l'alliage β -cez est beaucoup plus élevée ($n = 3$). Pour ces températures, certains auteurs ont identifié deux domaines avec un premier domaine où $1,00 \leq n \leq 1,50$, correspondant à une étape de germination et un second domaine $0,30 \leq n \leq 0,60$ correspondant à une étape de croissance.
- Pour le troisième domaine de températures des diagrammes TTT des alliages β_{cez} , Ti1023, Ti5553 et Ti17, correspondant à la formation de α'' , les valeurs sont plus élevées : $1,40 \leq n \leq 1,80$.
- Pour le quatrième domaine de transformation des alliages β -métastables (β_{cez} , Ti1023), correspondant à la formation de fins précipités sur/au voisinage des particules de ω , les auteurs différencient deux étapes : Une première où $n \approx 3,00$; où les auteurs considèrent que la croissance est contrôlée par la cinétique de migration de l'interface en début de transformation. La seconde étape où $0,50 \leq n \leq 1,00$, les précipités deviennent plus grands et la croissance est contrôlée par la diffusion.
- Pour l'alliage β_{21s} transformé au cours d'un revenu après trempe à température ambiante, les valeurs de n sont plus importantes par rapport aux autres alliages.
- à 500°C , pour les alliages Ti15333 et β_{21s} , on retrouve des valeurs de n très similaires pour l'étape de croissance.

En conclusion, les valeurs de n recensées pour différents alliages et différents auteurs permettent de différencier les étapes de germination rapide (où les valeurs de n sont comprises entre 1 et 1,5) et de croissance contrôlée par la diffusion (où des valeurs de n plus faibles ont été notées, comprises entre 0,3 et 0,5). De même, ces valeurs différencient le domaine de formation des morphologies aux joints de grains α_{gb} et α_{wgb} avec des valeurs de n inférieures à 1,5, du domaine de formation de la morphologie intragranulaire α_{wi} et α'' sur ω avec des valeurs de n plus importantes (comprises entre 1,6 et 3).

A partir de ces lois, les travaux se sont poursuivis d'une part pour calculer les cinétiques de transformation au cours de refroidissement continu et d'autre part pour calculer des cinétiques de transformation pour de nouveaux alliages sans réaliser les caractérisations expérimentales.

2.1.2 Cas des transformations anisothermes

Différents auteurs ont calculé les cinétiques de transformation en refroidissement continu à partir des lois de JMAK et des paramètres identifiés en condition de transformation isotherme (temps d'incubation, valeurs de n et k) ((Laude, 1997), (Sha & Malinov, 2009), (Da Costa Teixeira, 2005)).

Pour les auteurs qui dissocient les cinétiques de formation des diverses morphologies ((Laude, 1997), (Da Costa Teixeira, 2005), (Settefrati, 2012)), une déconvolution du diagramme TTT a

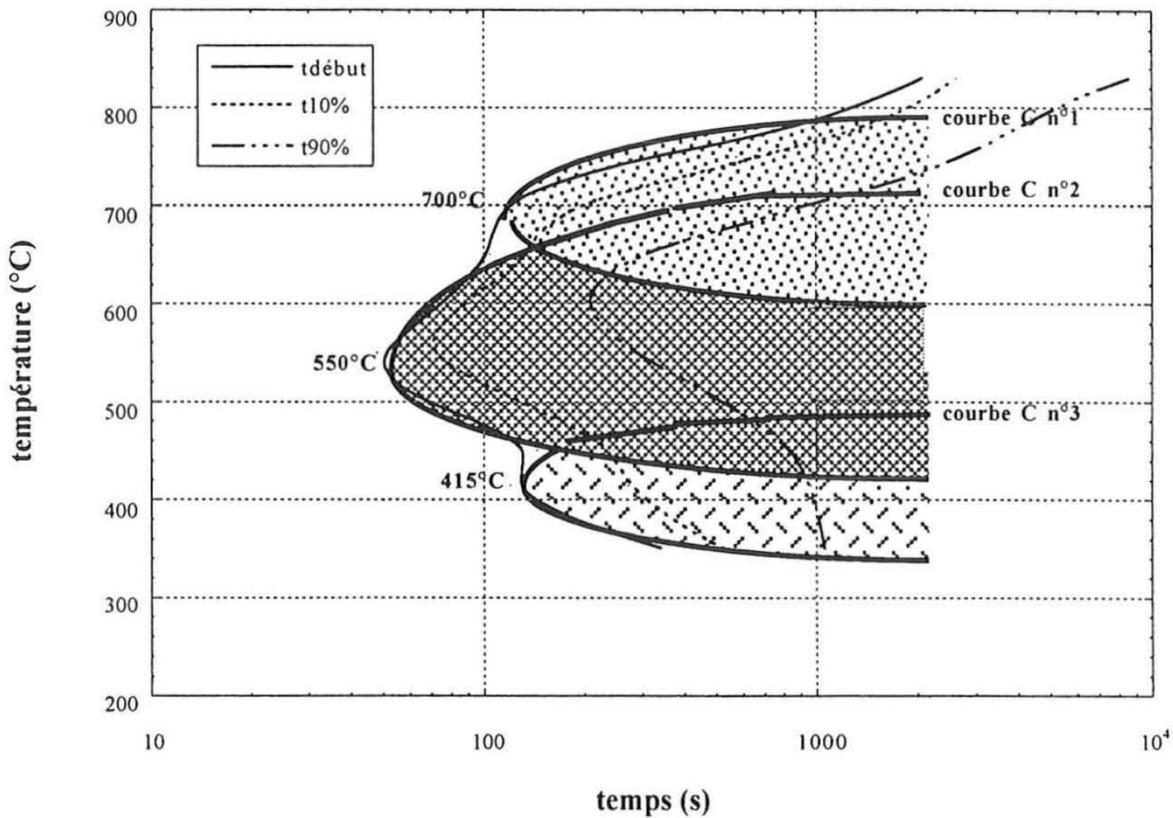


FIG. 2.2 – Déconvolution en trois courbes en C du diagramme TTT de l’alliage β -cez (Laude, 1997).

tout d’abord été réalisée pour obtenir les temps d’incubation et les valeurs n et k à diverses températures pour les cinétiques de formation de chaque morphologie (cf figure 2.2). En effet, les deux premiers domaines de cinétique de transformation des alliages de titane se différencient par la nature des sites de germination (germination aux joints de grains pour le domaine 1 et principalement germination sur des sites intragranulaires pour le domaine 2). A certaines températures, la force motrice de transformation est suffisante pour activer la germination sur les deux familles de sites. Les cinétiques de formation de phase α pour ces deux morphologies sont alors compétitives tant que la composition de la phase parente n’est pas modifiée. Cette approche a également été utilisée pour préciser les cinétiques de formation de la phase α' .

Le calcul des cinétiques de transformation de phases en conditions anisothermes est basé sur la notion d’additivité, additivité de la période d’incubation et additivité de la période de transformation. La loi de refroidissement est discrétisée en plusieurs paliers de température durant lesquels l’avancement de la transformation est calculé à partir des lois obtenues en condition isotherme. L’avancement de la transformation démarre lorsque la période d’incubation est achevée et progresse suivant la loi JMAK à la température considérée. Pour chaque palier :

- le calcul d’incubation est calculé par la méthode de Scheil ((Fernandes, 1985), (Scheil,

1935)). L'incubation est terminée lorsque la somme de Scheil atteint l'unité. La somme de Scheil est la somme des rapports du temps passé à la température T au temps d'incubation à la température T. Pour le modèle de (Laude, 1997), une somme de Scheil est calculée pour chaque morphologie.

- lorsque la somme de Scheil est égale (ou supérieure) à 1, l'avancement de la formation de phase α est calculé avec la loi JMAK et les coefficients n et k à la température considérée, et ceci pour chaque morphologie (Laude, 1997).
 - ★ Dans un domaine où seule une morphologie se forme, l'avancement est calculé à partir de la loi JMAK.
 - ★ Dans un domaine où deux mécanismes de transformation sont actifs, l'incrément de transformation pour chaque morphologie est déterminé. Le pas de temps doit être choisi judicieusement pour ne pas avoir d'incrément de transformation trop important.

Dans les travaux de (Laude, 1997) et (Sha & Malinov, 2009), l'avancement de la transformation étant additif, il se calcule en effectuant la somme des incréments de transformation à chaque palier isotherme. Le calcul du taux de phase se base sur la méthode de Pumphrey et Jones (Pumphrey & Jones, 1948).

Dans le domaine de transformation $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$, la transformation progresse par croissance des colonies. Cependant, lorsque la température de transformation décroît, la fraction d'équilibre de la phase α augmente, et la phase β enrichie entre les lamelles α_{wgb} est susceptible de se transformer. Pour prendre en compte cet effet, (Da Costa Teixeira, 2005) a considéré les incréments de volumes de transformation. Pour chaque incrément de volume transformé la fraction de phase α dans ce volume est celle de l'équilibre thermodynamique à la température T. L'auteur a fait l'hypothèse que dans les volumes préalablement transformés, l'épaississement des lamelles préalablement formées se fait très rapidement et rejoint la fraction à l'équilibre.

Ces modèles ont été appliqués avec un certain succès aux alliages β cez, Ti1023, Ti17 et Ti5553. Néanmoins il faut souligner pour conclure qu'ils nécessitent la connaissance préalable des diagrammes TTT correspondants, qui sont fonction de la composition de l'alliage et de la taille des grains β obtenue après mise en solution. Par ailleurs, si l'utilisation de diagrammes TTT déconvolués permet de différencier les cinétiques de formation des morphologies $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ et α_{wi} , ces modèles ne prédisent aucune caractéristique morphologique de ces morphologies.

2.2 Modèles de réseau de neurones artificiels appliqués à l'étude des transformations de phases

Les calculs des cinétiques de transformation en refroidissement continu nécessitent la connaissance du diagramme TTT de l'alliage. Pour prédire les diagrammes TTT des alliages de titane en fonction de leur composition chimique, (Malinov *et al.*, 2000) ont développé un modèle de

réseau de neurones. Ce type de modèle s'appuie sur différentes données : la température de transus de l'alliage, les données d'équilibre et un grand nombre de diagrammes TTT pour diverses compositions chimiques. (Malinov *et al.*, 2000) ne font aucune différenciation entre les diverses morphologies de la phase α . La formation de phase α se traduit par une seule courbe en C. Les réseaux de neurones sont généralement optimisés par des méthodes d'apprentissage par l'expérience de type probabiliste, en particulier bayésien - méthode permettant de déduire la probabilité d'un événement à partir de celles d'autres événements déjà évalués - combinés à un algorithme de Levenberg-Marquardt (Moré, 1978).

Ces réseaux sont généralement composés d'une succession de couches dont chacune prend ses entrées sur les sorties de la précédente.

(Malinov *et al.*, 2000) ont adopté un modèle de réseau neural à trois couches :

- Une couche de données d'entrée (banque de données constituée des compositions chimiques des alliages et de plusieurs diagrammes TTT expérimentaux disponibles)
- Une couche cachée de calculs, contenant la méthode d'apprentissage de type probabiliste, combinée à un algorithme de Levenberg-Marquardt
- Une couche de sortie qui donne le diagramme TTT de l'alliage souhaité et la température M_s .

Les résultats publiés mettent en évidence l'effet des éléments d'alliage sur le diagramme TTT du système ternaire Ti-Al-V. Les résultats obtenus sont cohérents avec les modèles physiques qui considèrent que la croissance est contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage α -gènes et β -gènes. Dans le cas du système Ti-Al-V, Al étant un élément α -gène, une augmentation de sa concentration dans l'alliage conduit à décaler les courbes en C vers des températures plus hautes et des temps plus courts. Par contre une augmentation de la concentration en V, élément β -gène, conduit à un décalage vers le bas des nez de transformation, et des cinétiques plus lentes (voir figure 2.3).

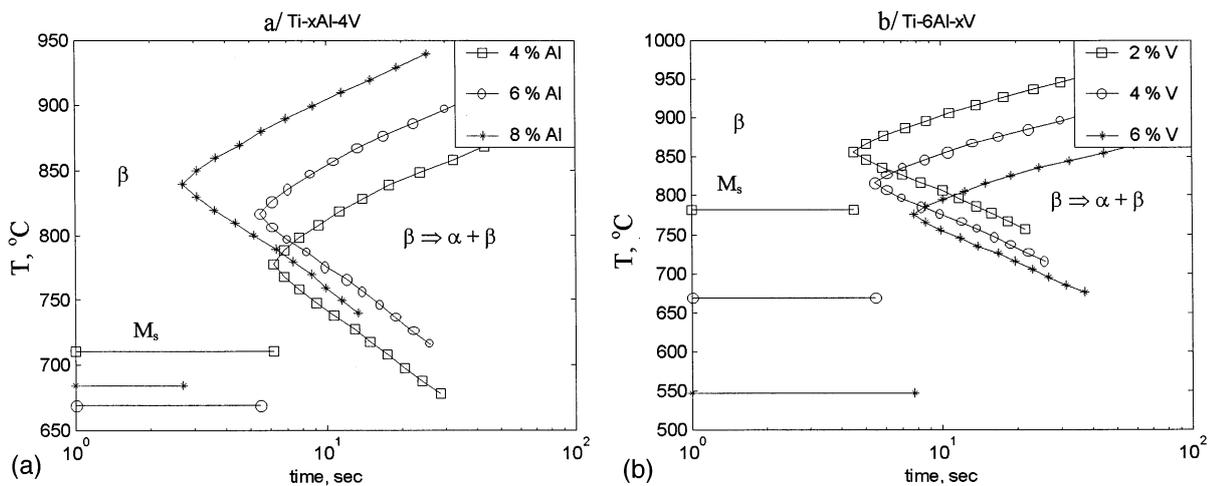


FIG. 2.3 – TTT calculés pour l'alliage Ti-Al-V en prenant en compte différents teneurs en Al et en V (Malinov *et al.*, 2000).

Le changement de la composition conduit à une modification de la température de transus β : les résultats des auteurs nous mènent à déduire que si la température de transus augmente, pour une même température de transformation, la force motrice sera plus importante et la cinétique sera plus rapide. D'autre part, à un écart $(T_\beta - T)$ constant, la température de transformation sera plus haute, et le coefficient de diffusion plus important.

Grâce à ce modèle, les auteurs ont prédit les diagrammes TTT d'un grand nombre d'alliages industriels (Malinov *et al.*, 2000). Néanmoins, les résultats obtenus avec ce modèle dépendent de la richesse des données expérimentales - i.e. des diagrammes TTT expérimentaux - servant de base d'apprentissage. Cette base doit contenir suffisamment de données expérimentales, pour que le modèle puisse tenir compte de l'influence majeure de certains solutés, comme l'oxygène, dont la diffusion est très rapide (Malinov *et al.*, 2000).

2.3 Modèles de germination et croissance

Les modèles présentés dans les sections précédentes permettent de calculer l'avancement de la transformation et la fraction de phase formée, mais ne prédisent aucune des caractéristiques morphologiques de la microstructure dont dépendent les propriétés mécaniques. Pour cela, des modèles plus riches, mais qui restent relativement simples, ont émergé sur la base des travaux précurseurs de Zener (Zener, 1946) et Hillert (Agren *et al.*, 2006). Ces modèles sont appelés modèles de précipitation ou modèles de germination-croissance, parce qu'ils dissocient le traitement de ces étapes par des modèles dédiés. Ils ont généralement la capacité de prédire l'évolution d'une densité et de la taille de précipités, ainsi que leur composition. Ce type de modèle a été largement développé pour les alliages d'aluminium (Godard & Sigli, 1999; Serriere *et al.*, 2002; Robson & Prangnell, 2003; Gallais *et al.*, 2008; Du *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2014; Du *et al.*, 2017), la précipitation dans les aciers (Wang *et al.*, 2006; Prat *et al.*, 2014; Boulnat *et al.*, 2016; Galindo-Nava *et al.*, 2016), ou encore pour la décomposition de l'austénite (Reed & Bhadeshia, 1992; Jones & Bhadeshia, 1997; Garrett *et al.*, 2004).

En revanche, les seuls travaux ayant développé ce type de modèle pour les alliages de titane sont ceux de (Hélicher, 2004; Appolaire *et al.*, 2005; Da Costa Teixeira, 2005; Di Napoli, 2010). Dans la mesure où nous avons utilisé le modèle de Di Napoli (2010), nous en détaillerons le principe au chapitre suivant.

Dès les premiers travaux de Hélicher (2004) et Da Costa Teixeira (2005), les diagrammes TTT des alliages β -Cez (figure 2.4) et Ti17 ont été reproduits en ajustant certains paramètres physiques tels que l'énergie des interfaces α/β (3.4.2). Il faut souligner que si l'ajustement des paramètres physiques est indispensable, cette procédure assure potentiellement une meilleure transposabilité à d'autres alliages que l'ajustement des paramètres des lois JMAK. D'autre part, les prédictions de tailles caractéristiques des microstructures se sont avérées en bon accord avec des mesures effectuées par Laude (1997). Suite à ce travail, Da Costa Teixeira (2005) a appliqué le même modèle pour étudier l'effet d'une prédéformation dans le domaine β sur le décalage

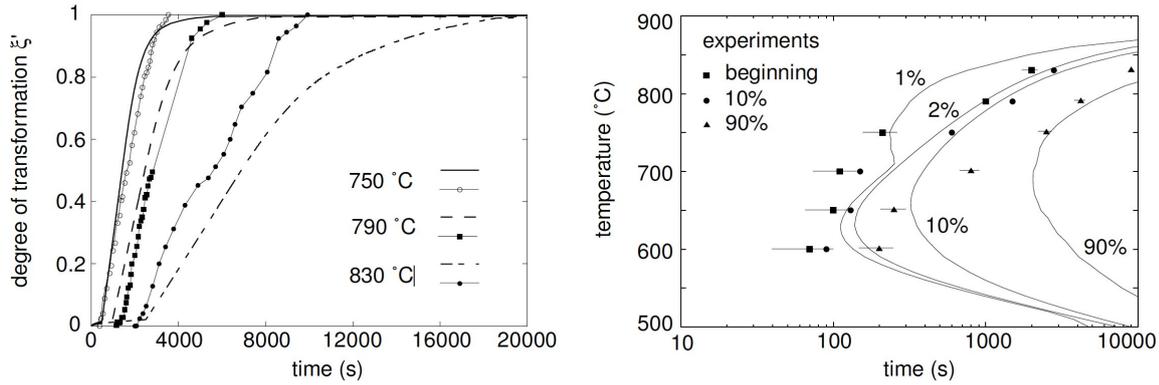


FIG. 2.4 – Cinétiques isothermes de formation de la phase α dans le β cez prédites par un modèle de germination et de croissance (Appolaire *et al.*, 2005). Gauche : comparaison des cinétiques avec des mesures de résistivité (points) à trois températures. Droite : Comparaison des TTT calculé et mesuré.

d'un diagramme TTT vers les temps courts. Il a pour cela modifié la forme des germes aux joints de grains et introduit la distribution d'énergies de joints de grains déduite de mesures de désorientation par Mraizika-Chaussy (1996).

Les modèles de Hélicher (2004) et Da Costa Teixeira (2005) souffraient d'une description thermodynamique simplifiée des alliages, reposant sur une connaissance préalable des compositions d'équilibre des phases α et β . Leur application à d'autres alliages que ceux pour lesquels ils ont été développés nécessitait de nouvelles campagnes de mesures chronophages. Afin de remédier à cette limitation, Di Napoli (2010) a intégré dans le modèle de ses prédécesseurs une description CalPhaD des équilibres. L'implémentation d'un algorithme permettant de trouver l'équilibre global entre les phases α et β et les équilibres locaux aux interfaces α/β donne la possibilité en théorie de prédire les diagrammes cinétiques de tous les alliages de titane présentant les mêmes séquences de transformation que celles considérées (voir 3.3).

Pour valider sa nouvelle implémentation, Di Napoli (2010) a recalculé le diagramme TTT du Ti17. À nouveau, les prédictions étaient en accord avec les mesures, avec un jeu de paramètres physiques proches de ceux établis préalablement par Hélicher (2004) et Da Costa Teixeira (2005). Di Napoli (2010) a par ailleurs enrichi la comparaison avec de nouvelles mesures obtenues par DRX synchrotron dans des travaux complémentaires (Bruneseaux, 2008). À titre d'exemple, la figure 2.5 montre la confrontation du modèle avec ce type de mesures in-situ dans le cas d'un refroidissement lent à 0,05°C/s. Si l'accord est globalement satisfaisant, on peut noter des différences qui ont été attribuées à une surestimation de la fraction de la morphologie intragranulaire.

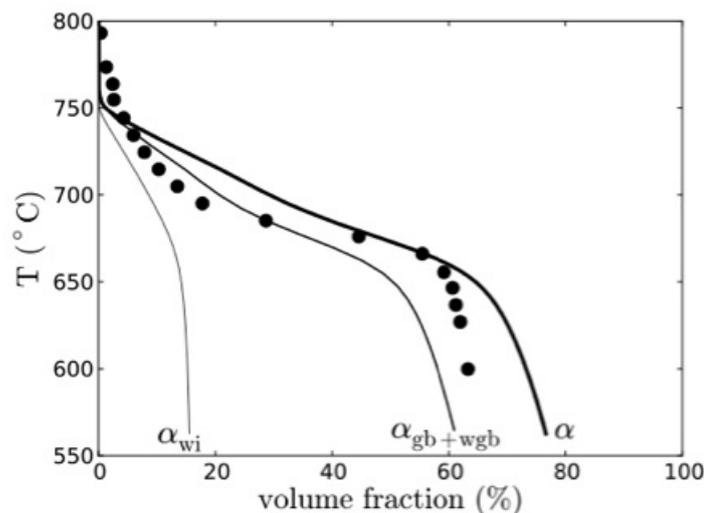


FIG. 2.5 – Evolution du taux de phase en fonction de la température au cours d'un refroidissement continu à 0,05°C/s. Les traits pleins correspondent à l'évolution des taux de phases/morphologies calculés et les points noirs correspondent au résultats de l'expérience.

2.4 Modèles de suivi d'interface (front tracking)

Les modèles précédents reposent sur la simplification de la description des champs de concentration pour décrire la croissance (cf. 3.5). Cette simplification peut avoir pour conséquence une mauvaise estimation des cinétiques, notamment

- lorsque les histoires thermiques ne sont pas monotones ;
- lorsque les changements morphologiques et les arrangements spatiaux sont complexes.

En effet, dans ces deux cas, il est difficile de décrire la complexité des champs de concentration par leurs moyennes.

C'est pour cela que de nombreux travaux ont été menés pour décrire plus précisément la croissance/dissolution de précipités contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage. Les modèles développés en ce sens s'attachent à résoudre un problème dit de Stefan ([Stefan, 1891](#)) constitué des équations de Fick dans le volume des phases et d'une condition à la surface de discontinuité représentant l'interface. Cette condition exprimant la conservation des solutés à l'interface mobile dépend de sa vitesse et rend l'ensemble du problème nonlinéaire.

Il existe des solutions analytiques pour des géométries simples et en milieu infini ([Frank, 1950](#); [Zener, 1949](#)) qui sont d'ailleurs utilisées dans les modèles de germination-croissance. Pour des systèmes finis, mais toujours pour des géométries simples, on peut utiliser des techniques basées sur les fonctions de Green de la diffusion ([Enomoto & Atkinson, 1993](#)). La mise en œuvre est néanmoins aussi compliquée que de résoudre le problème numériquement par les moyens usuels (différences finies, volumes finis, éléments finis).

L'exemple typique des modèles numériques décrivant l'évolution d'une phase à la morphologie

simple est le logiciel DICTRA dont l'avantage principal est son couplage à ThermoCalc. Si cet outil est souvent utilisé pour étudier les transformations de phase diffusives dans les aciers (Agren & Vassilev, 1984; Wei *et al.*, 2013) ou dans les superalliages base Ni (Reed *et al.*, 1999), son application aux alliages de titane est quasi-inexistante. On peut en expliquer la raison par la complexité de la microstructure (cf. 1.3.2), combinant le plus souvent plusieurs morphologies dans des agencements spatiaux difficiles à décrire par des géométries simples. Il existe néanmoins quelques tentatives de développement de codes dédiés pour décrire la croissance/dissolution de la phase α , reposant sur les mêmes ingrédients que Dictra :

- résolution des équations de Fick dans les phases
- et de l'équation de Stefan pour trouver la vitesse de l'interface.

Le premier exemple est le travail de Héricher (2004) sur la croissance de nodules α dans l'alliage β -Cez. L'auteur a adopté une géométrie simple (sphérique) discrétisée par une méthode de volumes finis, et a utilisé l'astuce proposée par Jacot & Rappaz (1997) (s'inspirant des méthodes pseudo-enthalpiques en solidification) consistant à définir une maille interfaciale constituée d'un mélange de phases α et β . La fraction de phase α dans cette maille interfaciale permet de remonter directement à la position de l'interface dans le cas d'une géométrie simple. Il ne s'agit plus de résoudre une équation de type Stefan à une surface de discontinuité mais d'intégrer un bilan sur cette maille interfaciale. Les difficultés de conservation de soluté à l'interface, souvent rencontrées dans les calculs de type DICTRA, sont ainsi contournées.

À titre d'exemple, nous montrons sur la figure 2.6 les profils de concentration des éléments d'alliage du β -Cez au cours d'un refroidissement continu.

On observe qu'au cours du processus, des gradients de concentration se développent dans la phase β (la phase α ayant été supposée stœchiométrique). La cause est d'une part l'augmentation (resp. diminution) des concentrations de β -gènes (resp. α -gènes) à l'interface lorsque la température diminue (cf. diagrammes binaires, §annexe 4.4.3), et d'autre part la diminution concomitante des diffusivités. Si pour les vitesses de refroidissement les plus lentes, on peut obtenir des microstructures totalement nodulaires, il est plus courant d'observer l'apparition de structures aciculaires, souvent en colonies. La conception d'un modèle 1D ne permet malheureusement pas de décrire directement ce processus. Héricher s'est donc cantonné au calcul des domaines du TTT et du TRC aux plus hautes températures et aux plus faibles vitesses de refroidissement où seule la croissance des nodules est observée.

Shah et Malinov ont suivi une voie similaire en adoptant le formalisme dit VOF (pour Volume of Fluid) permettant en théorie d'aborder des morphologies plus complexes (2D, voire 3D). L'évolution de la fraction de phase α dans les mailles interfaciales est décrite par une équation de conservation (équation aux dérivées partielles purement convective) permettant la propagation de l'interface dans la direction et à la vitesse données par les bilans de soluté. Les auteurs ont choisi de résoudre les équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis.

Contrairement à Héricher et à DICTRA, Shah et Malinov ont considéré la possibilité de décrire

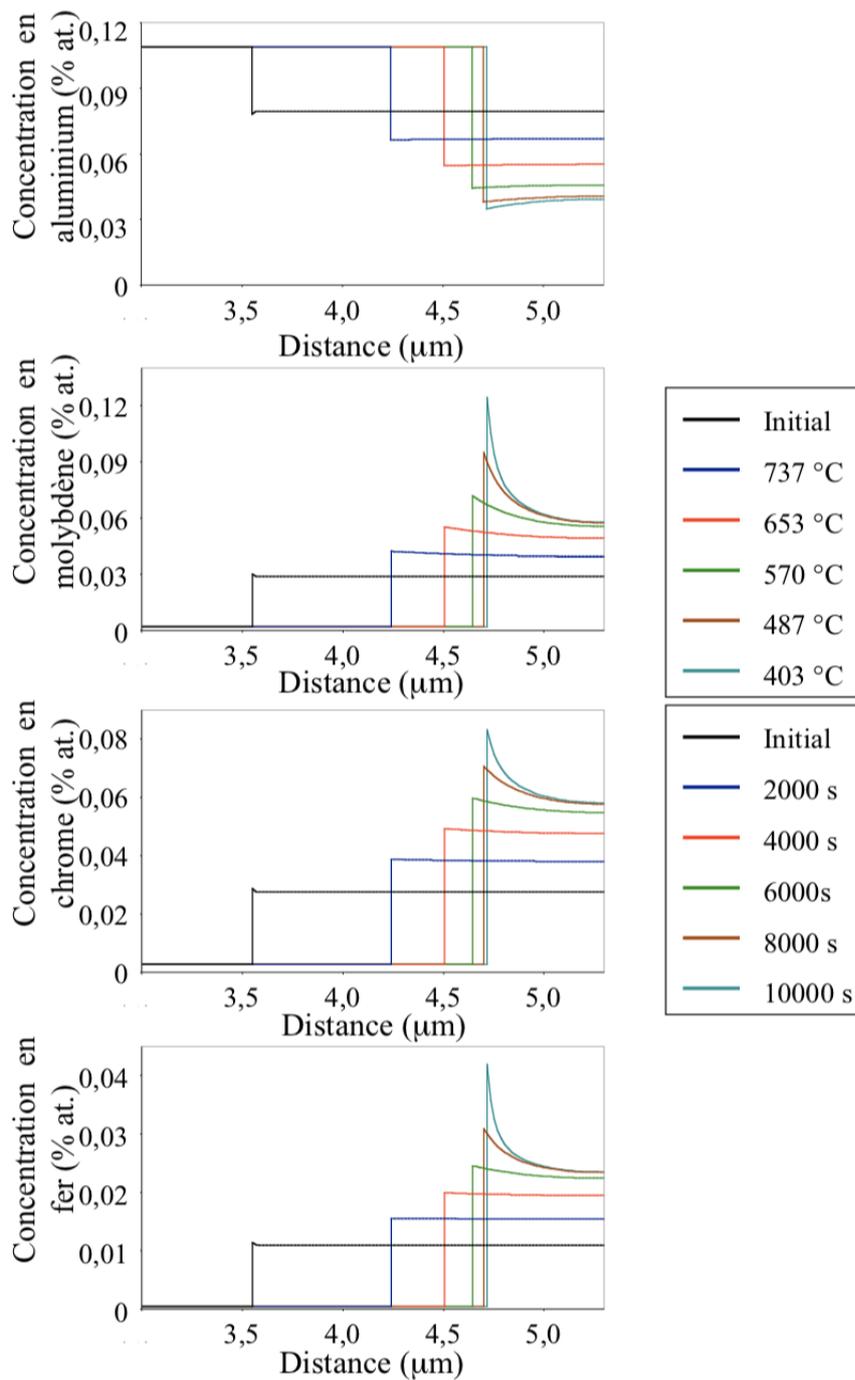


FIG. 2.6 – Profils de concentration des éléments d'alliage du β -CeZ au cours d'un refroidissement continu (Héricher, 2004).

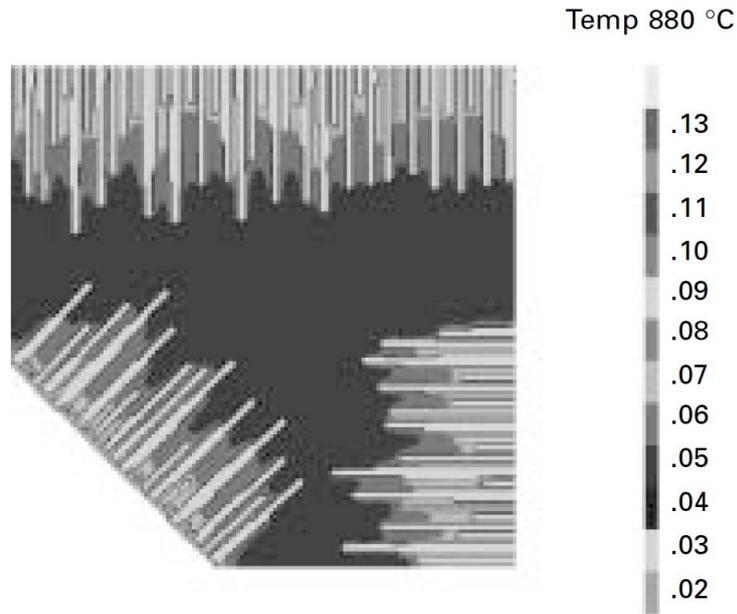


FIG. 2.7 – Simulation par EF de l'évolution de 3 colonies dans différentes directions. L'échelle à droite représente la concentration en V.

des interfaces hors équilibre à l'aide d'un modèle dit mixed-mode (voir par ex. [Sietsma & van der Zwaag \(2004\)](#)). Dans ce modèle, deux processus sont à l'œuvre pour déplacer l'interface : d'une part, la diffusion des éléments d'alliage comme pour les modèles précédents qui supposent que l'interface est à l'équilibre localement ; d'autre part, la migration de l'interface qui est associée à la dissipation d'une partie de la force motrice caractérisée par un écart aux concentrations d'équilibre. L'importance relative de cette dernière contribution est pilotée par la valeur d'une mobilité intrinsèque d'interface dont la valeur est généralement inconnue : lorsque la mobilité est petite, c'est le processus à l'interface qui pilote la transformation ; lorsque la mobilité est infinie, l'interface est à l'équilibre localement et c'est la diffusion en volume qui contrôle la cinétique de migration de l'interface.

Dans leurs calculs, Shah et Malinov n'ont considéré la diffusion que d'un unique élément d'alliage, le vanadium, pour étudier les transformations dans le TA6V. Cette simplification, outre qu'elle diminue le nombre d'équations à résoudre, permet d'utiliser un diagramme binaire effectif pour calculer les concentrations à l'interface (qu'elle soit à l'équilibre ou non).

Dans un premier temps, les auteurs ont appliqué leur modèle à l'épaississement des lamelles parallèles dans les colonies α_{wgb} en considérant un système 1D plan, et en supposant que l'interface reste à l'équilibre local. Les résultats sont sans surprise similaires à ceux qu'avait obtenus Hélicher pour une géométrie différente. En jouant sur des paramètres de germination (dont le détail n'est malheureusement pas donné), les prédictions qu'ils font en terme de distribution d'épaisseurs et de dépendance vis-à-vis de l'histoire thermique (températures et vitesses de refroidissement) semblent s'accorder à l'analyse quantitative des micrographies.

Dans un second temps, Shah et Malinov ont réalisé des calculs 2D de croissance de colonies de Widmanstätten (figure 2.7). Pour imposer une croissance anisotrope en plaquettes, les auteurs différencient l'allongement de l'épaississement. Pour cela, ils imposent une mobilité faible dans la direction de l'épaississement et une mobilité plus grande dans la direction de l'allongement. Il faut souligner qu'une telle hypothèse est en contradiction avec leurs calculs 1D dans lesquels l'interface était supposée rester à l'équilibre local. Avec ces hypothèses, Shah et Malinov reproduisent des microstructures en colonies, où les plaquettes interagissent sur deux échelles de longueur différentes : l'espacement inter-plaquette et la distance séparant les fronts des colonies correspondant approximativement à la phase β au centre des grains. Si les auteurs affirment que leur modèle est applicable à toutes les histoires thermiques pour lesquelles il n'y a pas de germination de précipités intragranulaires, il n'en demeure pas moins que d'une part de nombreuses hypothèses sont discutables, et d'autre part que la qualité numérique des résultats (notamment leur dépendance au maillage) reste à démontrer.

2.5 Modèles de champs de phase

Comme nous venons de le voir, les modèles précédents nécessitent une localisation exacte de l'interface entre les deux phases. Cette opération peut s'avérer très difficile dans le cas de morphologies complexes.

Considérer des modèles de type champs de phase permet donc de contourner ce problème, et de prédire les évolutions de morphologies complexes, sans faire d'hypothèses sur la forme des grains, car la forme et la distribution des grains sont représentées par des fonctions continues dans l'espace et le temps, appelées variables de champ de phase. Au sein des grains, les variables de champ de phase sont constantes, et leurs valeurs sont liées à la structure, l'orientation et la composition des phases. L'interface entre deux grains est définie comme une région étroite où les champs varient graduellement et de manière continue entre leurs valeurs dans les grains adjacents (l'interface est donc dite diffuse figure 2.8).

L'évolution de la forme des grains (et donc de la position des interfaces) en fonction du temps est implicitement donnée par l'évolution des variables de champ de phases.

Pour les alliages de titane, plusieurs auteurs ont utilisé ce type de modèles pour améliorer la compréhension de la formation et de l'évolution de la phase α (Settefrati, 2012; Cottura *et al.*, 2014; Boyne *et al.*, 2014; Qiu *et al.*, 2015, 2016; Appolaire *et al.*, 2016).

Qiu *et al.* (Qiu *et al.* (2016) et Qiu *et al.* (2015)) ont utilisé un modèle de champ de phase pour étudier les effets combinés des champs de contraintes des dislocations, de l'effet autocatalytique et de la force motrice chimique relative au sous-refroidissement sur la sélection des variants qui entraîne le développement d'une texture de transformation dans l'alliage Ti64.

Comme nous l'avons mentionné au §1.1, les deux phases α et β sont en relation d'orientation dites de Burgers (ROB). Au cours de la transformation $\beta \Rightarrow \alpha + \beta$, les deux phases maintiennent les relations d'orientation de Burgers (ROB). La réduction de symétrie associée à la

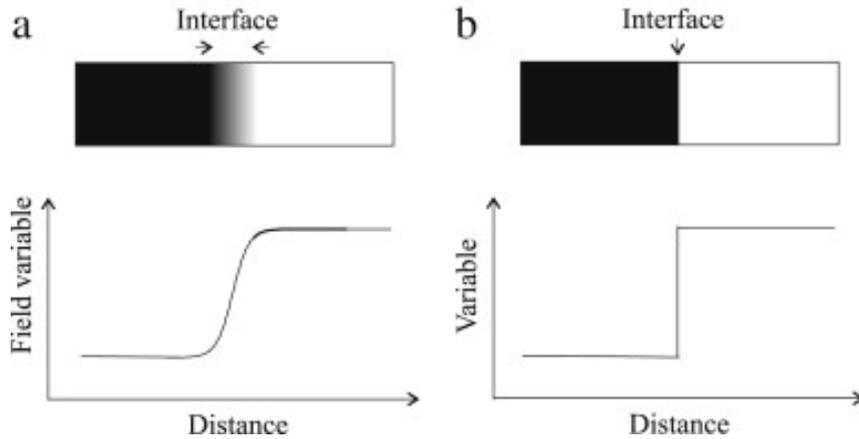


FIG. 2.8 – (a) Interface diffuse : les propriétés évoluent de manière continue entre leurs valeurs d'équilibre dans les grains adjacents. (b) Interface abrupte : les propriétés sont discontinues à l'interface.

transformation respectant les relations de Burgers génère douze variants de la phase α pour une orientation donnée du grain β .

Si ces douze variants étaient actifs de manière égale dans un même grain β , on obtiendrait une texture de transformation aléatoire, qui s'avérerait bénéfique aux propriétés mécaniques de l'alliage. Des travaux précédents (Furuhashi & Maki, 2001; Gey *et al.*, 2002) ont montré que ce n'est souvent pas le cas lors des traitements thermo-mécaniques. En effet, on observe que certains variants de la phase α disparaissent : on appelle ce phénomène "sélection des variants". Qiu *et al.* (2015) ont déduit de leurs simulations que pour un sous-refroidissement donné, les dislocations de type coin ont un effet plus important que les dislocations de type vis sur la sélection de variants et le développement de microtexture pour l'alliage Ti64. Ils ont également déduit que la germination et la croissance de lattes d' α secondaire via l'autocatalyse due à la présence de lattes d' α primaire peut supprimer la sélection de variants causée par les dislocations. Ils concluent de leurs calculs que plus le sous-refroidissement est faible, plus forte est la sélection de variants, car l'effet des dislocations devient relativement important comparé à la force motrice chimique.

Settefrati (2012) et Appolaire *et al.* (2016) ont développé un modèle de champ de phase afin d'améliorer la compréhension de la formation de la morphologie intragranulaire dans l'alliage Ti5553, en prenant en compte l'énergie élastique générée au cours de la formation la phase α , car elle est responsable en grande partie de la forme, de l'orientation et de la distribution spatiale des précipités. Les auteurs ont donc mis en évidence la modification des concentrations d'équilibre à l'interface par l'élasticité, et ont montré que la croissance des précipités se fait dans la direction qui minimise les contraintes de cohérence.

Les auteurs ont étudié l'effet de la présence de précipités appartenant à différents variants, et ont montré à partir de trois variants particuliers qu'on peut obtenir des clusters dont la distribution spatiale présente des formes triangulaires qui ressemblent à celles observées sur des

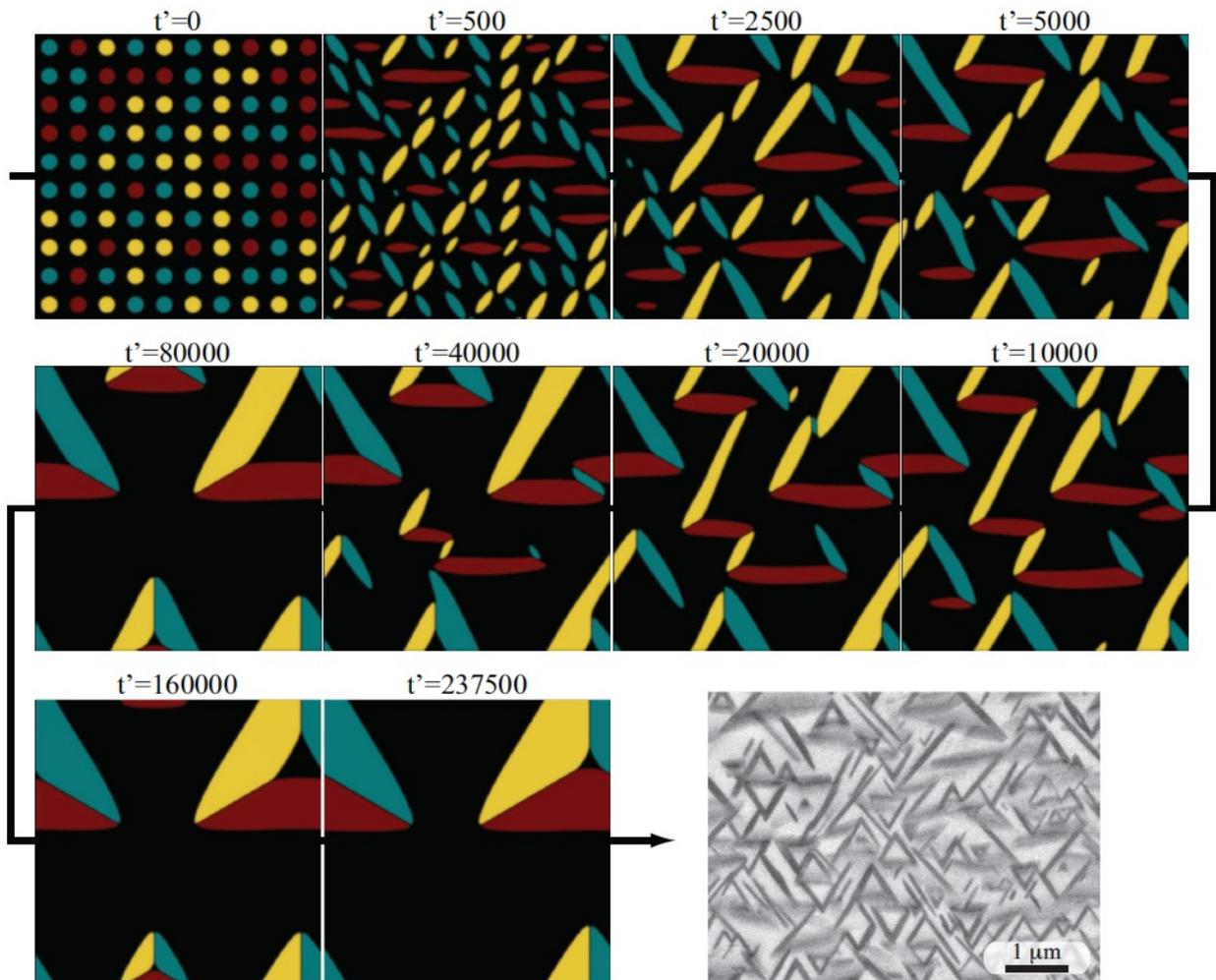


FIG. 2.9 – Simulations par champ de phase de la précipitation intragranulaire : les trois couleurs correspondent à trois variants cristallographiques de la phase α (Settefrati, 2012). Les temps indiqués sont adimensionnels. En bas à droite : micrographie MEB d'une microstructure obtenue dans le Ti5553 au cours d'un revenu à 500°C.

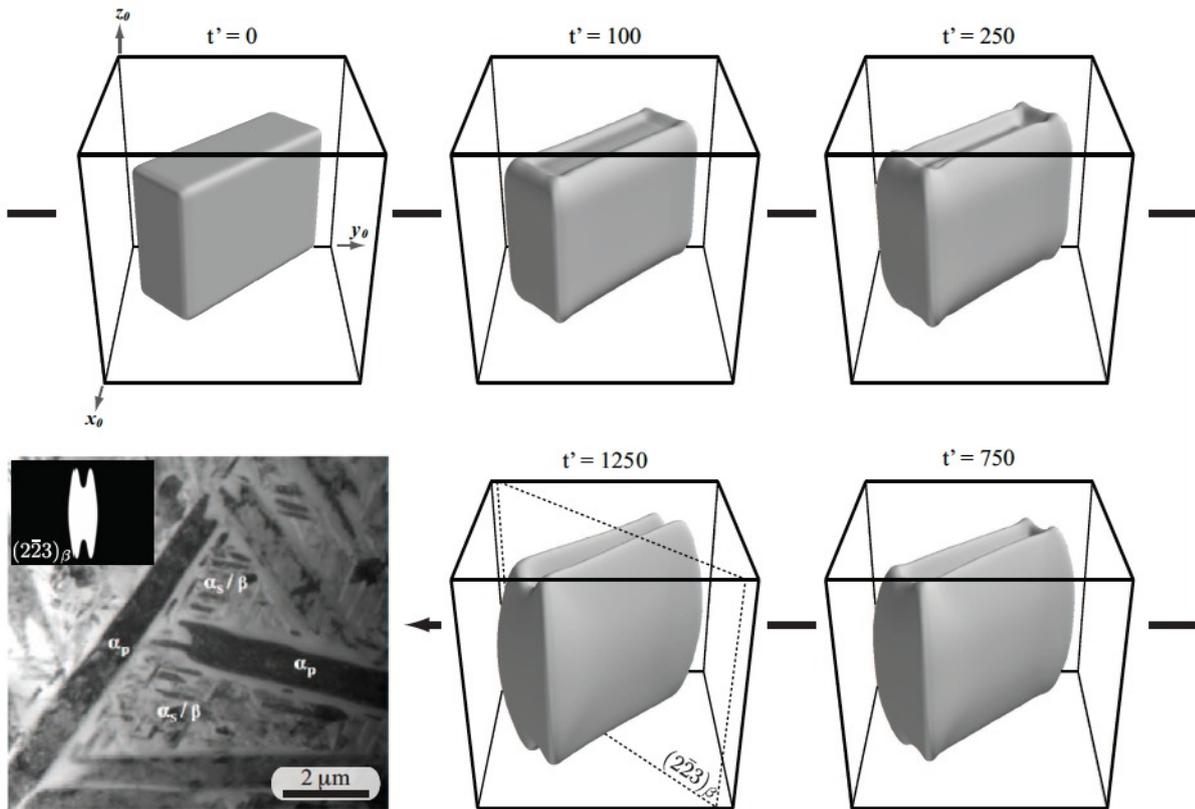


FIG. 2.10 – Simulation champ de phase de l'épaississement d'un précipité α primaire. En bas à gauche : micrographie MET de précipités primaires après refroidissement lent dans l'alliage Ti5553 (Settefrati, 2012).

micrographies (figure 2.9), permettant au système de minimiser l'énergie élastique. Par ailleurs, Settefrati (2012) a montré que cette minimisation est également à l'origine de l'apparition d'excroissances en bout de plaquettes d' α primaire, qu'on peut observer suite à des refroidissements lents depuis le domaine biphasé $\alpha + \beta$ (voir figure 2.10).

Cottura *et al.* (2014) ont développé un modèle de champ de phase pour étudier le rôle de l'énergie élastique dans la croissance libre de précipités aciculaires (lamelle de Widmanstätten) en conditions isothermes. Ils ont observé dans leurs simulations des régimes de croissance à vitesse constante, en accord avec les mesures de cinétiques d'allongement dans divers alliages présentant des structures de Widmanstätten (dont les alliages de titane). La conclusion principale de ce travail est que c'est l'anisotropie de l'énergie élastique associée à la transformation cristallographique $CC \rightarrow HCP$ qui explique l'apparition de structures aciculaires dans les alliages de titane.

Boyne *et al.* (2014) ont utilisé un modèle de champ de phase pour comprendre les changements importants observés au niveau de la microstructure de la phase α dans l'alliage β -métastable $\beta 21s$ suite à des changements dans le traitement thermique appliqué. En effet, ces auteurs ont observé une décroissance de la densité de précipités entre 650°C et 600°C et de la fraction de

phase α totale. Cette tendance semblait cohérente avec le diagramme TTT de l'alliage, 650°C étant inférieur à la température du nez de transformation le plus rapide. Cependant, des observations MEB sur des microstructures obtenues à 550°C ont révélé une augmentation de la densité de précipités de phase α . Nag *et al.* (2012) avaient observé les mêmes évolutions dans l'alliage Ti5553.

Pour étayer leur hypothèse, Boyne *et al.* (2014) ont réalisé des calculs de champ de phase. Ces calculs semblent montrer que dans des alliages suffisamment chargés en éléments β -gènes, la précipitation de la phase α est assistée par une décomposition spinodale préalable de la phase β .

2.6 Conclusion sur les différents modèles

Les modèles analytiques de type JMAK sont des modèles simples à mettre en oeuvre. Ils permettent rapidement de décrire des cinétiques pour des microstructures simples et homogènes. Le point faible de cette approche est qu'elle ne prend pas en compte la taille des grains, ni la texture : c'est une approche globale qui décrit les microstructures uniquement en calculant une valeur moyenne du taux de phase α . Par ailleurs, ils nécessitent la connaissance des diagrammes TTT de chaque alliage.

Les modèles de réseau de neurones artificiels permettent de prédire les diagrammes TTT d'un grand nombre d'alliages, mais cela reste fortement dépendant de la richesse des données expérimentales qui servent de base d'apprentissage. De plus, les modèles actuellement développés ne différencient pas les différentes morphologies de la phase α .

Les modèles de champ de phase, quant à eux, décrivent la microstructure de façon implicite et définissent les interfaces par des fonctions. Ils restent les plus puissants actuellement pour prédire les évolutions microstructurales, une des difficultés de ces modèles étant la bonne description des densités d'énergie libre, pour qu'elles soient le plus représentatives de la réalité du problème traité. De plus, ces modèles restent très coûteux en temps de calcul et sont donc peu développés en 3D. La modélisation de la germination reste également très difficile à inclure dans ces méthodes.

Les modèles de champ moyen représentent un intermédiaire entre l'approche JMAK et les modèles de champ de phase. Ils permettent la représentation simple des microstructures via des distributions de paramètres microstructuraux et des milieux homogènes (en considérant peu de topologie), en prenant en compte les différentes hétérogénéités des microstructures. Ces modèles, parmi lesquels s'inscrit le modèle TITAN, représentent un bon compromis permettant de réduire les temps de calcul, critère primordial dans le contexte industriel au sein duquel s'inscrit cette thèse, qui est la prédiction des transformations de phases et des microstructures qui y sont associées pour les alliages de titane.

Dans le prochain chapitre, nous décrivons succinctement les différentes composantes du modèle "TITAN" utilisé dans cette thèse.

Chapitre 3

Le modèle TITAN

Dans ce chapitre, nous rappelons les principales hypothèses et équations constituant le modèle TITAN, développé par [Di Napoli \(2010\)](#), et que nous avons utilisé pour notre travail. La microstructure complexe est décrite à l'aide de formes élémentaires simples pour lesquelles il existe des expressions semi-analytiques pour prédire leur apparition et leurs vitesses d'évolution. Leur disposition dans l'espace est également prise en compte en fonction des séquences d'apparition des différentes morphologies observées. Enfin la cohérence de l'ensemble est assurée par des bilans moyens des solutés sur chacune des morphologies.

3.1 Simplification de la microstructure

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre 1), les microstructures des alliages de titane sont complexes car plusieurs morphologies de phase α apparaissent dans le grain parent β en fonction des conditions de refroidissement depuis le domaine monophasé β .

Pour pouvoir modéliser les cinétiques de germination et de croissance de la phase α , suivant ses différentes morphologies, à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif, il est donc nécessaire de simplifier leurs géométries afin de pouvoir utiliser les lois d'évolution analytiques, bien connues pour les transformations diffusives ([Frank \(1950\)](#), [Zener \(1949\)](#)).

On considère ainsi les trois morphologies de phase α identifiées expérimentalement : la morphologie α_{gb} qui germe aux joints de grains et croît dans le grain β , perpendiculairement aux joints de grains, la morphologie α_{wgb} qui se forme à partir de α_{gb} sous forme de colonies de lamelles parallèles, et la morphologie α_{wi} qui germe sur des sites intragranulaires et croît dans le grain parent β .

L'organisation des lamelles de α_{wgb} en colonies nécessite de distinguer deux régions de la phase β :

- les régions β_i , intracoloniales, correspondant à la phase β confinée entre les lamelles des colonies α_{wgb} ;
- la région β_e , extérieure aux colonies.

La schématisation de la microstructure en ces différentes entités et leur disposition spatiale dans un grain β est représentée sur la figure 3.1. Il faut souligner que la représentation du grain β sous forme de tetrakaidécaèdre, proposée initialement par [Leeuwen *et al.* \(1998a\)](#), n'est qu'une schématisation que nous n'avons pas adoptée.

Afin d'obtenir une description statistiquement représentative des processus de germination et croissance, on considère un polycristal β . Pour simplifier le calcul des caractéristiques des grains β , ceux-ci sont représentés par des sphères de diamètre moyen d (figure 3.2). Chaque grain comporte un nombre N_f de joints de grains différents, fixé à 14 par référence au modèle de polycristal à base de tetrakaidécaèdres proposé par [van der Zwaag \(2012\)](#) et [Leeuwen *et al.* \(1998a\)](#).

On attribue une surface identique à tous les joints de grains, exprimée à partir de celle de la sphère représentant chaque grain, soit $\pi d^2/N_f$. A partir de cette surface, on définit une autre grandeur caractéristique du grain, ξ qui est telle que (figure 3.2) :

$$\xi = \frac{\pi d}{N_f} \quad (3.1)$$

Dans le cas d'un polycristal contenant N_g grains, on calcule simplement le volume total V de phase β initiale et la surface totale S de joints de grains à partir des volume et surface des grains individuels, à savoir :

$$S = \pi d^2 N_g \quad (3.2)$$

$$V = \frac{\pi}{6} d^3 N_g \quad (3.3)$$

L'aspect polycristallin est important si l'on veut prendre en compte les différences de cinétiques associées aux différences d'énergies de joints de grains β/β . En effet, comme mentionné

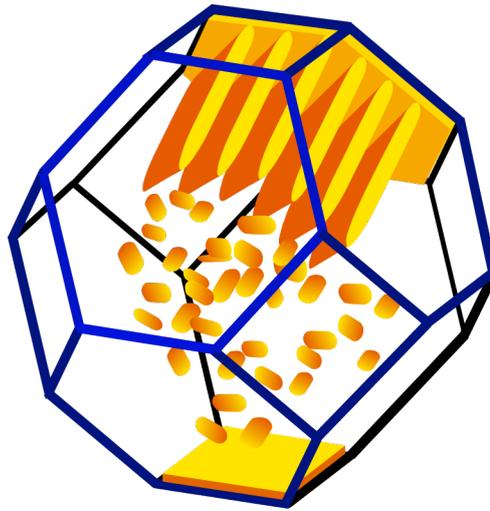


FIG. 3.1 – Schéma des morphologies de phase α et leur disposition spatiale.

au chapitre 1, des travaux récents ont montré sans ambiguïté que la nature des joints de grains influence fortement la cinétique en changeant notamment la possibilité d'apparition des morphologies α_{gb} et α_{wgb} (Salib (2015); Salib *et al.* (2013)). Aussi, l'ensemble des $N_g \times N_f$ joints de grains est discrétisé en N_c classes regroupant des joints de grains de même énergie qui présentent le même comportement vis-à-vis de la transformation.

Au sein des grains β , les morphologies α_{gb} , α_{wgb} et α_{wi} apparaissent dans des régions différentes, en accord avec les observations expérimentales (figure 3.1).

- Les précipités α_{gb} germent sur les joints de grain β en "pillbox" pour couvrir le joint de grain, et s'épaississent en croissant perpendiculairement aux joints de grains. Ils sont caractérisés simplement par trois grandeurs : leur épaisseur moyenne $\langle e \rangle$, et deux longueurs associées à la surface des joints de grains. Pour s'affranchir d'une description fine du processus de recouvrement, l'une des longueurs est fixée égale à la taille du grain d . La seconde, étant la longueur ξ caractéristique des joints de grains, que nous appellerons longueur de recouvrement (figure 3.3).
- Lorsque la morphologie α_{gb} atteint une épaisseur critique e^* , les colonies de α_{wgb} apparaissent sur α_{gb} . Les lamelles, dont les extrémités sont représentées par des cylindres paraboliques, s'allongent/rétrécissent et s'épaississent/s'affinent. On leur associe un rayon de courbure noté r_{tip} caractérisant leurs extrémités, une longueur et une épaisseur moyennes notées respectivement $\langle l \rangle$ et $\langle q \rangle$, et un espacement entre les plaquettes noté λ (figure 3.3). Ces paramètres permettent non seulement de caractériser géométriquement les colonies,

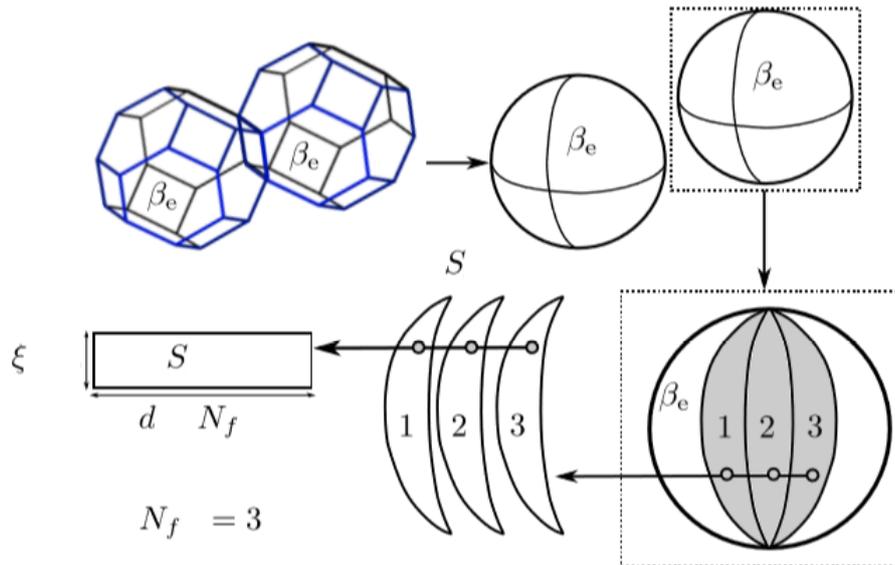


FIG. 3.2 – Représentation géométrique du polycristal par des sphères. Les portions de sphères de même surface définissent les joints de grains. La surface des joints de grains S est fonction des longueurs caractéristiques d , N_f et ξ .

mais également les régions β_i qui en dépendent.

- Les précipités α_{wi} germent à l'intérieur des grains, dans la région β_e , en dehors des domaines $\alpha_{wgb} + \beta_i$. Ils sont représentés par des sphéroïdes aplatis, comme proposé dans des travaux précédents (Settefrati, 2012), caractérisés par leur rayon moyen noté $\langle r \rangle$ et leur grand rayon R , ainsi que leur rapport d'aspect $a_s = \frac{r}{R} < 1$ (figure 3.3).

3.2 Paramètres géométriques associés aux différentes morphologies

Après avoir défini les simplifications géométriques faites pour décrire les différentes morphologies, il est temps de déterminer les paramètres géométriques qui leurs sont associés. Les volumes calculés pour chaque morphologie sont essentiels à l'établissement des bilans de solutés dans les différentes phases.

L'évolution du volume de la morphologie $\alpha_{gb} \frac{dV_{gb}}{dt}$ est calculée selon l'équation (3.4), tenant compte de la croissance des allotriomorphes et de la formation des nouveaux germes :

$$\frac{dV_{gb}}{dt} = S_{gb}v_{gb} + V_{gb}^* \frac{dn_{gb}}{dt} \quad (3.4)$$

avec S_{gb} la surface de morphologie α_{gb} non couverte par les colonies de α_{wgb} , v_{gb} la vitesse de croissance de α_{gb} , V_{gb}^* le volume des nouveaux germes et n_{gb} le nombre de nouveaux germes α_{gb} . La surface S_{gb} est l'écart entre la surface des allotriomorphes formés et la surface des colonies S^{col} .

On en déduit l'épaisseur moyenne de α_{gb} :

$$\langle e \rangle = V_{gb}/S_{gb} \quad (3.5)$$

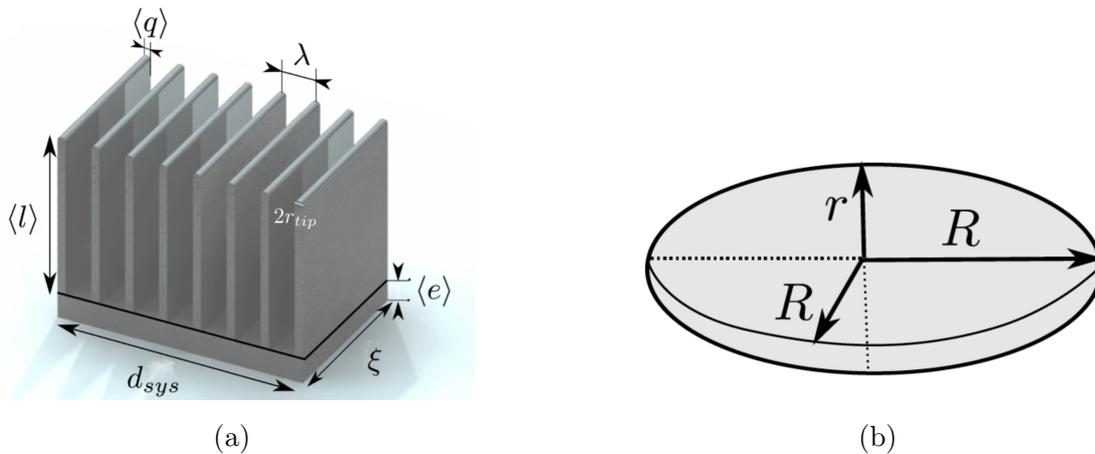


FIG. 3.3 – Représentation schématique des morphologies (a) $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ et (b) α_{wi} (Di Napoli, 2010).

L'évolution du volume de la morphologie $\alpha_{wgb} \frac{dV_{wgb}}{dt}$ tient compte de plusieurs paramètres morphologiques et de différentes surfaces :

$$\frac{dV_{wgb}}{dt} = S_{wgb}v^{col} + S_{wgb\beta_i}v_{wgb} + f_{wgb}^*V^{*col}\frac{dn^{col}}{dt} \quad (3.6)$$

A droite de l'égalité, le premier terme représente l'allongement des plaquettes existantes, le second leur épaisseur, et le dernier terme tient compte du volume des nouvelles plaquettes. Les termes de vitesses v^{col} et v_{wgb} représentent respectivement la vitesse d'allongement et la vitesse d'épaissement des plaquettes existantes.

f_{wgb}^* est la fraction volumique des plaquettes dans les nouvelles colonies formées, n^{col} est le nombre de colonies et V^{*col} correspond au volume de ces colonies à leur apparition :

$$V^{*col} = \xi h^* d \quad (3.7)$$

$$f_{wgb}^* = q^*/\lambda \quad (3.8)$$

où λ est l'espacement entre les plaquettes, une donnée d'entrée du modèle, fonction de la température de transformation.

Les nouvelles plaquettes formées s'étendent sur la longueur ξ , ont une longueur l^* considérée égale à la hauteur critique h^* des germes de α_{gb} (figure 3.4), et une épaisseur critique q^* .

S_{wgb} est la surface de α_{gb} couverte par les plaquettes et $S_{wgb\beta_i}$ est la surface des flancs (faces latérales) des plaquettes.

$$S_{wgb} = n^{plts} \langle q \rangle \xi \quad (3.9)$$

$$S_{wgb\beta_i} = 2n^{plts} \langle l \rangle \xi \quad (3.10)$$

où n^{plts} est le nombre de plaquettes par colonie :

$$n^{plts} = \eta/\lambda \quad (3.11)$$

η étant le recouvrement latéral de l'ensemble des joints de grains :

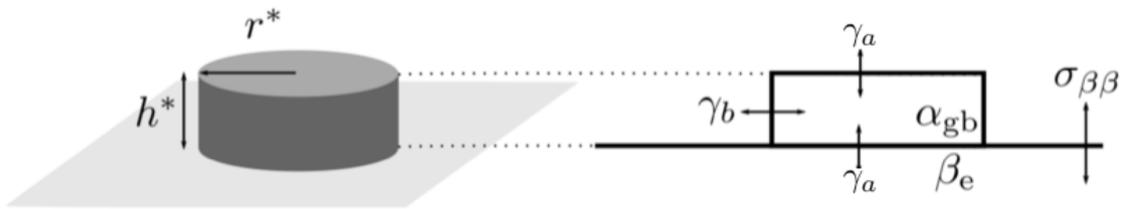


FIG. 3.4 – Géométrie pillbox d'un germe critique de α_{gb} et énergies γ_b et γ_a ($\sigma_{\beta\beta}$ est l'énergie du joint de grain β/β).

$$\eta = n^{col} d \quad (3.12)$$

L'épaisseur et la longueur moyennes des plaquettes, $\langle q \rangle$ et $\langle l \rangle$ respectivement, sont calculées par les relations suivantes :

$$\langle q \rangle = \frac{\eta}{n^{plts}} f_{wgb} \quad (3.13)$$

$$\langle l \rangle = V^{col} / S^{col} \quad (3.14)$$

où f_{wgb} est la fraction volumique de phase α dans les colonies :

$$f^{\alpha_{wgb}} = V_{wgb} / V^{col} \quad (3.15)$$

et V^{col} le volume des colonies :

$$\frac{dV^{col}}{dt} = S^{col} v^{col} + V^{*col} \frac{dn^{col}}{dt} \quad (3.16)$$

À droite de l'égalité, le premier terme tient compte de l'allongement des plaquettes, et le second de l'apparition de nouvelles entités.

S^{col} est la surface du front de la colonie :

$$S^{col} = \eta \xi \quad (3.17)$$

En ce qui concerne la morphologie intragranulaire α_{wi} , on définit l'évolution du volume des sphéroïdes aplatis (figure 3.3) $\frac{dV_{wi}}{dt}$ par la relation suivante :

$$\frac{dV_{wi}}{dt} = S_{wi} v_{wi} + V_{wi}^* \frac{dn_{wi}}{dt} \quad (3.18)$$

Avec v_{wi} la vitesse de l'interface, S_{wi} la surface totale des sphéroïdes, V_{wi}^* le volume des germes critiques qui sera pris en compte dans le calcul du taux d'apparition des germes critiques et n_{wi} le nombre de germes α_{wi} .

$$S_{wi} = n_{wi} \kappa_s 4\pi \langle r \rangle^2 \quad (3.19)$$

où $\langle r \rangle$ est le rayon moyen et κ_s le rapport entre les surfaces d'un sphéroïde et d'une sphère de même rayon.

Le rayon moyen est défini comme tel :

$$\langle r \rangle = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V_{wi}}{n_{wi} a_s} \right)^{1/3} \quad (3.20)$$

Dans la suite, nous suivrons la chronologie des événements et des équations résolues dans le modèle. Nous commencerons par présenter la description thermodynamique de type CalPhaD

des phase α et β dans les alliages de titane sur laquelle repose le modèle TITAN. Cette description est nécessaire pour déterminer la force motrice de germination, calculée dans le modèle TITAN. Nous exposerons par la suite comment calculer les flux d'apparition des différentes morphologies, ainsi que la vitesse de leurs interfaces. Nous finirons par les différents bilans de solutés assurant la cohérence de l'ensemble du modèle.

3.3 Description thermodynamique des phases α et β

3.3.1 Le formalisme CalPhaD

Dans le but d'être capable de prédire les cinétiques de transformation quel que soit l'alliage de titane, [Di Napoli \(2010\)](#) a adopté l'approche CalPhaD (Calculation of Phase Diagrams), pour décrire thermodynamiquement les phases α et β . Cette description permet au modèle d'être potentiellement applicable aux alliages industriels multiconstitués. L'approche CalPhaD repose sur la description analytique empirique des énergies de Gibbs des différentes phases d'un matériau. En effet, la connaissance de ces différentes énergies de Gibbs permet de déterminer l'état d'équilibre du système par minimisation de l'énergie de Gibbs totale ([Lukas *et al.*, 2007](#)) :

$$G = \sum_{\phi} n^{\phi} G_m^{\phi} \quad (3.21)$$

où pour une phase ϕ , n^{ϕ} est son nombre de moles et G_m^{ϕ} son énergie de Gibbs molaire. Dans l'approche CalPhaD, on décompose G_m^{ϕ} de la façon suivante :

$$G_m^{\phi} = G_m^{\phi ref} + G_m^{\phi mix} + G_m^{\phi ex} \quad (3.22)$$

où $G_m^{\phi ref}$ est l'énergie de Gibbs molaire de référence, $G_m^{\phi mix}$ l'énergie de Gibbs du mélange idéal, et $G_m^{\phi ex}$ l'énergie de Gibbs d'excès.

$G_m^{\phi ref}$ s'écrit comme la pondération par les concentrations molaires x_i des éléments i des énergies de Gibbs de ces éléments considérés comme purs 0G_i :

$$G_m^{\phi ref} = \sum_{i=1}^e x_i {}^0G_i \quad (3.23)$$

$G_m^{\phi mix}$ correspond à l'énergie de Gibbs d'un mélange idéal des différentes espèces, négligeant toute interaction interatomique et corrélations associées. Elle s'écrit :

$$G_m^{\phi mix} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (3.24)$$

Enfin, l'énergie de Gibbs d'excès représente l'écart au comportement idéal. Dans l'approche CalPhaD, ce terme s'écrit sous la forme d'un polynôme de concentration dit de Redlich-Kister ([Redlich & Kister, 1948](#)). Dans le cas d'un système binaire, on a :

$$G_m^{\phi ex} = x_A x_B \sum_{k=0}^n {}^kL (x_A - x_B)^k \quad (3.25)$$

où n est l'ordre de l'approximation polynômiale et kL le paramètre d'interaction à l'ordre k .

Quand $n = 0$ et 0L est une constante, on parle de solution régulière. Quand $n = 1$ et 0L et 1L sont des constantes, on parle de solution sous-régulière.

On peut souligner que lorsque les coefficients du polynôme de Redlich-Kister sont positifs

et suffisamment grands, la convexité de l'énergie de Gibbs par rapport aux concentrations peut changer, traduisant ainsi une tendance à la démixion avec l'apparition d'une lacune de miscibilité dans le diagramme de phases à basse température.

Dans le cas des alliages multiconstitués, on peut généraliser les expressions précédentes en tenant compte de toutes les interactions binaires possibles, mais également les termes d'interactions entre plus de deux composés, trois ou plus.

3.3.2 Cas des solutions réciproques

Dans un certain nombre de cas, les différents atomes occupent des sous-réseaux différents. Il n'est donc plus possible de travailler avec les expressions du paragraphe précédent reposant sur les fractions molaires x_i , insuffisantes pour décrire la constitution des phases. Il est en effet nécessaire de différencier les différents sous-réseaux, comme le fait le modèle dit "Compound Energy Formalism".

Ainsi, les différentes espèces chimiques d'une phase y sont distribuées dans un ou plusieurs sous-réseaux, dans lesquels le mélange est décrit par les modèles classiques de solution présentés au paragraphe précédent, avec différents paramètres d'interaction dans les différents sous-réseaux. L'énergie de Gibbs d'une phase dépendra donc des fractions de sites y_i , c'est-à-dire des fractions molaires relatives à chaque sous-réseau, au lieu des fractions molaires globales.

Dans notre cas, les phases α et β des alliages de titane peuvent être décrites par deux sous-réseaux : le premier constitué par les atomes dits substitutionnels sur les sites du réseau de Bravais hexagonal compact ou cubique centré ; le second constitué par les atomes comme l'oxygène, le carbone ou l'azote sur les sites interstitiels (généralement octaédriques). Dans la mesure où ces sites interstitiels ne sont pas tous occupés, il faut introduire des lacunes dans ce sous-réseau.

Considérons le cas simple de deux sous-réseaux constitués chacun de deux éléments, que l'on note : $(A, B)_m(C, D)_n$: A et B sont les éléments du premier sous-réseau, C et D les éléments du second sous-réseau, et m et n définissent la stœchiométrie des deux sous-réseaux. Par exemple, pour la phase β cubique centrée, il y a trois sites interstitiels par site substitutionnel, de telle sorte que $m = 1$ et $n = 3$.

Dans le système quaternaire $(A, B)_m(C, D)_n$, la stœchiométrie des sous-réseaux et les contraintes $y_A + y_B = 1$ et $y_C + y_D = 1$ permettent de réduire à deux le nombre de variables permettant de connaître les compositions. Toutes les compositions possibles peuvent ainsi être représentées dans un diagramme carré (figure 3.5a), dont chaque coin représente un composé du système défini comme la combinaison d'éléments purs sur chacun des sous-réseaux.

L'énergie de Gibbs de référence de ce système s'écrit comme une fonction bilinéaire des deux fractions de sites indépendantes, comme montré sur la figure 3.5b dans le cas où $m = n = 1$.

Sachant que chaque sous-réseau peut être considéré comme une solution solide, l'énergie de Gibbs s'écrit :

$$G_m = y_A y_C {}^0G_{A_m C_n} + y_A y_D {}^0G_{A_m D_n} + y_B y_C {}^0G_{B_m C_n} + y_B y_D {}^0G_{B_m D_n} + RT [m(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + n(y_C \ln y_C + y_D \ln y_D)] + G_m^{ex} \quad (3.26)$$

où ${}^0G_{A_m C_n}$, ${}^0G_{A_m D_n}$, ${}^0G_{B_m C_n}$ et ${}^0G_{B_m D_n}$ sont les énergies de formation des quatre composés possibles.

De la même façon, le terme d'excès est pondéré par les fractions de site des espèces en interaction, mais également par les fractions de sites des éléments dans l'autre sous-réseau. Le terme d'excès s'écrit ainsi :

$$G_m^{ex} = y_A y_B y_C I_{AB:C} + y_A y_B y_D I_{AB:D} + y_A y_C y_D I_{A:CD} + y_B y_C y_D I_{B:CD} + y_A y_B y_C y_D I_{AB:CD} \quad (3.27)$$

où les quatre premiers termes impliquent les interactions binaires sur l'un des sous-réseaux et le dernier, les interactions binaires conjointes dans les deux sous-réseaux. Comme précédemment, les paramètres d'interactions peuvent s'écrire sous la forme d'un développement polynomial de type Redlich-Kister ([Redlich & Kister, 1948](#)) en utilisant les fractions de site :

$$I_{AB:C} = \sum_{v=0}^n {}^v L_{AB:C} (y_A - y_B)^v \quad (3.28)$$

Dans certains cas, il est nécessaire de considérer un paramètre d'interaction réciproque dépendant de la composition de la façon suivante :

$$I_{AB:CD} = {}^0 L_{AB:CD} + (y_A - y_B) {}^1 L_{AB:CD} + (y_C - y_D) {}^2 L_{AB:CD} \quad (3.29)$$

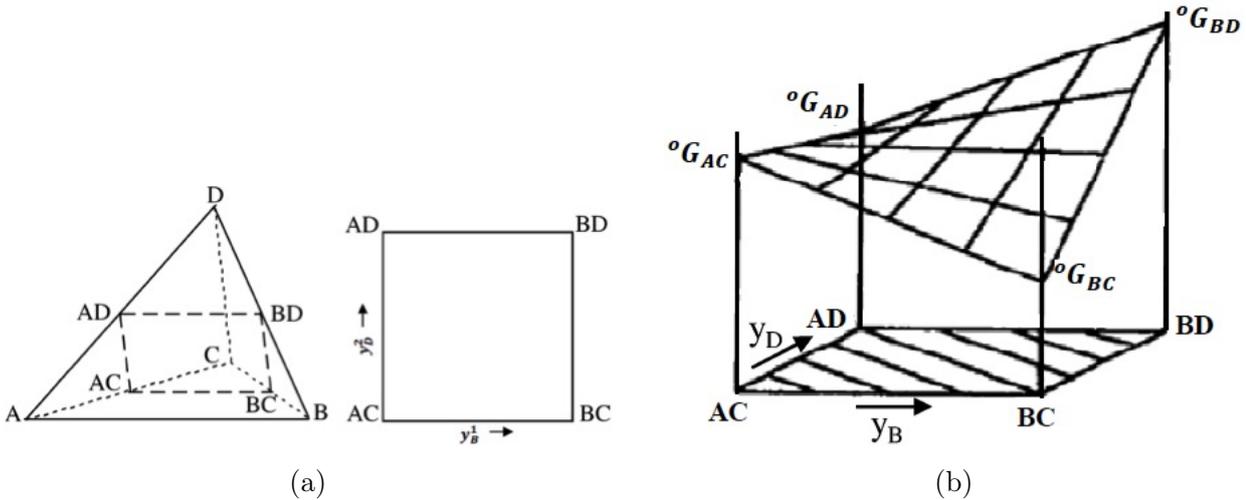


FIG. 3.5 – (a) Espace de composition pour un alliage quaternaire $(A, B)(C, D)$, et sa réduction au plan tenant compte de la contrainte stœchiométrique entre sous-réseaux (b) Surface de référence de cette solution réciproque $(A, B)(C, D)$ ([Hillert, 2007](#)).

Néanmoins, dans la banque de données de [Saunders \(1998\)](#), les termes d'interactions réciproques sont constants, suivant en cela les recommandations de [Lukas *et al.* \(2007\)](#).

3.3.3 Le potentiel chimique

À partir des expressions précédentes de l'énergie de Gibbs G d'une phase, il est aisé d'exprimer les potentiels chimiques μ_j des éléments j dans cette phase. En effet, par définition :

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_k} \quad (3.30)$$

où n_j est le nombre de moles de l'élément j , et où la dérivée partielle est considérée à température, pression et nombre de moles des autres éléments $k \neq j$ constants.

En injectant l'équation (3.21) dans (3.30), en faisant apparaître les fractions molaires de tous les éléments en fonctions desquelles l'énergie de Gibbs est exprimée, on obtient :

$$\mu_j = \left(\frac{\partial(nG_m)}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_k} = G_m + n \sum_i \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{T,P,n_k} \times \left(\frac{\partial x_i}{\partial n_j} \right)_{n_k} \quad (3.31)$$

Puis si on exprime G_m en fonction des fractions molaires de tous les éléments d'alliage, sans utiliser la relation $\sum_j x_j = 1$ pour éliminer l'une des variables, on obtient l'équation suivante (où pour alléger la notation, nous omettons de préciser que toutes les autres variables sont maintenues constantes dans le calcul des dérivées partielles) ([Hillert, 2007](#)).

$$\mu_j = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial x_j} - \sum_i x_i \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (3.32)$$

où les dérivées partielles de G_m sont à température, pression et fractions des éléments, autres que celui considéré, constantes.

Dans le cas d'une phase décrite par deux sous-réseaux qui n'échangent pas les espèces qui y résident, le potentiel chimique d'un élément j dans un sous-réseau s s'exprime de manière similaire en fonction des fractions de sites des éléments dans le même sous-réseau :

$$\mu_j^s = G_m + \frac{1}{a^s} \frac{\partial G_m}{\partial y_j^s} - \sum_i y_i^s \frac{\partial G_m}{\partial y_i^s} \quad (3.33)$$

où G_m est définie pour une mole d'atomes et où $a^s = \frac{\sum_i n_i^s}{n}$.

Nous verrons dans les sections suivantes comment la connaissance des potentiels chimiques des phases permet de calculer les forces motrices de germination d'une part, et les vitesses des interfaces α/β d'autre part. Nous définissons pour la suite, les potentiels chimiques de l'élément i dans les phases α et β , μ_i^α et μ_i^β respectivement.

3.4 Apparition des morphologies de phase α

Pour les morphologies α_{gb} et α_{wi} , les flux d'apparition sont calculés grâce à la théorie classique de la germination (dite CNT pour Classical Nucleation Theory)(Volmer & Weber, 1926; Becker & Doring, 1935) que nous présentons dans les sous-sections suivantes. Nous clôturerons cette section par la description de l'apparition des colonies α_{wgb} qui repose sur un autre critère.

3.4.1 Force motrice de germination

La force motrice de germination des différentes morphologies concernées à partir d'une phase β sursaturée de composition $\{x_i^{\beta 0}\}$ est définie de la façon suivante :

$$\Delta G_v = G_m^\alpha(\{x_i^\alpha\}) - \sum_i \{x_i^{\beta 0}\} \mu_i^\beta(\{x_i^{\beta 0}\}) \quad (3.34)$$

Par définition négative, elle est calculée en supposant que la composition des germes critiques $\{x_i^\alpha\}$ est celle qui maximise cette différence. Cela revient à résoudre le système suivant :

$$\mu_i^\alpha(\{x_i^\alpha\}) - \mu_{Ti}^\alpha(\{x_i^\alpha\}) = \mu_i^\beta(\{x_i^{\beta 0}\}) - \mu_{Ti}^\beta(\{x_i^{\beta 0}\}) \quad (3.35)$$

pour $\forall i \neq Ti$. ΔG_v est alors la distance séparant l'hyperplan parallèle de l'hyperplan tangent à G_m^β en $\{x_i^{\beta 0}\}$.

Dans la pratique, les deux équations précédentes sont utilisées explicitement pour déterminer la force motrice de germination, de manière inhérente à l'outil TITAN.

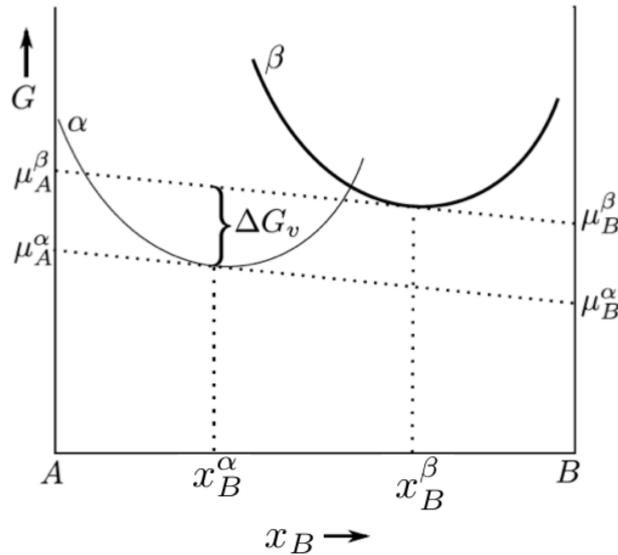


FIG. 3.6 – Représentation schématique de la force motrice de germination dans le cas d'un alliage binaire.

3.4.2 Barrière d'énergie et rayon critique de germination

Dans le cadre général, la barrière de germination s'exprime de la façon suivante dans le cadre de la CNT :

$$\Delta G^* = V_\alpha(\Delta G_v + \epsilon) + \sum_i S_{\alpha i} \gamma_{\alpha i \beta} - \Delta G_d \quad (3.36)$$

où V_α et $\sum_i S_{\alpha i}$ sont respectivement le volume et la surface totale de l'embryon de phase α . ΔG_d est l'énergie d'un défaut sur lequel se forme le germe dans le cas d'un processus de germination hétérogène. Dans le cas de α_{gb} , il s'agit d'un joint de grain d'énergie $\sigma_{\beta\beta}$: $\Delta G_d = S_{\beta\beta} \sigma_{\beta\beta}$, où $S_{\beta\beta}$ est la surface recouverte par le germe. Dans le cas de α_{wi} , il est généralement proposé que ce soit les dislocations qui servent de sites de germination préférentiels. A défaut de connaître la densité de dislocations et de pouvoir estimer cette condition : $\Delta G_d = 0$ pour α_{wi} . Nous verrons plus loin comment la nature hétérogène du processus est décrite de manière effective.

Lorsque les germes sont cohérents avec la matrice, il est nécessaire de prendre en compte l'énergie élastique ϵ générée par l'incompatibilité des réseaux cristallins des deux phases (ou misfits). Il n'est pas facile d'estimer précisément ce terme. C'est la raison pour laquelle on considère que $\epsilon = 0$ dans le cas de α_{gb} , le joint de grain $\beta\beta$ étant supposé accommoder cette contribution. Dans le cas de α_{wi} , cette contribution est une donnée d'entrée calibrée à partir des temps d'incubation expérimentaux (Di Napoli, 2010).

$\gamma_{\alpha i \beta}$ est l'énergie d'une portion i de l'interface entre le précipité α et la matrice β . Dans le cas de la morphologie α_{gb} , (Da Costa Teixeira, 2005) a montré que la géométrie dite pillbox (figure 3.4) proposée par Menon & Aaronson (1986) conduit à de meilleures prédictions que la calotte sphérique utilisée par Hélicher (2004). Cette géométrie rend compte de deux types d'interface d'énergies différentes γ_a et γ_b (figure 3.4) pour les faces respectivement parallèles et perpendiculaires au joint de grain. Dans le cas de la géométrie α_{wi} , l'interface est supposée présenter la même énergie γ_i .

Lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables pour que la phase α germe, c'est-à-dire lorsque $V_\alpha(\Delta G_v + \epsilon) - \Delta G_d < 0$, la variation d'énergie de Gibbs donnée par (3.36) présente un maximum pour une taille des germes dite critique, comme illustré de manière schématique sur la figure 3.7. Il est nécessaire que la taille des germes engendrés spontanément par les fluctuations thermiques dépasse cette taille critique pour qu'ils soient viables. En supposant que la population des germes sous-critiques suit une statistique de Boltzmann, la possibilité qu'un germe soit en situation de croissance est proportionnelle à $\exp(-\Delta G^*/kT)$ où ΔG^* est la barrière de germination correspondant au maximum de la courbe sur la figure 3.7.

On obtient les expressions de rayon critique et de la barrière critique de germination en décrivant l'expression (3.36) en fonction du rayon. Pour α_{gb} , en tenant compte de la géométrie en pillbox, on obtient le rayon critique r_{gb}^* , la hauteur critique h^* et la barrière critique de germination ΔG_{gb}^* :

$$r_{gb}^* = \frac{2\gamma_b}{\Delta G_v} \quad (3.37)$$

$$h^* = \frac{2\epsilon'}{\Delta G_v} \quad (3.38)$$

$$\Delta G_{gb}^* = \frac{4\pi\epsilon'\gamma_b^2}{\Delta G_v^2} \quad (3.39)$$

où * en exposant indique qu'il s'agit de grandeurs relatives aux germes critiques et où $\epsilon' = 2\gamma_a - \sigma_{\beta\beta}$.

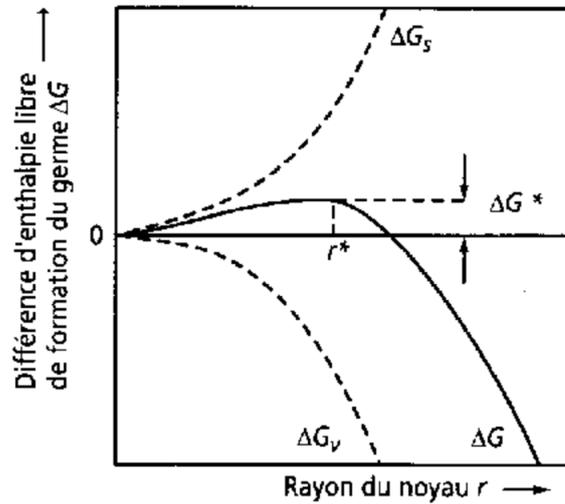
Pour α_{wi} , on obtient :

$$r_{wi}^* = \frac{\kappa_s}{a_s} \frac{2\gamma_i}{\Delta G_v + \epsilon} \quad (3.40)$$

$$\Delta G_{wi}^* = \frac{\kappa_s^3}{a_s^2} f \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_i^3}{(\Delta G_v + \epsilon)^2} \quad (3.41)$$

où a_s est le rapport d'aspect du sphéroïde et κ_s le rapport entre les surfaces d'un sphéroïde et d'une sphère dont les rayons polaire et équatorial sont égaux. Ce dernier rapport s'exprime en fonction de l'excentricité e du sphéroïde :

$$\kappa_s = \frac{1}{2} + \frac{a_s^2}{4e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \quad (3.42)$$



Nucléation de cristallites.

FIG. 3.7 – Variation de l'énergie libre de formation d'un germe en fonction de sa taille, r^* étant la taille critique du germe, ΔG^* la barrière énergétique de germination correspondante, ΔG_s la force motrice de germination surfacique et ΔG_v la force motrice de germination volumique. ΔG_v est la force motrice de germination totale.

La barrière de germination de α_{wi} est pondérée par un terme correctif $f < 1$ pour tenir compte du caractère hétérogène de la germination sur différents défauts cristallins intragranulaires (Laude *et al.* (1996), Furuhashi & Maki (2001)).

3.4.3 Flux de germination

La théorie classique de la germination admet que le système atteint un état stationnaire dans lequel la distribution des germes en fonction de leur taille reste la même, et à partir de laquelle il est possible de déduire le flux de germination.

Becker & Doring (1935) ont montré qu'il faut corriger la distribution d'équilibre $\exp(-\Delta G^*/kT)$; en 1946, Zeldovich a proposé l'expression mathématique pour cette correction donnée dans la relation 3.43, que nous appelons facteur de Zeldovich Z (Zeldovich, 1946), tenant compte de la dissolution possible des germes critiques pour obtenir la distribution stationnaire des germes. Le flux de germination stationnaire s'écrit alors, de manière générale :

$$J^0 = \beta^* Z \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.43)$$

où β^* est la fréquence d'attachement des atomes sur un germe critique. Cette fréquence est généralement associée à la vitesse de diffusion autour du germe de la façon suivante :

$$\beta^* = S_e \frac{D^\beta x^\beta}{(a_\beta)^4} \quad (3.44)$$

où S_e est la surface d'échange que l'on peut calculer connaissant la géométrie et les dimensions du germe critique, D^β et x^β sont respectivement la diffusivité et la concentration dans β de l'élément d'alliage le plus lent contrôlant le processus, et a_β le paramètre de la maille β .

Le facteur de Zeldovich s'exprime de la façon suivante (Zeldovich, 1946) :

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi kT} \left[\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right]_{n=n^*}} \quad (3.45)$$

où n est le nombre d'atomes dans un germe (et n^* dans un germe critique) que l'on peut calculer connaissant son volume et le volume atomique.

Les flux de germination s'expriment en multipliant les flux stationnaires J^0 et le nombre de sites disponibles N_{sites} :

$$\frac{dn}{dt} = J^0 N_{sites} \quad (3.46)$$

Dans le cas de la morphologie α_{gb} :

$$N_{sites}^{gb} = \frac{N_f \xi d - S_{gb}}{S_{gb}^*} \quad (3.47)$$

où $N_f \xi d$ est la surface des N_f faces de même énergie, S_{gb} la surface déjà occupée par α_{gb} sur le type de joint de grain considéré et S_{gb}^* la surface couverte par les nouveaux germes critiques, qui est donnée par l'aire du disque de rayon r_{gb}^* .

Dans le cas de la morphologie α_{wi} :

$$N_{sites}^{wi} = \frac{V_e - V_{wi}}{V_{wi}^*} \quad (3.48)$$

où V_e est le volume de β_e , V_{wi} le volume déjà occupé par α_{wi} , et V_{wi}^* le volume des nouveaux germes critiques, calculé à l'aide de (3.20) en incorporant le rayon critique de germination r_{wi}^* .

3.4.4 Flux d'apparition de α_{wgb}

Le mécanisme d'apparition des plaquettes de α_{wgb} n'est toujours pas connu. Pour cette raison, l'apparition des plaquettes repose sur un critère empirique basé sur des mesures des épaisseurs critiques de α_{gb} , notées e^* à partir desquelles les colonies commencent à se former. Ces épaisseurs ont été obtenues en effectuant des mesures de l'épaisseur de α_{gb} sur de nombreux échantillons de différents alliages de titane (β -Cez (Laude *et al.*, 1996) et Ti17 (Da Costa Teixeira, 2005)) dont la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ a été réalisée en conditions isothermes. Afin d'éviter des transitions brutales sur les courbes cinétiques, le flux d'apparition stationnaire varie continûment avec la valeur de l'épaisseur moyenne notée $\langle e \rangle$ de la façon suivante :

$$J_{wgb}^0 = B_J \exp\left(\frac{\langle e \rangle - e^*}{e^* \Delta \epsilon}\right) \quad (3.49)$$

où B_J est le flux stationnaire à l'épaisseur critique e^* , et $e^* \Delta \epsilon$ un intervalle d'épaisseurs sur lequel le flux évolue de manière significative autour de la valeur moyenne critique.

De la même manière que pour les flux de germination, le flux d'apparition de α_{wgb} est calculé à partir de ce flux stationnaire et du nombre de sites disponibles :

$$J_{wgb} = J_{wgb}^0 N_{sites}^{wgb} \quad (3.50)$$

$$N_{sites}^{wgb} = N_f - n^{col} \quad (3.51)$$

Avec n^{col} le nombre de colonies, et N_{sites}^{wgb} est le nombre de sites disponibles pour l'apparition de nouvelles colonies.

3.5 Croissance - dissolution

Une fois apparus, les précipités évoluent par migration de leurs interfaces, suivant des processus contrôlés par la diffusion des éléments d'alliage.

3.5.1 Équilibre local aux interfaces et vitesse d'interface

Dans le modèle TITAN, les interfaces sont supposées atteindre instantanément l'équilibre dès le début du processus de croissance/dissolution. Dans le cas d'alliages binaires Ti-X, la donnée du diagramme de phase suffirait à déterminer les concentrations d'interfaces, et le problème se réduirait à la détermination de la vitesse en écrivant le bilan de soluté à l'interface.

Dans le cas des alliages multiconstitués, on ne peut pas dissocier la détermination des concentrations interfaciales de celle de la vitesse (de la même façon que la conode d'équilibre finale dépend de la composition de l'alliage). En effet, la conode interfaciale est généralement différente de celle de l'équilibre final, sauf en fin de transformation si l'équilibre est atteint.

Le système non-linéaire à résoudre pour déterminer la conode et la vitesse interfaciales s'écrit :

$$\begin{cases} \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta & \forall i \\ v(x_i^{\beta\alpha} - x_i^{\alpha\beta}) = \frac{D_i}{\delta_i}(x_i^{\beta\alpha} - \langle x_i^\beta \rangle) & \forall i \neq \text{ref} \end{cases} \quad (3.52)$$

où l'égalité des potentiels chimiques de tous les éléments i correspond à la règle bien connue des tangentes communes dans un espace de dimension n , où n est le nombre d'éléments (les potentiels chimiques des lacunes étant supposés nuls).

Dans les bilans, où l'on a négligé la diffusion dans α , v est la vitesse de l'interface; $x_i^{\beta\alpha}$ et $x_i^{\alpha\beta}$ sont respectivement les concentrations de l'élément i dans la phase β en équilibre avec la phase α et dans la phase α en équilibre avec la phase β . $\langle x_i^\beta \rangle$ est la concentration moyenne de l'élément i dans la phase β ; D_i est la diffusivité de l'élément i dans la phase β . Enfin, δ_i est la longueur de diffusion de l'élément i dans la phase β . L'équation peut être remaniée pour faire apparaître les sursaturations adimensionnelles Ω_i :

$$\Omega_i = \frac{x_i^{\beta\alpha} - \langle x_i^\beta \rangle}{x_i^{\beta\alpha} - x_i^{\alpha\beta}} \quad (3.53)$$

Dans le cas des très petits précipités ou pour l'extrémité des plaquettes, il faut prendre en compte la modification de l'équilibre par la courbure de l'interface (effet Gibbs-Thomson). En considérant qu'une interface de courbure κ et d'énergie γ induit une surpression $v_m^\alpha \kappa \gamma$ dans la phase α , où v_m^α est le volume molaire de la phase α , le développement au premier ordre en pression des potentiels chimiques dans α conduit à ajouter aux μ_i^α cette surpression. Dans le cas des pointes de α_{wgb} , $\kappa = 1/r_{tip}$, alors que dans celui de α_{wi} , $\kappa = 1/R$.

Il faut souligner que dans le cas des plaquettes α_{wgb} , la détermination du rayon des extrémités r_{tip} nécessite de recourir à un critère empirique, faute de théorie satisfaisante comme dans le

cas des dendrites de solidification (Kurz & Fisher, 1986). Le critère adopté dans TITAN est celui de la vitesse maximale proposé par Zener (1946) consistant à chercher le rayon r_{tip} tel que $\partial v / \partial r_{tip} = 0$.

3.5.2 Longueurs de diffusion

La longueur de diffusion dépend de la géométrie de la morphologie considérée.

Pour l'interface β_e / α_{gb} , Di Napoli (2010) a adopté le modèle de Zener à profil plan (Zener, 1946). La longueur de diffusion δ_i^{egb} à cette interface s'écrit :

$$\delta_i^{egb} = 2\langle e \rangle \frac{1 - \Omega_i^{egb}}{\Omega_i^{egb}} \quad (3.54)$$

où Ω_i^{egb} est la sursaturation adimensionnelle à l'interface β_e / α_{gb} .

Pour l'interface β_i / α_{wgb} qui concerne l'épaississement des plaquettes de Widmanstätten, Di Napoli (2010) a distingué deux cas selon que les plaquettes sont relativement proches ou éloignées. En considérant les faces comme planes, le modèle de Zener à profil linéaire a été adopté lorsque les plaquettes sont très éloignées. Par contre, en raison de la faiblesse de l'espacement entre les plaquettes, les plaquettes voisines peuvent rapidement entrer en contact. Vu qu'il n'est pas possible pour la longueur de diffusion de dépasser l'espace inter-lamellaire disponible, une approximation géométrique a été mis en oeuvre pour ce cas. Aussi, pour éviter un changement brutal d'une approximation à l'autre, une fonction de transition est considérée :

$$\begin{aligned} \delta_i^{iwgb} &= (1 - \tau)\delta_1 + \tau\delta_2 \\ \delta_1 &= \langle q \rangle \frac{(1 - \Omega_i^{iwgb})}{\Omega_i^{iwgb}} \\ \delta_2 &= \frac{\lambda - \langle q \rangle}{2} \end{aligned} \quad (3.55)$$

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \left(\frac{\delta_2 - \delta_1}{\Delta\zeta} \right) \right] \quad (3.56)$$

où $\Delta\zeta$ est un paramètre qui permet de fixer l'intervalle de passage d'une longueur de diffusion à l'autre.

En ce qui concerne l'interface β_e / α_{wgb} , Di Napoli (2010) a considéré le modèle de Trivedi-Ivantsov (Bosze & Trivedi, 1974) pour calculer la vitesse de la pointe et la longueur de diffusion relative à l'allongement des plaquettes de Widmanstätten :

$$v_{tip} = \frac{D_i \Omega_i^{ewgb}}{\delta_i} \quad (3.57)$$

$$\delta_i^{ewgb} = \frac{r_{tip} \Omega_i^{ewgb}}{2Pe_i} \quad (3.58)$$

où Ω_i^{ewgb} est la sursaturation adimensionnelle à l'interface β_e/α_{wgb} et Pe_i est le nombre de Péclet, obtenu en inversant la relation donnée par les modèles d'Ivantsov et Trivedi qu'on peut écrire de manière formelle $\Omega_i^{ewgb} = \mathcal{F}(Pe_i)$. L'inversion de cette relation permet d'exprimer le nombre de Péclet qui s'écrit :

$$Pe_i = \mathcal{I}^{-1}(\Omega_i^{ewgb}) + \tau' \frac{1}{1 - \Omega_i^{ewgb}} \quad (3.59)$$

où \mathcal{I}^{-1} est l'approximation pour la fonction inverse de \mathcal{F} et τ' une fonction permettant de corriger le comportement de \mathcal{I}^{-1} lorsque $\Omega_i^{ewgb} \rightarrow 1$. Ces fonctions s'écrivent :

$$\mathcal{I}^{-1}(\Omega_i^{ewgb}) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Omega_i^{ewgb}}{1 - \frac{2\Omega_i^{ewgb}}{\pi} - \frac{(\Omega_i^{ewgb})^2}{2\pi}} \right)^2 \quad (3.60)$$

$$\tau' = \left[1 + \tanh \left(\frac{\Omega_i^{ewgb} - 1}{0,01} \right) \right] \quad (3.61)$$

Pour l'interface β_e/α_{wi} , [Di Napoli \(2010\)](#) a utilisé la solution analytique de la croissance d'un précipité stœchiométrique de forme sphéroïdale dans une matrice infinie ([Horvay & Cahn \(1961\)](#), [Bourne et al. \(1994\)](#)).

$$\delta_i^{ewi} = \frac{\langle r \rangle \Omega_i^{ewi}}{\mathcal{J}^{-1}(\Omega_i^{ewi}, a_s)} \quad (3.62)$$

avec Ω_i^{ewi} la sursaturation adimensionnelle à l'interface β_e/α_{wi} et \mathcal{J}^{-1} une approximation de la fonction inverse de la solution analytique inspirée par [Di Napoli \(2010\)](#) de l'approximation de Zener :

$$\mathcal{J}^{-1}(\Omega_i^{ewi}, a_s) = 2a_s \frac{\Omega_i^{ewi}}{(1 - \Omega_i^{ewi})^n} \quad (3.63)$$

où $n = 1 + a_s/50$.

Les concentrations dans les régions β_i et β_e devant s'homogénéiser en tendant vers l'équilibre global, nous définissons une interface β_i/β_e , correspondant à une frontière fictive permettant de séparer ces deux régions hétérogènes en composition de la phase β . A la traversée de cette interface, les champs de concentrations sont continus, soit $x_i^{ie} = x_i^{ei}$. La concentration x_i^{ie} est donc définie par la continuité des gradients :

$$\frac{x_i^{ie} - \langle x_i^{\beta_i} \rangle}{\delta_i^{ie}} = \frac{\langle x_i^{\beta_e} \rangle - x_i^{ei}}{\delta_i^{ei}} \quad (3.64)$$

La continuité des gradients de concentration sur l'enveloppe permettent de déterminer ces compositions (3.65) :

$$x_i^{ie} = \frac{\delta_i^{ie} \langle x_i^{\beta_e} \rangle + \delta_i^{ei} \langle x_i^{\beta_i} \rangle}{\delta_i^{ie} + \delta_i^{ei}} \quad (3.65)$$

La longueur de diffusion δ_i^{ie} est considérée égale à $\delta_i^{i wgb}$. Par contre δ_i^{ei} est obtenue en résolvant l'équation de diffusion stationnaire dans un repère mobile attaché à l'interface β_i/β_e supposée plane :

$$\delta_i^{ei} = \frac{D_i}{v_{tip}} \left\{ 1 - \frac{D_i}{v_{tip} l_f} \left[1 - \exp \left(-\frac{v_{tip} l_f}{D_i} \right) \right] \right\} \quad (3.66)$$

où l_f est la longueur disponible pour la croissance des lamelles, qui dépend à la fois du volume du grain et de contraintes géométriques qu'impose la présence en face à face des colonies.

3.6 Bilans de solutés

L'intégration des bilans de solutés dans les différentes phases et morphologies permet la mise à jour de leurs concentrations moyennes. Cette dernière étape du modèle permet de prendre en compte l'interaction entre les phases et d'assurer la cohérence entre les différentes parties du modèle.

De manière générique pour toutes les morphologies de phase α , les bilans s'écrivent :

$$V_\alpha \frac{d\langle x_i^\alpha \rangle}{dt} = \frac{S_\alpha D_i^\alpha}{\delta_i^{\alpha\beta}} \left(x_i^{\alpha\beta} - \langle x_i^\alpha \rangle \right) + \frac{dV_\alpha}{dt} \left(x_i^{\alpha\beta} - \langle x_i^\alpha \rangle \right) + V^* \frac{dn^{*\alpha}}{dt} \left(x_i^* - \langle x_i^\alpha \rangle \right) \quad (3.67)$$

où V_α est le volume de la morphologie de phase α considérée, V^* , x_i^* et $n^{*\alpha}$ sont respectivement le volume, les concentrations et le nombre des nouvelles entités. Enfin $x_i^{\alpha\beta}$ est la concentration aux interfaces α/β du côté α .

- A droite de l'égalité, le premier terme correspond à de la diffusion dans la phase α dont la composition est hétérogène. Dans la suite, on ne considère pas de diffusion dans la phase α . Ce terme est donc nul.
- Le second terme correspond au mouvement de l'interface,
- et le dernier terme à l'apparition de nouveaux germes dans la phase parente β .

Le bilan dans la région β_i est plus complexe, car il tient compte de la présence de deux interfaces β_i/α_{wgb} et β_i/β_e :

$$\begin{aligned} V_{\beta_i} \frac{d\langle x_i^{\beta_i} \rangle}{dt} &= \left(\chi_i^{\beta_i 1} - \frac{dV_{wgb}}{dt} \right) \left(x_i^{i wgb} - \langle x_i^{\beta_i} \rangle \right) + \left(\chi_i^{\beta_i 2} + \frac{dV^{col}}{dt} \right) \left(x_i^{ie} - \langle x_i^{\beta_i} \rangle \right) \\ &+ (1 - f^{*wgb}) V^{col*} \frac{dn^{col}}{dt} \left(x_i^* - \langle x_i^{\beta_i} \rangle \right) \end{aligned} \quad (3.68)$$

avec $\chi_i^{\beta_i 1} = \frac{S_{wgb\beta_i} D_i^\beta}{\delta_i^{i wgb}}$ et $\chi_i^{\beta_i 2} = \frac{S^{col} D_i^\beta}{\delta_i^{ie}}$.

Enfin, le bilan dans la région β_e est calculé à partir de toutes les autres morphologies :

$$V_e \frac{d\langle x_i^{\beta_e} \rangle}{dt} = -\frac{dV_e}{dt} \langle x_i^{\beta_e} \rangle - \sum_{\alpha} \left(\frac{dV_{\alpha}}{dt} \langle x_i^{\alpha} \rangle + V_{\alpha} \frac{d\langle x_i^{\alpha} \rangle}{dt} \right) - V_{\beta_i} \frac{d\langle x_i^{\beta_i} \rangle}{dt} - \frac{dV_{\beta_i}}{dt} \langle x_i^{\beta_i} \rangle \quad (3.69)$$

Avec :

$$V_e = V - \sum_{\alpha} V_{\alpha} - V_{\beta_i} \quad (3.70)$$

3.7 Conclusions partielles

Le modèle TITAN est capable de calculer les cinétiques de transformation au cours des traitements thermiques des alliages de titane.

Ce modèle se base sur une description géométrique simplifiées des différentes morphologies, permettant de décrire les évolutions du nombre de précipités, de leur taille et de leur fraction volumique par des lois analytiques simplifiées. Une description thermodynamique de type CalPhaD permet de tenir compte des évolutions des compositions chimiques des phases en considérant les éléments substitutionnels présents dans les alliages de titane, ainsi que l'élément interstitiel O.

L'ensemble du modèle se base sur l'hypothèse que la diffusion des éléments d'alliage est le mécanisme qui contrôle l'évolution des différentes morphologies de phase α . Une formulation générale basée sur l'équilibre local à l'interface est adaptée à chacune des morphologies, pour prédire l'évolution des fractions volumiques, des tailles caractéristiques et de la composition des phases.

Chapitre 4

Résultats

4.1 Démarche suivie

Rappelons que le sujet de cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une problématique industrielle très importante, qui est la prédiction des transformations de phases et des microstructures associées dans les alliages de titane. Disposant d'une corrélation entre caractéristiques microstructurales et propriétés mécaniques, un tel outil permet d'optimiser les gammes de traitements thermiques ou d'estimer l'impact de variations des paramètres des procédés. Le modèle TITAN a pour vocation de remplir ce rôle, mais son utilisation est complexe et il reste à identifier clairement les paramètres auxquels les prédictions sont les plus sensibles, en vue de sa validation et de son amélioration. Ce chapitre apportera des réponses sur ces aspects.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des calculs de cinétique de transformation en conditions isothermes pour différents alliages de titane. Nous distinguerons le domaine de formation des morphologies aux joints de grains $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ du domaine de formation de la morphologie intragranulaire α_{wi} parce que les mécanismes sont différents et parce que les difficultés numériques sont également de natures différentes.

Pour le domaine de températures où $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$ se forment, nous commencerons par présenter les résultats d'un calcul dans des conditions dites "de référence" pour illustrer les capacités du modèle TITAN dans le cas de l'alliage industriel Ti17 et pour une seule valeur d'énergie de joints de grains. Nous présentons les évolutions en fonction du temps des taux de phases/morphologies, des paramètres morphologiques et des différentes concentrations (moyennes dans les phases et aux interfaces α/β). Les évolutions des concentrations aux interfaces s'avèrent complexes car l'alliage considéré est multiconstitué. Pour mieux appréhender ce comportement complexe et le chemin cinétique au cours de l'avancement de la transformation, nous considérerons deux cas simplifiés.

- Dans un premier temps, nous étudierons la cinétique de transformation pour l'alliage Ti17, en supposant que les diffusivités chimiques sont les mêmes quel que soit l'élément.

-
- Dans un second temps, nous nous placerons dans le cas simple d'un alliage ternaire TiMoO permettant de visualiser les chemins cinétiques.

Contrairement au cas de référence choisi, un certain nombre de calculs (que nous ne présenterons pas dans ce manuscrit) nous ont permis d'identifier des données d'entrée affectant la stabilité numérique du modèle TITAN. Parmi les paramètres auxquels la stabilité est la plus sensible, mentionnons :

- l'épaisseur critique q^* d'apparition des lamelles de α_{wgb} ,
- l'espacement inter-lamellaire λ .

Nous présenterons donc des calculs réalisés dans les mêmes conditions que le cas de référence pour analyser la sensibilité du modèle à ces paramètres d'entrée. Contrairement à Di Napoli, qui avait choisi arbitrairement leurs valeurs, nous évaluerons leur impact sur les cinétiques de transformation.

Dans les premiers calculs (dits de référence) nous ne considérerons qu'une seule classe (valeur) d'énergie de joint de grains $\sigma_{\beta\beta}$. Néanmoins, une étude récente (Salib, 2015) a montré que la nature des joints de grains influence de manière importante la séquence de transformation et les cinétiques qui lui sont associées. C'est pourquoi nous étudierons l'influence de l'énergie de joints de grains sur les cinétiques et les morphologies, tout comme l'influence de la température de transformation.

A l'issue de cette étape, des résultats de calculs considérant une distribution d'énergies de joints de grains seront présentés.

Enfin, nous étendrons notre analyse du modèle à d'autres alliages de titane (Ti6242 et Ti6246). Cela permettra d'étudier l'influence de la composition sur les cinétiques de formation de la phase α , en comparaison à l'alliage Ti17, à force motrice de germination équivalente.

Pour le domaine α_{wi} , nous reprendrons la même démarche pour établir un cas de référence, qui nous permettra d'étudier par la suite la sensibilité du modèle au choix du rapport d'aspect des sphéroïdes a_s . Des évolutions inattendues des concentrations en O et Al en début de transformation nous mèneront à établir une seconde étude des diffusivités des éléments d'alliage pour mieux les comprendre.

4.2 Données d'entrée du modèle

4.2.1 Données thermodynamiques

Les données thermodynamiques utilisées sont issues de la base CalPhaD proposée par Saunders (1998). Ces données se présentent sous forme de deux fichiers contenant des paramètres correspondant aux deux phases α et β , et valides pour tout alliage de titane.

4.2.2 Données relatives à la géométrie du système et aux classes

- ★ *Taille des grains* : $d = 200\mu m$ pour tous les calculs effectués.
- ★ *Nombre de faces par grain* : $N_f = 14$ faces pour tous les calculs effectués. Ce nombre correspond à la représentation tétrakaidécaédrique du grain β , très souvent utilisée pour représenter la géométrie 3D d'un grain dans un polycristal.
- ★ *Paramètre de maille de la phase β* : $a_\beta = 3,32\text{\AA}$ à partir de mesures à température ambiante.
- ★ *Rapport d'aspect des sphéroïdes de α_{wi} , a_s* : On étudiera l'impact de ce paramètre dans la suite.

4.2.3 Énergies de joints de grains et d'interface

- ★ *Energies de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$* .

Le calcul de ces énergies s'appuie sur l'étude expérimentale de [Mraizika-Chaussy \(1996\)](#). Cet auteur a déterminé la distribution des désorientations de joints de grains β dans l'alliage β -Cez par EBSD. L'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ est calculée à partir de la fonction de distribution des désorientations en utilisant :

- La loi de Read et Shockley pour les faibles angles de désorientation ($<15^\circ$). Cette loi permet de calculer l'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ d'un joint de flexion, modélisé par un arrangement de dislocations, en fonction de l'angle de désorientation Θ qui sépare les deux grains considérés. Elle s'écrit de la façon suivante :

$$\sigma_{\beta\beta} = \sigma_0 \Theta (A - \ln \Theta) \quad (4.1)$$

où $\sigma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$ et $A = 4\pi(1-\nu)k_d$, μ étant le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson, et b le module du vecteur de Burgers des dislocations. k_d est un paramètre lié à l'énergie linéique de coeur des dislocations E_c :

$$E_c = k_d \mu b^2 \quad (4.2)$$

- La relation de Wolf pour les angles de désorientation plus importants ($>15^\circ$).

$$\sigma_{\beta\beta} = \sigma_0 \sin \Theta (A - \ln \sin \Theta) \quad (4.3)$$

Dans la plupart des calculs effectués sur les alliages étudiés, nous n'utilisons qu'une seule classe d'énergie de joints de grains (celle qui facilite le plus la germination) pour réduire les temps de calcul. Par ailleurs, nous avons considéré une distribution d'énergie de joints de grains (figure 4.1). Cette distribution a une forme identique à celle utilisée par [Di Napoli \(2010\)](#), mais le nombre de classes a été réduit. Enfin, pour les calculs menés pour obtenir un diagramme TTT, nous avons considéré 2 grains ayant chacun 14 faces. Ces conditions

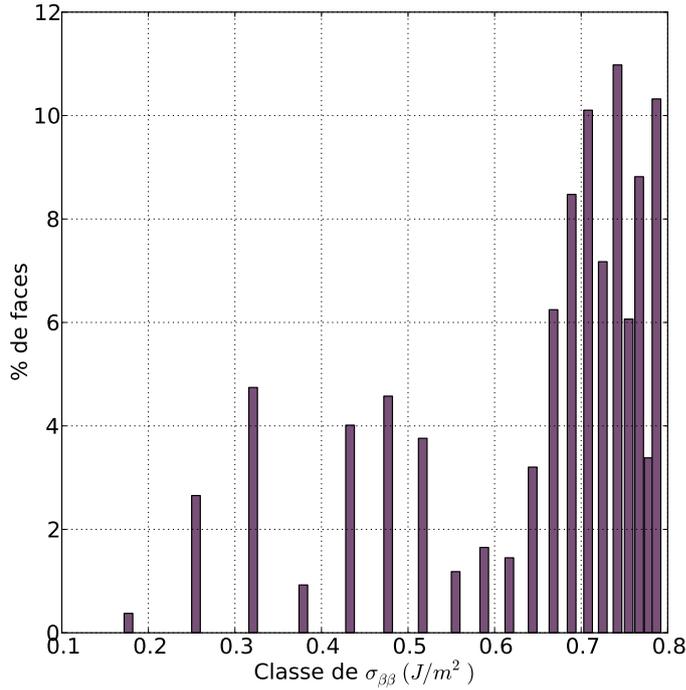


FIG. 4.1 – Distribution réduite des énergies de joints de grains correspondant à la distribution de désorientations mesurée par (Mraizika-Chaussy, 1996)

diffèrent de celle de Di Napoli (2010) qui a pris en compte 42 grains ayant 14 faces. Bien évidemment, nous nous sommes assurés que cette réduction du nombre de grains n’impacte pas les cinétiques de transformation.

- ★ *Énergies d’interface α/β* : $\gamma_a = 0,4J/m^2$, $\gamma_b = 0,02J/m^2$, et $\gamma_i = 0,05J/m^2$ maintenues constantes pour l’ensemble des calculs (Menon & Aaronson, 1986; Zhrebtsov *et al.*, 2010).

4.2.4 Données relatives aux éléments d’alliage

- ★ *Alliages étudiés* :

Nous avons choisi de réaliser nos calculs pour trois alliages industriels, le Ti17, le Ti6242 et le Ti6246, dont les compositions nominales sont données dans le tableau 4.1 :

Les températures de transus T_β valent respectivement 890°C, 996°C et 958°C pour le Ti17, le Ti6242 et le Ti6246 (Da Costa Teixeira, 2005; Le Berre & Aeby-Gautier, 2010; Bein, 1996). Tous les éléments considérés sont des éléments substitutionnels, hormis l’oxygène qui est un élément interstitiel. Dans nos calculs, nous ne considérons pas les éléments Zr et Sn, compte tenu de leur faible partition entre les phases α et β (en exemple, voir diagramme binaire Ti-Zr figure 4.68 en annexe).

- ★ *Diffusivités* :

% mass.	Ti	Al	Cr	Mo	Sn	Zr	O
Ti17	Bal.	5	4	4	2	2	0,1
Ti6242	Bal.	6	-	2	2	4	0,1
Ti6246	Bal.	6	-	6	2	4	0,1

TABLE 4.1 – Composition des alliages de titane considérés.

Elles sont calculées à partir de la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp -\frac{E_a}{R_g T} \quad (4.4)$$

où R_g est la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, et E_a l'énergie d'activation. Dans les calculs qui suivent, nous n'avons considéré que la diffusion dans la phase β pour simplifier l'analyse des résultats déjà complexes. Les différentes valeurs du coefficient D_0 et de l'énergie E_a des différents éléments d'alliage dans la phase β sont reportées dans le tableau 4.2, et les diffusivités sur la figure 4.2.

Elément	$D_0(m^2/s)$	$E_a(kJ/mol)$
Al	$6,58 \times 10^{-9}$	113
Cr	$2,84 \times 10^{-7}$	150
Mo	$5,54 \times 10^{-8}$	147
O	$1,40 \times 10^{-5}$	138

TABLE 4.2 – Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation des diffusivités des éléments d'alliage dans la phase β , d'après Di Napoli (2010).

L'analyse des données de la littérature montre des disparités importantes sur les valeurs des diffusivités, notamment celle de l'oxygène. Une étude sur la sensibilité de ce paramètre est présentée dans la suite du document.

4.2.5 Données relatives aux morphologies

★ Epaisseurs critiques de α_{gb}

Pour l'alliage Ti17, les épaisseurs à partir desquelles on a formation de α_{wgb} ont été déduites de mesures expérimentales sur un alliage proche, le β -Cez, effectuées par Laude (1997). Ces mesures sont reportées en rouge sur la figure 4.3, ainsi que la fonction suivante :

$$e^* = \frac{1}{2}(7,98 \times 10^{-11}T^2 - 9,59 \times 10^{-8}T + 2,93 \times 10^{-5}) \quad (4.5)$$

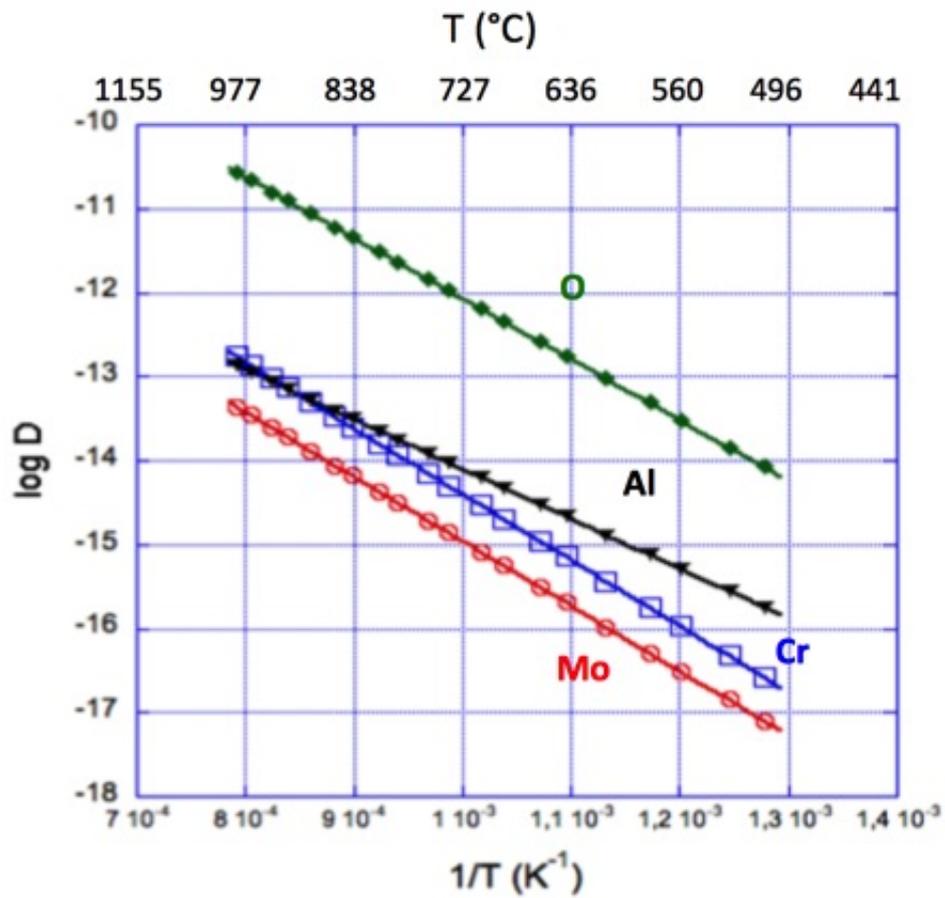


FIG. 4.2 – Evolution des diffusivités des éléments d’alliage dans la phase β en fonction de la température (Liu & Welsch, 1988; Héricher, 2004).

utilisée dans le modèle pour le Ti17. Pour l'alliage Ti6242, nous avons procédé de la même manière en mesurant des épaisseurs de α_{gb} sur des images de microscopie optique obtenues par [Le Berre & Aeby-Gautier \(2010\)](#). Nous en avons déduit l'expression suivante, représentée sur la figure 4.4 :

$$e^* = \frac{1}{2}(2,41590 \times 10^{-6}T^3 - 6,36157 \times 10^{-3}T^2 + 5,58658T - 1,63486 \times 10^3) \times 10^{-6} \quad (4.6)$$

Pour les deux équations précédentes, la température est en degrés Celcius, et les épaisseurs critiques obtenues en mètre.

★ *Épaisseurs des lamelles de α_{wgb} en fin de transformation*

Ces épaisseurs permettent de calculer l'espacement λ entre les plaquettes de α_{wgb} , en les divisant par la fraction de phase α d'équilibre estimée par ThermoCalc : $\lambda = q_{eq}/f_{eq}$, q_{eq} et f_{eq} sont respectivement l'épaisseur et le taux de phase α à l'équilibre (cf. Chapitre 3, section 4.3.1.3).

Les épaisseurs des lamelles ont été mesurées à partir de micrographies d'échantillons transformés dans des conditions contrôlées pour les alliages Ti17 et Ti6242 ([Aeby-Gautier et al., 2011](#); [Maury et al., 2018](#); [Le Berre & Aeby-Gautier, 2010](#)). Les résultats sont portés figure 4.5.

★ *Facteur d'aspect des précipités α_{wi}*

Ce paramètre a été déterminé en se basant sur des microstructures réelles. Pour l'alliage

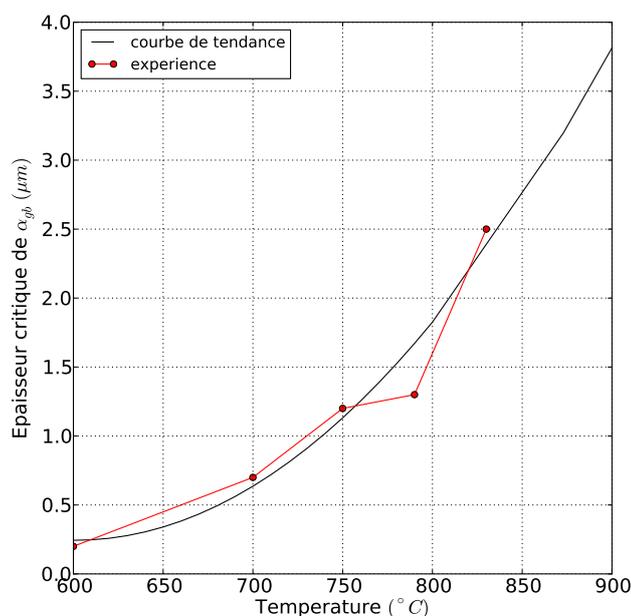


FIG. 4.3 – Épaisseurs critiques de α_{gb} pour l'alliage β -cez.

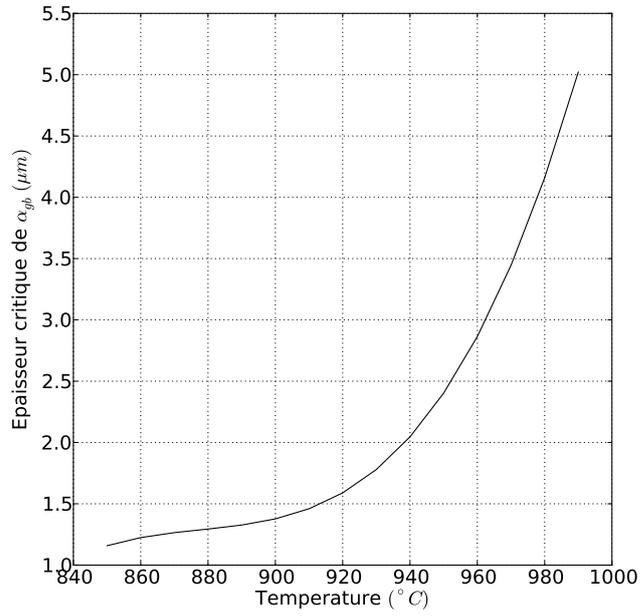


FIG. 4.4 – Epaisseurs critiques de α_{gb} pour l’alliage Ti6242.

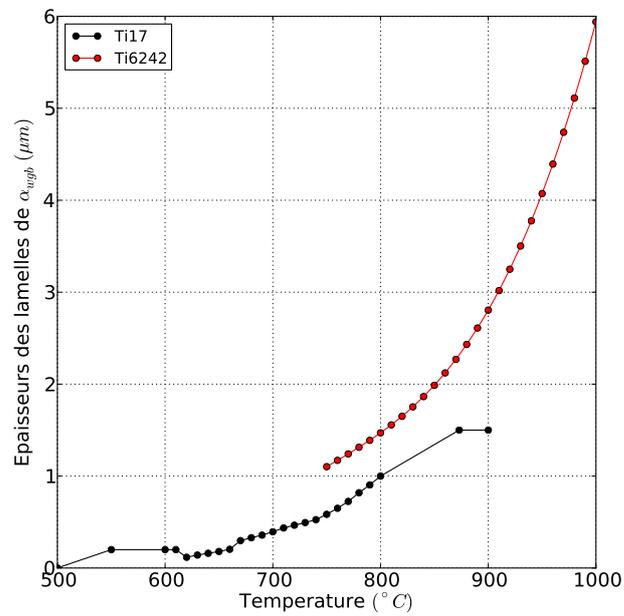


FIG. 4.5 – Epaisseurs des lamelles dans les alliages Ti17 et Ti6242 en fonction de la température.

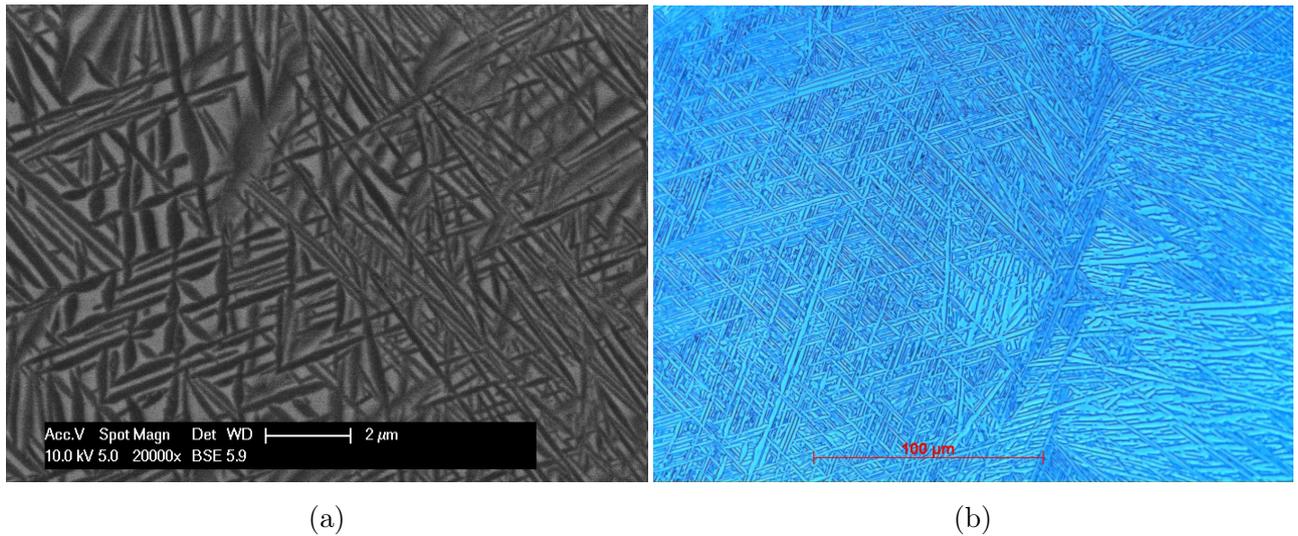


FIG. 4.6 – Micrographies obtenues après transformation isotherme pour (a) Ti17 (Micrographies MEB, [Maury *et al.* \(2018\)](#)), à 650°C et (b) Ti6242 (Micrographie au microscope optique, [Le Berre & Aeby-Gautier \(2010\)](#)), à 850°C.

Ti17, [Di Napoli \(2010\)](#) a déterminé la valeur de 0,028 à partir de micrographies obtenues au MEB (figure 4.6a).

Concernant l’alliage Ti6242, nous avons procédé de la même façon en utilisant une série d’images MEB (figure 4.6b) issues du travail de [Le Berre & Aeby-Gautier \(2010\)](#).

Pour les calculs sur l’alliage Ti6246, nous avons repris les mêmes paramètres que l’alliage Ti6242.

4.3 Cinétiques isothermes dans le domaine $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$

4.3.1 Analyse complète d'une cinétique isotherme pour un maintien à 810°C

Nous procédons dans cette section à l'analyse d'un cas que nous appellerons "cas de référence", qui nous permet d'illustrer les capacités du modèle, et à partir duquel nous pourrions étudier sa sensibilité à certains paramètres d'entrée.

4.3.1.1 Capacités du modèle TITAN : résultats issus du calcul

Sur la figure 4.7, sont portées les évolutions des taux de phase α total, des différentes morphologies de phase α , et des deux régions de phase β . Ce calcul a été effectué sur l'alliage Ti17, pour une classe d'énergie de joint de grain ($\sigma_{\beta\beta} = 0,787 J/m^2$), pour un maintien isotherme à 810°C.

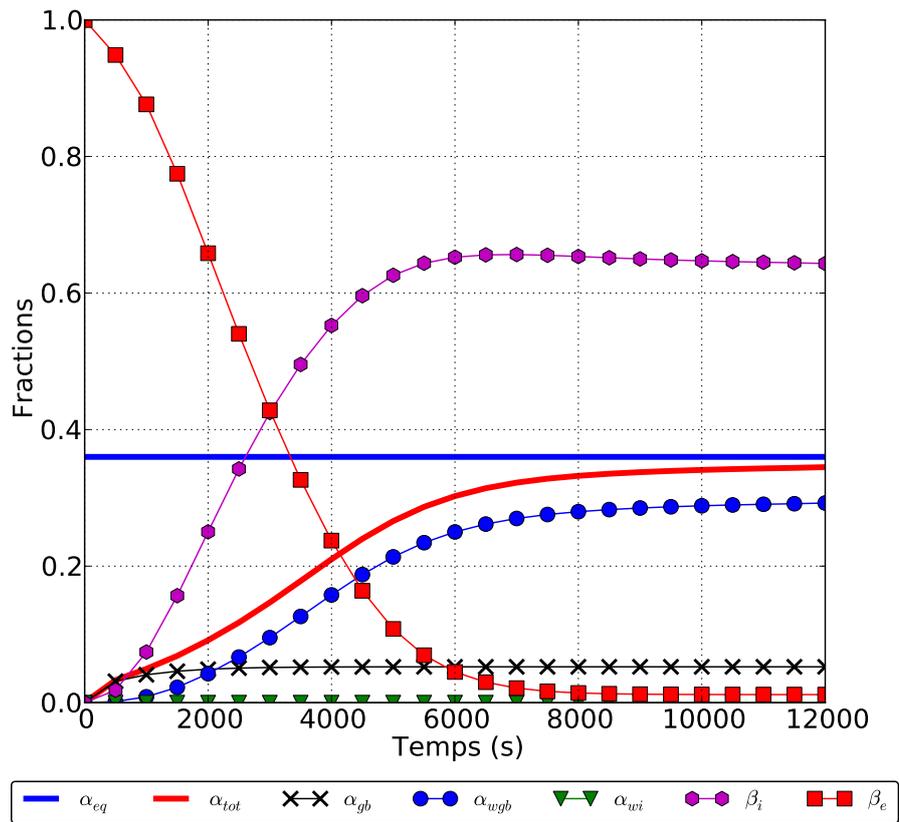


FIG. 4.7 – Evolution de la fraction de phase α , et des fractions des différentes morphologies lors d'une transformation à 810°C - comparaison avec la fraction d'équilibre final donnée par ThermoCalc.

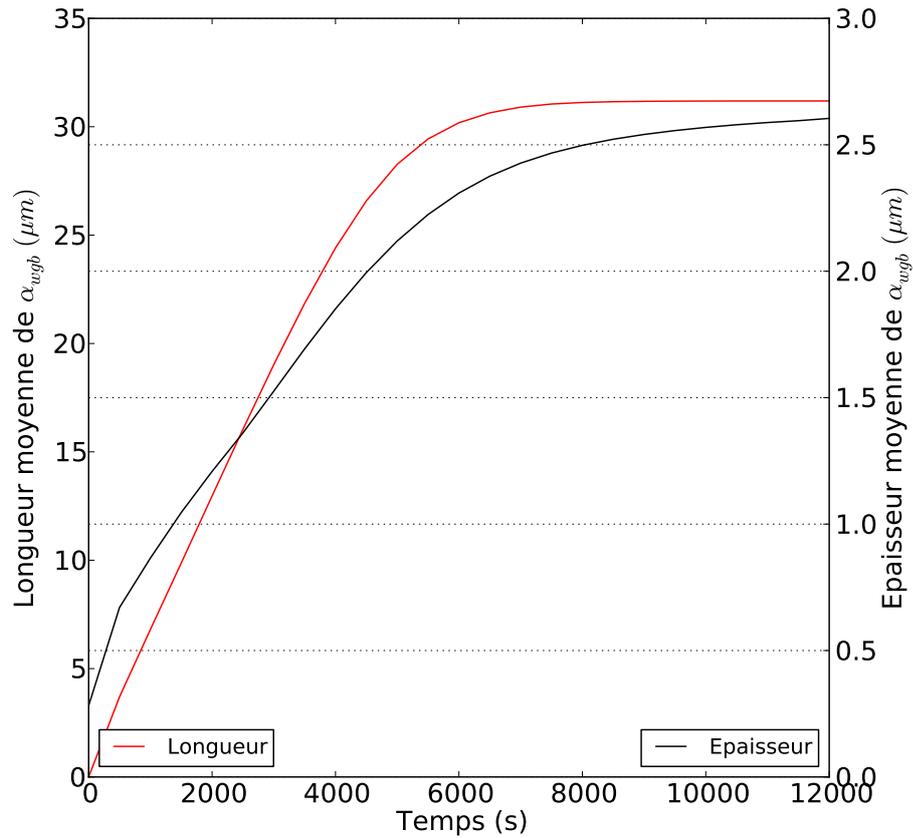


FIG. 4.8 – Evolution des paramètres morphologiques de α_{wgb} : longueur et épaisseur moyennes des plaquettes lors d'une transformation à 810°C.

On remarque qu'en fin de transformation, la fraction de la phase α calculée est pratiquement celle prédite par ThermoCalc. On peut attribuer le léger écart au fait qu'on ne considère pas de diffusion dans la phase α , de telle sorte que la composition de la phase α est hétérogène en fin de transformation comme nous le verrons.

Concernant les morphologies, le modèle prédit que seules α_{gb} et α_{wgb} sont présentes, ce qui est en accord avec le diagramme TTT de l'alliage figure 1.7. On note un peu moins de 30% de α_{wgb} et environ 8% de α_{gb} . La région intralamellaire β_i occupe environ 65% du volume. Sa fraction passe par un maximum vers 6000 s puis décroît légèrement en raison de l'épaississement des plaquettes prédominant sur l'allongement au delà de 6000 s. A l'issue de la transformation, les colonies de α_{wgb} remplissent quasi-intégralement le grain β , et la fraction de β_e tend vers 0.

Sur la figure 4.8, sont portées les évolutions de l'épaisseur et de la longueur moyennes de α_{wgb} en fonction du temps. En fin de transformation, ces plaquettes ont atteint une longueur de 32 μm et une épaisseur de 2,6 μm . On note un ralentissement de l'évolution de la longueur moyenne vers 6000 s alors que l'épaisseur continue d'augmenter en adéquation avec la diminution de β_i

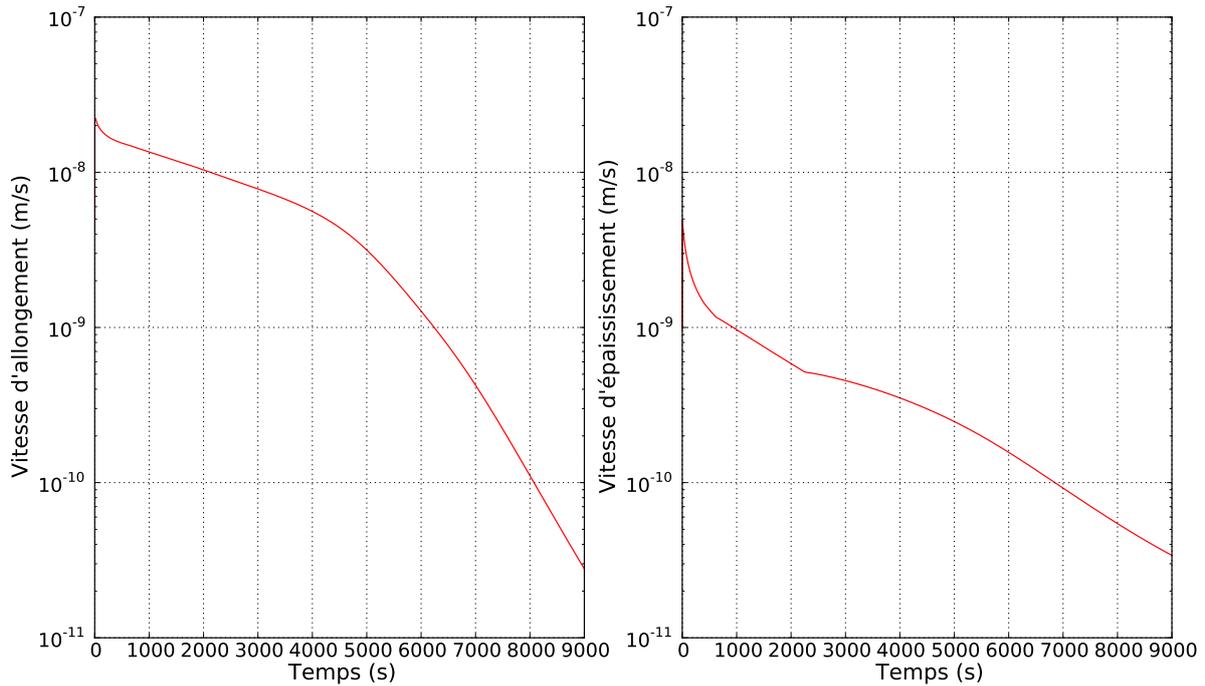


FIG. 4.9 – L'évolution des vitesses d'allongement et d'épaississement de lamelles de α_{wgb} pour une transformation isotherme à 810°C.

après 6000 s. L'évolution des vitesses d'allongement et d'épaississement des plaquettes sont en accord avec ces observations comme le montre la figure 4.9. On peut noter que l'allongement est cinq fois plus rapide (23nm/s) que l'épaississement (4,8nm/s) en début de transformation.

Intéressons nous maintenant aux évolutions des concentrations des éléments chimiques dans les différentes morphologies : nous avons porté figure 4.10 les évolutions de Al, Cr, Mo et O en fonction du temps dans les différentes morphologies de phase α et régions de phase β . Notons qu'il s'agit de fractions massiques, et ce dans toute la suite du document.

On note une partition attendue des éléments d'alliages dans les différentes morphologies : des concentrations en Al et en O plus importantes dans les précipités de phase α et plus faibles dans les régions de phase β , et inversement pour Cr et Mo.

La décroissance des éléments α -gènes dans la région β_i (vert) est plus rapide que dans β_e (violet). Cet appauvrissement est dû au déplacement de l'interface α_{wgb}/β_i résultant de l'épaississement des lamelles.

On note également que la concentration en Al dans la morphologie α_{gb} est sensiblement constante à 810°C tout au long de l'avancement de la transformation, en restant proche de 6%. Pour la morphologie α_{wgb} , la concentration en Al croît légèrement aux premières secondes puis décroît légèrement pour rejoindre la concentration moyenne dans α_{gb} vers la fin de la transformation. Par ailleurs, on note l'appauvrissement du grain β en éléments α -gènes avec l'avancement de

la transformation.

Concernant l'oxygène, on note une forte partition de cet élément entre les deux phases. Ceci confirme le fort caractère α -gène de cet élément. Les premières plaquettes de α_{wgb} sont très riches en O (environ 5000 ppm). On peut attribuer ce comportement particulier à la position des premières conodes interfaciales déterminée par le contraste entre les diffusivités des éléments d'alliage et les longueurs de diffusion initialement très faibles, comme le confirment les concentrations aux interfaces figure 4.11. Par la suite, la concentration moyenne en O décroît dans les plaquettes au fur et à mesure que celles-ci croissent. On note un léger ralentissement de cette décroissance vers 700s, lié au changement de régime qu'on peut observer sur la vitesse d'épaississement au même temps. Vers la fin de la transformation, la concentration moyenne en O dans les plaquettes va en deçà de la valeur à l'équilibre prédit par ThermoCalc. La concentration de O dans la morphologie α_{gb} décroît légèrement en début de transformation puis reste à 5400 ppm bien au dessus de la valeur à l'équilibre global lorsque toute sa surface est recouverte par α_{wgb} . Les écarts entre les limites vers lesquelles les concentrations tendent et les prédictions de ThermoCalc sont simplement dus à l'absence de diffusion dans α : la composition moyenne d'une morphologie α est l'intégration dans le temps de la composition interfaciales et ne peut pas tendre vers l'équilibre complet. Si on recalcule la composition d'équilibre final du sous-système excluant la morphologie α_{gb} , la plus loin de l'équilibre, on obtient les concentrations vers lesquelles tendent les morphologies α_{wgb} , β_i et β_e , comme le montrent les figure 4.12 et figure 4.13. Ceci s'applique à toutes les concentrations dans la morphologie α_{wgb} et les régions de phase β .

La forte teneur en O dans les plaquettes en début de transformation peut également être imputée à l'effet Gibbs-Thomson : le rayon de courbure étant très faible aux premiers instants, il est probable que cet effet contribue de manière significative à l'augmentation de la teneur en O, d'autant plus que la topologie du diagramme d'équilibre est complexe.

Les évolutions des concentrations en Cr et en Mo présentent des évolutions assez similaires pour les morphologies de phase α , en restant proches de la concentration finale. La phase β quant à elle, s'enrichit en éléments β -gènes. La zone intralamellaire β_i s'enrichit dès les premiers instants de la transformation, lors de la formation des colonies. car elle correspond à des régions confinées entre les lamelles de α_{wgb} s'homogénéisant rapidement. Les concentrations en Mo et Cr augmentent moins rapidement dans la région β_e , car le volume concerné est plus grand que pour β_i , et donc les longueurs de diffusion sont plus importantes. On note également qu'on tend plus rapidement vers l'équilibre dans le cas de Cr comparé à Mo, ce dernier étant l'élément qui diffuse le plus lentement.

En ce qui concerne les évolutions des concentrations aux interfaces α_{wgb}/β_e et α_{wgb}/β_i (figure 4.12), elles sont assez complexes, et pour la plupart, difficiles à comprendre de manière intuitive, car elles mettent en jeu des équilibres locaux au cours de la croissance pour un alliage multiconstitué. Pour mieux comprendre ces évolutions, nous analysons des cas plus simples, notamment des alliages ternaires (section 4.3.4.1), ou encore un cas où toutes les diffusivités

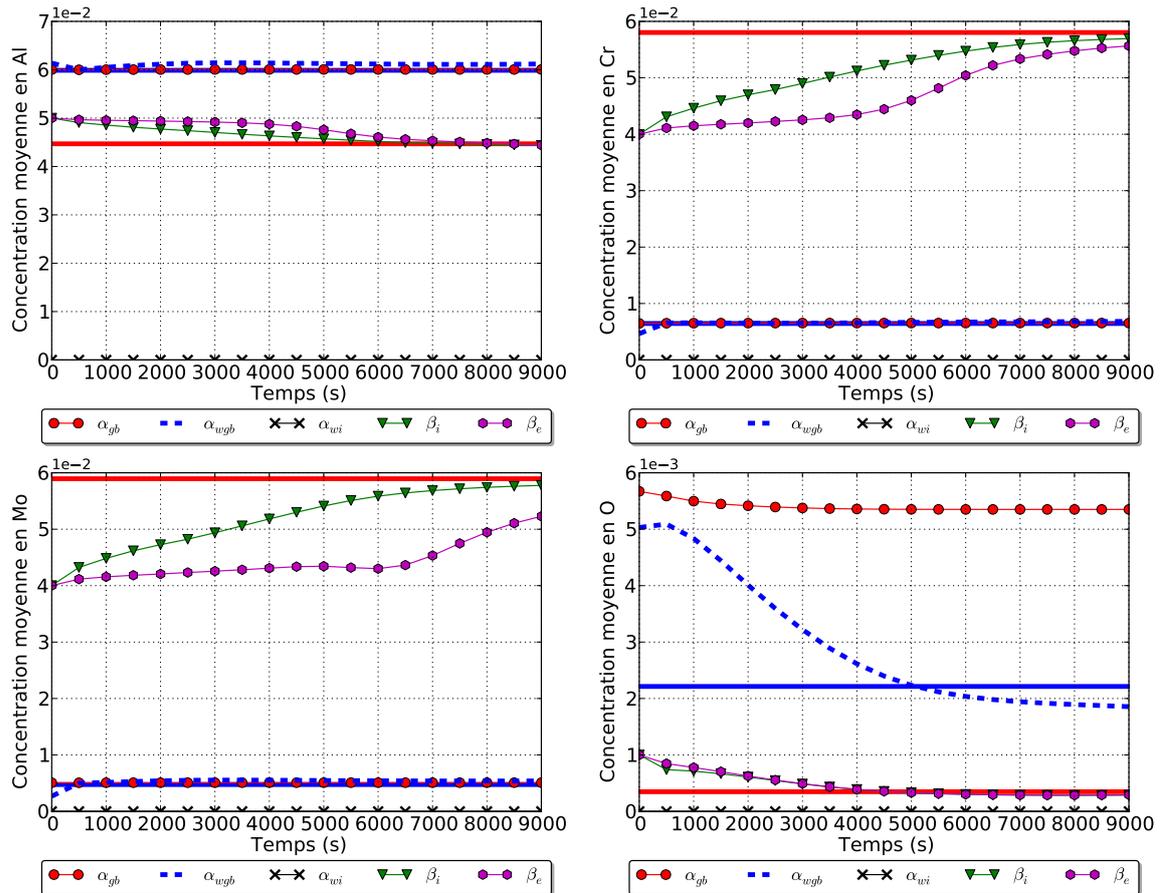


FIG. 4.10 – Évolution des concentrations moyennes des morphologies de phase α et des régions de phase β pour une transformation isotherme à 810°C. Traits pleins horizontaux : concentrations d'équilibre final données par ThermoCalc (α en bleu et β en rouge).

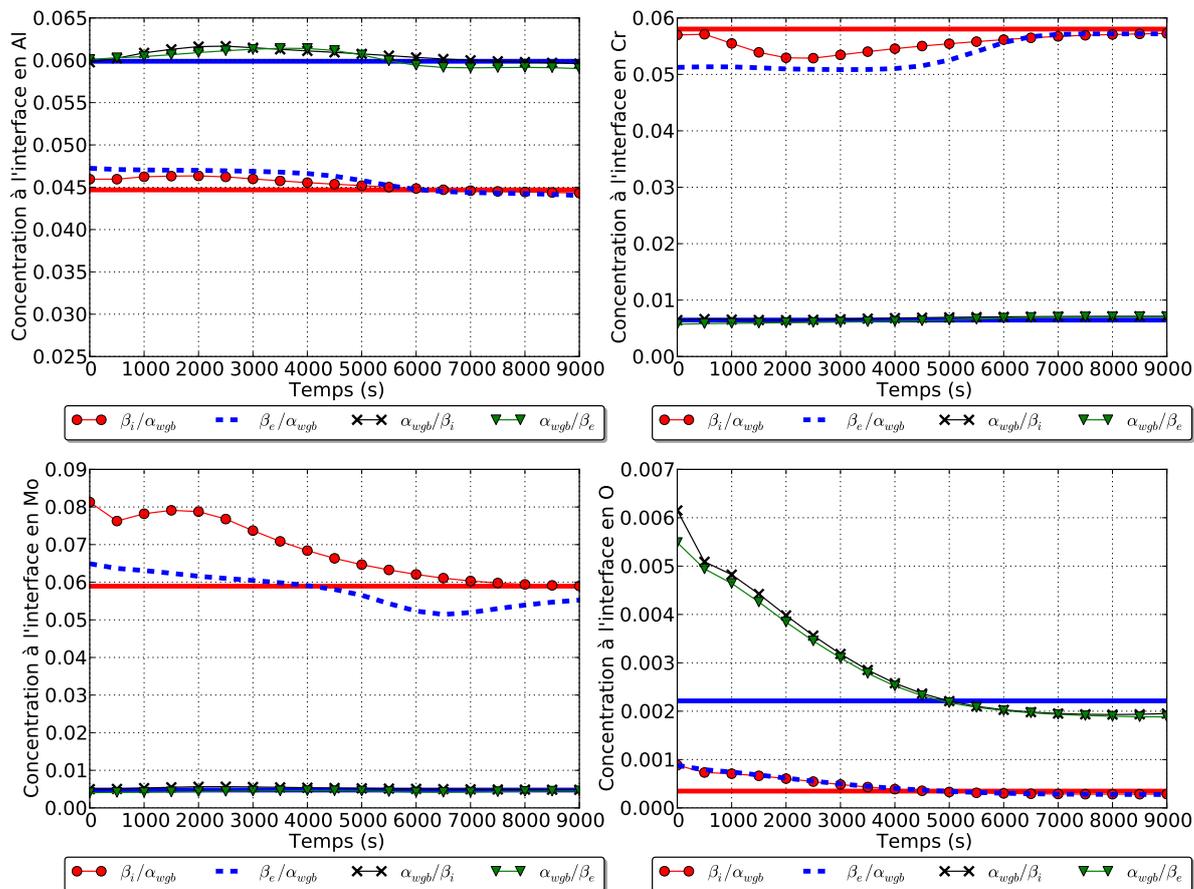


FIG. 4.11 – Évolution des concentrations interfaciales des morphologies de phase α et des régions de phase β pour une transformation isotherme à 810°C. Traits pleins horizontaux : concentrations d'équilibre prédites par ThermoCalc (α en bleu et β en rouge).

sont supposées égales.

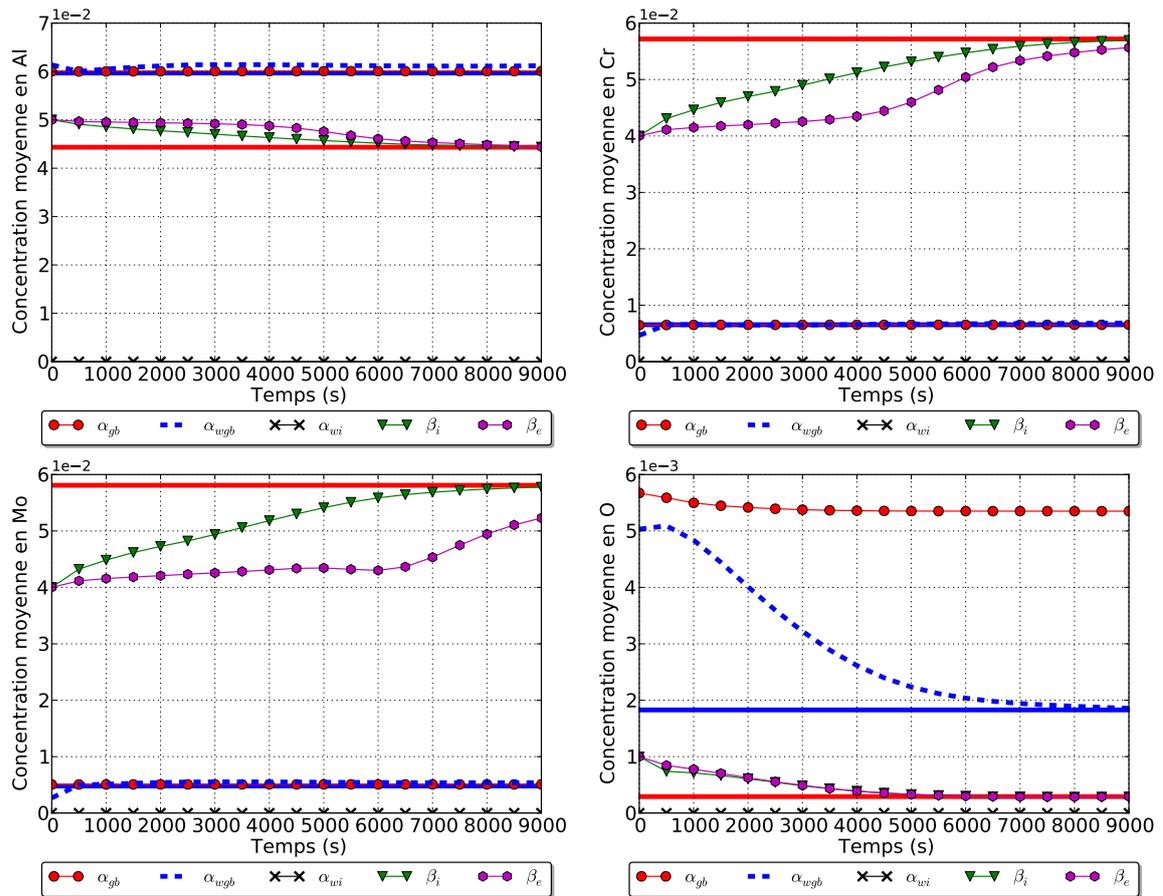


FIG. 4.12 – Évolution des concentrations moyennes des morphologies de phase α et des régions de phase β pour une transformation isotherme à 810°C . Traits pleins horizontaux : concentrations d'équilibre prédites par ThermoCalc (bleus pour α et rouges pour β) calculées sur le sous-système excluant α_{gb} .

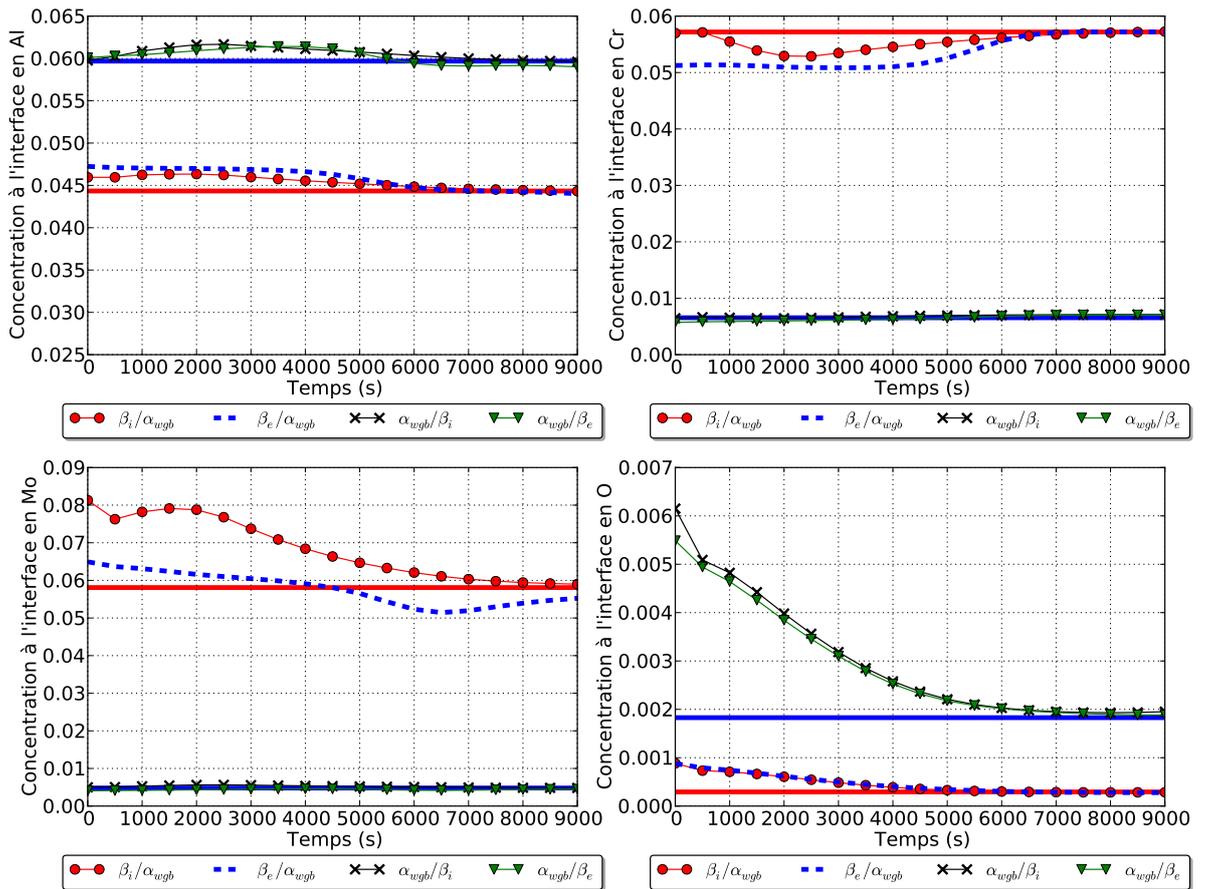


FIG. 4.13 – Évolution des concentrations aux interfaces des morphologies de phase α et des régions de phase β pour une transformation isotherme à 810°C . Traits pleins horizontaux : concentrations d'équilibre prédites par ThermoCalc (bleus pour α et rouges pour β) calculées sur le sous-système excluant α_{gb} .

4.3.1.2 Influence de la diffusivité des éléments d'alliage sur les cinétiques

Dans cette partie, nous analysons les prédictions de TITAN lorsque toutes les diffusivités des éléments d'alliage sont les mêmes.

Nous considérons une transformation isotherme à 810°C pour l'alliage Ti17, avec une unique classe d'énergie de joint de grain $\sigma_{\beta\beta} = 0,787\text{J}/\text{m}^2$, et une taille de grain de $200\mu\text{m}$. Les diffusivités des différents éléments d'alliages sont toutes choisies égales à celle du Cr.

Nous portons figure 4.14 l'évolution des taux de la phase α et de ses morphologies en fonction du temps. Ces évolutions sont très semblables à celles du calcul de référence dans le Ti17 (figure 4.7) : la première étape est associée à la germination et la croissance de α_{gb} ; la seconde à l'apparition et la croissance des colonies de α_{wgb} . L'équilibre est pratiquement atteint en fin de transformation. Cependant la cinétique de transformation est nettement plus rapide.

Les évolutions des concentrations moyennes des éléments chimiques et de leurs concentrations aux interfaces sont portées figures 4.15 et 4.16. Les évolutions des concentrations dans β sont à nouveau assez similaires à celles du cas de référence de la section 4.3.1 (par exemple figure 4.10). On peut noter cependant que les régions intracoloniaires β_i s'homogénéisent plus rapidement que dans le cas de référence. En revanche, il faut souligner que les concentrations dans la phase α se confondent avec les concentrations de l'équilibre final (traits bleus horizontaux), à la différence du cas de référence. L'hétérogénéité de composition pour les différentes mor-

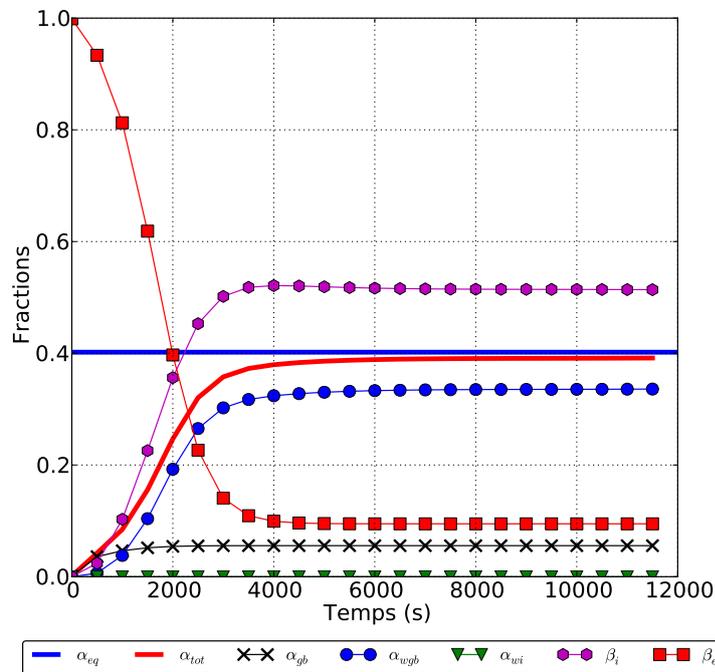


FIG. 4.14 – Evolution de la fraction totale de phase α et les fractions de ses différentes morphologies et des zones de phase β - Comparaison avec le taux d'équilibre calculé par ThermoCalc.

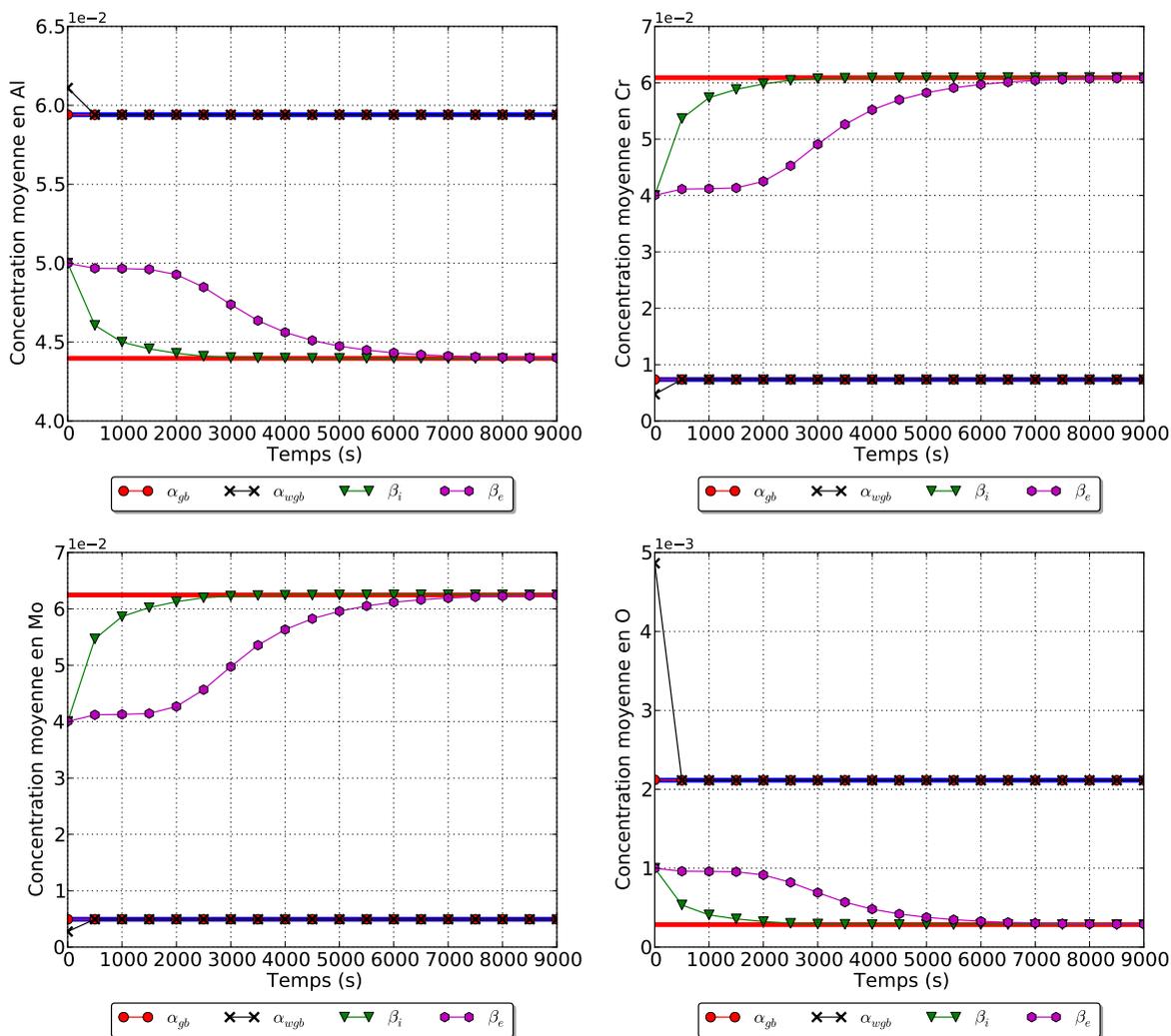


FIG. 4.15 – Evolution des concentrations moyennes des morphologies de phase α et des régions de phase β pour une transformation isotherme à 810°C. Traits pleins horizontaux : concentrations d'équilibre prédites par ThermoCalc (α en bleu et β en rouge).

phologies de phase α observée dans les calculs des sections précédentes est donc le résultat des chemins cinétiques complexes engendrés par les différences de diffusivité des éléments d'alliage.

Sur la figure 4.16, nous avons tracé l'évolution des concentrations aux interfaces α_{wgb}/β_e et α_{wgb}/β_i . Contrairement au cas de référence, les concentrations sur les flancs des lamelles (α_{wgb}/β_i et β_i/α_{wgb}) sont confondues avec les concentrations de l'équilibre final. En effet, lorsque toutes les diffusivités sont égales, Coates (1972) a montré que les conodes opératives et finales étaient identiques. La déviation des concentrations en pointe des lamelles (α_{wgb}/β_e et β_e/α_{wgb}) par rapport à la conode finale peut-être imputée à l'effet Gibbs-Thomson (section 3.4.1). En effet, l'écart est plus important en début de transformation lorsque les rayons de courbure des extrémités sont petits, puis s'amenuise à mesure que la croissance des colonies ralentit et que les rayons de courbure augmentent. L'analyse de ce cas modèle permet donc de mieux appréhender la complexité des chemins cinétiques observés dans le cas de référence figure 4.13, qui est clairement à attribuer au contraste des diffusivités.

Cette analyse est complétée, section 4.3.4.1, par l'étude d'un alliage ternaire, qui nous permettra aisément de visualiser ces chemins cinétiques sur des coupes isothermes, ainsi que leur forte dépendance au contraste de diffusivités.

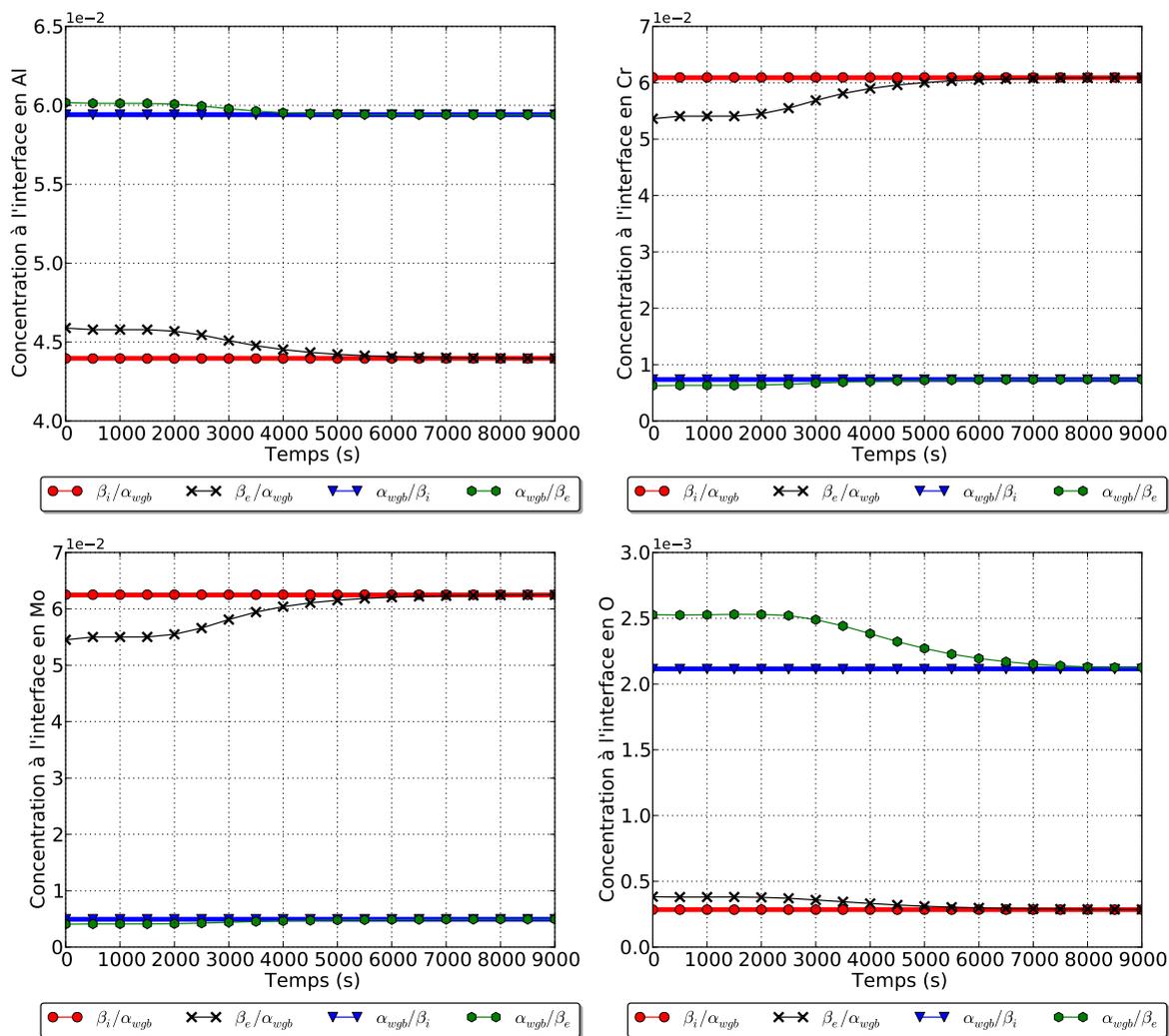


FIG. 4.16 – Evolution des concentrations interfaciales des morphologies de phase α et des régions de phase β pour une transformation isotherme à 810°C. Traits pleins horizontaux : Les concentrations d'équilibre prédites par ThermoCalc (α en bleu et β en rouge).

4.3.1.3 Sensibilité du modèle aux paramètres d'entrée q^* et λ

L'analyse de divers calculs du type du cas de référence, a mis en exergue des problèmes de stabilité du modèle TITAN pour certains jeux de données d'entrée bien spécifiques.

Parmi les paramètres les plus impactants sur cette stabilité, nous notons l'épaisseur critique q^* d'apparition des lamelles de α_{wgb} ainsi que leur espacement interlamellaire λ .

En ce qui concerne l'épaisseur critique q^* , ce paramètre ayant été défini en accord avec la simplification géométrique adoptée pour la morphologie α_{wgb} , il n'est donc pas possible de suggérer des mesures expérimentales pour le préciser de manière réaliste. Nous allons montrer dans la suite que le choix "arbitraire" de ce paramètre, pour se conformer au modèle géométrique de la morphologie α_{wgb} défini dans TITAN, n'influence que très peu la cinétique finale. Néanmoins, un choix judicieux de ce paramètre permet de contourner les problèmes de stabilité du modèle. Le paramètre d'espacement interlamellaire λ est quant à lui le plus impactant sur l'évolution des cinétiques. Son choix doit donc se faire en cohérence avec les observations microscopiques.

Influence de l'épaisseur critique q^* d'apparition des lamelles de α_{wgb}

Comme énoncé précédemment, nous allons évaluer l'influence de l'épaisseur critique des plaquettes q^* sur les cinétiques de transformation.

Pour ce faire, nous choisissons les mêmes conditions de calcul que le cas de référence : soit l'alliage Ti17, dans lequel tous les joints de grain ont la même énergie $\sigma_{\beta\beta} = 0,787J/m^2$ (une

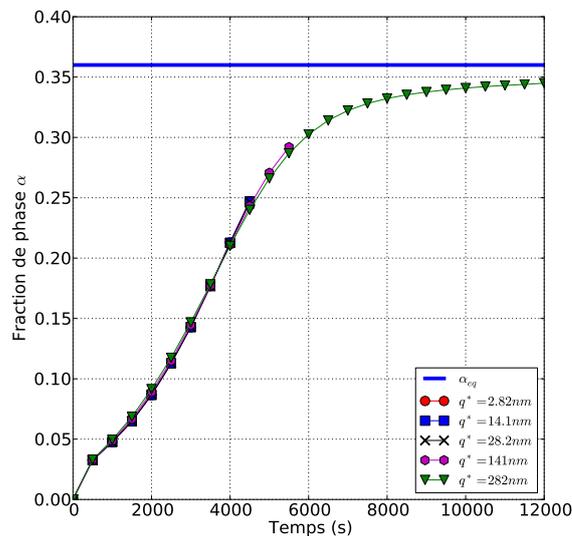


FIG. 4.17 – Évolution de la fraction de phase α totale en fonction du temps, lors d'une transformation isotherme à $810^\circ C$, pour différentes valeurs de q^* . L'équilibre prédit par ThermoCalc est représenté par la ligne horizontale bleue.

classe), soumis à un maintien isotherme de 810°C . Nous avons fait varier l'ordre de grandeur de q^* à partir de la valeur proposée par Di Napoli (2010), égale au diamètre des germes critiques de α_{gb} .

Nous portons figure 4.17 l'évolution de la fraction de phase α pour q^* allant de $2,82\text{nm}$ à 282nm .

Ainsi, pour q^* égale à 282nm , f_{α} s'approche de l'équilibre prédit par ThermoCalc (ligne bleue horizontale) au bout de 12000 s . Le diagramme TTT expérimental de l'alliage figure 1.7 prévoit que la transformation est complète à 90% en 20000 s . On peut considérer que pour un calcul sur un temps total plus long, f_{α} continuerait de s'approcher de l'équilibre. En revanche, on remarque que pour des valeurs de q^* plus faibles, les résultats de calculs sont voisins de ceux obtenus pour $q^* = 282\text{nm}$, mais les calculs s'interrompent bien avant la saturation de f_{α} . L'analyse de l'ensemble des données montre que c'est l'épuisement de la matrice β_e qui empêche la poursuite des calculs.

L'évolution des paramètres morphologiques des plaquettes de α_{wgb} apparait sur la figure 4.18. L'augmentation de q^* conduit à une augmentation d'environ 13% de l'épaisseur moyenne et une diminution d'environ 13% de la longueur moyenne. Comme l'illustre clairement la figure 4.19 sur laquelle nous avons reporté l'épaisseur et la longueur des plaquettes en fonctions de q^* . Enfin, il est apparu que les calculs pour $q^* < 282\text{nm}$ s'arrêtent brutalement sans tendre asymptotiquement vers une valeur constante aux temps longs. La raison en est que pour les valeurs faibles de q^* , la croissance des colonies de α_{wgb} ne subit aucun ralentissement induit par l'enrichissement de β_e en éléments β -gènes. Ce comportement est clairement visible sur l'évolution

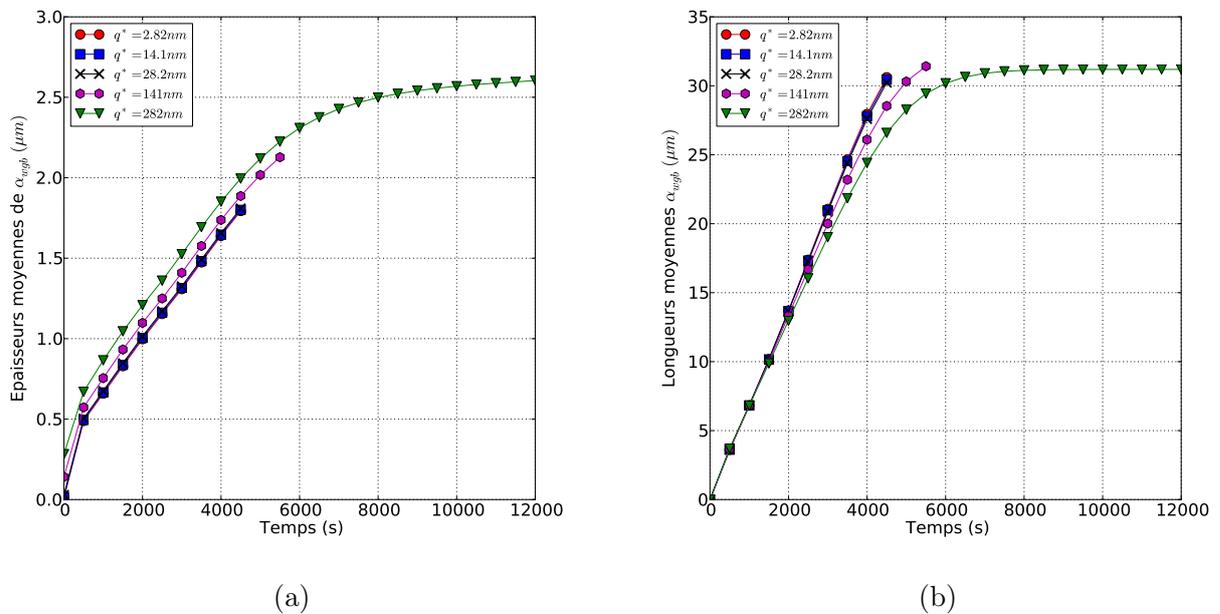


FIG. 4.18 – Évolution en fonction du temps des (a) épaisseurs et (b) longueurs moyennes des lamelles de α_{wgb} , lors d'une transformation isotherme à 810°C , pour différentes valeurs de q^* .

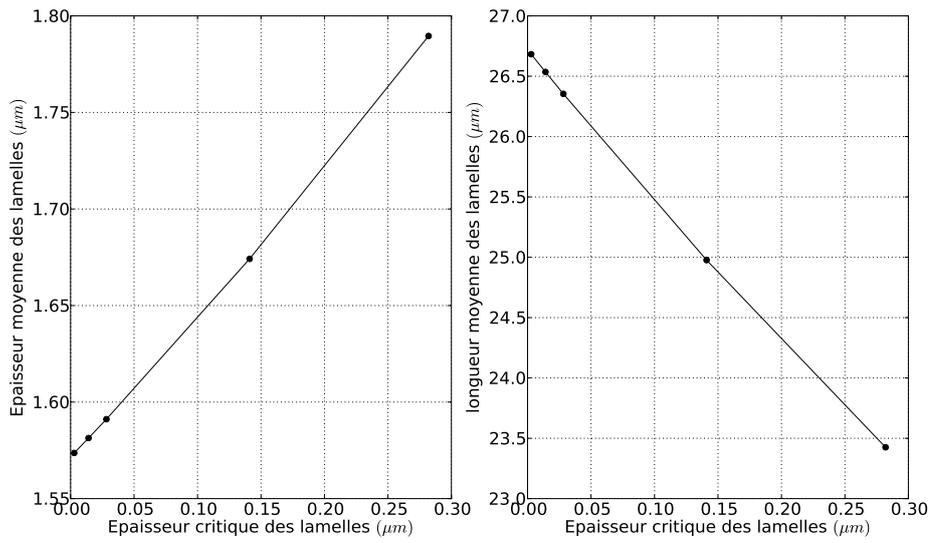


FIG. 4.19 – Épaisseur et longueur moyennes des lamelles de α_{wgb} en fin de transformation en fonction de q^* .

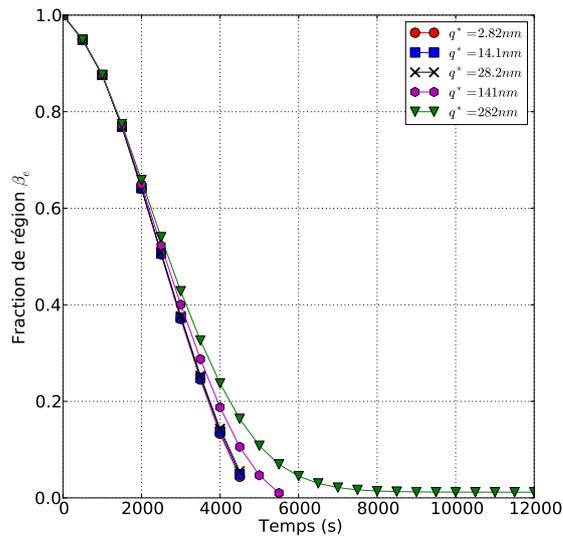


FIG. 4.20 – Évolution de la fraction de β_e , pour différentes valeurs de q^* , lors d'une transformation isotherme à 810°C .

de la fraction de β_e sur la figure 4.20.

Malgré de nombreuses analyses, nous n'avons pas réussi à comprendre l'origine de ce comportement singulier.

Dans la suite des calculs, nous allons tenir compte de ce point pour tous les alliages et les températures traitées. On trouvera également le récapitulatif des valeurs adoptées pour ce

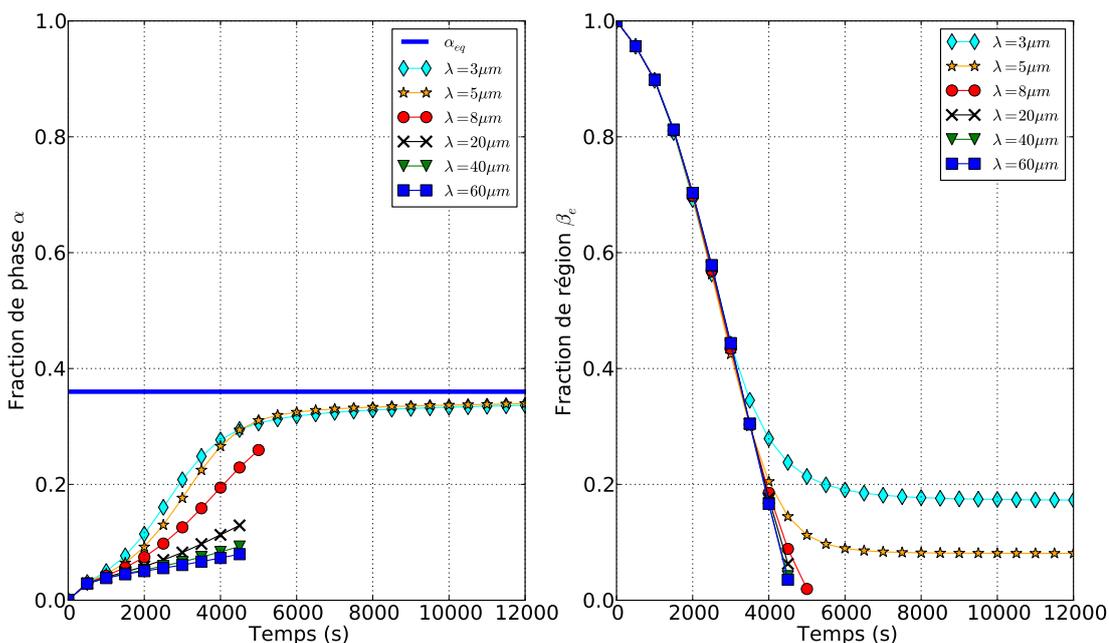


FIG. 4.21 – Les évolutions des fractions de phase α et de région β_e en fonction du temps, pour différentes valeurs de λ , pour une transformation isotherme à 810°C - comparaison avec l'équilibre final donné par ThermoCalc.

paramètre en choisissant des valeurs de q^* suffisamment grandes pour éviter ce comportement pour les différentes conditions.

Influence de l'espacement λ entre les lamelles de α_{wgb}

L'espacement entre les lamelles λ est le paramètre qui impacte le plus la cinétique de transformation. Pour le calculer, on tient compte à la fois de la fraction de phase α d'équilibre calculée par ThermoCalc, et des épaisseurs des lamelles de α_{wgb} mesurées expérimentalement (figure 4.5). Or ces mesures réalisées sur des micrographies présentent une certaine variabilité qu'on peut attribuer à plusieurs facteurs dont l'enchevêtrement des colonies et leurs orientations différentes par rapport au plan de l'image. C'est pour cette raison que nous avons effectué une étude sur l'influence de la valeur de λ , en considérant un intervalle de valeurs plus important que ce que les micrographies suggèrent. Nous nous basons toujours sur notre cas de référence, en gardant toujours les mêmes conditions de calcul.

Nous portons sur la figure 4.21 les évolutions des fractions de α et de β_e pour des valeurs de λ comprises entre $3\mu m$ et $60\mu m$.

On remarque que le remplissage du grain β par les colonies de α_{wgb} est d'autant plus rapide que λ est grand. Cependant, comme pour les faibles q^* , la transformation s'arrête brutalement

par le remplissage total du grain β par les colonies α_{wgb} pour $\lambda > 5\mu m$. Par ailleurs, lorsque $\beta_e = 0$ en fin de transformation, il s'avère que les fractions de phase α sont loin de la valeur d'équilibre prédite par ThermoCalc.

Pour $\lambda < 5\mu m$, la fraction de phase α tend vers la valeur à l'équilibre calculé par ThermoCalc. A 12000s, il reste environ 20% de β_e pour $\lambda = 3\mu m$ et seulement 10% pour $\lambda = 5\mu m$. L'espacement optimal entre ces deux valeurs de λ est sélectionné en examinant les paramètres géométriques des plaquettes (figure 4.22). On remarque que plus λ est grand, plus l'épaisseur l'est aussi. En effet, Pour des écartements plus importants, les plaquettes s'épaississent plus vite parce que la zone β_i , de largeur plus importante, reste sous-saturée en éléments β -gènes plus longtemps.

De manière plus surprenante, on retrouve la même hiérarchie pour les longueurs : elles sont d'autant plus grandes que λ est grand. En examinant les épaisseurs au regard de la valeur mesurée à 810°C (figure 4.5), il s'avère que $\lambda = 3\mu m$ est le choix le plus satisfaisant pour le Ti 17 à cette température, à la fois en termes d'évolution globale et d'épaisseur de plaquettes. Pour la suite des calculs, un récapitulatif des valeurs adoptées pour ce paramètre pour les différents alliages étudiés en fonction de la température est établi.

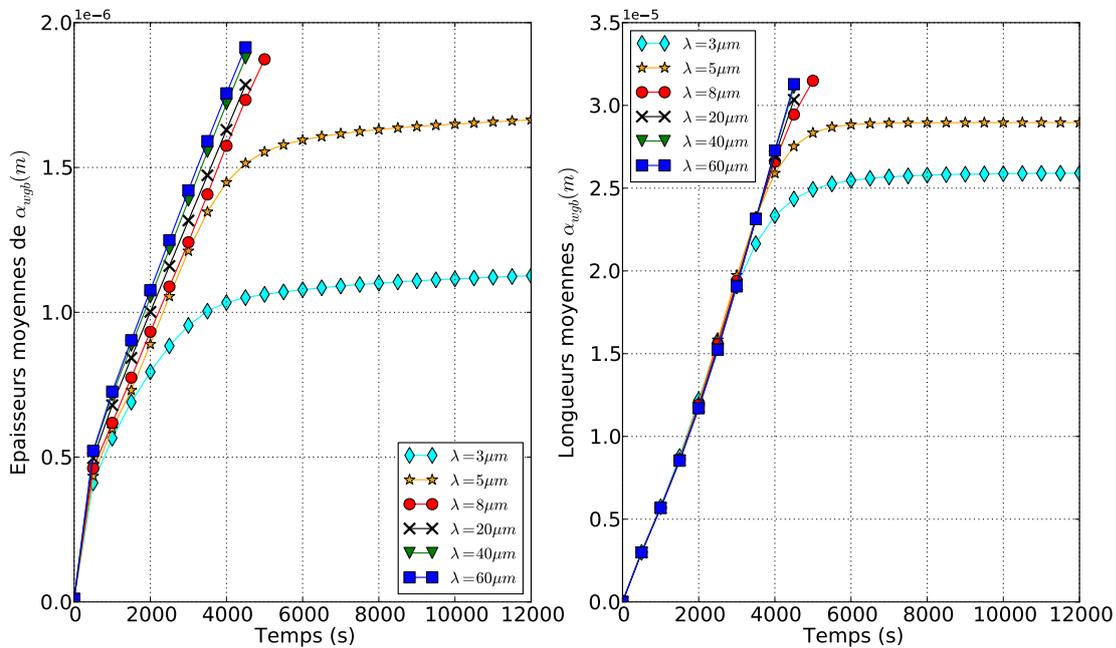


FIG. 4.22 – Les évolutions des paramètres morphologiques des plaquettes de α_{wgb} en fonction du temps, pour différentes valeurs de λ , pour une transformation isotherme à 810°C.

4.3.2 Influence de l'énergie de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$ sur les cinétiques et les morphologies

La nécessité d'étudier l'influence des énergies de joints de grains sur les évolutions microstructurales est motivée par les travaux expérimentaux récents de [Salib \(2015\)](#). En effet, celui-ci a clairement montré que la nature des joints de grains influence de manière très significative la séquence de transformation et les cinétiques qui lui sont associées. A titre d'exemple, la figure 4.23 présente deux cartographies EBSD, établies sur l'alliage Ti17 maintenu à 800°C à deux instants de la transformation, figé par des trempes. Certains joints de grains sont déjà décorés d'allotriomorphes après 700 s alors que d'autres sont encore vierges. Après une heure de maintien, les morphologies α_{gb} ayant décoré certains joints de grains ont donné naissance à des colonies, alors que d'autres joints de grains sont toujours vierges ou présentent uniquement de l' α_{gb} .

Nous allons dans ce qui suit étudier l'influence des énergies de joints de grains β/β sur les cinétiques. Pour cela, plusieurs calculs ont été effectués : chaque calcul ne considère qu'un seul grain avec des joints de grains possédant tous la même énergie $\sigma_{\beta\beta}$. Différentes valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$ sont considérées d'un calcul à l'autre.

Sur la figure 4.24, sont portées les évolutions du taux de phase α total et de ses différentes morphologies en fonction du temps, dans le cas de transformations isothermes à 750°C et pour différentes valeurs d'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ allant de 0,6 à 0,787 J/m² (valeurs sélectionnées sur la distribution d'énergies de joints de grains qui sera utilisée dans un second temps). Le domaine de transformation donné par le TTT expérimental à cette température s'étend jusqu'à 6000s (figure 1.7). On remarque que pour les valeurs élevées d'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ (0,75 J/m² et 0,787 J/m²), on atteint l'équilibre thermodynamique donné par ThermoCalc à cette température, pour lequel il y a 54% de phase α . La transformation est globalement plus lente lorsque $\sigma_{\beta\beta}$ décroît. On

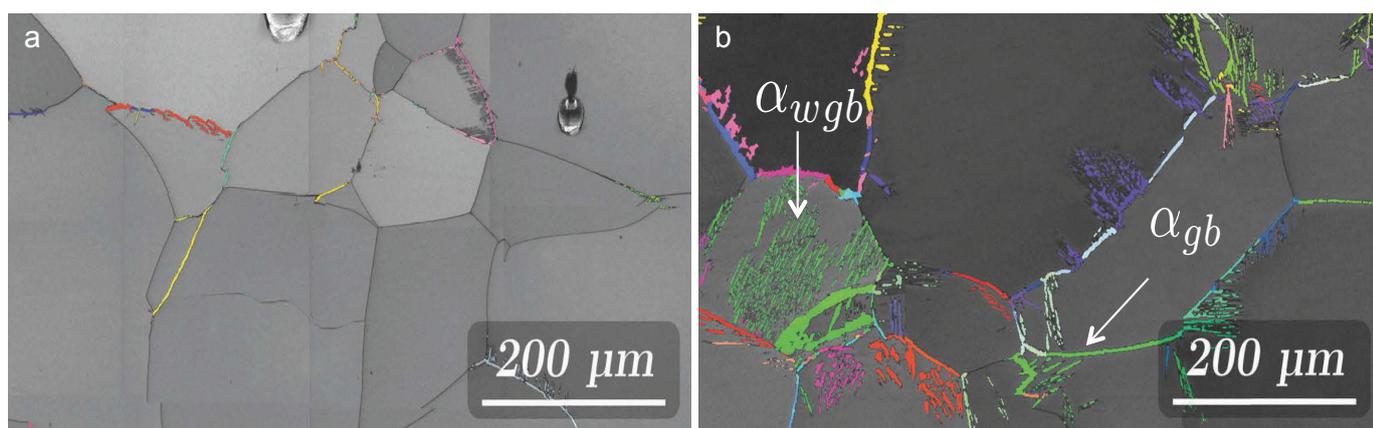


FIG. 4.23 – Cartographies EBSD, alliage Ti17, en conditions isothermes à 800°C avec différents temps de maintien : (a) 700s et (b) 1h, suivi de trempe à l'ambiante ([Salib, 2015](#)).

reproduit bien une corrélation entre énergie de joints de grains et cinétique de formation de la phase α .

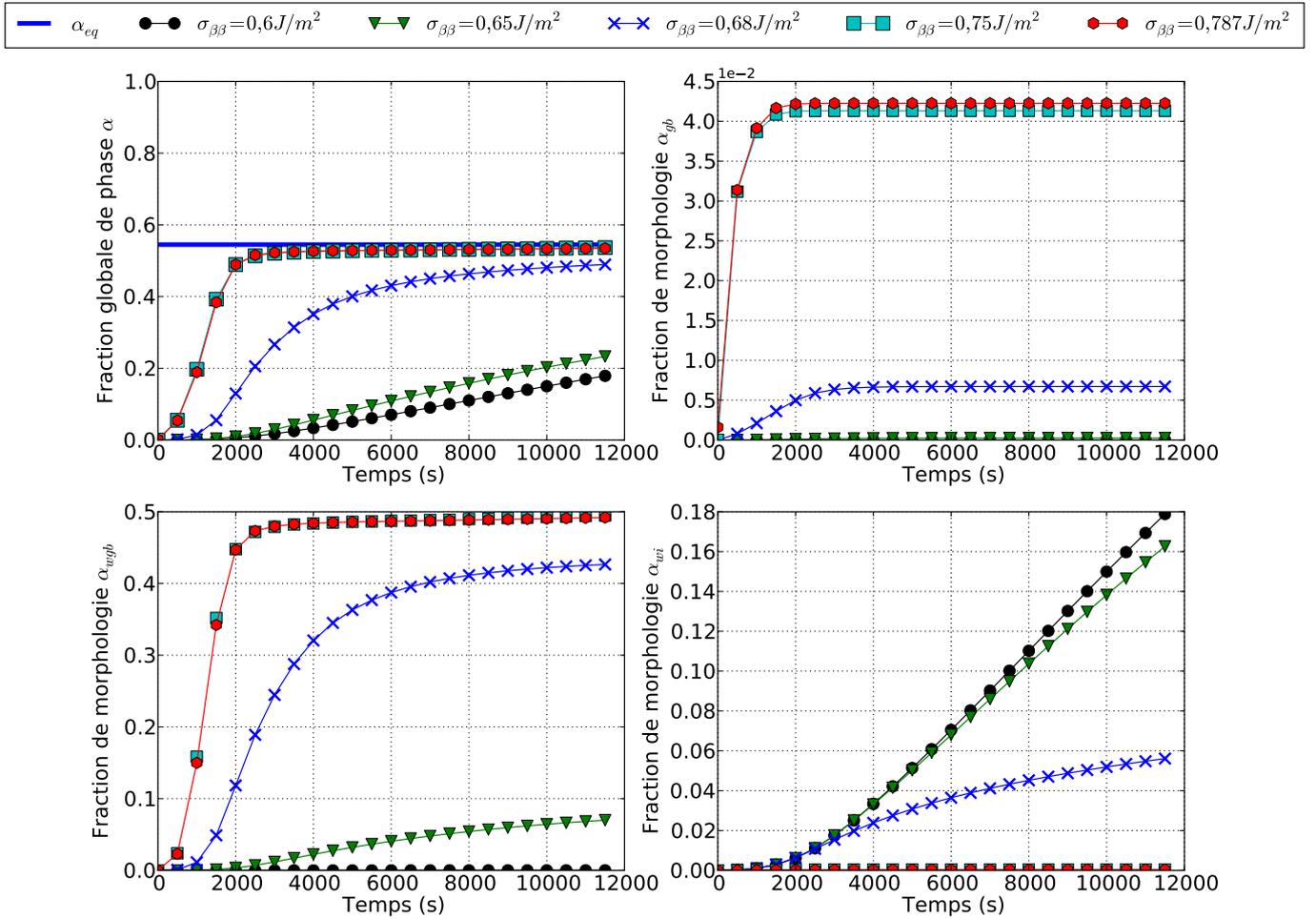


FIG. 4.24 – Evolution de la fraction totale de phase α et des fractions de ses différentes morphologies en fonction du temps à 750°C pour différentes valeurs de l'énergie $\sigma_{\beta\beta}$.

Maintenant, si on s'intéresse à chaque morphologie, on remarque que la formation de α_{gb} est très sensible aux valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$. En effet, pour les faibles valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$, nous n'avons quasiment pas de formation de α_{gb} , alors que sa fraction devient de plus en plus importante en augmentant les valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$: les fractions varient de 0,7% pour $\sigma_{\beta\beta} = 0,68\text{J}/\text{m}^2$ à 4,3% pour $\sigma_{\beta\beta} = 0,787\text{J}/\text{m}^2$. Ceci s'explique par le fait que α_{gb} germe aux joints de grains β/β , et donc plus l'énergie de ces joints de grains est importante, plus la formation de cette morphologie est favorisée. Dans la mesure où l'apparition de α_{wgb} est conditionnée par celle de α_{gb} , les mêmes tendances sont observées pour cette morphologie.

En revanche, de manière moins évidente, l'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ a un effet sur la germination de la morphologie α_{wi} . Comme le montre la figure 4.24, la germination et la croissance de la

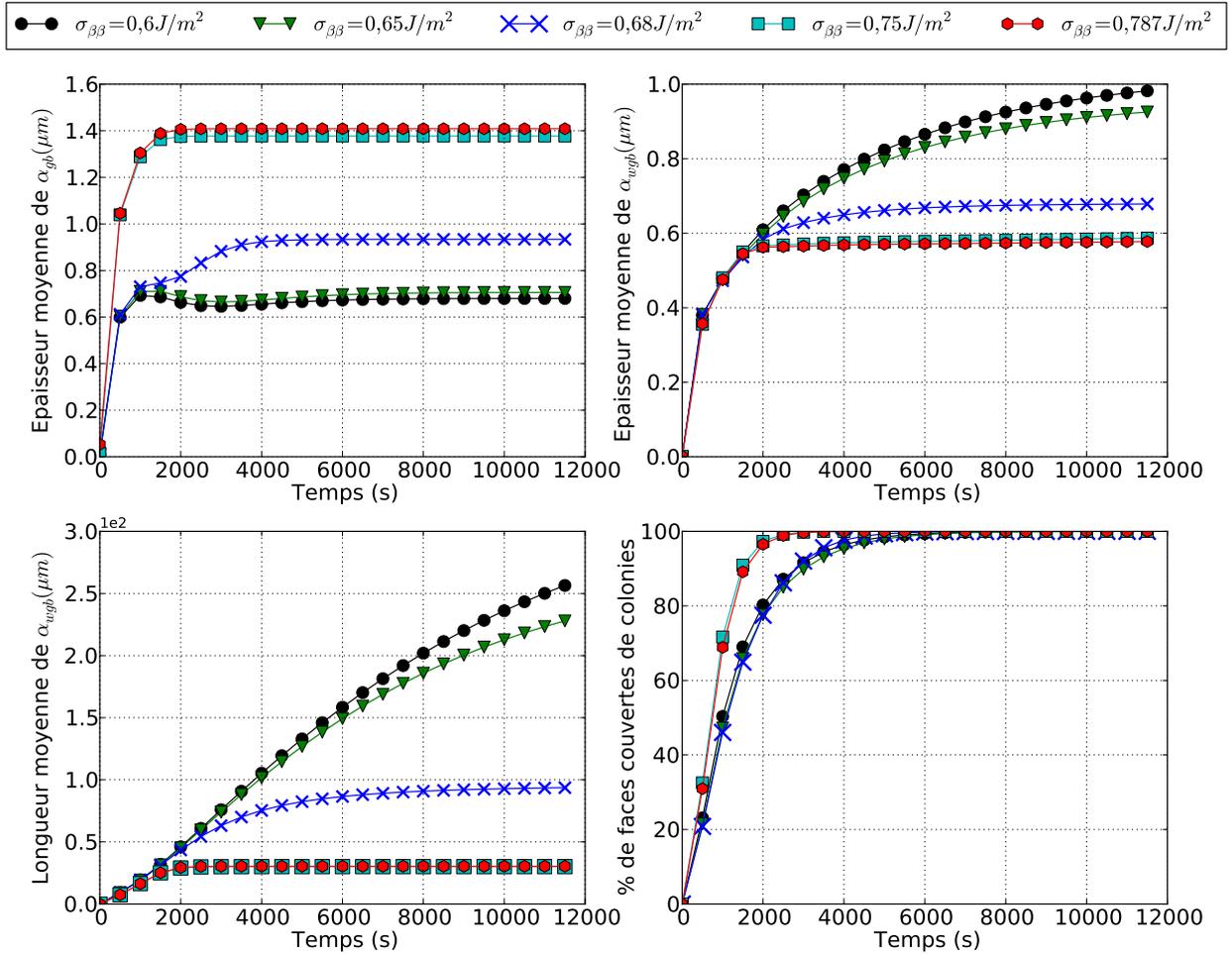


FIG. 4.25 – Evolution des épaisseurs moyennes des morphologies α_{gb} et α_{wgb} (haut), des longueurs moyennes de la morphologie α_{wgb} (bas gauche) et du % de faces couvertes de colonies (bas droite) en fonction du temps à 750°C et pour différentes valeurs de l'énergie $\sigma_{\beta\beta}$.

morphologie α_{wi} devient significative quand la cinétique de la morphologie α_{wgb} est suffisamment lente, et ce quelle que soit la température. En effet, dans ce cas β_e n'est que peu enrichi (appauvri) en éléments β -gènes (α -gènes). Par conséquent, la force motrice de germination de α_{wi} reste élevée, pendant un temps suffisamment long pour que cette morphologie apparaisse.

Intéressons nous maintenant à l'influence de l'énergie $\sigma_{\beta\beta}$ sur les paramètres morphologiques. Sur la figure 4.25, est portée l'évolution de ces paramètres en fonction du temps pour différentes valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$.

On remarque une forte influence de $\sigma_{\beta\beta}$ sur les paramètres morphologiques considérés. L'épaisseur moyenne de α_{gb} croît lorsque $\sigma_{\beta\beta}$ croît alors que l'épaisseur de α_{wgb} décroît. De même, les longueurs moyennes de α_{wgb} varient fortement. De plus, les évolutions des épaisseurs de α_{gb} ne sont pas monotones pour les valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$ faibles (0,6, 0,65 et 0,68 J/m²).

Pour les valeurs élevées de $\sigma_{\beta\beta}$, la vitesse de germination est très grande de telle sorte que

tous les germes d' α_{gb} apparaissent en début de transformation. L'augmentation monotone de l'épaisseur moyenne correspond alors à la seule croissance des germes jusqu'à leur épaisseur critique.

Pour les valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$ faibles (0,6, 0,65 et 0,68 J/m²), on remarque également une décroissance des courbes entre 1000 et 2000s. Ceci s'explique par le fait que pour ces faibles valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$, la vitesse de germination est faible. L'apparition de nouveaux petits germes est alors progressive.

Vers 1000s, le flux d'apparition de petits germes domine la croissance des germes déjà présents, conduisant ainsi à une diminution de l'épaisseur moyenne.

L'impact de $\sigma_{\beta\beta}$ sur l'épaisseur moyenne des plaquettes de α_{wgb} est plus simple à comprendre. En effet, plus $\sigma_{\beta\beta}$ augmente, plus le nombre de lamelles par colonie est important. Par conséquent, pour une même fraction de phase α , les plaquettes d'une colonie sont d'autant plus fines qu'elles sont nombreuses.

De manière plus surprenante, $\sigma_{\beta\beta}$ influence de manière significative la longueur moyenne des plaquettes de α_{wgb} (qu'on peut associer à la taille des colonies α_{wgb} au sein de la microstructure), comme pour leurs épaisseurs. On peut comprendre cette tendance en examinant l'évolution du nombre de colonies au cours de la transformation. Pour les faibles valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$, la germination de α_{gb} est plus lente de telle sorte que les colonies de α_{wgb} apparaissent progressivement. L'enrichissement (respectivement l'appauvrissement) en éléments β -gènes (respectivement α -gènes) de la phase β_e étant proportionnel à la quantité de phase α formée, les colonies en faible nombre peuvent s'allonger sans avoir une croissance ralentie par leur "soft impingement" (figure 4.26 gauche).

Au contraire, lorsque $\sigma_{\beta\beta}$ est grand, de nombreuses colonies apparaissent dès le début de la transformation et enrichissent rapidement la matrice inter-colonies β_e . Leur croissance est donc plus lente et leurs longueurs finales plus faibles (figure 4.26 droite).

On peut conclure de ces résultats que la cinétique de formation des morphologies α_{gb} et α_{wgb} est très sensible à l'énergie de joints de grains. Il semble qu'il soit nécessaire de prendre en compte plusieurs classes avec différentes énergies de joints de grains pour prédire des cinétiques de transformation réalistes (comparables avec les cinétiques expérimentales).

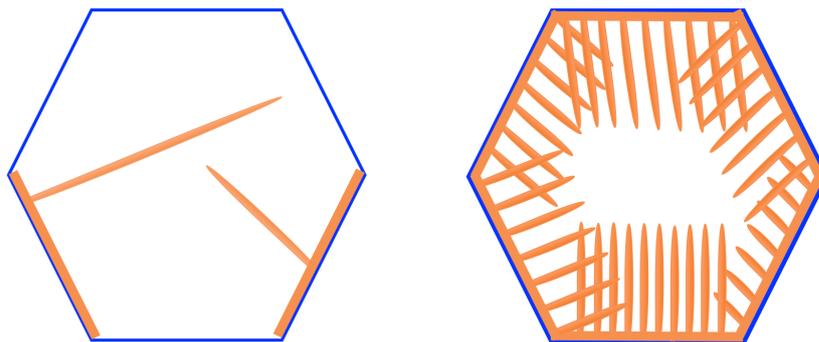


FIG. 4.26 – Schématisation de l'influence de l'énergie de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$ sur les épaisseurs et les longueurs moyennes finales de la morphologies α_{wgb} . Le contour bleu représente le grain β , en orange la phase α (α_{gb} et α_{wgb}). A gauche, on considère une valeur faible de $\sigma_{\beta\beta}$, et à droite, une valeur plus importante.

4.3.3 Influence de la température sur les cinétiques et les morphologies

Pour des raisons de temps de calcul et pour simplifier l'analyse des différents phénomènes impliqués dans la formation de la phase α , dont nous avons vu que leurs interactions étaient complexes, nous avons étudié dans un premier temps l'alliage Ti17 soumis à des traitements isothermes entre 750°C et 830°C en supposant que tous les joints de grains ont pour énergie $\sigma_{\beta\beta} = 0,787\text{J}/\text{m}^2$. Nous avons choisi cette valeur suite aux analyses de la section précédente 4.3.2, et sachant que la germination se produit en majorité sur les joints de grains sont de fortes désorientations (Mraizika-Chaussy (1996), Di Napoli (2010), Salib (2015)).

Nous avons vu au 4.3.1 l'importance des paramètres q^* et λ sur la convergence des calculs et leur qualité. Nous avons donc commencé par déterminer pour chaque température les meilleures valeurs au regard de ces critères (figure 4.27).

Nous portons figure 4.28 les évolutions au cours du temps des fractions de phase α et des différentes morphologies pour les différents maintiens isothermes étudiés. Nous avons également tracé les fractions de phase α à l'équilibre global prédites par ThermoCalc.

Le taux de phase α calculé augmente bien quand la température diminue, en cohérence avec les taux prédits par ThermoCalc. On remarque également que le temps nécessaire pour compléter la transformation s'allonge quand la température augmente. Ceci étant en accord avec le TTT expérimental de l'alliage Ti17 (voir figure 1.7).

Le modèle prédit bien les deux morphologies observées expérimentalement (figure 1.7) aux températures allant de 830°C à 750°C (allotriomorphes et colonies). Néanmoins, on constate la formation de la morphologie intragranulaire à 750°C , alors qu'elle n'est observée qu'en dessous de 710°C . Il faut cependant souligner que la fraction formée reste très faible ($4,3 \times 10^{-2}\%$).

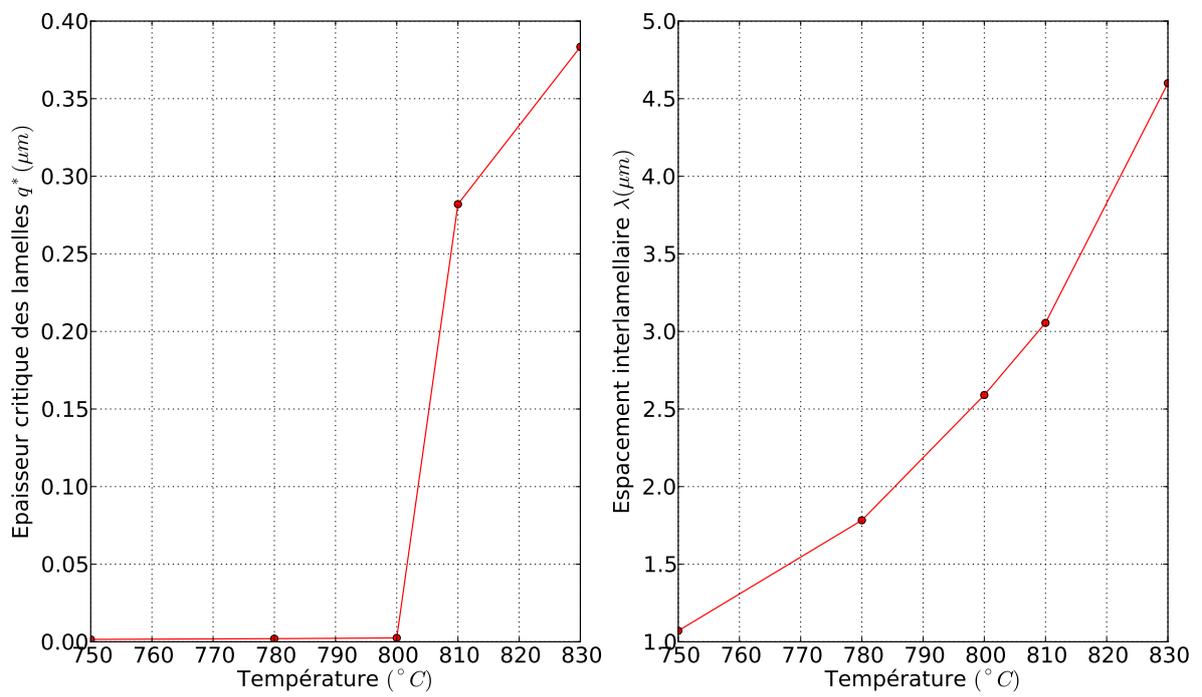


FIG. 4.27 – Valeurs des paramètres d'entrée q^* et λ en fonction de la température de maintien isotherme.

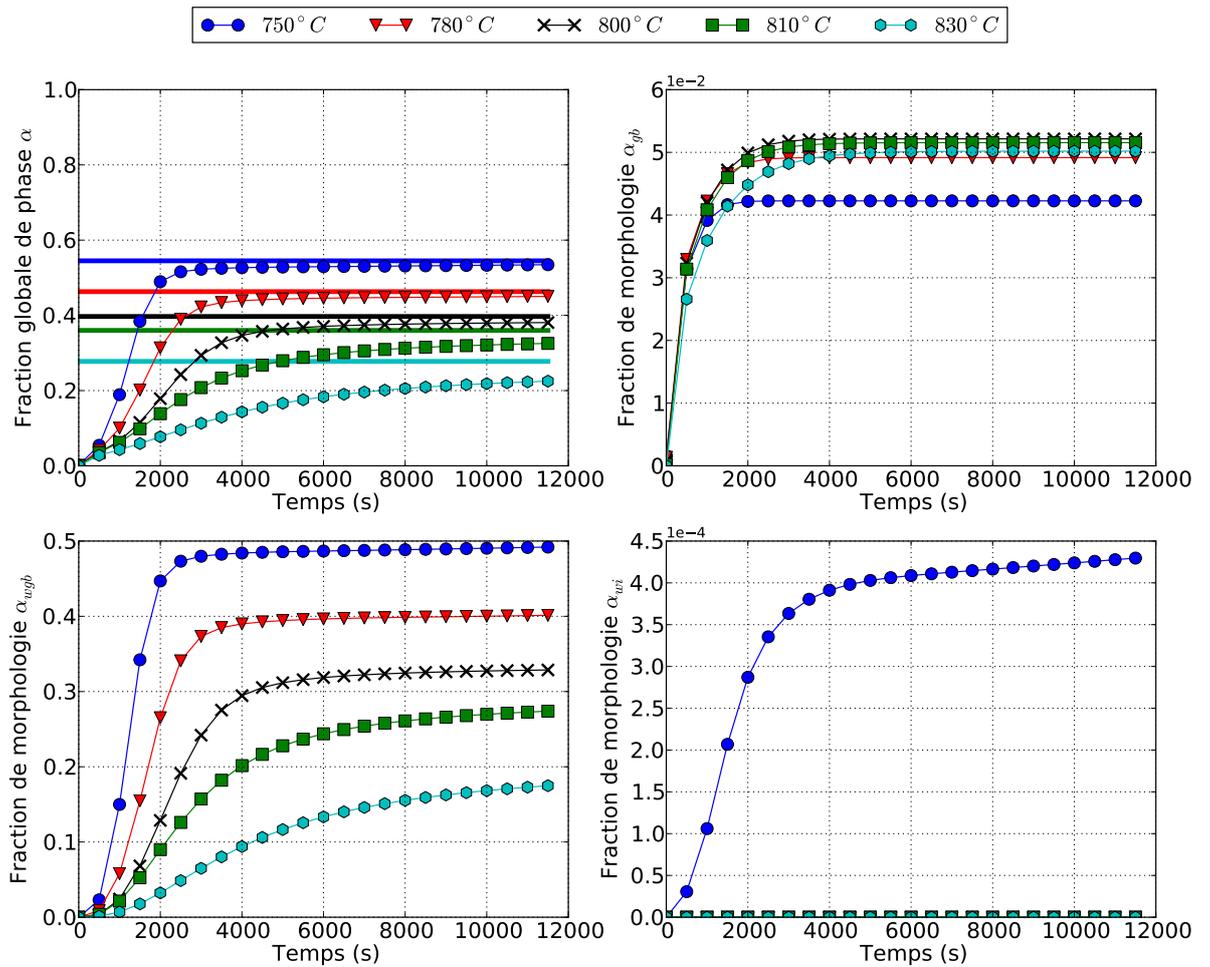


FIG. 4.28 – Evolution des fractions de phase α et de ses morphologies en fonction du temps entre 750°C et 830°C. Traits pleins horizontaux : fractions d'équilibre prédites par ThermoCalc.

La contribution de la fraction de morphologie α_{wgb} au taux de phase α global constitue la part la plus importante. Elle diminue avec la température : on note environ 50% de α_{wgb} à 750°C pour seulement 18% à 830°C. Le taux de α_{gb} quant à lui, ne suit pas cette tendance et reste peu sensible à la température : il atteint environ 4,2% à 750°C, et environ 5% aux autres températures.

La variation des épaisseurs de α_{gb} avec la température est à l'image de celle de la fraction de cette morphologie : les épaisseur de α_{gb} n'y sont que peu sensibles en variant de 1,4 μm à 1,75 μm figure 4.29 (en haut à gauche). Nous comparons sur la figure 4.30 nos prédictions aux mesures de Laude *et al.* (1996) réalisées sur l'alliage β -cez proche du Ti17. On peut tout d'abord noter que les ordres de grandeurs sont les mêmes, autour du μm . En revanche, les mesures de Laude semblent indiquer que les allotriomorphes seraient plus épais aux plus hautes températures (voir également figure 4.3). Cette décroissance de l'épaisseur calculée par TITAN peut être imputée aux flux de germination de la morphologie α_{wgb} . En effet, ce léger désaccord peut sembler surprenant dans la mesure où nous entrons une épaisseur critique e_{gb}^* ajustée sur les mesures de Laude *et al.* (1996), cf éq. (4.5) et figure 4.3. On s'attendrait alors à ce que les allotriomorphes croissent jusqu'à atteindre cette épaisseur critique. Il ne faut cependant pas oublier que l'épaisseur moyenne intègre les épaisseurs de précipités dont la croissance s'est arrêtée à des instants différents par l'apparition de colonies α_{wgb} . L'épaisseur finale de α_{gb} dépendra donc de la compétition entre germination de nouveaux précipités α_{gb} et apparition de nouvelles colonies de α_{wgb} . En examinant cette compétition sur la figure 4.31, on remarque que le flux d'apparition des colonies est sensiblement le même entre 800°C et 830°C (points rouges) contrairement au flux de germination qui chute fortement à 830°C (points noirs). A cette température, les colonies apparaissent donc plus vite que les allotriomorphes ne germent et bloquent en quelque sorte leur croissance.

Sur la figure 4.32, nous avons comparé les évolutions des concentrations en éléments α -gènes, Al et O, dans les précipités α_{gb} . D'une part, on peut remarquer que ces concentrations ne dépendent que faiblement de la température. D'autre part, elle n'évoluent que peu au cours du temps avant d'être figées par l'apparition des colonies. Enfin, les concentrations en éléments α -gènes dans les allotriomorphes sont très éloignées des concentrations d'équilibre : on peut ainsi noter une très forte sursaturation de α_{gb} en O. On peut expliquer ces évolutions particulières par l'absence de diffusion dans la phase α , que nous avons négligée pour simplifier et faute de données fiables pour la diffusivité. Ainsi, la composition moyenne de α_{gb} évolue en fonction de celle de son interface, comme dans le modèle de Scheil en solidification (Kurz & Fisher, 1986). Même si l'interface reste à l'équilibre, sa composition n'est pas forcément celle de l'équilibre final mais dépend du rapport des diffusivités des différents éléments, de la topologie du diagramme de phases et de la morphologie des précipités.

Examinons maintenant la morphologie α_{wgb} . Les lamelles deviennent plus fines et plus longues quand la température diminue : au bout de 12000s, leur épaisseur est $\sim 0,6\mu m$ et leur longueur $\sim 30\mu m$, à 750°C, alors qu'à 830°C, leur épaisseur est $\sim 1,8\mu m$ et leur longueur $\sim 15\mu m$.

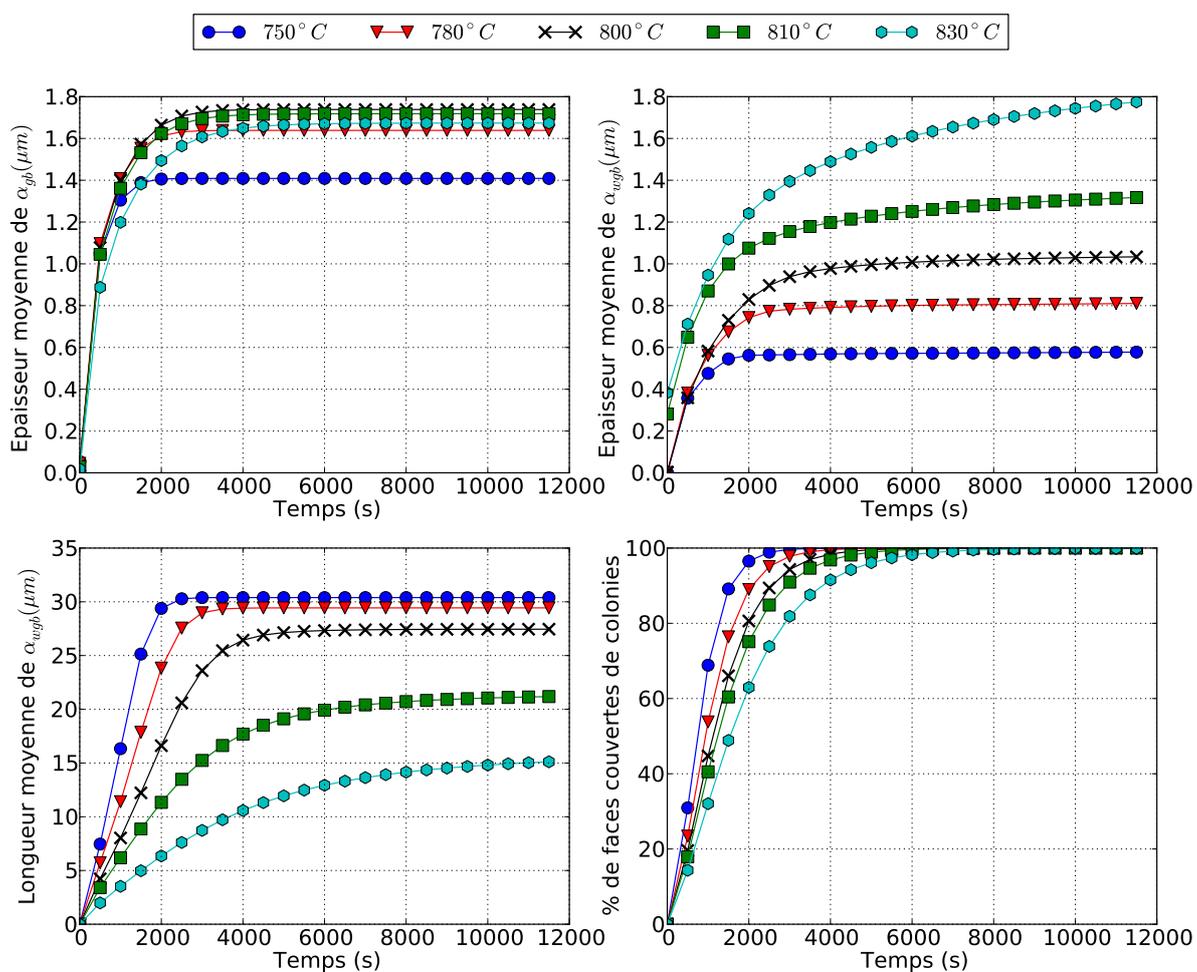


FIG. 4.29 – Evolution des caractéristiques morphologiques de la phase α en fonction du temps entre 750°C et 830°C.

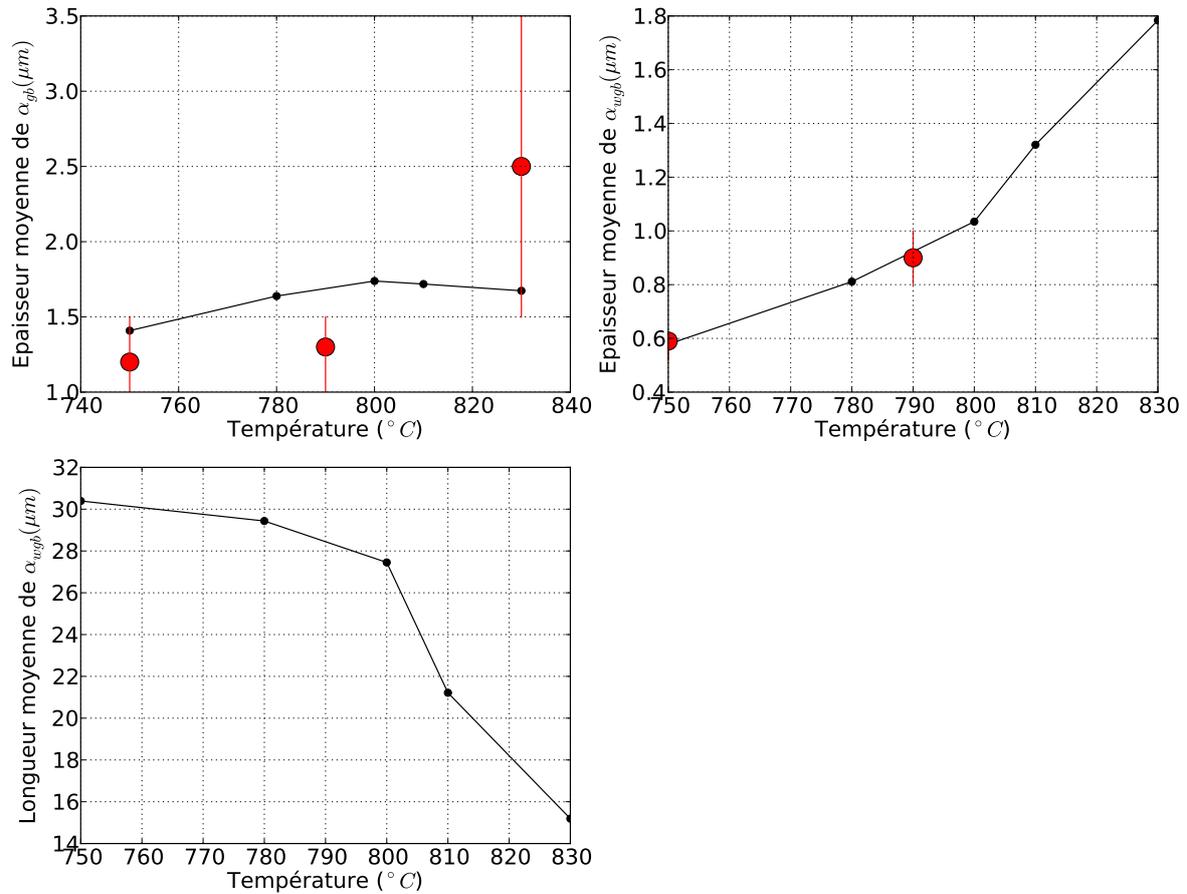


FIG. 4.30 – Points noirs : caractéristiques des morphologies de α en fonction de la température du maintien isotherme. Points rouges : les épaisseurs moyennes expérimentales dans l’alliage β -cez (Laude *et al.*, 1996).

Comme le montre la figure 4.30 (en haut à droite), on observe un bon accord entre les épaisseurs calculées et les deux mesures disponibles sur l’alliage β -cez (Laude *et al.*, 1996). L’examen de micrographies de l’alliage Ti17 obtenues à l’issue de maintiens longs à 750 $^{\circ}C$ et 800 $^{\circ}C$ par Salib (2015) vient confirmer que nos estimations d’épaisseur sont très satisfaisantes (figure 4.33).

Si l’on compare maintenant la taille des colonies des micrographies de la figure 4.33 avec les longueurs prédites, on remarque que les tendances sont opposées. En effet, alors que nous prédisons que les lamelles, et donc les colonies, raccourcissent lorsque la température augmente, on observe expérimentalement qu’à haute température, de grandes colonies occupent entièrement les grains dans lesquels elles ont cru. Les études de Salib (2015) montrent que la formation de ces grandes colonies à haute température est vraisemblablement due à la forte différence de flux de germination aux joints de grains de différentes natures. Dans la mesure où nous n’avons considéré qu’un seul type de joint de grains dans nos calculs, on comprend très bien la source

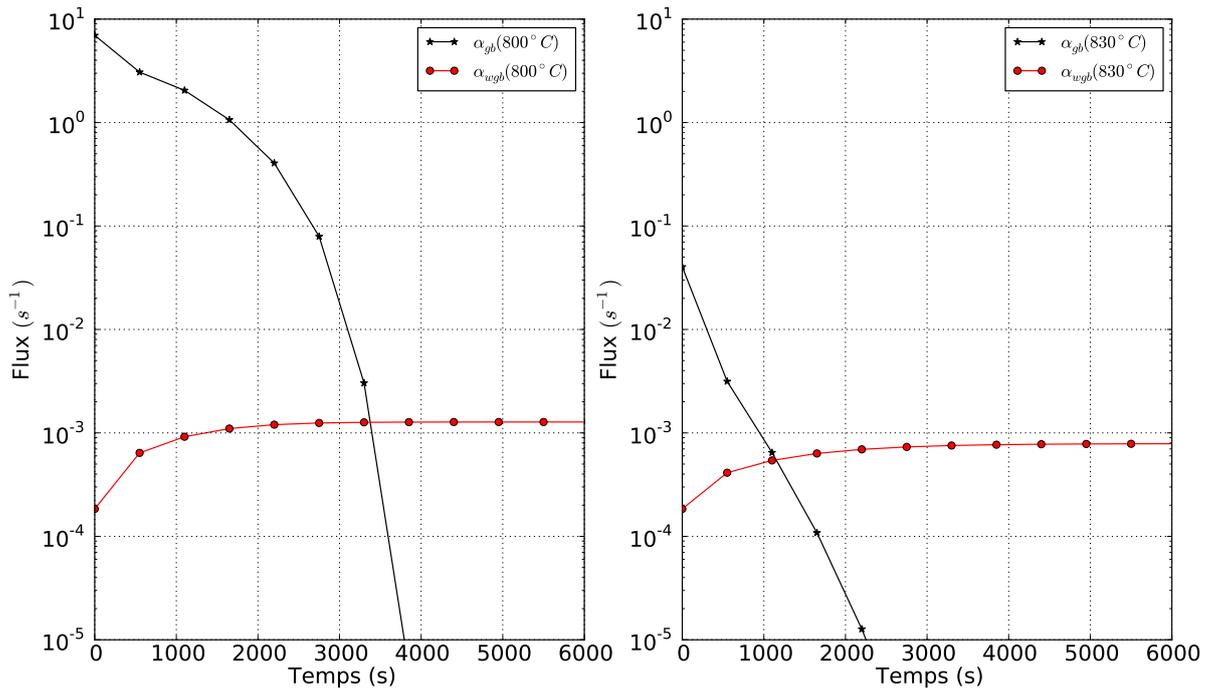


FIG. 4.31 – Evolutions des flux de germination de α_{gb} et d'apparition des colonies de α_{wgb} en fonction du temps à 800°C et 830°C.

du désaccord.

Examinons plus en détail les vitesses d'épaississement et d'allongement des lamelles de α_{wgb} que nous avons reportées sur la figure 4.34. L'évolution des vitesses d'épaississement figure 4.34 (gauche) est classique. Celles-ci décroissent de manière monotone avec le temps à mesure que les lamelles s'épaississent, comme on pouvait s'y attendre en ayant associé à l'épaisseur la longueur de diffusion entre les plaquettes (cf (3.55)).

L'épaisseur initiale des lamelles étant une fonction croissante de la température (figure 4.27), on comprend également pourquoi l'épaississement est initialement plus lent pour les hautes températures. Par ailleurs, sachant que l'espacement entre les plaquettes augmente avec la température (figure 4.27), le processus d'épaississement dure plus longtemps à haute température comme en témoigne clairement la hiérarchie des vitesses d'épaississement aux temps longs.

Si les mêmes tendances sont globalement suivies par les vitesses d'allongement des lamelles, à savoir des cinétiques rapides aux plus basses températures et des processus plus longs aux hautes températures, on peut noter des comportements particuliers en dessous de 800°C (figure 4.34 droite). En effet, à 750°C entre 500 et ~ 1000 s on remarque une augmentation temporaire de la vitesse qu'on ne détecte pas au-dessus de 810°C, où les évolutions sont similaires à celles des épaississements. On peut mettre en regard de ces évolutions particulières celles des

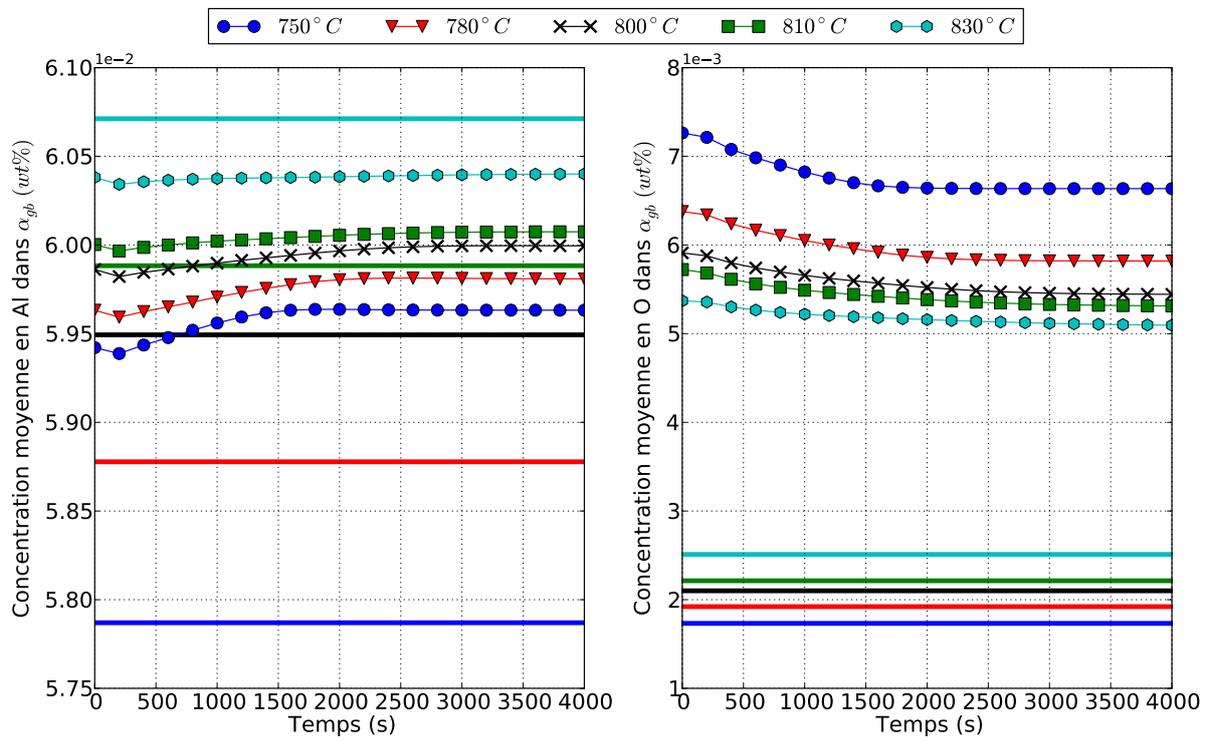


FIG. 4.32 – Evolution en fonction du temps des concentrations moyennes en Al et en O dans les morphologies α_{gb} , à différentes températures. Traits pleins horizontaux : concentrations d'équilibre, pour chaque température, prédites par ThermoCalc.

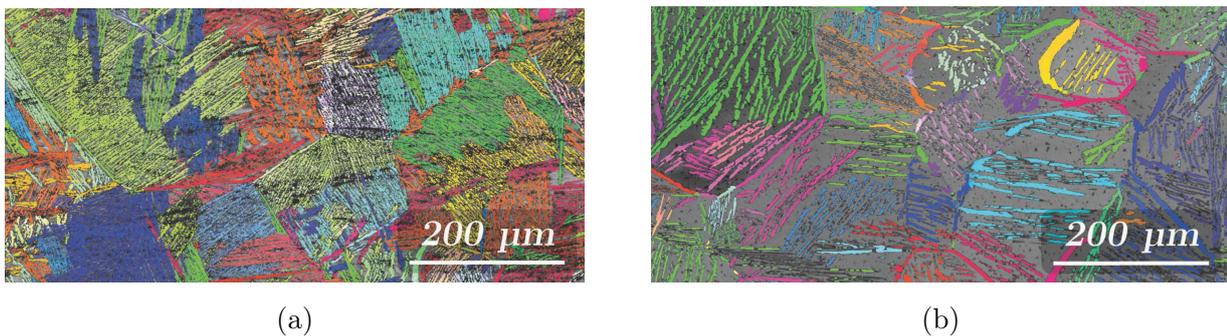


FIG. 4.33 – Cartographies EBSD établies sur l'alliage Ti17 après (a) un traitement isotherme à 750°C pendant 2h et (b) un traitement isotherme à 800°C pendant 6h, suivis de trempes à l'ambiante (Salib, 2015).

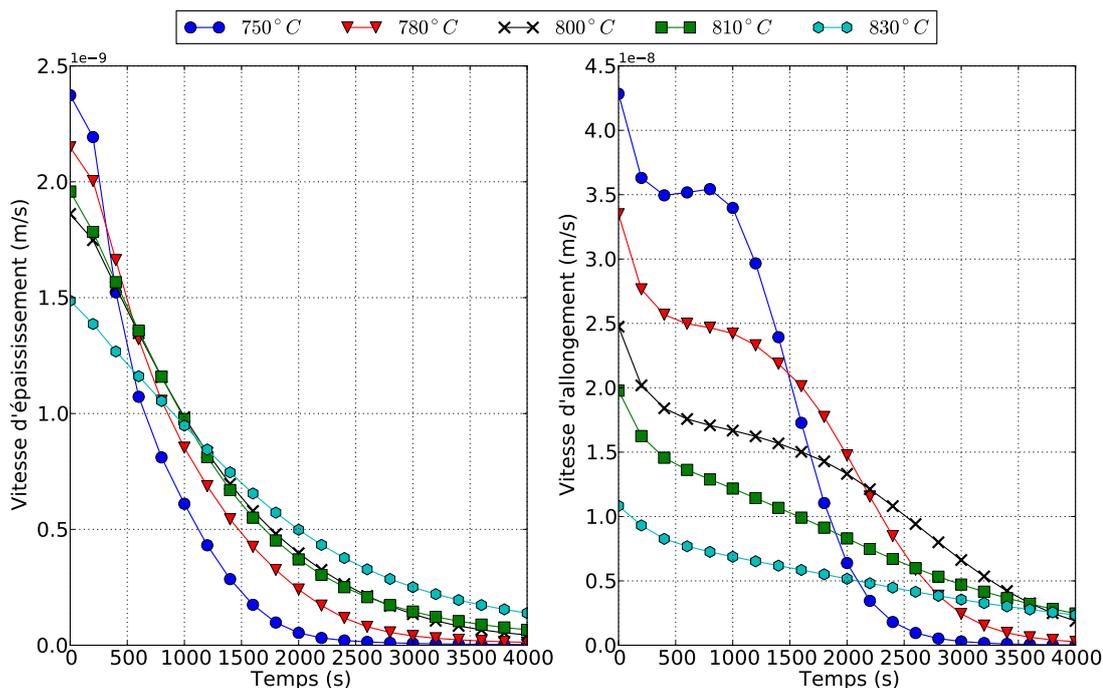


FIG. 4.34 – Evolutions des vitesses d'épaississement et d'allongement de la morphologie α_{wgb} au cours du temps à différentes températures.

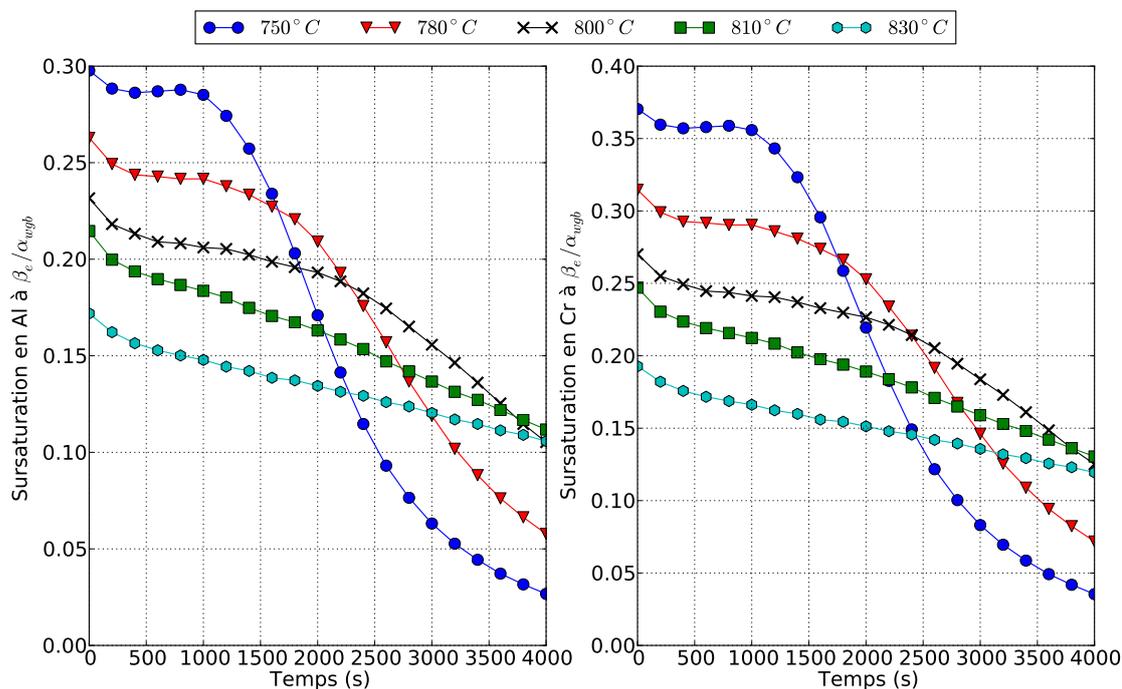


FIG. 4.35 – Evolutions des sursaturations en Al et en Cr à l'interfaces β_e/α_{wgb} en fonction du temps, calculées en fonction de la température du maintien isotherme.

sursaturations en Al et en Cr dans la phase β_e ¹ (figure 4.35). Même s'il est difficile d'attribuer ce comportement particulier à haute température à une cause unique, il semblerait qu'il puisse être imputé en partie aux interactions entre colonies, celles-ci étant d'autant plus étendues que la température est basse (figure 4.30 bas gauche).

Après avoir étudié l'influence de la température sur des cas simplifiés ne considérant qu'une seule énergie de joints de grains par calcul, nous allons maintenant considérer plusieurs classes d'énergie de joints de grains pour prédire des cinétiques de transformation réalistes, comme nous avons conclu dans la section 4.3.2.

Pour ces calculs mettant en jeu plusieurs classes simultanément, nous avons choisi de réduire le nombre de faces dans la distribution des énergies de joints de grains adoptée par rapport à la distribution considérée par Di Napoli (2010) afin de réduire les temps de calculs, cet aspect ayant un grand intérêt dans le contexte industriel dans lequel s'inscrit la thèse. Nous avons bien évidemment vérifié que les prédictions des calculs sont insensibles à cette réduction.

Nous présentons donc maintenant des calculs effectués sur l'alliage Ti17 en considérant la distribution des énergies de joints de grains présentée précédemment figure 4.1. Les cinétiques obtenues et les paramètres morphologiques sont étudiés en fonction de $\sigma_{\beta\beta}$ et de la température. Sur la figure 4.36, nous avons reporté les évolutions calculées des taux de phase α et des différentes morphologies en fonction du temps pour des maintiens isothermes allant de 830°C à 710°C. Ces évolutions sont comparées aux temps t_{10} et t_{90} du diagramme TTT expérimental² de l'alliage Ti17 (figure 1.7), sur la figure 4.37.

Comme attendu, la fraction de phase α totale augmente lorsque la température diminue. En effet, après 12000 s, on atteint environ 60% de phase α à 710°C pour seulement 12% à 830°C. Le calcul prédit bien la formation des deux morphologies observées de manière prépondérante au-dessus de 700°C. Il faut noter que l'on prédit la formation de la morphologie intragranulaire dès 750°C, alors qu'on l'observe vers 710°C (figure 1.7). A cette température, la fraction calculée est d'environ 7%.

La comparaison des temps à 10% et 90% calculés et expérimentaux de la figure 4.37 montre que l'accord entre modèle et expérience est bon.

Il faut souligner que pour les températures les plus hautes, au-dessus de 790°C, l'équilibre n'a pas été atteint au bout de 12000 s. Nous avons extrapolé les courbes pour estimer les temps à 10% et nous n'avons pas reporté de temps à 90%.

On peut l'expliquer par une germination immédiate et une croissance d'autant plus précoce que $\sigma_{\beta\beta}$ est grand.

Sur la figure 4.38, nous avons porté les caractéristiques des morphologies α_{gb} et α_{wgb} , obtenues au bout de 12000 s en fonction de $\sigma_{\beta\beta}$, et ce pour toutes les températures étudiées. Les courbes ont une évolution complexe. On remarque l'existence de deux régimes, séparés par une région de transition où les caractéristiques microstructurales changent avec l'énergie des

1. le comportement du Cr étant illustratif de celui des autres éléments β -gènes.

2. temps qui correspondent à la formation de 10% et 90% de phase α totale

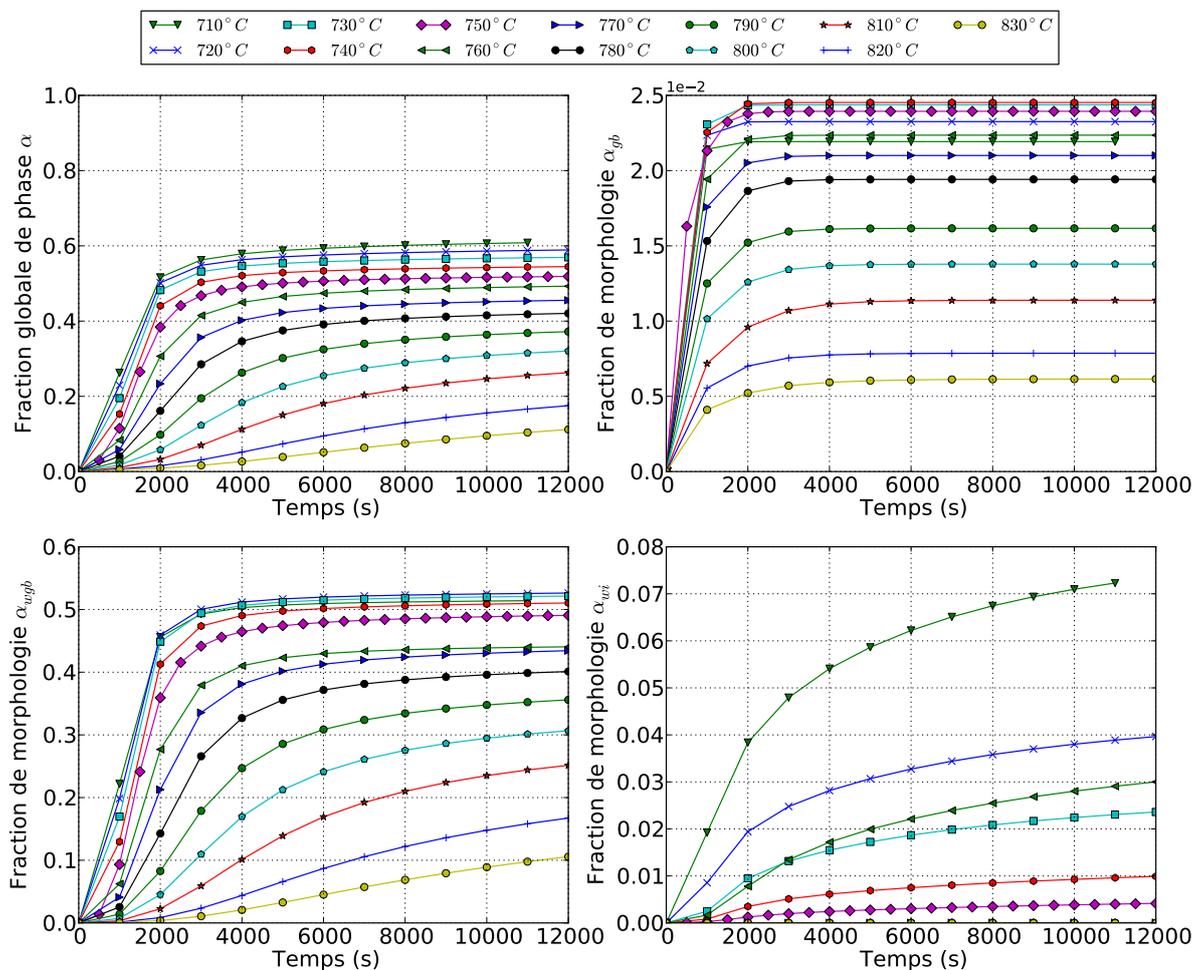


FIG. 4.36 – Evolutions des fractions de phase α et de ses différentes morphologies en fonction du temps, pour des transformations isothermes entre 830°C à 710°C, en considérant une distribution d'énergies de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$.

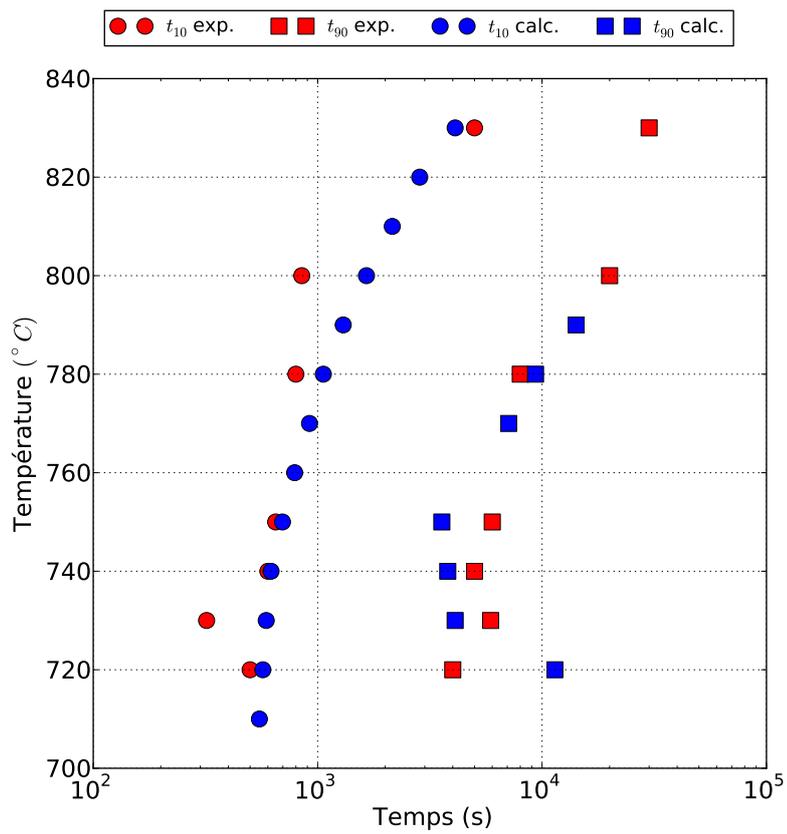


FIG. 4.37 – Comparaison des temps t_{10} et t_{90} expérimentaux (rouge) et calculés (bleu), pour des transformations au dessus de 700°C , en considérant une distribution des énergies de joints de grains.

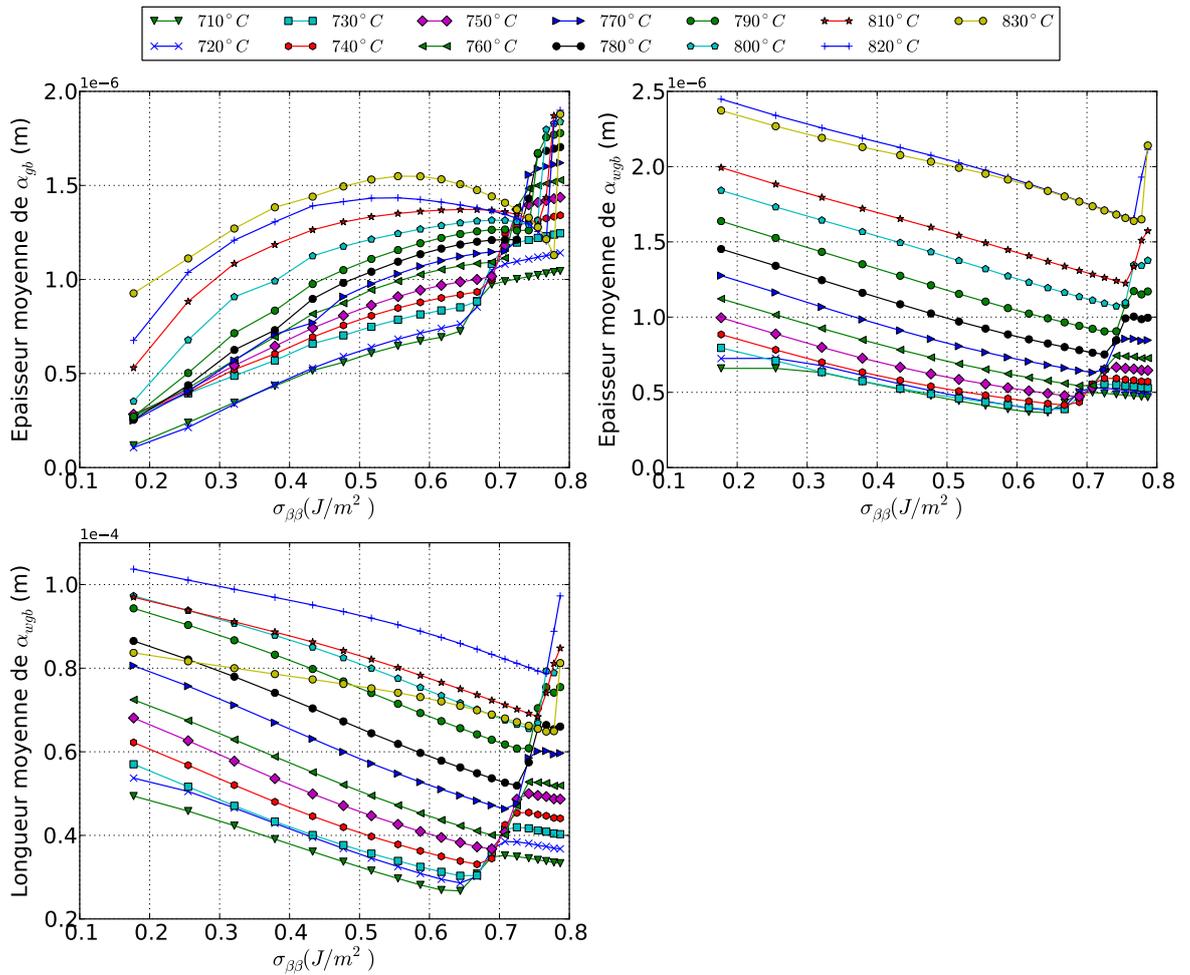


FIG. 4.38 – Variation en fonction des énergies de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$ des caractéristiques morphologiques de α_{gb} et α_{wgb} au bout de 12000 s pour des transformations isothermes entre 830°C et 710°C.

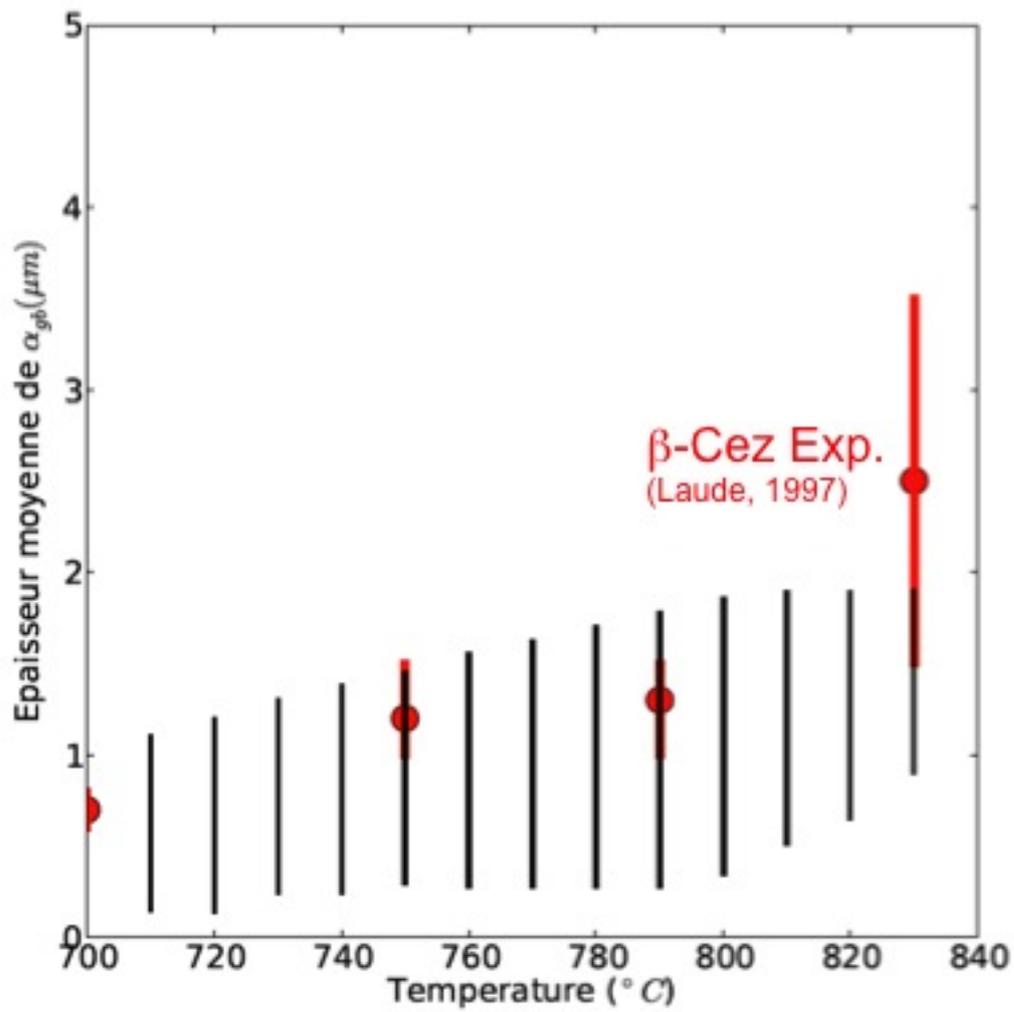


FIG. 4.39 – Comparaison des épaisseurs moyennes des allotriomorphes issues du calcul aux mesures expérimentales de (Laude, 1997), pour des transformations isothermes entre 830°C à 710°C.

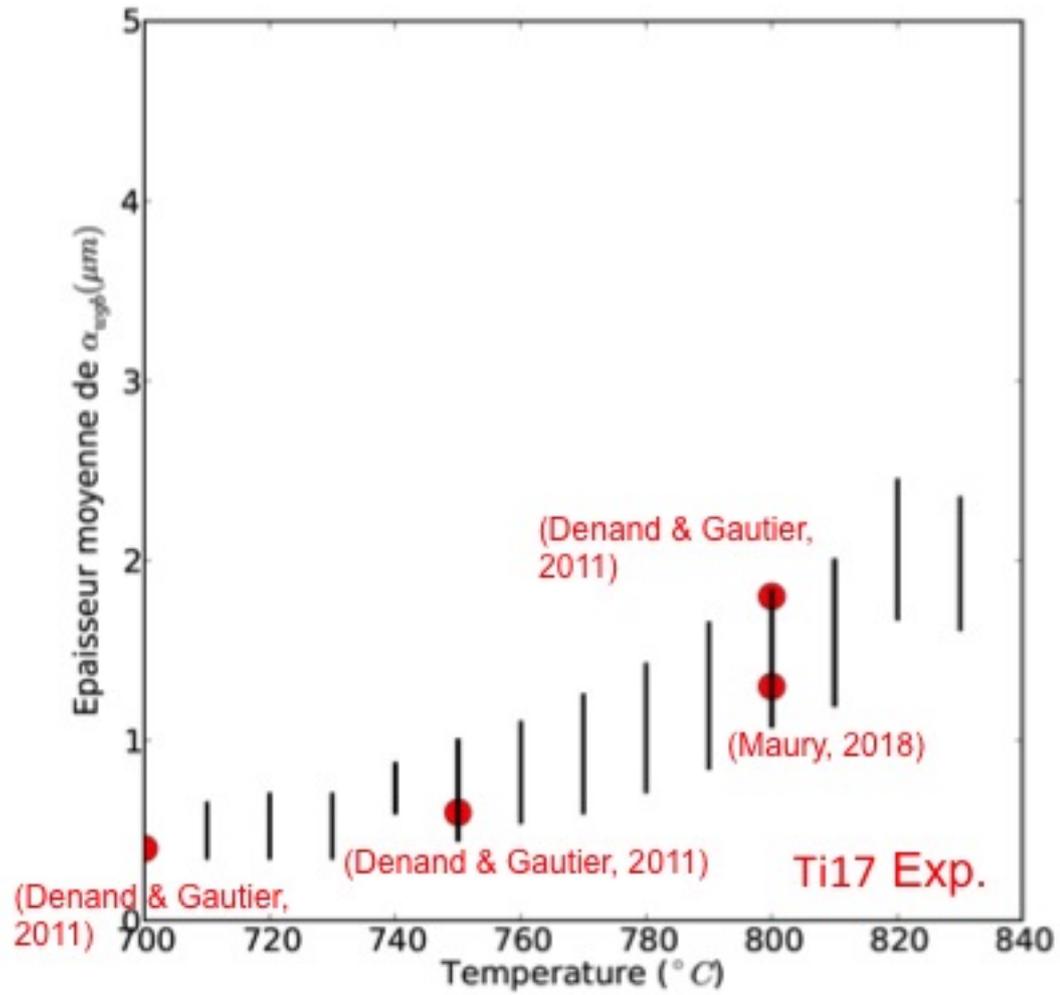


FIG. 4.40 – Comparaison des épaisseurs moyennes des lamelles α_{wgb} issues du calcul aux mesures expérimentales de [Aeby-Gautier *et al.* \(2011\)](#) et [Maury *et al.* \(2018\)](#), pour des transformations isothermes entre 830 $^{\circ}\text{C}$ à 710 $^{\circ}\text{C}$.

jointes de grains. Le régime correspondant aux valeurs élevées de $\sigma_{\beta\beta}$ peut être attribué à la seule croissance, dans la mesure où la germination est quasi-instantanée aux fortes énergies $\sigma_{\beta\beta}$. Pour le second régime, la tendance est le résultat de la compétition entre germination et croissance car la germination reste progressive dans le temps.

La zone de transition s'étend au plus sur $50mJ/m^2$ avec des bornes qui dépendent de la température. Plus la température est haute et plus la transition s'approche de la limite supérieure de la distribution des énergies de joints de grains. En effet, plus on s'approche de la température de transus β , moins la force motrice de germination est grande : de moins en moins de joints de grains peuvent "promouvoir la germination". Au contraire, lorsqu'on abaisse la température, la force motrice de germination augmente et la germination est favorisée sur une gamme plus large d'énergies de joints de grains.

Examinons maintenant chacun des paramètres morphologiques.

Au bout de 12000 s, l'épaisseur moyenne des allotriomorphes atteint des valeurs comprises entre $0,1\mu m$ et $0,9\mu m$ pour la plus basse énergie $\sigma_{\beta\beta}$, et entre $1,1\mu m$ et $1,8\mu m$ pour la plus élevée. Ces valeurs sont proches des quelques mesures disponibles dans la littérature (Laude, 1997) (voir figure 4.39). Quel que soit le régime, l'épaisseur moyenne des allotriomorphes augmente avec la température et $\sigma_{\beta\beta}$ entre $710^\circ C$ et $790^\circ C$. Pour les températures les plus élevées, on observe que l'épaisseur moyenne diminue avec $\sigma_{\beta\beta}$ juste avant d'atteindre la région de transition. Ceci s'explique par le fait que les colonies apparaissent plus tôt, bloquant par conséquent leur croissance. Considérant toutes les transformations, on atteint des épaisseurs comprises entre $0,1\mu m$ et $0,9\mu m$ pour la plus basse énergie, et entre $1,1\mu m$ et $1,8\mu m$ pour la plus élevée.

Au bout de 12000 s, les lamelles de α_{wgb} se caractérisent par des épaisseurs comprises entre $0,7\mu m$ et $2,4\mu m$ pour la plus basse énergie $\sigma_{\beta\beta}$, et entre $0,5\mu m$ et $2,1\mu m$ pour la plus élevée ; par des longueurs comprises entre $50\mu m$ et $103\mu m$ pour la plus basse énergie, et entre $32\mu m$ et $98\mu m$ pour la plus élevée. A nouveau, on peut souligner que les épaisseurs sont tout à fait compatibles avec les observations et les mesures dans l'alliage Ti17 de Aeby-Gautier *et al.* (2011) et Maury *et al.* (2018) (voir figure 4.40).

La longueur et l'épaisseur des lamelles augmentent avec la température, et diminuent lorsque $\sigma_{\beta\beta}$ augmente.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, augmenter $\sigma_{\beta\beta}$ promeut l'apparition des lamelles et des colonies : on comprend donc que les lamelles seront moins épaisses et plus courtes aux joints de grains de plus fortes désorientations, par un simple effet stérique piloté par l'interaction des champs de diffusion. On peut noter que la variation particulière de l'épaisseur de α_{gb} avec $\sigma_{\beta\beta}$ n'a qu'une légère incidence sur celles des caractéristiques de α_{wgb} . L'influence de la température sur les caractéristiques morphologiques peut également s'expliquer par des effets stériques pilotés par l'interaction des champs de diffusion : lorsqu'on baisse la température, la force motrice de germination augmente de telle sorte qu'on favorise l'apparition précoce des précipités α_{gb} , et donc des colonies. Par ailleurs, dans la mesure où l'espacement entre lamelles est donné comme une fonction croissante de la température (cf. figure 4.5 et 4.2.4), le nombre

de lamelles augmente lorsqu'on abaisse la température.

4.3.4 Influence de la composition des alliages sur les cinétiques et les morphologies

Comme on l'a vu dans la section 4.3.1, l'analyse des cinétiques est complexe dans le cas des alliages multiconstitués. Cette complexité est associée aux évolutions des concentrations aux interfaces (que nous avons occultées jusqu'à maintenant pour simplifier le propos), quand bien même celles-ci sont supposées rester à l'équilibre thermodynamique. En effet, contrairement au cas des alliages binaires, la position de la conode reliant les concentrations de part et d'autre de l'interface (qualifiée d'opérative) dépend des conditions de croissance (cf. 3.4.1) qui évoluent au cours du temps. En particulier, la complexité du chemin de la conode opérative est déterminée par le contraste de diffusivité entre les différents éléments d'alliage.

Pour illustrer l'importance des diffusivités et de leur contraste, et donc mieux comprendre la difficulté des calculs analysés précédemment, nous étudierons le cas d'école d'un alliage ternaire TiMoO pour pouvoir visualiser les chemins cinétiques des conodes interfaciales.

Travailler avec un alliage ternaire va nous permettre de visualiser sur des coupes isothermes les chemins cinétiques et leur dépendance au contraste de diffusivités. De plus, notre choix de cet alliage ternaire particulièrement, réside dans le contraste important des diffusivités de l'oxygène, élément qui diffuse le plus rapidement, et le molybdène, élément qui diffuse le plus lentement et qui contrôle les cinétiques de transformation de phases dans les alliages de titane (figure 4.2).

Suite à cette étude, nous avons étendu notre analyse du modèle TITAN à de nouveaux alliages de titane, Ti6242 et Ti6246. Nous comparons les résultats obtenus pour ces alliages aux résultats obtenus pour l'alliage Ti17. Comme ces alliages présentent des températures de transus très différentes, nous avons choisi d'effectuer les calculs en considérant des forces motrices de germination équivalentes.

4.3.4.1 Etude d'un cas d'école : Alliage TiMoO

Nous étudions dans cette partie, la croissance isotherme des morphologies de hautes températures dans un alliage ternaire modèle Ti-4%Mo-0,1%O (% massiques).

Pour cela, nous analysons les calculs réalisés à 750°C pour différentes valeurs de la diffusivité de l'oxygène correspondant aux rapports D_{Mo}/D_O suivants : $1,3 \times 10^{-3}$, $1,3 \times 10^{-2}$, $1,3 \times 10^{-1}$ et 1,3 (le premier rapport est relatif aux valeurs de la littérature).

Examinons tout d'abord les chemins cinétiques de l'interface plane α_{wgb}/β_i (sur les flancs des plaquettes des colonies) sur les graphes de la figure 4.41 où sont portés les domaines d'existence des phases α et β et les limites de solubilité des phases α et β . La composition de l'alliage est représentée par le carré. A tout instant, les conodes opératives se terminent bien sur les limites de solubilité (points rouges et bleus) définissant le domaine biphasé $\alpha + \beta$. D'autre part, on remarque que les conodes opératives initiales (rouge), au début de l'épaississement des plaquettes, ne coïncident pas avec la conode d'équilibre final (orange), en accord avec ce que

nous avons déjà observé et expliqué pour l'alliage Ti17. L'écart entre la conode initiale et la conode finale est d'autant plus important que D_{Mo} et D_O sont différents. Lorsque $D_{Mo}/D_O < 1$ (respectivement $D_{Mo}/D_O > 1$), la conode initiale est déportée vers les plus grandes (respectivement plus faibles) concentrations en oxygène.

Cet écart reste sensiblement le même entre $D_{Mo}/D_O = 1,3 \times 10^{-3}$ et $D_{Mo}/D_O = 1,3 \times 10^{-2}$, et correspond à une position telle que $\langle x_O^\beta \rangle = x_O^\alpha$. A mesure que les plaquettes s'épaississent et que la phase β_i s'homogénéise, les conodes opératives se déplacent pour rejoindre la conode d'équilibre finale.

Il faut préciser que dans le cas du plus faible rapport D_{Mo}/D_O (figure 4.41 a) le calcul n'a pas été mené jusqu'à l'équilibre complet pour des raisons de convergence.

Pour conclure, cette étude considérant un système ternaire simplifié nous permet de comprendre que les fortes teneurs en O que nous avons notées en tout début de transformation pour les lamelles de α_{wgb} pour certains calculs dans le cadre des alliages multiconstitués, sont donc fortement liées au rapports de diffusivités des éléments chimiques dans les alliages, et à la complexité de la topologie des diagrammes d'équilibre.

4.3.4.2 Comparaison des cinétiques et des morphologies à force motrice de germination équivalente pour trois alliages de titane

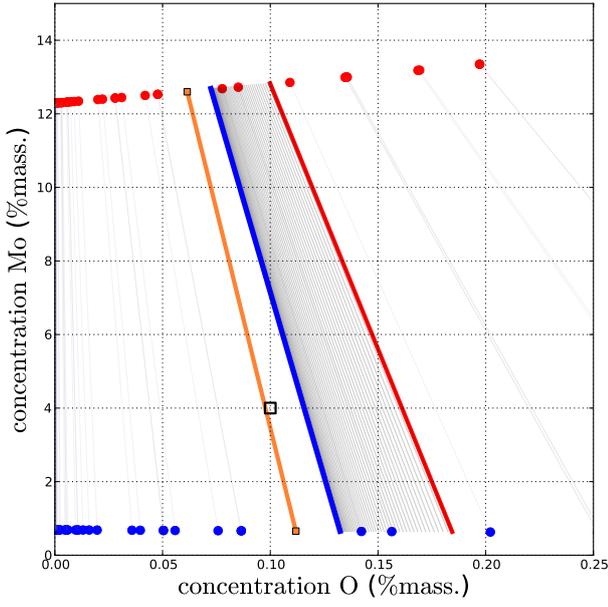
Nous avons montré dans les sections précédentes que les prédictions du modèle TITAN sont très satisfaisantes pour l'alliage Ti17 dans le domaine des hautes températures, pour peu qu'on prenne garde à certains paramètres. Nous allons maintenant étendre notre analyse du modèle à d'autres alliages en étudiant l'influence de la composition sur la cinétique de formation de la phase α .

Alliages	Mo_{eq}	Al_{eq}	T_β (°C)	$T_{iso} = T_\beta - 90^\circ\text{C}$	t_{10} (s)	t_{90} (s)	$q^*(\mu\text{m})$	$\lambda(\mu\text{m})$
Ti17	10,67	6	890	800	850	2×10^4	$2,5 \times 10^{-3}$	2,59
Ti6246	6	7	958	868	200	4500	0,9	1,94
Ti6242	2	7	996	906	5	200	1,4	3,70

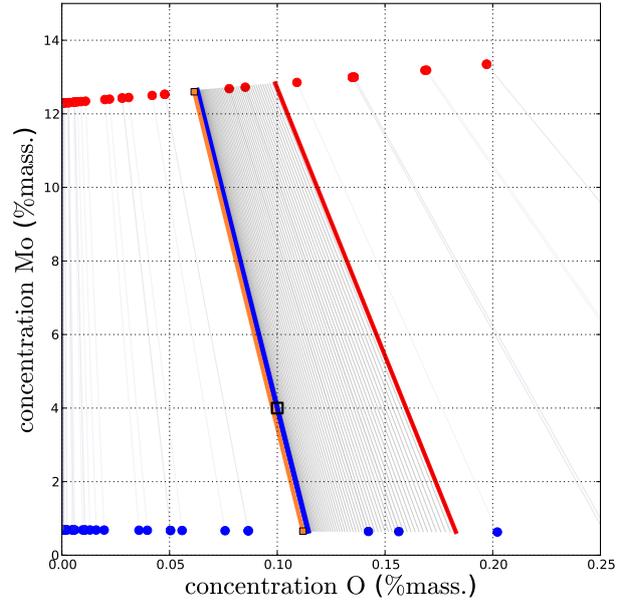
TABLE 4.3 – Caractéristiques des alliages étudiés. Mo_{eq} et Al_{eq} sont en % mass.

Nous avons pour cela considéré deux nouveaux alliages : les alliages Ti6242 et Ti6246, dont nous comparerons le comportement à celui de l'alliage Ti17.

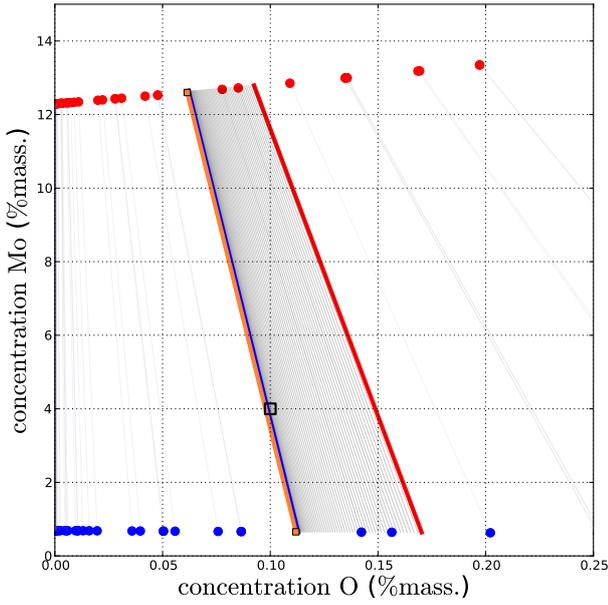
Même s'il est impossible de trouver des conditions de transformation isotherme strictement identiques pour des alliages aux transus différents, parce que ces conditions dépendent à la fois de la température T_{iso} et de l'écart au transus $\Delta T = T_\beta - T_{iso}$, nous avons choisi de comparer les cinétiques à force motrice de germination équivalente en se plaçant à $\Delta T = 90^\circ\text{C}$. Les températures correspondantes T_{iso} sont reportées dans le tableau 4.3. Sur la figure 4.42, nous



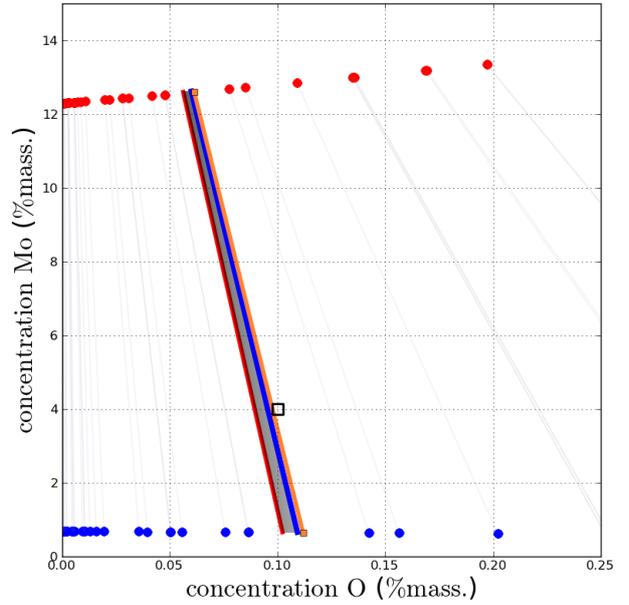
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 4.41 – Chemin cinétique de l'interface α_{wgb}/β_i dans la coupe ternaire de l'alliage TiMoO à 750°C. Points bleus et rouges : limites du domaine biphasé $\alpha + \beta$ respectivement côté α et β . Carré blanc : composition nominale de l'alliage. Ligne orange : conode d'équilibre finale donnée par ThermoCalc. Ligne rouge : conode opérative initiale. Ligne bleue : conode opérative finale. Lignes noires : conodes opératives au cours de la transformation (chemin cinétique).

(a) : $D_{Mo}/D_O = 1,32 \times 10^{-3}$, (b) : $D_{Mo}/D_O = 1,32 \times 10^{-2}$, (c) : $D_{Mo}/D_O = 1,32 \times 10^{-1}$, (d) : $D_{Mo}/D_O = 1,32$.

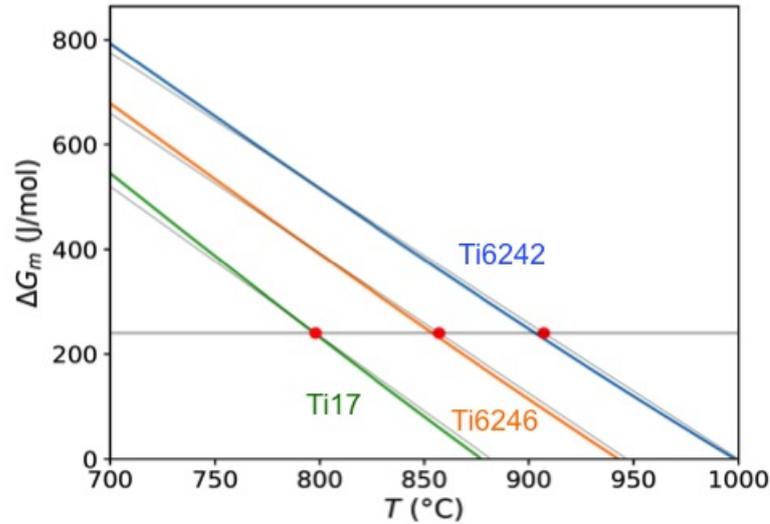


FIG. 4.42 – Evolution des forces motrice de germination (ΔG_m) en fonction de la température T pour les alliages Ti17, Ti6242 et Ti6246. Les points correspondent à ΔG_m pour $\Delta T = 90^\circ\text{C}$.

avons tracé les forces motrices de germination pour les trois alliages avec Thermo-Calc et la banque de données de Saunders utilisée dans TITAN. On remarque que les forces motrices sont d'une part quasi linéaires avec la température, et d'autre part que les pentes moyennes sont très proches sur 100°C à partir des transus. Pour une même force motrice de 240 J/mol (ligne horizontale) les écarts aux transus sont respectivement de 93°C , 90°C et 84°C pour les alliages 6242, 6246 et Ti17.

Nous reprenons également les différents paramètres employés précédemment, à savoir une taille de grain β de $200\mu\text{m}$ et un seul type de joint de grains d'énergie $\sigma_{\beta\beta} = 0,787\text{ J/m}^2$ favorisant la germination rapide de α_{gb} . Les valeurs des épaisseurs critiques des lamelles de α_{wgb} et des espacements interlamellaires ont été déterminées préalablement pour les températures considérées (tableau 4.3).

Nous commençons par analyser les évolutions des taux de phase α et de ses morphologies en fonction du temps, présentées figure 4.43.

Comme on pouvait s'y attendre, le taux de phase α en fin de transformation est fortement dépendant de la composition, diminuant lorsque la teneur en Mo_{eq} augmente. En effet, pour les trois alliages, on se rapproche des équilibres prédits par ThermoCalc vers la fin des calculs qui respectent la hiérarchie des transus β et donc des Mo_{eq} .

On remarque également que la cinétique globale de transformation est ralentie lorsque la teneur en Mo_{eq} augmente en accord avec les TTT expérimentaux. Les temps de transformation sont en effet comparables aux temps expérimentaux à 90% de transformation (t_{90} dans le tableau 4.3). La hiérarchie des cinétiques globales respectent donc celle des transus et des Mo_{eq} . Pour comprendre ce résultat, il faut se souvenir que la diffusion des éléments d'alliage qui contrôle la croissance de la phase α est plus rapide quand on augmente la température figure 4.2. Par ailleurs, nous avons tracé sur la figure 4.44 l'évolution des sursaturations en Mo et en Al

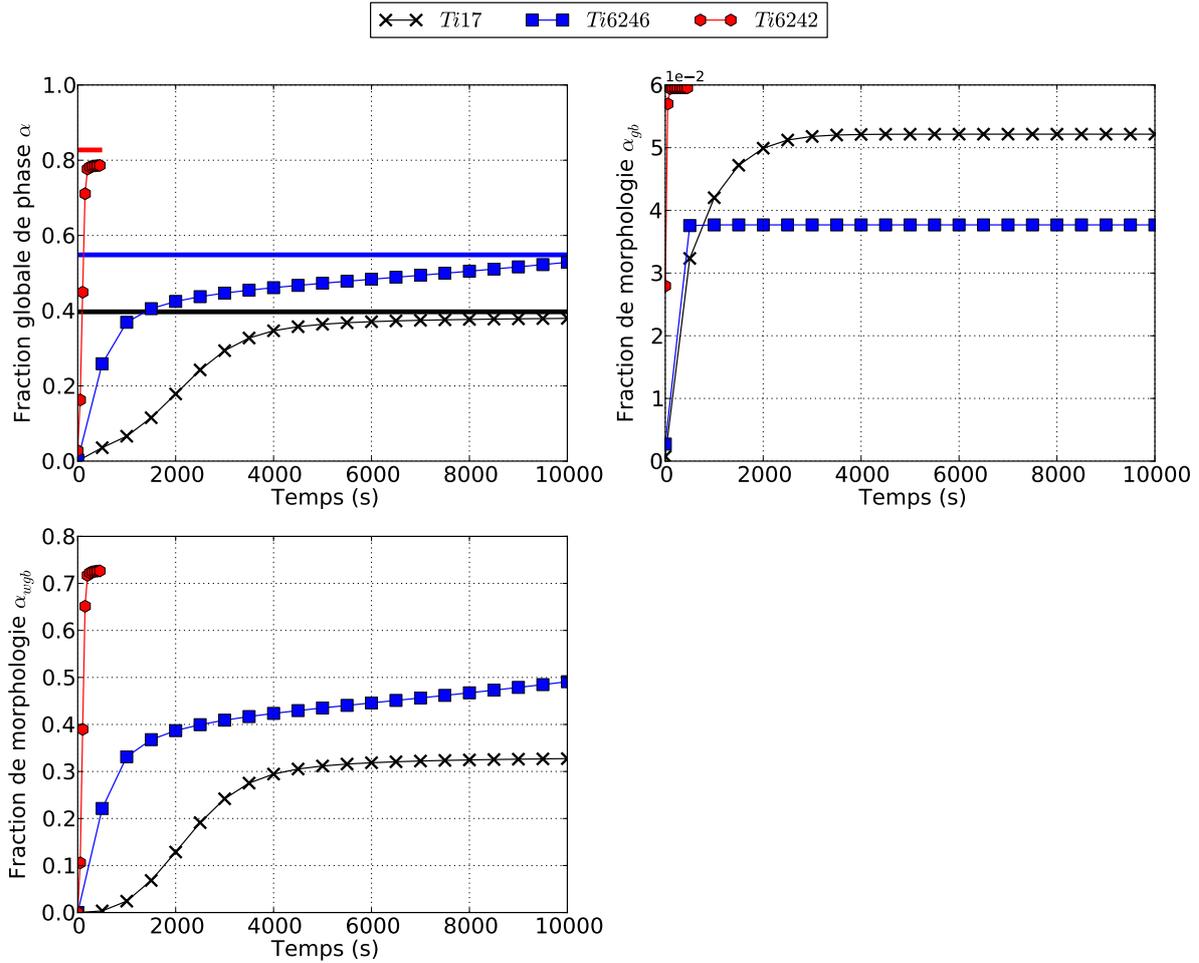


FIG. 4.43 – Evolution des fractions de phase α et de ses différentes morphologies en fonction du temps pour les alliages Ti17, Ti6242 et Ti6246. Traits pleins horizontaux : les fractions d'équilibre prédites par ThermoCalc.

dans la phase β en fonction de la température (en considérant la composition nominale). On observe ainsi que contrairement à la force motrice de germination, la force motrice de croissance augmente avec la température de transus de l'alliage et donc avec le Mo_{eq} . Si cette tendance n'est pas générale dans la mesure où elle dépend de la nature et du nombre d'éléments d'alliage, elle s'applique très bien aux trois alliages étudiés pour un ΔT identique (la comparaison serait différente à température identique). Pour résumer, nous assimilerons dans la suite de l'analyse la diminution du Mo_{req} au renforcement des conditions de croissance favorables incluant les diffusivités et les sursaturations.

Pour les trois alliages, on se rapproche de l'équilibre prédit par ThermoCalc vers la fin des calculs. Les temps de transformation sont en accord avec les temps t_{90} à 90% de transformation des TTT expérimentaux (tableau 4.3).

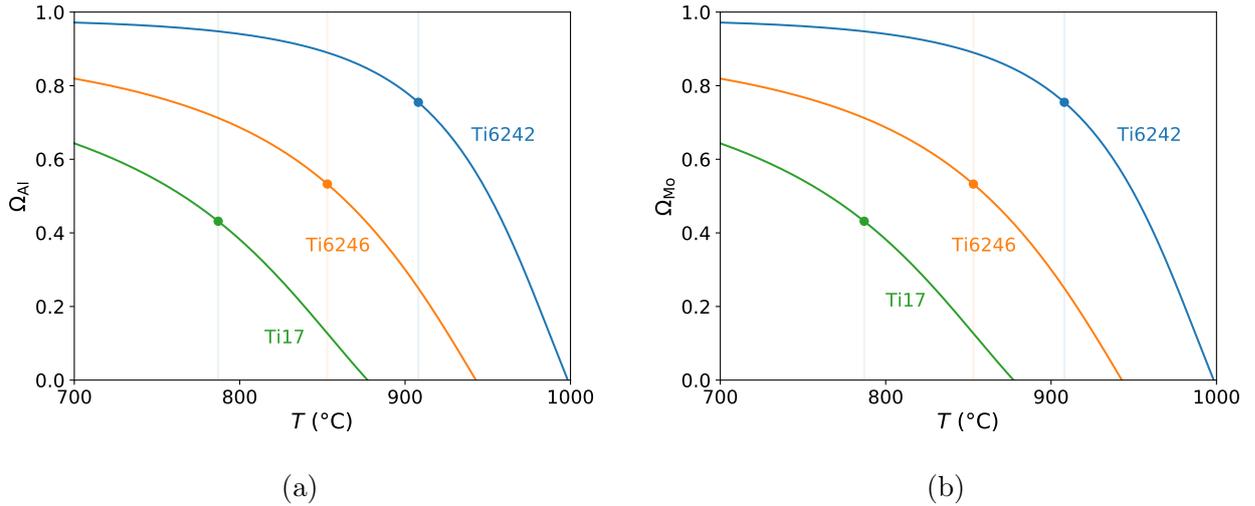


FIG. 4.44 – Evolution des sursaturations en Mo et en Al dans la phase β en fonction de la température (en considérant la composition nominale de chaque alliage).

En revanche, la fraction de α_{gb} figure 4.43 (en haut à gauche), et de manière similaire, l'épaisseur moyenne des allotriomorphes figure 4.47 (en haut à gauche), ne suit pas la même tendance que le taux global et ne respecte pas la hiérarchie définie par le classement des alliages en fonction de leur Mo_{eq} . Pour comprendre ce comportement, nous avons tout d'abord examiné les forces motrices de germination et le nombre de germes qui sont portés figure 4.45. Il est clair que la germination est plus rapide pour les plus faibles Mo_{eq} en accord avec les forces motrices de germination de la figure figure 4.42 : elle n'est donc pas la cause du comportement particulier du taux de α_{gb} .

De la même façon, l'examen des vitesses d'épaississement de α_{gb} (figure 4.46) indique que la croissance des allotriomorphes est plus rapide quand Mo_{eq} est plus faible, en accord avec la hiérarchie des températures des traitements et des forces motrices de croissance (figure 4.44). Le dernier élément déterminant l'évolution du taux de α_{gb} est l'inhibition de la croissance par l'apparition des colonies de α_{wgb} . Pour vérifier qu'il s'agit bien du phénomène à l'origine de la hiérarchie particulière des taux de α_{gb} dans les trois alliages, nous avons tracé figure 4.47 (en bas à droite) l'évolution du nombre de colonies en fonction du temps. Ainsi, on observe que le temps nécessaire pour la formation des quatorze colonies par grain est plus court pour le Ti6246 que pour le Ti17, en accord avec le Mo_{eq} de ces alliages. En effet, le flux d'apparition de nouvelles colonies donné par l'équation (3.49) ne dépend que de l'écart de l'épaisseur moyenne de α_{gb} à sa valeur critique. La croissance de α_{gb} étant plus rapide pour l'alliage Ti6246 que pour l'alliage Ti17, les colonies s'y forment plus rapidement : elles empêchent donc α_{gb} de s'épaissir plus tôt dans l'alliage Ti6246 que dans l'alliage Ti17.

Pour la morphologie α_{wgb} , l'épaisseur finale moyenne des lamelles (figure 4.47, en haut à droite) suit la même tendance que la fraction de cette morphologie, à savoir qu'elle est plus grande quand le Mo_{eq} est plus faible. L'examen de la figure 4.48 à gauche montre que les

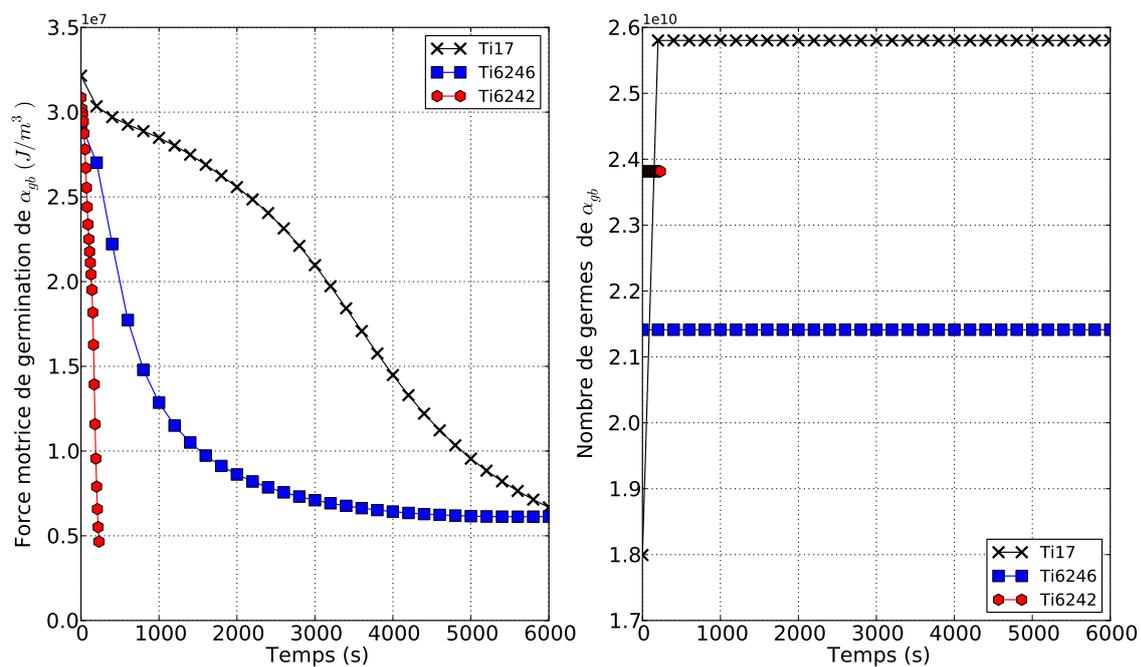


FIG. 4.45 – Evolution de la force motrice de germination des allotriomorphes et du nombre de germes formés en fonction du temps pour les alliages Ti17, Ti6242 et Ti6246.

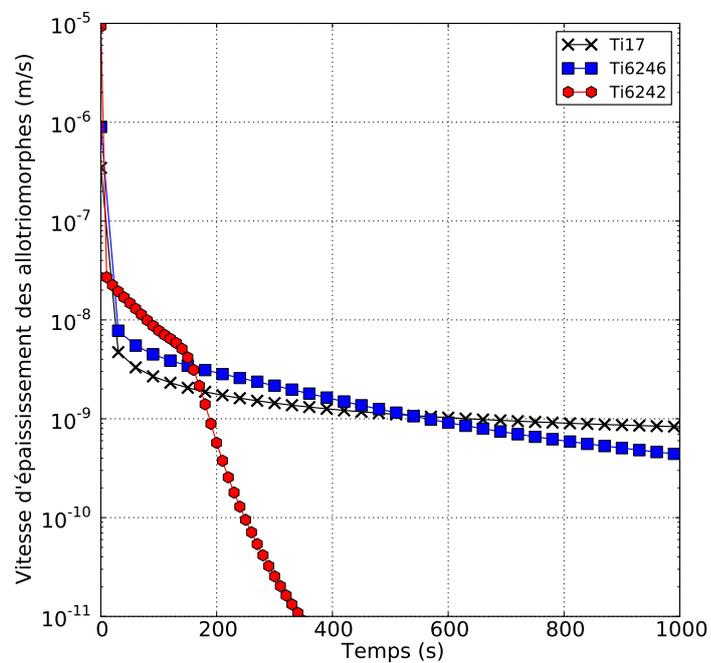


FIG. 4.46 – Evolution de la vitesse d'épaississement des allotriomorphes en fonction du temps pour les alliages Ti17, Ti6242 et Ti6246.

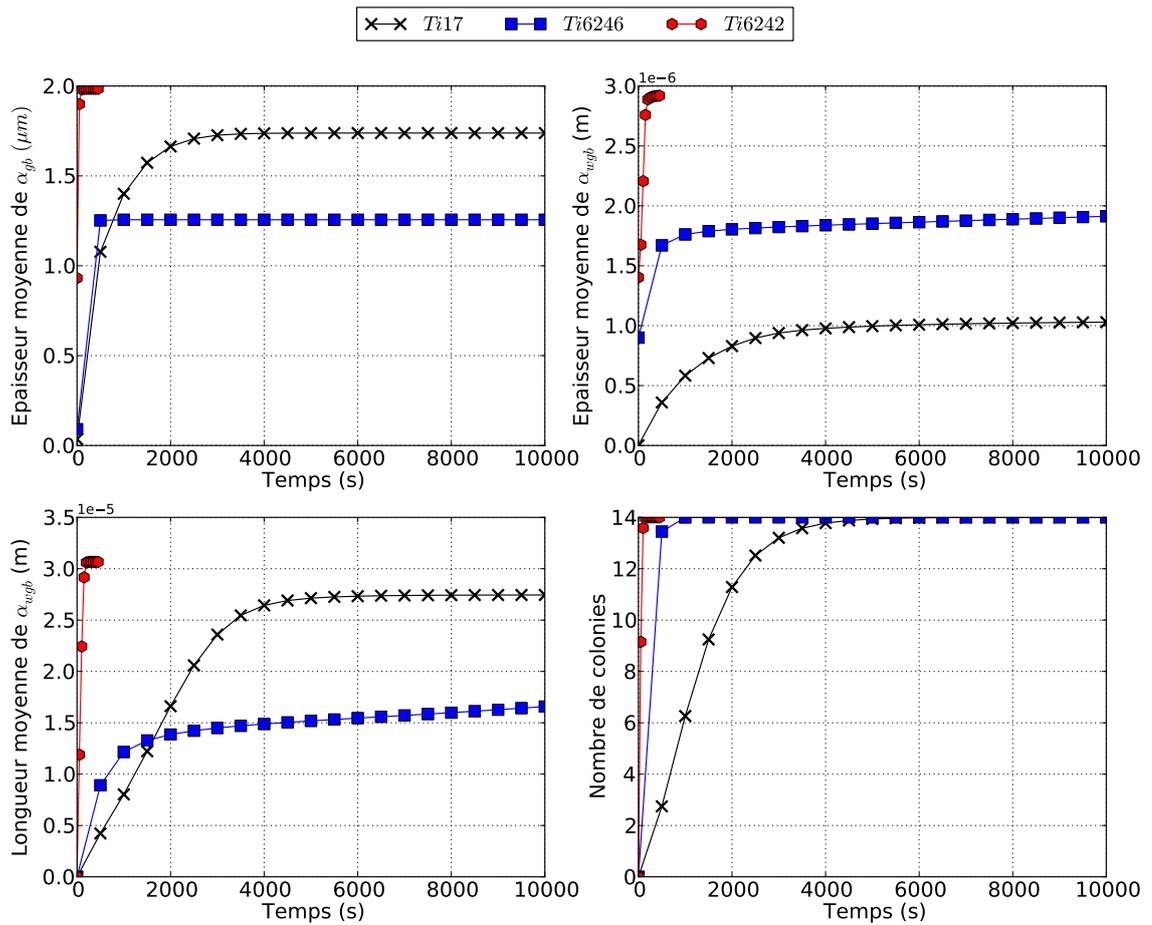


FIG. 4.47 – Evolution des caractéristiques des morphologies de phase α en fonction du temps pour les alliages Ti17, Ti6242 et Ti6246.

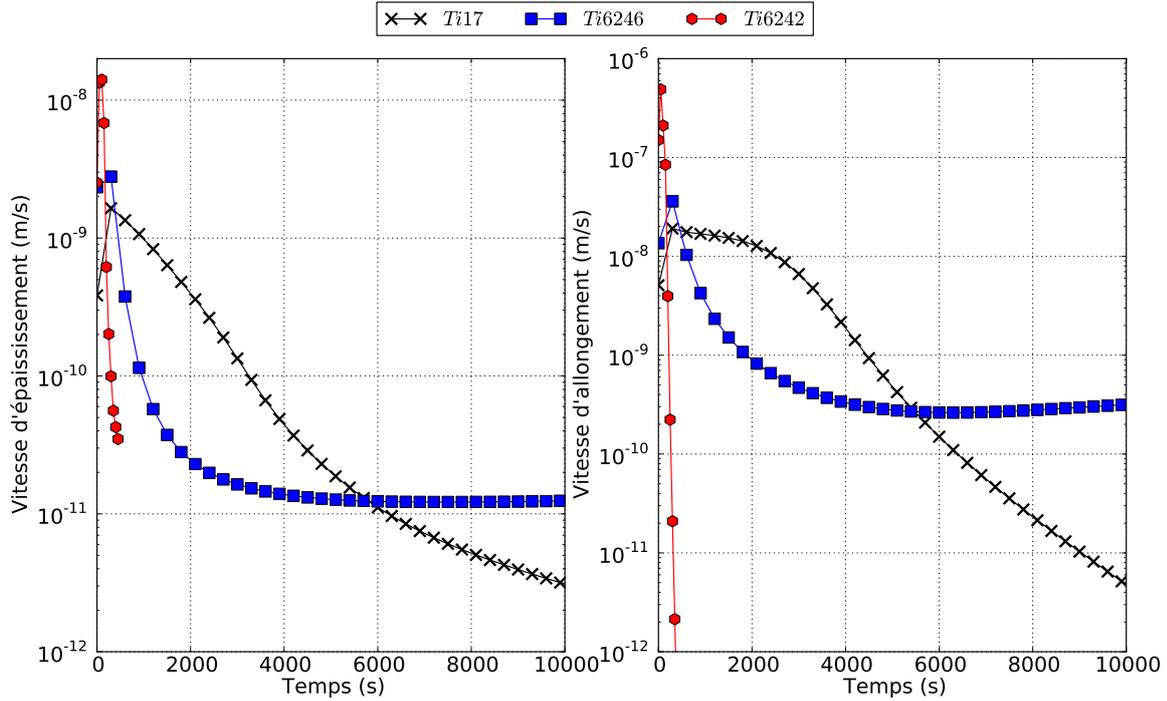


FIG. 4.48 – Evolution des vitesses d'épaississement et d'allongement de la morphologie α_{wgb} en fonction du temps pour les alliages Ti17, Ti6246 et Ti6242.

vitesses d'épaississement suivent en effet la hiérarchie du Mo_{eq} au début des transformations lorsque ces vitesses sont suffisantes pour qu'on en observe les effets (c'est-à-dire pour des valeurs supérieures à 1 nm/s). Il faut souligner que les épaisseurs initiales des lamelles (tableau 4.3) dont le choix judicieux est indispensable pour que les calculs convergent (voir section 4.3.1.3) contribuent de manière importante à la hiérarchie observée (figure 4.47 en haut à droite).

En ce qui concerne les longueurs moyennes des lamelles sur la figure figure 4.47 en bas à gauche, la hiérarchie des conditions de croissance résumées par le Mo_{eq} n'est pas respectée, comme pour la morphologie α_{gb} (figure figure 4.47 en haut à gauche) : bien que les vitesses d'allongement respectent cette hiérarchie comme attendu (figures 4.47 en bas gauche et 4.48 droite), l'alliage Ti17 présente des lamelles plus longues que dans le Ti6246 et plus courtes que dans le Ti6242.

Pour comprendre cette tendance, il faut tout d'abord noter le rapport du simple au double entre les épaisseurs des lamelles dans les alliages Ti6246 et Ti17, les colonies de l'alliage Ti6246 étant constituées des lamelles les plus épaisses. Cette différence conduit à ce que la quantité de α formée lorsque les colonies croissent est bien plus importante pour l'alliage Ti6246 que pour l'alliage Ti17 : les éléments β -gènes sont rejetés plus rapidement dans la phase β (et inversement pour les éléments α -gènes) de l'alliage Ti6246. L'homogénéisation de la phase β_i dans les colonies d'une part et l'enrichissement en β -gènes (respectivement l'appauvrissement en α -gènes) de la région β_e d'autre part est bien plus rapide pour l'alliage Ti6246 que pour l'alliage Ti17, comme le montre l'évolution des sursaturations sur la figure 4.49. Par conséquent,

Epaisseur	Alliage	Calc. (μm)	Exp. (μm)
α_{gb}	Ti6242	2,00	1,4 (Le Berre & Aeby-Gautier, 2010)
	Ti17	1,75	1,5 (β -Cez, Bein (1996))
α_{wgb}	Ti6242	2,90	2,8 (Le Berre & Aeby-Gautier, 2010)
	Ti17	1,05	1,3 (Aeby-Gautier <i>et al.</i> , 2011)

TABLE 4.4 – Epaisseurs moyennes des morphologies de la phase α prédites en fin de transformation pour les alliages Ti17 et Ti6242. Comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

la force motrice de croissance des colonies reste significative plus longtemps dans le Ti17 que dans le Ti6242, et les lamelles peuvent atteindre des longueurs plus conséquentes dans le Ti17.

Il faut souligner que les épaisseurs moyennes calculées des morphologies α_{gb} et α_{wgb} sont très cohérentes avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature (tableau 4.4).

En conclusion, si la hiérarchie des Mo_{eq} est globalement respectée dans la mesure où ils reflètent les conditions de germination et de croissance à même ΔT , le rôle de la transition entre les morphologies α_{gb} et α_{wgb} s'avère fondamental pour estimer les différences des tailles caractéristiques de ces morphologies entre les différents alliages. D'autre part, cette analyse fait apparaître clairement que les paramètres q^* et λ ne sont pas seulement importants pour la convergence des calculs (section 4.3.1.3) mais également pour prédire correctement les caractéristiques des morphologies dans les différents alliages.

Alliage	Ti17	Ti6246	Ti6242
T ($^{\circ}C$)	800	868	906
Epaisseur moyenne de $\alpha_{gb}(\mu m)$	1,75	1,25	2
Epaisseur moyenne de $\alpha_{wgb}(\mu m)$	1,05	1,9	2,9
Longueur moyenne de $\alpha_{wgb}(\mu m)$	27,5	17,2	30,7

TABLE 4.5 – Caractéristiques des morphologies de la phase α prédites en fin de transformation pour les alliages Ti17, Ti6242 et Ti6246.

4.3.5 Conclusions partielles

Dans cette section, nous avons pu démontrer les capacités du modèle TITAN, moyennant une cinétique isotherme à $810^{\circ}C$ pour l'alliage Ti17, et considérant une seule classe d'énergie de joints de grains. Le modèle permet de calculer les évolutions des taux de phases et des morphologies, des paramètres morphologiques, des vitesses de croissance, et des concentrations moyennes et aux interfaces. Nous avons vu que ces dernières peuvent être très complexes en

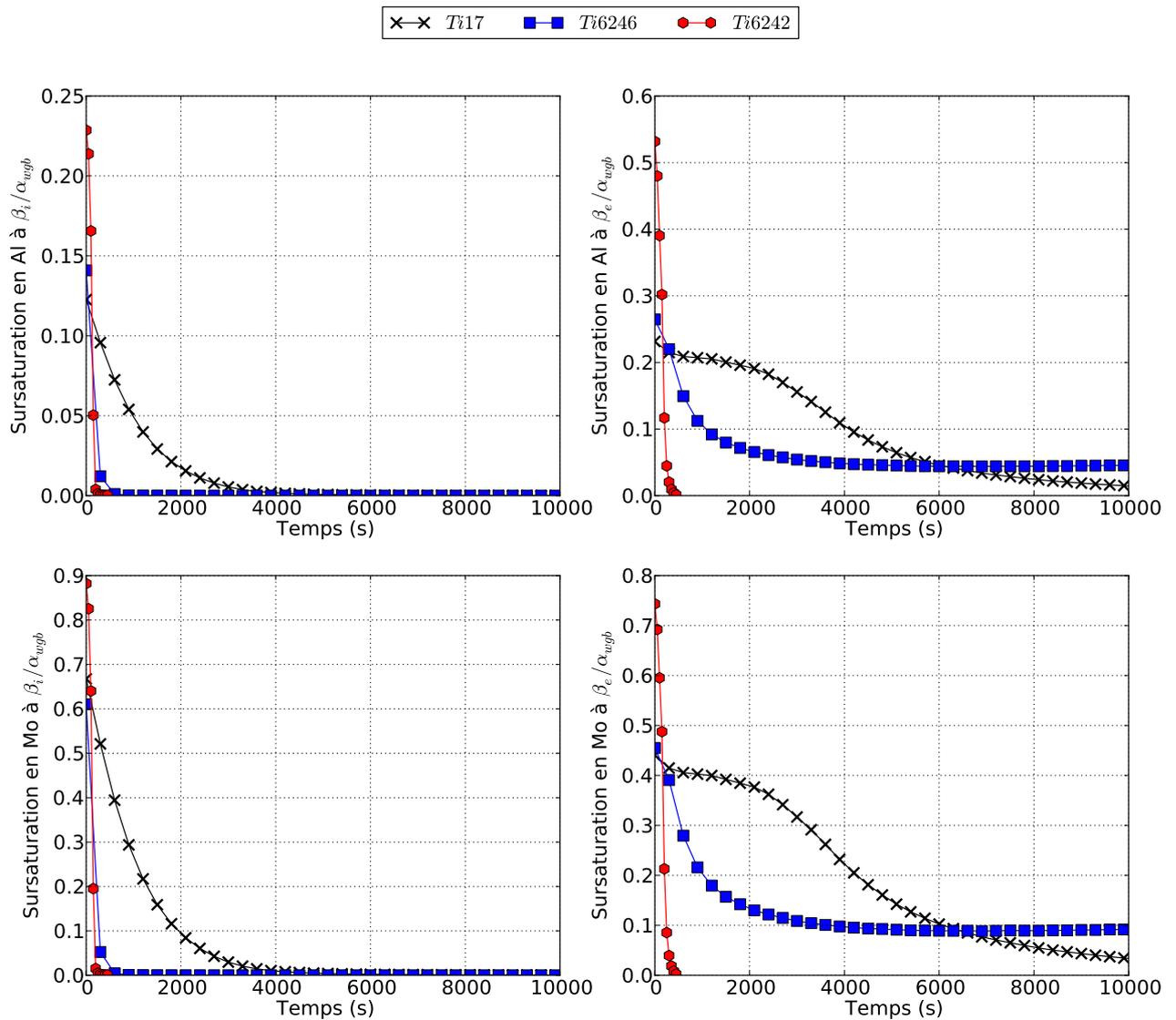


FIG. 4.49 – Evolution des sursaturations en Al et en Mo aux interfaces inter-lamellaires (à gauche) et au pointes des lamelles α_{wgb} (à droite) en fonction du temps, calculées pour les alliages Ti17, Ti6242 et Ti6246.

raison de la mise en jeu des équilibres multiconstitués. Afin de mieux comprendre les évolutions des concentrations moyennes, nous avons considéré un cas simplifié d'un alliage pseudo-binaire (diffusivités de tous les éléments égales). Cette simplification a permis d'obtenir des concentrations aux interfaces identiques aux concentrations à l'équilibre final, et de mettre en exergue la déviation des concentrations en pointes des lamelles en début de transformation, imputée à l'effet Gibbs-Thomson.

L'étude du cas d'un alliage ternaire TiMoO, dont les éléments chimiques présentent des disparités importantes au niveau des diffusivités, a permis de compléter la compréhension de ces évolutions en visualisant les chemins cinétiques complexes en cours de transformation. Ces derniers ne sont pas possible à visualiser pour les alliages de titane industriels en raison de la complexité de la topologie des diagrammes d'équilibre.

Nous avons également analysé l'influence de certains paramètres d'entrée sur la stabilité du modèle TITAN : l'épaisseur critique q^* des lamelles α_{wgb} et leur espacement interlamellaire λ . Nous avons montré que le choix arbitraire de l'épaisseur critique des lamelles n'influence que très peu la cinétique. Néanmoins, choisir ce paramètre judicieusement permet de contourner les problèmes de stabilité du modèle TITAN. La définition de ce paramètre est due à la simplification de la géométrie α_{wgb} considérée pour le développement du modèle. Il n'a donc pas été possible de définir ce terme moyennant des mesures expérimentales. Ce paramètre sera ajusté pour chaque cinétique isotherme et chaque composition d'alliage. En ce qui concerne l'espacement interlamellaire λ , nous avons vu que ce paramètre est le plus impactant sur l'évolution des cinétiques. Ce paramètre étant fortement dépendant des microstructures réelles, il est donc nécessaire de le déterminer en se basant sur des micrographies des alliages considérés ou sur la littérature.

Les calculs précédents ont été effectués pour une seule énergie de joints de grains pour un souci de simplification des évolutions. Une étude récente (Salib, 2015) a mis en exergue l'influence importante de ces énergies de joints de grains sur les cinétiques de transformation. Nous avons donc étudié l'influence de ce paramètre, considérant plusieurs énergies de joints de grains (une énergie par calcul). Cette étude a permis d'identifier des valeurs d'énergies en dessous desquelles les cinétiques deviennent trop lente. Cela a permis de réévaluer la distribution d'énergies de joints de grains initialement considérée par Di Napoli, en la réduisant et en considérant uniquement deux grains, ce qui permet de prédire des cinétiques de transformation réalistes à moindre cout en terme de temps de calcul nécessaire. Nous avons pu reproduire dans ces conditions un diagramme TTT pour l'alliage Ti17 compatible avec le TTT expérimental, et des paramètres géométriques en cohérence avec les mesures expérimentales de la littérature.

Nous avons étendu notre étude à deux alliages de titane supplémentaires, Ti6242 et Ti6246. Les calculs ont été effectués à force motrice de germination équivalente afin d'évaluer l'influence de la composition et notamment du Mo_{eq} sur les cinétiques et les paramètres morphologiques.

4.4 Cinétiques isothermes dans le domaine α_{wi}

Nous illustrons dans cette partie les cinétiques isothermes pour la morphologie intragranulaire α_{wi} .

Nous allons commencer par analyser deux cas de référence, qui nous permettront de constater ces évolutions, et d'établir la liste des paramètres auxquels le modèle est sensible afin de pouvoir les étudier.

Sur la figure 4.50 sont portées les fractions de phase α dans l'alliage Ti17 pour des maintiens isothermes à 600°C et 650°C. Nous avons considéré, pour ces calculs, une énergie de joint de grain $\sigma_{\beta\beta} = 0,177J/m^2$ permettant de négliger la germination aux joints de grains et favoriser la prédominance de la morphologie intragranulaire. Le rapport d'aspect des sphéroïdes considéré est de 0,028.

A 600°C, 74% de fraction de phase α est atteint au bout de 1500s de transformation. A 650°C, on atteint environ 70% après 5000s.

Intéressons nous aux évolutions des concentrations moyennes pour la phase α de morphologie intragranulaire et dans la matrice β , portées figure 4.51 et figure 4.52. On note des taux très bas en Al (<5%) pour des taux très élevés en O (>8%) dans les premiers sphéroïdes formés. En cours de transformation, les concentrations en Al augmentent de plus en plus pour

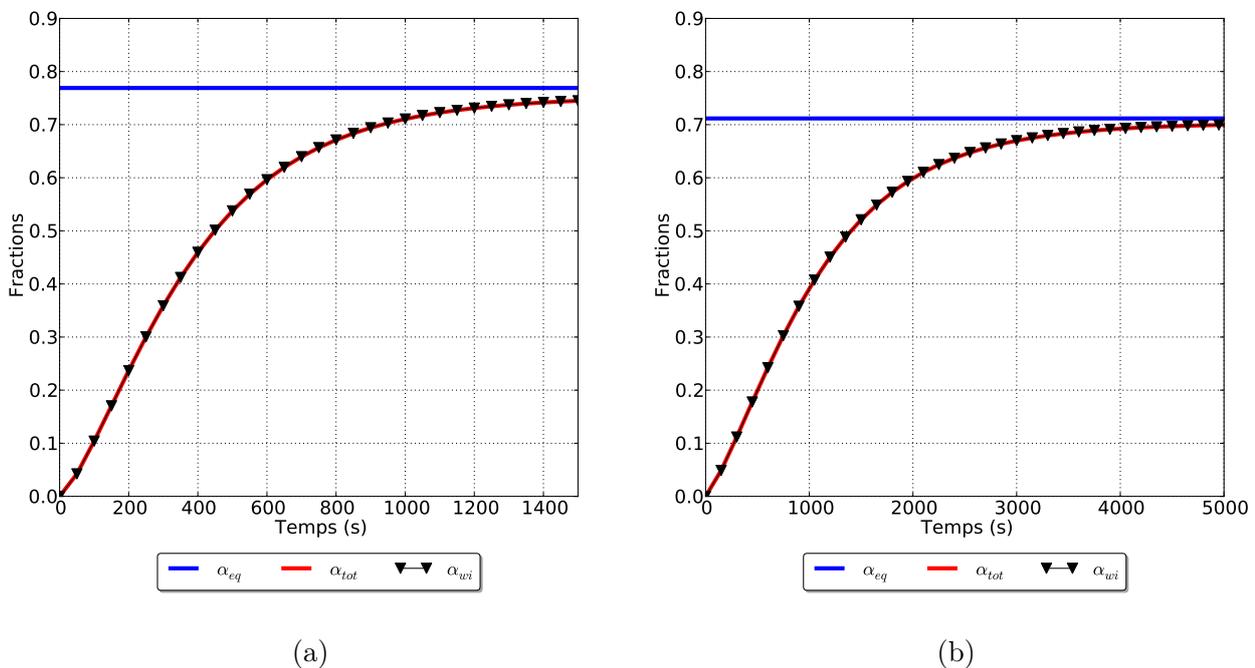


FIG. 4.50 – Evolution de la fraction totale de la phase α et la fraction de la morphologie α_{wi} en fonction du temps pour des transformations isothermes à :
(a) 600°C et (b) 650°C
Comparaison avec le taux d'équilibre calculé par ThermoCalc.

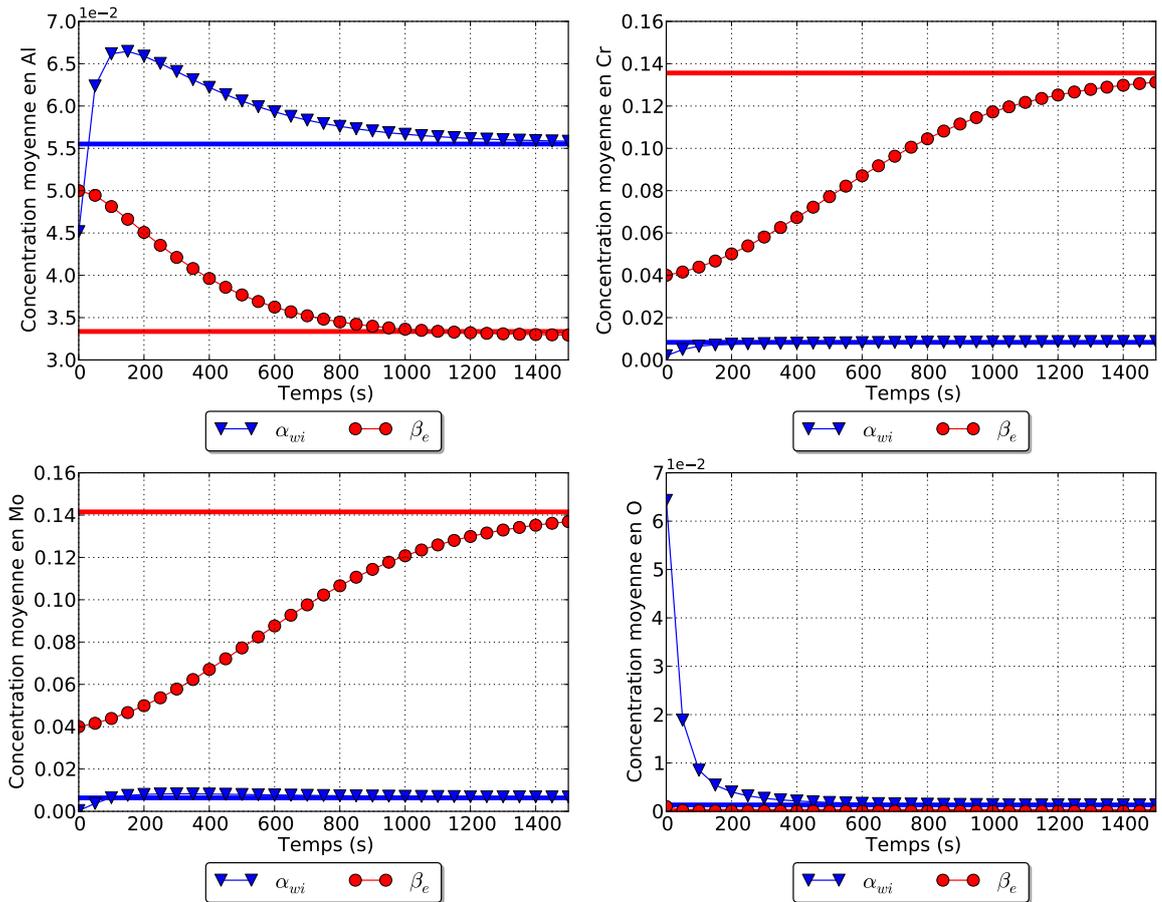


FIG. 4.51 – Ti17 - Maintien isotherme à 600°C - Evolution des concentrations moyennes des éléments chimiques dans la morphologie α_{wi} et la région β_e en fonction du temps - Comparaison avec le taux d'équilibre calculé par ThermoCalc.

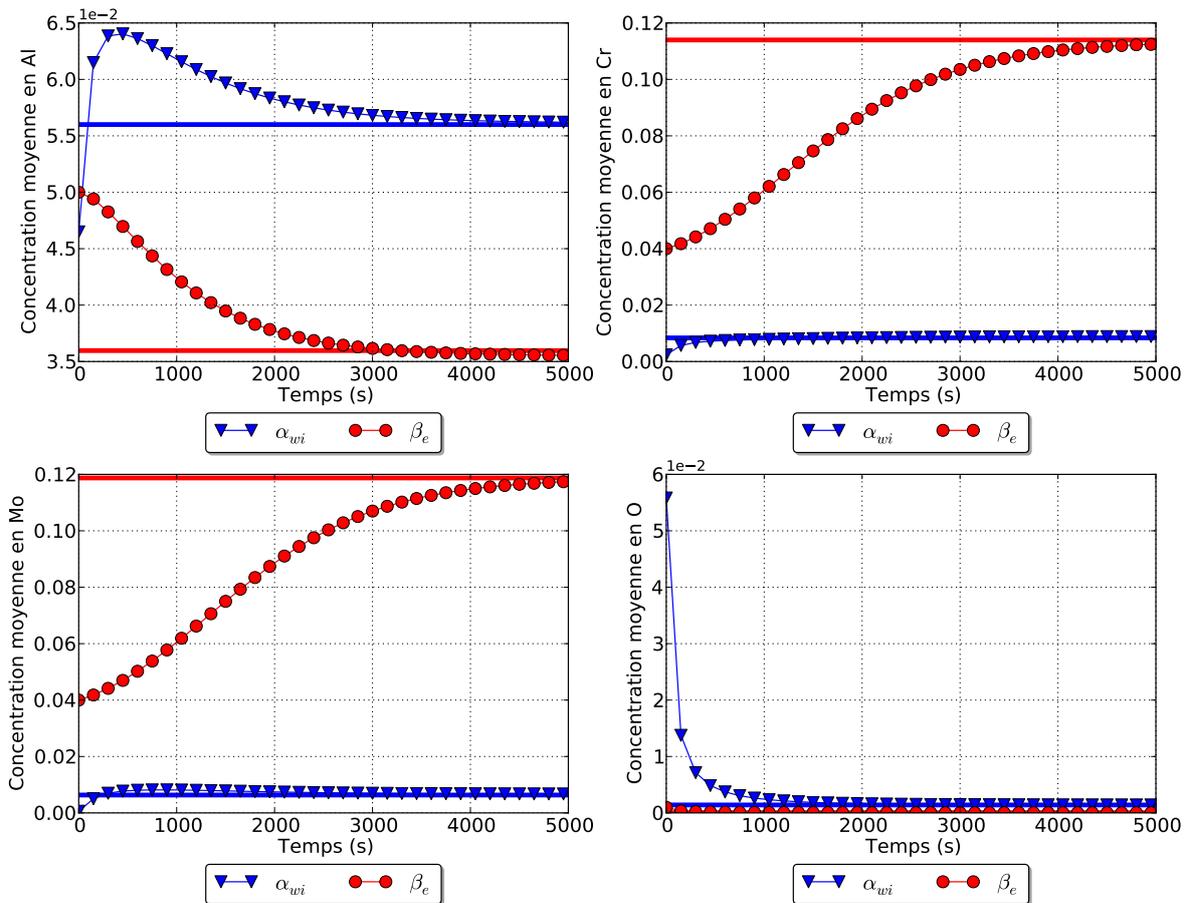


FIG. 4.52 – Ti17 - Maintien isotherme à 650°C -L'évolution des concentrations moyennes des éléments chimiques dans la morphologie α_{wi} et la région β_e en fonction du temps - Comparaison avec le taux d'équilibre calculé par ThermoCalc.

atteindre un maximum puis décroissent pour tendre vers l'équilibre en fin du calcul. Les concentrations moyennes en O décroissent également en cours de calcul pour tendre vers l'équilibre. Les évolutions des éléments β -gènes dans les sphéroïdes sont quant à elles cohérentes.

L'évaluation des concentrations à l'interface α_{wi}/β_e permet de comprendre l'origine des évolutions des concentrations moyennes (figure 4.53 et figure 4.54). Les concentrations moyennes suivent bien les évolutions des concentrations aux interfaces (forte teneur en O et faible taux de Al dans les sphéroïdes en début de transformation). De plus, on note une composition à l'interface α_{wi}/β_e où β_e est plus riche en Al aux premiers instants. Ces compositions évoluent au cours du temps pour tendre vers une composition où les précipités de phase α s'enrichissent en élément α -gène Al.

Cette inversion de la concentration en Al à l'interface des sphéroïdes a été retrouvée sur les résultats des calculs ThermoCalc. Ces évolutions existent donc bien dans la base de données

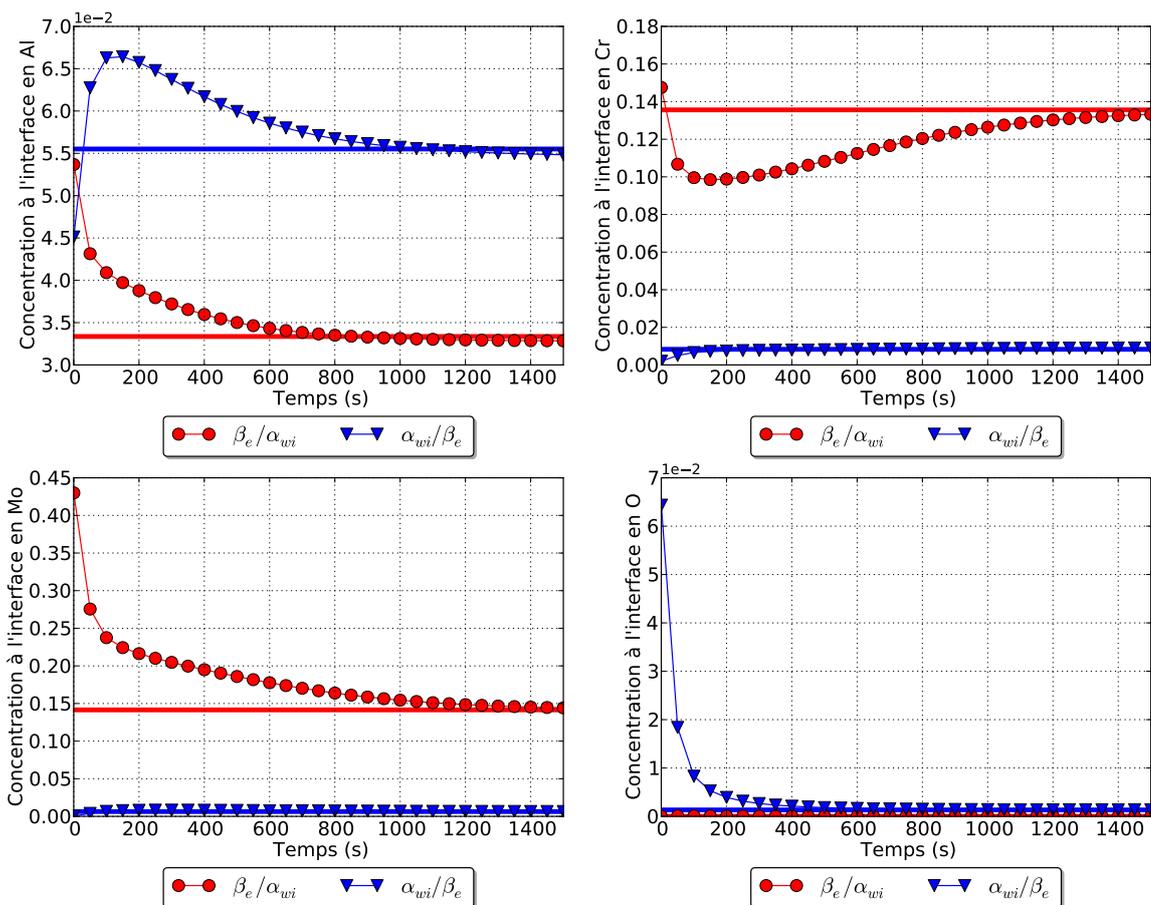


FIG. 4.53 – Ti17 - Maintien isotherme à 600°C - Evolution des concentrations à l'interface α_{wi}/β_e des éléments chimiques en fonction du temps - Comparaison avec le taux d'équilibre calculé par ThermoCalc.

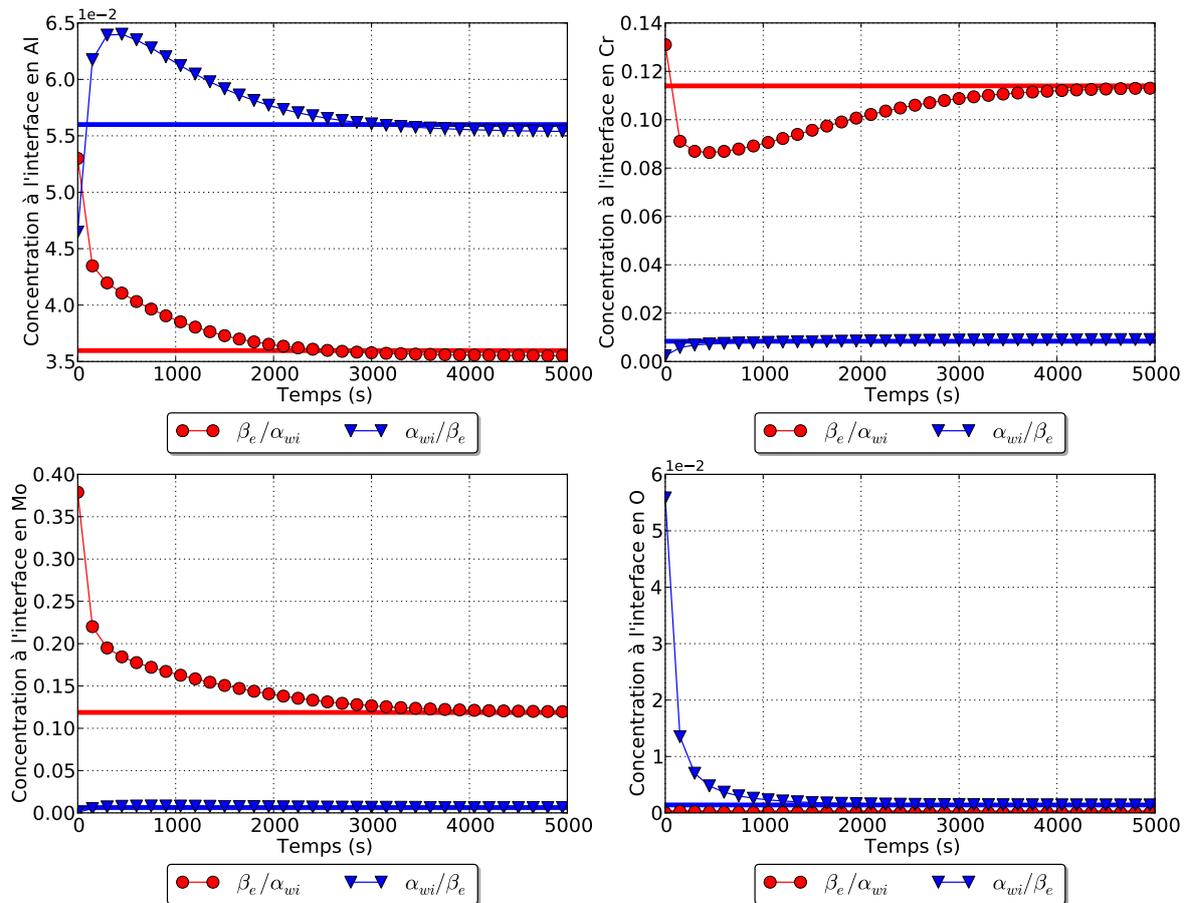


FIG. 4.54 – Ti17 - Maintien isotherme à 650°C - Evolution des concentrations à l'interface α_{wi}/β_e des éléments chimiques en fonction du temps. Traits horizontaux : équilibre calculé par ThermoCalc.

thermodynamique, et sont liées à la détermination de l'équilibre local.

Les concentrations en Cr à l'interface α_{wi}/β_e côté β_e décroissent en début de calcul, en deçà de la valeur d'équilibre calculée par ThermoCalc pour la transformation à 600°C. Elles atteignent un minimum (8%) puis croissent pour tendre vers l'équilibre final.

Les bilans aux interfaces font intervenir les différences de concentrations aux interfaces et les coefficients de diffusion. Ces coefficients de diffusion, qui sont très différents pour les éléments d'alliage comme nous avons pu le noter dans la section précédente (notamment pour O qui diffuse très vite), conduisent à des conodes opératives avec des concentrations en O qui semblent beaucoup trop importantes.

(Di Napoli, 2010) a également remarqué ces évolutions dans ce domaine de températures. Son étude d'un système simplifié (ternaire TiVO) a permis d'expliquer ce comportement en raison du contraste des diffusivités des éléments V et O. L'auteur attribue ces évolutions aux

conditions d'équilibre local.

Nous allons dans la suite analyser les coefficients de diffusion et leur influence sur les évolutions des concentrations en cours de transformation.

4.4.1 Influence de la diffusivité des éléments d'alliage sur la recherche de l'équilibre thermodynamique

Afin d'analyser l'influence des coefficients de diffusion sur les évolutions des concentrations des éléments d'alliage dans les différentes entités, nous avons effectué un calcul à 650°C, pour l'alliage Ti17. Les conditions de calcul sont identiques à celles énoncées au paragraphe précédent, mais en considérant une même diffusivité pour tous les éléments d'alliage (ici, nous avons repris le coefficient de diffusion du Cr donné par la littérature).

Sur la figure 4.55, nous portons l'évolution de la fraction de phase α . L'équilibre thermodynamique est atteint en fin de transformation.

Les évolutions des concentrations en Al à l'interface α_{wi}/β_e et des concentrations moyennes en Al et en O dans les sphéroïdes sont portées figure 4.56 .

Il est clair que les conditions de diffusivités des éléments d'alliage (cas pseudo-binaire)

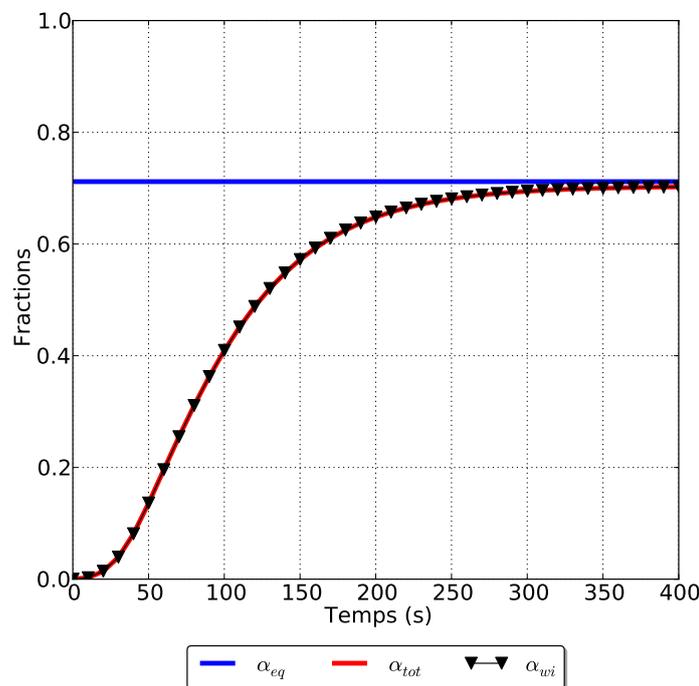


FIG. 4.55 – Evolution de la fraction de phase α en fonction du temps à 650°C dans l'alliage Ti17. Cas pseudo-binaire (diffusivités identiques pour tous les éléments d'alliage). Trait plein horizontal : équilibre calculé par ThermoCalc.

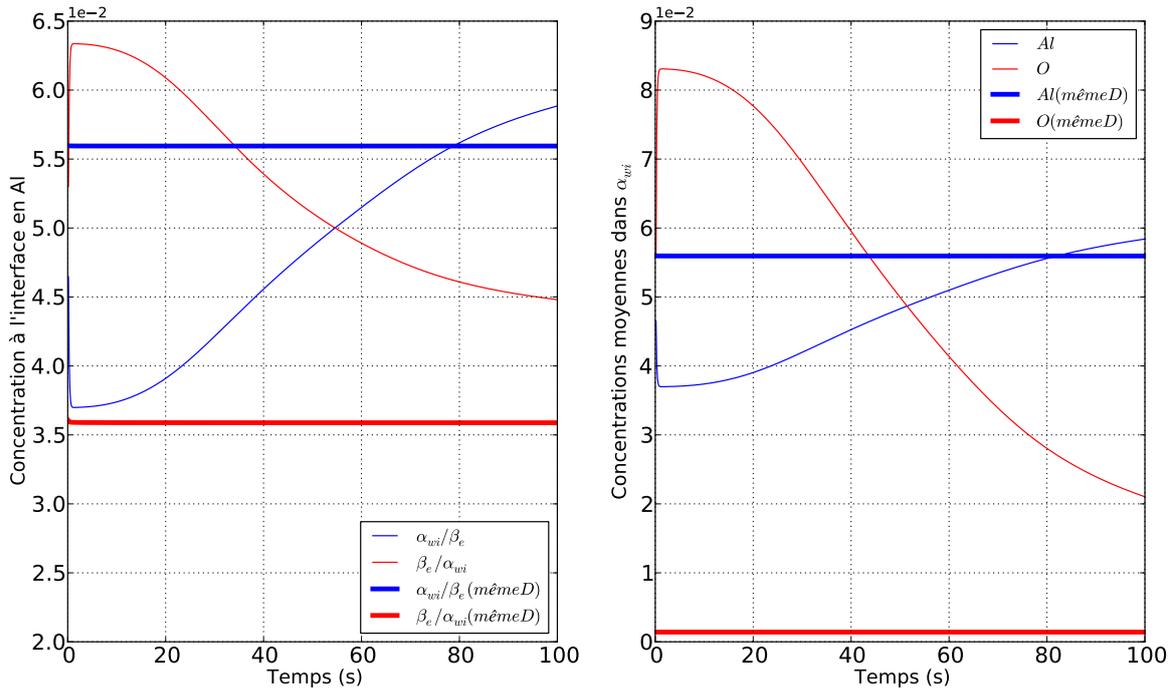


FIG. 4.56 – Evolutions des concentrations en Al à l'interface α_{wi}/β_e , et des concentrations moyennes en Al et O dans α_{wi} en fonction du temps à 650°C dans l'alliage Ti17. Cas pseudo-binaire (diffusivités identiques pour tous les éléments d'alliage)

imposées pour ce calcul permettent de s'affranchir de l'inversion du taux de Al à l'interface et des taux très élevés des concentrations moyennes en O. De même, les concentrations moyennes en Al sont plus attendues.

Afin d'établir un lien entre ces évolutions et les diffusivités des éléments d'alliages, nous nous sommes intéressés aux travaux de plusieurs auteurs (Liu & Welsch, 1988) ayant caractérisé expérimentalement des valeurs très dispersées du coefficient de diffusion de O.

(Di Napoli, 2010) a choisi une forte valeur de diffusivité pour O (valeur notée "8" figure 4.57) en raison de la plage de température correspondante qui est très proche des températures étudiées pour l'alliage Ti17

Nous avons opté dans le cas suivant pour une valeur moins élevée (notée "7" figure 4.57) afin de contourner les problèmes liés à la forte diffusivité de O.

Sur la figure 4.58, nous portons les évolutions de la fraction de phase α . L'équilibre atteint en fin de transformation est légèrement plus proche de la valeur prédite par ThermoCalc, en comparaison au calcul considérant une forte valeur de diffusivité de O (figure 4.50).

Les concentrations portées figure 4.59 présentent les mêmes évolutions que pour notre cas pseudo-binaire (cf figure 4.56).

Ceci confirme bien que les conodes présentant cette inversion en Al à l'interface α_{wi}/β_e sont

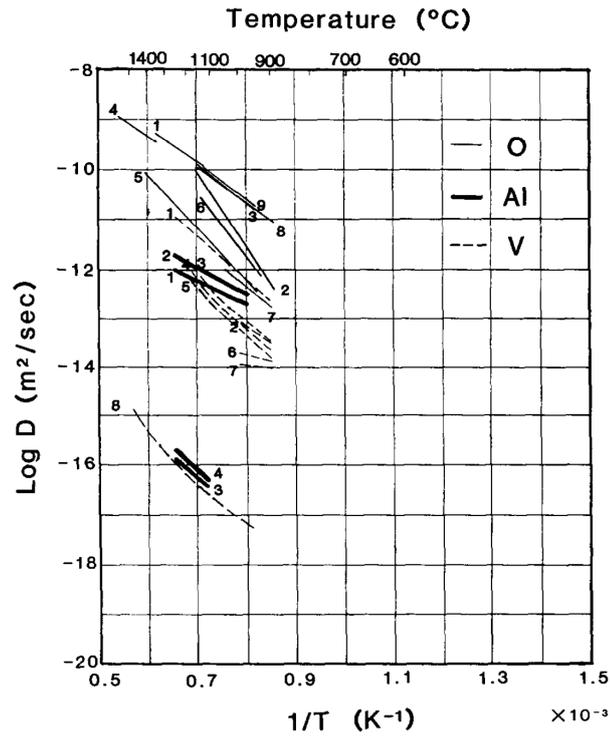


FIG. 4.57 – Diffusivités de O dans la phase β répertoriées dans (Liu & Welsch, 1988).

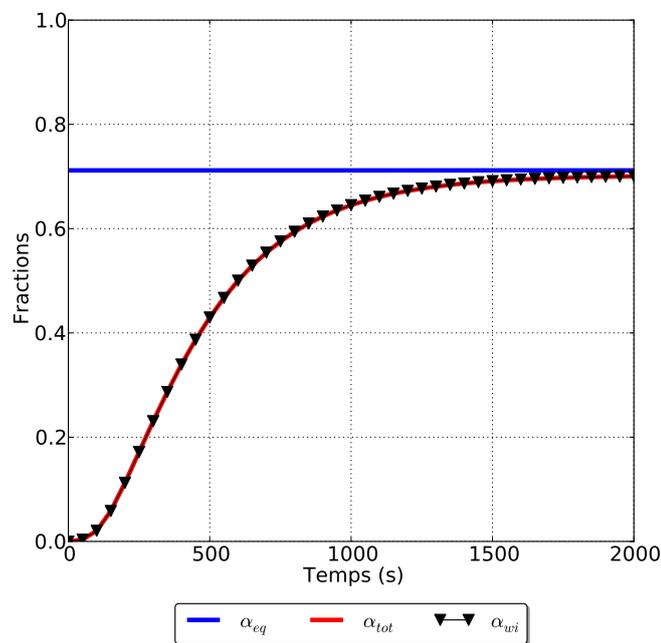


FIG. 4.58 – Evolution de la fraction totale de la phase α et la fraction de la morphologie α_{wi} en fonction du temps à 650°C dans l'alliage Ti17 (cas de diffusivité de O faible). Trait horizontal : équilibre calculé par ThermoCalc.

fortement liées à la diffusivité de O. La topologie du diagramme de phase obtenu serait donc conditionnée par ce paramètre.

Néanmoins, même si cette inversion de la concentration de Al est fortement liée à la valeur de la diffusivité de O choisie, elle est aussi liée à la topologie du diagramme de phase : en effet, les calculs sur l'alliage Ti6242 dans le domaine de la morphologie intragranulaire (par exemple pour une transformation isotherme à 850°C figure 4.60, figure 4.61 et figure 4.62) ne présentent pas ce phénomène alors qu'un coefficient de diffusion de O important a également été adopté dans ce cas, la différence avec l'alliage Ti17 étant l'absence de l'élément Cr. Cette inversion est donc due à l'interaction entre les différents éléments d'alliage constituant l'alliage Ti17.

Dans la suite, nous allons nous focaliser sur le calcul de la transformation isotherme sur l'alliage Ti6242 à 850°C, qui nous servira de support pour étudier l'influence du rapport d'aspect des sphéroïdes.

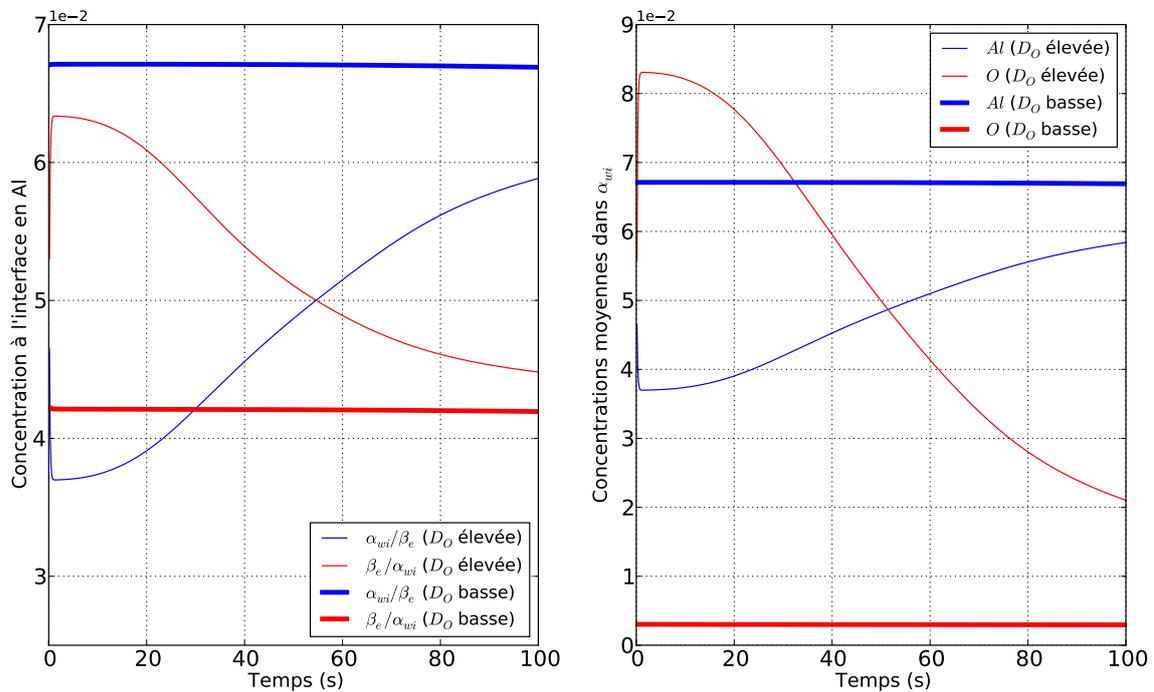


FIG. 4.59 – Evolutions des concentrations en Al à l'interface α_{wi}/β_e , et des concentrations moyennes en Al et O dans α_{wi} en fonction du temps à 650°C dans l'alliage Ti17 (cas de diffusivité de O faible).

4.4.2 Influence du rapport d'aspect des sphéroïdes a_s

Pour étudier l'influence du rapport d'aspect des sphéroïdes a_s , nous avons choisi de travailler avec l'alliage Ti6242 au lieu de considérer l'alliage Ti17, car pour ce dernier, Di Napoli (2010) avait déjà effectué un choix du rapport d'aspect pour cet alliage, valeur déduite des mesures expérimentales effectuées par Laude (1997). Un choix validé par les évolutions des cinétiques calculées, qui sont cohérentes avec les cinétiques expérimentales.

Nous avons effectué une étude afin de déterminer la valeur du rapport d'aspect des sphéroïdes pour l'alliage Ti6242, conduisant à des cinétiques de transformation calculées en adéquation avec les cinétiques expérimentales.

Nous avons porté figure 4.60, les évolutions des taux de phase α total, des morphologies de phase α , et des deux régions de phase β . Le calcul a été effectué pour un maintien isotherme de 850°C. Nous avons considéré, dans un premier temps, le même rapport d'aspect que celui utilisé pour les calculs sur l'alliage Ti17. Dans la suite, nous déterminerons la valeur de a_s la mieux adaptée pour l'alliage Ti6242.

Pour $a_s = 0,028$, La fraction d'équilibre calculée figure 4.60 est bien cohérente avec les prédictions de ThermoCalc. On note la présence de la morphologie intragranulaire essentiellement, en accord avec la température de transformation. Les évolutions des concentrations moyennes

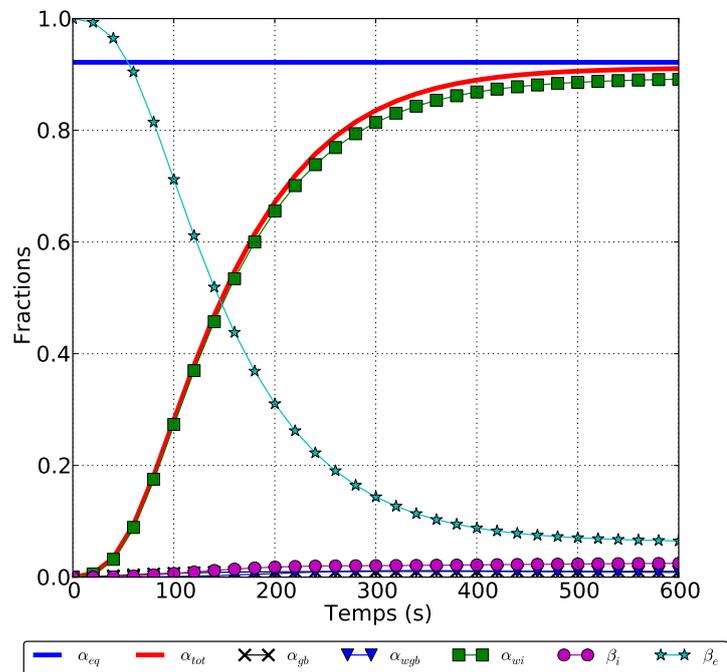


FIG. 4.60 – Evolution de la fraction totale de la phase α , des fractions par morphologie et par région de phase β en fonction du temps à 850°C pour l'alliage Ti6242. Trait plein horizontal : équilibre calculé par ThermoCalc.

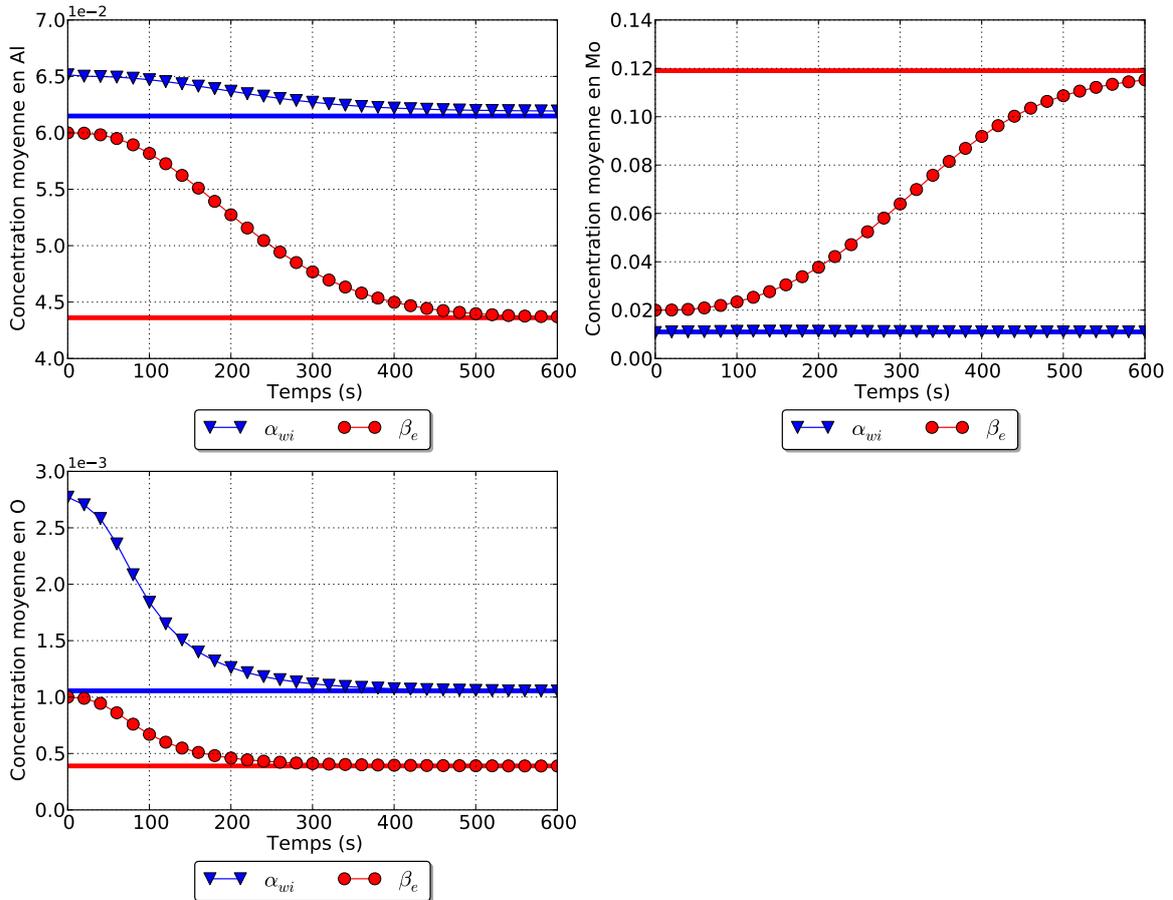


FIG. 4.61 – Evolutions des concentrations moyennes en fonction du temps à 850°C pour l’alliage Ti6242.

et à l’interface α_{wi}/β_e sont attendues (figure 4.61 et figure 4.62). On note néanmoins que le temps de fin de transformation est très long (600s environ) alors que le diagramme TTT donne un temps de 100s pour atteindre 90% de la transformation.

Cela peut être lié soit à une germination des sphéroïdes trop lente, soit à une vitesse de croissance insuffisante. Le rapport d’aspect des sphéroïdes a_s intervient sur ces deux aspects.

Nous avons effectué des mesures des dimensions des sphéroïdes sur des micrographies obtenue par (Le Berre & Aeby-Gautier, 2010) (travaux internes à l’Institut Jean Lamour à Nancy, cf exemple figure 4.63). Malgré l’enchevêtrement des précipités, on remarque aisément une prédominance des petites plaquettes par rapport aux plaquettes très longues et fines. Les mesures des longueurs et des épaisseurs de ces plaquettes ont permis de déduire différents facteurs d’aspects, que nous avons injecté dans le modèle afin d’en étudier l’influence sur la cinétique globale.

Nous avons porté figure 4.64 les fractions de la morphologie intragranulaire pour ces diffé-

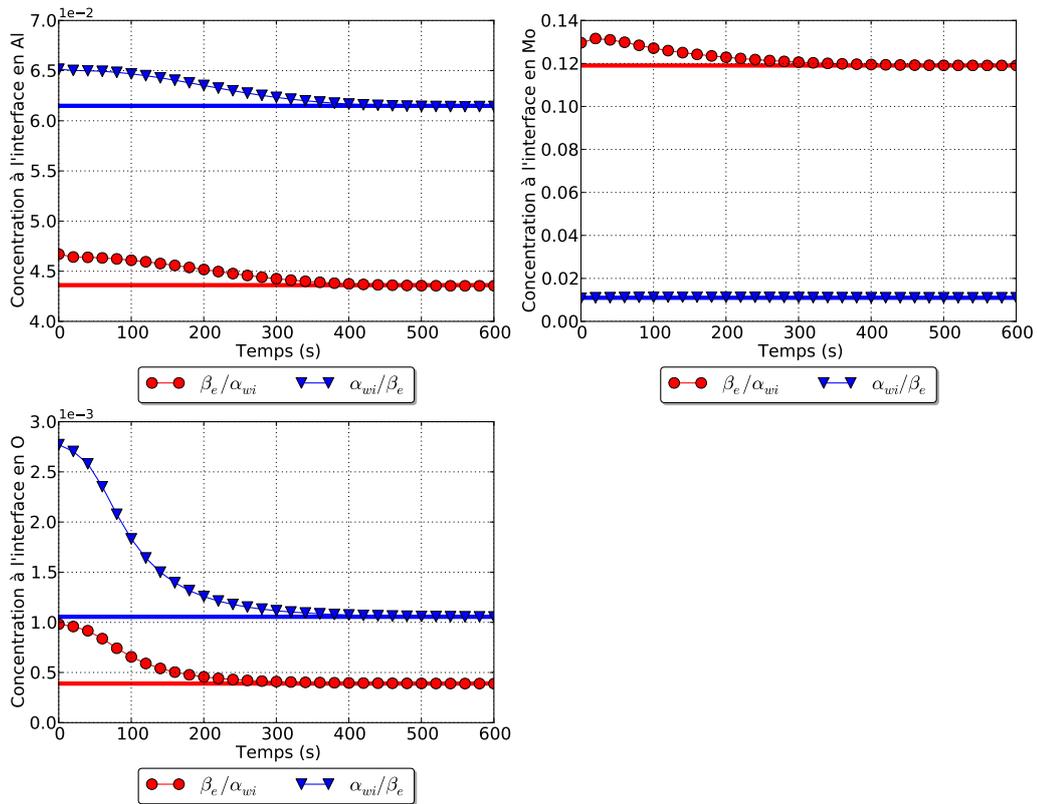


FIG. 4.62 – Evolutions des concentrations à l’interface des sphéroïdes en fonction du temps à 850°C pour l’alliage Ti6242.

rents calculs ainsi que le rayon. Un rapport d’aspect des sphéroïdes plus important permet de réduire le temps de transformation : l’équilibre final est atteint pour des temps différents.

Le rayon correspondant au calcul le plus proche du domaine de transformation donné par le TTT expérimental (temps de transformation court) pour $a_s=0,1$ est égal à environ $2,1\mu m$. Ce rayon correspond bien à l’épaisseur de la majorité des petits précipités de α_{wi} sur les micrographies étudiées. Le facteur d’aspect utilisé pour l’alliage Ti17, quant à lui, est égal à 0,028, valeur 3,5 fois inférieure.

Le facteur d’aspect est d’autant plus important dans le cas de l’alliage Ti6242 car le domaine d’apparition de la morphologie intragranulaire pour cet alliage est observé à plus haute température. Le choix méticuleux de cette donnée d’entrée est essentiel pour garantir une prédiction cohérente des évolutions microstructurales via le modèle TITAN.

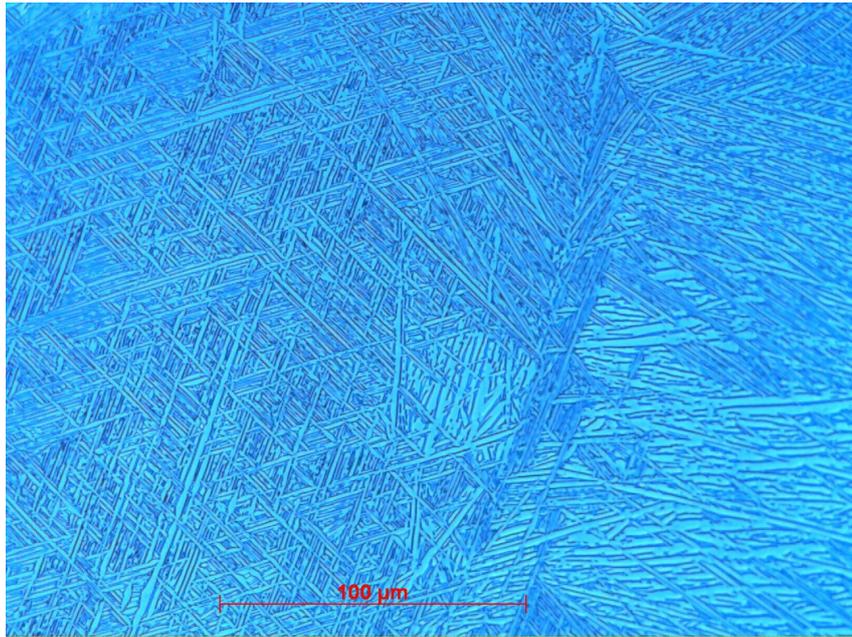


FIG. 4.63 – Cliché de microscopie optique obtenu après une transformation isotherme pour l’alliage Ti6242 à 850°C (Le Berre & Aeby-Gautier, 2010).

4.4.3 Conclusions partielles

Dans cette section, nous avons étudié les évolutions des cinétiques de transformation et des microstructures pour l’alliage Ti17 en conditions isothermes à 600°C et 650°C. Des problèmes liés à la description thermodynamique des phases ont été notés, notamment une inversion inattendue des concentrations en O et en Al dans les sphéroïdes en début de transformation, accompagnée d’un taux élevé en O. Ces évolutions sont dues à la description de la base thermodynamique Saunders utilisée dans le modèle et à la topologie du diagramme de phase d’une part, et au contraste de diffusivité des éléments d’alliage d’autre part.

Nous avons réservé la seconde et dernière partie de cette section, à la détermination du rapport d’aspect des sphéroïdes α_{wi} le plus adapté pour l’alliage Ti6242. Ce paramètre ayant été défini préalablement par Di Napoli pour l’alliage Ti17 en se basant sur les mesures expérimentales de la littérature, nous avons effectué une étude pour déterminer une valeur pour l’alliage Ti6242, nous permettant d’aboutir à la prédiction de cinétiques en accord avec les cinétiques expérimentales. Contrairement à l’alliage Ti17, la microstructure de l’alliage Ti6242 dans ce domaine présente des précipités de tailles diverses, de différentes longueurs. Il a été nécessaire de considérer plusieurs valeurs de tailles et d’effectuer une étude comparative des cinétiques de transformation, afin de choisir méticuleusement cette donnée d’entrée permettant des prédictions réalistes (comparables à l’expérience) des évolutions microstructurales.

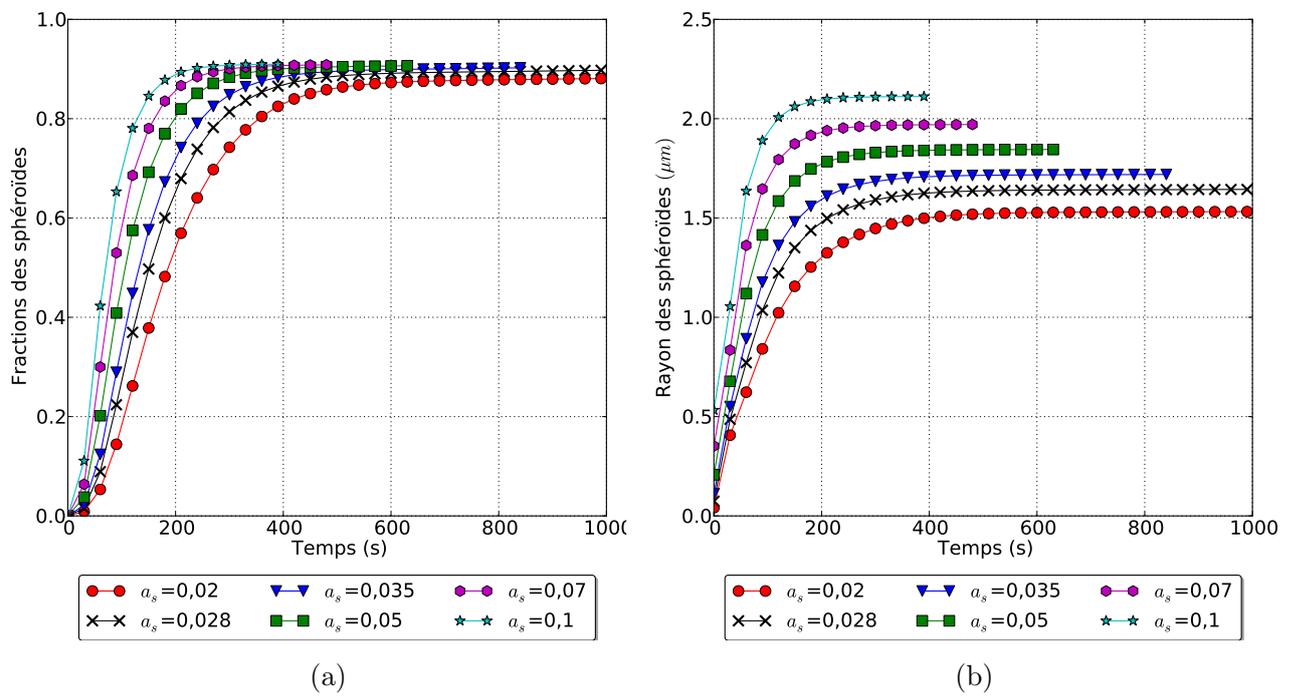


FIG. 4.64 – Evolution de la fraction des sphéroïdes α_{wi} et de leurs petits rayons (épaisseurs) en fonction du temps pour des transformations isothermes à 850°C.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons poursuivi l’enrichissement du modèle TITAN et analysé de manière approfondie ses prédictions. Ce modèle développé par [Di Napoli \(2010\)](#) est capable de calculer les cinétiques de transformations de phases $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ au cours des traitements thermiques, et de prédire les microstructures résultantes.

Ce modèle est constitué de plusieurs parties comprenant :

- Une description thermodynamique des phases α et β par le formalisme CalPhaD, qui permet le calcul des forces motrices de germination de la phase α , et la recherche de l’équilibre local aux interfaces α/β . L’association de cette description à la base de données de [Saunders \(1998\)](#) confère un atout considérable au modèle, en lui permettant de s’appliquer à différents alliages de titane.
- Une cinétique de germination hétérogène basée sur les principes de la théorie classique de germination, en considérant des géométries simplifiées pour les différentes morphologies de phase α considérées.
- Des cinétiques de croissance des différentes morphologies de phase α contrôlées par la diffusion, obtenues à partir des calculs des bilans de solutés aux interfaces, en considérant des solutions analytiques pour les longueurs de diffusion en se basant sur des géométries simplifiées.
- Des bilans de solutés calculés sur des volumes moyens des géométries simplifiées pour estimer les surfaces spécifiques. Ces bilans permettent d’assurer une cohérence entre les différents éléments constituant le modèle.

Nous avons calculé les cinétiques de transformation de phase ainsi que les microstructures résultantes de différents maintiens isothermes pour trois alliages industriels : Ti17, Ti6242, et Ti6246 et un alliage ternaire TiMoO.

Nous avons étudié la sensibilité du modèle à plusieurs paramètres d’entrée dans le but d’établir une fenêtre des paramètres utilisables pour chaque alliage. Pour ce faire, nous avons distingué deux domaines de températures : le domaine où la germination a principalement lieu aux joints des grains et les morphologies α_{gb} et α_{wgb} se forment aux joints de grains, et le domaine de la morphologie intragranulaire α_{wi} .

Parmi ces paramètres :

-
- L'épaisseur critique d'apparition de la morphologie α_{wgb} et l'espacement entre ses lamelles qui sont deux paramètres qui influencent de manière très importante la stabilité du calcul en fin de transformation. Nous avons déterminé un jeu de ces données pour les différents alliages et températures étudiées.
 - Les énergies de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$, dont nous avons étudiées les cinétiques en adoptant deux approches différentes : en considérant une seule énergie, puis une distribution d'énergies. Dans les deux cas, nous avons noté que la germination et la croissance des trois morphologies α_{gb} , α_{wgb} et α_{wi} sont très sensibles aux valeurs de $\sigma_{\beta\beta}$. Pour la morphologie α_{wi} , cette sensibilité est indirecte car une cinétique très lente de formation des morphologies α_{gb} et α_{wgb} conduit à la formation de la morphologie α_{wi} . Cette étude nous a permis de déduire qu'il est nécessaire de prendre en compte une distribution des classes des différentes énergies pour pouvoir reproduire les évolutions au sein d'un alliage industriel.
 - Le rapport d'aspect des sphéroïdes de α_{wi} , qui diffère de manière importante en fonction de la température de maintien isotherme à laquelle se forme la morphologie intragranulaire. On obtient donc des précipités plus élancés pour l'alliage Ti17, dont le domaine de formation de la morphologie intragranulaire commence à 700°C, contrairement à l'alliage Ti6242, qui présente des sphéroïdes beaucoup moins allongés (domaine de α_{wi} qui débute à des températures plus élevées, à partir de 880°C).
 - Les données thermodynamiques et les diffusivités des éléments d'alliage qui contrôlent la recherche des équilibres aux interfaces. Dans le domaine des morphologies aux joints de grains, nous avons noté des évolutions des concentrations très complexes. Une analyse des chemins cinétiques sur un alliage ternaire TiMoO a permis de mettre en exergue l'importance des rapports de diffusivités dans la sélection des chemins cinétiques (concentrations aux interfaces et concentrations moyennes). Dans le domaine de la morphologie intragranulaire, nous avons observé dans l'alliage Ti17 une inversion de la concentration en Al à l'interface α_{wi}/β_e , accompagnée de taux en oxygène (resp. en Al) très élevé (resp. très bas) en tout début de transformation. Ces évolutions ne sont pas un artefact du modèle, mais peuvent être imputées à la banque de données thermodynamiques utilisée. Nous avons observé que cette évolution est provoquée par de fortes diffusivités de l'oxygène. Nous avons proposé de travailler avec des diffusivités de l'oxygène plus faibles, valeurs recueillies dans la littérature. Par ailleurs, la comparaison des alliages Ti6242 et Ti17 semble indiquer que la présence du Cr contribue à l'apparition de ce problème d'inversion. Il serait utile par ailleurs d'étudier un système quaternaire TiAlCrO et de représenter son diagramme d'équilibre, afin de pouvoir visualiser l'agencement des différentes conodes.

Nous avons également étudié l'influence de la température de maintien isotherme, et de la composition de l'alliage sur les différentes cinétiques de transformation de phase.

Suite à ces études, nous avons été capables de calculer un TTT de l'alliage Ti17, en accord avec le TTT expérimental, moyennant un moindre coût en comparaison aux travaux de

Di Napoli (2010) (en utilisant une distribution d'énergies de joints de grains réduite).

Le modèle TITAN présente néanmoins certaines faiblesses, notamment la non-prise en compte de la diffusion de la phase α . Son implémentation compliquerait certes d'avantage les interactions entre les différentes parties du modèle, mais permettrait d'obtenir des cinétiques plus fidèles à l'expérience.

Aussi, il est nécessaire de systématiser l'analyse des systèmes ternaires et quaternaires pour afin de vérifier la qualité de la description thermodynamique des régions métastables.

De même, la résolution définitive du problème de stabilité du modèle s'impose. Cela nécessitera une étape de réécriture complète du modèle. Ce remaniement devra permettre la possibilité de négliger l'oxygène dans les calculs. Certes, la prise en compte de cet élément permet d'établir les transus expérimentaux des alliages, mais il serait intéressant de s'en affranchir sur certains calculs pour évaluer son impact.

Les géométries adoptées des germes des morphologies α_{gb} et α_{wi} constituent une simplification importante par rapport au cas réel. Il serait intéressant d'améliorer la description de ces géométries, en passant du modèle de "pillbox" pour la morphologie α_{gb} à un modèle qui considère une germination aux jonctions triples des joints de grains, puis une croissance par mouillage jusqu'à recouvrement du joint de grain. Pour la morphologie α_{wi} , le modèle considère uniquement deux grandeurs comme étant caractéristiques de la morphologie. Il serait intéressant de prendre en considération la troisième dimension/grandeur en se basant sur les travaux de Settefrati (2012). Le mécanisme d'apparition de la morphologie α_{wgb} étant toujours inconnu, il pourrait être utile de considérer différents critères d'apparition en fonction des observations in situ pour des maintiens à différentes températures, notamment dans certains cas à haute température, où on note expérimentalement la prédominance d'une seule colonie par grain. Une étude de l'effet de la forme de la distribution d'énergie de joints de grains sur la cinétique globale serait intéressante à mener avec seuls quelques joints de grains ayant une énergie très favorable à la germination aux joints de grains.

En ce qui concerne la distribution d'énergies de joints de grains choisie, les valeurs de ces énergies reposent sur un critère empirique pré-existant utilisant les désorientations de joints de grains. Au vu de l'étude établie dans ce travail, l'impact des énergies de joints de grains sur les cinétiques ayant été mis en évidence, il serait intéressant de réaliser des mesures expérimentales des énergies de ces joints de grains, et non seulement de leurs désorientations, moyennant des changements au niveau de la texture. Enfin, les compositions des phases pourront être validées expérimentalement par des mesures de MET + EDX ou de sonde atomique tomographique. Ces éléments n'étaient disponibles dans la littérature qu'au très basses températures (domaine de températures non couvert par notre étude). Ce travail expérimental étant conséquent, il n'a pas été possible de l'effectuer en cours de cette thèse.

Bibliographie

- AEBY-GAUTIER, E., BRUNESSEUX, F., TEIXEIRA, J. D. C., APPOLAIRE, B., GEANDIER, G. & DENIS, S. 2007 Microstructural formation in Ti alloys : In-situ characterization of phase transformation kinetics. *JOM* **59** (1), 54–58.
- AEBY-GAUTIER, E., DENAND, B., TEIXEIRA, J., DEHMAS, M., APPOLAIRE, B. & SETTEFRATI, A. 2011 Influence of microstructure on tensile properties of β -metastable Ti 17 alloy. *Ti 2011 of the 12th World Conference on Titanium*. Pékin, Chine.
- AGREN, J., BRÉCHET, Y., HUTCHINSON, C. & PURDY, G. 2006 *Thermodynamics and Phase Transformations : The selected works of Mats Hillert*. EDP Sciences.
- AGREN, J. & VASSILEV, G. 1984 Computer simulations of cementite dissolution in austenite. *Materials Science and Engineering* **64**, 95–103.
- ANGELIER, C., BEIN, S. & BÉCHET, J. 1997 Building a continuous cooling transformation diagram of β -cez alloy by metallography and electrical resistivity measurements. *Metallurgical and Materials Transactions A* **28** (12), 2467–2475.
- APPOLAIRE, B., AEBY-GAUTIER, E., DEHMAS, M., SETTEFRATI, A., COTTURA, M., FINEL, A. & BOUAR, Y. L. 2016 Modeling of phase transformations in beta-metastable Ti alloys. *Ti 2015 : Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. San Diego, USA.* .
- APPOLAIRE, B., HERICHER, L. & GAUTIER, E. 2005 Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys - Isothermal treatments. *Acta Materialia* **53**, 3001–3011.
- AUBERT & DUVAL 2018 Fiche technique T40 Aubert et Duval, titane pur .
- AVRAMI, M. 1939 Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics* **8**, 212–224.
- BANERJEE, S. & MUKHOPADHYAY, P. 2010 *Phase transformations : Examples from titanium and zirconium alloys*. Elsevier.
- BECHET, J. 1985 Decomposition of the beta-phase in titanium alloy Ti-17. *Titanium Science and Technonology : proceedings of the 5th International Conference on Titanium, Munich, Allemagne.* .

-
- BECKER, R. & DORING, W. 1935 Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der Physik* **416** (8), 719–752.
- BEIN, S. 1996 Transformations de phases dans les alliages de titane $\alpha + \beta$ quasi β : approches comparatives des évolutions morphologiques et des mécanismes de transformation observés dans l’alliage β -cez. Thèse de doctorat. *CNAM* .
- BEIN, S. & BECHET, J. 1996 Phase transformation kinetics and mechanisms in titanium alloys Ti-6246, β -CEZ and Ti-1023. *Journal de Physique IV France* **6**, 99–108.
- BHATTACHARYYA, D., VISWANATHAN, G. B., DENKENBERGER, R., FURRER, D. & FRASER, H. L. 2003 The role of crystallographic and geometrical relationships between α and β phases in an α/β titanium alloy. *Acta Materialia* **51** (16), 4679–4691.
- BOSZE, W. P. & TRIVEDI, R. 1974 On the kinetic expression for the growth of precipitate plates. *Metallurgical Transactions* **5**, 511–512.
- BOULNAT, X., PEREZ, M., FABRÈGUE, D., CAZOTTES, S. & DE CARLAN, Y. 2016 Characterization and modeling of oxides precipitation in ferritic steels during fast non-isothermal consolidation. *Acta Materialia* **107**, 390–403.
- BOURNE, J. P., ATKINSON, C. & REED, R. C. 1994 Diffusion-controlled growth in ternary systems. *Metallurgical and Materials Transactions A* **25** (12), 2683–2694.
- BOYNE, A., WANG, D., SHI, R. P., ZHENG, Y., BEHERA, A., NAG, S., TILEY, J. S., FRASER, H. L., BANERJEE, R. & WANG, Y. 2014 Pseudospinodal mechanism for fine α/β microstructures in β -Ti alloys. *Acta Materialia* **64**, 188–197.
- BRUNESSEAU, F. 2008 Apport de la diffraction des rayons X à haute énergie sur les transformations de phases, application aux alliages de titanes. Thèse de doctorat. *INPL Nancy* .
- BRUNESSEAU, F., AEBY-GAUTIER, E., GEANDIER, G., DA COSTA TEIXEIRA, J., APPOLAIRE, B., WEISBECKER, P. & MAURO, A. 2008 In situ phase transformations kinetics characterizations by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction in the Ti17 titanium alloy. *Materials Science and Engineering A* **476**, 60–68.
- BURGERS, W. G. 1934 On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica* **1** (7), 561–586.
- CASTRO, R. & SERAPHIN, L. 1966 Contribution à l’étude métallographique et structurale de l’alliage de titane TA6V. *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie* **63**, 1025–1058.
- CHANG, H., AEBY-GAUTIER, E. & ZHOU, L. 2014 Phase transformation kinetics in metastable titanium alloys. *Chinese Science Bulletin* **59**, 1773.

- CHARRIER, G., DEHMAS, M., DESCOINS, M., MANGELINCK, D., AEBY-GAUTIER, E., APPOLAIRE, B., ANDRIEU, S. & SONIAK, F. 2015 Study of the elemental partitioning for different transformation conditions in the Ti-5553 alloy. *Ti 2015 : Proceedings of the 13th World Conference on Titanium..* San Diego, USA.
- CHRISTIAN, J. W. 2003 The theory of transformations in metals and alloys. *Materials Today* **6** (3), 53.
- COATES, D. 1972 Diffusion-controlled precipitate growth in ternary systems I. *Metallurgical Transactions B* **3** (5), 1203–1212.
- COMBRES, Y. 2013 Traitements thermiques des alliages de titane. *Techniques de l'Ingénieur* .
- COTTURA, M., APPOLAIRE, B., FINEL, A. & LE BOUAR, Y. 2014 Phase field study of acicular growth : Role of elasticity in Widmanstätten structure. *Acta Materialia* **72**, 200–210.
- DA COSTA TEIXEIRA, J. 2005 Études expérimentales et modélisation des évolutions microstructurales au cours des traitements thermiques post forgeage dans l'alliage de titane Ti17. Thèse de doctorat. *INPL Nancy* .
- DA COSTA TEIXEIRA, J., APPOLAIRE, B., AEBY-GAUTIER, E., DENIS, S., CAILLETAUD, G. & SPÄTH, N. 2007 Transformation kinetics and microstructures of Ti17 titanium alloy during continuous cooling. *Materials Science and Engineering : A* **448** (1), 135–145.
- DA COSTA TEIXEIRA, J., APPOLAIRE, B., AEBY-GAUTIER, E., DENIS, S. & HÉRICHER, L. 2008 Modeling of the phase transformations in near- titanium alloys during the cooling after forging. *Computational Materials Science* **42** (2), 266–280.
- DAHMEN, U. 1982 Orientation relationships in precipitation systems. *Acta Metallurgica* **30**, 63–73.
- DEBUIGNE, M. 1988 Modélisation thermomécanique des traitements de durcissement superficiel en phase solide par laser CO₂ continu : application et validation dans le cas de l'alliage de titane TI-6AL-4V, Thèse de doctorat. *Ecole Centrale de Paris* .
- DEHMAS, M., KOVAC, J., APPOLAIRE, B., AEBY-GAUTIER, E., DENAND, B. & COSTA J TEIXEIRA, D. 2011 $\beta \rightarrow \alpha/\beta$ isothermal phase transformation in Ti17 titanium alloy : chemical composition and crystallographic aspect. *Solid State Phenomena* **172-174**, 396–401.
- DENIS, S., F. D. & SIMON, A. 1992 Mathematical model coupling phase transformations and temperature evolutions in steels. *ISIJ International* **32(3)**, 316 – 325.
- DI NAPOLI, P. 2010 Modélisation des évolutions microstructurales par changement de phases dans les alliages de titane β -métastables. Thèse de doctorat. *INPL Nancy* .

-
- DU, Q., POOLE, W. J., WELLS, M. A. & PARSON, N. C. 2013 Microstructure evolution during homogenization of Al–Mn–Fe–Si alloys : Modeling and experimental results. *Acta Materialia* **61** (13), 4961–4973.
- DU, Q., TANG, K., MARIOARA, C. D., ANDERSEN, S. J., HOLMEDAL, B. & HOLMESTAD, R. 2017 Modeling over-ageing in Al-Mg-Si alloys by a multi-phase CALPHAD-coupled Kampmann-Wagner Numerical model. *Acta Materialia* **122**, 178–186.
- ENOMOTO, M. & ATKINSON, C. 1993 Diffusion-controlled growth of disordered interphase boundaries in finite matrix. *Acta Metallurgica and Materialia* **41** (11), 3237–3244.
- FAN, Y., YANG, Z., CHENG, P., EGLAND, K. & YAO, L. 2005 Investigation of effect of phase transformations on mechanical behavior of AISI 1010 steel in laser forming. *Journal of Manufacturing Science and Engineering* **129** (1), 110–116.
- FERNANDES, F. M. B. 1985 Modélisation et calcul de l'évolution de la température et de la microstructure au cours du refroidissement continu des aciers. Thèse de doctorat. *INPL Nancy* .
- FRANK, F. 1950 Radially symmetric phase growth controlled by diffusion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **201(1067)**, 586–599.
- FURUHARA, T. & MAKI, T. 2001 Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation. *Materials Science and Engineering A* **312** (1–2), 145–154.
- GALINDO-NAVA, E. I., RAINFORTH, W. M. & RIVERA-DÍAZ-DEL CASTILLO, P. E. J. 2016 Predicting microstructure and strength of maraging steels : Elemental optimisation. *Acta Materialia* **117**, 270–285.
- GALLAIS, C., DENQUIN, A., BRÉCHET, Y. & LAPASSET, G. 2008 Precipitation microstructures in an AA6056 aluminium alloy after friction stir welding : Characterisation and modelling. *Materials Science and Engineering A* **496** (1–2), 77–89.
- GARRETT, R. P., XU, S., LIN, J. & DEAN, T. A. 2004 A model for predicting austenite to bainite phase transformation in producing dual phase steels. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **44** (7–8), 831–837.
- GEY, N., GAUTIER, E., HUMBERT, M., CERQUEIRA, A., BECHADE, J. L. & ARCHAMBAULT, P. 2002 Study of the α/β phase transformation of Zy-4 in presence of applied stresses at heating : analysis of the inherited microstructures and textures. *Journal of Nuclear Materials* **302** (2–3), 175–184.

- GODARD, D., G.-E. A. P. D. S. & SIGLI, C. 1999 The Modelling heterogeneous precipitation kinetics in a Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy. *Institute of Metals Proceedings - International Conference on Solid-Solid Phase Transformations 1999* **12**, 145–148.
- HILLERT, M. 2007 Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations. *Cambridge University Press* .
- HORVAY, G. & CAHN, J. W. 1961 Dendritic and spheroidal growth. *Acta Metallurgica* **9** (7), 695–705.
- HUOT, J. J. N. 1841 Manuels - Roret : Nouveau Manuel complet de Minéralogie. *Encyclopédies Roret* .
- HÉRICHER, L. 2004 Contribution à la modélisation des transformations de phases dans les alliages de titanes : application à l'alliage β -cez. Thèse de doctorat. *INPL Nancy* .
- J. GERDEMANN, S. 2001 Titanium Process Technologies. *Advanced Materials & Processes* **159**, 41–43.
- JACOT, A. & RAPPAZ, M. 1997 A two-dimensional diffusion model for the prediction of phase transformations : Application to austenitization and homogenization of hypoeutectoid Fe-C steels. *Acta Materialia* **45** (2), 575–585.
- JACQUET, G. 2013 Etude de la cinétique de recristallisation au cours du laminage à chaud d'aciers inoxydables ferritiques stabilisés. Thèse de doctorat. *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne* .
- JOHNSON, W. A. & MEHL, R. F. 1939 Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **135**, 416–442.
- JONES, S. & BHADESHIA, H. K. D. H. 1997 Kinetics of the simultaneous decomposition of austenite into several transformation products. *Acta Materialia* **45**, 2911–2920.
- KOLMOGOROV, A., P. I. & PISKUNOV, N. 1937 Study of a diffusion equation that is related to the growth of a quality of matter and its application to a biological problem. *Moscow University Mathematics Bulletin* **1**, 1–26.
- KURZ, W. & FISHER, D. J. 1986 Fundamentals of Solidification. *Trans Tech Publications* p. 238.
- LAUDE, E. 1997 Étude expérimentale et calcul des cinétiques de transformation de phase d'alliages de titane beta-métastables en fonction des traitements thermomécaniques. Thèse de doctorat .

-
- LAUDE, E., AEBY-GAUTIER, E. & DENIS, S. 1996 Calculation of transformation kinetics of titanium alloys during continuous cooling. *Institute of Materials - 8th Titanium World conference 1995 Birmingham, UK* **620**, 2330–2337.
- LE BERRE, J. L. & AEBY-GAUTIER, E. 2010 Traitement des Métaux : Construction du diagramme TTT d'un alliage base titane, le Ti6242. Rapport de stage de Licence Professionnelle. *INPL Nancy* .
- LE MAITRE, F. 1970 Etude des transformations en refroidissement continu de l'alliage de titane TA6V. *Mémoires et Etudes scientifiques, Revue de Métallurgie LXVII* **9**, 563–574.
- LEEUWEN, Y. V., VOOIJS, S., SIETSMA, J. & VAN DER ZWAAG, S. 1998a The effect of geometrical assumptions in modeling solid-state transformation kinetics. *Metallurgical and Materials Transactions A* **29**, 2925–2931.
- LEEUWEN, Y. V., VOOIJS, S., SIETSMA, J. & ZWAAG, S. V. D. 1998b The effect of geometrical assumptions in modeling solid-state transformation kinetics. *Metall and Mat Trans A* **29** (12), 2925–2931.
- LEYENS, C. & PETERS, M. 2006 *Titanium and Titanium Alloys : Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
- LIU, Z., MOHLES, V., ENGLER, O. & GOTTSTEIN, G. 2014 Thermodynamics based modeling of the precipitation kinetics in commercial aluminium alloys. *Computational Materials Science* **81**, 410–417.
- LIU, Z. & WELSCH, G. 1988 Literature Survey on Diffusivities of Oxygen, Aluminum, and Vanadium in Alpha-Titanium, Beta-Titanium, and in Rutile. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **19** (4), 1121–1124.
- LUKAS, H., G. FRIES, S. & SUNDMAN, B. 2007 Computational thermodynamics. The CALPHAD method. *Computational Thermodynamics : The Calphad Method* **131**.
- LÜTJERING, G. & WILLIAMS, J. C. 2013 *Titanium*. Springer Science & Business Media.
- MALINOV, S., MARKOVSKY, P. & SHA, W. 2002 Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti-8Al-1Mo-1V alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **333** (1–2), 122–132.
- MALINOV, S., MARKOVSKY, P., SHA, W. & GUO, Z. 2001 Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **314** (1–2), 181–192.

- MALINOV, S., SHA, W. & GUO, Z. 2000 Application of artificial neural network for prediction of time–temperature–transformation diagrams in titanium alloys. *Materials Science and Engineering : A* **283** (1–2), 1–10.
- MALINOV, S., SHA, W. & MARKOVSKY, P. 2003 Experimental study and computer modelling of the β phase transformation in beta21s alloy at isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **348** (1–2), 110–118.
- MAURY, N., DENAND, B., DEHMAS, M., ARCHAMBEAU-MIRGUET, C., DELFOSSE, J. & AEBY-GAUTIER, E. 2018 Influence of the ageing conditions and the initial microstructure on the precipitation of β phase in Ti-17 alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **763**, 446–458.
- MENON, E. S. K. & AARONSON, H. I. 1986 Nucleation, growth, and overall transformation kinetics of grain boundary allotriomorphs of proeutectoid alpha in Ti-3.2 at. pct Co and Ti-6.6 at. pct Cr alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* **17** (10), 1703–1715.
- MORÉ, J. J. 1978 The Levenberg-Marquardt algorithm : Implementation and theory. *Numerical Analysis* (ed. G. A. Watson), *Lecture Notes in Mathematics* 630, pp. 105–116. Springer.
- MRAIZIKA-CHAUSSY, F. 1996 Evolutions microstructurales en compression a chaud des alliages de titane betacez et 6246 et influence du forgeage sur la transformation β vers $\beta + \alpha$. Thèse de doctorat. *INPG GRENOBLE* .
- NAG, S., BANERJEE, R., SRINIVASAN, R., HWANG, J. Y., HARPER, M. & FRASER, H. L. 2009 ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy. *Acta Materialia* **57** (7), 2136–2147.
- NAG, S., ZHENG, Y., WILLIAMS, R. E. A., DEVARAJ, A., BOYNE, A., WANG, Y., COLLINS, P. C., VISWANATHAN, G. B., TILEY, J. S., MUDDLE, B. C., BANERJEE, R. & FRASER, H. L. 2012 Non-classical homogeneous precipitation mediated by compositional fluctuations in titanium alloys. *Acta Materialia* **60** (18), 6247–6256.
- NAVEEN, M., SANTHOSH, R., GEETHA, M. & NAGESWARA RAO, M. 2014 Experimental study and computer modelling of the $\beta \rightarrow \alpha/\beta$ phase transformation in Ti15-3 alloy under isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **616**, 607–613.
- NG, H. P., DEVARAJ, A., NAG, S., BETTLES, C. J., GIBSON, M., FRASER, H. L., MUDDLE, B. C. & BANERJEE, R. 2011 Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a Ti-V-Cu alloy. *Acta Materialia* **59** (8), 2981–2991.
- PHILIBERT, J., VIGNES, A., BRÉCHET, Y., COMBRADE, P., TALBOT, J. & AL. 2013 *Métallurgie - 2ème édition : Du minerai au matériau*. Collection : Technique et ingénierie, Dunod.

-
- PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. & SHERIF, M. 2009 *Phase Transformations in Metals and Alloys, 3rd edition*. CRC Press.
- PRAT, O., GARCÍA, J., ROJAS, D., SANHUEZA, J. P. & CAMURRI, C. 2014 Study of nucleation, growth and coarsening of precipitates in a novel 9%Cr heat resistant steel : Experimental and modeling. *Materials Chemistry and Physics* **143** (2), 754–764.
- PRIMA, F., VERMAUT, P., ANSEL, D. & DEBUIGNE, J. 2000 Precipitation in a Beta Metastable Titanium Alloy, Resistometric Study. *Mater. Trans., JIM* **41** (8), 1092–1097.
- PUMPHREY, W. I. & JONES, F. W. 1948 Inter-relation of hardenability and isothermal transformation data. *Journal of the Iron and Steel Institute* **159**, 137–144.
- QIU, D., SHI, R., ZHANG, D., LU, W. & WANG, Y. 2015 Variant selection by dislocations during α precipitation in $\alpha + \beta$ titanium alloys. *Acta Materialia* **88**, 218–231.
- QIU, D., SHI, R., ZHAO, P., ZHANG, D., LU, W. & WANG, Y. 2016 Effect of low-angle grain boundaries on morphology and variant selection of grain boundary allotriomorphs and Widmanstätten side-plates. *Acta Materialia* **112**, 347–360.
- REDLICH, O. & KISTER, A. T. 1948 Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry* **40** (2), 345–348.
- REED, R., JACKSON, M. & NA, Y. 1999 Characterization and modeling of the precipitation of the sigma phase in UDIMET 720 and UDIMET 720Li. *Metallurgical and Materials Transactions A* **30**, 521–533.
- REED, R. C. & BHADESHIA, H. K. D. H. 1992 Kinetics of reconstructive austenite to ferrite transformation in low alloy steels. *Materials Science and Technology* **8**, 421–436.
- ROBSON, J. D. & PRANGNELL, P. B. 2003 Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys. *Materials Science and Engineering : A* **352** (1–2), 240–250.
- SALIB, M. 2015 Étude cinétique et cristallographique de la précipitation de la phase α aux joints de grains β/β dans un alliage de titane. Thèse de doctorat. *Université de Lorraine* .
- SALIB, M., TEIXEIRA, J., GERMAIN, L., LAMIELLE, E., GEY, N. & AEBY-GAUTIER, E. 2013 Influence of transformation temperature on microtexture formation associated with α precipitation at β grain boundaries in a β metastable titanium alloy. *Acta Materialia* **61** (10).
- SAUNDERS, N. 1998 Ti-DATA, a thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multi-component Ti-based alloys. *Thermotech Ltd, Surrey Technology Centre, U.K* .
- SCHEIL, E. 1935 Anlaufzeit der Austenitumwandlung. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **8** (12), 565–567.

- SERAPHIN, L. 1965 Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques. *Mémoires et Etudes Scientifiques - Revue de Métallurgie LXII* **4**, 291–298.
- SERRIERE, M., GANDIN, C.-A., GAUTIER, E., ARCHAMBAULT, P. & DEHMAS, M. 2002 Modeling of precipitation coupled with thermodynamic calculations. *Aluminium Alloys 2002 - ICAA8. Trans Tech Publications Ltd* **396**, 747–752.
- SETTEFRATI, A. 2012 Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane beta-métastable. Thèse de doctorat. *Université de Lorraine*.
- SHA, W. & MALINOV, S. 2009 *Titanium Alloys : Modelling of Microstructure, Properties and Applications*. Elsevier.
- SIETSMA, J. & VAN DER ZWAAG, S. 2004 A concise model for mixed-mode phase transformations in the solid state. *Acta Materialia* **52**, 4143–4152.
- STANFORD, N. & BATE, P. S. 2004 Crystallographic variant selection in Ti-6Al-4V. *Acta Materialia* **52** (17), 5215–5224.
- STEFAN, J. 1891 Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polar-meere. *Annalen der Physik und Chemie* **42**, 269–286.
- SUN, F., PRIMA, F. & GLORANT, T. 2010 High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable β state precursor. *Materials Science and Engineering : A* **527** (16), 4262–4269.
- TAO, L., GERMAIN, L., TEIXEIRA, J., AEBY-GAUTIER, E. & GEY, N. 2017 Hierarchical criteria to promote fast and selective α_{gb} precipitation at β grain boundaries in β -metastable Ti-alloys. *Acta Materialia* **141**, 97–108.
- THIBON, I., ANSEL, D., LAILLÉ, D. & GLORANT, T. 2006 Interdiffusion dans les systèmes Ti-Zr et Hf-Ti-Zr. *Matériaux 2006, Dijon, France*.
- VAN BOHEMEN, S., KAMP, A., PETROV, R., KESTENS, L. & SIETSMA, J. 2008 Nucleation and variant selection of secondary α plates in a β Ti alloy. *Acta Materialia* **56** (20), 5907–5914.
- VOLMER, M. & WEBER, 1926 Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **119U** (1), 277–301.
- WANG, Y., APPOLAIRE, B., DENIS, S., ARCHAMBAULT, P. & DUSSOUBS, B. 2006 Study and modelling of microstructural evolutions and thermomechanical behaviour during the tempering of steel. *International Journal of Microstructure and Materials Properties* **1**, 197–207.

-
- WEI, R., ENOMOTO, M., HADIAN, R., ZUROB, H. & PURDY, G. 2013 Growth of austenite from as-quenched martensite during intercritical annealing in an Fe-0.1C-3Mn-1.5Si alloy. *Acta Materialia* **61**, 697–707.
- ZELDOVICH, Y. B. 1946 The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **21**, 577–628.
- ZENER, C. 1946 Kinetics of the decomposition of austenite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **167**, 550–595.
- ZENER, C. 1949 Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. *Journal of Applied Physics* **20** (10), 950–953.
- ZHENG, Y., WILLIAMS, R. E. A., WANG, D., SHI, R., NAG, S., KAMI, P., SOSA, J. M., BANERJEE, R., WANG, Y. & FRASER, H. L. 2016 Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β -titanium alloys. *Acta Materialia* **103**, 850–858.
- ZHEREBTSOV, S., SALISHCHEV, G. & SEMIATIN, L. 2010 Loss of coherency of the α/β interface boundary in titanium alloys during deformation. *Philosophical Magazine Letters* **12**, 903–914.
- VAN DER ZWAAG, S. 2012 Kinetics of phase transformations in steels. *Phase Transformations in Steels, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, vol. 1, pp. 126–156. Woodhead Publishing.

Annexe : Diagrammes binaires métastables Ti-X

Les diagrammes de cette annexe ont été calculés avec ThermoCalc et la banque de données TTTI3 de Thermotech ([Saunders, 1998](#)) en ne considérant que les phases α et β .

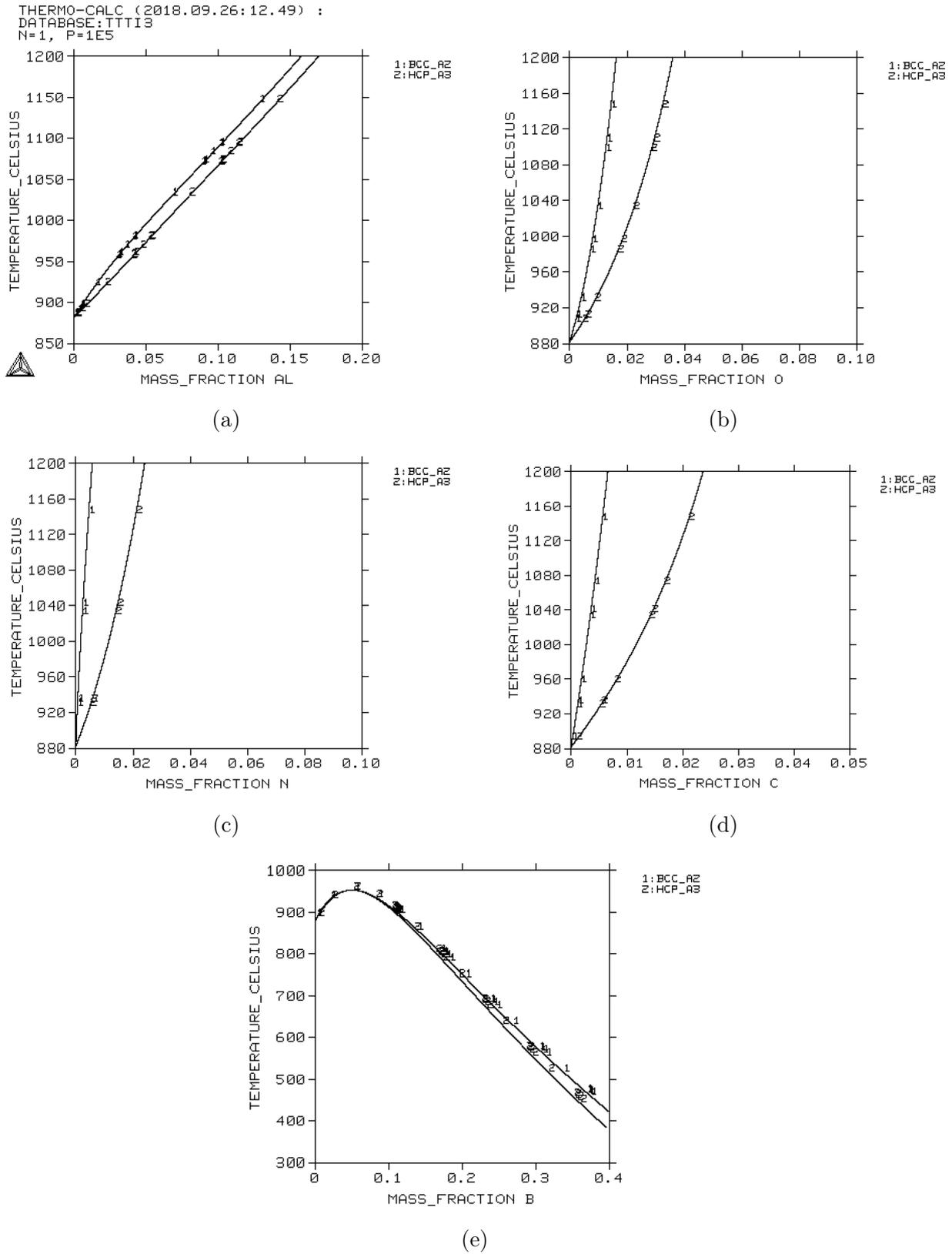


FIG. 4.65 – Diagrammes binaires métastables $\alpha + \beta$ calculés par ThermoCalc avec la banque TTTI3 pour des éléments α -gène.

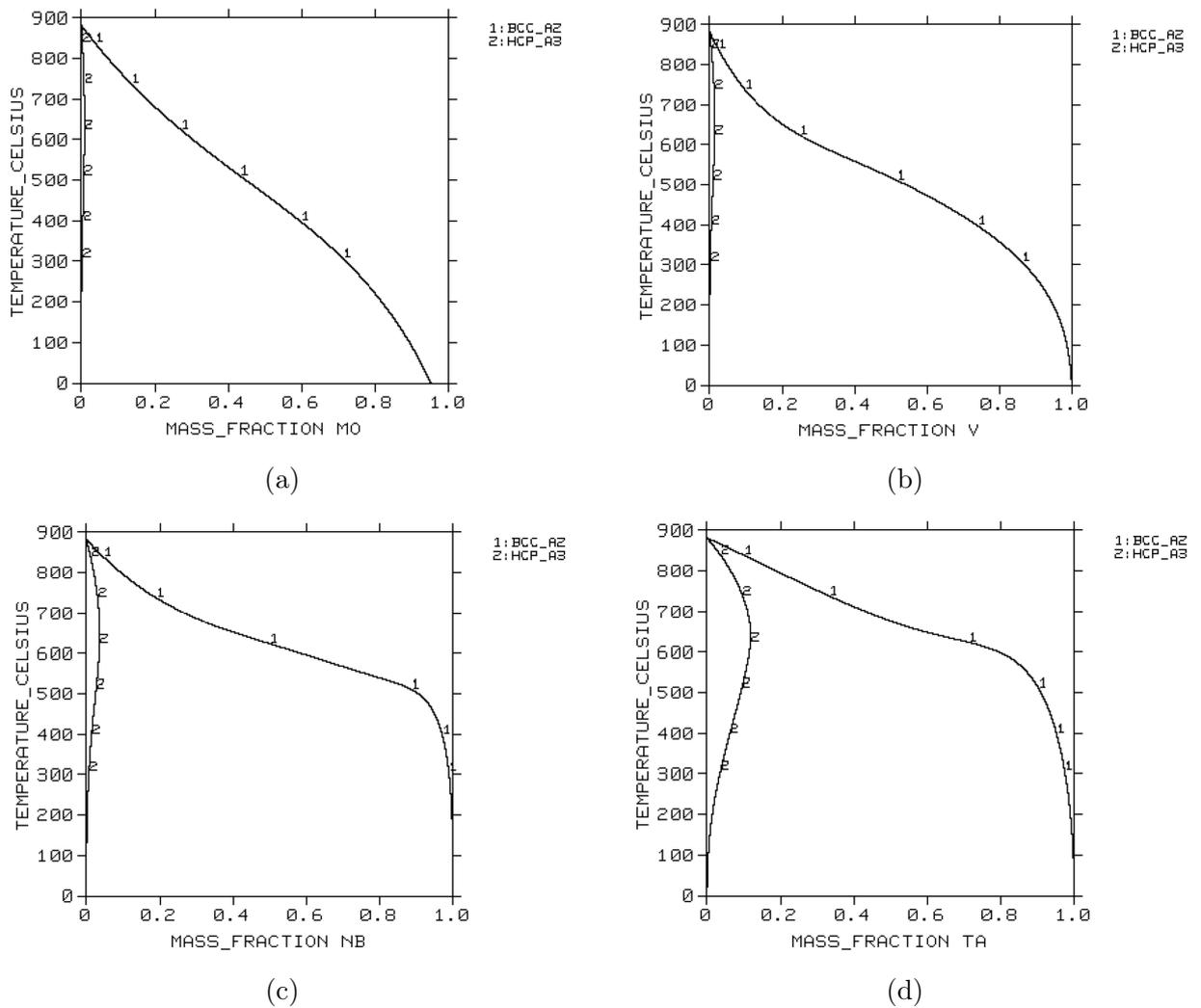
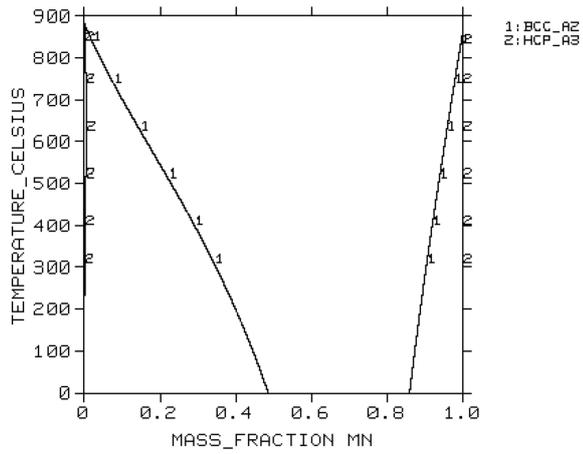
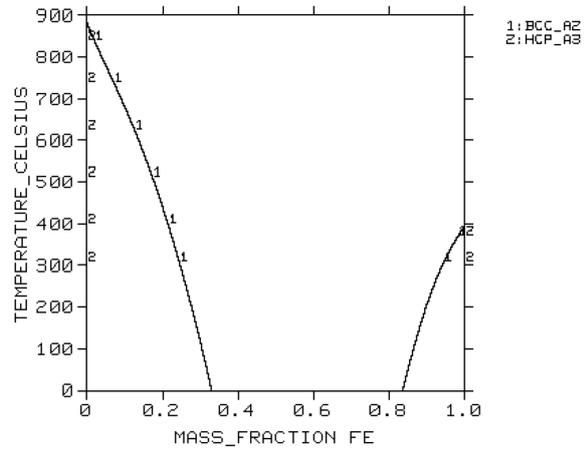


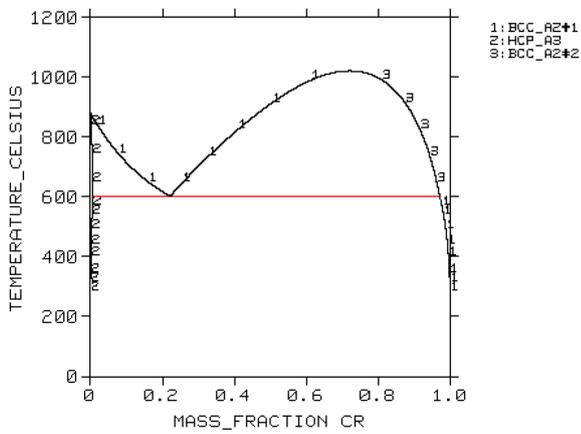
FIG. 4.66 – Diagrammes binaires métastables $\alpha + \beta$ calculés par ThermoCalc avec la banque TTTI3 pour des éléments β -gène isomorphe.



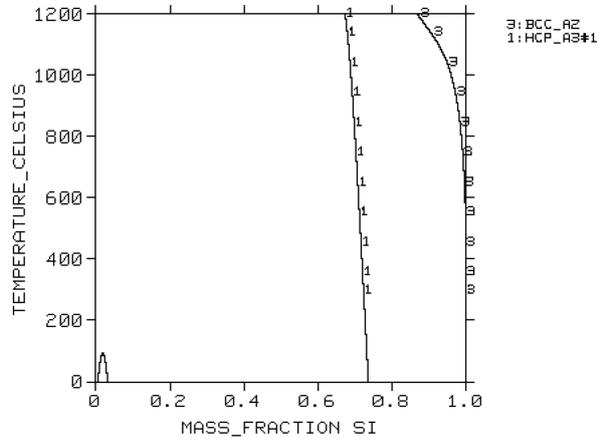
(a)



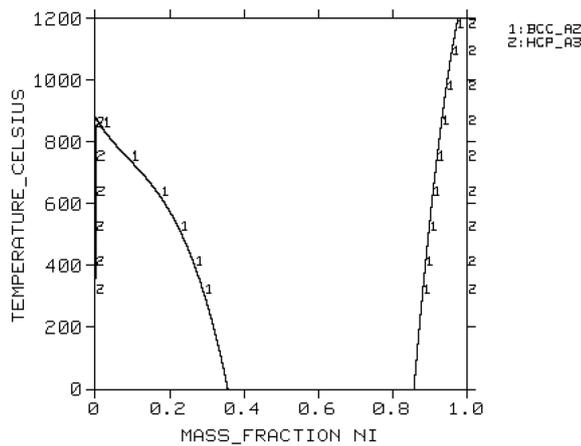
(b)



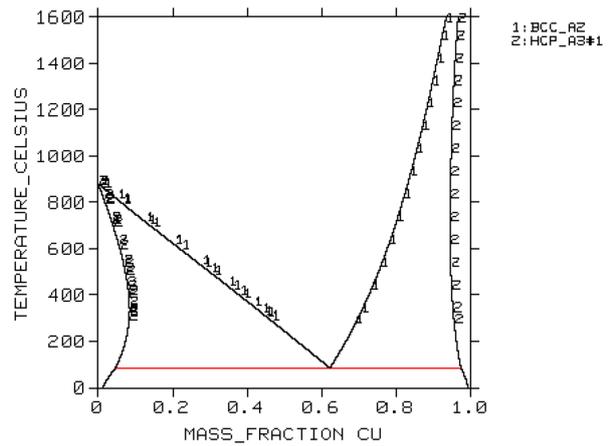
(c)



(d)



(e)



(f)

FIG. 4.67 – Diagrammes binaires métastables $\alpha + \beta$ calculés par ThermoCalc avec la banque TTTI3 pour des éléments β -gène eutectoïde.

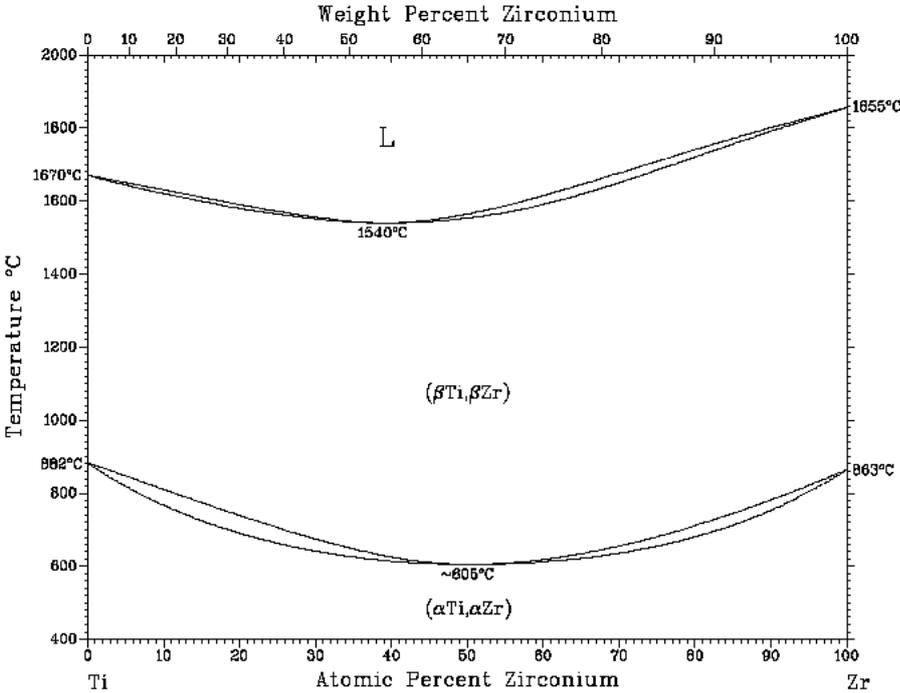


FIG. 4.68 – Diagramme binaire métastable $\alpha + \beta$ l'élément neutre Zr (Thibon *et al.*, 2006)

Table des notations du modèle TITAN

Notation	Définition
α_{gb}	Morphologie de phase α aux joints de grains (alotriomorphes)
α_{wgb}	Morphologie de phase α en colonies (Lamelles de Widmanstätten)
α_{wi}	Morphologie de phase α intragranulaire (sphéroïdes)
β_i	Zone de phase β interlamellaire
β_e	Zone de phase β externe aux colonies
β^*	Fréquence d'attachement des atomes sur un germe critique
γ_a	Energie d'interface α_{gb}/β_e
γ_b	Energie de bord
$\gamma_{\alpha i \beta}$	Energie de la portion i de l'interface entre le précipité α et la matrice β
γ_i	Energie d'interface α_{wi}/β
ΔG_v	Force motrice de germination
ΔG^*	Barrière de germination
δ_i	Longueur de diffusion de l'élément i
ΔG_d	Energie d'un défaut sur lequel se forme le germe (germination hétérogène)
δ_1	Longueur de diffusion selon le modèle de Zener à profil linéaire
δ_2	Approximation géométrique de la longueur de diffusion
$\Delta \zeta$	Paramètre qui permet de fixer l'intervalle de passage de δ_1 à δ_2
ϵ	Energie élastique générée par l'incompatibilité des réseaux cristallins des deux phases (misfit)
η	Recouvrement latéral de l'ensemble des joints de grains
θ	Angle de désorientation des joints de grains
κ	Courbure de l'interface
κ_s	Rapport entre les surface d'un sphéroïde et d'une sphère de même rayon
λ	Espacement entre plaquettes α_{wgb}
μ_j	Potentiel chimique de l'élément j
μ	Module de cisaillement
ν	Coefficient de Poisson

ξ	Longueur caractéristique du grain ou longueur de recouvrement
$\sigma_{\beta\beta}$	Energie des joints de grains
$\sum_i S_{\alpha i}$	Surface totale de l'embryon de phase α pour l'ensemble des portions i de l'interface entre le précipité α et la matrice β
τ	Fonction de transition
τ'	Fonction permettant de corriger le comportement de \mathcal{I}^{-1}
ϕ	Phase
Ω_i	Sursaturation adimensionnelle de l'élément i
A^{egb}	Grandeur A à l'interface β_e en équilibre avec α_{gb}
A^{ewgb}	Grandeur A à l'interface β_e en équilibre avec α_{wgb}
A^{ewi}	Grandeur A à l'interface β_e en équilibre avec α_{wi}
A^{ei}	Grandeur A à l'interface β_e en équilibre avec β_i
A^{ie}	Grandeur A à l'interface β_i en équilibre avec β_e
A^{iwgb}	Grandeur A à l'interface β_i en équilibre avec α_{wgb}
a_β	Paramètre de maille de la phase β
a_s	Rapport d'aspect des sphéroïdes α_{wi}
a^s	Proportion du nombre de moles des éléments chimiques dans le sous-réseau s
B_J	Flux stationnaire de α_{wgb} à l'épaisseur critique e^*
b	Module du vecteur de Burgers
D^β	Diffusivité dans la phase β
D_i	Diffusivité de l'élément i dans la phase β
D_0	Coefficient de diffusion pré-exponentiel
d	Diamètre du grain β
E_a	Energie d'activation
E_c	Energie linéique de coeur des dislocations
$\langle e \rangle$	Épaisseur moyenne de α_{gb}
e^*	Épaisseur critique de α_{gb} pour l'apparition de α_{wgb}
e	Excentricité des sphéroïdes α_{wi}
$e^* \Delta \epsilon''$	Intervalle des épaisseurs sur lequel le flux de germination de α_{wgb} évolue de manière significative autour de la valeur moyenne critique
f	Terme correctif tenant compte du caractère hétérogène de la germination sur différents défauts cristallins intragranulaires
f_{eq}	Fraction de phase α à l'équilibre calculée par ThermoCalc
f_{wgb}^*	Fraction volumique des plaquettes dans les nouvelles colonies formées

f_{wgb}	Fraction volumique de phase α dans les colonies
f^{*wgb}	Fraction des nouvelles entités de α_{wgb}
G	Energie de Gibbs totale du système
G_i	Energie de Gibbs de l'élément i
G_m^ϕ	Energie de Gibbs molaire de la phase ϕ
$G_m^{\phi ref}$	Energie de Gibbs molaire de référence
$G_m^{\phi mix}$	Energie de Gibbs molaire du mélange idéal
$G_m^{\phi ex}$	Energie de Gibbs d'excès
h^*	Hauteur critique des premiers germes α_{gb}
I	Paramètre d'interaction des sous-réseaux
\mathcal{I}^{-1}	Approximation pour la fonction inverse de \mathcal{F}
J^0	Flux de germination stationnaire
\mathcal{J}^{-1}	Approximation de la fonction inverse de la solution analytique inspirée de l'approximation de Zener
k	Constante de Boltzmann
k_d	Paramètre lié à l'énergie linéique de coeur des dislocations
${}^k L$	Paramètre d'interaction à l'ordre k
$\langle l \rangle$	Longueur moyenne des lamelles α_{wgb}
l^*	Longueur des premières plaquettes α_{wgb}
l_f	Longueur disponible pour la croissance des lamelles
N_{sites}	Nombre de sites disponibles à la germination
n	Nombre d'atomes dans un germe
n^*	Nombre d'atomes dans un germe critique
N_c	Nombre de classes de joints de grains
n^{col}	Nombre de colonies
N_f	Nombre de joints de grains différents par grain
N_g	Nombre de grains β considérés dans le système
n_{gb}	Nombre de nouveaux germes de α_{gb}
n_j	Nombre de moles de l'élément j
n^ϕ	Nombre de moles de la phase ϕ
n^{plts}	Nombre de plaquettes par colonie
n_{wi}	Nombre de germes de α_{wi}
$n^{*\alpha}$	Nombre des nouvelles entités de la morphologie de phase α considérée
$\frac{dn}{dt}$	Flux de germination
Pe_i	Nombre de Péclet

$\langle q \rangle$	Epaisseur moyenne des lamelles α_{wgb}
q^*	Epaisseur critique des plaquettes α_{wgb}
q_{eq}	Epaisseur (expérimentale) des lamelles α_{wgb} à l'équilibre
R	Grand rayon de α_{wi}
R_g	Constante universelle des gaz parfaits
$\langle r \rangle$	Rayon moyen de α_{wi}
r_{gb}^*	Rayon des germes critiques α_{gb}
r_{tip}	Rayon de courbure des lamelles α_{wgb}
r_{wi}^*	Rayon des germes critiques α_{wi}
S	Surface de tous les joints de grains
S_α	Surface de la morphologie de phase α considérée
$S_{\beta\beta}$	Surface recouverte par le germe
S^{col}	Surface du front des colonies
S_e	Surface d'échange dépendant de la géométrie et des dimensions du germe critique
S_{gb}^*	Surface couverte par les nouveaux germes critiques de α_{gb}
S_{gb}	Surface non couverte par les colonies de α_{wgb}
S_{wgb}	Surface de α_{gb} couverte par les plaquettes α_{wgb}
$S_{wgb\beta_i}$	Surface des flancs des plaquettes α_{wgb}
S_{wi}	Surface totale de α_{wi}
T	Température
T_β	Température de transus β
V	Volume total du système
V^*	Volume des nouvelles entités de la morphologie de phase α considérée
$V_{\alpha i}$	Volume de la morphologie i de phase α considérée
V_α	Volume total de l'embryon de phase α
V_{β_i}	Volume de la zone β_i
v^{col}	Vitesse d'allongement de α_{wgb}
V^{*col}	Volume des colonies à leur apparition
V^{col}	Volume des colonies
V_e	Volume de β_e
V_{gb}	Volume de α_{gb}
V_{gb}^*	Volume des nouveaux germes
V_{wgb}	Volume de α_{wgb}
V_{wi}	Volume de α_{wi}

V_{wi}^*	Volume des germes critiques de α_{wi}
v	Vitesse d'interface
v_{gb}	Vitesse de croissance de α_{gb}
v_{wgb}	Vitesse d'épaississement de α_{wgb}
$\{x_i^\alpha\}$	Composition en élément i des germes critiques de phase α
x^β	Concentration dans la phase β
$x_i^{\beta\alpha}$	Concentration de l'élément i à l'interface de la phase β en équilibre avec la phase α
x_i	Concentration molaire de l'élément i
x_i^*	Concentration de l'élément i dans les nouvelles entités de la morphologie de phase α considérée
$\langle x_i^\beta \rangle$	Concentration moyenne de l'élément i dans la phase β
y_i	Fraction de site
Z	Facteur de Zeldovich

Résumé

L'étude réalisée porte sur le calcul des cinétiques de transformation de phase $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ et la prédiction des microstructures résultantes au cours des traitements thermiques isothermes appliqués à trois alliages de titane industriels Ti17, Ti6242 et Ti6246 et un alliage ternaire TiMoO, en poursuivant l'enrichissement du modèle TITAN, développé par (Di Napoli, 2010).

Nous avons étudié la sensibilité du modèle à plusieurs paramètres d'entrée, en distinguant deux domaines de températures : le domaine des morphologies aux joints de grains $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$, et le domaine de la morphologie intragranulaire α_{wi} . Parmi ces paramètres : l'épaisseur critique d'apparition de la morphologie awgb et l'espacement entre les lamelles, afin de déterminer un jeu de données pour les différents alliages et températures étudiées ; les énergies de joints de grains $\sigma_{\beta\beta}$, qui présentent une influence importante sur la germination et la croissance des trois morphologies de phase α ; le rapport d'aspect des sphéroïdes α_{wi} , qui varie en fonction de la température de maintien isotherme ; les paramètres thermodynamiques et les diffusivités des éléments d'alliage, qui contrôlent la recherche de l'équilibre thermodynamique, et dont l'étude a permis de mettre en exergue des évolutions très complexes.

L'influence de la température de maintien isotherme et de la composition de l'alliage sur les cinétiques de transformation de phase a également été traitée.

Ces études ont permis d'établir un TTT calculé de l'alliage Ti17, en accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract

The present study is mainly about the calculation of $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ transformation kinetics and the prediction of resulting microstructures in three industrial titanium alloys Ti17, Ti6242 and Ti6246 and a ternary alloy TiMoO during isothermal heat treatments, by pursuing the development of TITAN model, developed by (Di Napoli, 2010).

A study of the sensitivity of the model to several input parameters is first presented, distinguishing two temperature domains : the domain of morphologies at the grain boundaries $\alpha_{gb} + \alpha_{wgb}$, and the domain of the intragranular morphology α_{wi} . Among these parameters : the critical thickness of appearance of awgb morphology and the spacing between the lamellae, in order to determine a dataset for the different alloys and temperatures studied ; the $\sigma_{\beta\beta}$ grain boundary energies, which have a significant influence on the nucleation and growth of the three α phase morphologies ; the aspect ratio of the α_{wi} spheroids, which varies according to the isothermal holding temperature ; the thermodynamic parameters and diffusivities of the alloying elements, which control the thermodynamic equilibrium, and whose study allowed to highlight complex evolutions.

The influence of the isothermal holding temperature and the alloy composition on phase transformation kinetics has also been addressed.

These studies allowed to establish a calculated TTT of Ti17 alloy, in agreement with the experimental results.