

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Université Bretagne Sud



Département de Métallurgie

Laboratoires : LGSDS (ENP)

&

IRDL CNRS FRE 3744 (UBS)

Thèse de Doctorat en Métallurgie (en cotutelle)

Etude expérimentale et modélisation des cinétiques de transformation de phase dans un alliage de titane

Présentée par : Nabil KHERROUBA

Sous la direction de :

Mabrouk BOUABDALLAH

Denis CARRON

Riad BADJI

Professeur, ENP

Maître de Conférences, UBS

Directeur de Recherche, CRTI

Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Soutenue publiquement : le 03/07/2017

Composition du jury :

Merzak LARIBI

Djamel BRADAI

Frédéric DECHAUX-BEAUME

Charlie KAHLOUN

Madjid KASSER

Professeur, ENP

Professeur, USTHB

Professeur, Université de Montpellier

Maître de Conférences, Université Paris 13

Maître de Conférences, ENP

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Université Bretagne Sud



Département de Métallurgie

Laboratoires : LGSDS (ENP)

&

IRDL CNRS FRE 3744 (UBS)

Thèse de Doctorat en Métallurgie (en cotutelle)

Etude expérimentale et modélisation des cinétiques de transformation de phase dans un alliage de titane

Présentée par : Nabil KHERROUBA

Sous la direction de :

Mabrouk BOUABDALLAH
Denis CARRON
Riad BADJI

Professeur, ENP
Maître de Conférences, UBS
Directeur de Recherche, CRTI

Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse

Présentée et soutenue publiquement : le 03/07/2017

Composition du jury :

Merzak LARIBI
Djamel BRADAI
Frédéric DECHAUX-BEAUME
Charlie KAHLOUN
Madjid KASSER

Professeur, ENP
Professeur, USTHB
Professeur, Université de Montpellier
Maître de Conférences, Université Paris 13
Maître de Conférences, ENP

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

ENP 2017

A mes parents, à ma femme, à mes frères et à ma petite Assma...

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique qui m'a offert une bourse de 18 mois et qui m'a permis de bénéficier d'un stage dans le cadre du Programme National Exceptionnel (PNE) afin de finaliser ma thèse de doctorat.

Je remercie aussi mon directeur de thèse à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, le Pr. Mabrouk BOUABDALLAH, ainsi que mon co-directeur de thèse au Centre de Recherche en Technologies Industrielle (CRTI), le Dr. Riad BADJI, qui sont à l'origine de cette thèse, pour leurs conseils, leur soutien et leur disponibilité.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à mon co-directeur de thèse à l'Université Bretagne Sud, le Dr. Denis CARRON qui m'a proposé cette thèse en cotutelle et qui a accepté de m'accueillir au sein du Pôle Thématique de Recherche Assemblages (PTR2) de l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) à Lorient. Je le remercie aussi pour sa rigueur scientifique et ses qualités humaines que j'ai pu apprécier durant mon stage et pour sa disponibilité malgré son emploi de temps chargé.

Je souhaiterais aussi exprimer ma gratitude au Dr. Erwin Povoden-Karadeniz de l'Université Technique de Vienne pour m'avoir fourni gracieusement les bases de données (thermodynamique et de diffusion) du système Ti-Al-V pour la simulation sur le logiciel MatCalc. Je remercie également Pr. Ramdane KOUBA et Pr. Mourad KEDDAM de l'USTHB pour leur aide inestimable et précieuse dans la simulation sur MatCalc et ThermoCalc.

Je remercie aussi le Pr. Merzak LARIBI pour avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes remerciements vont aussi à mon cher ami et collègue Dr. Brahim MEHDI avec qui j'ai partagé et je continue à partager des moments pour lesquels science rime avec esprit convivial et joyeux. Je te remercie Brahim pour ton soutien inestimable et pour les nombreuses discussions que nous avons eues. Je remercie aussi tous mes amis et collègues du CRTI ainsi que les doctorants avec qui j'ai partagé la salle des doctorants du PTR2. Mes remerciements vont aussi à Mr William Berckmans ingénieur d'études à l'IRDL qui m'a accompagné dans les essais sur la machine Gleeble 3500 tout le long de mon stage à l'IRDL.

Préambule

Au début de cette thèse et avant d'aborder ses différents chapitres, nous souhaitons rappeler brièvement l'origine de l'appellation de l'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) qui est au centre de nos travaux afin de proposer une légère modification à son appellation. En effet, on retrouve dans la littérature plusieurs abréviations de cette équation : JMA, JMAK ou KJMA. Cependant, Hillert a rapporté dans sa discussion publiée dans la revue *Metallurgical and Materials Transactions A* [1] la contribution du métallurgiste russe I. L. Mirkin dans l'élaboration de cette équation et a suggéré de l'appeler l'équation de Kolmogorov-Mirkin-Johnson-Mehl-Avrami (KM-JMA). C'est cette abréviation qui sera adoptée dans la suite de ce travail.

ملخص:

الهدف من هذه الأطروحة هو الدراسة التجريبية والمحاكاة الرياضية للتغيرات التي تطرأ على الأطوار $\alpha \leftarrow \beta \leftarrow \alpha + \beta$ بدلالة الزمن والحرارة أثناء التسخين أو التبريد أو الاستبقاء في حرارة ثابتة في خليط معدني للتيتان Ti-6Al-4V. لهذا الغرض، استعملنا عدة تقنيات منها الفحص المجهرى الضوئي والالكتروني، الأشعة السينية والمقاومة الكهربائية. استعملنا أيضا نظرية التنوي - النمو ومعادلة KM-JMA من أجل استخراج المحاكاة الرياضية لهذه التغيرات. حاولنا في هذه الأطروحة اقتراح طريقة عملية تسمح بتكييف معادلة KM-JMA لدراسة التغيرات التي تحدث أثناء التسخين والتبريد) بدلالة درجة الحرارة. يقترح هذا العمل أيضا، مناقشة مكنزمات حدوث التغيرات في الأطوار المذكورة سابقا.

كلمات مفتاحية: Ti-6Al-4V، KM-JMA، الجمع، نظرية التنوي - النمو

Abstract:

The aim of this thesis is to experimentally study and to model the kinetics of $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ phase transformations in isothermal and non-isothermal conditions. To this purpose, several technics have been performed (DSC, SEM, Optical Microscopy, in-situ electrical resistivity and XRD). The nucleation - growth theory and the KM-JMA equation have been used to model the kinetics of phase transformations during isothermal holdings. An approach based on the additivity rule has been developed to adapt the KM-JMA equation to non-isothermal phase transformations and is compared to the one using the fictitious time. Kinetics parameters (n , k and Q) have been determined using this approach and discussed based on the microstructural analysis. Mechanisms of the $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ phase transformations have been discussed by considering the microstructural analysis and the kinetics parameters already determined.

Key words: Ti-6Al-4V, KM-JMA, additivity, nucleation - growth theory.

Résumé :

L'objectif de cette thèse est l'étude expérimentale et la modélisation des évolutions microstructurale et des cinétiques de transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ dans l'alliage de titane Ti-6Al-4V dans des conditions isothermes et non-isothermes. Dans cette optique, diverses techniques ont été utilisées (DSC, MEB, Microscopie Optique, résistivité électrique in-situ et DRX). La théorie de germination - croissance ainsi que l'équation de KM-JMA ont été utilisées pour modéliser les cinétiques de transformation de phase isothermes. Une approche basée sur le principe d'additivité est proposée pour adapter l'équation de KM-JMA pour les transformations de phases non-isothermes et est comparée à celle utilisant la notion de temps fictif. Les paramètres de cinétique de transformation de phase (n , k et Q) sont ainsi déterminés et interprétés sur la base des résultats de l'analyse microstructurale réalisée. Les mécanismes des différentes transformations de phase ont été discutés en tenant compte de l'analyse microstructurale et des paramètres de cinétiques déterminés.

Mots clé : Ti-6Al-4V, KM-JMA, additivité, théorie de germination - croissance.

Table des matières

Liste des symbols

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction générale	17
Chapitre I : Généralités sur le titane et l'alliage Ti-6Al-4V	22
I.1. Introduction	22
I.2. Familles des alliages de titane	24
I.2.1. Effets des éléments d'alliage	24
I.2.1.1 Eléments α -gènes	24
I.2.1.2. Eléments β -gènes	24
I.2.1.3. Les éléments neutres	24
I.2.2. Les principales familles d'alliage de titane	25
I.3. L'alliage Ti-6Al-4V	27
I.3.1. Composition chimique	27
I.3.2. Diagrammes de phase	27
I.3.3. Effet des traitements thermiques	29
I.3.3.1. Différentes phases présentes	29
I.3.3.2. Evolutions microstructurales lors d'une mise en solution à $T > T_{\beta}$	29
I.3.3.3. Effet d'un refroidissement à partir d'une température $T > T_{\beta}$	30
I.3.3.4. Evolutions microstructurales lors d'une mise en solution à $T < T_{\beta}$	30
I.3.3.5. Effet d'un refroidissement à partir d'une température $T < T_{\beta}$	31
I.3.4. Diagrammes TTT et TRC de l'alliage Ti-6Al-4V	31
I.3.5. Cinétiques et mécanismes de transformations $\beta \rightarrow (\alpha, \alpha') + \beta$	35
I.3.5.1. La transformation martensitique	35
I.3.5.2. La transformation par diffusion.....	35
I.4. Conclusion	40
Chapitre II : Modélisation des cinétiques de transformations de phase	42
II.1. Introduction	42
II.2. Théorie classique de la germination – croissance	42
II.2.1. Energie élastique d'accommodation	43

II.2.2. Energie d'interface	44
II.2.2.1. Interfaces cohérentes.....	44
II.2.2.2. Interfaces semi-cohérentes.....	44
II.2.2.3. Interfaces incohérentes	44
II.2.3. Energie d'activation pour la germination	45
II.2.4. Détermination de la force motrice pour la germination	46
II.2.5. Vitesse de germination.....	48
II.2.6. Croissance de la nouvelle phase.....	48
II.2.7. Mécanismes de croissance contrôlée par la diffusion ou par la réaction à l'interface	49
II.3. Modélisation des cinétiques de transformation de phase par l'équation de KM-JMA.....	53
II.3.1. Application aux transformations de phase isothermes	53
II.3.2. Modèle KM-JMA pour les transformations non-isothermes	57
II.4. Conclusion	59
<i>Chapitre III : Techniques expérimentales</i>	62
III.1. Introduction	62
III.2. Traitements thermiques.....	62
III.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	63
III.4. Essais sur machine Gleeble 3500.....	66
III.4.1. Temps de début de la transformation isotherme.....	70
III.4.2. Temps de fin de la transformation isotherme.....	70
III.5. Analyse métallographique	72
III.5.1. Préparation des échantillons	72
III.5.2. Attaque chimique	72
III.5.3. Microscopie Electronique à Balayage	72
III.6. Diffraction des Rayons X.....	73
III.7. Logiciels de simulation MatCalc et Thermocalc	73
<i>Chapitre IV : Analyse microstructurale et cinétiques des transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$</i>	76
IV.1. Caractéristiques de l'alliage utilisé	76
IV.1.1. Microstructure du Ti-6Al-4V à l'état de réception	77
IV.1.2. Détermination de la température T_β.....	78

IV.1.2.1. Mesure de T_β par traitement thermique	78
IV.1.2.2. Mesure de T_β par essais DSC	79
IV.1.3. Détermination du point M_s	80
IV.2. Analyse microstructurale.....	82
IV.2.1. Caractérisation microstructurale de la transformation martensitique.....	82
IV.2.2. Effet de la température de mise en solution sur la microstructure	84
IV.2.3. Microstructures obtenues après les essais DSC	84
IV.3. Etude des cinétiques de transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$	89
IV.3.1. Cinétique de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en refroidissement continu : évolution des températures de début et de fin de transformation.....	89
IV.3.1.1. Influence de la vitesse de refroidissement.....	89
IV.3.1.2. Influence de la température de mise en solution	90
IV.3.1.3. Evolution de la fraction transformée	92
IV.3.1.4. Mécanisme de formation des lamelles α_W	102
IV.3.2. Cinétique de la transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ en chauffage continu .	103
IV.3.3. Cinétique de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ en conditions isothermes .	107
IV.4. Conclusion	112
<i>Chapitre V : Simulation et modélisation de la cinétique de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha$</i>	115
V.1. Simulation de la précipitation de la phase α_{II}.....	115
V.2. Modélisation de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$.....	122
V.2.1. Cinétique de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{GB}$	122
V.2.1.1. Germination de la morphologie α_{GB}	123
V.2.1.2. Croissance du liseré α_{GB}	127
V.2.1.3. Calcul de la fraction transformée de la morphologie α_{GB}	129
V.2.2. Cinétique $\beta_m \rightarrow \alpha_W$	131
V.2.2.1. Germination des lamelles α_W	131
V.2.2.2. Croissance des lamelles α_W	133
V.2.2.3. Calcul de la fraction transformée.....	134
V.3. Conclusion :	138
<i>Conclusion générale</i>	139
<i>Références bibliographiques.....</i>	142

Liste des symboles :

M_s : température de début de la transformation martensitique

M_f : température de fin de la transformation martensitique

T_β : transus β

T_s : température de début de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$

ΔG_n : variation de l'énergie libre par mole pour la germination

ΔG_v : variation de l'énergie libre par unité de volume pour la germination

ΔG_e : variation de l'énergie libre d'accommodation du réseau

ΔG_d : variation de l'énergie libre correspondant à l'élimination d'une partie du joint de grain β/β

ΔG^* : variation de l'énergie libre critique

ΔG_{sym}^* : variation de l'énergie libre critique pour la germination sympathique

V_m : volume molaire de la phase β

V_a^α : volume atomique de la phase α

f : fraction transformée

k : constante de vitesse

n : indice d'Avrami

Q : énergie d'activation pour la transformation de phase

Q_d : énergie d'activation pour la diffusion du vanadium dans la phase β

R : constante des gaz parfaits

ρ_d : densité de dislocation

A_g : surface d'un germe stable

V_g : volume d'un germe stable

γ : énergie d'interface

D_v : coefficient de diffusion du vanadium dans la phase β

Ω : sursaturation

X_β : fraction molaire en vanadium dans la phase β

X_0 : fraction molaire initiale en vanadium dans l'alliage

X_e : fraction molaire en vanadium dans la phase α à l'état d'équilibre

V_α : volume réel de la phase α

V_e^α : volume étendu de la phase α

dV : incrément de volume

I : vitesse de germination

N_v : nombre de germes stables par unité de temps et par unité de volume

r_β : rayon du grain β

a_α : paramètre de maille de la phase α

$x_{\alpha_{GB}}$: épaisseur du liseré α_{GB}

v : vitesse de déplacement de l'interface α/β

Liste des figures :

Figure I.1 : Schéma illustratif du passage du réseau cubique centré au réseau hexagonal pseudo-compact	23
Figure I.2 : Schéma illustratif de l'effet des éléments d'alliage sur les diagrammes de phase des alliages de titane	25
Figure I.3 : Schéma récapitulatif des familles d'alliages de titane et leurs $[Al]_{eq}$ et $[Mo]_{eq}$ correspondants	26
Figure I.4 : Diagramme d'équilibre binaire Ti-Al.....	28
Figure I.5 : Diagramme d'équilibre binaire Ti-V.....	28
Figure I.6 : Effet d'un traitement thermique sur la microstructure du Ti-6Al-4V : a) $\alpha' + \beta$, b) $\alpha_I + \alpha' + \beta$, c) $\alpha_I + \alpha' + \beta$, d) $\alpha_I + \beta_m$, e) α_{II} aciculaire + β , f) $\alpha_I + \alpha_{II}$ aciculaire + β , g) $\alpha_I + \alpha_{II}$ aciculaire + β , h) $\alpha_I + \beta$, i) α_{II} lamellaire + β , j) α equiaxe + β intergranulaire, k) α equiaxe + β intergranulaire, l) α equiaxe + β intergranulaire	32
Figure I.7 : Diagramme TRC de l'alliage Ti-6Al-4V après mise en solution à 1020 °C	33
Figure I.8 : Diagramme TTT de l'alliage Ti-6Al-4V après mise en solution à 1020 °C	34
Figure I.9 : Effet des éléments d'alliage sur le diagramme TTT du Ti-6Al-4V : a) effet de l'aluminium, b) effet du vanadium, c) effet de l'oxygène	34
Figure I.10 : Morphologie de la phase α_{GB} au joint de grain dans un alliage Ti-6Al-4V : a) en zig – zag, b) en dent de scie	36
Figure I.11 : Schéma illustratif du mécanisme de formation de la morphologie α_W	37
Figure I.12 : Schéma illustratif des différents types de germination sympathique	38
Figure I.13 : Evolution des teneurs en titane, en aluminium et en vanadium durant la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$	39
Figure II.1 : Différentes formes du germe en fonction du rapport c/a	43
Figure II.2 : Différentes formes d'interfaces rencontrées entre deux phases : a) cohérente, b) semi-cohérente, c) incohérente	44
Figure II.3 : Variation de ΔG en fonction de r dans le cas d'une germination homogène	45
Figure II.4 : Evolution de la variation de l'énergie libre de Gibbs durant la précipitation	46
Figure II.5 : Mouvement de l'interface durant la croissance d'un précipité : a) profil de concentration au niveau de l'interface, b) force motrice pour le mouvement de l'interface, c) schéma illustratif du diagramme de l'enthalpie libre.....	50
Figure II.6 : Schéma illustratif du concept du volume étendu	53
Figure II.7 : Schéma illustratif de l'approximation d'un refroidissement continu par une succession de paliers isothermes.....	58
Figure II.8 : Schéma illustratif du principe d'additivité	59

Figure III.1 : Schéma illustratif des traitements thermiques réalisés pour déterminer : a) T_{β} , b) M_s , c) effet de la mise en solution	63
Figure III.2 : Exemple d'un essai DSC montrant l'augmentation de masse de l'échantillon : a) sous atmosphère protectrice d'Argon, b) sans protection gazeuse	64
Figure III.3 : Méthode utilisée pour soustraire la ligne de base	65
Figure III.4 : Les différents cycles thermiques réalisés lors des essais DSC	66
Figure III.5 : Vue globale de la machine Gleeble 3500	67
Figure III.6 : Disposition de l'échantillon à l'intérieur de la chambre	68
Figure III.7 : Schéma illustratif de la mise en place des thermocouples et des fils de platine pur	68
Figure III.8 : Fluctuation de la température au début du maintien isotherme	70
Figure III.9 : Méthode de détermination de la fin de la transformation : a) signal de la résistance électrique en fonction du temps, b) dérivée du signal de résistance électrique	71
Figure III.10 : Vue d'ensemble de l'interface du logiciel MatCalc	74
Figure IV.1 : Diagramme pseudo-binaire du système Ti-Al-V à 90% Ti calculé en utilisant le logiciel MatCalc	77
Figure IV.2 : Microstructure du Ti-6Al-4V à l'état de réception	77
Figure IV.3 : Diffractogramme X de l'alliage Ti-6Al-4V à l'état de réception	78
Figure IV.4 : Microstructure de l'alliage Ti-6Al-4V trempé à l'eau après mise en solution à : a) 990 °C, b) 1000 °C	79
Figure IV.5 : Détermination de la température T_{β} par DSC	80
Figure IV.6 : Détermination de la température M_s par traitement thermique : a) trempé à l'eau à partir de 800 °C, b) trempé à l'eau à partir de 850 °C	81
Figure IV.7 : Déviation de la courbe $T = f(t)$ au voisinage de 830 °C dans le cas de la transformation martensitique	81
Figure IV.8 : Cycle thermique réalisé pour l'obtention de la martensite	82
Figure IV.9 : Microstructure obtenue après mise en solution à 1100 °C pendant 5 min suivie d'une trempe à l'eau glacée	83
Figure IV.10 : Diffractogramme X de l'échantillon ayant subi la transformation martensitique sur la machine Gleeble 3500	84
Figure IV.11 : Les microstructures obtenues après une trempe à l'eau à partir de : a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C	85
Figure IV.12 : Microstructure du Ti-6Al-4V : a) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 10 °C/min, b) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 20 °C/min, c) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 30 °C/min, d) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 40 °C/min, e) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 50 °C/min, f) mise en solution à 1200 °C et refroidissement à 10 °C/min	87

Figure IV.13 : Evolution de la largeur des lamelles α_W en fonction de la vitesse de refroidissement.....	88
Figure IV.14 : Micrographie en électrons secondaires (à gauche) et rétrodiffusés (à droite) montrant la forme des lamelles α_W après mise en solution à 1100 °C pendant 20 min suivie d'un refroidissement à 40 °C/min	88
Figure IV.15 : Microstructure générée par un refroidissement à 30 °C/min à partir de 1050 °C montrant la formation des lamelles α_W par germination sympathique (encadrées)	89
Figure IV.16 : Résultats des essais de DSC en refroidissement après mise en solution durant 20 min à : a)1050 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C	91
Figure IV.17 : Evolution de la température T_s de début de transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en fonction de la température de mise en solution.....	92
Figure IV.18 : Schéma illustratif de la méthode de calcul de la fraction transformée	93
Figure IV.19 : Effet de la valeur de n sur la forme de la courbe $\ln(Y_i - Y_{i-1}) + 1/n \ln Y_{i-1} = f(1/T_s - 1/T_i)$	96
Figure IV.20 : Organigramme schématisant la procédure utilisée pour déterminer n , k_s et Q	96
Figure IV.21 : Effet de la valeur de n sur l'évolution de la fraction transformée en fonction de la température	97
Figure IV.22 : Evolution de la fraction transformée en fonction de la température après mise en solution à : a) 1050 °C, b) 1100 °C, 1200 °C	99
Figure IV.23 : Evolution de l'énergie d'activation avec la vitesse de refroidissement après mise en solution à : a) 1050 °C, b) 1100 °C, 1200 °C	100
Figure IV.24 : Evolution de la constante de vitesse k en fonction de la température lors des refroidissements après mise en solution à : a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C.....	101
Figure IV.25 : Distribution du vanadium à l'intérieur et au voisinage des lamelles α_W après mise en solution à 1100 °C pendant 20 min suivie d'un refroidissement à 40 °C/min: a) Micrographie en ES, b) Cartographie EDX	103
Figure IV.26 : Résultats des essais DSC lors du chauffage.....	105
Figure IV.27 : Evolution de la fraction transformée en fonction de la température.....	105
Figure IV.28 : Evolution de la constante de vitesse k en fonction de la température ...	106
Figure IV.29 : Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger ..	106
Figure IV.30 : Evolution de la fraction transformée en fonction du temps. Trempe interrompue à 750 °C	107
Figure IV.31 : Evolution de $\ln \ln(1/(1-f))$ en fonction de $\ln(t)$. Trempe interrompue à 750 °C	108
Figure IV.32 : Evolution des fractions transformées expérimentale et calculée en fonction du temps. Trempe interrompue à 750 °C.....	108

Figure IV.33 : Evolution de la fraction transformée expérimentale en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures	109
Figure IV.34 : Evolution de la fraction transformée calculée en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures	109
Figure IV.35 : Evolution de la différence $ f_{exp} - f_{cal} $ en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures	110
Figure IV.36 : Evolution de la vitesse de transformation en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures	111
Figure IV.37 : Détermination de l'énergie d'activation pour la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ pendant un maintien isotherme après trempe à partir de 800 °C	112
Figure V.1 : Evolution des fractions transformée expérimentale et simulée en fonction du temps : a) maintien à 500 °C, b) maintien à 550 °C, c) maintien à 700 °C, d) maintien à 750 °C	117
Figure V.2 : Evolution de la vitesse de germination et du nombre de précipités en fonction du temps de maintien : a) maintien à 500 °C, b) maintien à 550 °C, c) maintien à 700 °C, d) maintien à 750 °C	118
Figure V.3 : Evolution de la vitesse de germination en fonction du temps de maintien à différentes températures	119
Figure V.4 : Evolution du nombre de précipités α_{II} en fonction du temps de maintien à différentes températures	119
Figure V.5 : Distribution du nombre de précipités α_{II} en fonction de leur largeur pour des maintiens à : a) 500 °C, b) 550 °C, c) 700 °C, d) 750 °C	120
Figure V.6 : Evolution des fractions massiques des éléments aluminium et vanadium dans les phases α et β en fonction du temps de maintien à 500 °C telles que déterminées par MatCalc	121
Figure V.7 : Schéma illustratif des étapes de formation du liseré α_{GB}	122
Figure V.8 : Schéma illustratif du germe α_{GB} sous forme de calotte sphérique	123
Figure V.9 : Présentation de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha$ après mise en solution à T_1 suivie d'une trempe puis maintien à T_2 dans le diagramme pseudo-binaire (90% Ti-Al-V)	126
Figure V.10 : Détermination de ΔG_v et ΔG_0 par la méthode de la tangente commune .	126
Figure V.11 : Evolution du profil de concentration en vanadium au niveau de l'interface α_{GB}/β	128
Figure V.12 : Simplification du profil de concentration par l'approximation de Zener	128
Figure V.13 : Schéma illustratif des étapes de formation des lamelles α_w	132
Figure V.14 : Schéma illustratif du disque fin	132
Figure V.15 : Evolution du profil de concentration en vanadium au niveau de l'interface α_w/β	134

Figure V.16 : Evolution de la fraction transformée en fonction du temps pour plusieurs valeurs de ΔG_v^{sym} pour un maintien isotherme à 500 °C après mise en solution à 800 °C et trempe interrompue	137
Figure V.17 : Evolution de la fraction transformée en fonction du temps pour $\Delta G_v^{sym} = 1.3 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ pour un maintien isotherme à 500 °C après mise en solution à 800 °C et trempe interrompue	137
Figure V.18 : Correction de la fraction transformée modélisée avec introduction d'un coefficient de probabilité p	137

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Quelques propriétés physiques du titane pur	22
Tableau I.2 : Composition chimique nominale de l'alliage Ti-6Al-4V	27
Tableau I.3 : Quelques propriétés de l'alliage de titane Ti-6Al-4V à l'état recuit.....	27
Tableau II.1 : Classification des transformations de phase dans les solides	52
Tableau II.2 : Valeurs de l'indice d'Avrami en fonction des conditions de germination et de croissance	56
Tableau IV.1: Composition chimique de l'alliage Ti-6Al-4V	76
Tableau IV.2 : Vitesses de refroidissement enregistrées sur la machine Gleeble 3500 ..	82
Tableau IV.3 : Paramètres de maille des différentes phases	83
Tableau IV.4 : Paramètres des Pics des essais DSC au refroidissement	90
Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques pour les différents essais réalisés	97
Tableau IV.6 : Paramètres des pics des essais DSC au chauffage	104
Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques pour les différents essais réalisés au chauffage.	104
Tableau IV.8 : Paramètres cinétique de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ en conditions isothermes	111
Tableau V.1 : Paramètres d'entrée pour réaliser la simulation sur MatCalc	116
Tableau V.2 : Valeurs des différents paramètres pour calculer k dans le cas de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{GB}$	131
Tableau V.3 : Valeurs des différents paramètres pour calculer k_W dans le cas de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_W$	135

Introduction générale

Les alliages de titane sont très utilisés dans plusieurs domaines industriels et particulièrement dans l'industrie aéronautique et aérospatiale grâce à leur légèreté, leurs propriétés mécaniques élevées et leur bonne résistance à la corrosion. De par la diversité des microstructures qu'il offre et les excellentes propriétés mécaniques qui en découlent, le Ti-6Al-4V est l'alliage de titane le plus utilisé dans l'industrie aéronautique et plus particulièrement dans les moteurs d'avions, où il est employé dans la fabrication des aubes fans, des aubes courtes, des disques turbines ou des carters. Les propriétés qu'offre cet alliage sont fortement dépendantes des cycles thermiques et thermomécaniques utilisés durant les séquences de fabrication. Il est donc primordial, afin d'optimiser ces propriétés, de bien comprendre les mécanismes de formation et d'évolution des microstructures qui apparaissent durant les traitements thermiques et thermomécaniques induits par les cycles de fabrication. Nous nous intéresserons dans ce travail aux évolutions microstructurales associées aux changements de phase induits par des traitements thermiques en chauffage/refroidissement continu et durant des maintiens isothermes.

Le titane et ses alliages sont caractérisés par une transformation de phase durant laquelle la phase β de structure cristallographique cubique centrée se transforme durant le refroidissement en phase α de structure cristallographique hexagonale compacte. Cette transformation de phase s'accompagne par une relation d'orientation appelée relation d'orientation de Burgers qui permet, dans un même grain β , d'obtenir six variantes de phase α différentes.

Plusieurs études ont été réalisées afin de déterminer les évolutions microstructurales et les cinétiques de transformation de phases qui leurs sont associées durant le refroidissement continu ou pendant des maintiens isothermes dans l'alliage Ti-6Al-4V. Cependant, peu de travaux se sont intéressés aux évolutions microstructurales et à l'étude des cinétiques de la transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ durant le chauffage. De plus, la relation entre les mécanismes de ces transformations de phases et les paramètres de cinétique obtenus peut être approfondie davantage et étudiée avec plus de détails plus particulièrement en conditions non-isothermes. Ainsi, les mécanismes des transformations de phase isothermes et non isothermes (chauffage et refroidissement) seront discutés sur la base des analyses microstructurales et des valeurs des énergies d'activation et des indices d'Avrami obtenus pour chaque transformation de phase.

C'est pourquoi on se propose, dans ce travail, d'étudier les cinétiques des transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ en conditions isothermes et non-isothermes. Cette étude s'est attachée à traiter le sujet sous deux aspects :

Un aspect expérimental pour lequel plusieurs techniques ont permis de caractériser la microstructure (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X) d'une part, et de déterminer les différents paramètres de la cinétique de transformation de phase (Calorimétrie Différentielle à Balayage et Résistivité électrique in-situ) d'autre part.

Un aspect théorique pour lequel des modèles mathématiques sont proposés afin de déterminer les expressions des différents paramètres de la cinétique et mieux comprendre les mécanismes de formation des différentes microstructures et morphologies.

Cette thèse est divisée en deux grandes parties :

Une première partie bibliographique dans laquelle nous dressons un état de l'art regroupant l'ensemble des travaux ayant étudié les transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$. Cette partie contient deux chapitres : un premier chapitre consacré à quelques rappels sur le titane et ses alliages en particulier le Ti-6Al-4V, et un deuxième chapitre présentant les notions de base de la théorie de germination – croissance et de l'équation de KM-JMA.

La deuxième partie décrit, dans le Chapitre III, les traitements thermiques effectués et l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis la caractérisation microstructurale de l'alliage et la détermination des cinétiques de transformations de phase. Le chapitre IV présente alors les résultats des différents essais expérimentaux réalisés et leurs interprétations. L'équation de KM-JMA a été utilisée pour décrire les cinétiques de transformation de phase isothermes. Afin de pouvoir utiliser cette équation en conditions non-isothermes, une nouvelle approche basée sur le principe d'additivité est proposée dans ce travail et est comparée à l'approche classique généralement utilisée qui implique l'introduction d'un temps fictif compensatoire. Les différentes microstructures obtenues lors des traitements thermiques imposés dans ce travail sont discutées et liées aux paramètres de cinétique calculés. Un dernier chapitre dans cette partie (chapitre V) est consacré à la discussion des résultats obtenus par la simulation de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha$ durant des maintiens isothermes après mise en solution dans le domaine biphasé via le logiciel MatCalc dans sa version démonstration, et par la modélisation en utilisant un modèle de germination – croissance couplé à l'équation de KM-JMA. Les résultats de la modélisation et de la simulation ont été ensuite confrontés aux résultats expérimentaux.

Nous rappelons enfin l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail dans une conclusion générale qui clôt ce document.

Partie 1

Chapitre I

Chapitre I : Généralités sur le titane et l'alliage Ti-6Al-4V

I.1. Introduction

Le titane est un élément de transition ayant une température de fusion de 1670 °C et une masse volumique de 4510 kg/m³ [2]. Il forme avec ses alliages une classe de matériaux utilisés dans l'industrie grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques (résistance mécanique spécifique élevée, bonne ductilité dans des conditions normales de température), une faible densité et une bonne résistance à la corrosion [3].

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique lui permettant de passer d'une structure cubique centrée appelée phase β stable à haute température ($a_\beta = 0.332$ nm) à une structure hexagonale pseudo-compacte appelée phase α stable à basse température ($a_\alpha = 0.295$ nm ; $c_\alpha = 0.4682$ nm, $c_\alpha/a_\alpha = 1.587$) [4]. La température de passage réversible d'un réseau à l'autre est appelée le transus β (T_β) et vaut 882°C pour le titane pur. En pratique T_β est largement fonction de la composition chimique et donc de la pureté du métal [5]. Quelques propriétés physiques du titane pur sont présentées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Quelques propriétés physiques du titane pur [3]

Propriétés	Valeur
Couleur	Gris foncé
Densité	4510 kg/m ³
Point de fusion	1668 ± 10 °C
Dureté	70 à 74 HRB
Module d'Young	120 GPa
Coefficient de Poisson	0.361
Coefficient de dilatation thermique linéaire	8.41 10 ⁻⁶ /K
Conductivité électrique	3 % IACS (cuivre = 100 % IACS)
Résistivité électrique (à 20 °C)	420 nΩ.m

D'un point de vue cristallographique, cette transformation s'accompagne d'une relation d'orientation appelée relation d'orientation de Burgers [6]. Un cisaillement le long d'un plan de la famille $\{112\}_\beta$ perpendiculaire au plan $(1\bar{1}0)_\beta$ et dans la direction parallèle à l'une des deux directions $[111]_\beta$ permet ainsi d'obtenir la maille primitive du réseau hexagonal pseudo-compact (Figure I.1).

Compte tenu de cette relation d'orientation, la transformation de phase permet dans un même grain β d'obtenir six variantes α différentes. Généralement, les traitements thermomécaniques appliqués durant les procédés de fabrication ou durant les cycles de soudage n'engendrent pas une distribution équiprobable des six variantes α dans chaque grain β , générant par conséquent une anisotropie élevée des propriétés suivant les directions de sollicitation de la pièce.

Notons, par ailleurs, que le rapport c_a/a_a pour le titane est inférieur au rapport théorique de compacité idéale du réseau hexagonal $\sqrt{8/3}$. Ainsi, les plans prismatiques et pyramidaux deviennent aussi des plans de haute densité en plus du plan basal, ce qui engendre la multiplication des plans de glissement et de maclage et explique, en partie, la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux.

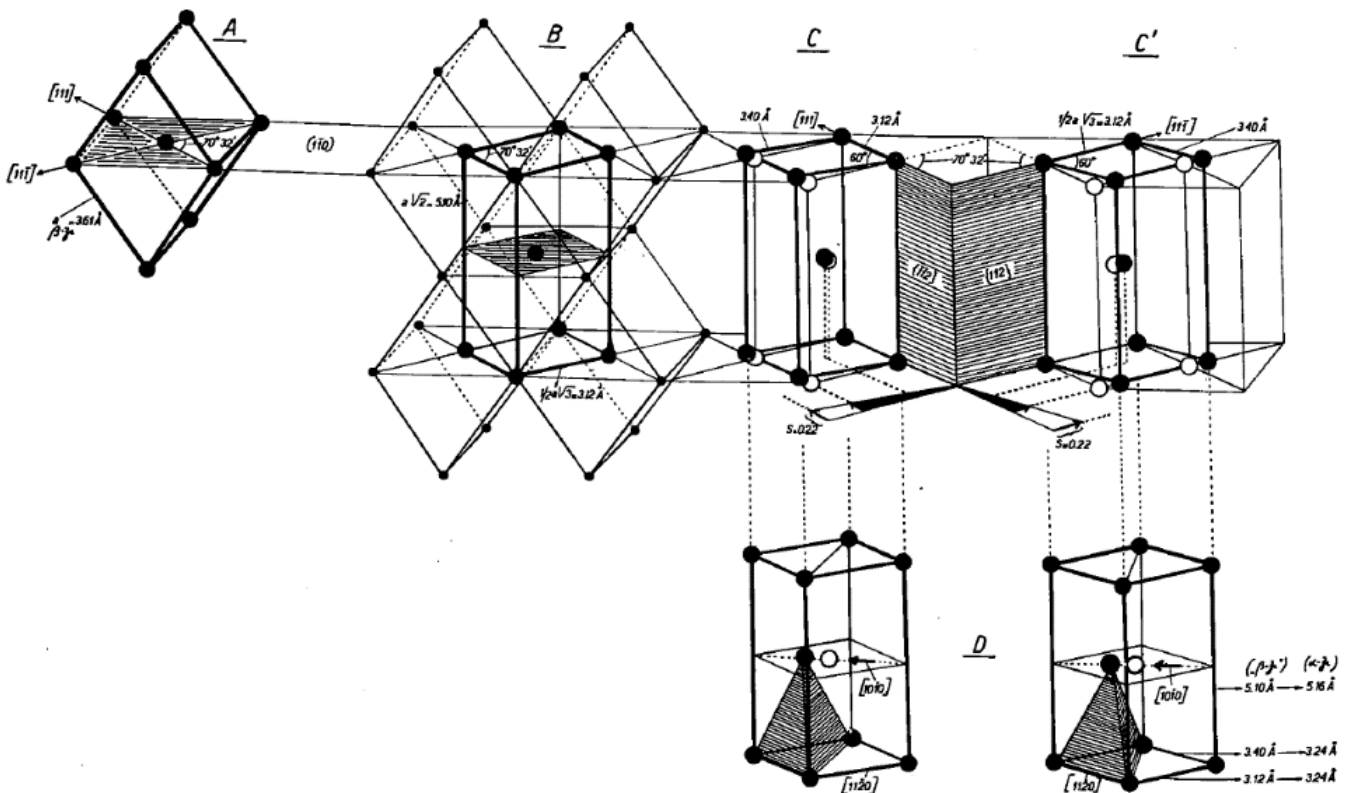


Figure I.1 : Schéma illustratif du passage du réseau cubique centré au réseau hexagonal pseudo-compact [6]

I.2. Familles des alliages de titane

Allié à d'autres éléments du tableau de Mendeliev, le titane peut former différents alliages répertoriés dans plusieurs familles que l'on peut distinguer par leur microstructure d'équilibre à température ambiante, microstructure qui dépend fortement de leur composition chimique.

I.2.1. Effets des éléments d'alliage

Les éléments d'addition ajoutés au titane (en insertion ou en substitution) sont classés selon leur tendance à stabiliser l'une ou l'autre des phases α et β . On distingue ainsi :

I.2.1.1 Eléments α -gènes

Ces éléments stabilisent la phase α et élèvent la température de transformation entre les domaines de phase α et $\alpha + \beta$ (Figure I.2). Leurs effets sont additifs et on évalue le caractère α -gène en calculant la teneur équivalente en Al par la formule [7] (% massiques) :

$$[Al]_{eq} = [Al] + \frac{1}{6}[Zr] + \frac{1}{3}[Sn] + 10([O] + [C] + 2[N]) \quad (I.1)$$

I.2.1.2. Eléments β -gènes

Ces éléments stabilisent la phase β et diminuent la température de transformation entre le domaine β et le domaine $\alpha + \beta$. On distingue les éléments β -gènes isomorphes, miscibles en toutes proportions dans la phase β et les éléments β -gènes eutectoïdes pouvant former des précipités (Figure I.2). De même que pour les éléments α -gènes, le caractère β -gène peut être déterminé en utilisant la formule suivante [7] (% massiques) :

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + \frac{1}{5}[Ta] + \frac{1}{3.6}[Nb] + \frac{1}{2.5}[W] + \frac{1}{1.5}[V] \quad (I.2)$$

I.2.1.3. Les éléments neutres

Ces éléments n'ont pas d'effet stabilisant sur aucune des deux phases α et β (Figure I.2). Notons cependant, tel que rapporté aussi par Le Biavant – Guerrier [7], que bien qu'ils soient considérés comme neutres les éléments Zr et Sn figurent dans l'expression de l'équivalent en Al dans l'équation (I.1).

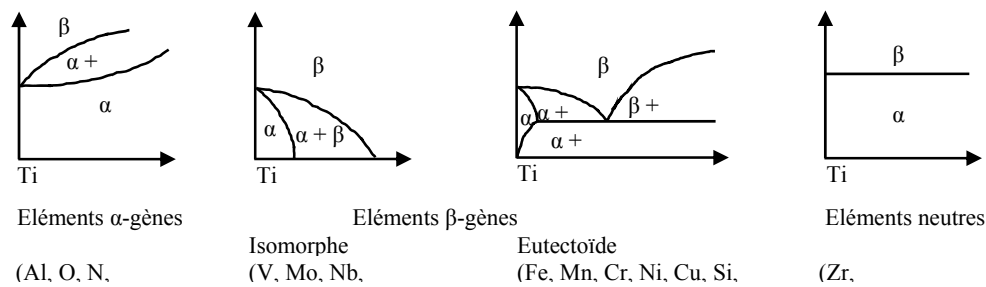


Figure I.2 : Schéma illustratif de l'effet des éléments d'alliage sur les diagrammes de phase des alliages de titane [8]

I.2.2. Les principales familles d'alliage de titane

En stabilisant l'une ou l'autre des phases, les éléments d'alliages influencent fortement les microstructures à la température d'utilisation et modifient également les propriétés mécaniques [9]. Il est alors usuel de classer les alliages de titane suivant les phases dominantes à température ambiante :

- Les alliages α : constitués de 100% de phase α , ces alliages contiennent essentiellement des éléments d'addition de type α -gènes. Ainsi, leur composition chimique ne permet pas de retenir la phase β à température ambiante.
- Les alliages $\alpha + \beta$: Cette famille représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Elle est elle-même divisée en trois sous-groupes :
 - Les alliages quasi- α : ces alliages sont obtenus par l'ajout d'une faible quantité d'éléments β -gènes ce qui permet de retenir une faible proportion de phase β stable, ils sont proches des alliages α .
 - Les alliages $\alpha + \beta$: alliages biphasés proprement dit. Les éléments α -gènes et β -gènes sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine biphasé ($\alpha + \beta$) et par conséquent une plus grande variété de microstructures à température ambiante.
 - Les alliages quasi β : ces alliages possèdent très peu de phase α , la concentration en éléments β -gènes pour ces alliages est suffisante pour déplacer les points M_s et M_f (températures de début et fin de transformation martensitique de la phase β en phase α' hexagonale en cas de trempe rapide) en dessous de la température ambiante [4].
- Les alliages β : constitués de 100% de phase β . La concentration en éléments β -gènes permet, dans ce cas, de stabiliser la phase β à la température ambiante qui ne se décomposera pas suite à un traitement thermique ultérieur.

La Figure I.3 récapitule l'ensemble des familles d'alliages de titane ainsi que les plages de $[Al]_{eq}$ et $[Mo]_{eq}$ leur correspondant.

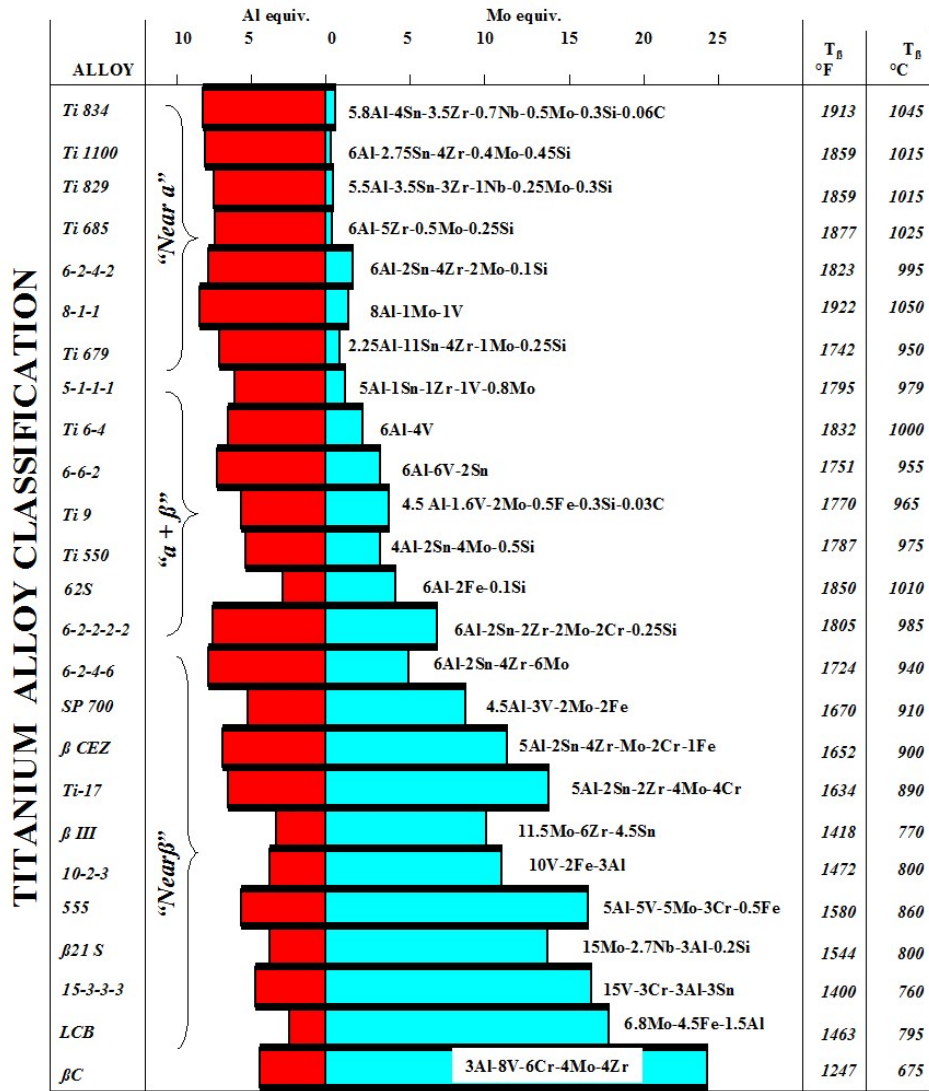


Figure I.3 : Schéma récapitulatif des familles d'alliages de titane et leurs $[Al]_{eq}$ et $[Mo]_{eq}$ correspondants [10]

I.3. L'alliage Ti-6Al-4V

I.3.1. Composition chimique

Parmi les alliages de titane, on s'intéressera dans ce travail à l'alliage biphasé Ti-6Al-4V. Cet alliage représente, à lui seul, plus de la moitié de la consommation mondiale [11]. La composition chimique nominale de l'alliage Ti-6Al-4V ainsi que quelques propriétés de cet alliage sont données dans les tableaux I.2 et I.3 respectivement.

Tableau I.2 : Composition chimique nominale de l'alliage Ti-6Al-4V [12]

Elément	Al	V	Fe	O	C	N	H	Ti
Wt.%	5.5 – 6.75	3.5 – 4.5	< 0.3	< 0.2	< 0.08	< 0.05	< 0.015	Balance

Tableau I.3 : Quelques propriétés de l'alliage de titane Ti-6Al-4V à l'état recuit [12]

Propriétés	Valeur
Résistance à la traction	950 MPa
Dureté Brinell	334
Module d'Young	113.8 GPa
Coefficient de Poisson	0.342
Coefficient de dilatation thermique linéaire	$8.6 \cdot 10^{-6}/K$
Conductivité thermique	6.7 W/m.K
Résistivité électrique (à 20 °C)	178 nΩ.m

I.3.2. Diagrammes de phase

L'ensemble des diagrammes d'équilibre binaires que peut former le titane est disponible dans le ASM Metals Handbook [13]. Toutefois, nous ne présenterons dans cette étude que deux diagrammes binaires que nous considérons importants : le Ti-Al ainsi que le Ti-V puisque l'aluminium et le vanadium sont les éléments majoritaires dans l'alliage Ti-6Al-4V derrière le titane. Tel qu'on peut le voir sur la Figure I.4, les phases d'équilibre rencontrées dans le diagramme d'équilibre Ti-Al sont : les solutions solides (β -Ti) de réseau cubique centré, (α -Ti) de réseau Hexagonal compact, et (Al) de réseau cubique à faces centrées ainsi que les phases intermétalliques Ti_3Al (α_2), TiAl (γ), δ et $TiAl_3$.

Comme indiqué précédemment l'ajout d'aluminium élargit le domaine d'existence de la phase (α -Ti) mais engendre aussi la formation de la phase Ti_3Al (environ 5 % massique d'Al suffisent pour que le mélange $\alpha + Ti_3Al$ apparaisse à 500 °C). Afin d'éviter l'apparition de la phase Ti_3Al , extrêmement durcissante et fragilisante, le taux d'aluminium dans la plupart des alliages de titane est limité à environ 6 % massique [5]. Dans le cas du Ti-6Al-4V la teneur équivalente en Aluminium $[Al]_{eq}$ est limitée à 9 % pour la même raison

[9,14]. Notons enfin qu'à 6 % massique en aluminium, la température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ passe à environ 1273 K (1000 °C) comparée à la température de 1155 K (882 °C) pour le titane pur.

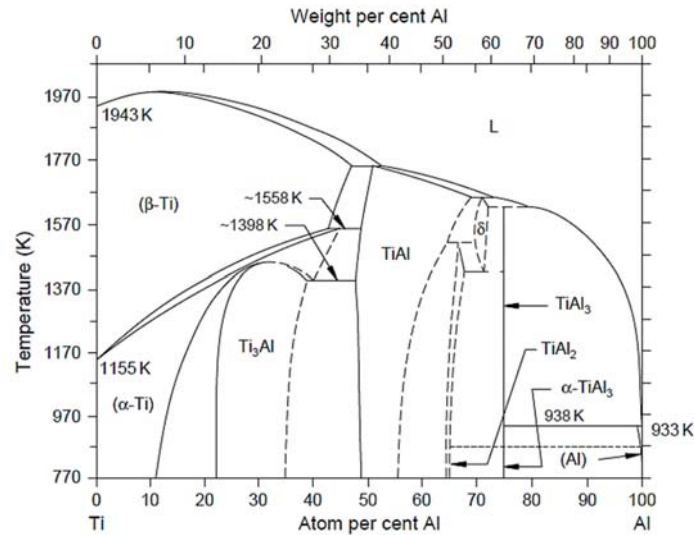


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre binaire Ti-Al [13]

Le diagramme d'équilibre Ti-V (Figure I.5) contient un gap de miscibilité dans la solution solide (β -Ti, V) et une transformation monotectoïde ayant lieu à 948 K (675 °C) : (β -Ti, V) \rightleftharpoons (α -Ti) + (V). Au-dessus de 1155 K (882 °C), le titane et le vanadium sont totalement miscibles dans la solution solide (β -Ti, V). La solubilité maximale du vanadium dans la solution solide (α -Ti) est d'environ 3 % massique.

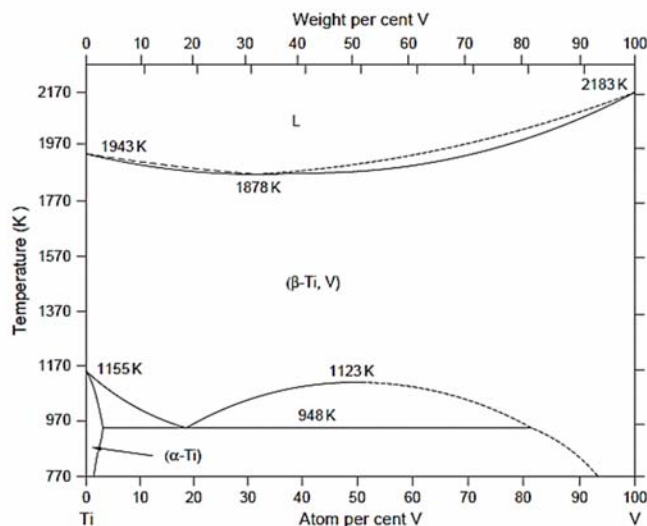


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre binaire Ti-V [13]

I.3.3. Effet des traitements thermiques

I.3.3.1. Différentes phases présentes

L'alliage Ti-6Al-4V, étant un alliage biphasé, peut engendrer un nombre varié de microstructures après un traitement thermique ou thermomécanique. Plusieurs paramètres (dont la température du traitement, la vitesse de chauffage/refroidissement, le taux de déformation, etc.) conditionnent la nature, le taux et la morphologie des phases ainsi formées. On ne s'intéressera, dans cette étude, qu'aux effets des traitements thermiques (Figure I.6).

Les phases d'équilibre et hors-équilibre qui peuvent être formées dans l'alliage de titane Ti-6Al-4V en fonction des traitements thermiques qu'il subit et que nous rencontrons dans ce travail sont dénommées habituellement comme suit :

- Phase β stable (β_s) : phase β retenue à l'ambiante, stabilisée et impossible à transformer par traitement thermique.
- Phase β transformée (β_t) : décomposition de β par refroidissement lent en structure lamellaire $\alpha + \beta$.
- Phase β métastable (β_m) : phase β retenue à l'ambiante mais avec sa composition chimique haute température ; elle est susceptible de se transformer par traitement thermique ultérieur.
- Phase α primaire (α_I) : phase α présente à l'équilibre à haute température pendant le traitement thermique ou thermomécanique.
- Phase α secondaire (α_{II}) : phase α résultant de la transformation de β_m ou β_t au cours de traitements thermiques.
- Phase α prime (α') : phase hexagonale comme la phase α , mais ayant la même composition chimique que la phase β ; phase martensitique obtenue par trempe rapide de la phase β .

I.3.3.2. Evolutions microstructurales lors d'une mise en solution à $T > T_\beta$

Notons, d'abord, qu'une microstructure initiale à la température ambiante composée de grains de phase β globulaires dans une matrice de phase α est obtenue après un traitement thermique (appelé mill annealing) qui consiste à chauffer l'alliage jusqu'à 730 °C environ, suivi d'un maintien à cette température pendant 4 heures et finalement le refroidir au four jusqu'à 25 °C [3]. Lors d'une mise en solution au-dessus du T_β ultérieure à ce traitement, la phase α est complètement dissoute cédant la place à une microstructure entièrement β . Gil et al. [15] ont montré que suite à des mises en solution à très haute température (1050 – 1250 °C), on assiste au grossissement des grains β selon la distribution de Hillert [16]. Cette croissance des grains a lieu de manière uniforme dans l'ensemble de la microstructure

et l'évolution de la taille des grains suit une loi asymptotique décrite par l'équation formulée par Beck et al. [17,18] :

$$D - D_0 = A_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right)t^b \quad (\text{I.3})$$

où : t est la durée du traitement de mise en solution, D_0 et D sont les tailles de grain initiale et à l'instant t respectivement, A_0 une constante et b est une constante généralement inférieure à 0.5 [19], Q_g est l'énergie d'activation pour le grossissement de grains $Q_g = 95$ kJ/mol [15].

I.3.3.3. Effet d'un refroidissement à partir d'une température $T > T_\beta$

L'alliage Ti-6Al-4V, tout comme l'ensemble des alliages de titane biphasés, est caractérisé par une transformation martensitique qui peut être obtenue par un refroidissement très rapide (trempe à l'eau) au-dessus du point M_s (Figure I.6.a). Rack et al. [20] et Malinov et al. [20] ont rapporté que si la vitesse de refroidissement est supérieure à 410 °C/s, la microstructure finale serait entièrement martensitique α' . La martensite ainsi formée est sous forme d'aiguilles très fines et est extrêmement maclée et durcissante en raison de l'augmentation de la densité des dislocations après le refroidissement rapide. Notons aussi qu'une autre phase métastable (la martensite α'') apparaît dans les alliages de titane contenant des éléments β -gènes isomorphes [21]. Pour ces alliages contenant des éléments à miscibilité totale dans le titane, le réseau hexagonal de la martensite devient tordu ce qui engendre la perte de la symétrie hexagonale et on obtient de la martensite α'' (de réseau orthorhombique) [5,14]. La martensite α'' peut être considérée comme une étape intermédiaire entre les réseaux cubique centré et hexagonal compact. Ceci dit, il a été rapporté dans la littérature [3] qu'on retient une faible quantité de phase β_s même après une trempe à l'eau (Figure I.6.a).

Un refroidissement à l'air permet des vitesses de refroidissement intermédiaires. Dans ce cas, on obtient une microstructure composée de la phase β_s et de la phase α_{II} sous forme de lamelles fines dont la largeur est fonction de la vitesse de refroidissement (Figure I.6.e).

Pour des vitesses de refroidissements plus faibles, les lamelles deviennent plus larges (Figure I.6.i). La microstructure est dite en vannerie où les lamelles parallèles entre elles et séparées par la phase β_s sont regroupées en colonies. Dans chaque colonie, les lamelles croissent en respectant la même relation d'orientation de Burgers.

I.3.3.4. Evolutions microstructurales lors d'une mise en solution à $T < T_\beta$

Une mise en solution à $T < T_\beta$ (dans le domaine biphasé) permet d'homogénéiser la microstructure qui est composée de la phase α_I équiaxe et de la phase β . L'élévation de la température de mise en solution engendre un grossissement des grains de phase α_I . Il a été

rapporté dans la littérature que la durée de mise en solution n'affecte pratiquement pas la taille des grains α_I . Semiatin et al. [22] ont ainsi noté que durant un maintien à 950 °C, une augmentation de 50 % du diamètre d'un grain de phase α_I nécessite 64 heures de maintien.

I.3.3.5. Effet d'un refroidissement à partir d'une température $T < T_\beta$

Le refroidissement consécutif à une mise en solution dans le domaine biphasé (microstructure composée des phases α_I et β) peut engendrer plusieurs microstructures selon que la température de mise en solution soit supérieure ou inférieure au point M_s .

- $T > M_s$

Dans ce cas, une trempe à l'eau permettra d'obtenir une microstructure composée de grains équiaxes de phase α_I , d'aiguilles de martensite α' et de retenir une faible quantité de phase β_s (Figure I.6.b). Tandis qu'un refroidissement à l'air engendrera la transformation de la phase β en phase α_{II} sous forme de lamelles fines. La microstructure finale sera, donc, composée de grains de phase α_I et de lamelles de phase α_{II} séparées par de la phase β_s retenue (Figure I.6.f). Un refroidissement lent permet d'obtenir une phase α_I à grains équiaxes avec de la phase β_s intergranulaire (Figure I.6.j).

- $T < M_s$

Lorsque la température de mise en solution est inférieure au point M_s , il n'y a pas de transformation martensitique, un refroidissement rapide aura pour effet de figer la microstructure de haute température $\alpha_I + \beta_m$ (Figure I.6.d).

Notons, enfin, qu'un revenu après trempe permet de précipiter la phase α_{II} à partir de la décomposition des phases métastables : β_m si la trempe a lieu à partir de $T < M_s$ et $\beta_m + \alpha'$ si $T > M_s$.

I.3.4. Diagrammes TTT et TRC de l'alliage Ti-6Al-4V

Les domaines d'existence des phases décrites précédemment peuvent être visualisés sous la forme de diagrammes TTT et TRC.

Le diagramme TRC d'un alliage Ti-6Al-4V est présenté en Figure I.7 [23]. Ce diagramme a été réalisé en utilisant plusieurs vitesses de refroidissement après mise en solution à 1020 °C (domaine monophasé β). Deux transformations se distinguent selon la vitesse de refroidissement ; une transformation martensitique lorsque la vitesse de refroidissement est élevée et une transformation diffusive pour les faibles vitesses de refroidissement. Pour des vitesses de refroidissement intermédiaires, la phase β donne, après transformation, un mélange de phases α_{II} , β_s et α' . On remarque aussi que les points M_s et M_f sont élevés (M_s est légèrement supérieur à 800 °C et M_f est quant à lui légèrement supérieur à 700 °C). Notons, de plus, que la température T_s correspondant au début de la transformation de la phase β demeure relativement constante pour les vitesses de refroidissement très faibles.

Cette température commence ensuite à diminuer au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement augmente. Notons par ailleurs, d'après ce diagramme TRC, que des vitesses de refroidissement comprises entre 500 et 800 °C/s permettent d'obtenir une microstructure entièrement martensitique.

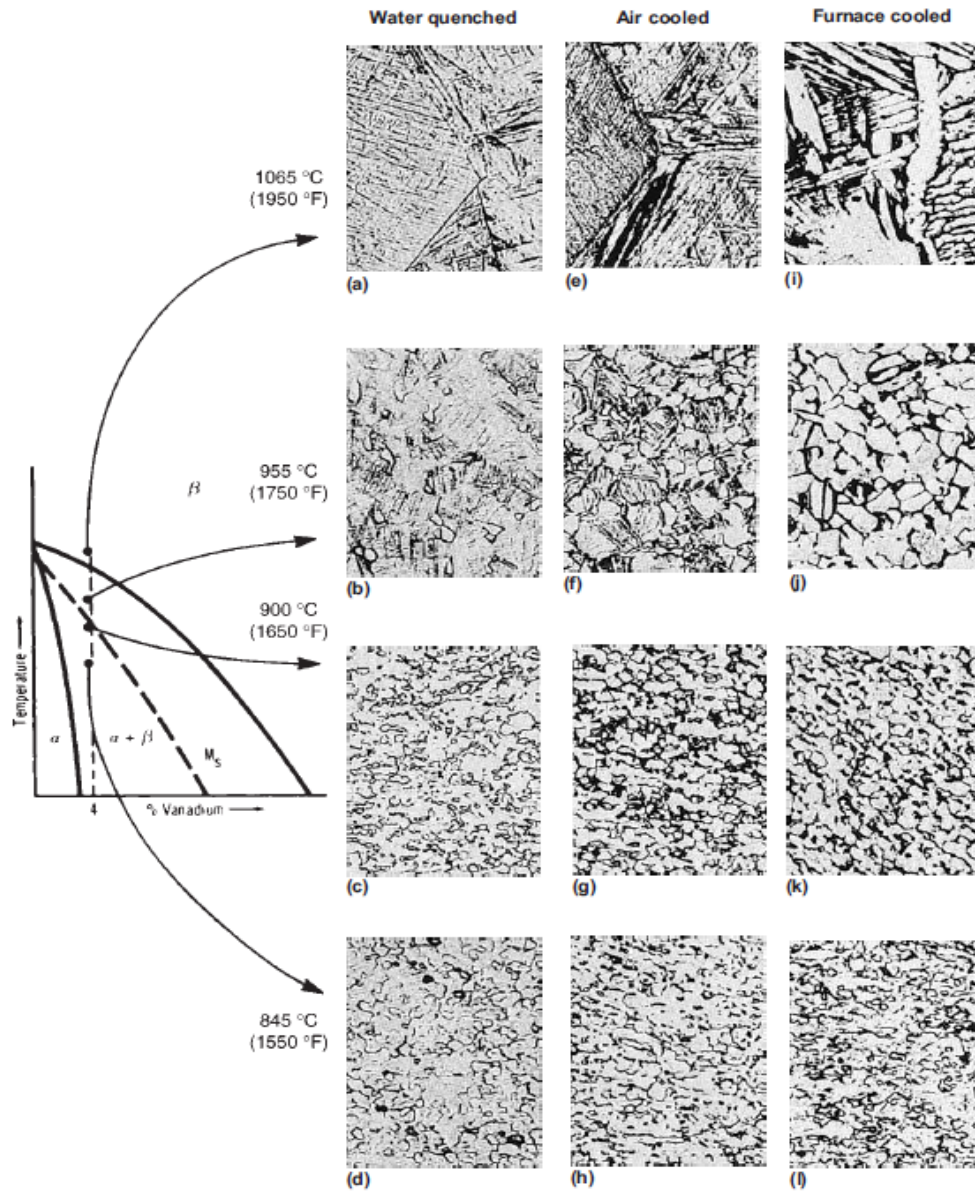


Figure I.6 : Effet d'un traitement thermique sur la microstructure du Ti-6Al-4V : a) $\alpha' + \beta$, b) $\alpha_I + \alpha' + \beta$, c) $\alpha_I + \alpha' + \beta$, d) $\alpha_I + \beta_m$, e) α_{II} aciculaire + β , f) $\alpha_I + \alpha_{II}$ aciculaire + β , g) $\alpha_I + \alpha_{II}$ aciculaire + β , h) $\alpha_I + \beta$, i) α_{II} lamellaire + β , j) α equiaxe + β intergranulaire, k) α equiaxe + β intergranulaire, l) α equiaxe + β intergranulaire [3]

Malinov et al. [24] ainsi que Ahmed et Rack [20] ont rapporté que pour s'affranchir de la diffusion lors du refroidissement d'un alliage de titane Ti-6Al-4V, la vitesse de refroidissement devrait être environ 400 °C/s. Donachie [3] a quant à lui rapporté qu'on retient un peu de phase β_s quelle que soit la vitesse de refroidissement. On remarque enfin une légère augmentation de la dureté lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

Un exemple d'un diagramme TTT de l'alliage Ti-6Al-4V est donné dans la Fig.I.8 [25]. On remarque qu'une trempe interrompue à partir du domaine monophasé β suivie d'un maintien isotherme à des températures dans l'intervalle 600 – 900 °C permet de décomposer la phase β_m et/ou la phase α' , selon que l'on ait franchi les points M_s et M_f durant la trempe, et de précipiter la phase α_{II} . Malinov et al. [26] ont proposé un modèle basé sur les réseaux de neurones permettant de simuler les diagrammes TTT des alliages de titane tel qu'illustré dans la Figure I.9. Dans ce travail, ces auteurs ont étudié l'effet des éléments d'addition aluminium, vanadium et oxygène sur le diagramme TTT du Ti-6Al-4V. Comme on peut le voir sur la Figure I.9.a, une augmentation de la teneur en aluminium provoque le déplacement de la courbe en C vers les hautes températures et vers des temps d'incubation plus courts favorisant, par conséquent, la décomposition de la phase β_m . L'ajout de vanadium produit, quant à lui, un effet inverse en déplaçant la courbe en C vers les basses températures et les temps d'incubation vers les plus grandes valeurs (Figure I.9.b) retardant, ainsi, la décomposition de la phase β_m . L'effet de l'oxygène est encore plus marquant car une légère augmentation en oxygène produit le même effet qu'une forte augmentation en aluminium (Figure I.9.c).

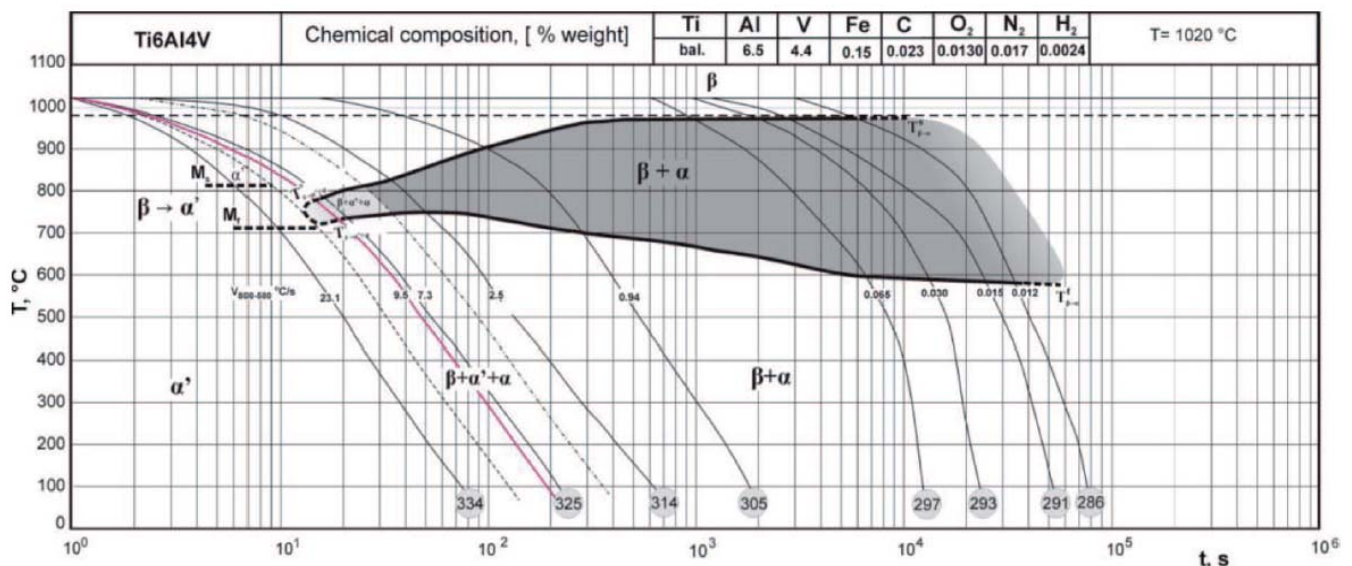


Figure I.7 : Diagramme TRC de l'alliage Ti-6Al-4V après mise en solution à 1020 °C [23]

On peut aussi remarquer, à partir de ces Figures, que l'augmentation de la concentration en vanadium permet de rabaisser le point M_s tandis que l'augmentation des teneurs en aluminium et oxygène influence beaucoup moins l'évolution du point M_s .

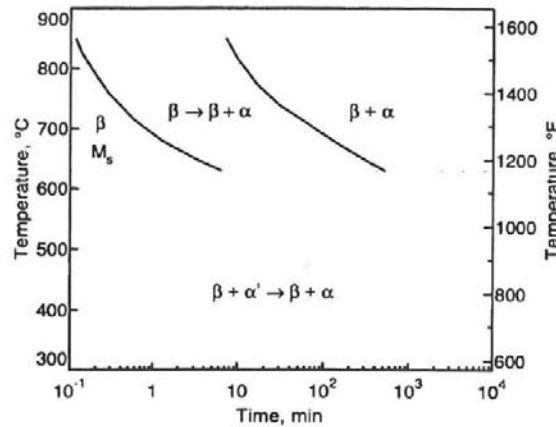


Figure I.8 : Diagramme TTT de l'alliage Ti-6Al-4V après mise en solution à 1020 °C [25]

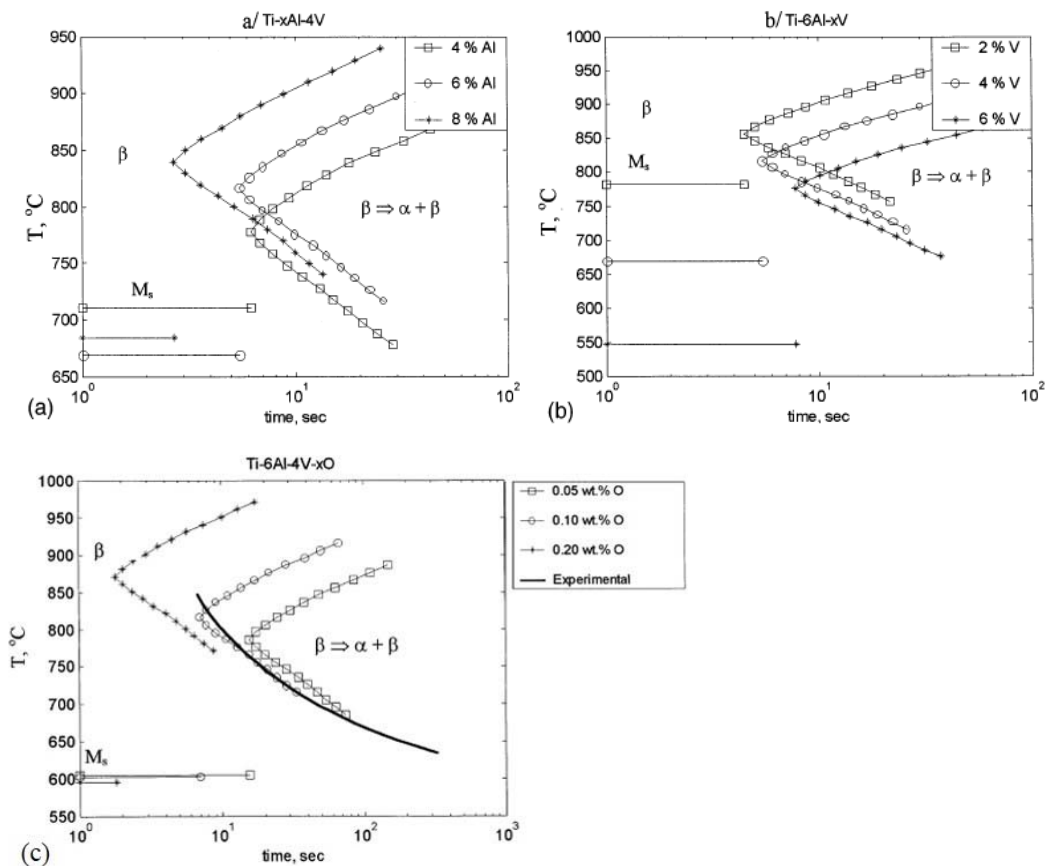


Figure I.9 : Effet des éléments d'alliage sur le diagramme TTT du Ti-6Al-4V : a) effet de l'aluminium, b) effet du vanadium, c) effet de l'oxygène [26]

I.3.5. Cinétiques et mécanismes de transformations $\beta \rightarrow (\alpha, \alpha') + \beta$

Notons tout d'abord que la relation de Burgers décrite précédemment demeure valable aussi bien dans le cas des transformations diffusives que des transformations sans diffusion.

I.3.5.1. La transformation martensitique

La transformation martensitique implique un mouvement coopératif des atomes induit par un cisaillement décrit par deux systèmes : $[1 \ 1 \ 1]_{\beta} (1 \ 1 \ \bar{2})_{\beta}$ et $[1 \ 1 \ 1]_{\beta} (\bar{1} \ 0 \ 1)_{\beta}$. Le taux de cisaillement nécessaire pour obtenir la martensite dans les alliages de titane est relativement faible. Dans l'alliage Ti-6Al-4V, la martensite se présente sous forme d'aiguilles très fines enchevêtrées.

Des équations empiriques sont généralement utilisées pour décrire l'évolution de la fraction de la martensite en fonction de la température. Koistinen – Marburger [27] ont proposé une équation permettant de déterminer la fraction de la martensite en fonction de la température dans les aciers. Cette équation a été ensuite utilisée pour les alliages de titane [28,29]. Ainsi, le degré de transformation de la phase β en phase α' peut s'écrire :

$$f_{\alpha'} = 1 - \exp[-c(M_s - T)] \quad (\text{I.4})$$

Où :

M_s : est la température de début de la transformation martensitique

c : est une constante, $c = 0.003$ pour les alliages de titane [29].

I.3.5.2. La transformation par diffusion

Contrairement à la transformation martensitique, durant un refroidissement relativement lent, la phase β se transforme en phase α_{II} en impliquant la diffusion. Durant le refroidissement, lorsque la température atteint T_s ($T_s \leq T_{\beta}$ en fonction du degré de sursaturation), la phase α_{II} se forme d'abord au niveau des joints de grains β/β sous forme d'un liseré continu, cette morphologie étant appelée α_{GB} (Grain Boundary). Le liseré peut être en forme d'allotriomorphes en zig – zag [20,30] (Figure I.10.a) ou en dents de scie [30] (Figure I.10.b).

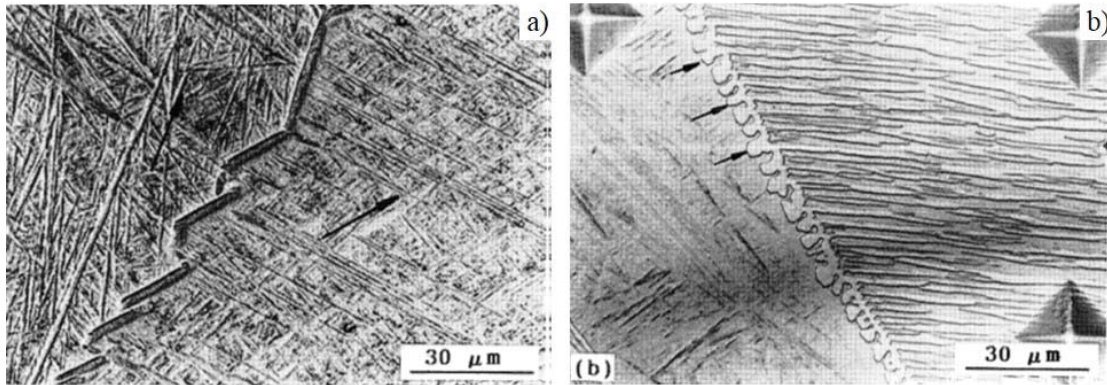


Figure I.10 : Morphologie de la phase α_{GB} au joint de grain dans un alliage Ti-6Al-4V : a) en zig-zag, b) en dent de scie [30]

Menon et Aaronson [31] ont proposé une loi parabolique pour décrire la vitesse de croissance du liseré α_{GB} dans le cas des alliages Ti-3.2Co et Ti-6.6Cr telle que :

$$l_{\alpha_{GB}} = b\sqrt{t} \quad (I.5)$$

Où $l_{\alpha_{GB}}$ est la largeur du liseré, b est une constante qui tient compte du coefficient de diffusion en volume et du degré de sursaturation. Notons aussi que la largeur du liseré est proportionnelle à la température de transformation [32].

A mesure que la température diminue, une deuxième morphologie de phase α_{II} apparaît sous forme de lamelles à partir du liseré déjà formé, cette morphologie est appelée α_W (Widmannstätten). Les lamelles croissent ensuite à l'intérieur du grain β tel qu'observé par Gil et al. [15].

Ahmed et Rack [20] ont distingué deux types de lamelles α_W en fonction de la température de transformation. En effet, lorsque la température est élevée, les lamelles apparaissent par germination sympathique et leur croissance est contrôlée par la diffusion [31,33]. Si par contre la température est faible, la diffusion est limitée et la croissance des lamelles est dans ce cas contrôlée par la réaction à l'interface et la croissance par marches (contrôlée par la diffusion). Dans leur travail concernant la formation de la structure Widmanstätten dans l'alliage Ti-6Al-4V, Ohmori et al. [30] ont considéré que la croissance des lamelles α_W était similaire à celle de la bainite supérieure dans les aciers et ont proposé un modèle de croissance par diffusion assistée par le cisaillement induit par la transformation displacive.

Ceci dit, deux mécanismes ont été proposés pour décrire le passage de la morphologie α_{GB} à la morphologie α_W : la déstabilisation du front de croissance et la germination sympathique.

Dans ces travaux sur le mécanisme de formation de la phase α_{II} durant des traitements thermiques comprenant des refroidissements lents à partir des domaines β et $\alpha + \beta$ et durant des maintiens isothermes dans le domaine $\alpha + \beta$, Fujii [34] explique que la formation de la morphologie α_{GB} s'accompagne du rejet des éléments β -gènes, particulièrement le vanadium, ce qui engendre la stabilisation de la phase β dans les régions adjacentes. Ainsi, le front de croissance du liseré α_{GB} est déstabilisé et on observe l'apparition de surfaces convexes et concaves sur le liseré (Figure I.11). Un gradient de concentration est créé entre les parties convexes (qui deviennent pauvres en vanadium) et concaves (qui deviennent riches en vanadium) du liseré. Par conséquent, les lamelles α_W croissent sur les parties convexes.

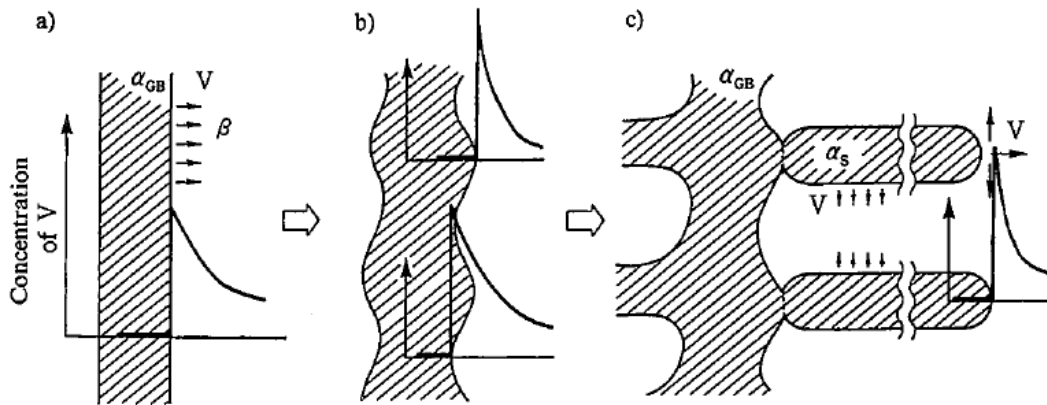


Figure I.11 : Schéma illustratif du mécanisme de formation de la morphologie α_W [34]

D'un autre côté, Aaronson et al. [35] ont étudié la formation de la morphologie α_W par germination sympathique dans les alliages à base de titane Ti-6.6 at% Cr et Ti-8.6 at% Mn. Cette germination est définie comme étant la formation d'un précipité au niveau d'un cristal de même phase, le précipité ayant une composition chimique différente de la matrice [35]. Ce phénomène a été initialement observé par Aaronson et Wells [36] en 1956 durant l'étude des transformations bainitique et proeutectoïde dans des aciers au carbone à température constante. On distingue trois types de germination sympathique (Figure I.12) : face – face, bord – face et bord – bord.

Plusieurs travaux ont été aussi proposés pour étudier et modéliser les cinétiques de transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ durant le chauffage et le refroidissement ou en conditions isothermes.

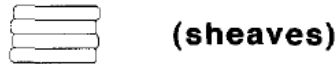
1. Face-to-face SN**2. Edge-to-face SN****3. Edge-to-edge SN**

Figure I.12 : Schéma illustratif des différents types de germination sympathique [35]

S. Malinov et al. [37] ont utilisé la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) pour déterminer les cinétiques de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en refroidissement continu et ont obtenu une valeur constante de l'indice d'Avrami $n = 1.13$. Ils ont par conséquent considéré que le mécanisme de la transformation ne change pas durant le refroidissement et que la formation de la phase α a lieu par germination hétérogène sur les joints de grains β en supposant que la vitesse de croissance des lamelles est constante. Ils ont aussi étudié la cinétique de transformation de phase isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ dans l'alliage Ti-6Al-4V pour plusieurs températures de maintien allant de 750 °C jusqu'à 950 °C [24] et ont obtenu des valeurs de $n = 1.1$ pour des maintiens isothermes compris entre 900 °C et 950 °C et $n = 1.3$ pour des maintiens isothermes compris entre 750 °C et 900 °C. Les auteurs ont donc proposé deux mécanismes de formation de la phase α : une germination hétérogène au niveau des joints de grains pour les maintiens à des températures supérieures à 900 °C et une germination homogène pour les maintiens à des températures inférieures à 900 °C en attribuant cette différence dans le mécanisme de germination de la phase α à l'effet de la force motrice (sursaturation). Cependant, en considérant que le point M_s pour le Ti-6Al-4V est compris entre 830 °C et 850 °C (Figure I.7), il est probable que le refroidissement très rapide (trempe à partir du domaine monophasé β) antérieur aux maintiens isothermes ait provoqué l'apparition de la martensite. En effet, une trempe interrompue à des températures inférieures à 850 °C engendrerait la présence de martensite et de phase β_m . La décomposition de ces deux phases peut éventuellement engendrer deux mécanismes différents de germination de la phase α .

Katzarov et al. [38] ont proposé un modèle par éléments finis pour suivre la cinétique de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en assumant que cette transformation est contrôlée par la redistribution du vanadium entre les phases α et β et en considérant que la croissance des lamelles α_w est unidirectionnelle et est parallèle à la direction $[110]_\beta$. Le choix du vanadium a été dicté en considérant les vitesses de diffusion des éléments aluminium et vanadium dans les phases α et β . Comme on peut le voir dans la Figure I.13, les teneurs en aluminium

et en vanadium dans la phase α varient peu durant la transformation. Cependant, la teneur en vanadium dans la phase β évolue sensiblement.

Semiatin et al. [22] ont étudié les évolutions microstructurales de l'alliage Ti-6Al-4V après mise en solution dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$) suivie de refroidissements continus jusqu'à des températures intermédiaires et finalement d'une trempe à l'eau. Ils ont proposé des modèles de cinétique pour déterminer les fractions volumiques de la phase α_I en fonction de la vitesse de refroidissement et de la température de mise en solution. Deux modèles de croissance ont été utilisés pour étudier la croissance de α_I : l'approximation à rayon constant [39,40] et la solution exacte de Carslaw et Jaeger [41] en utilisant les coefficients de diffusion intrinsèque de l'aluminium et du vanadium. Pour étudier la croissance des lamelles de la phase α_{II} , Semiatin et al. se sont basés sur les travaux de Trivedi et al. [42]. Dans leur travail, ils ont constaté que la formation de la phase α_I dépendait grandement de la sursaturation laquelle diminue sensiblement suite à l'apparition des lamelles α_{II} .

Gaoyang Mi [43] et al. ont proposé un modèle thermo-métallurgique permettant de modéliser les cinétiques de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ en chauffage et en refroidissement dans des soudures TIG en Ti-6Al-4V durant le refroidissement continu. Des valeurs de n et de l'énergie d'activation Q sont obtenues telles que : $n = 1$ et $Q = 687$ kJ/mol. Cette valeur d'énergie est très élevée comparée à celle de diffusion du vanadium dans la phase β tel qu'on le verra ultérieurement dans ce document.

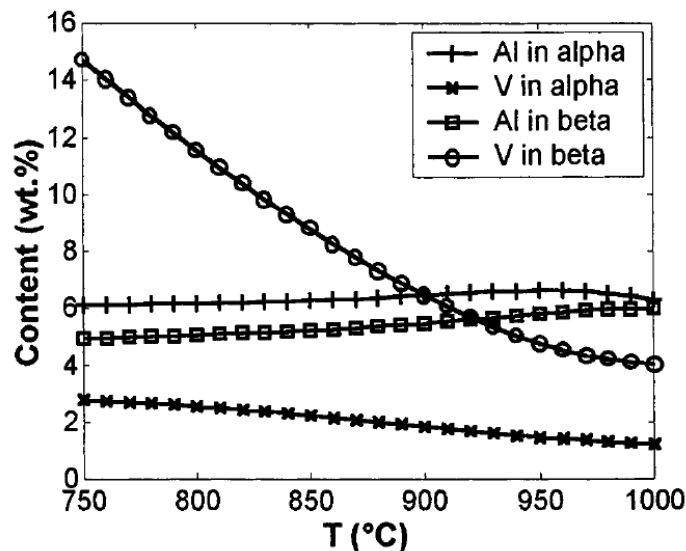


Figure I.13 : Evolution des teneurs en titane, en aluminium et en vanadium durant la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ [38]

I.4. Conclusion

L'alliage Ti-6Al-4V est un alliage biphasé dont la composition chimique permet de retenir les deux phases α et β à l'ambiante. Ainsi, une grande variété de microstructures peut être obtenue suite à des traitements thermiques ou thermomécaniques. Les mécanismes et cinétiques de ces transformations de phases ont fait l'objet de plusieurs travaux. Les observations métallographiques effectuées ont montré l'existence de deux morphologies de phase α : un liseré continu appelé α_{GB} qui se forme le long des joints de grains β/β et des lamelles dénommées α_W qui germent au niveau du liseré et croissent à l'intérieur des grains β . La formation de ces lamelles a fait l'objet de plusieurs hypothèses, certains auteurs l'attribuent à la déstabilisation du front de croissance au niveau du liseré alors que d'autres proposent un mécanisme de formation par germination sympathique. La croissance des lamelles α_W est aussi un sujet de controverse. En effet, des modèles ont été proposés en supposant que la croissance des lamelles est contrôlée par la diffusion du vanadium tandis que certains auteurs ont observé que la croissance des lamelles s'accompagne de l'apparition de marches et par conséquent est contrôlée par la diffusion du vanadium mais aussi par la réaction à l'interface α/β permettant la formation de ces marches. De plus, certains auteurs citent un mécanisme de formation de ces lamelles semblable à celui de la transformation bainitique dans les aciers. Nous essayerons donc, dans ce travail, d'apporter une contribution pour mieux comprendre les transformations de phases $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$ en chauffage et en refroidissement en nous basant sur les observations microstructurales et les valeurs des énergies d'activation obtenues.

Chapitre II

Chapitre II : Modélisation des cinétiques de transformations de phase

II.1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les traitements thermiques que subit l'alliage Ti-6Al-4V peuvent engendrer des microstructures variées qui influencent grandement ses propriétés finales. Ces changements microstructuraux dépendent entre autres de la température du traitement thermique et des vitesses de chauffage et de refroidissement. Pour mieux comprendre les mécanismes de formations et déterminer les cinétiques de transformation des différentes phases de l'alliage Ti-6Al-4V, il est utile de recourir à la modélisation numérique des transformations de phase. L'une des théories proposées dans cette optique pour les transformations diffusives est la théorie classique de germination – croissance modélisée par l'équation de KM-JMA. Plusieurs ouvrages et articles [44–47] ayant traité ces théories en détail, nous nous attacherons donc dans la suite de ce chapitre à reprendre seulement quelques notions de base.

II.2. Théorie classique de la germination – croissance

La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG associée au processus de germination d'une phase à partir d'une phase mère métastable est principalement due à la contribution de trois types d'énergies :

- L'apparition d'un volume V de la nouvelle phase engendre la réduction de l'énergie libre de Gibbs volumique d'une valeur $V\Delta G_v$.
- L'apparition de la nouvelle phase s'accompagne par la création d'une surface A engendrant une augmentation de l'énergie libre de Gibbs d'une valeur $A\gamma$.
- L'apparition de la nouvelle phase provoque une distorsion du réseau cristallin engendrant par conséquent un terme d'énergie appelé énergie élastique d'accommodation ΔG_e .

Considérons un embryon sphérique de phase β qui se forme par germination homogène à partir d'une phase métastable α_m , la variation d'énergie libre de Gibbs qui accompagne cette transformation s'écrit :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_e \quad (\text{II.1})$$

Avec :

ΔG_v : variation de l'énergie libre de Gibbs pour la formation d'un germe stable par unité de volume

ΔG_e : variation de l'énergie libre de Gibbs par unité de volume correspondant à l'accommodation du réseau

γ : énergie d'interface par unité de surface

II.2.1. Energie élastique d'accommodation

Nabarro [48] a proposé une expression pour tenir compte de l'énergie élastique d'accommodation pour un germe de forme ellipsoïdale telle que :

$$\Delta G_e = \frac{2}{3} \mu \cdot \Delta^2 \cdot V^\beta \cdot f\left(\frac{c}{a}\right) \quad (\text{II.2})$$

Où :

$$\Delta : \text{variation relative de volume} : \Delta = \frac{V^\beta - V^\alpha}{V^\beta} [49]$$

μ : est le module de cisaillement de la phase α

V^α : volume spécifique des atomes de la phase α

V^β : volume spécifique des atomes de la phase β

$f(c/a)$: est un facteur de forme qui tient compte de la forme du germe (Figure II.1)

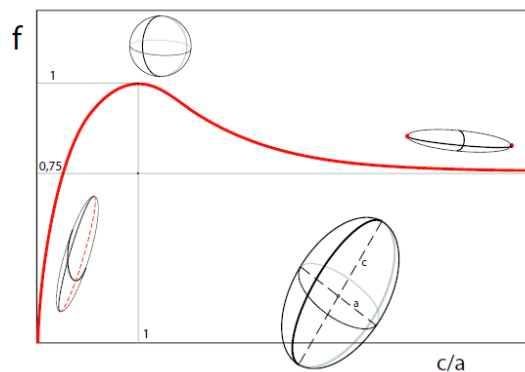


Figure II.1 : Différentes formes du germe en fonction du rapport c/a

II.2.2. Energie d'interface

Les interfaces solide/solide sont divisées en trois catégories : cohérentes, semi cohérentes et incohérentes.

II.2.2.1. Interfaces cohérentes

Une interface est cohérente quand elle fait coïncider parfaitement deux réseaux cristallins de sorte que les plans de ces deux réseaux demeurent continus le long de l'interface qui les sépare (Figure II.2.a). Les tailles différentes des atomes (désaccord paramétrique) engendrent des distorsions des deux réseaux cristallins augmentant, par conséquent, l'énergie totale du système. En général, les énergies des interfaces cohérentes ne dépassent pas 200 mJ/m^2 .

II.2.2.2. Interfaces semi-cohérentes

Lorsque le désaccord paramétrique devient important, les interfaces cohérentes sont le plus souvent remplacées par des interfaces semi-cohérentes (Figure II.2.b) afin de minimiser l'énergie totale du système. Dans ce cas, l'apparition périodique de dislocations permet d'accommoder les réseaux des deux phases. Généralement, les énergies des interfaces semi-cohérentes varient entre 200 et 500 mJ/m^2 .

II.2.2.3. Interfaces incohérentes

Si deux réseaux cristallins sont orientés aléatoirement et sont mis en contact, l'interface qui les sépare est dite incohérente (Figure II.2.c). C'est le cas général des joints de grains ou des interfaces matrice/inclusion où les distances interatomiques des deux phases diffèrent de plus de 25%. Généralement, l'énergie des interfaces incohérentes est supérieure à 500 mJ/m^2 .

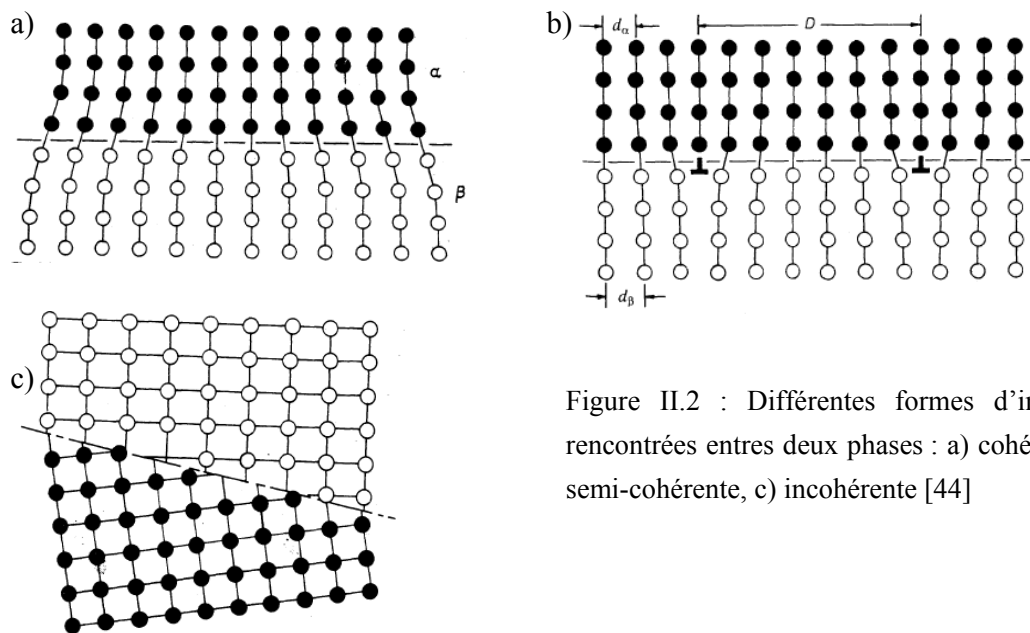


Figure II.2 : Différentes formes d'interfaces rencontrées entre deux phases : a) cohérente, b) semi-cohérente, c) incohérente [44]

II.2.3. Energie d'activation pour la germination

La Figure II.3 montre l'évolution de l'énergie libre de Gibbs pour la germination ΔG en fonction du rayon du germe r tel qu'exprimé dans l'équation II.1. Nous pouvons voir que l'apparition d'une petite particule (rayon faible) provoque une augmentation de l'énergie libre de Gibbs jusqu'à une valeur maximale notée ΔG^* et appelée énergie d'activation pour la germination. La valeur maximale de l'énergie libre de Gibbs correspond à un rayon critique r^* . On remarque, à partir de la Figure II.3 que :

- Lorsque $r < r^*$: l'énergie libre de Gibbs est minimisée par la dissolution de la nouvelle phase. Le germe est instable.
- Lorsque $r > r^*$: la croissance de la nouvelle phase permet de minimiser l'énergie libre de Gibbs. Le germe est stable.

Les expressions de r^* et ΔG^* sont obtenues en différentiant l'équation II.1 :

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_e} \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_e)^2} \quad (\text{II.4})$$

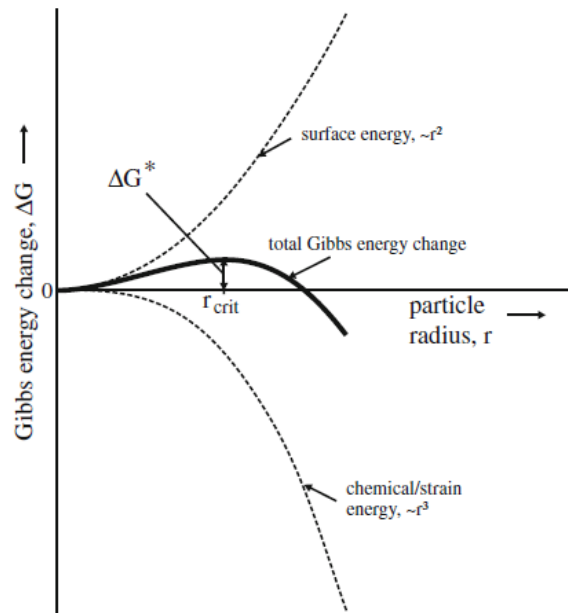


Figure II.3 : Variation de ΔG en fonction de r dans le cas d'une germination homogène [50]

II.2.4. Détermination de l'énergie d'activation pour la germination

La barrière d'énergie permettant de passer de l'état où la phase mère est stable vers celui où la phase produit est stable est l'énergie d'activation pour la germination ΔG^* . Afin de déterminer ΔG^* et donc estimer la vitesse de germination, il est nécessaire de déterminer ΔG_v en utilisant la méthode de la tangente commune tel que schématisé dans la Figure II.4.

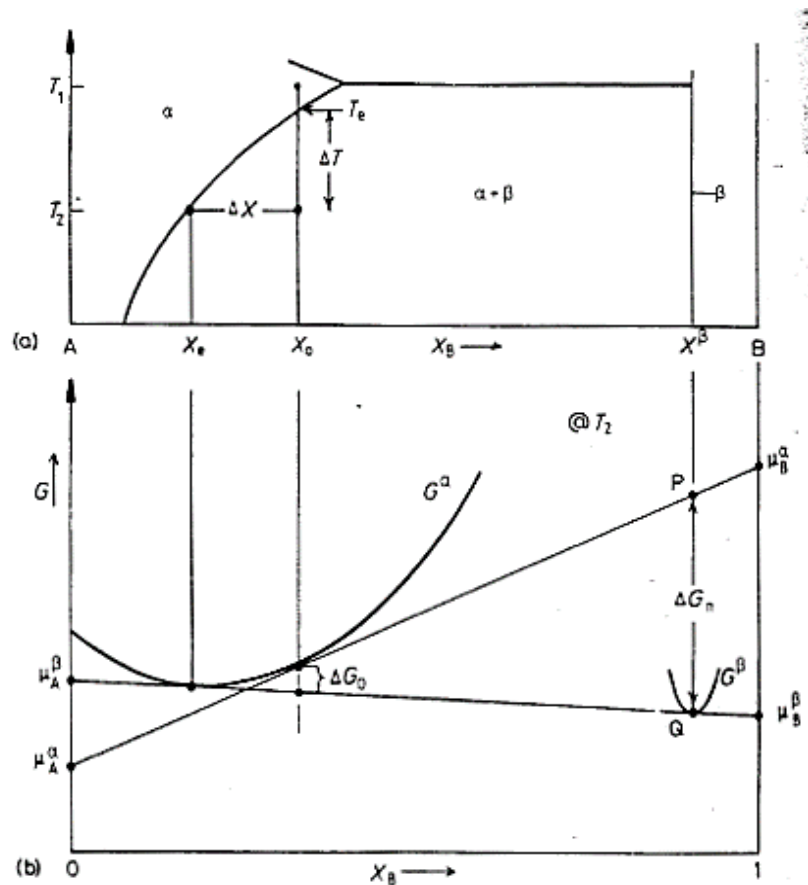


Figure II.4 : Evolution de la variation de l'énergie libre de Gibbs durant la précipitation [44]

Si l'alliage de composition X_0 en élément B (dont le diagramme d'équilibre est présenté dans la Figure II.4.a) est refroidi très rapidement à partir d'une température T_1 jusqu'à la température T_2 , la phase α (stable à la température T_1) devient métastable à la température T_2 . Un maintien à cette température permet à cette phase de retrouver un état stable en se décomposant pour former la phase β . Cette transformation s'accompagne d'une réduction de l'énergie libre de Gibbs d'une valeur ΔG_0 . ΔG_0 correspond en effet à la variation de l'énergie libre de Gibbs entre les deux états que sont la fin de la transformation où le système retrouve l'état d'équilibre (la concentration en B dans la phase α est égale à X_e) et l'état initial métastable (la concentration en B dans la phase α est X_0), cette variation de

l'énergie libre de Gibbs est la force motrice pour la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$. Cependant, les premiers germes qui apparaissent n'affectent pas la composition chimique de la phase α , on définit alors ΔG_n qui est la force motrice pour la germination et qu'on détermine en procédant comme suit :

Si une quantité de matière ayant une composition en élément B X_B^β est enlevée de la phase α , l'énergie libre de Gibbs diminue d'une quantité ΔG_1 schématisée par le point P sur la Figure II.4.a et dont l'expression est donnée par :

$$\Delta G_1 = \mu_A^\alpha X_A^\beta + \mu_B^\alpha X_B^\beta \quad (\text{II.5})$$

Avec :

μ_A^α : est le potentiel chimique de l'élément A dans la phase α

μ_B^α : est le potentiel chimique de l'élément B dans la phase α

X_A^β : est la fraction en élément A dans la phase β

X_B^β : est la fraction en élément B dans la phase β

Lorsque ces atomes arrachés sont réarrangés pour former la structure cristalline de la phase β , l'énergie libre de Gibbs augmente d'une quantité ΔG_2 schématisée par le point Q sur la Figure II.4.b et donnée par :

$$\Delta G_2 = \mu_A^\beta X_A^\beta + \mu_B^\beta X_B^\beta \quad (\text{II.6})$$

Avec :

μ_A^β : est le potentiel chimique de l'élément A dans la phase β

μ_B^β : est le potentiel chimique de l'élément B dans la phase β

X_A^β : est la fraction en élément A dans la phase β

X_B^β : est la fraction en élément B dans la phase β

La différence $\Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta G_n$ est alors la force motrice pour la germination de la phase β . ΔG_v peut alors s'écrire :

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_n}{V_m} \quad (\text{II.7})$$

Où : V_m est le volume molaire de la phase β .

II.2.5. Vitesse de germination

La vitesse de germination renseigne sur la vitesse avec laquelle un germe de la nouvelle phase se forme. Elle s'exprime en nombre de germes par unité de volume et par unité de temps. Elle peut être écrite comme suit [48] :

$$I = N_v \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (\text{II.8})$$

Où :

N_v : est le nombre de sites de germination par unité de volume

ΔG_m : est l'énergie d'activation pour la migration des atomes à travers l'interface

k_b : est la constante de Boltzmann

h : est la constante de Planck

Katzarov et al [38] dans leur étude se rapportant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ dans l'alliage Ti-6Al-4V ont considéré, en s'appuyant sur les travaux de Christian [45], que ΔG_m est la moitié de l'énergie d'activation pour la diffusion du vanadium soit 62 kJ/mol^{-1} .

II.2.6. Croissance de la nouvelle phase

Nous venons de voir que durant le stage de germination, la formation d'une nouvelle phase engendre la création d'une interface. De plus, la structure cristalline et/ou la composition des phases mère et produit varient d'une manière discontinue au niveau de l'interface. C'est le mouvement de cette interface qui rend compte de la croissance des précipités. De plus, la vitesse de déplacement de l'interface dépend d'une part de la mobilité atomique dans la matrice (la phase mère) et d'autre part de la vitesse de transfert d'atomes à travers l'interface. Nous avons vu précédemment les différents types d'interfaces que peuvent former les phases mère et produit, et que le choix de l'interface se fait dans l'optique de minimiser son énergie. Sachant qu'une interface incohérente est plus mobile que les interfaces cohérente et semi-cohérente, le mouvement relatif de ces interfaces durant la croissance du précipité détermine aussi sa forme finale.

Une autre façon de classer les interfaces est de les considérer glissiles ou non-glissiles [51]. Dans le premier cas, les interfaces migrent par le glissement des dislocations qui engendrent un cisaillement du réseau cristallin de la phase mère. Ce mouvement d'interface est insensible à la température et concerne essentiellement la transformation martensitique. Tandis que, le mouvement des interfaces non-glissiles implique des sauts d'atomes à travers l'interface qui sont thermiquement activés. Nous nous intéressons dans notre travail

aux transformations de phase diffusives $\beta \rightarrow \alpha$ en conditions isothermes et non-isothermes qui impliquent des interfaces non-glissiles.

Durant de telles transformations, la composition chimique peut demeurer inchangée comme elle peut varier. Dans le cas où il n'y a pas variation de la composition chimique (transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du titane pur par exemple), la croissance de la nouvelle phase dépend essentiellement de la capacité de l'interface à évacuer l'excès d'atomes. La croissance est, dans ce cas, dite contrôlée par la réaction à l'interface. Si, par contre, la composition chimique varie considérablement à l'interface, le mouvement de cette dernière nécessiterait la diffusion des atomes dans le volume. Trois cas de figure sont alors envisagés :

- Si la migration de l'interface est assez rapide pour permettre l'évacuation de l'excès d'atomes, la croissance est contrôlée par la diffusion.
- Si le mouvement d'interface est lent, alors la croissance est contrôlée par la réaction à l'interface
- Si les vitesses de diffusion des atomes en volumes et de l'interface sont du même ordre de grandeur, alors la croissance est dite contrôlée par un mode mixte.

II.2.7. Mécanismes de croissance contrôlée par la diffusion ou par la réaction à l'interface

Considérons la croissance d'un précipité de phase β (riche en élément B) ayant une interface plane avec une autre phase α (riche en élément A) dans un alliage de fraction massique initiale X_0 en B (Figure II.5). Pendant la croissance du précipité β , la phase α adjacente à l'interface voit sa teneur en B X_i diminuer en dessous de X_0 (Figure II.5a). Etant donné que la croissance du précipité de phase β nécessite un flux net d'atomes B de la phase α vers la phase β , il existe donc une force motrice positive à travers l'interface $\Delta\mu_B^i$ (Figure II.5b). La variation du potentiel chimique $\Delta\mu_B^i$ prend son origine dans la variation de l'énergie libre en fonction de la teneur en B comme le montre la Figure II.5c. Ainsi, comme on peut l'observer sur cette figure, la condition pour que l'interface croisse est que X_i soit supérieure à la fraction d'équilibre X_e . La vitesse de déplacement de l'interface peut s'écrire :

$$v = \frac{M\Delta\mu_B^i}{V_m} \quad (\text{II.9})$$

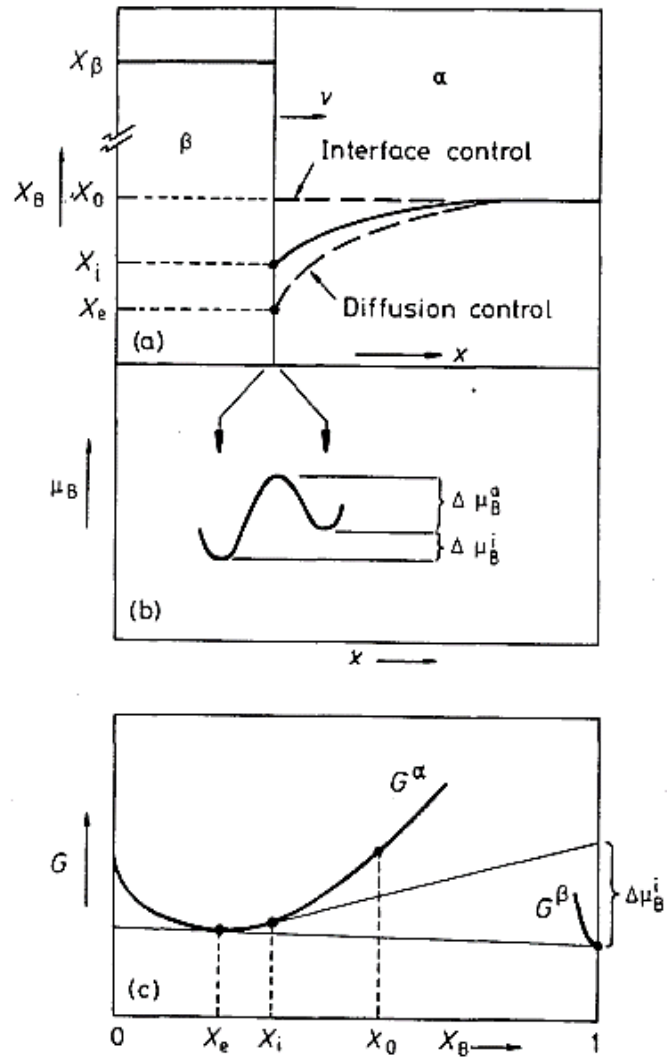


Figure II.5 : Mouvement de l'interface durant la croissance d'un précipité : a) profil de concentration au niveau de l'interface, b) force motrice pour le mouvement de l'interface, c) schéma illustratif du diagramme de l'enthalpie libre [44]

Où M est la mobilité de l'interface, V_m est le volume molaire de la phase β . Ainsi, le flux d'atomes s'écrit :

$$J_B^i = -\frac{M\Delta\mu_B^i}{V_m^2} \quad (\text{II.10})$$

De l'autre côté, le gradient de concentration en éléments B entre les phases α et β permet d'exprimer le flux d'atomes vers la phase α comme suit :

$$J_B^\alpha = -D \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \Big|_{\text{interface}} \quad (\text{II.11})$$

L'interface étant en équilibre, on peut écrire :

$$J_B^i = J_B^\alpha \Rightarrow \frac{M\Delta\mu_B^i}{V_m^2} = D \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \Big|_{\text{interface}} \quad (\text{II.12})$$

- Si la mobilité M de l'interface est très élevée (interface incohérente par exemple), $\Delta\mu_B^i$ devient très faible. Par conséquent $X_i \approx X_e$. L'interface est, ainsi, très proche de l'état d'équilibre et le précipité croît aussi vite que le permet la diffusion. L'évolution de la vitesse de croissance en fonction du temps peut être déterminée en résolvant l'équation de diffusion en ayant comme conditions aux limites : $X_i = X_e$ et $X_B(\infty) = X_0$.
- Si la mobilité de l'interface est faible, la force motrice pour le mouvement de l'interface $\Delta\mu_B^i$ devient importante et $X_i \neq X_e$. La croissance est dans ce cas contrôlée par un mode mixte et la fraction X_i prend la valeur qui satisfait l'équation II.12.
- Dans le cas où M est très faible, X_i peut prendre une valeur très proche de X_0 et $\left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \Big|_{\text{interface}} \approx 0$. La croissance est dans ce cas contrôlée par la réaction à l'interface.

La classification des modes de germination et croissance tels qu'on vient de les voir sont récapitulés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Classification des transformations de phase dans les solides [44]

Type de transformation	Displacive	Diffusive			
Effet de la température	Athermique	Thermiquement activé			
Type d'interface	Glissile (cohérente ou semi-cohérente)	Non-glissile (cohérente, semi-cohérente, non-cohérente)			
Composition chimique des phases	Même composition	Même composition	Compositions différentes		
Type de diffusion	Sans diffusion	Diffusion à courte distance (à travers l'interface)	Diffusion à grande distance (dans le volume)		
Mode de contrôle de la croissance	Contrôlée par la réaction à l'interface	Contrôlée par la réaction à l'interface	Contrôlée par la réaction à l'interface	Contrôlée par la diffusion	Mode mixte
Exemples	Transformation martensitique Maclage	Transformation massive Grossissement des grains Recristallisation	Précipitation Dissolution Transformation bainitique	Solidification Précipitation Dissolution	Précipitation Dissolution transformation eutectoïde

II.3. Modélisation des cinétiques de transformation de phase par l'équation de KM-JMA

La théorie de germination – croissance dont nous venons de voir quelques notions de base permet de bien comprendre les mécanismes de transformation de phase (germination, croissance, coalescence, empiètement physique et chimique) mais pour déterminer la fraction transformée, nous ferons appel à l'équation de KM-JMA [52–55].

II.3.1. Application aux transformations de phase isothermes

L'équation de KM-JMA est un modèle mathématique qui décrit les cinétiques de transformation en conditions isothermes d'une phase mère métastable qui, en se décomposant, donne naissance à une autre phase qui apparaît par germination et croissance.

Prenons pour exemple la phase α qui se transforme en phase β et adoptons une forme sphérique pour les germes en croissance. Supposons que la vitesse de croissance est constante et identique dans toutes les directions (croissance isotrope). Si on admet que deux particules de la phase β existent à l'instant t (Figure II.6), pendant un laps de temps dt , de nouvelles particules de la phase β (désignées par a, b, c et d) apparaîtront tandis que les deux premières particules continueront à croître. Théoriquement les nouvelles particules peuvent se former aussi bien dans les régions déjà transformées que dans celles n'ayant pas encore subi la transformation. On définit, ainsi, la notion de volume étendu qui correspond à un volume fictif dans lequel les germes de la phase β se forment même à l'intérieur des particules déjà transformées. Cependant, seules les particules ayant apparues dans l'espace non transformé contribuent réellement à l'augmentation de la fraction volumique de la nouvelle phase β .

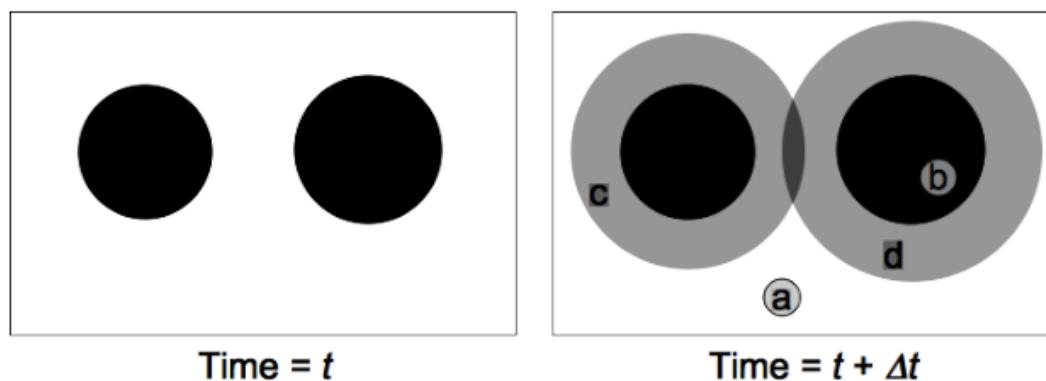


Figure II.6 : Schéma illustratif du concept du volume étendu

Avrami [55] a proposé une expression qui permet de relier les volumes réel et étendu tel que :

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) dV_e^\beta \quad (\text{II.13})$$

Où :

dV^β : est l'incrément du volume réel transformé

dV_e^β : est l'incrément du volume étendu

V : est le volume total

V^β : est le volume réel de la phase β

Après intégration de l'équation (II.13), on obtient :

$$\frac{V^\beta}{V} = 1 - \exp\left\{-\frac{V_e^\beta}{V}\right\} \quad (\text{II.14})$$

Le volume étendu étant plus facile à calculer, il peut être déterminé en utilisant les résultats de la théorie classique de germination – croissance. En effet, dV_e^β peut s'écrire :

$$dV_e^\beta = v_\tau \cdot I \cdot V \cdot dt \quad (\text{II.15})$$

Avec :

I : la vitesse de germination

v_τ : le volume élémentaire d'un germe de la nouvelle phase formé à $t = \tau$, est donné par :

$$v_\tau = \frac{4}{3} \pi \cdot C^3 (t - \tau)^3 \quad (\text{II.16})$$

Où :

τ : est le temps d'incubation

C : est la vitesse de croissance des germes de la nouvelle phase

La variation du volume étendu peut, donc, s'écrire :

$$dV_e^\beta = \frac{4}{3} \pi \cdot C^3 \cdot (t - \tau)^3 \cdot I \cdot V \cdot dt \quad (\text{II.17})$$

Ainsi :

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) \frac{4}{3} \pi \cdot C^3 \cdot (t - \tau)^3 \cdot I \cdot V \cdot dt \quad (\text{II.18})$$

En posant : $f = \frac{V^\beta}{V}$ on aura :

$$df = (1 - y) \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot C^3 \cdot (t - \tau)^3 \cdot I \cdot dt \quad (\text{II.19})$$

Après intégration, on obtient en considérant les vitesses de germination I et de croissance C comme constantes :

$$f = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \cdot \pi \cdot C^3 \cdot I \cdot (t - \tau)^4\right\} \quad (\text{II.20})$$

Si maintenant la vitesse de germination est dépendante du temps, on trouve une équation de même forme mais avec une dépendance temporelle en t^3 . Ces exemples suggèrent ainsi une forme générale de l'équation KM-JMA :

$$f = 1 - \exp\{-k' \cdot t^n\} \quad (\text{II.21})$$

Qui peut être aussi écrite sous la forme :

$$f = 1 - \exp\left\{-\left(k \cdot t\right)^n\right\} \quad (\text{II.22})$$

$$\text{Avec : } k = \sqrt[n]{k'} = \sqrt[n]{\frac{1}{3} \cdot \pi \cdot C^3 \cdot I}$$

C'est l'équation de KM-JMA pour les transformations de phases à température constante avec :

k : appelée constante de vitesse (s^{-1})

n : appelé indice d'Avrami

La constante de vitesse k dépend des vitesses de germination et de croissance et donc de la température tandis que n est constant et rend compte de la forme du précipité (mécanisme de croissance). Le tableau II.2 regroupe quelques valeurs de l'indice d'Avrami n obtenues pour différentes conditions expérimentales de germination – croissance.

Tableau II.2 : Valeurs de l'indice d'Avrami en fonction des conditions de germination et de croissance [45]

Transformations contrôlées par la diffusion	
Conditions	<i>n</i>
Croissance de sphères après saturation de sites	3/2
Aiguilles et plaquettes très espacées	1
Epaississement d'aiguilles	1
Epaississement de plaquettes	1/2
Transformations contrôlées par la réaction à l'interface	
Conditions	<i>n</i>
Vitesse de germination croissante	> 4
Vitesse de germination constante	4
Vitesse de germination décroissante	3 – 4
Vitesse de germination nulle (saturation de sites)	3
Germination sur les joints de grains (sites saturés)	1

Nous venons de voir comment obtenir l'évolution de la fraction transformée en développant l'équation de KM-JMA, cependant, il est aussi possible d'avoir accès aux paramètres de la cinétique (n, k, Q) en utilisant l'expression finale de l'équation et les données expérimentales. En effet, un léger développement mathématique permet d'écrire l'équation II.22 comme suit :

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-f} \right) = n \ln t + n \ln k \tag{II.23}$$

Ainsi, en traçant la courbe $\ln \ln \left(\frac{1}{1-f} \right)$ en fonction de $\ln t$, on obtient n et k à partir de la pente de la courbe et son intersection avec l'axe des ordonnées respectivement. Plusieurs auteurs ont eu recours à cette méthodologie pour déterminer avec succès les cinétiques de précipitation de la phase σ dans l'aciers inoxydable duplex 2205 [56,57] et la cinétique de transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ dans l'alliage de titane Ti-8Al-1Mo-1V [58].

II.3.2. Modèle KM-JMA pour les transformations non-isothermes

Plusieurs méthodes sont proposées pour déterminer les cinétiques de transformations de phases en conditions non-isothermes [59–61]. Parmi ces méthodes on s'intéressera à celle qui adapte l'équation de KM-JMA pour le chauffage et refroidissement continu dans le cas où la transformation de phase est additive. En effet, lorsque les transformations de phase ont lieu en conditions non-isothermes, il est plus difficile d'utiliser cette équation en raison des évolutions indépendantes des vitesses de germination et de croissance avec la température. Néanmoins, si la transformation est additive, sa cinétique peut être décrite en utilisant l'équation de KM-JMA. En effet, Avrami [55] a, dans un premier temps, montré que dans le cas où les vitesses de germination et de croissance sont proportionnelles, la transformation est considérée additive. Ce cas étant peu probable, Cahn [62] a, par la suite, élargi l'aspect additif à toute transformation dont la vitesse de transformation n'est dépendante que de la fraction transformée et de la température (transformation isocinétique) avec une expression du type :

$$\frac{df}{dt} = h(T) \cdot g(f) \quad (\text{II.24})$$

Si l'on considère un refroidissement continu par exemple, le critère d'additivité peut être énoncé comme suit :

Considérons la courbe de refroidissement $T = g(t)$ subdivisée en plusieurs paliers isothermes (Figure II.7). Si t_j est le temps nécessaire pour former la fraction f_i durant un maintien isotherme à la température T_j et si Δt_j est le palier isotherme considéré à la température T_j durant le refroidissement continu, alors, lorsque :

$$\sum_{j=1}^i \frac{\Delta t_j}{t_j} = 1 \quad (\text{II.25})$$

la fraction transformée à la température T_i durant le refroidissement continu est f_i (Figure II.8).

Pour tenir compte du critère d'additivité, la démarche généralement utilisée consiste à introduire un temps fictif compensatoire variable permettant de maintenir la continuité entre les différents paliers isothermes et d'approximer la fraction transformée en conditions non-isotherme [63]. Ce temps fictif est donné par :

$$t_i^* = \frac{\sqrt[n_i]{\ln(1 - f_{i-1})}}{k_i} \quad (\text{II.26})$$

Où :

f_{i-1} : est la fraction transformée au $(i-1)^{\text{ème}}$ palier

n_i et k_i sont respectivement l'indice d'Avrami et la constante de vitesse du $i^{\text{ème}}$ palier

Ainsi, la fraction transformée à la température T_i s'écrira :

$$f_i = 1 - \exp\left[-\left(k_i(\Delta t + t_i^*)\right)^{n_i}\right] \quad (\text{II.27})$$

Cette approche a été utilisée avec succès dans la modélisation de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ durant le chauffage dans la ZAT de l'acier AISI 1005 [64], pour l'étude de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ pendant le refroidissement dans l'alliage de titane Ti-6Al-4V [65] et aussi pour la modélisation des transformations de phase dans le Ti-6Al-4V durant un rechargement laser [66].

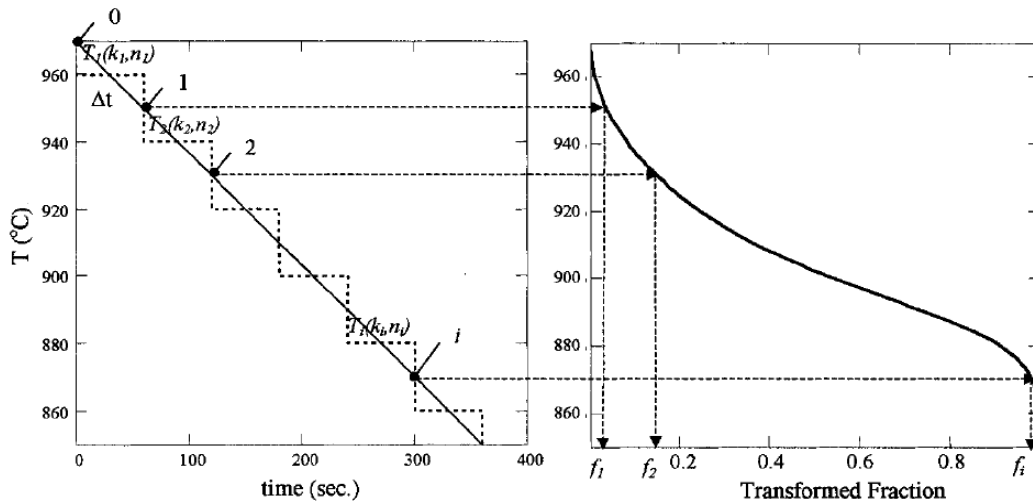


Figure II.7 : Schéma illustratif de l'approximation d'un refroidissement continu par une succession de paliers isothermes [65]

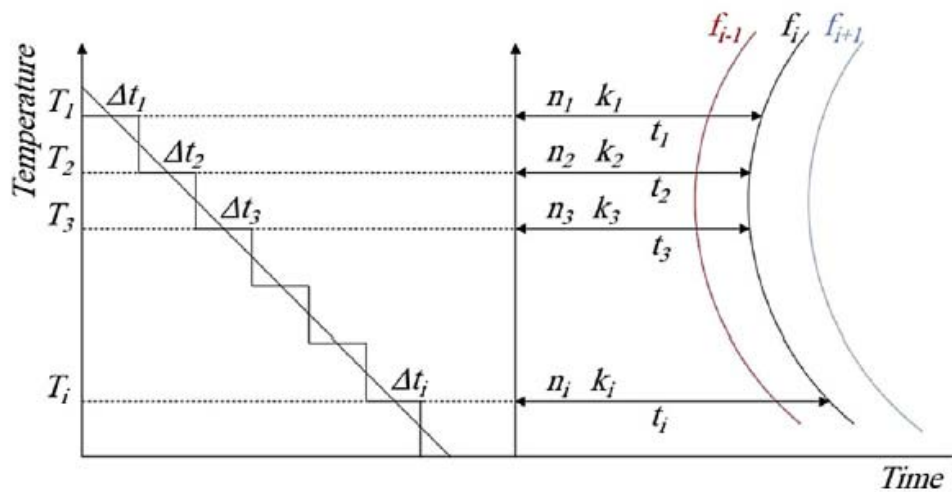


Figure II.8 : Schéma illustratif du principe d'additivité [67]

II.4. Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions de la théorie de germination – croissance. Nous avons aussi présenté l'équation de KM-JMA et la méthodologie utilisée pour l'adapter à des transformations de phases isochrones (vitesse de chauffage ou de refroidissement constante) en introduisant la notion de temps fictif. Dans la suite de ce travail, nous essayerons de déterminer les paramètres des cinétiques de transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ dans l'alliage Ti-6Al-4V en chauffage et refroidissement continu en utilisant une approche basée sur l'équation de KM-JMA adaptée pour les transformations de phase isochrones mais légèrement différente de celle utilisant la notion de temps fictif. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de l'approche utilisée dans ce travail seront comparés à ceux rapportés dans la littérature et discutés sur la base des caractérisations microstructurales effectuées.

Partie 2

Chapitre III

Chapitre III : Techniques expérimentales

III.1. Introduction

Pour réaliser nos travaux, nous avons utilisé différents moyens d'investigation. Ces moyens sont adaptés aux objectifs de notre étude. Ils comprennent donc les moyens pour l'analyse calorimétrique et thermique, ainsi que l'analyse microstructurale. A cet effet, nous présenterons dans ce chapitre, l'ensemble des techniques et procédures expérimentales utilisées. Nous donnerons également un aperçu sur les logiciels de calculs et de simulation employés dans nos interprétations.

III.2. Traitements thermiques

Le titane et ses alliages ont une grande affinité pour l'oxygène, particulièrement à haute température. C'est pour cela que tous les traitements thermiques ont été réalisés sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Cependant, faute de disposer d'un four sous vide et en tenant compte de la difficulté de réaliser des trempes à l'eau dans un tel four en raison du temps nécessaire pour casser le vide après les traitements thermiques [68], nous avons opté pour une procédure qui consiste à encapsuler nos échantillons dans des tubes en quartz sous vide. L'échantillon est d'abord placé à l'intérieur du tube, le vide est ensuite assuré en utilisant une pompe à vide. A l'aide d'un chalumeau, on chauffe ensuite le tube à l'endroit choisi pour le sceller. En ramollissant, le tube s'étrangle sous l'effet de la pression atmosphérique et se ferme. A la fin de la procédure, l'ampoule contenant l'échantillon est donc scellée.

Les cycles thermiques appliqués sont illustrés dans la Figure III.1. Le traitement comprend un chauffage à 20 °C/min, une isotherme de 30 min, suivi d'une trempe. La température du palier isotherme est choisie afin d'évaluer la température de formation de la phase β (T_β) (Figure III.1 (a)), la température de transformation martensitique (M_s) (Figure III.1(b)), et l'effet du traitement de mise en solution sur la microstructure (Figure III.1(c)).

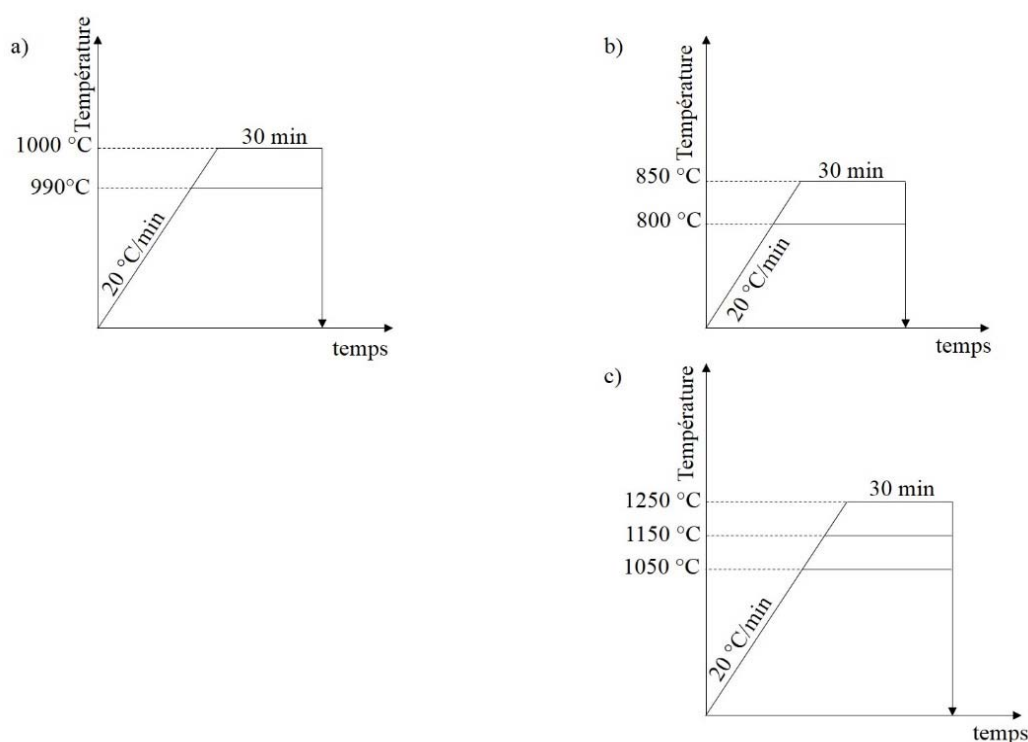


Figure III.1 : Schéma illustratif des traitements thermiques réalisés pour déterminer : a) T_{β} , b) M_s , c) effet de la mise en solution

III.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'appareil utilisé pour nos essais est une *DSC/ATG Q600* du CRTI. Les échantillons de dimensions $3 \times 3 \times 2$ mm et d'une masse d'environ 70 mg ont été découpés à la micro-tronçonneuse sous lubrifiant pour éviter les surchauffes. Les essais ont été réalisés en utilisant des creusets en alumine, le creuset de référence étant vide durant l'essai. Afin de pallier le problème d'oxydation des échantillons, un débit d'Argon de 400 mL/min est injecté dans la chambre de l'appareil durant les cinq premières minutes de l'essai afin de chasser l'oxygène du four de l'appareil. Ensuite, l'essai se poursuit avec un débit de 100 mL/min. Cette démarche nous a permis de minimiser l'oxydation de nos échantillons. A titre d'exemple (Figure III.2), à la fin d'un essai effectué sous Argon avec un échantillon de masse initiale de 58,36 mg, une légère augmentation de masse de 0,34 mg, soit 0,6%, est enregistrée. Un essai effectué sans gaz de protection sur un échantillon de masse initiale de 82,12 mg a provoqué une augmentation de masse de l'échantillon de 2,85 mg, soit 3,5%. Pour soustraire la ligne de base des différents signaux du flux de chaleur obtenus afin de pouvoir les comparer et faciliter leur traitement, nous avons utilisé le module « baseline and peaks » disponible sur le logiciel OriginLab 8.0 et illustré dans la Figure III.3.

Les cycles thermiques appliqués sont donnés dans la Figure III.4, les essais DSC ont permis d'étudier les cinétiques des transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ en chauffage et en refroidissement continu. Pour tenir compte de l'effet de la microstructure de départ sur les cinétiques de transformation de phase durant le refroidissement, trois températures de mise en solution dans le domaine monophasé β ont été choisies : 1050, 1100 et 1200 °C.

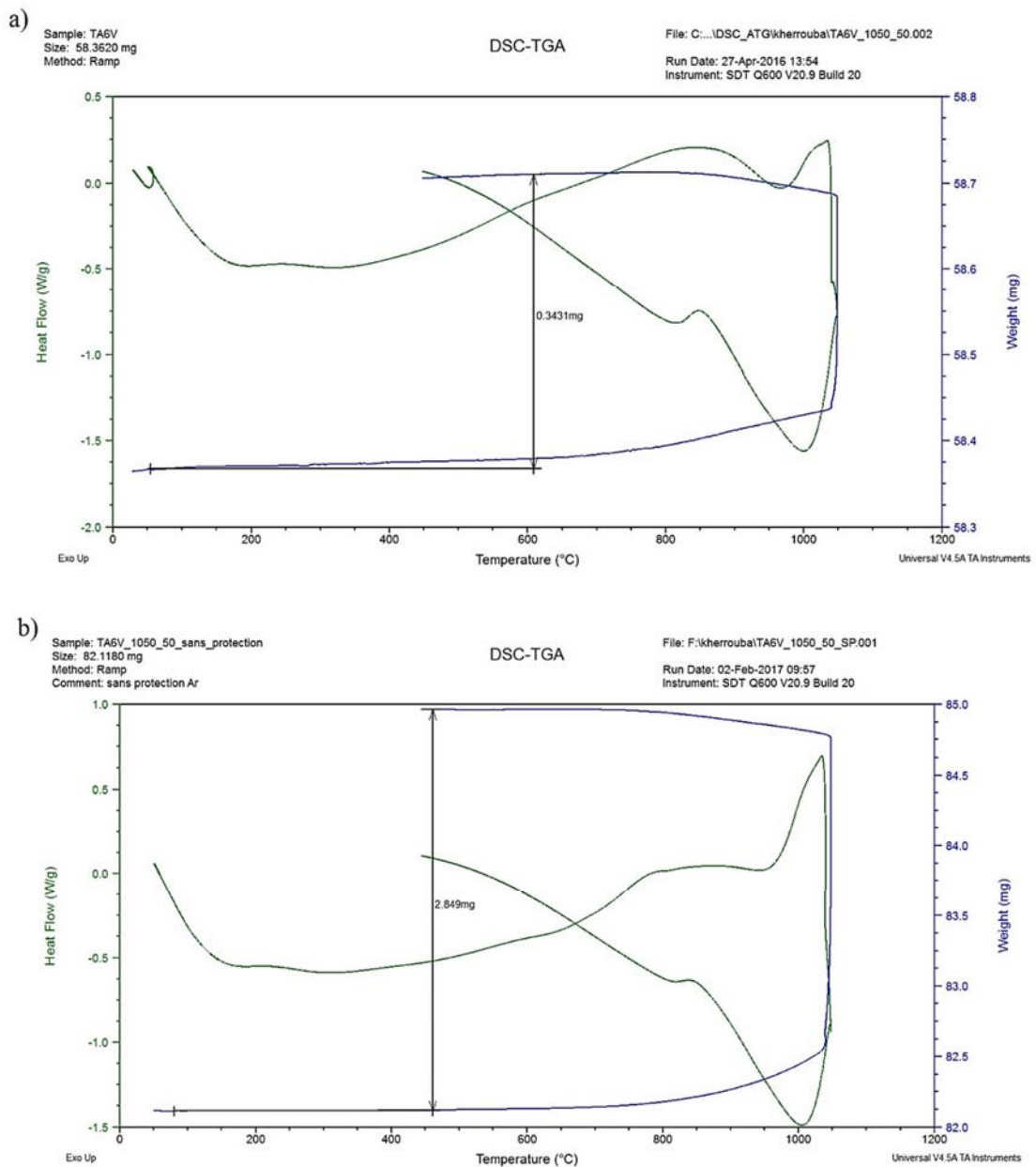


Figure III.2 : Exemple d'un essai DSC montrant l'augmentation de masse de l'échantillon : a) sous atmosphère protectrice d'Argon, b) sans protection gazeuse

Techniques expérimentales

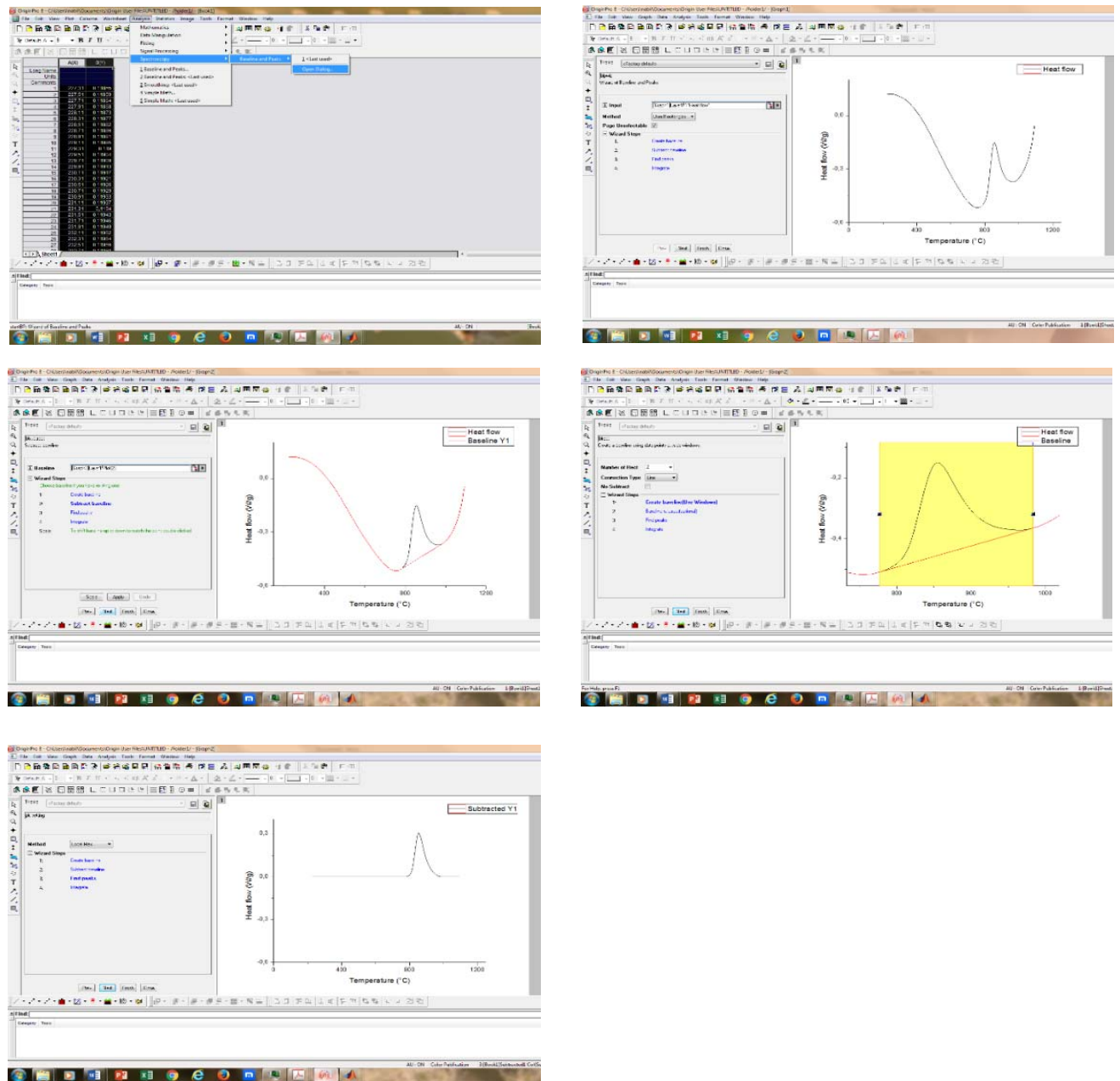


Figure III.3 : Méthode utilisée pour soustraire la ligne de base

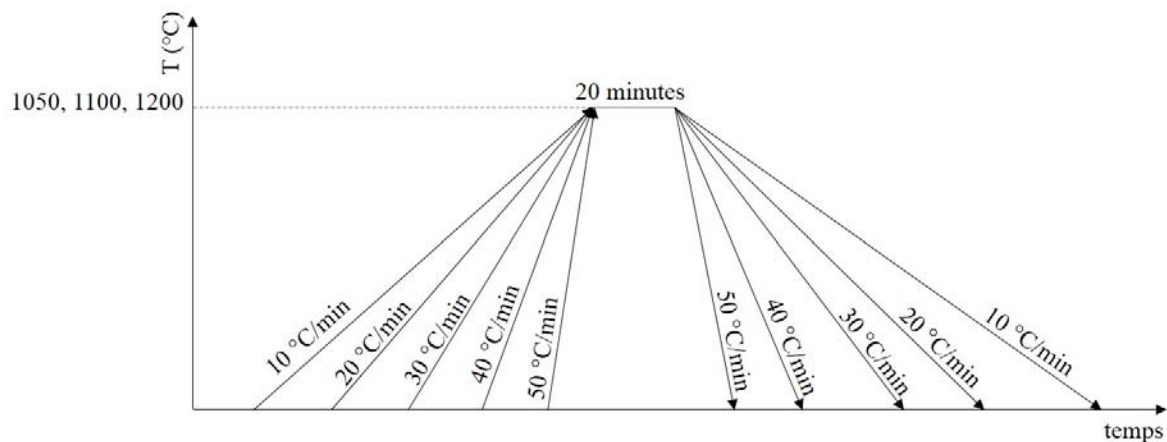


Figure III.4 : Les différents cycles thermiques réalisés lors des essais DSC

III.4. Essais sur machine Gleeble 3500

Etant donné la forte oxydabilité de l'alliage Ti-6Al-4V à haute température et la rapidité avec laquelle a lieu la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ en conditions isothermes (moins d'une minute suffit pour obtenir un taux de transformation de 90 % durant un maintien à 750 °C [24]), la machine d'essais thermomécaniques Gleeble 3500 de l'Université Bretagne Sud (UBS) a été utilisée pour étudier cette transformation (Figure III.5). En effet, cette machine permet de travailler sous vide secondaire allant jusqu'à 10^{-4} torr et aussi sous atmosphère contrôlée (Ar ou He). De plus, le fait que l'éprouvette soit chauffée par effet Joule permet d'assurer un contrôle précis des cycles thermiques imposés à l'échantillon tant au chauffage (avec des vitesses de chauffage allant jusqu'à 5000 °C/s) qu'au refroidissement. De ce fait, la machine Gleeble 3500 a été aussi utilisée pour étudier la transformation de phase martensitique $\beta \rightarrow \alpha'$.

Nous avons étudié la cinétique de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ en trempe interrompue à des températures de maintien isotherme allant de 500 °C jusqu'à 750 °C après mise en solution à 800 °C (domaine biphasé). Cette température de mise en solution a été choisie de sorte qu'elle soit inférieure au point M_s de notre alliage (≈ 850 °C [23]) afin d'éviter l'apparition de la martensite durant la trempe interrompue. De plus, la phase α_I étant une phase d'équilibre, elle ne subit pas de transformation durant la mise en solution. Ainsi durant les maintiens consécutifs à la trempe interrompue, seule la phase β_m est susceptible de se décomposer.



Figure III.5 : Vue globale de la machine Gleeble 3500

Le suivi des cinétiques de transformation isotherme a été réalisé en étudiant l'évolution de la résistivité électrique in-situ en fonction du temps de maintien. En effet, la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ est accompagnée d'une très faible variation de volume [32]. Ainsi, la résistivimétrie in-situ est, de par sa grande sensibilité aux transformations de phase, la mieux adaptée pour l'étude de leurs cinétiques.

Les éprouvettes utilisées pour les essais sur la machine Gleeble 3500 sont de forme rectangulaire avec des dimensions de $120 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$. Elles sont maintenues entre deux mors en acier inoxydable refroidis par circulation d'eau (Figure III.6). Le type de mors utilisés a été choisi de sorte à engendrer un faible gradient de température axial lors des essais qui sont réalisés sous vide secondaire. De plus, une buse peut être installée pour souffler de l'Argon ou de l'Hélium sur l'éprouvette afin d'assurer une atmosphère protectrice durant l'essai et d'augmenter la vitesse de refroidissement. Trois thermocouples de type K (Chromel/Alumel) sont soudés sur l'éprouvette pour suivre l'évolution de la température durant l'essai. Le pilotage de la température est assuré par le thermocouple TC_1 soudé au centre de l'échantillon, deux autres thermocouples TC_2 et TC_3 sont soudés à $\pm 5 \text{ mm}$ du centre de l'échantillon pour estimer le gradient de température axial pendant l'essai. Deux fils en platine pur sont soudés au droit de TC_2 et TC_3 sur la face opposée à la

surface où sont soudés les thermocouples pour mesurer la différence de potentiel (ddp) entre ces deux points (Figure III.8). La machine Gleeble mesure par ailleurs le courant injecté dans l'échantillon et calcule sa résistance électrique. La longueur et la largeur des éprouvettes ont été optimisées afin d'une part, d'éviter leur fluage durant l'essai, et d'autre part d'obtenir un faible gradient de température entre TC₂ et TC₃.

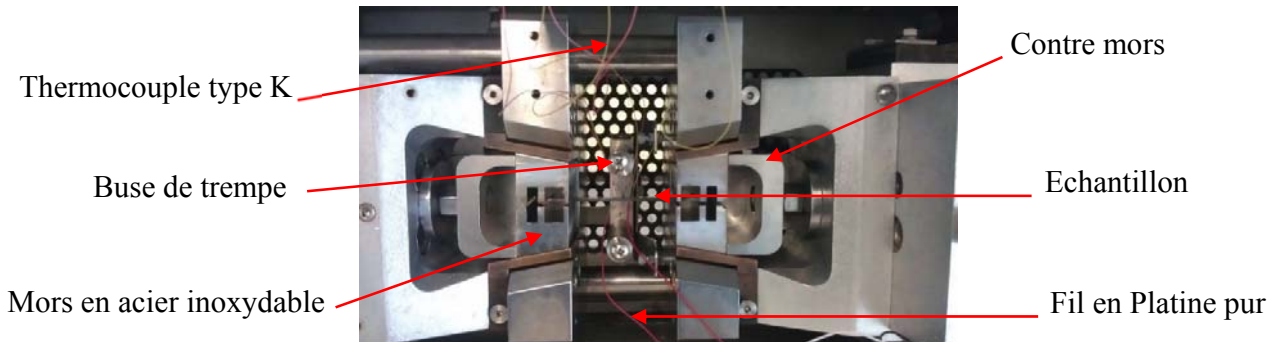


Figure III.6 : Disposition de l'échantillon à l'intérieur de la chambre

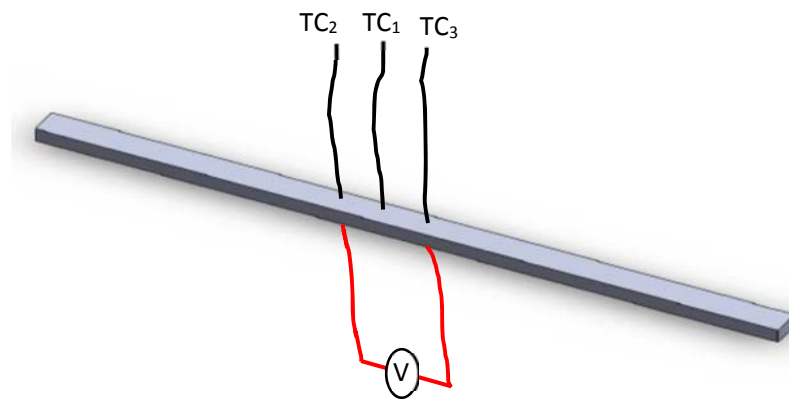


Figure III.7 : Schéma illustratif de la mise en place des thermocouples et des fils de platine pur

La fraction de phase α_{II} qui apparaît durant le maintien isotherme à la température T peut s'écrire :

$$f = \frac{\rho(t,T) - \rho_i(T)}{\rho_f(T) - \rho_i(T)} \quad (\text{III.1})$$

Où :

$\rho_i(T)$: est la résistivité électrique au début de la transformation

$\rho_f(T)$: est la résistivité électrique à la fin de la transformation

$\rho(t,T)$: est la résistivité électrique à l'instant t

Durant l'essai, la résistance de la portion d'éprouvette délimitée par les deux fils de platine s'écrit :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

ρ : est la résistivité électrique de l'alliage

L : est la longueur de l'échantillon

S : est la section de l'échantillon

La variation relative de la résistance électrique s'écrit donc :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta S}{S} \quad (\text{III.3})$$

Etant donné que nous sommes en conditions isothermes, il n'y a pas de déformations liées à la dilatation thermique de l'échantillon. De plus, le changement de volume induit par la transformation de phase est faible et peut être négligé. Ainsi, la variation relative sur la résistance électrique durant le traitement ne dépend que de la résistivité :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (\text{III.4})$$

Cette équation permet de lier directement la résistance électrique mesurée sur la machine Gleeble à la résistivité électrique de l'alliage soit pour la fraction transformée [69] :

$$f = \frac{R(t,T) - R_i(T)}{R_f(T) - R_i(T)} \quad (\text{III.5})$$

Afin d'exploiter les courbes de variation de la résistivité électrique durant le traitement de trempe étagée, nous avons besoin de déterminer les temps de début et fin de transformation :

III.4.1. Temps de début de la transformation isotherme

La courbe de variation de la résistance électrique enregistrée au moment de la trempe étagée après la mise en solution à 800 °C présente une fluctuation de la température au début du maintien isotherme comme on peut le voir sur la Figure III.8. Ainsi, le temps de début de transformation peut être fixé à l'instant où ces fluctuations cessent.

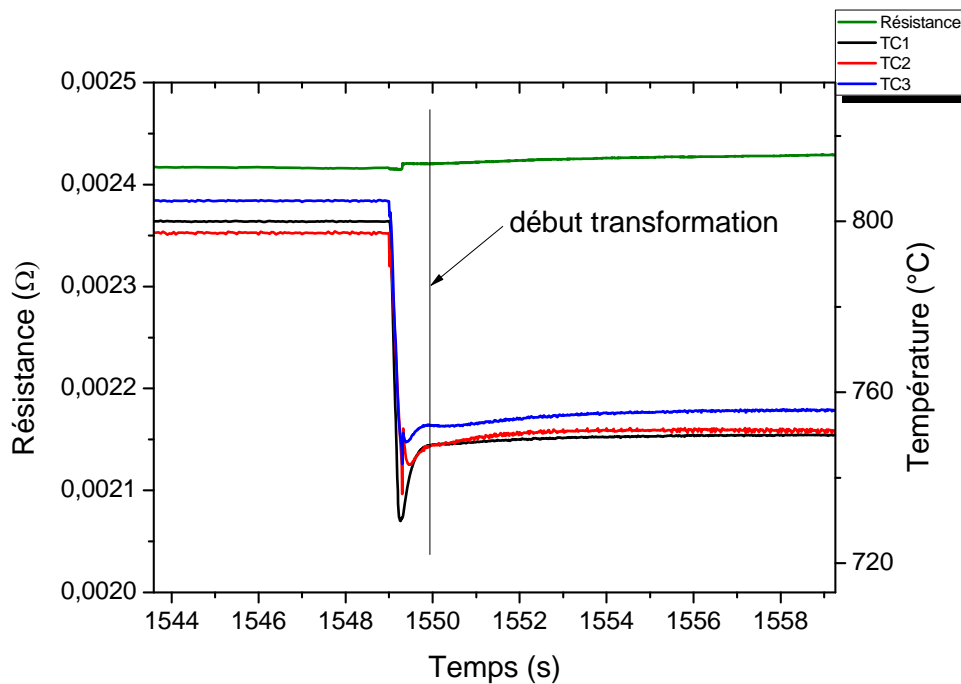


Figure III.8 : Fluctuation de la température au début du maintien isotherme

III.4.2. Temps de fin de la transformation isotherme

Un exemple de l'évolution de la résistance électrique en fonction du temps de maintien est donné dans la Figure III.9 (a). On constate qu'à la fin de la transformation la valeur de la résistance électrique se stabilise. On peut donc considérer que la fin de la transformation correspond au moment où la dérivée du signal de la résistance électrique s'annule comme illustré dans la Figure III.9 (b).

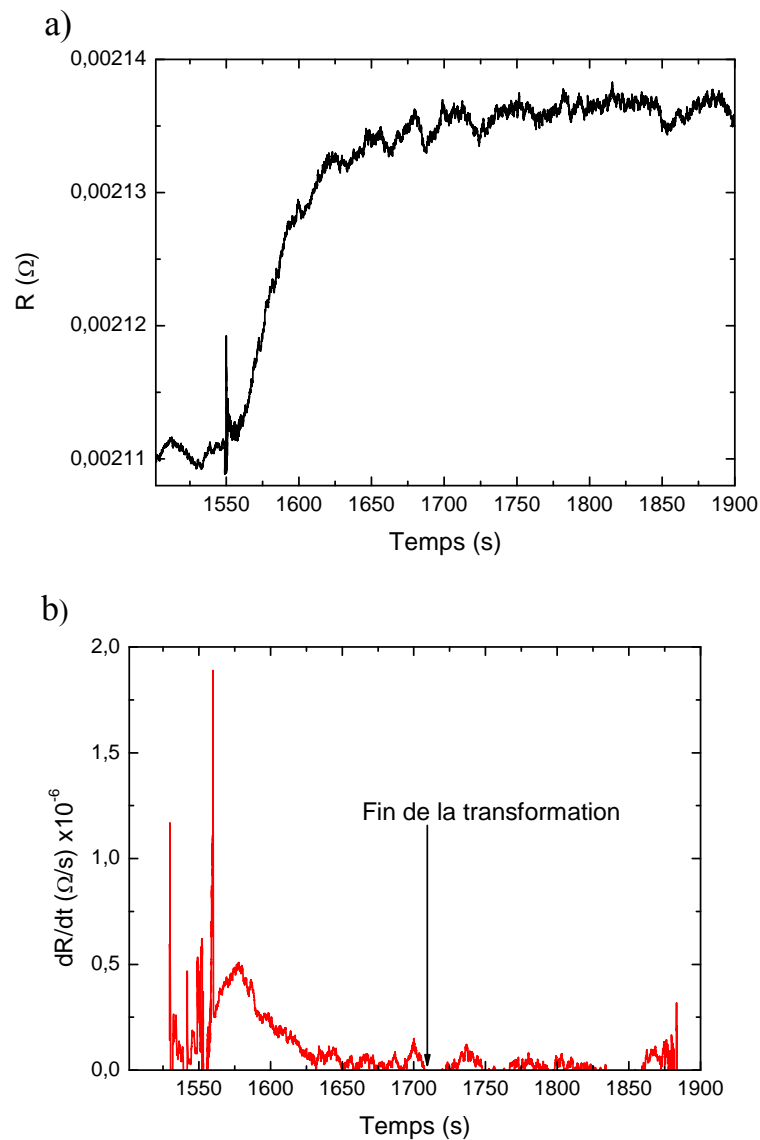


Figure III.9 : Méthode de détermination de la fin de la transformation : a) signal de la résistance électrique en fonction du temps, b) dérivée du signal de résistance électrique

Enfin, un cycle thermique pour obtenir la transformation martensitique a aussi été effectué sur la machine Gleeble 3500. Dans ce cas, seule l'évolution de la vitesse de refroidissement au niveau des différents thermocouples TC_1 , TC_2 et TC_3 a été suivie.

III.5. Analyse métallographique

III.5.1. Préparation des échantillons

Les échantillons destinés à la caractérisation microstructurale ont été découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse à partir des barreaux traités.

Après prélèvement des échantillons, ces derniers ont été enrobés afin de permettre une manipulation plus aisée des échantillons et d'assurer la planéité de la surface lors du polissage.

Le polissage a pour buts principaux l'obtention d'une surface plane, de rugosité minimale et également l'élimination de la couche d'oxyde superficielle (Ti_2O_3) dont la microstructure n'est pas représentative du matériau à étudier. Il est effectué en deux étapes : la première consiste en un polissage grossier de la surface à l'aide de papiers recouverts de poudre abrasive de granulométrie décroissante (800, 1000, 1200, 2400 et 4000), la seconde (polissage fin) est effectuée sur feutre en utilisant une suspension d'alumine de granulométrie 0.05 μm . Pour les deux étapes, l'utilisation de lubrifiant (eau) est indispensable afin d'éviter tout échauffement du matériau. L'échantillon est rincé à l'eau à chaque changement de papier pour éviter que des particules de grand diamètre n'affectent le stade de polissage à plus faible granulométrie. Après polissage, nous avons fait passer les échantillons dans un bain à ultrasons afin de finaliser leur nettoyage.

III.5.2. Attaque chimique

Une fois la préparation des échantillons achevée, nous avons procédé à leur attaque pour la mise en évidence de la morphologie des grains ainsi que des différentes microstructures obtenues. En effet, l'attaque chimique provoque une dissolution différentielle des phases suivant leur nature et leur composition. Le réactif que nous avons utilisé dans notre étude est composé de 10 mL HF, 5 mL HNO_3 et 85 mL d'eau distillée. Les observations métallographiques ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Optique Nikon Eclipse LV 100ND du CRTI.

III.5.3. Microscopie Electronique à Balayage

Pour affiner l'investigation des microstructures et confirmer les résultats obtenus par microscopie optique, nous avons été appelés à utiliser la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), investigation réalisée au laboratoire IRDL de l'UBS. Le microscope électronique utilisé est de type JEOL JSM 6460-LV opérant à 20 kV, en utilisant le signal produit par l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés qui sont sensibles au micro relief et à la composition chimique de la surface respectivement. Le MEB est aussi couplé à un système de microanalyse (EDX).

III.6. Diffraction des Rayons X

La caractérisation par rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre de type Philips X-pro, qui opère à 40 kV, 40 mA avec une anode de cuivre ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Les pics de diffraction des phases α/α' et β ont été analysés dans un intervalle 2θ de $[20 \text{ à } 90^\circ]$ avec un pas de balayage de 0.02° . Le logiciel Maud basé sur la méthode d'affinement Rietveld a été utilisé pour déterminer les différentes phases existantes et indexer les pics.

III.7. Logiciels de simulation MatCalc et Thermocalc

Le logiciel MatCalc, dont le but est de simuler les évolutions microstructurales dans les alliages métalliques soumis à des traitements thermiques, a été utilisé pour la simulation de la cinétique de transformation de phase isotherme $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$. Ce logiciel permet aussi de tracer les diagrammes d'équilibre binaires et pseudo-binaires. Un exemple de calcul des différents paramètres de cinétique de la précipitation de la cémentite dans un acier au carbone est donné dans la Figure III.10. La version du logiciel que nous avons utilisée est une version 5.62 de démonstration qui limite le nombre d'éléments d'addition à deux plus l'élément principal. Par conséquent, nous avons étudié dans cette simulation la précipitation de la phase α_{II} à partir de la phase métastable β_m dans le système 90% Ti – 6% Al – 4% V. Ce logiciel développé par des chercheurs de l'Université de Graz en Autriche utilise un modèle de distribution par classe de précipités [70]. Chaque classe de précipité est caractérisée par un nombre de précipités d'une certaine taille moyenne et composition. La mise en données consiste à définir la composition chimique de l'alliage ainsi que les phases (matrice et précipités susceptibles de se former) et les bases de données thermodynamiques nécessaires pour calculer les énergies d'interface précipité/matrice et la composition des germes. A chaque pas de temps et pour chaque précipité, germination, croissance et coalescence/ dissolution sont considérées et une nouvelle classe de précipités est ajoutée. La germination est traitée par la théorie classique de la germination, la croissance est traitée à l'aide du principe d'extremum d'Onsager, la coalescence par le modèle de Kampmann-Wagner [71].

Le mode de fonctionnement du logiciel MatCalc est bien détaillé dans le tutoriel qui est disponible sur le site internet officiel du logiciel [72] et qui est revu et amélioré après chaque mise à jour du logiciel. Nous nous contenterons donc dans notre document de donner une brève description de la méthode d'utilisation de ce logiciel. Ainsi, pour chaque nouveau projet de simulation, on définit l'alliage en choisissant d'abord les éléments qui le composent et l'ensemble des phases présentes dans le domaine d'étude et ensuite sa composition chimique. L'interface du logiciel propose trois fenêtres qui affichent les informations concernant les calculs ayant été effectués : « Output », « Phase details » et « phase summary ».

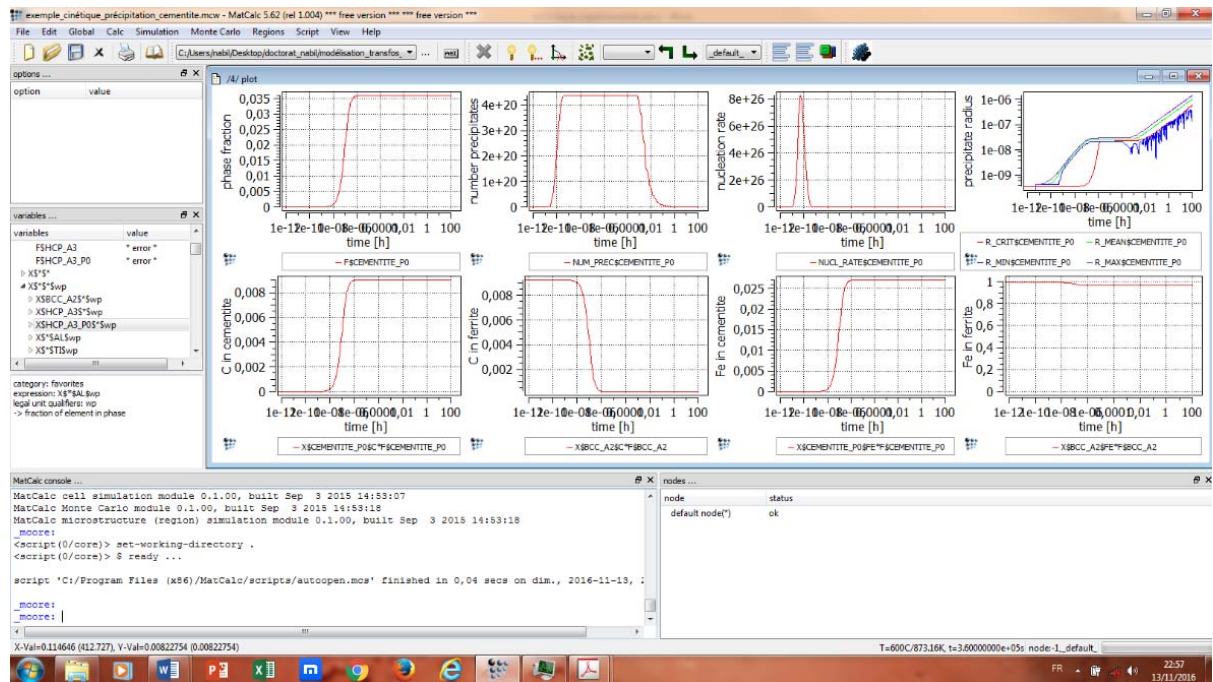


Figure III.10 : Vue d'ensemble de l'interface du logiciel MatCalc

Ce logiciel offre aussi un grand nombre de commandes qui permettent d'effectuer diverses opérations telles que la détermination des diagrammes d'équilibre binaires, pseudo-binaires et ternaires et le calcul des cinétiques de transformation de phase. Pour ce dernier cas et après avoir choisi la composition chimique de l'alliage, on définit un domaine de précipitation (la matrice) ainsi que la phase qui précipite. Ensuite, on émet toutes les hypothèses nécessaires pour que la précipitation ait lieu (sites de germination, forme des précipités, nature du soluté, taille des grains de la matrice etc.). Avant de réaliser la simulation, on sélectionne la base de données pour la diffusion et on choisit la température du maintien isotherme ainsi que la durée estimative de la transformation.

Le logiciel Thermocalc a été aussi utilisé pour estimer la variation de l'énergie libre par unité de volume ΔG_v , qui résulte de la formation d'un germe stable de phase α . En effet, dans l'expression donnant l'énergie d'activation de la transformation de phase, figure un terme correspondant à la variation de l'énergie libre volumique qui peut être calculé en utilisant la méthode de la tangente commune. Cette méthode nécessite la connaissance de la variation des énergies libres des deux phases (β_m et α_{II}) en fonction de la fraction molaire du soluté X . Le logiciel Thermocalc a ainsi été utilisé pour tracer les courbes $G_{\alpha,\beta} = f(X)$.

Chapitre IV

Chapitre IV : Analyse microstructurale et cinétiques des transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$

IV.1. Caractéristiques de l'alliage utilisé

Le matériau utilisé dans ce travail est l'alliage de titane Ti-6Al-4V dont la composition chimique est donnée dans le tableau VI.1. La Figure VI.1 présente un diagramme pseudo-binaire du système Ti-Al-V (à 90% Ti) calculé à partir de la base de données thermodynamique du logiciel MatCalc.

Tableau IV.1: Composition chimique de l'alliage Ti-6Al-4V

Elément	Ti	Al	V	Fe	O	C	N
% en poids	Balance	6.24	3.83	0.20	0.18	0.01	0.01

On note sur cette figure l'apparition de la phase Ti_3Al aux basses températures. Cependant, nos observations métallographiques ainsi que la caractérisation par DRX indiqueront, comme on le verra plus loin dans ce chapitre, que cette phase n'est pas présente dans notre alliage. En effet, tel qu'on l'a souligné dans le chapitre I, le taux en aluminium proche de 6% massique a permis de s'affranchir de l'apparition de cette phase. Notons enfin que ce diagramme est légèrement différent de celui proposé par Elmer et al. [73] particulièrement sur le domaine d'existence $\alpha + \beta + Ti_3Al$ aux températures inférieures à 800 °C. Cela peut être dû au fait que ce dernier diagramme a été calculé à l'aide du logiciel Themocal avec une base de données prenant en compte l'influence des éléments Ti, V et Al mais aussi de celle de Fe et O ce qui n'est pas notre cas. Notons enfin qu'Elmer et al. font aussi le constat de l'absence de Ti_3Al dans leur alliage Ti-6Al-4V alors que leur diagramme pseudo-binaire prédit aussi sa présence.

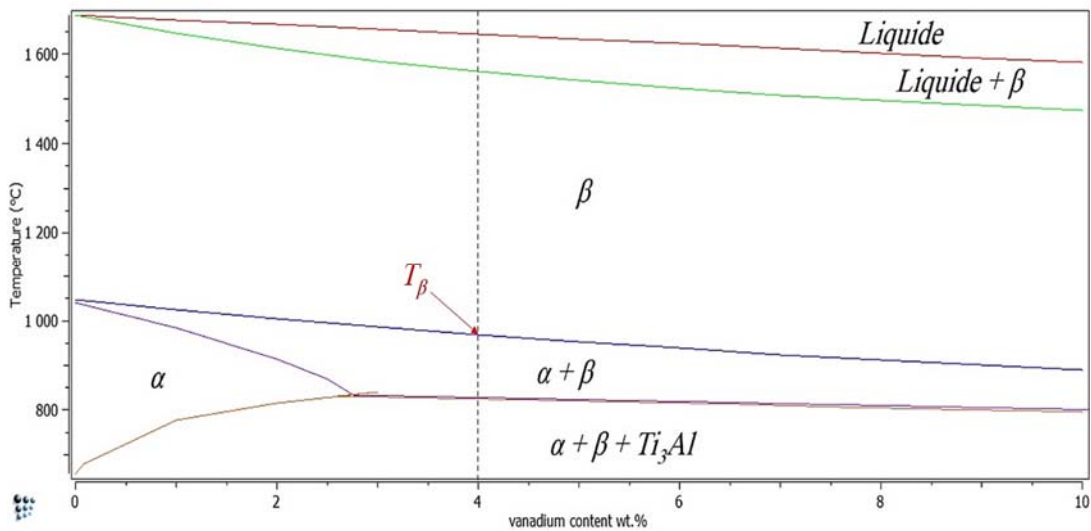


Figure IV.1 : Diagramme pseudo-binaire du système Ti-Al-V à 90% Ti calculé en utilisant le logiciel MatCalc

IV.1.1. Microstructure du Ti-6Al-4V à l'état de réception

La Figure IV.2 montre la microstructure de l'alliage Ti-6Al-4V à l'état de réception. Ce dernier présente une microstructure équiaxe composée d'une matrice de phase α de couleur claire dans laquelle baignent des grains dispersés de la phase β de couleur plus foncée. Ces constatations ont été confirmées par les résultats de l'analyse par DRX effectuée (Figure IV.3). L'indexation des pics et l'analyse quantitative réalisées en utilisant le logiciel MAUD ont confirmé la présence des deux phases α et β avec des taux égaux à 84% et 16% respectivement.

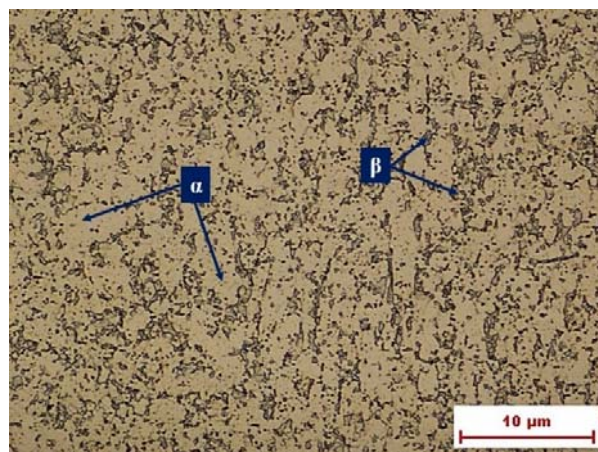


Figure IV.2 : Microstructure du Ti-6Al-4V à l'état de réception

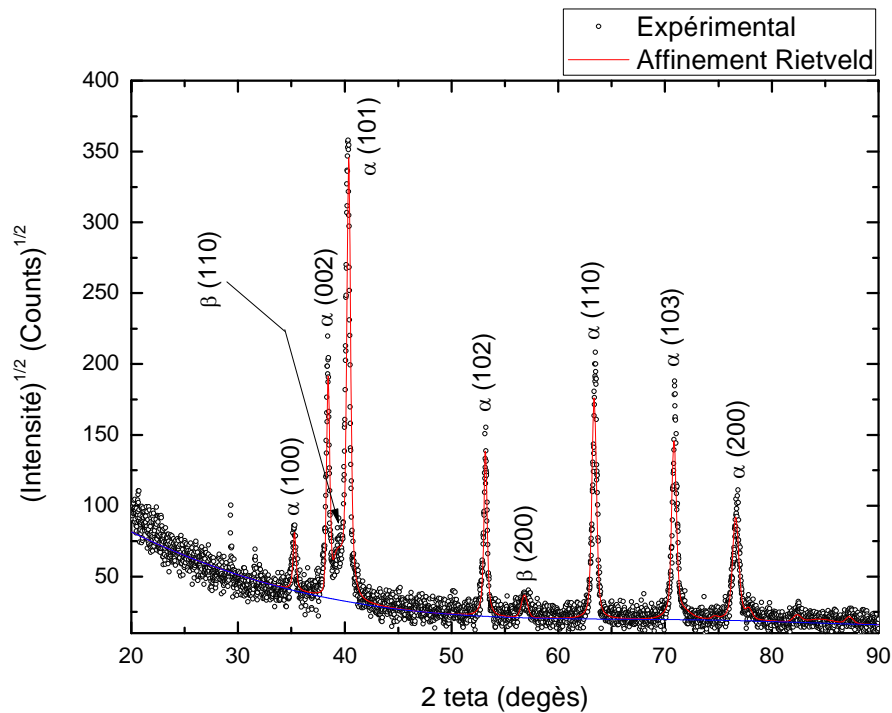


Figure IV.3 : Diffractogramme X de l'alliage Ti-6Al-4V à l'état de réception

IV.1.2. Détermination de la température T_β

Le logiciel MatCalc permet d'estimer la température T_β à partir du diagramme pseudo-binaire (Figure IV.1). Il donne, ainsi, une valeur d'équilibre proche de 970 °C. Cependant, nous savons que T_β dépend grandement de la composition chimique, c'est pour cela que nous avons préféré mesurer sa valeur réelle à partir des tests expérimentaux basés sur les traitements thermiques et les mesures calorimétriques.

IV.1.2.1. Mesure de T_β par traitement thermique

Dans ce cas, une série de traitements de recuits a été réalisée consistant à chauffer les échantillons jusqu'à une température comprise entre 990 °C et 1000 °C (vitesse de chauffage = 20 °C/min). Les échantillons sont ensuite maintenus à cette température pendant 30 min pour être, finalement, trempés à l'eau. Les microstructures ainsi obtenues nous ont permis de déterminer si la température T_β a été atteinte durant le traitement thermique. La Figure IV.4 présente les micrographies des échantillons ayant subi ces traitements. On peut constater sur la Figure IV.1.a que le recuit à 990 °C permet d'obtenir une microstructure qui consiste en des grains de phase α , non transformée, d'aiguilles de martensite α' ainsi qu'une quantité de phase β_s retenue. Par contre, l'échantillon ayant subi

un recuit à 1000 °C présente une microstructure composée uniquement d'un mélange α' et de phase β_s . On peut donc, à partir de ces constatations, affirmer que la température T_β est comprise entre 990 °C et 1000 °C. De ce fait, nous pouvons retenir que la température $T_\beta = 995 \pm 5$ °C.

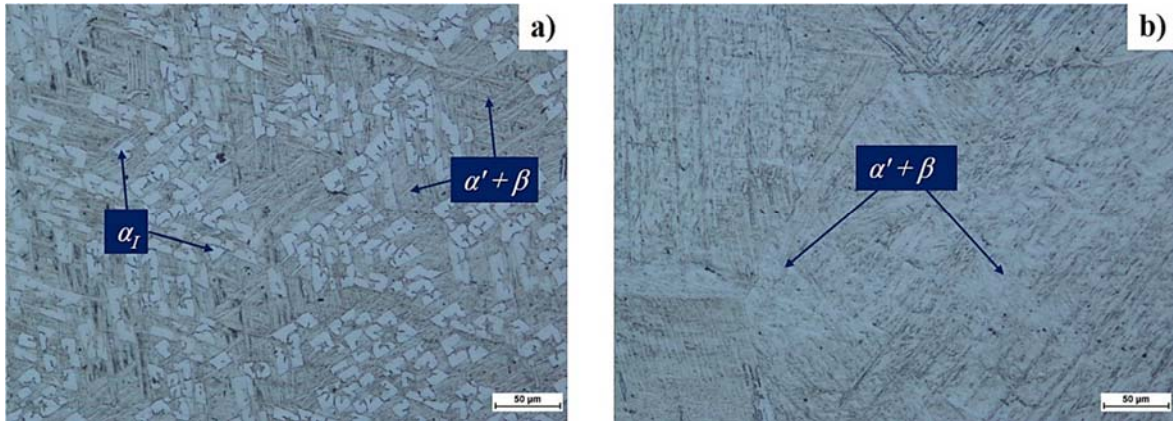


Figure IV.4 : Microstructure de l'alliage Ti-6Al-4V trempé à l'eau après mise en solution à : a) 990 °C, b) 1000 °C

IV.1.2.2. Mesure de T_β par essais DSC

Dans ce cas, l'échantillon est soumis à un cycle de chauffage et de refroidissement à la même vitesse de 10 °C/min. La température maximale programmée est 1100 °C. Le thermogramme obtenu est donné sur la Figure VI.5. La température T_β est déduite à partir de la courbe du chauffage, elle correspond à la fin du processus de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ visible sur la portion zoomée du thermogramme DSC. En appliquant le principe de l'intersection de la tangente commune aux deux portions de la courbe (offset), on trouve $T_\beta = 995$ °C. Nous pouvons clairement constater que la mesure de T_β mesuré à partir du thermogramme DSC confirme bien celle déduite uniquement à partir de l'analyse métallographique classique. Notons par ailleurs que la valeur de T_β déterminée dans ce travail est en accord avec celle rapportée dans la littérature [20].

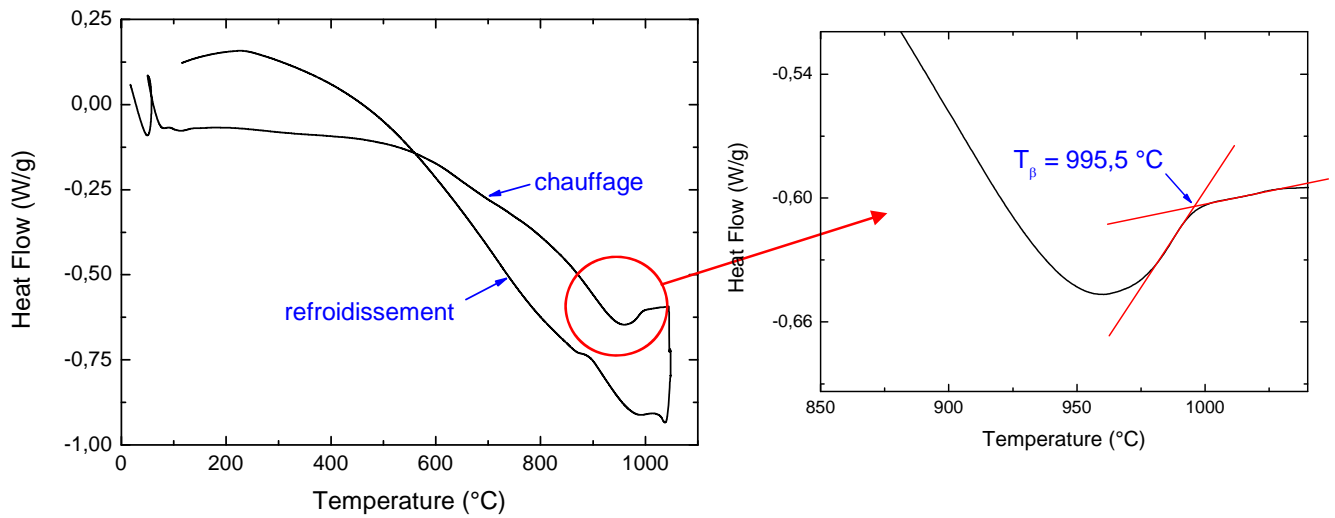


Figure IV.5 : Détermination de la température T_β par DSC

IV.1.3. Détermination du point M_s

La Figure IV.6 présente les microstructures obtenues après des maintiens à 800 °C et 850 °C respectivement suivis d'une trempe à l'eau. Nous avons sur la Figure IV.6.a une microstructure de haute température figée après la trempe à l'eau et constituée des phases β_m et α_I tandis que sur la Figure IV.6.b la microstructure consiste en martensite α' sous forme d'aiguilles, en phase β ainsi que la phase α_I . Par conséquent, le point M_s pour notre alliage est situé entre 800 °C et 850 °C. Ces observations microstructurales confirment l'allure de la courbe $T = f(t)$ correspondant à la transformation martensitique après un essai de trempe à l'eau glacée sur la machine Gleeble (Figure IV.7). On peut, en effet, voir sur cette figure une faible déviation de la courbe à partir de 830 °C dû vraisemblablement au fait que la transformation $\beta \rightarrow \alpha/\alpha'$ est exothermique et donc accompagnée par un dégagement de chaleur qui altère la vitesse de refroidissement.

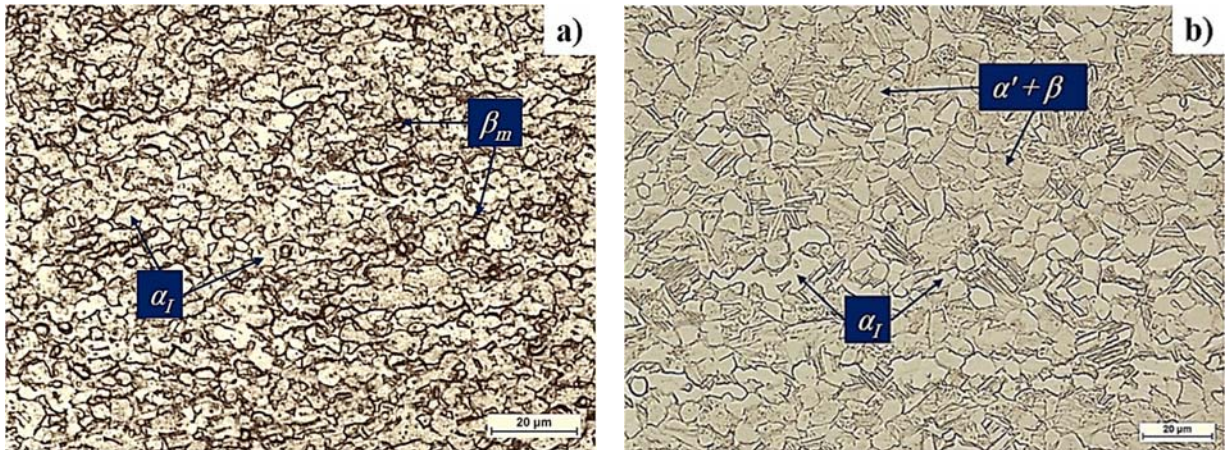


Figure IV.6 : Détermination de la température M_s par traitement thermique :a) trempe à l'eau à partir de 800 °C, b) trempe à l'eau à partir de 850 °C

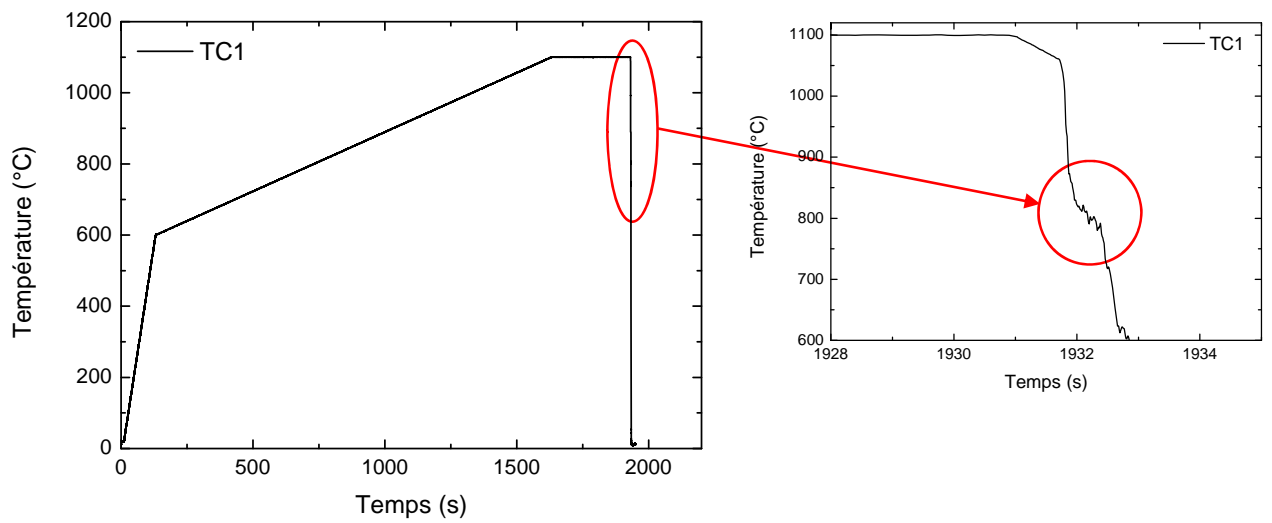


Figure IV.7 : Déviation de la courbe $T = f(t)$ au voisinage de 830 °C dans le cas de la transformation martensitique

IV.2. Analyse microstructurale

IV.2.1. Caractérisation microstructurale de la transformation martensitique

Le cycle thermique pour l'obtention de la martensite réalisé sur la machine Gleeble 3500 est donné dans la Figure IV.8. Durant le chauffage, il s'établit un gradient de température axial entre les différents thermocouples (TC_1 , TC_2 et TC_3 voir Figure III.7). Cependant, la différence de température entre les thermocouples situés aux extrémités (TC_2 et TC_3) ne dépasse pas 20°C (voir zoom de la Figure IV.8). La température maximale atteinte enregistrée par le thermocouple du milieu TC_1 est égale à 1100°C . Au cours de la trempe à l'eau glacée, les vitesses de refroidissement enregistrées à partir de 1100°C au niveau de chaque thermocouple sont également différentes (voir tableau IV.2.), mais elles restent largement suffisantes pour provoquer la transformation martensitique.

Tableau IV.2 : Vitesses de refroidissement enregistrées sur la machine Gleeble 3500

	TC_1	TC_2	TC_3
Vitesse de refroidissement moyenne ($^\circ\text{C/s}$)	422	296	323

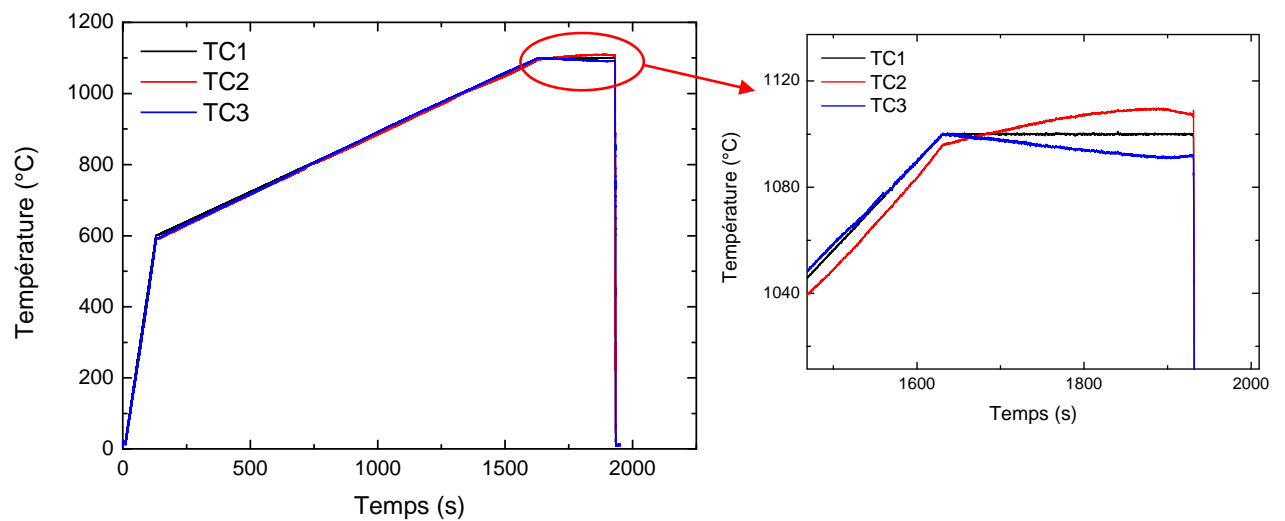


Figure IV.8 : Cycle thermique réalisé pour l'obtention de la martensite

La Figure IV.9 montre la micrographie optique de l'échantillon après le traitement thermique. On observe la présence d'aiguilles de martensite α' très fines, enchevêtrées et présentant une orientation préférentielle. En effet, lors de leur croissance, les aiguilles de martensite sont parallèles entre elles en respectant la relation d'orientation (RO) de Burgers avec l'un des grains β sur lequel elles se forment afin de minimiser leur énergie. Ces aiguilles cessent de croître lorsqu'elles rencontrent un autre groupe d'aiguilles de martensite présentant une autre variante de la RO de Burgers. La caractérisation par DRX réalisée sur l'échantillon et présentée dans la Figure IV.10 montre qu'en plus des aiguilles de martensite α' , on remarque la présence de pics de la phase β . Les paramètres des mailles ainsi que les taux des différentes phases sont donnés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Paramètres de maille des différentes phases

Phase	Paramètres de maille (Å)			Taux de phase % massique
	a_α	c_α	a_β	
α/α'	2.933	4.684	—	86
β	—	—	3.242	14

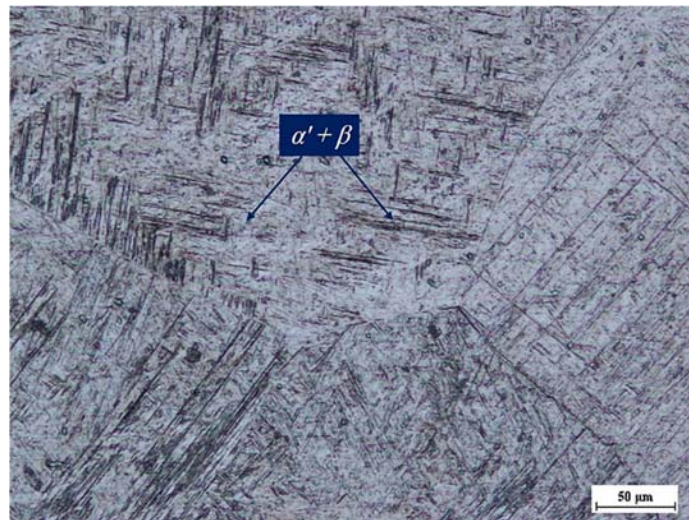


Figure IV.9 : Microstructure obtenue après mise en solution à 1100 °C pendant 5 min suivie d'une trempe à l'eau glacée

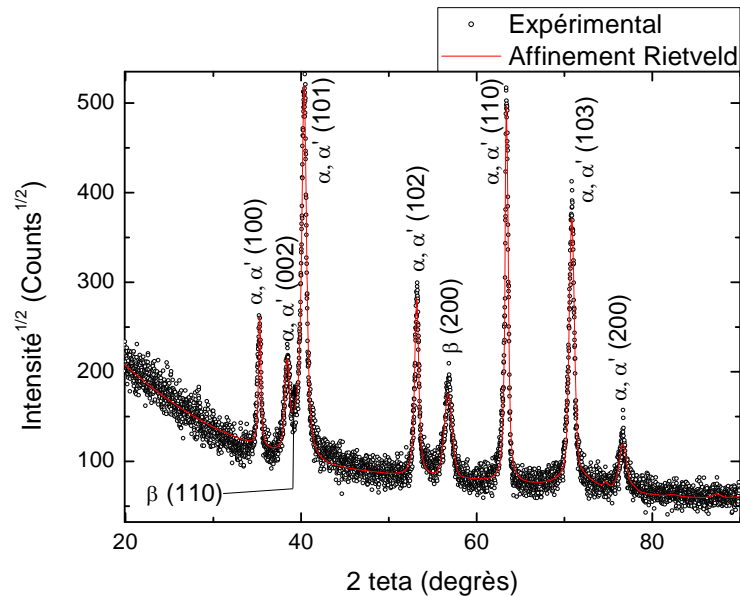


Figure IV.10 : Diffractogramme X de l'échantillon ayant subi la transformation martensitique sur la machine Gleeble 3500

IV.2.2. Effet de la température de mise en solution sur la microstructure

La Figure IV.11 regroupe les microstructures engendrées par les traitements thermiques effectués à différentes températures de mise en solution pendant 30 min suivies d'une trempe à l'eau. La microstructure est composée des phases $\alpha' + \beta$, la phase α' étant très majoritaire. En effet, les mises en solution ont été effectuées à des températures supérieures à T_β (et par conséquent au point M_s) et les vitesses de refroidissement engendrées par la trempe à l'eau sont très élevées permettant d'obtenir une structure regroupant ces phases. On remarque aussi que la taille des anciens grains β augmente lorsque la température de mise en solution augmente.

IV.2.3. Microstructures obtenues après les essais DSC

L'étude de l'effet du refroidissement continu sur la microstructure a été réalisée en utilisant cinq vitesses de refroidissement (10, 20, 30, 40 et 50 °C/min) après mise en solution dans le domaine monophasé β à 1050, 1100 et 1200 °C. La mise en solution à des températures supérieures à T_β engendre une microstructure entièrement β . Ensuite, durant le refroidissement lent, la phase β se transforme en phase α_{II} . Cette dernière apparaît sous deux morphologies différentes. La première consiste en un liseré continu le long des anciens joints de grains β/β appelé morphologie α_{GB} , lui-même ayant plusieurs formes tel

qu'observé dans la Figure IV.12 où l'on peut voir un liseré en forme de zig-zag (Figure IV.12.e), un liseré en dents de scie (Figure IV.12.c) et des endroits à partir desquels apparaissent directement des lamelles (Figure IV.12.d). La deuxième morphologie de la phase α_{II} a la forme de lamelles qui peuvent apparaître soit sur le liseré α_{GB} ou directement sur les anciens joints de grains β/β . Les lamelles croissent dans une seule direction en respectant la relation d'orientation de Burgers. Cette deuxième morphologie est appelée α_W (α Widmanstätten).

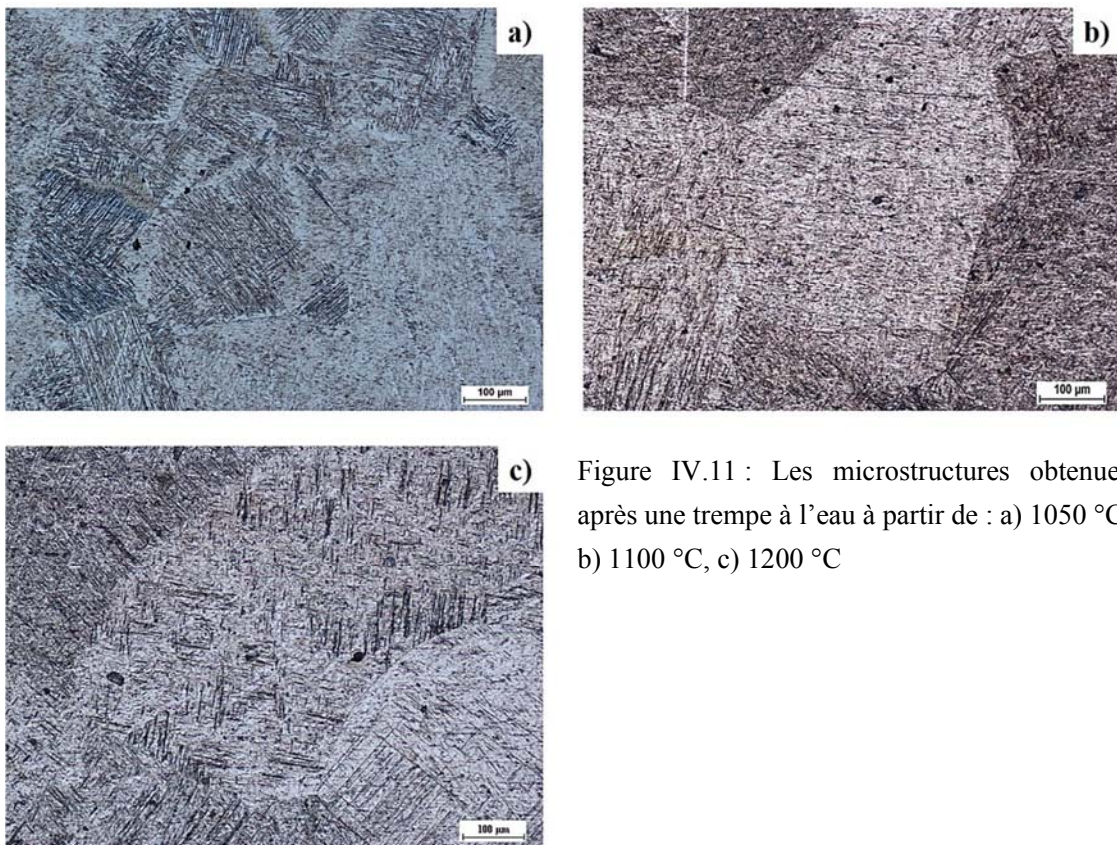


Figure IV.11 : Les microstructures obtenues après une trempe à l'eau à partir de : a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C

Les microstructures observées dans la Figure IV.12 sont dites en vannerie puisque les lamelles respectant la même variante de la RO de Burgers sont regroupées dans des paquets. On note, comme indiqué dans la Figure IV.12.f, que les lamelles α_W forment aussi durant leur croissance des triangles isocèles. On remarque par ailleurs, que la largeur des lamelles à l'intérieur de ces triangles va en diminuant au fur et à mesure qu'on se rapproche des centres des triangles. Katzarov et al. [38] et Fujii [34] ont rapportés que durant leur croissance, les lamelles de phase α_W rejettent l'excès en vanadium vers les régions adjacentes permettant ainsi de stabiliser la phase β dans ces zones. Ainsi, au début de la transformation (température élevée) la vitesse de diffusion du vanadium et la teneur en cet

élément dans les premières lamelles α_W sont élevées. Au fur et à mesure que la température diminue la vitesse de diffusion du vanadium devient faible. De plus, avec la croissance des lamelles α_W , la quantité de vanadium qui diffuse vers les zones non transformées devient faible. Ceci conduit à la formation successive de lamelles orientées dans la même direction et dont la largeur devient de plus en plus petite.

Il est aussi clairement observé que la morphologie α_W est majoritaire comparée à la morphologie α_{GB} . De plus, on remarque que la largeur des lamelles α_W est influencée par la vitesse de refroidissement ; plus la vitesse est élevée plus la largeur des lamelles est petite (Figure IV.13). Les micrographies en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés illustrées dans la Figure IV.14 montrent que les extrémités des lamelles α_W sont aiguës et que chaque lamelle se forme sur l'extrémité d'une lamelle précédente.

La Figure IV.15 montre un autre exemple des microstructures obtenues après un traitement de mise en solution à 1050 °C suivi d'un refroidissement continu à 30 °C/min jusqu'à la température ambiante. Ce traitement génère une microstructure semblable à celle observée après un refroidissement à partir de 1100 °C. L'agrandissement utilisé dans la Figure IV.15 a permis d'observer avec plus de détails les lamelles de la morphologie α_W . On peut, en effet, voir des lamelles α_W composées de segments apparaissant dans une configuration typique de la germination sympathique tel que rapporté par Aaronson et al. [35]. On peut donc supposer que la formation des lamelles α_W a lieu par germination sympathique qu'on identifie par les interfaces encerclées en jaune. Deux types de germination sympathique que sont bord – bord et face – bord peuvent être observés sur cette figure.

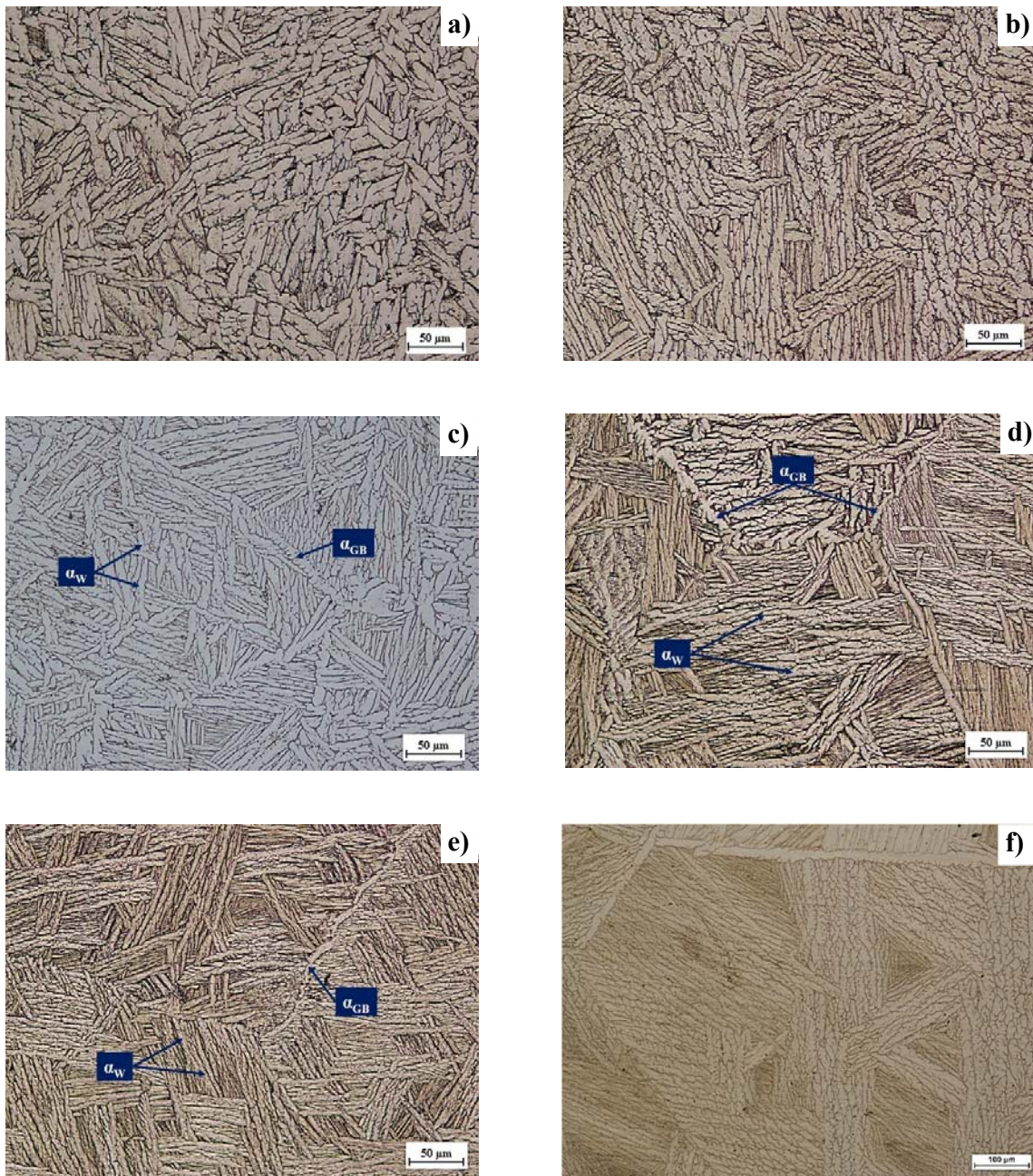


Figure IV.12 : Microstructure du Ti-6Al-4V : a) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 10 °C/min, b) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 20 °C/min, c) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 30 °C/min, d) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 40 °C/min, e) mise en solution à 1050 °C et refroidissement à 50 °C/min, f) mise en solution à 1200 °C et refroidissement à 10 °C/min

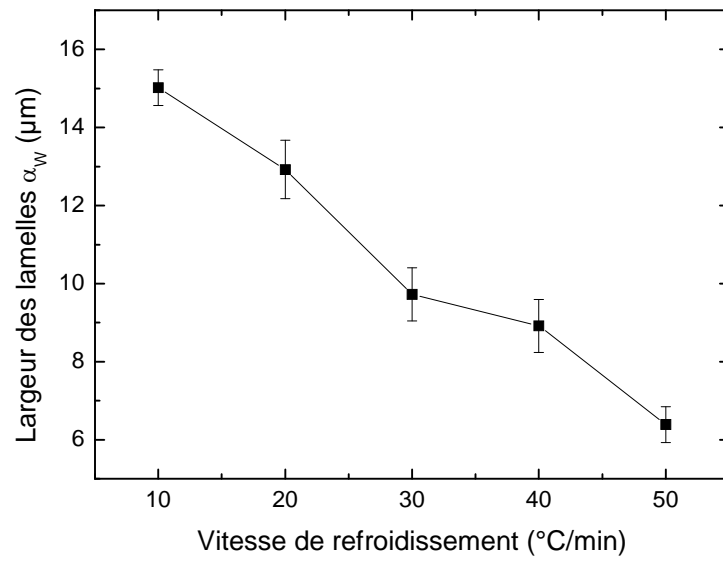


Figure IV.13 : Evolution de la largeur des lamelles α_w en fonction de la vitesse de refroidissement

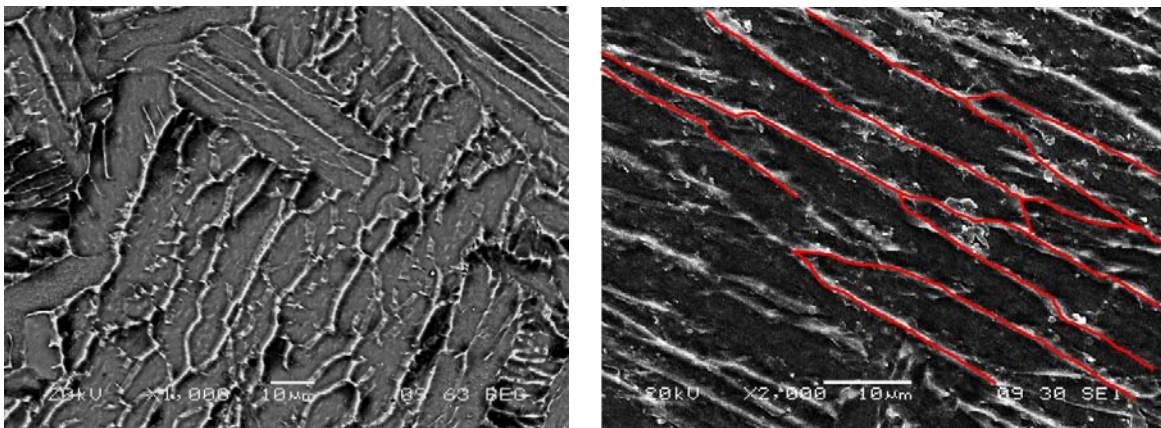


Figure IV.14 : Micrographie en électrons secondaires (à gauche) et rétrodiffusés (à droite) montrant la forme des lamelles α_w après mise en solution à 1100 °C pendant 20 min suivie d'un refroidissement à 40 °C/min

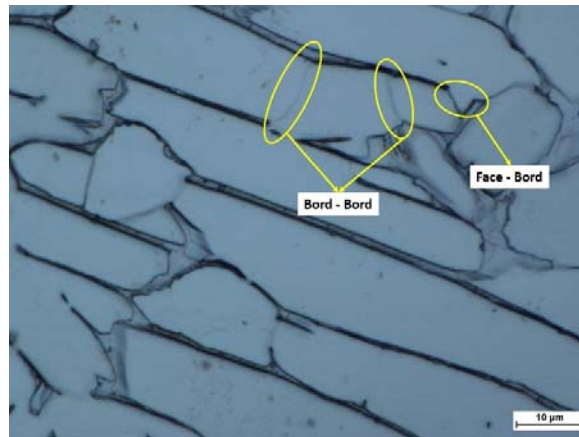


Figure IV.15 : Microstructure générée par un refroidissement à 30 °C/min à partir de 1050 °C montrant la formation des lamelles α_{II} par germination sympathique (encerclées)

IV.3. Etude des cinétiques de transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha_{II}$

Nous avons montré que la transformation $\beta \rightarrow \alpha_{II}$ n'est pas complète même après une trempe à l'eau glacée. Ces résultats confirment ceux rapportés dans la littérature [65]. Pour évaluer les cinétiques de transformation de phase, il est nécessaire de déterminer selon le cas, soit la fraction transformée, soit le taux global de transformation. Dans notre cas, c'est ce dernier qui est accessible. Ce taux varie entre 0 au début de la transformation et 1 lorsque la transformation aboutit à un équilibre entre les phases formées. Cette approche est employée pour évaluer les cinétiques en conditions isothermes et en condition de chauffage ou de refroidissement continu. Cependant, et pour des raisons de commodité, on maintiendra dans cette étude l'appellation de 'fraction transformée'.

IV.3.1. Cinétique de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha_{II}$ en refroidissement continu : évolution des températures de début et de fin de transformation

IV.3.1.1. Influence de la vitesse de refroidissement

Les résultats des essais DSC en refroidissement continu sont présentés dans la Figure IV.16. Les paramètres des essais DSC sont regroupés dans le tableau IV.4. On constate que la transformation $\beta \rightarrow \alpha_{II}$ est exothermique et qu'elle débute approximativement à une même température T_s pour chaque traitement de mise en solution. Par contre, la température de fin de transformation T_f est variable ; lorsque la vitesse de refroidissement augmente, T_f évolue vers des températures plus basses. Enfin, les valeurs de T_s et T_f déterminées sont en accord avec celles apparaissant dans la littérature [23,65,74].

IV.3.1.2. Influence de la température de mise en solution

La figure IV.17 illustre l'évolution de T_s en fonction de la température de mise en solution. Même à ces faibles vitesses de refroidissement, la valeur de T_s reste classiquement inférieure à celle de $T_\beta = 995 \pm 5$ °C déterminée précédemment. On constate par ailleurs que la température de début de transformation diminue lorsque la température de mise en solution augmente soit $T_s = 987 \pm 2$, 976 ± 3 et 951 ± 3 pour des mises en solution à 1050 °C, 1100 °C et 1200 °C respectivement. En effet, lorsque la température de mise en solution augmente, la taille de grains augmente (cf. figure IV.11) et donc la densité des joints de grains, considérés comme sites favorisés pour la germination de la phase α_{II} , diminue ce qui repousse T_s vers le bas.

Tableau IV.4 : Paramètres des Pics des essais DSC au refroidissement

Température de mise en solution (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/min)	Température de début de transformation T_s (°C)	Température du pic T_p (°C)	Température de fin de transformation T_f (°C)
1050	20	985	874	826
	30	989	865	804
	40	988	860	778
	50	988	859	732
1100	10	978	896	862
	20	975	880	838
	30	970	877	830
	40	977	861	783
	50	978	853	782
1200	10	947	883	848
	20	947	879	842
	30	955	874	837
	40	953	871	830
	50	954	867	821

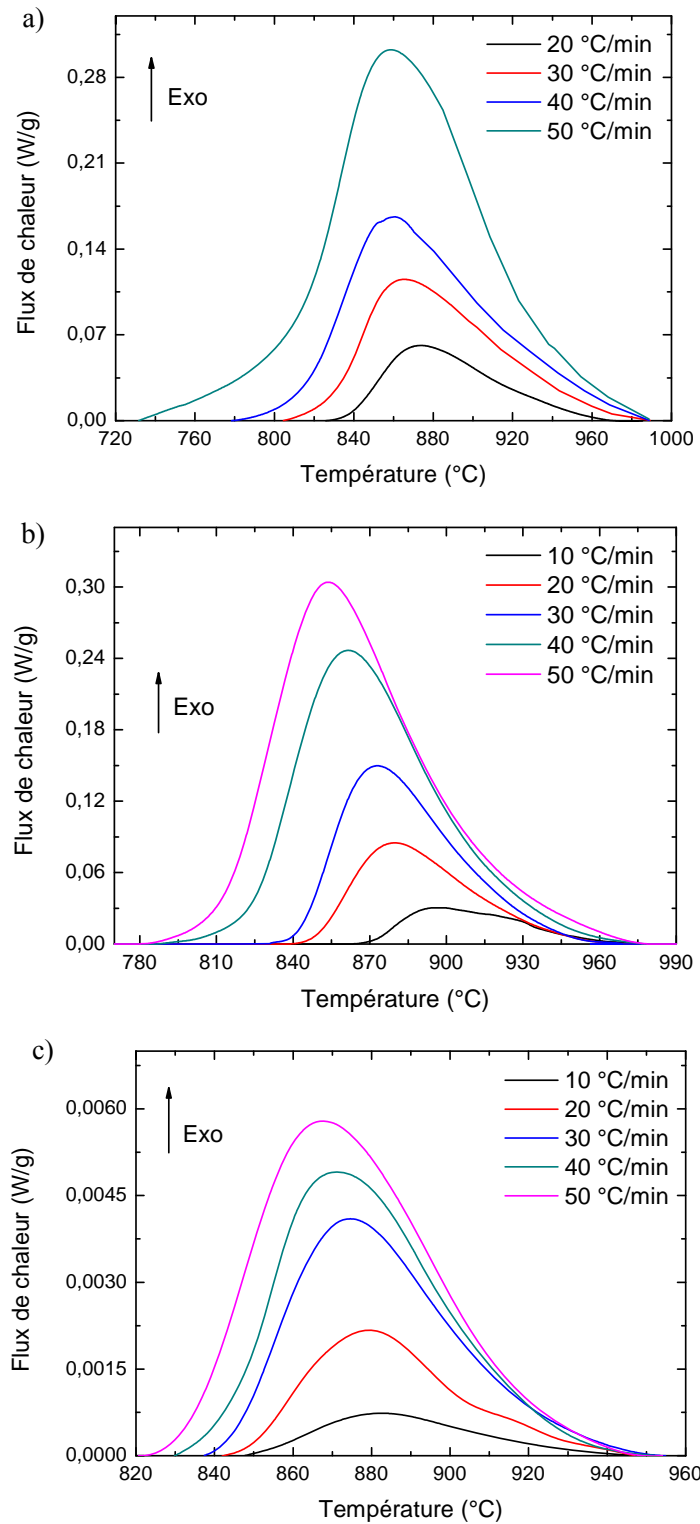


Figure IV.16 : Résultats des essais de DSC en refroidissement après mise en solution durant 20 min à : a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C

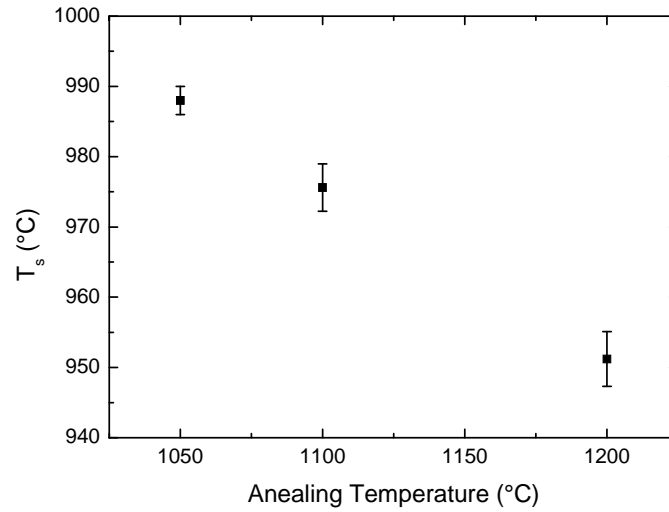


Figure IV.17 : Evolution de la température T_s de début de transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en fonction de la température de mise en solution

IV.3.1.3. Evolution de la fraction transformée

Nous avons étudié dans les paragraphes précédents les évolutions microstructurales que subit l'alliage Ti-6Al-4V durant le refroidissement. De plus les résultats des essais DSC nous ont permis d'estimer les températures T_s et T_f et de mesurer le flux de chaleur dégagé pendant cette transformation. Par conséquent, nous pouvons accéder à la fraction transformée expérimentale en rapportant la surface S_i de la partie de la courbe qui correspond à la température T_i à la surface totale S_t de la courbe (Figure IV.18). En effet, la fraction transformée expérimentale est déterminée à partir de la courbe DSC par l'expression suivante :

$$f_i = \frac{\int_{t_s}^{t_i} \frac{dh}{dt} dt}{\int_{t_s}^{t_f} \frac{dh}{dt} dt} = \frac{\int_{T_s}^{T_i} \frac{dh}{dT} dT}{\int_{T_s}^{T_f} \frac{dh}{dT} dT} \quad (\text{IV.1})$$

Où dh/dt (W/g) est la variation du flux de chaleur, t_s (s), T_s (°C), t_f (s) et T_f (°C) sont les temps et températures correspondant au début et à la fin de la transformation respectivement.

Un modèle mathématique basé sur l'équation de KM-JMA et adapté au refroidissement continu a été développé pour permettre de déterminer les différents paramètres de la cinétique de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$. Pour pouvoir utiliser l'équation de KM-JMA en conditions non-isothermes, le concept d'additivité est introduit.

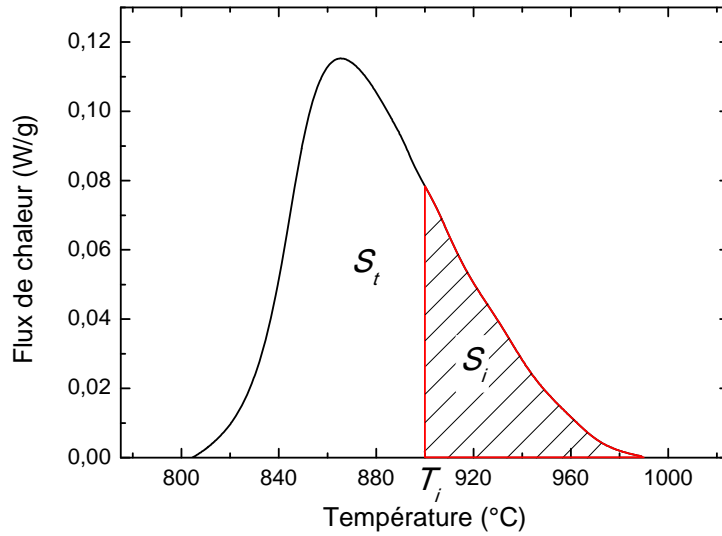


Figure IV.18 : Schéma illustratif de la méthode de calcul de la fraction transformée

En subdivisant le refroidissement continu en une succession de maintiens isothermes Δt_j , l'équation de KM-JMA permet d'écrire la fraction transformée comme suit (Figure II.8) :

$$f_i = 1 - \exp[-(k_1 \cdot t_1)^{n_1}] = 1 - \exp[-(k_2 \cdot t_2)^{n_2}] = \dots = 1 - \exp[-(k_i \cdot t_i)^{n_i}] \quad (\text{IV.2})$$

La transformation étant isochrone (vitesse de refroidissement constante), $\Delta t = \Delta t_1 = \Delta t_2 = \dots = \Delta t_j$ et le principe d'additivité peut s'écrire (en supposant la transformation additive) :

$$\frac{k_1 \cdot \Delta t}{\left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right]^{1/n_1}} + \frac{k_2 \cdot \Delta t}{\left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right]^{1/n_2}} + \dots + \frac{k_i \cdot \Delta t}{\left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right]^{1/n_i}} = 1 \quad (\text{IV.3})$$

Les travaux de Lusk et Jou [75] ont démontré que si l'indice d'Avrami n est constant, les transformations de phase obéissant au modèle de KM-JMA peuvent être considérées comme isocinétiques et par conséquent additives. Dans cette hypothèse, l'équation (IV.3) s'écrit :

$$\frac{\Delta t \cdot \sum_{j=1}^i k_j}{\left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right]^{1/n}} = 1 \quad (\text{IV.4})$$

La fraction transformée peut donc être donnée comme suit :

$$f_i = 1 - \exp \left[- \left(\Delta t \cdot \sum_{j=1}^i k_j \right)^n \right] \quad (\text{IV.5})$$

En développant l'équation (IV.5) on peut écrire :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right] = n \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^i k_j \right) + n \cdot \ln(\Delta t) = n \cdot \ln \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_j \cdot \left(1 + \frac{k_i}{\sum_{j=1}^{i-1} k_j} \right) \right] + n \cdot \ln(\Delta t) \quad (\text{IV.6})$$

Ainsi :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right] = n \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^{i-1} k_j \right) + n \cdot \ln \left(1 + \frac{k_i}{\sum_{j=1}^{i-1} k_j} \right) + n \cdot \ln(\Delta t) \quad (\text{IV.7})$$

Par conséquent :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right] = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f_{i-1}} \right) \right] + n \cdot \ln \left(1 + \frac{k_i}{\sum_{j=1}^{i-1} k_j} \right) \quad (\text{IV.8})$$

$\frac{k_i}{\sum_{j=1}^{i-1} k_j}$ étant petit et en utilisant le développement limité au voisinage de zéro $\ln(1+x) = x$,

l'équation (IV.8) devient :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f_i} \right) \right] - \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f_{i-1}} \right) \right] = n \cdot \frac{k_i}{\sum_{j=1}^{i-1} k_j} \quad (\text{IV.9})$$

La constante de vitesse k peut être exprimée dans un intervalle de température comme suit :

$$d(\ln k) = \frac{Q}{R} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{IV.10})$$

Après intégration on obtient :

$$k_i = k_s \cdot \exp\left[-\frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_i}\right)\right] \quad (\text{IV.11})$$

Où : T_s est la température de début de la transformation, k_s est la valeur de la constante de vitesse à la température T_s , Q est l'énergie d'activation de la transformation de phase et R est la constante des gaz parfaits.

En combinant les équations (IV.6) et (IV.11), l'équation (IV.10) s'écrira :

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-f_i}\right)\right] - \ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-f_{i-1}}\right)\right] = n \cdot k_s \cdot \Delta t \cdot \frac{\exp\left(-\frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_i}\right)\right)}{\left[\ln\left(\frac{1}{1-f_{i-1}}\right)\right]^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{IV.12})$$

Finalement, on obtient l'équation suivante :

$$\ln(Y_i - Y_{i-1}) + \frac{1}{n} \cdot Y_{i-1} = -\frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_i}\right) + \ln(k_s \cdot n \cdot \Delta t) \quad (\text{IV.13})$$

$$\text{Avec : } Y_i = \ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-f_i}\right)\right]$$

En traçant $\ln(Y_i - Y_{i-1}) + \frac{1}{n} \cdot Y_{i-1}$ en fonction de $\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_i}\right)$, la courbe de l'équation (IV.13)

comporte une portion linéaire sur un certain intervalle de température tel qu'on peut le voir sur la Figure IV.19. Ceci permet, donc, de déterminer l'énergie d'activation et la constante de vitesse à partir de la pente de la droite et son intersection avec l'axe des ordonnées respectivement. En effet, en donnant une première valeur à n , on pourra tracer la courbe de l'équation (IV.13) et par conséquent déterminer deux premières valeurs de k et Q et ainsi calculer une première valeur de la fraction transformée. Ensuite, la valeur de n est ajustée progressivement afin de minimiser l'écart (Δ) entre la fraction calculée et celle déterminée expérimentalement à partir de la courbe DSC considérée. Finalement, un trio de valeurs pour les paramètres cinétiques n , Q et k_s sont obtenus pour chaque courbe DSC. Un organigramme est présenté dans la Figure IV.20 pour illustrer la démarche utilisée afin de déterminer ces paramètres.

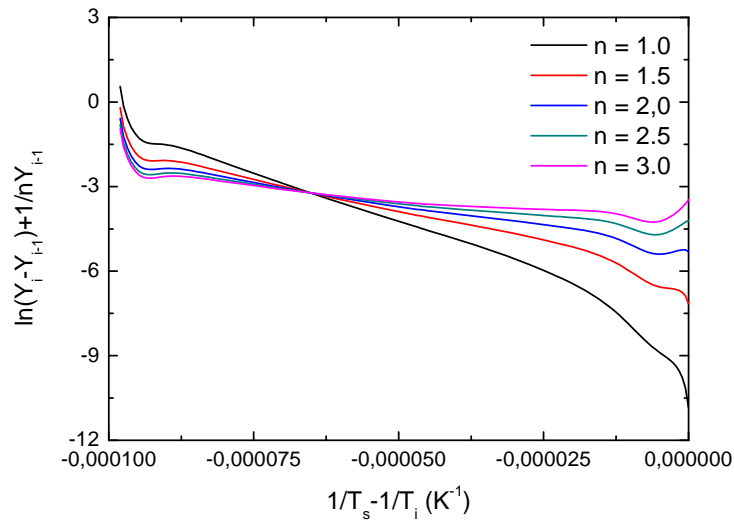


Figure IV.19 : Effet de la valeur de n sur la forme de la courbe $\ln(Y_i - Y_{i-1}) + 1/n Y_{i-1} = f(1/T_s - 1/T_i)$

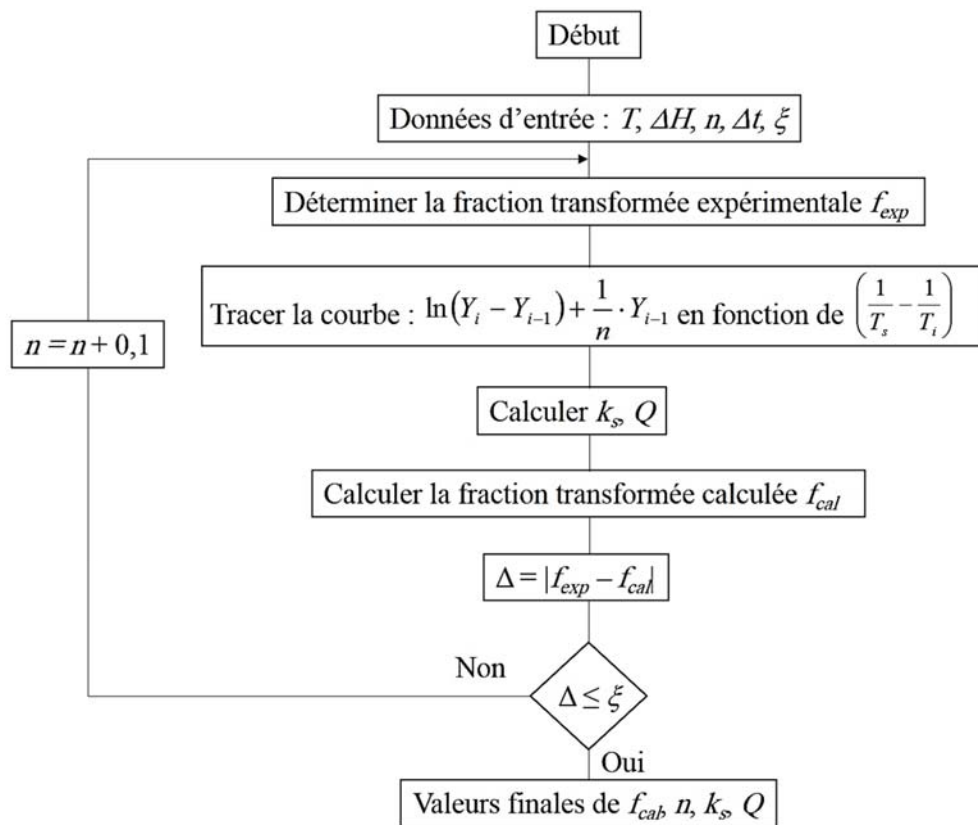


Figure IV.20 : Organigramme schématisant la procédure utilisée pour déterminer n , k_s et Q avec $\xi = 0.05$

Le choix de la valeur de n affecte grandement les valeurs de la pente et de l'intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées comme on peut le voir sur la Figure IV.19. Ainsi, les valeurs de la constante de vitesse k et par conséquent de la fraction transformée le seront tout autant tel que présenté sur la Figure IV.21 où la forme de la courbe $f(T)$ varie nettement en fonction des valeurs de n . Le tableau IV.5 regroupe les paramètres cinétiques pour les différents essais réalisés.

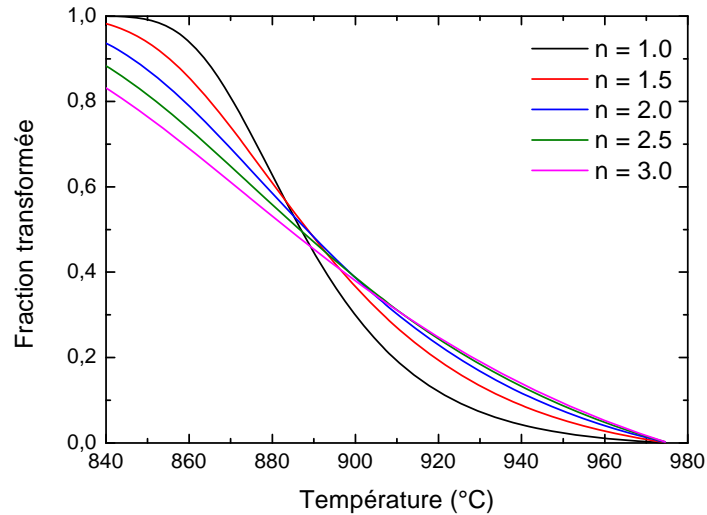


Figure IV.21 : Effet de la valeur de n sur l'évolution de la fraction transformée en fonction de la température

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques pour les différents essais réalisés

		Vitesse de refroidissement (°C/min)					Moyenne
		10	20	30	40	50	
1050	n	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Q (kJ/mol)	—	453	374	352	353	383 ± 41
	ks ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	—	2.75	5.40	6.00	7.75	
1100	n	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Q (kJ/mol)	578	575	576	553	516	560 ± 23
	ks ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	2.68	2.40	3.34	1.80	2.50	
1200	n	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Q (kJ/mol)	692	656	609	634	625	643 ± 28
	ks ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	2.73	4.97	3.81	5.74	5.32	

La valeur de n ayant donné le meilleur fit entre les courbes des fractions transformées expérimentale et calculée est égale à 1.0. Cette valeur est en concordance avec les résultats de Malinov et al. [65]. Bein et Bechet [76] ont aussi obtenus des valeurs de n comprises entre 1 et 1.2 pour les alliages de titane Ti-6.2.4.6 β -CEZ et Ti-10.2.3 ayant subi des recuits à 800, 850 °C et 700 °C respectivement. Le fait que n soit constant et égal à 1.0 semble renseigner que le mécanisme de la transformation de phase demeure inchangé durant tout le refroidissement et qu'il est compatible avec une croissance unidirectionnelle de lamelles bien qu'on ait deux morphologies de la phase α qui se forme tel qu'on l'a vu dans nos observations microstructurales. Ceci est dû au fait que durant la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha_{II}$, comme indiqué précédemment, le taux de la morphologie lamellaire α_W apparaît nettement supérieur à celui de la morphologie α_{GB} en liseré. Aaronson et al. [77] et Fujii et al. [34] ont indiqué que le liseré α_{GB} cesse de croître dès les premiers instants de la transformation et que la progression de cette dernière dépend entièrement de la croissance des lamelles α_W .

La Figure IV.22 regroupe les fractions transformées expérimentales et calculées pour les vitesses de refroidissement utilisées et les traitements de mise solution réalisés. On note l'existence d'un bon accord entre les fractions déterminées expérimentalement et celles calculées en utilisant l'équation IV.6. Ainsi, la démarche que nous proposons dans cette étude pour tenir compte du principe d'additivité est aussi efficace que celle utilisant la notion du temps fictif beaucoup plus classique [37,64]. De plus, nous constatons, comme on peut le remarquer sur le tableau IV.5 et la Figure IV.23, que la valeur de l'énergie d'activation Q diminue lorsque la température de mise en solution diminue. En fait, bien que le mécanisme de transformation reste le même (n constant), la modification de l'état microstructural de départ influence la cinétique de transformation de phase. En effet, une température de mise en solution plus élevée engendre une diminution de la densité des joints de grains et par conséquent une diminution des sites possibles pour la germination de la phase α_{II} et retarde la transformation de la phase β en abaissant la température de début de transformation. Ainsi, la transformation devient plus difficile à avoir lieu comme on peut le constater si on tient compte de la valeur de l'énergie d'activation. La Figure IV.24 montre l'évolution de la constante de vitesse k en fonction de la température. On constate que k ne dépend pas de la vitesse de refroidissement mais est essentiellement dépendante de la température lors de l'essai et de la température de mise en solution.

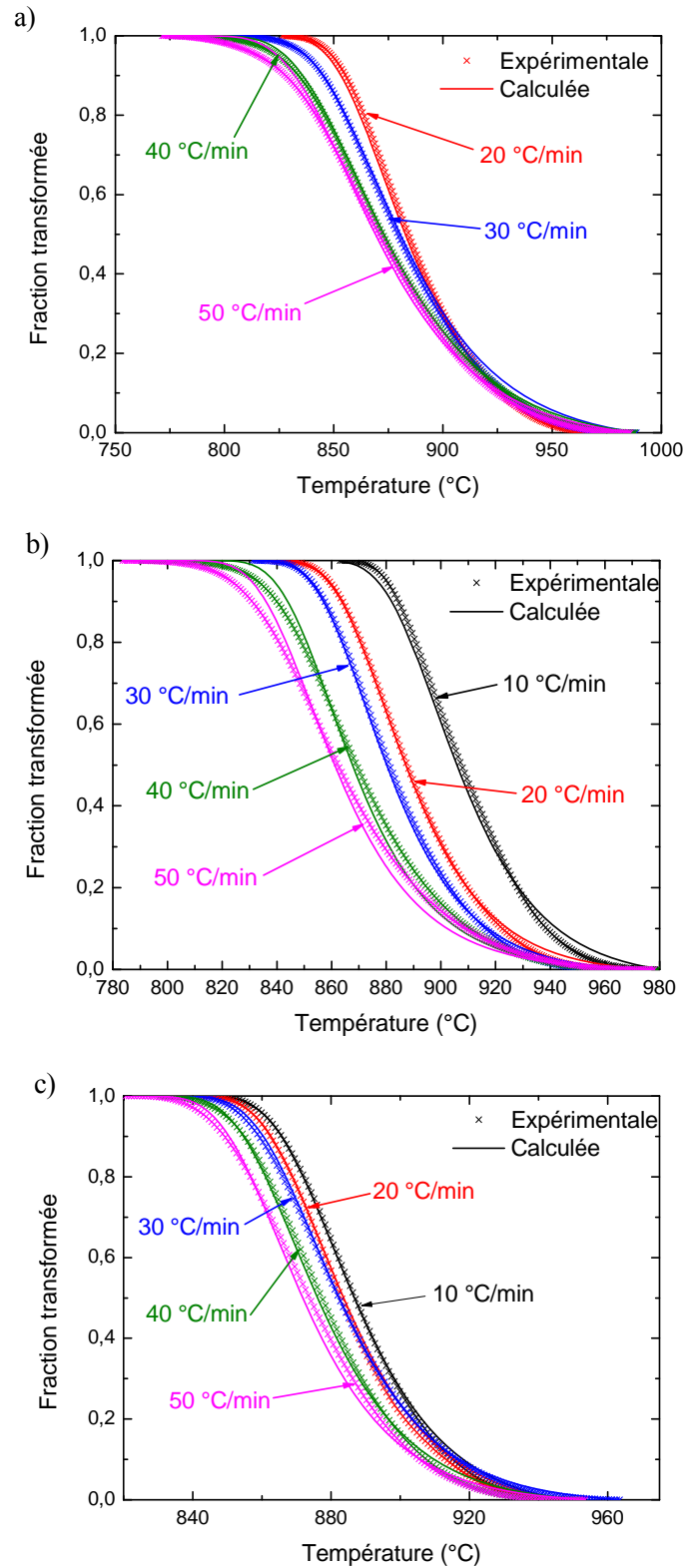


Figure IV.22 : Evolution de la fraction transformée en fonction de la température après mise en solution à : a) 1050 °C, b) 1100 °C, 1200 °C

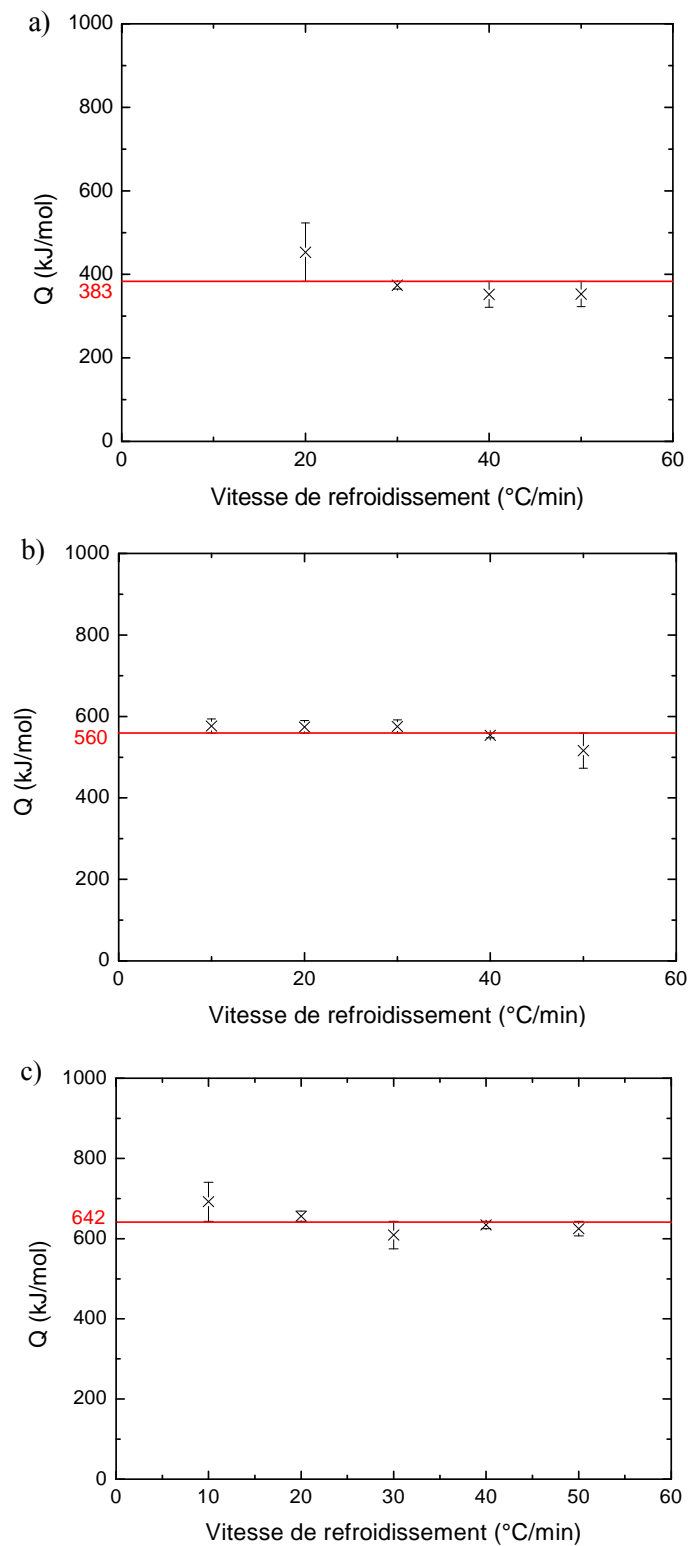


Figure IV.23 : Evolution de l'énergie d'activation avec la vitesse de refroidissement après mise en solution à : a) 1050 °C, b) 1100 °C, 1200 °C

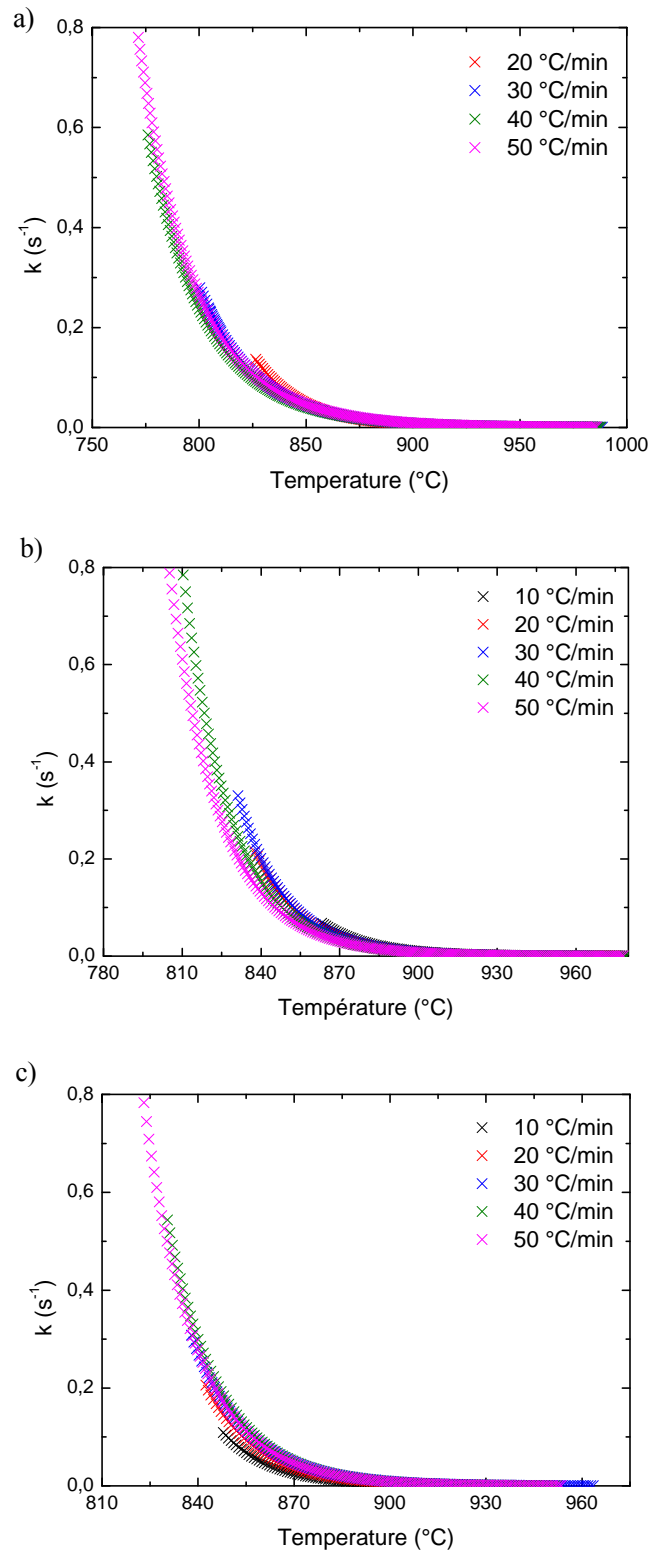


Figure IV.24 : Evolution de la constante de vitesse k en fonction de la température lors des refroidissements après mise en solution à : a) 1050 $^{\circ}C$, b) 1100 $^{\circ}C$, c)

IV.3.1.4. Mécanisme de formation des lamelles α_W

Tel que nous l'avons mentionné précédemment, la germination de la phase α_{II} à partir de la phase β a lieu en respectant la RO de Burgers. Cela sous-entend que l'interface α/β peut être considérée soit cohérente ou semi-cohérente [78]. La faible mobilité de ce type d'interface ainsi que leurs faibles facteurs d'accommodation rendent difficile la croissance continue des lamelles α_W . Afin de contourner cette difficulté, des marches sont créées sur ces interfaces planes et c'est le mouvement de ces marches qui assure l'épaississement de ces lamelles en rejetant l'excès de vanadium vers les régions avoisinantes (entre les lamelles α_W) ce qui permet de stabiliser la phase β dans ces zones comme on peut le voir sur la cartographie EDX de la Figure IV.25 où les régions riches en vanadium apparaissent en clair. Ces marches ont déjà été mentionnées dans les travaux d'Enomoto et Fujita [79] au niveau des directions les plus longues sur les lamelles α_W dans un alliage binaire Ti-5.4% at. Dans le cas de l'alliage Ti-6Al-4V, Ohmori et al. [30] ont proposé par conséquent un modèle de croissance des lamelles α_W combinant la diffusion du vanadium avec un mode de cisaillement responsable de la forme aigue observée sur les extrémités des lamelles. De plus, les énergies d'activation pour la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en refroidissement sont largement supérieures à celle de diffusion du vanadium dans la phase β qui est d'environ 123 kJ/mol ou 145 kJ/mol tel que rapporté dans la littérature [80,81]. Il est ainsi possible d'admettre que la diffusion du vanadium à elle seule ne suffit pas pour que la croissance des lamelles α_W ait lieu et que d'autres mécanismes (que nous avons cités ci-dessus) doivent être pris en considération. En conclusion, le mécanisme de croissance des lamelles α_W durant le refroidissement continu combine un mode contrôlé par la réaction aux interfaces semi-cohérentes α/β responsable de la formation des marches, un mode contrôlé par la diffusion du vanadium (partitionnement du vanadium dans la phase β entre les lamelles α_W) permettant le mouvement de ces marches et enfin un mécanisme de cisaillement.

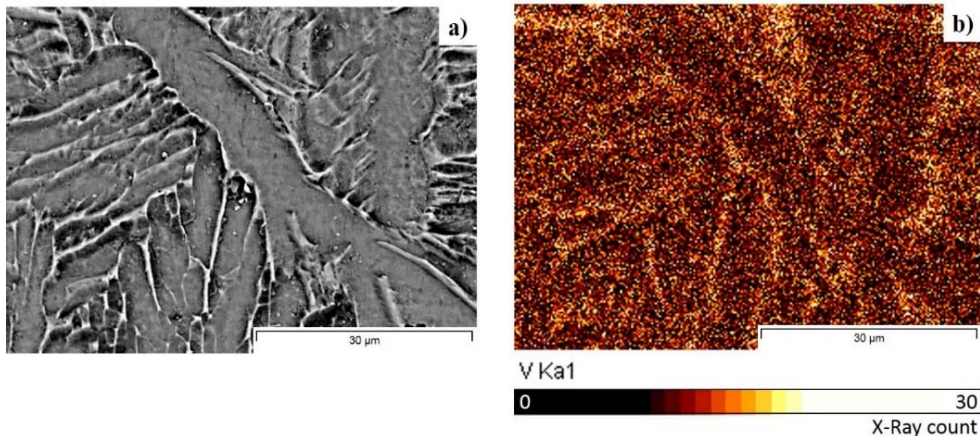


Figure IV.25 : Distribution du vanadium à l'intérieur et au voisinage des lamelles α_W après mise en solution à 1100 °C pendant 20 min suivie d'un refroidissement à 40 °C/min: a) Micrographie en ES, b) Cartographie EDX

IV.3.2. Cinétique de la transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ en chauffage continu

Le même modèle de cinétique utilisé pour le refroidissement continu a été adapté et utilisé pour la cinétique de transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ en chauffage continu. La Figure IV.26 regroupe les résultats des essais DSC pour les différentes vitesses de chauffage. La température de début de transformation augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffage tandis que la température de fin de transformation T_f est quasiment constante, sauf pour la vitesse de chauffage de 10 °C/min où elle est légèrement inférieure. Aux vitesses de chauffage supérieures à 10 °C/min T_f est supérieure au $T_\beta = 995$ °C qui a été déterminé dans le premier paragraphe de ce chapitre. Cette différence peut être attribuée d'une part aux incertitudes sur les mesures expérimentales par DSC mais aussi à l'effet classique d'hystérésis au chauffage sur les températures de transformation qui est plus important pour T_s que pour T_f . Les tableaux IV.6 et IV.7 regroupent les différents paramètres des pics ainsi que les paramètres cinétiques pour l'ensemble des essais réalisés au chauffage.

Tableau IV.6 : Paramètres des pics des essais DSC au chauffage

Vitesse de chauffage (°C/min)	Température de début de transformation T_s (°C)	Température du pic T_p (°C)	Température de fin de transformation T_f (°C)
10	786	943	998
20	779	944	1019
30	796	953	1015
40	818	965	1012
50	866	975	1015

Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques pour les différents essais réalisés au chauffage

	Vitesse de chauffage (°C/min)					Moyenne
	10	20	30	40	50	
n	1.4	1.4	1.5	1.3	1.4	1.4 ± 0.1
Q (kJ/mol)	331	328	313	333	313	324 ± 9
k_s ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	0.84	0.60	1.5	3.35	4.55	

La Figure IV.27 présente l'évolution de la fraction transformée en fonction de la température. On peut clairement voir l'existence d'un bon accord entre les fractions transformées expérimentales et celles calculées. Par ailleurs comme pour le refroidissement continu, on peut considérer, compte tenu des incertitudes de détermination de Q notamment, que la constante de vitesse ne dépend essentiellement que de la température (Figure IV.28). Les valeurs de l'énergie d'activation, de l'indice d'Avrami et de k_s obtenues lors du chauffage continu sont données dans le tableau VI.7. Des valeurs moyennes $Q = 324 \pm 9$ kJ/mol et $n = 1.4 \pm 0.1$ ont été obtenues. On remarque que la valeur moyenne de n obtenue lors du chauffage est presque égale au ratio $3/2$ qui correspond dans le cas des transformations isothermes, et tel qu'indiqué par Christian [45], à la croissance de germes sous forme sphériques lorsque la transformation de phase est contrôlée par la diffusion.

En ce qui concerne l'énergie d'activation, la valeur moyenne que nous avons calculée est supérieure à celle calculée par Shah et al. [82] qui trouvent une énergie d'activation de l'ordre de 235 kJ/mol. Ils ont admis dans leur travail que la transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ est contrôlée par la diffusion du vanadium. Cependant, aussi bien la valeur d'énergie d'activation que nous calculons et celle obtenue par Shah et al. sont plus élevées que l'énergie d'activation pour la diffusion du vanadium dans la phase β dans l'intervalle de température (900 – 1540 °C). On constate aussi que la valeur moyenne de l'énergie d'activation pour la transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ obtenue dans ce travail est très

proche de celle calculée en utilisant la méthode de Kissinger [83] (soit 326 kJ/mol voir Figure IV.29). En fait, la méthode que nous proposons dans ce travail permet de calculer l'énergie d'activation pour chaque vitesse de refroidissement ou de chauffage tandis que la méthode de Kissinger requiert au moins trois vitesses de chauffage pour pouvoir l'estimer.

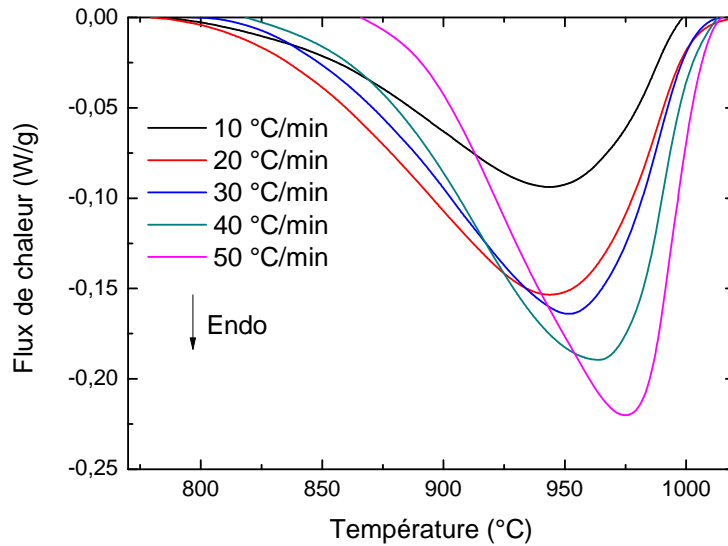


Figure IV.26 : Résultats des essais DSC lors du chauffage

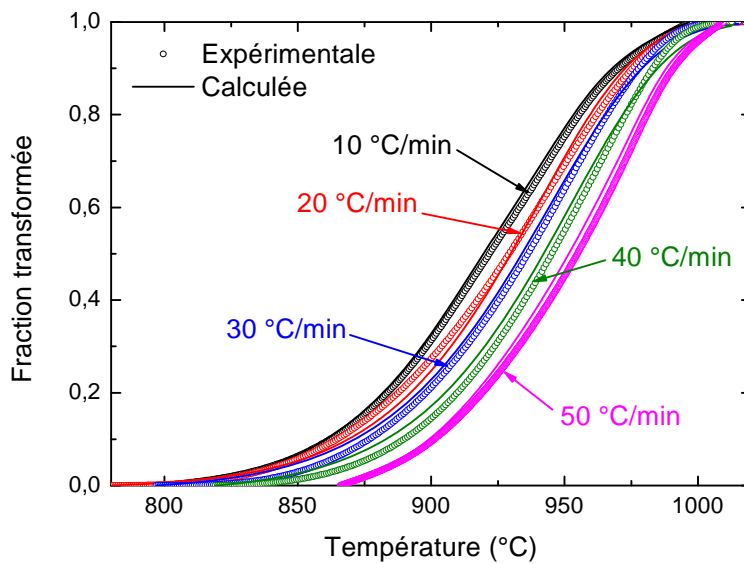


Figure IV.27 : Evolution de la fraction transformée en fonction de la température

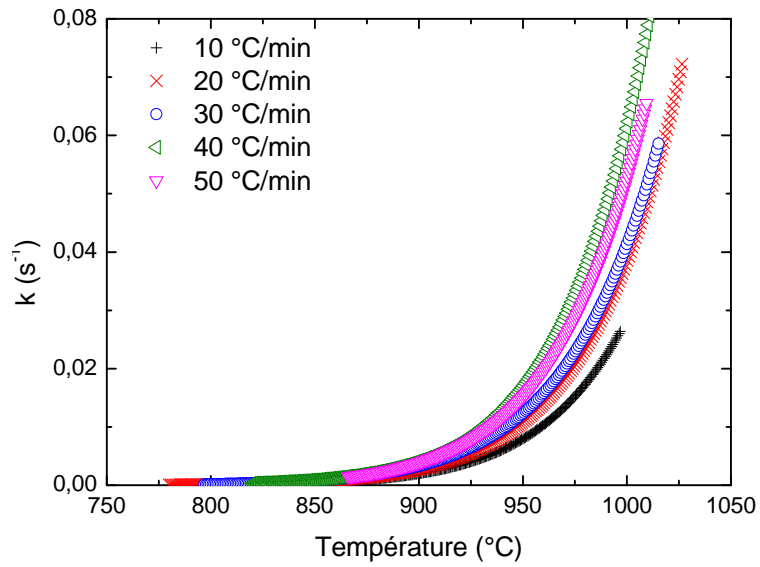


Figure IV.28 : Evolution de la constante de vitesse k en fonction de la température

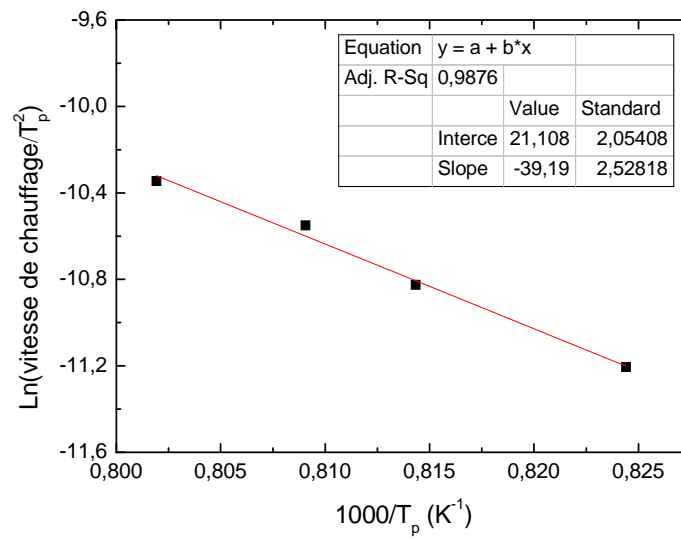


Figure IV.29 : Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger

IV.3.3. Cinétique de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ en conditions isothermes

Ce chapitre est dédié au traitement des résultats des essais de résistivimétrie in-situ sur machine Gleeble. Il concerne l'étude des cinétiques de décomposition de la phase β_m en phase α_{II} après mise en solution dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$) à 800 °C suivie de trempe interrompues. Rappelons d'abord que le choix d'une température de mise en solution inférieure à M_s a permis de s'affranchir de la transformation martensitique durant les trempes interrompues. Lors de maintien isothermes, les changements de phase se produisant ne concerneront que la phase β_m . En effet, tel que nous l'avons souligné dans le chapitre I, durant les revenus dans le domaine biphasé, la phase α_I n'est sujette à aucune transformation excepté un grossissement des grains qui ne se manifeste qu'après une longue durée de maintien.

A titre d'exemple, on présente les résultats de cinétique de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ pour le traitement de trempe interrompue sur la machine Gleeble à 750 °C après mise en solution à 800 °C pendant 5 min. L'évolution de la fraction transformée expérimentale en fonction du temps de maintien est donnée dans la Figure IV.30. La courbe présente une forme sigmoïdale typique des transformations obéissant à l'équation de KM-JMA. Ceci est confirmé en traçant la courbe : $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f} \right) \right] = g[\ln(t)]$ (Figure IV.31). En effet, cette courbe a la forme d'une droite dont la pente est l'indice d'Avrami n .

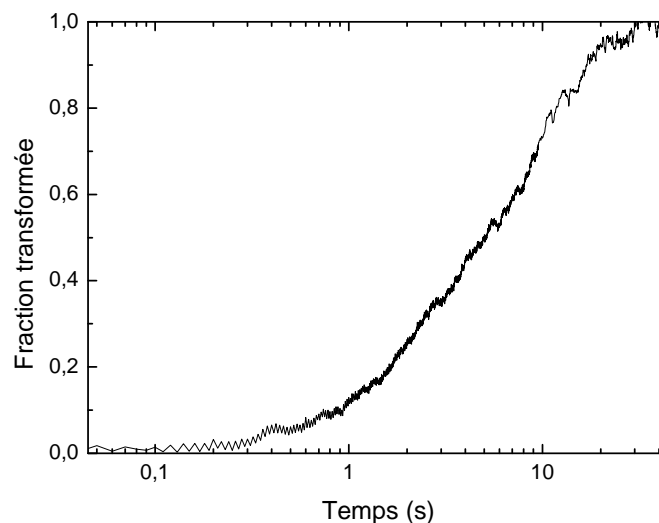


Figure IV.30 : Evolution de la fraction transformée en fonction du temps. Trempe interrompue à 750 °C

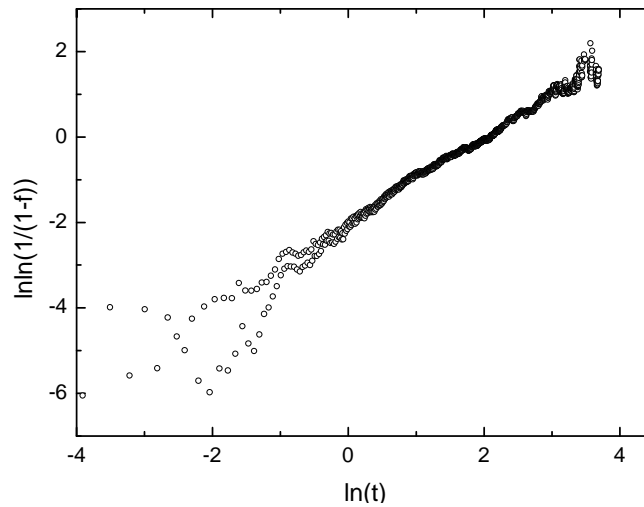


Figure IV.31 : Evolution de $\ln(\ln(1/(1-f)))$ en fonction de $\ln(t)$. Trempe interrompue à 750 °C

La Figure IV.32 compare l'évolution des fractions transformées expérimentale et calculée en fonction du temps de maintien (avec $n = 1.02$ et $k = 0.14 \text{ s}^{-1}$). On remarque sur cette figure un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées de la fraction transformée.

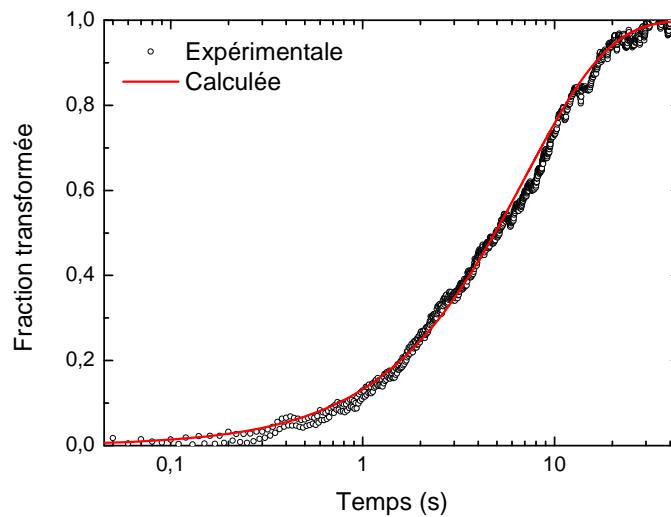


Figure IV.32 : Evolution des fractions transformées expérimentale et calculée en fonction du temps. Trempe interrompue à 750 °C

Les Figures IV.33 et IV.34 rassemblent les évolutions des fractions transformées expérimentale et calculée en fonction du temps de maintien pour l'ensemble des températures de maintien utilisées (trempes interrompues après mise en solution à 800 °C pendant 5 min). On constate que les cinétiques de transformation sont d'autant plus

décalées vers les temps de maintien courts que la température de maintien est plus élevée. Ainsi, bien que la force motrice pour la transformation de phase (under-cooling) soit faible lorsque la température de maintien est élevée, la transformation à cette température est plus rapide. Ceci est peut-être dû au fait que le mouvement des interfaces ainsi que la diffusion du vanadium sont des mécanismes thermiquement activés ; leurs vitesses augmentent lorsque les températures de maintien sont élevées.

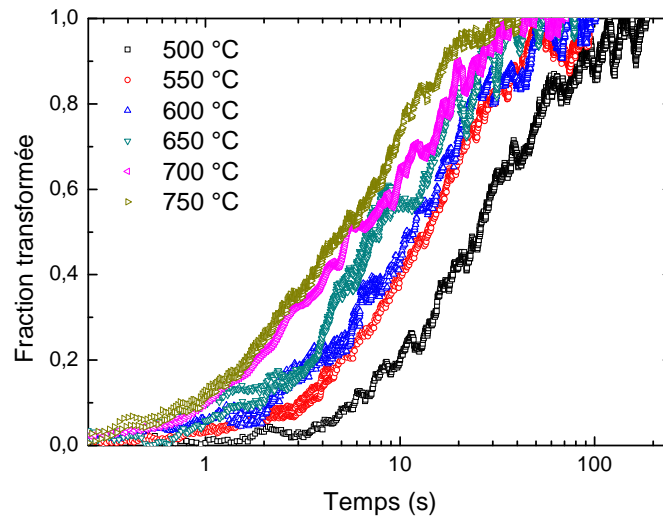


Figure IV.33 : Evolution de la fraction transformée expérimentale en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures

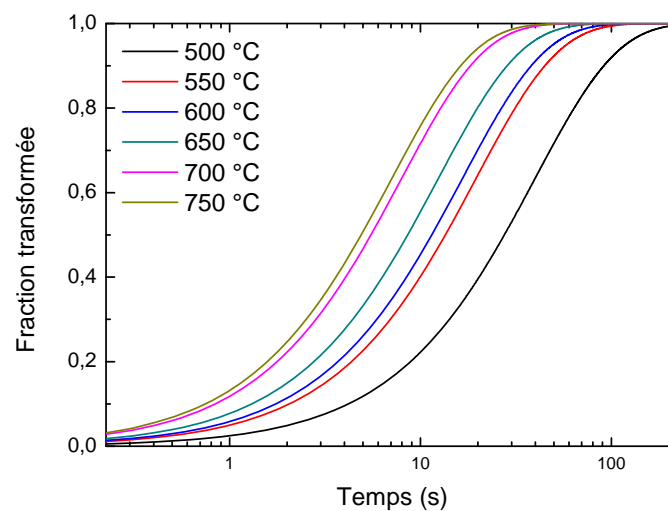


Figure IV.34 : Evolution de la fraction transformée calculée en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures

La Figure IV.35 présente l'évolution de la différence entre les valeurs des fractions expérimentale et calculée f_{exp} et f_{cal} respectivement en fonction du temps. On voit clairement que cette différence reste faible durant la durée totale des différents maintiens réalisés. Ceci reflète le bon accord entre les fractions expérimentale et calculée compte tenu d'un signal de résistivité expérimental relativement bruité, lié aux faibles valeurs de la résistivité électrique de l'échantillon.

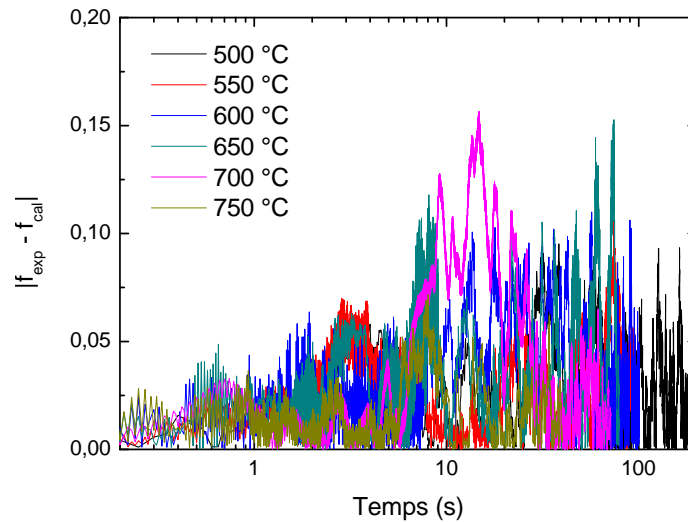


Figure IV.35 : Evolution de la différence $|f_{exp} - f_{cal}|$ en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures

L'évolution de la vitesse de transformation calculée avec le temps est donnée dans la Figure IV.36. La vitesse de transformation est obtenue en dérivant l'expression donnant la fraction transformée par rapport au temps. Le tableau IV.8 récapitule l'ensemble des valeurs de n et k obtenus pour les différents maintiens isothermes étudiés.

On remarque que la valeur moyenne de l'indice d'Avrami $n = 1.0$ est identique à celle obtenue lors du refroidissement continu. Ce qui confirme que ce dernier peut être assimilé à une succession de maintiens isothermes et que le modèle de KM-JMA initialement utilisé pour les transformations de phase isothermes peut être adapté pour les transformations de phase isochrones (chauffage ou refroidissement continu à vitesse constante) à condition que ces dernières soient additives (i.e. n est constant durant toute la transformation).

On note aussi à partir de la Figure IV.36 et du tableau IV.8 que df/dt et k diminuent lorsque la température de maintien diminue. Comme constaté expérimentalement, plus la température de maintien est faible plus la vitesse de transformation est faible.

Tableau IV.8 : Paramètres cinétique de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ en conditions isothermes

	Température de maintien (°C)					
	750	700	650	600	550	500
n	1.02	0.99	0.98	1.01	1.02	1.00
k (s ⁻¹)	0.14	0.12	0.08	0.05	0.04	0.03

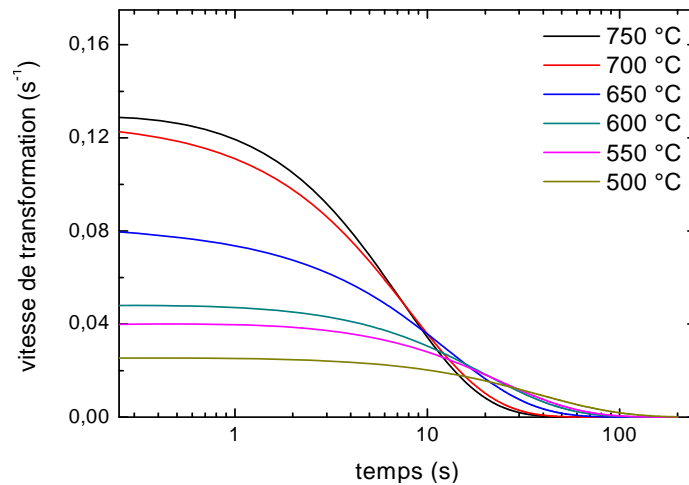


Figure IV.36 : Evolution de la vitesse de transformation en fonction du temps. Trempe interrompue à différentes températures

La Figure IV.37 présente l'évolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$. Cette courbe permet de déterminer l'énergie d'activation pour la transformation en calculant la pente des portions linéaires. On peut remarquer sur cette figure l'existence de deux pentes différentes, on obtient par conséquent deux valeurs d'énergies d'activation tel que mentionné sur la figure. Notons que les valeurs des énergies d'activation obtenues sont très faibles comparées à celles calculées pour la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en refroidissement continu. Ceci peut s'expliquer tout d'abord par le fait que les températures de mise en solution dans le cas des refroidissements continus (1050, 1100 et 1200 °C) sont largement supérieures à celle utilisée pour la transformation isotherme (800 °C). Nous avons en effet mis en évidence précédemment l'effet de la microstructure de départ sur les paramètres cinétiques et plus particulièrement sur l'énergie d'activation qui diminue lorsque la température de mise en solution baisse. Ajoutons à cela le fait que la sursaturation (qui est la force motrice pour la croissance de la phase α_{II}) est faible lorsque la vitesse de refroidissement est faible (essais DSC) comparée à la trempe interrompue. Le fait d'obtenir deux valeurs d'énergie d'activation selon la température de maintien isotherme avec une température de transition

entre 600 °C et 650 °C peut laisser supposer l'existence d'un changement de mécanisme de la transformation dans cette gamme de température.

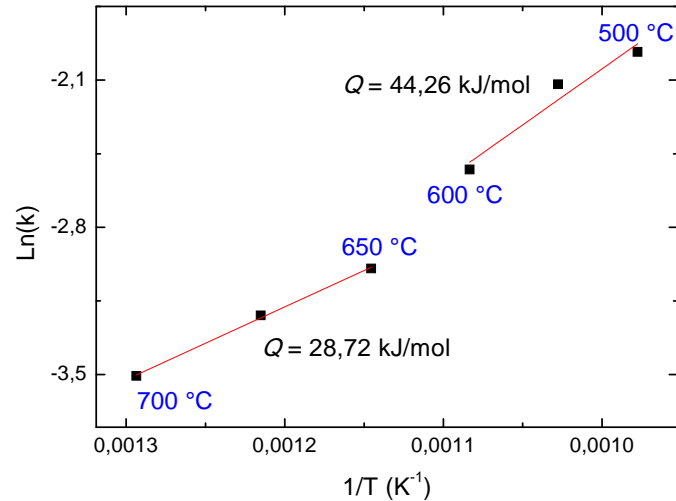


Figure IV.37 : Détermination de l'énergie d'activation pour la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ pendant un maintien isotherme après trempe à partir de 800 °C

IV.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'ensemble des résultats obtenus qui ont permis de suivre les évolutions engendrées par les différents cycles thermiques imposés et de déterminer les différents paramètres cinétiques pour les transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ en chauffage/refroidissement continu et durant des maintiens isothermes après mise en solution dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$). Nous avons aussi essayé de proposer un modèle permettant d'adapter l'équation de KM-JMA (usuellement utilisée pour les transformations de phase isothermes) pour l'étude des cinétiques de transformations de phase non-isothermes. Le modèle a donné satisfaction dans la mesure où nous obtenons la même valeur de n que celles rapportées dans la littérature pour le même alliage ayant subi des cycles thermiques similaires aux nôtres. La particularité du modèle proposé est qu'il permet de calculer l'énergie d'activation pour chaque vitesse de chauffage/refroidissement contrairement à la méthode de Kissinger. Les énergies d'activation déterminées tant au chauffage qu'au refroidissement sont supérieures à celle de la diffusion du vanadium dans la phase β ce qui laisse supposer que les transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ au chauffage et au refroidissement ne sont pas seulement contrôlées par la diffusion du vanadium mais que d'autres mécanismes peuvent intervenir. Les caractérisations

microstructurales des échantillons DSC après refroidissement continu ont permis ainsi de proposer des mécanismes pour la formation des lamelles α_W en refroidissement continu qui combinerait un mode contrôlé par la réaction aux interfaces semi-cohérentes α/β responsable de la formation de marches, un mode contrôlé par la diffusion du vanadium permettant le mouvement de ces marches et enfin un mécanisme de cisaillement. Pour les essais de maintien isotherme après trempe interrompue depuis le domaine $\alpha + \beta$, la présence de deux valeurs d'énergie d'activation différentes selon la gamme de température de maintien peut être aussi liée à une différence de mécanisme pour la transformation $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$.

Chapitre V

Chapitre V : Simulation et modélisation de la cinétique de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha$

Introduction

La simulation ainsi que la modélisation que nous réalisons dans ce chapitre concernent la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ durant un maintien isotherme. En fait, l'équation de KM-JMA sur laquelle sont basés nos travaux de simulation et de modélisation est initialement proposée pour les transformations de phase à température constante. Ainsi, les vitesses de germination et de croissance déterminées dans ce chapitre ne dépendent pas de la température mais seulement du temps. Les données d'entrée nécessaires pour réaliser la simulation et la modélisation sont généralement issues des résultats expérimentaux. Cependant, n'ayant pas pu obtenir des résultats probants concernant l'analyse microstructurale des échantillons ayant subi les essais sur la machine Gleeble 3500, nous nous sommes basés sur les résultats de Semiatin et al. [22] qui ont étudié les évolutions microstructurales que subit l'alliage Ti-6Al-4V durant des cycles thermiques dans le domaine biphasé $\alpha_I + \beta_m$ pour estimer nos données d'entrée.

V.1. Simulation de la précipitation de la phase α_{II}

Nous discuterons dans ce chapitre les résultats obtenus suite à la simulation de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ durant des maintiens isothermes après mise en solution dans le domaine biphasé suivie d'une trempe interrompue. La Figure V.1 montre l'évolution des fractions transformées expérimentale et simulée en fonction du temps de maintien. Les hypothèses introduites dans le logiciel MatCalc pour réaliser la simulation (taille des grains β , identification des sites de germination, limite maximale de la fraction massique en vanadium dans la phase α , forme lamellaire des précipités...etc.) ont permis d'obtenir un bon accord entre la fraction transformée expérimentale et celle simulée. Le tableau V.1 regroupe les données d'entrée utilisées pour réaliser cette simulation.

Tableau V.1 : Paramètres d'entrée pour réaliser la simulation sur MatCalc

Taille du grain β_m	20 μm [22]
Composition chimique du système (% massique)	90% Ti, 6% Al, 4% V
Sites de germination	Joints de grains et dislocations
Facteur de forme $f(c/a)$	0.1
Densité de dislocations	$\rho_d = 4 \cdot 10^{10} \pm 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2} \quad 500 \leq T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ $\rho_d = 4 \cdot 10^9 \pm 1 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2} \quad 650 \leq T \leq 750 \text{ }^\circ\text{C}$
Contrainte sur %vanadium dans la phase α	$\leq 2\%$ (% massique)
Taille des classes	250
Modèle de germination	Becker – Döring
Modèle pour la composition du germe	Ortho – équilibre
Force motrice pour la croissance	Basé sur la taille des classes SFFK

Tel que nous l'avons mentionné précédemment (paragraphe IV.3.1.3), le liseré α_{GB} cesse de croître dès les premiers instants de la transformation et c'est la formation et la croissance des lamelles α_W qui dominent la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha_{II}$. Ainsi, on a choisi une valeur du facteur de forme $f(c/a)$ qui rend compte de la forme lamellaire des précipités. Par ailleurs, nous avons rajouté une contrainte dans la composition du précipité telle que la teneur en vanadium dans la phase α ne dépasse pas 2% massiques [84]. Nous avons utilisé dans notre simulation une taille de classes élevée (250) afin d'avoir une meilleure précision dans les résultats même si cela engendre un temps de calcul relativement élevé. Le modèle de Becker – Döring a été choisi dans ce travail avec la vitesse de germination qui s'exprime dans ce modèle comme suit [85] :

$$I = \beta^* N_0 Z \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{RT}\right] \quad \text{V.1}$$

Où : β^* est la vitesse de condensation des atomes du soluté, N_0 est le nombre de sites de germination, Z est le facteur de Zeldovich et ΔG^* est l'énergie d'activation pour la germination. Le modèle Ortho – équilibre sous-entend l'existence d'un état d'équilibre au niveau de l'interface α_W/β . Enfin, la force motrice pour la croissance des classes est basée sur le modèle SFFK (Svoboda-Fischer-Fratzl-Kozeschnik) qui est un modèle de calcul par classe basé sur le principe d'extremum d'Onsager. Dans ce modèle, on s'intéresse à l'évolution de groupes de particules (classes) présentant les mêmes propriétés physiques (taille, forme, composition) plutôt qu'à celle de particules individuelles. Enfin, la densité de dislocation ρ_d a été ajustée pendant la simulation afin d'obtenir un meilleur accord entre les fractions transformées expérimentales et simulées.

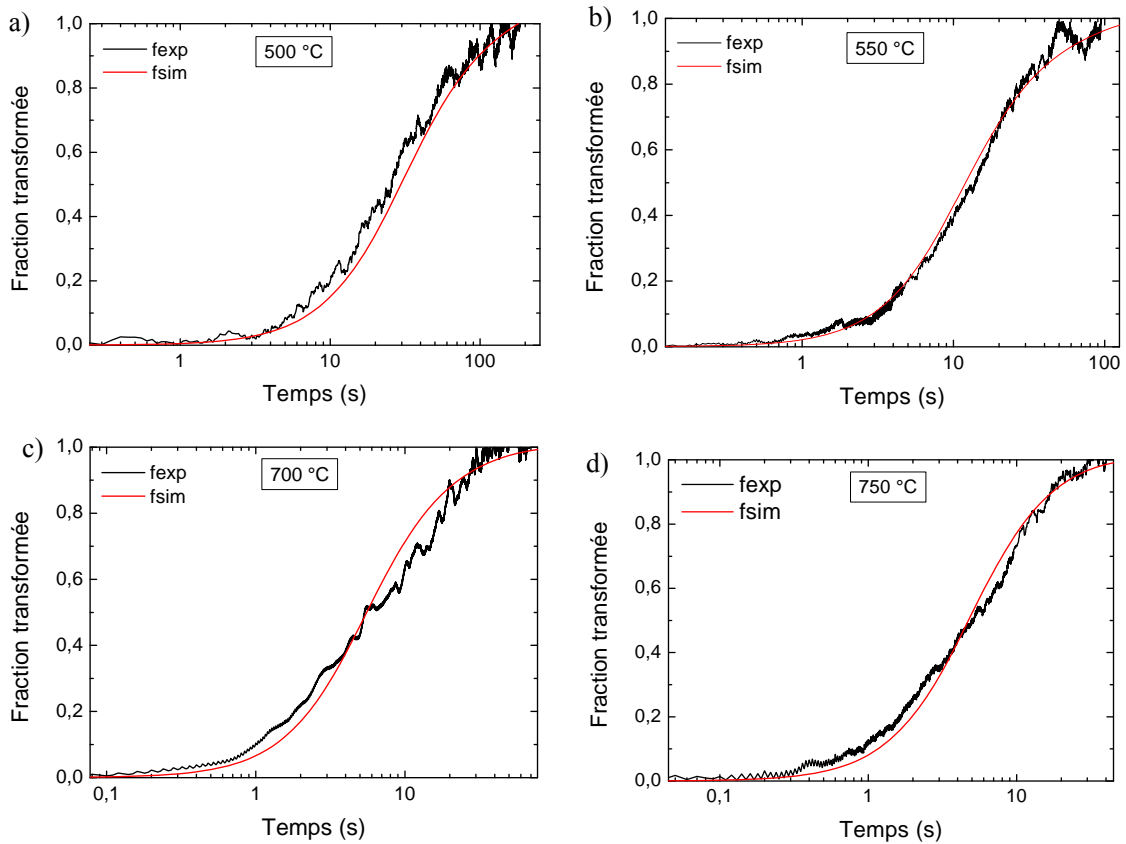


Figure V.1 : Evolution des fractions transformée expérimentale et simulée en fonction du temps : a) maintien à 500 °C, b) maintien à 550 °C, c) maintien à 700 °C, d) maintien à 750 °C

La simulation sur MatCalc nous a aussi permis d'accéder à l'évolution des vitesses de germination I et au nombre de précipités en fonction du temps (Figure V.2). On remarque sur cette figure que toutes les courbes $I = f(t)$ présentent un maximum. En effet, aux premiers instants de la transformation, la germination est rapide et va en augmentant jusqu'à atteindre une valeur maximale I_{max} . Ensuite elle diminue tout en étant en compétition avec la vitesse de croissance des germes formés jusqu'à s'annuler laissant place à la seule croissance des précipités formés. La Figure V.2 montre aussi l'évolution du nombre de précipités en fonction du temps. On remarque qu'il augmente très rapidement jusqu'à atteindre un nombre de précipités maximal puis se stabilise à cette valeur pour le reste de la transformation. On note que le moment où le nombre maximal de précipités est atteint correspond à la fin de germination. De plus, le nombre de précipités ne diminue pas durant la transformation, ce qui signifie qu'il n'y a pas de phénomène de coalescence (plus correctement appelé mûrissement d'Oswald) à la fin de transformation. En effet, les précipités α_w ayant la forme de lamelles sont séparés par la phase β qui empêche leur

coalescence, ainsi, toutes ces lamelles croissent jusqu'à croiser d'autres lamelles qui stoppent leur croissance.

On note aussi que nous obtenons les valeurs de vitesse de germination les plus grandes lorsque la température de maintien est élevée (Figure V.3). La vitesse de germination est en effet un phénomène thermiquement activé et dépend, entre autres, de la capacité du germe formé à rester stable mais aussi de l'aptitude des atomes de vanadium rejetés par ce germe stable à rester dans la phase β plutôt que de revenir vers le germe α . Ainsi, bien que la force motrice de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha$ (sursaturation) soit faible lorsque la température de maintien est proche de la température de mise en solution, la vitesse de diffusion élevée du vanadium à ces températures permet d'avoir des vitesses de germination élevées.

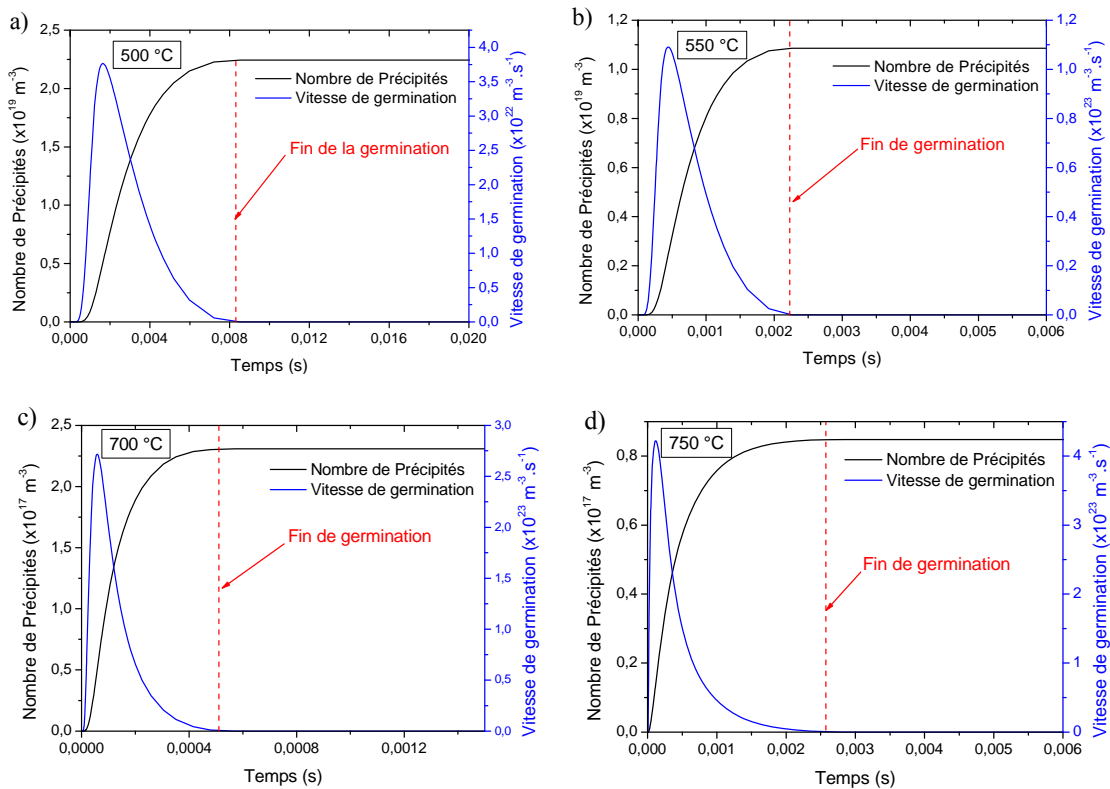


Figure V.2 : Evolution de la vitesse de germination et du nombre de précipités en fonction du temps de maintien : a) maintien à 500 °C, b) maintien à 550 °C, c) maintien à 700 °C, d) maintien à 750 °C

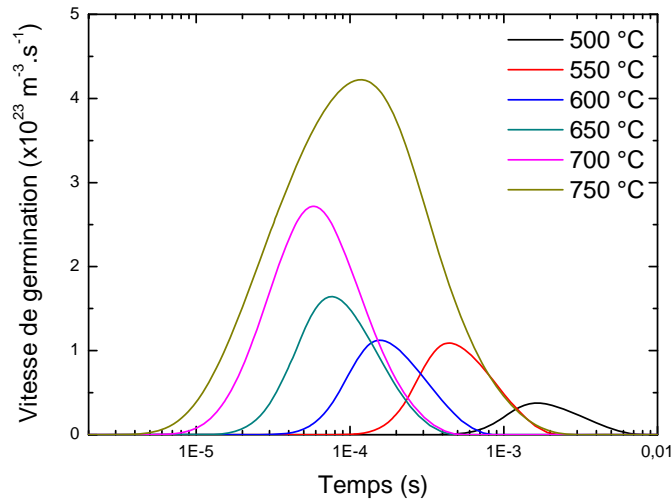


Figure V.3 : Evolution de la vitesse de germination en fonction du temps de maintien à différentes températures

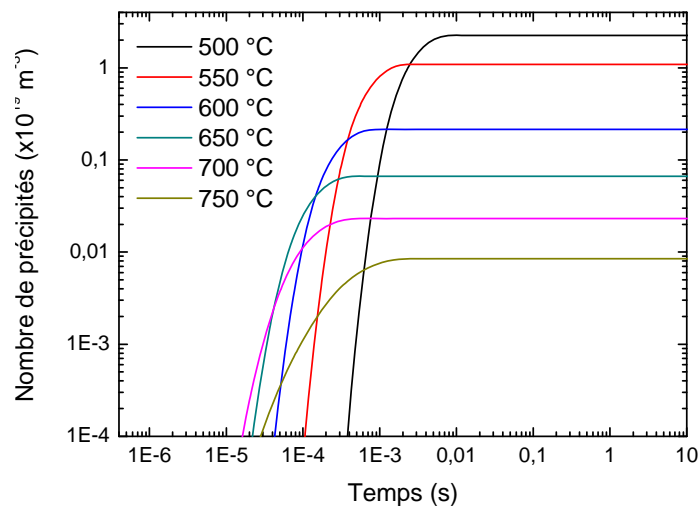


Figure V.4 : Evolution du nombre de précipités α_{II} en fonction du temps de maintien à différentes températures

La Figure V.4 compare l'évolution du nombre de précipités en fonction du temps de maintien pour toutes les températures de maintien expérimentalement testées. On constate que contrairement à la vitesse de germination, le nombre de précipités diminue lorsque la température de maintien augmente. Les courbes de distribution des précipités présentées en Figure V.5, montrent en effet, que la largeur des lamelles α_W augmente lorsque la température de maintien augmente. Ceci peut être dû au fait que la croissance des lamelles dépend du mouvement des atomes de vanadium de la phase α_{II} vers la phase β . Ce mouvement étant thermiquement activé, l'élévation de la température de maintien

engendre des vitesses de diffusion des atomes et des vitesses de mouvement de l'interface β/α élevées qui favorisent des largeurs de lamelles élevées. De plus, lorsque la largeur des lamelles est élevée leur nombre devient plus faible et vice versa.

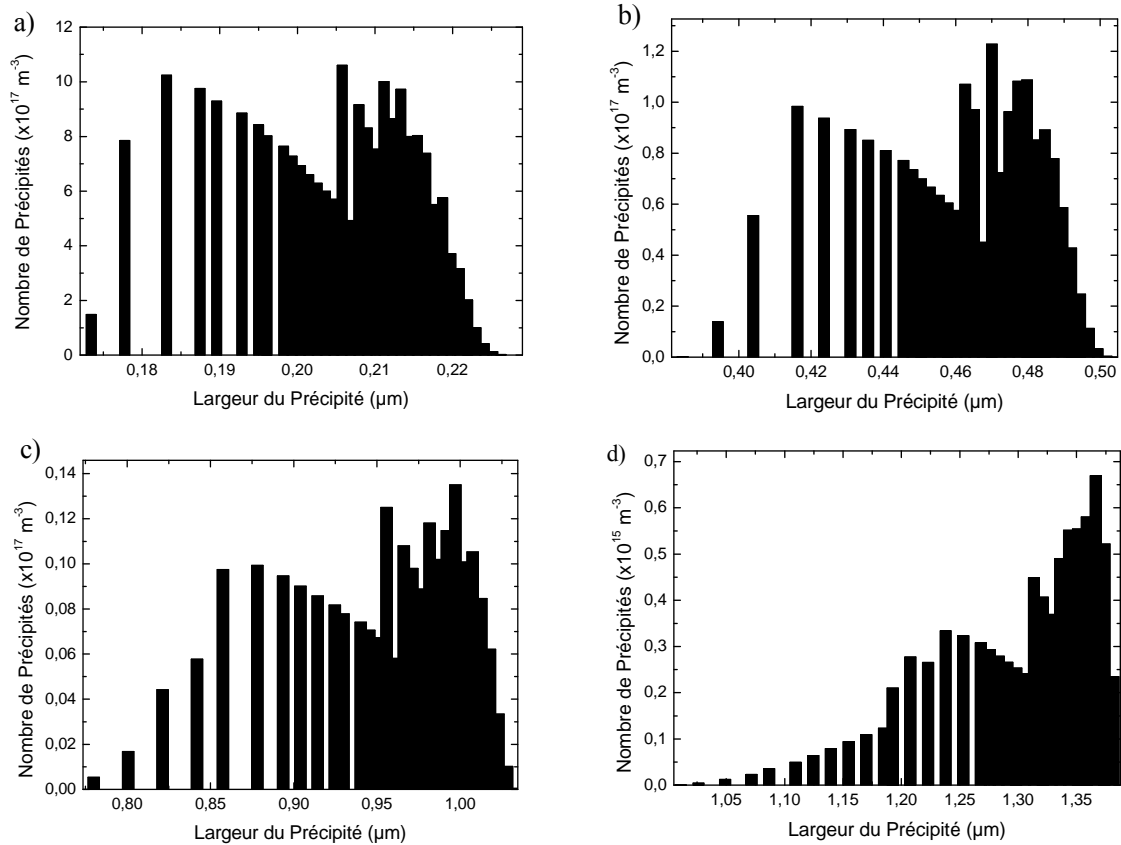


Figure V.5 : Distribution du nombre de précipités α_{II} en fonction de leur largeur pour des maintiens à : a) 500 °C, b) 550 °C, c) 700 °C, d) 750 °C

La Figure V.6 présente les évolutions des fractions massiques des éléments vanadium et aluminium dans les phases α et β pour le maintien à 500 °C. Tel que nous l'avons mentionné précédemment, les fractions de ces éléments évoluent très faiblement dans la phase α durant la transformation tandis que nous remarquons une nette évolution dans la phase β qui s'enrichit en vanadium pendant la transformation.

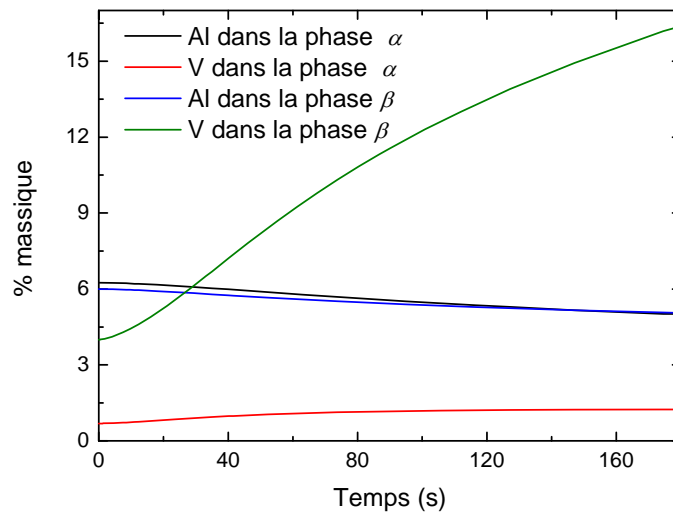


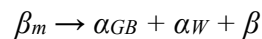
Figure V.6 : Evolution des fractions massiques des éléments aluminium et vanadium dans les phases α et β en fonction du temps de maintien à 500 °C telles que déterminées par MatCalc

Notons par ailleurs que les évolutions de ces fractions massiques sont très comparables à celles obtenues par Katarov et al. [38]. En effet, ce dernier rapporte dans son travail que durant le refroidissement continu, la fraction massique en vanadium dans la phase β augmente jusqu'à atteindre une valeur d'environ 15%. Les autres fractions massiques tournent autour de 2% pour le vanadium dans la phase α et sont de l'ordre de 4% et 6% pour l'aluminium dans les phases β et α respectivement tel que déterminées par calcul analytique.

Ce travail nous montre donc que le logiciel MatCalc permet de simuler très correctement les cinétiques de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ en conditions isothermes. Ce logiciel donne par ailleurs accès à des paramètres tels que la vitesse de germination, le nombre et la distribution des précipités, l'évolution des fractions massiques en aluminium et vanadium dans les différentes phases qui permettent de mieux comprendre les mécanismes et les différentes étapes de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$. Ainsi un point intéressant est que seule la composition en vanadium dans la phase β varie sensiblement durant la transformation de phase en conditions isothermes. Même s'il faudrait effectuer la simulation des essais DSC pour le confirmer tout à fait, le fait de ne considérer que le rôle du vanadium, combiné à la valeur de l'énergie d'activation, dans l'interprétation des résultats de l'analyse microstructurale des essais au refroidissement continu semble donc un choix judicieux.

V.2. Modélisation de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$

Comme précédemment, nous nous intéressons ici aux transformations isothermes de la phase β_m après mise en solution dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$ suivie d'un refroidissement très rapide à une température T_m dans le domaine 500 – 750 °C. Pour rappel, ce traitement n'autorise pas la formation de la phase martensitique α' sous réserve que la température de mise en solution soit inférieure au point M_s . Au cours d'un maintien isotherme de quelques minutes du mélange $\alpha_I + \beta_m$, seule la phase β_m métastable se transforme comme suit, avec la persistance d'une faible quantité de β après transformation :



Nous supposons comme observé sur les micrographies des échantillons DSC refroidis continement et en accord avec la littérature que la morphologie α_{GB} a la forme d'un liseré et apparaît par germination hétérogène sur les joints des grains β/β et que la morphologie α_W a la forme de lamelles et apparaît par germination sympathique sur le liseré α_{GB} . Pour l'application numérique nous choisissons le maintien isotherme à 500 °C.

V.2.1. Cinétique de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{GB}$

On suppose que la morphologie α_{GB} germe au niveau des joints de grains β/β sous forme de calottes sphériques qui croissent, par la suite, pour former un liseré (Figure V.7).

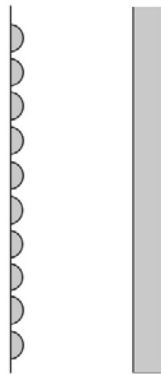


Figure V.7 : Schéma illustratif des étapes de formation du liseré α_{GB}

V.2.1.1. Germination de la morphologie α_{GB}

La force motrice pour la formation de la morphologie α_{GB} est la diminution de l'énergie libre : $\Delta G = \Delta G_\alpha - \Delta G_\beta$. La formation du germe a lieu sur le joint de grain β/β , ainsi :

$$\Delta G = -V_g \Delta G_v + A_g \gamma + V_g \Delta G_e - \Delta G_d \quad (V.2)$$

Avec :

ΔG_v : variation de l'énergie libre pour la formation d'un germe stable par unité de volume

ΔG_e : variation de l'énergie libre correspondant à l'accommodation du réseau

ΔG_d : variation de l'énergie libre liée à la disparition d'une partie du joint de grain

γ : énergie libre d'interface par unité de surface

A_g : surface du germe

V_g : volume du germe

Considérons un germe ayant la forme d'une calotte sphérique et formant une interface cohérente avec l'un des deux grains β (Figure V.8).

Le volume et la surface de la calotte sphérique sont donnés par :

$$\begin{cases} V_g = \frac{\pi}{6} l (3d^2 + l^2) \\ A_g = 2\pi r l \end{cases}$$

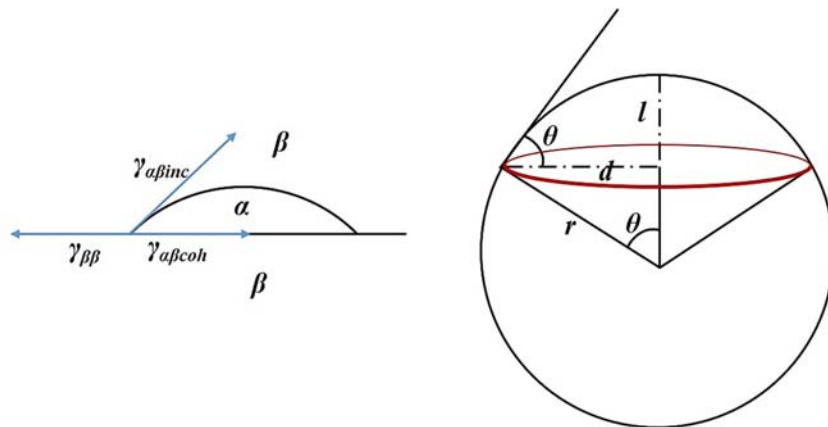


Figure V.8 : Schéma illustratif du germe α_{GB} sous forme de calotte sphérique

En séparant les termes d'énergies libres d'interfaces β/β , α/β cohérente et α/β incohérente (Figure V.8), l'équation (V.2) peut s'écrire :

$$\Delta G = -V_g (\Delta G_v - \Delta G_e) + A_{\alpha\beta inc} \gamma_{\alpha\beta inc} - A_{\alpha\beta coh} \gamma_{\beta\beta} + A_{\alpha\beta coh} \gamma_{\alpha\beta coh} \quad (V.3)$$

Avec :

$\gamma_{\beta\beta}$: énergie d'interface entre les deux grains β

$\gamma_{\alpha\beta coh}$: énergie d'interface cohérente entre le germe α et l'un des grains β

$\gamma_{\alpha\beta inc}$: énergie d'interface incohérente entre le germe α et l'autre grain β

ΔG_d : correspond à la diminution de l'énergie libre suite à l'élimination d'une partie du joint de grain β/β . Donc :

$$\Delta G_d = A_{\alpha\beta coh} \gamma_{\beta\beta} \quad (V.4)$$

$$\text{Sachant que : } \begin{cases} d = r \sin \theta \\ l = r(1 - \cos \theta) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_g = \frac{\pi r^3}{3} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \\ A_g = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \end{cases}$$

L'équilibre des forces sur la Figure V.8 permet d'écrire :

$$\gamma_{\beta\beta} = \gamma_{\alpha\beta coh} + \gamma_{\alpha\beta inc} \cos \theta \Rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_{\beta\beta} - \gamma_{\alpha\beta coh}}{\gamma_{\alpha\beta inc}} \quad (V.5)$$

D'autre part on a :

$$\begin{cases} A_{\alpha\beta coh} = \pi d^2 \\ A_{\alpha\beta inc} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A_{\alpha\beta coh} = \pi r^2 \sin^2 \theta \\ A_{\alpha\beta inc} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \end{cases}$$

L'équation (V.3) peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -\frac{\pi r^3}{3} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 (\Delta G_v - \Delta G_e) + 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \gamma_{\alpha\beta inc} - \pi r^2 \sin^2 \theta \gamma_{\beta\beta} + \pi r^2 \sin^2 \theta \gamma_{\alpha\beta coh} \\ \Delta G &= \left(-\frac{\pi r^3}{3} (\Delta G_v - \Delta G_e) + \pi r^2 \gamma_{\alpha\beta inc} \right) S(\theta) \end{aligned} \quad (V.6)$$

Avec :

$S(\theta) = \{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2\}$ est un facteur tenant compte de la forme du germe

En différentiant l'équation (V.6), on obtient la taille critique du germe et l'énergie d'activation pour la germination :

$$\begin{cases} r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta inc}}{\Delta G_v - \Delta G_e} \\ \Delta G^* = \frac{4}{3} \frac{\pi\gamma_{\alpha\beta inc}^3}{(\Delta G_v - \Delta G_e)^2} S(\theta) \end{cases} \quad (V.7)$$

Ou encore (plus approprié pour un germe en forme de calotte sphérique) :

$$\begin{cases} d^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta inc} \sin \theta}{\Delta G_v - \Delta G_e} \\ l^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta inc} (1 - \cos \theta)}{\Delta G_v - \Delta G_e} \\ \Delta G^* = \frac{4}{3} \frac{\pi\gamma_{\alpha\beta inc}^3}{(\Delta G_v - \Delta G_e)^2} S(\theta) \end{cases}$$

Nabarro [48] a proposé une expression pour tenir compte de l'énergie élastique d'accommodation telle que :

$$\Delta G_e = \frac{2}{3} \mu \Delta^2 V^\alpha f\left(\frac{l}{d}\right) \quad (V.8)$$

où :

Δ : est la variation de volumes des deux phases : $\Delta = \frac{V^\alpha - V^\beta}{V^\alpha}$ [49]

V^α : est le volume spécifique des atomes de la phase α

V^β : est le volume spécifique des atomes de la phase β

Teixeira [32] a rapporté que le changement de volume engendré par les transformations de phase dans les alliages de titane n'est pas significatif et peut être négligé ($\Delta \approx 0$). Par conséquent, l'énergie libre d'accommodation du réseau peut être négligée.

Pour déterminer r^* (et donc d^* et l^*) et ΔG^* il faut aussi estimer ΔG_v . Ceci peut être réalisé en utilisant la méthode de la tangente commune selon la démarche suivante.

Considérons le diagramme pseudo-binaire Ti-Al-V à 90 % en Ti, un refroidissement rapide à partir de T_1 jusqu'à T_2 permet d'obtenir une phase β_m métastable à partir de laquelle va précipiter la phase α_{II} (tout d'abord sous forme de germes α_{GB}) qui va rejeter l'excès en vanadium pour atteindre son état d'équilibre (Figure V.9). A la fin de la transformation, la fraction (molaire ou massique) en vanadium dans la phase α_{II} atteint sa valeur d'équilibre

X_{eq} et l'énergie libre est réduite d'une quantité ΔG_0 . Tel que nous l'avons mentionné dans le paragraphe II.2.4 du chapitre II, la variation d'énergie libre par unité de volume ΔG_v est déterminée en appliquant la méthode de la tangente commune (voir Figure V.10).

Généralement, quand la germination a lieu sur les joints de grains, les sites de germination sont consommés dès les premiers instants de la transformation, on considérera donc que la germination de la morphologie α_{GB} a lieu par saturation de sites.

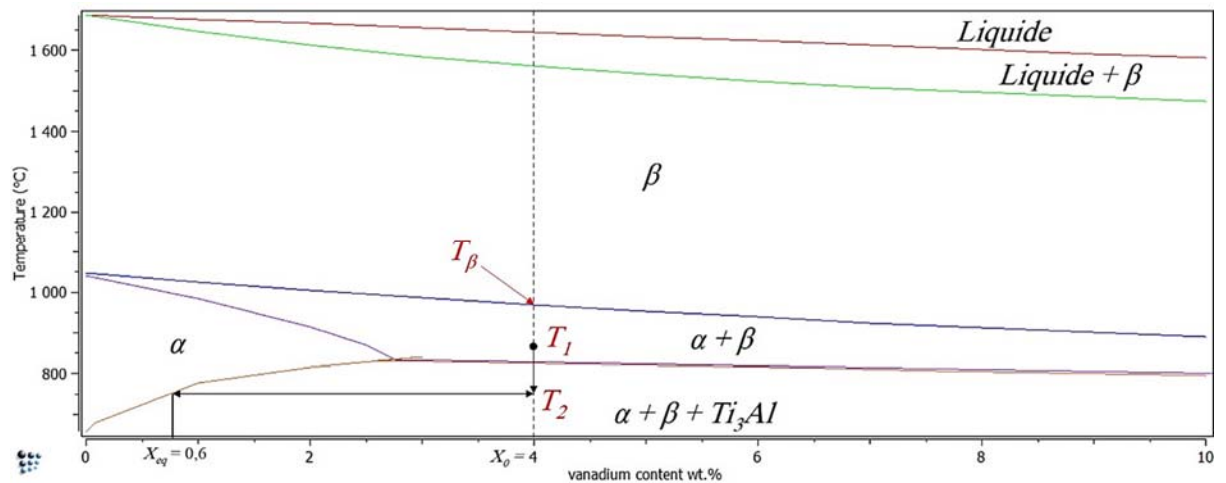


Figure V.9 : Présentation de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha$ après mise en solution à T_1 suivie d'une trempe puis maintien à T_2 dans le diagramme pseudo-binaire (90% Ti-Al-V)

2017.02.14.16.07.24

USER: AL, TI, V

P=1.01325E5, T=773, N=1., X(AL)=6E-2

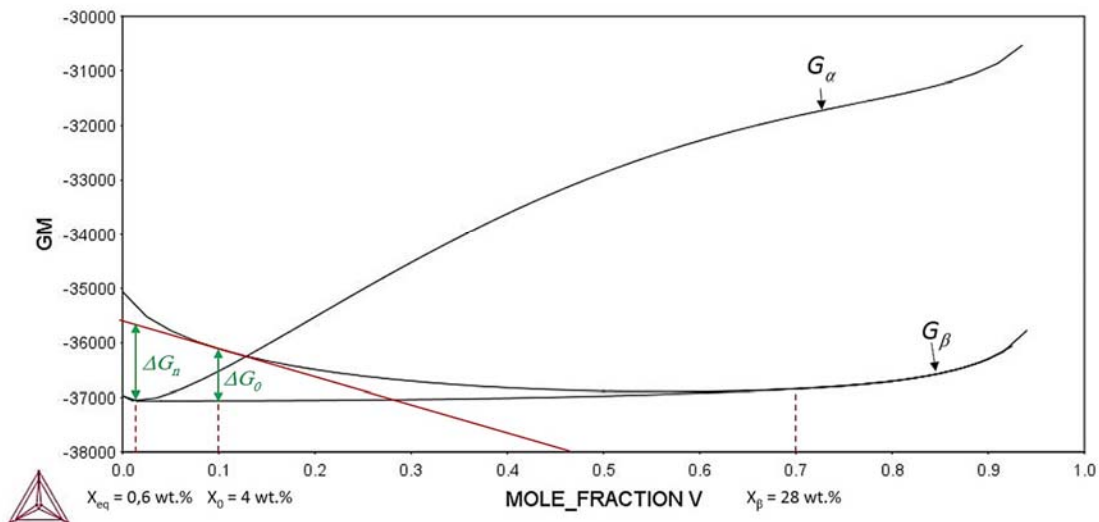


Figure V.10 : Détermination de ΔG_v et ΔG_0 par la méthode de la tangente commune

V.2.1.2. Croissance du liseré α_{GB}

En croissant, la phase α_{GB} rejette le vanadium vers les zones adjacentes pour atteindre sa composition d'équilibre C_e . La phase β avoisinante s'enrichit ainsi en vanadium et voit sa concentration à l'interface atteindre C_β . Les germes formés précédemment vont croître pour former un liseré. Le liseré croît à partir d'une épaisseur nulle.

En utilisant la 1^{ère} loi de Fick, le flux d'atomes de vanadium qui traverse l'interface de la phase α_{GB} vers la phase β peut s'exprimer comme suit :

$$J|_{interface} = -D_V \frac{dC}{dx}|_{interface} \quad (V.9)$$

D_V étant le coefficient de diffusion du vanadium dans la phase β qui peut être donné par [38] :

$$D_V = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (V.10)$$

Où $A = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ et l'énergie d'activation $Q = 123.9 \text{ kJ/mol}$.

De l'autre côté, l'interface se déplace avec une vitesse v telle qu'indiquée sur la Figure V.11. Afin de maintenir un état d'équilibre au niveau de l'interface, l'équation suivante doit être satisfaite :

$$v(C_\beta - C_e) = J|_{interface} \quad (V.11)$$

En utilisant l'approche de Zener [86] tel qu'illustré dans la Figure V.12, on peut écrire :

$$\frac{dC}{dx} = \frac{(C_0 - C_\beta)}{L} \quad (V.12)$$

Où L : est la distance de diffusion qui peut être déduite en appliquant le principe de conservation de masse. En effet, on a :

$$(C_0 - C_e)x = \frac{1}{2}(C_\beta - C_0)L \Rightarrow L = \frac{2x(C_0 - C_e)}{(C_\beta - C_0)} \quad (V.13)$$

L'équation (V.10) peut donc s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_V(C_\beta - C_0)^2}{2x(C_0 - C_e)(C_\beta - C_e)} \quad (V.14)$$

Si on considère le même volume molaire pour les deux phases, on écrira alors :

$$x_{\alpha_{GB}} = \Omega \sqrt{D_V} \sqrt{t} \quad (V.15)$$

Avec :
$$\Omega = \frac{(X_\beta - X_0)}{\sqrt{(X_0 - X_e)(X_\beta - X_e)}}$$

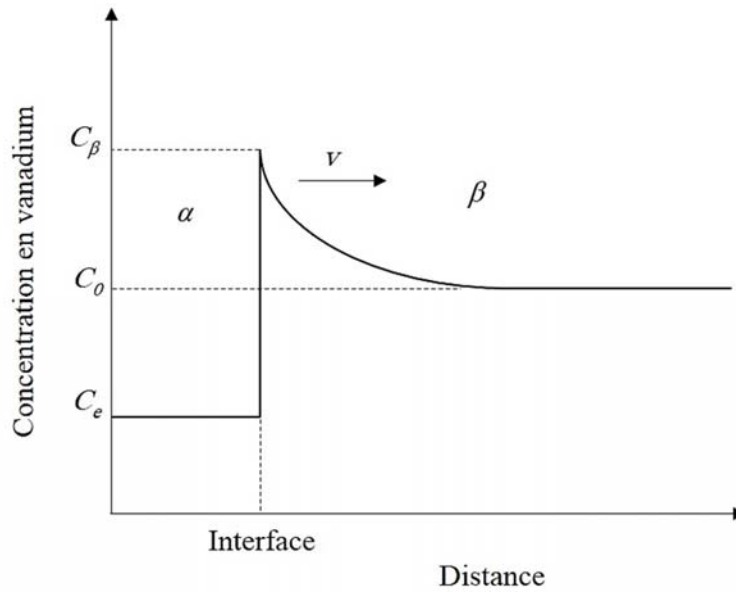


Figure V.11 : Evolution du profil de concentration en vanadium au niveau de l'interface α_{GB}/β

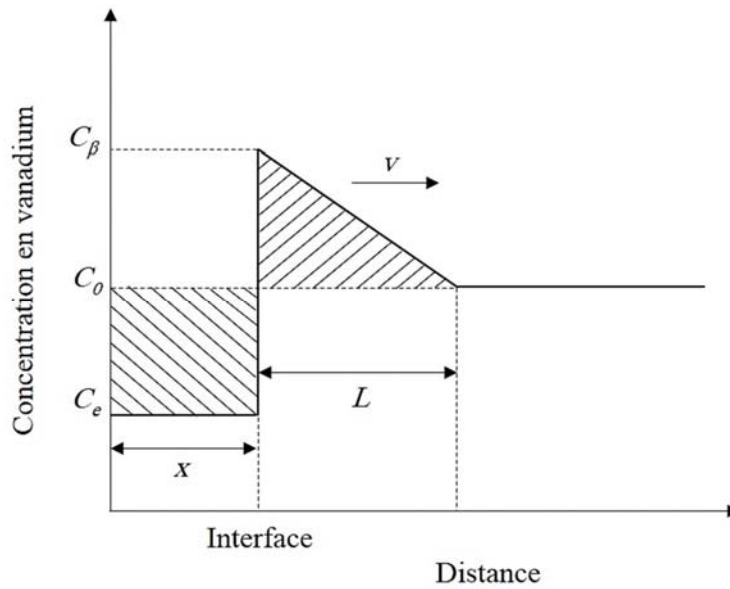


Figure V.12 : Simplification du profil de concentration par l'approximation de Zener

V.2.1.3. Calcul de la fraction transformée de la morphologie α_{GB}

En appliquant la notion du volume étendu on peut écrire :

$$dV^{\alpha_{GB}} = \left(1 - \frac{V^{\alpha_{GB}}}{V}\right) dV_e^{\alpha_{GB}} \quad (V.16)$$

$dV_e^{\alpha_{GB}}$: est l'incrément de volume étendu de la morphologie α_{GB} .

$V^{\alpha_{GB}}$: est le volume réel de la phase α_{GB} .

V : est le volume total

$1 - \frac{V^{\alpha_{GB}}}{V}$: est la fraction de volume non transformé. C'est un facteur qui permet de tenir compte de l'empiètement physique (hard impingement)

On suppose qu'une fois les germes sont stables, leur croissance est unidimensionnelle, ce qui nous permet d'écrire :

$$dV_e^{\alpha_{GB}} = VN_v 4\pi \left[(r_\beta + l^*)^2 - r_\beta^2 \right] dx \quad (V.17)$$

Où :

N_v : est le nombre de germes stable par unité de volume

r_β : est le rayon du grain β

l^* : est la hauteur du germe stable

Le nombre de germes stable N_v peut être déduit en utilisant la définition suivante :

$$N_v = \frac{\text{Surface du grain } \beta}{\text{Surface du germe stable } \alpha_{GB} \cdot \text{Volume du grain } \beta}$$

$$N_v = \frac{3\Delta G_v^2}{8\pi r_\beta \gamma_{\alpha\beta_{inc}} (\gamma_{\alpha\beta_{inc}} - \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta_{coh}})} \quad (V.18)$$

$$\text{On posant } \begin{cases} f_e^{\alpha_{GB}} = \frac{V_e^{\alpha_{GB}}}{V} \\ f^{\alpha_{GB}} = \frac{V^{\alpha_{GB}}}{V} \end{cases}$$

On a :

$$df_e^{\alpha_{GB}} = N_v 4\pi \left[(r_\beta + l^*)^2 - r_\beta^2 \right] dx \quad (\text{V.19})$$

Ainsi :

$$df_e^{\alpha_{GB}} = \frac{6(r_\beta \Delta G_v + \gamma_{\alpha\beta_{inc}} - \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta_{coh}})}{r_\beta \gamma_{\alpha\beta_{inc}}} \frac{\Omega \sqrt{D_v}}{2} \frac{dt}{\sqrt{t}} \quad (\text{V.20})$$

$$f_e^{\alpha_{GB}} = \frac{6(r_\beta \Delta G_v + \gamma_{\alpha\beta_{inc}} - \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta_{coh}})}{r_\beta \gamma_{\alpha\beta_{inc}}} \Omega \sqrt{D_v} \sqrt{t} \quad (\text{V.21})$$

A partir de l'équation (V.16), on peut écrire :

$$\frac{df^{\alpha_{GB}}}{1 - f^{\alpha_{GB}}} = df_{ext}^{\alpha_{GB}} \Rightarrow f^{\alpha_{GB}} = 1 - \exp(-f_{ext}^{\alpha_{GB}}) \quad (\text{V.22})$$

Ainsi :

$$f^{\alpha_{GB}} = 1 - \exp\left(-\frac{6(r_\beta \Delta G_v + \gamma_{\alpha\beta_{inc}} - \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta_{coh}})}{r_\beta \gamma_{\alpha\beta_{inc}}} \Omega \sqrt{D_v} \sqrt{t}\right) \quad (\text{V.23})$$

Finalement :

$$f^{\alpha_{GB}} = 1 - \exp\left[(-k_{GB} t)^n\right] \quad (\text{V.24})$$

Avec :

$$\begin{cases} k_{GB} = \left(\frac{6(r_\beta \Delta G_v + \gamma_{\alpha\beta_{inc}} - \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta_{coh}})}{r_\beta \gamma_{\alpha\beta_{inc}}} \Omega \sqrt{D_v} \right)^2 \\ n = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Notons que les dimensions de la constante de vitesse k_{GB} sont respectées. En effet,

$$[k_{GB}] = [(m \cdot J \cdot m^{-3} + J \cdot m^{-2}) \cdot m^{-1} \cdot J^{-1} \cdot m^2 \cdot m \cdot s^{-1/2}]^2 = s^{-1}$$

A titre d'exemple, en utilisant les paramètres donnés dans le tableau V.2 calculés pour un maintien à 500 °C après mise en solution à 800 °C ainsi que des valeurs d'énergies d'interface dans les ordres de grandeurs indiqués dans le paragraphe II.2.2 du chapitre II, nous obtenons une valeur de $k_{GB} = 2.68 \text{ s}^{-1}$ pour la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{GB}$.

Tableau V.2 : Valeurs des différents paramètres pour calculer k dans le cas de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{GB}$

Paramètre	D_v	X_0	X_β	X_e	ΔG_v	r_β	$\gamma_{\alpha\beta_{nc}}$	$\gamma_{\beta\beta}$	$\gamma_{\alpha\beta_{coh}}$	N_v
Valeur	$6.88 \cdot 10^{-17}$ m^2/s	0.1	0.7	0.016	$1.50 \cdot 10^7$ J/m^3	10^{-5} m	0.7 J/m^2	0.2 J/m^2	0.1 J/m^2	$2 \cdot 10^{19}$ m^{-3}

V.2.2. Cinétique $\beta_m \rightarrow \alpha_w$

Tel que nous l'avons constaté par analyse métallographique et rapporté dans la littérature [84], la morphologie α_w apparaît sous forme de lamelles qui germent au niveau du liseré α_{GB} . Les germes α_w ont d'abord la forme de disques qui croissent par la suite dans une seule direction pour former des lamelles (Figure V.13). On admet, dans notre modèle, que la largeur de ces lamelles est constante.

V.2.2.1. Germination des lamelles α_w

Nous allons considérer, dans la suite des calculs, que la formation de la morphologie α_w a lieu par germination sympathique. Menon et Aaronson [87] ont étudié les cinétiques de formation d'allotriomorphes de phase α dans deux alliages à base de titane (Ti-3.2% at. Co et Ti-6.6% at. Cr) par germination sympathique en considérant que le germe a la forme d'un disque fin tel que montré dans la Figure V.14. Ils ont proposé une expression de la variation d'énergie libre de Gibbs critique pour la germination sympathique ainsi que des expressions pour le rayon et la hauteur critiques du disque fin telles que :

$$\Delta G_{sym}^* = 4\pi \frac{(\gamma_{\beta\alpha_w}^e)^2}{(\Delta G_v^{sym} - \Delta G_e^{sym})^2} \varepsilon \quad (V.25)$$

$$r_{\alpha_w}^* = 2 \frac{\gamma_{\beta\alpha_w}^e}{(\Delta G_v^{sym} - \Delta G_e^{sym})} \quad (V.26)$$

$$h_{\alpha_w}^* = 2 \frac{\varepsilon}{(\Delta G_v^{sym} - \Delta G_e^{sym})} \quad (V.27)$$

Où :

$\gamma_{\beta\alpha_w}^e$: est l'énergie d'interface associée au bord du disque fin.

$\gamma_{\beta\alpha_w}$: est l'énergie de l'interface β/α_w

$\gamma_{\alpha_{GB}\alpha_w}$: est l'énergie d'interface cohérente α_{WGB}/α_w

$\gamma_{\beta\alpha_{GB}}$: est l'énergie d'interface β/α_{GB}

$$\varepsilon = (\gamma_{\beta\alpha_w} + \gamma_{\alpha_{GB}\alpha_w} - \gamma_{\beta\alpha_{GB}}) [31]$$

ΔG_v^{sym} : variation d'énergie libre de Gibbs par unité de volume pour la formation d'un germe stable α_w .

ΔG_e^{sym} : variation d'énergie libre de Gibbs d'accommodation par unité de volume des réseaux des morphologies α_{GB} et α_w

Etant donné que les morphologies α_{GB} et α_w ont le même réseau cristallin, la variation du volume des deux morphologies peut être négligée et par conséquent $\Delta G_e^{sym} \approx 0$.

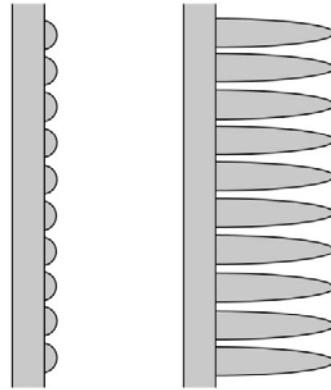


Figure V.13 : Schéma illustratif des étapes de formation des lamelles α_w

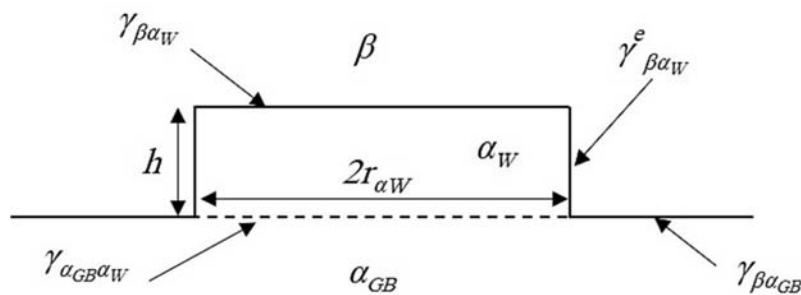


Figure V.14 : Schéma illustratif du disque fin

Nous avons donné dans le chapitre II une expression qui permet de déterminer la vitesse de germination. Cependant et étant donné que nous avons utilisé le modèle de Becker – Döring dans la simulation sur MatCalc, nous avons donc opté pour l'expression de la

vitesse de germination proposée par Menon et Aaronsson [31] et basée sur les travaux de Becker et Döring [88] et Zeldovich [89] telle que :

$$I = \frac{2N_v D_v X_\beta V_\alpha \sqrt{\varepsilon}}{a_\alpha^4 \sqrt{3RT}} \exp\left(-\frac{4\pi\varepsilon(\gamma_{\beta\alpha_w}^e)^2}{(\Delta G_v^{sym})^2 RT}\right) \quad (V.28)$$

V_α est le volume atomique de la phase α

a_α est le paramètre de maille de la phase α

N_v est le nombre de germes α_w stables et peut être calculé comme suit :

$$N_v = \frac{4\pi[(r_\beta + x_{\alpha_{GB}})^2 - r_\beta^2]}{2\pi r_{\alpha_w}^* h^* \frac{4}{3}\pi[(r_\beta + x_{\alpha_{GB}})^3 - r_\beta^3]} = \frac{3\pi(\Delta G_v^{sym})^2 [(r_\beta + x_{\alpha_{GB}})^2 - r_\beta^2]}{8\pi\gamma_{\beta\alpha_w}^e \varepsilon [(r_\beta + x_{\alpha_{GB}})^3 - r_\beta^3]} \quad (V.29)$$

Avec :

r_β : est le rayon du grain de la phase β

$x_{\alpha_{GB}}$: est l'épaisseur du liseré α_{GB}

V.2.2.2. Croissance des lamelles α_w

Durant leur croissance, les lamelles α_w rejettent l'excès de vanadium vers les régions adjacentes et stabilisent par conséquent la phase β avoisinante (Figure V.15). Il a été rapporté dans la littérature [90] que la vitesse d'allongement des lamelles (lengthening rate) est constante. Pour l'exemple, Appolaire et al. [91] ont estimé la vitesse d'allongement des lamelles α_w dans un alliage de titane quasi- β et ont obtenu une valeur de $4.33 \times 10^{-8} \pm 1.5 \times 10^{-8}$ m/s.

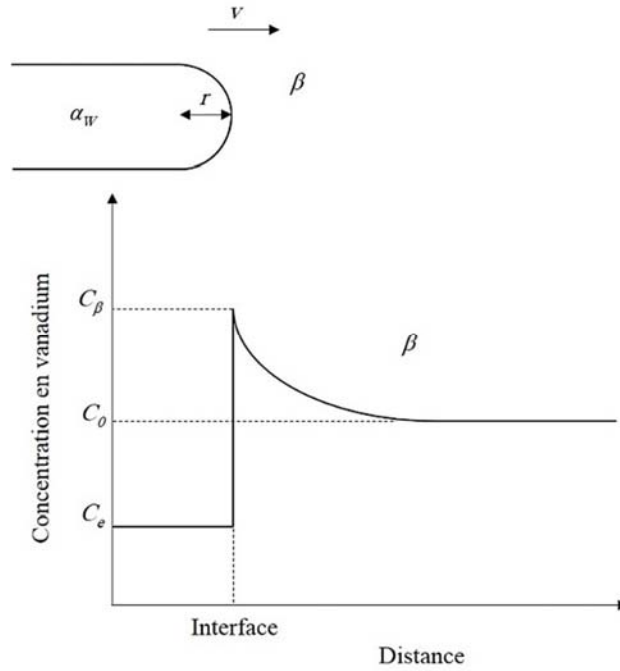
Hillert et al. [90] ont proposé une équation donnant l'expression de la vitesse de croissance (allongement) des lamelles telle que :

$$v = \frac{D_v}{a} \frac{X_\beta - X_0}{X_0 - X_e} \frac{1}{r_{\alpha_w}} \left(1 - \frac{r_{\alpha_w}^*}{r_{\alpha_w}}\right) \quad (V.30)$$

Avec :

$r_{\alpha_w}^*$ et r_{α_w} : sont les rayons critique du germe et le rayon de courbure de la lamelle respectivement.

a : est un paramètre sans dimension ($a \sim 1$ [44])


 Figure V.15 : Evolution du profil de concentration en vanadium au niveau de l'interface α_w/β

En remplaçant $r_{\alpha_w}^*$ par son expression (équation V.26) dans l'équation V.30, nous obtenons :

$$v = \frac{D_V}{r_{\alpha_w}} \frac{X_\beta - X_0}{X_0 - X_e} \left(1 + \frac{2\gamma_{\beta\alpha_w}^e}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w}} \right) \quad (V.31)$$

V.2.2.3. Calcul de la fraction transformée

Si on se réfère aux résultats de la simulation (paragraphe précédent), la vitesse de germination a une forme gaussienne. Cependant, le fait qu'elle s'étale sur quelques millisecondes nous permet de la considérer constante et égale à sa valeur maximale I_{max} . Si on suppose que la croissance des lamelles α_w ne débute qu'après la fin de la germination et en appliquant la notion du volume étendu, on peut écrire après quelques développements mathématiques :

$$df_e^{\alpha_w} = \frac{2N_v D_V X_\beta \tau_g v_a \sqrt{\varepsilon}}{a_\alpha^4 \sqrt{3RT}} \exp\left(-\frac{4\pi\varepsilon(\gamma_{\beta\alpha_w}^e)^2}{(\Delta G_v^{sym})^2 RT}\right) \frac{4\pi r_{\alpha_w} \varepsilon}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w}} \frac{D_V}{X_0 - X_e} \frac{X_\beta - X_0}{X_0 - X_e} \left(1 + \frac{2\gamma_{\beta\alpha_w}^e}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w}} \right) dt \quad (V.32)$$

Ainsi :

$$f_{ext}^{\alpha_w} = \frac{2N_v D_V X_\beta \tau_g v_\alpha \sqrt{\varepsilon}}{a_\alpha^4 \sqrt{3RT}} \exp\left(-\frac{4\pi\varepsilon(\gamma_{\beta\alpha_w}^e)^2}{(\Delta G_v^{sym})^2 RT}\right) \frac{4\pi r_{\alpha_w} \varepsilon D_v X_\beta - X_0}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w} X_0 - X_e} \left(1 + \frac{2\gamma_{\beta\alpha_w}^e}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w}}\right) (t - t_{\alpha_{GB}})$$

(V.33)

$t_{\alpha_{GB}}$: étant le temps d'incubation pour la germination des lamelles α_w . C'est le temps correspondant à la fin de la transformation $\beta \rightarrow \alpha_{GB}$ et τ_g est le temps correspondant à la fin de la germination des lamelles α_w (calculée à partir des résultats de la simulation).

Ainsi, la fraction réelle transformée aura la forme suivante :

$$f^{\alpha_w} = 1 - \exp\left\{-\frac{2N_v D_V X_\beta \tau_g v_\alpha \sqrt{\varepsilon}}{a_\alpha^4 \sqrt{3RT}} \exp\left(-\frac{4\pi\varepsilon(\gamma_{\beta\alpha_w}^e)^2}{(\Delta G_v^{sym})^2 RT}\right) \frac{4\pi r_{\alpha_w} \varepsilon D_v X_\beta - X_0}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w} X_0 - X_e} \left(1 + \frac{2\gamma_{\beta\alpha_w}^e}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w}}\right) (t - t_{\alpha_{GB}})\right\}$$

(V.34)

Du type : $f^{\alpha_w} = 1 - \exp[-(k_w t)^n]$

Avec :

$$\begin{cases} k_w = \frac{2N_v D_V X_\beta \tau_g v_\alpha \sqrt{\varepsilon}}{a_\alpha^4 \sqrt{3RT}} \exp\left(-\frac{4\pi\varepsilon(\gamma_{\beta\alpha_w}^e)^2}{(\Delta G_v^{sym})^2 RT}\right) \frac{4\pi r_{\alpha_w} \varepsilon D_v X_\beta - X_0}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w} X_0 - X_e} \left(1 + \frac{2\gamma_{\beta\alpha_w}^e}{(\Delta G_v^{sym}) r_{\alpha_w}}\right) \\ n = 1 \end{cases}$$

Pour l'application numérique nous avons utilisé les paramètres indiqués dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Valeurs des différents paramètres pour calculer k_w dans le cas de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_w$

Paramètre	r_{α_w}	ε [31]	$\gamma_{\beta\alpha_w}^e$ [31]	τ_g	r_β	$x_{\alpha_{GB}}$	N_v	ΔG_v^{sym}
Valeur	0.21 μm	$3.3 \cdot 10^{-3}$ J/m^2	$5.5 \cdot 10^{-3}$ J/m^2	0.0094 s	10^{-5} J/m^2	0.065 μm	$1.24 \cdot 10^{33}$ m^{-3}	$1.3 \cdot 10^6$ J/m^3

r_{α_w} : a été estimé à partir de l'histogramme de la Figure V.5.a

$\tau_g = 0.01 - 6 \cdot 10^{-4} = 0.0094$ s (Figure V.2.a)

L'équation V.23 permet (après application numérique) de constater qu'on atteint une fraction $f_{\alpha_{GB}} = 0.99$ après seulement 10 s ce qui correspond à une largeur du liseré $x_{\alpha_{GB}} = 0.065 \mu m$.

Compte tenu de la faible proportion de la morphologie α_{GB} par rapport à la morphologie α_W , et étant donné que le liseré α_{GB} cesse de croître dès les premiers instants de la transformation (on a besoin de seulement 10 s pour avoir $f_{\alpha_{GB}} = 0.99$), la fraction transformée $f_{\alpha_{GB}}$ sera négligée dans le calcul de la fraction totale de la phase α_{II} qui précipite. Cependant, nous nous sommes basés sur le calcul de l'énergie libre de Gibbs par unité de volume ΔG_v pour la formation des germes de la morphologie α_{GB} afin d'avoir un ordre de grandeur de ΔG_v^{sym} . Ainsi, la valeur de ΔG_v^{sym} ayant donné le meilleur fit entre les fractions transformées expérimentale et modélisée est comprise entre 10^6 et $1.5 \cdot 10^6$ J/m³ (Figure V.16) avec une valeur optimale $\Delta G_v^{sym} = 1.3 \cdot 10^6$ j/m³ (Figure V.17).

Après application numérique pour un maintien isotherme à 500 °C, nous obtenons une valeur de la constante de vitesse k_W égale à 0.034 s⁻¹. Cette valeur est relativement proche de la valeur 0.03 s⁻¹ que nous avons calculée à partir des résultats expérimentaux. La Figure V.17 regroupe les fractions transformées expérimentale, simulée en utilisant MatCalc et modélisée par une équation de type MK-JMA en utilisant la théorie de germination – croissance. On remarque que les courbes des trois fractions présentent la même allure car la même valeur de n a été obtenue pour la fraction transformée expérimentale et celle modélisée. Cependant, la cinétique de cette dernière est légèrement plus rapide que celle des fractions expérimentale et simulée. Ceci est dû au fait que la constante de vitesse k_W obtenue après application du modèle de germination – croissance est un peu plus élevée que celle déterminée en utilisant les valeurs expérimentales. Si nous supposons que seulement une partie des germes stables contribuent à la croissance des lamelles α_W , on peut dans ce cas ajuster la fraction modélisée afin qu'elle coïncide mieux avec la fraction expérimentale. Ceci peut être réalisé en affectant un coefficient de probabilité p compris entre 0 et 1 à l'expression donnant la constante de vitesse k_W . La valeur de p ayant donné un meilleur fit entre les fractions expérimentale et modélisée est $p = 0.8$ (Figure V.18). Dans ces conditions on peut noter que le modèle analytique que nous proposons dans ce travail bien qu'il soit relativement simple décrit bien la transformation de phase isotherme $\beta_m \rightarrow \alpha$.

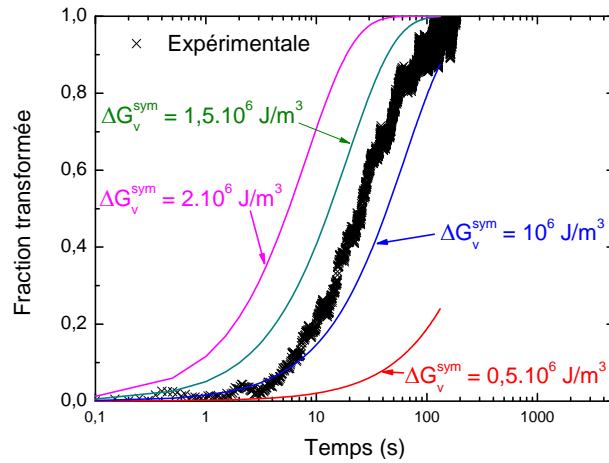


Figure V.16 : Evolution de la fraction transformée en fonction du temps pour plusieurs valeurs de ΔG_v^{sym} pour un maintien isotherme à 500 °C après mise en solution à 800 °C et trempe interrompue

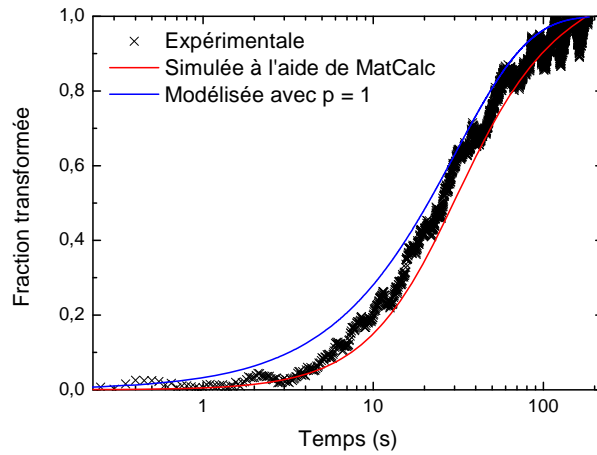


Figure V.17 : Evolution de la fraction transformée en fonction du temps pour $\Delta G_v^{sym} = 1.3 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ pour un maintien isotherme à 500 °C après mise en solution à 800 °C et trempe interrompue

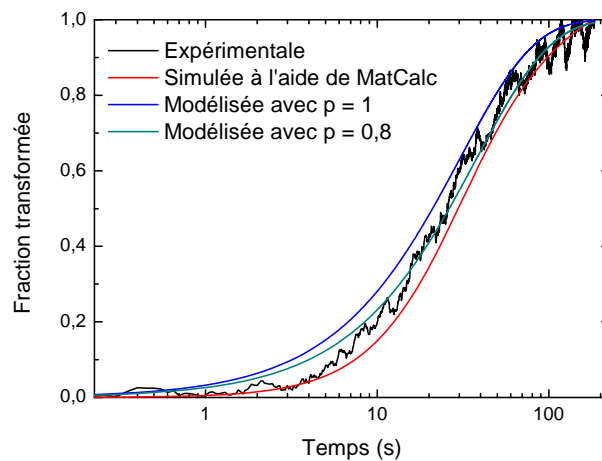


Figure V.18 : Correction de la fraction transformée modélisée avec introduction d'un coefficient de probabilité p

V.3. Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats d'une simulation effectuée à l'aide du logiciel MatCalc des cinétiques de transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ durant un maintien isotherme après mise en solution dans le domaine biphasé (à 800 °C) suivi d'une trempe interrompue. Nous avons par ailleurs proposé un modèle basé sur la théorie classique de germination – croissance et l'équation de KM-JMA pour caractériser ces mêmes cinétiques.

Nous pouvons sur la base des résultats de la simulation considérer que le logiciel MatCalc convient pour l'étude des cinétiques de cette transformation de phase en conditions isothermes. De plus, ces résultats nous indiquent que le fait de ne considérer que le vanadium dans l'interprétation des résultats de l'analyse microstructurale et des paramètres cinétiques (particulièrement l'énergie d'activation) est un choix judicieux puisque seule la composition en cet élément dans la phase β varie sensiblement durant la transformation de phase. Ce logiciel donne accès à des paramètres tels que la vitesse de germination, le nombre et la distribution des précipités qui permettent de mieux comprendre les mécanismes et les différentes étapes de la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$.

La modélisation réalisée dans ce travail a permis de proposer des expressions de la constante de vitesse k et par conséquent de calculer la fraction transformée sur la base des hypothèses émises sur les modes de germination et croissance des différentes morphologies α_{GB} et α_W considérées dans ce travail et sur leurs formes. La transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ étant majoritairement influencée par la formation de la morphologie α_W , ce sont les paramètres de cinétique de cette dernière qui sont déterminants dans la discussion des mécanismes de formation de la phase α_{II} . Les résultats de la simulation et de la modélisation ont été comparés et validés par les résultats expérimentaux déterminés par mesure de résistivité électrique in-situ sur machine Gleeble et présentés dans le chapitre précédent.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes attelé à l'étude des transformations de phase dans l'alliage de titane Ti-6Al-4V en conditions non-isothermes (chauffage et refroidissement continus) et isothermes. Les principales conclusions qu'on peut tirer de ce travail sont :

- L'analyse microstructurale réalisée a montré que le refroidissement après mise en solution dans le domaine monophasé β engendre l'apparition de deux morphologies de phase α : un liseré continu appelé α_{GB} qui apparaît sur les joints de grains β/β sous plusieurs formes (en zig – zag ou en dents de cie) et des lamelles α_W qui se forment sur le liseré α_{GB} ou directement à partir des joints de grains β/β . Nous avons noté aussi que la température de début de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en refroidissement continu dépend de la température de mise en solution (état microstructural de départ) ; lorsque cette dernière augmente la température de début de transformation diminue. Ce phénomène est lié à la taille de grain β atteinte en fin de mise en solution (grossissement des grains) et donc à la densité des joints de grains.
- Un modèle de cinétique basé sur l'équation de KM-JMA et adapté aux transformations de phase non isothermes est proposé pour étudier la cinétique de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en chauffage/refroidissement continu. Ce modèle est basé sur le principe d'additivité et permet d'exprimer la fraction transformée en fonction de la constante de vitesse k sans introduire de temps fictif.
- La méthode utilisée dans ce travail pour adapter l'équation de KM-JMA aux transformations non-isothermes a permis d'obtenir des valeurs des paramètres cinétiques (n , k et Q) qu'on a pu comparer avec ceux rapportés dans la littérature. De ce fait, la valeur de n obtenue dans ce travail dans le cas du refroidissement continu très proche de celle obtenue par Malinov et al. [37] pour le même alliage et dans les mêmes conditions expérimentales. Par ailleurs, l'énergie d'activation pour la transformation de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ déterminée dans ce travail est supérieure à celle rapportée par Shah et al. [82] mais est du même ordre de grandeur que celle qu'on calcule en utilisant la méthode de Kissinger. Ceci montre l'efficacité de cette méthode qui est facile à utiliser et qui permet d'estimer l'énergie d'activation de la transformation de phase à partir d'un seul essai DSC.
- Les valeurs de l'indice d'Avrami n obtenues durant le chauffage et le refroidissement continu sont égales à 1.4 et 1.0 respectivement. Ceci peut correspondre à la croissance de germes sphériques durant le chauffage et de lamelles (croissance unidirectionnelle) durant le refroidissement.
- Les valeurs de Q calculées dans ce travail sont largement supérieures à l'énergie d'activation pour la diffusion du vanadium dans le titane, ce qui laisse supposer que

- les transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ ne sont pas uniquement contrôlées par la diffusion du vanadium. D'autres contributions attribuées au mouvement des interfaces α/β et au cisaillement qui accompagnent ces transformations peuvent être pris en considération.
- L'effet de la microstructure de départ sur la cinétique de transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ en refroidissement continu a été mis en évidence par la diminution de l'énergie d'activation avec la température de mise en solution. La transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ devient de plus en plus difficile à avoir lieu lorsque la température de mise en solution est élevée du fait du grossissement des grains β .
 - Durant un maintien isotherme consécutif à une mise en solution dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$) suivi d'une trempe rapide, la transformation de phase $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ est d'autant plus rapide que la température de maintien isotherme est élevée. Par ailleurs, selon la gamme de température de maintien, nous obtenons deux valeurs d'énergies d'activation pour cette transformation laissant supposer l'existence de deux mécanismes de transformation $\beta \rightarrow \alpha$.
 - Les tentatives de simulation avec MatCalc et de modélisation de la transformation de phase isotherme $\beta_m \rightarrow \alpha_{II}$ réalisées dans ce travail ont donné des résultats de calcul en bon accord avec les mesures de résistivité in-situ. En particulier la même valeur de l'indice d'Avrami $n = 1.0$ a été obtenue par la modélisation, même simplifiée de la formation de la phase lamellaire α_w . Ces calculs ont permis par ailleurs de bien détailler les différentes étapes de germination – croissance des deux morphologies observées dans nos analyses microstructurales et l'effet de la forme des précipités et du mode de croissance sur les différents paramètres de cinétiques particulièrement l'indice d'Avrami n .
 - Cette étude nous a permis de déterminer les cinétiques expérimentales de transformations de phase $\alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ isotherme et non-isotherme, de déterminer les valeurs de leurs paramètres cinétiques et de proposer des modèles mathématiques et des simulations de ces cinétiques en conditions isothermes qui ont donné satisfaction. Cependant, un certain nombre de choses restent à faire particulièrement pour approfondir l'étude des mécanismes de formation des deux morphologies citées précédemment. Pour cela :
 - Une investigation au Microscope Electronique à Transmission permettrait d'observer les différentes interfaces mises en cause lors des transformations de phase étudiées. Les mécanismes de germination sympathique et de croissance par marches pourraient ainsi être mieux déterminés et étudiés.
 - Il est aussi nécessaire de tenir compte dans les modèles de germination – croissance de la sélection de variante qui permet de minimiser l'énergie d'activation de la transformation. Il a été rapporté dans la littérature que la transformation de phase β

- α pouvait être considérée comme similaire à la transformation bainitique dans les aciers, ainsi, il serait intéressant d'étudier l'existence d'un cisaillement qui accompagne cette transformation et qui peut être introduit dans l'expression de la variation de l'énergie libre.
- Une caractérisation microstructurale des transformations de phase ayant eu lieu lors des maintiens isothermes dans le domaine biphasé permettrait de mieux vérifier la pertinence de la modélisation. D'un autre côté, la simulation réalisée ainsi que le modèle mathématique proposé peuvent être modifiés et élargis pour l'étude des cinétiques des transformations de phase isothermes $\beta_m/\alpha' \rightarrow \alpha_{II}$ après mise en solution dans le domaine monophasé β .
 - Une prise en compte dans MatCalc de la formation du liseré α_{GB} en conditions de maintien isotherme après trempe interrompue pourrait être envisagée.
 - Une simulation sous MatCalc la transformation de phase non-isotherme (essais DSC) au chauffage et refroidissement serait aussi à prévoir.

Références bibliographiques

- [1] M. Hillert, Discussion of ““ A Commentary of Nucleation and Growth ,”” Metall. Mater. Trans. A. 42 (2011) 3241. doi:10.1007/s11661-011-0780-2.
- [2] B.D.E. Gélas, M. Armand, R. Tricot, Titane et alliages de titane, Tech. L'ingénieur. 33 (1976).
- [3] M.J. Donachie, Titanium: A Technical Guide, 2nd ed., ASM International, Ohio, 2000.
- [4] F. Prima, Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable, Istitut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2000.
- [5] G. Lutjering, J.C. Williams, Titanium, 2nd ed., Springer, 2007.
- [6] W.G. Burgers, On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium, Physica. 1 (1934) 561–586. doi:10.1016/S0031-8914(34)80244-3.
- [7] K. Le Biavant - Guerrier, Etude de l'amorçage de fissures de fatigue dans le Ti-6Al-4V, Ecole Centrale Paris, 2010.
- [8] C. Leyens, M. Peters, eds., Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Köln, 2003.
- [9] Y. Combres, B. Champin, Traitements thermiques des alliages de titane, Tech. L'ingénieur, M1335. (1995) 24.
- [10] E. Aeby-gautier, Les alliages de titane, Ecole des Mines de Nancy.
- [11] C. Chunxiang, H. Baomin, Z. Lichen, L. Shuangjin, Titanium alloy production technology , market prospects and industry development, Mater. Des. 32 (2011) 1684–1691. doi:10.1016/j.matdes.2010.09.011.
- [12] ASM HandBook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International, 1990.
- [13] ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1992.
- [14] V.N. Moiseyev, Advances in Metallic Alloys : Titanium alloys: Russian aircraft and aerospace applications, 1st ed., CRC Press, 2006. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [15] F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.M. Manero, J.A. Planell, Formation of α -Widmanstätten structure: effects of grain size and cooling rate on the Widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy, J. Alloys Compd. 329 (2001) 142–152. doi:10.1016/S0925-8388(01)01571-7.
- [16] M. Hillert, On the theory of normal and abnormal grain growth, Acta Metall. 13 (1965) 227–238. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [17] M.H. PA Beck, JC Kremer, LJ Demer, Grain growth in high-purity aluminum and in an aluminum-magnesium alloy, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 175 (1948) 372–400.
- [18] P.A. Beck, Effect of Recrystallized Grain Size on Grain Growth, J. Appl. Phys. 19

- (1948) 507–509. doi:10.1063/1.1698164.
- [19] M. Bouabdallah, Migration des joints de grain, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [20] T. Ahmed, H.J. Rack, Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 243 (1998) 206–211. doi:10.1016/S0921-5093(97)00802-2.
- [21] S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, Phase Transformations Exemples from Titanium and Zirconium Alloys, 1st ed., Oxford, 2007.
- [22] S.L. Semiatin, S.L. Knisley, P.N. Fagin, F. Zhang, D.R. Barker, Microstructure Evolution during Alpha-Beta Heat Treatment of Ti-6Al-4V, *Metall. Mater. Trans. A.* 34A (2003) 2377–2386.
- [23] R. Dąbrowski, The Kinetics of Phase Transformations during Continuous Cooling of The Ti6Al4V Alloy from the Single-Phase β Range, *Arch. Metall. Mater.* 56 (2011) 703–707. doi:10.2478/v10172-011-0077-x.
- [24] S. Malinov, P. Markovsky, W. Sha, Z. Guo, Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si alloys, *J. Alloys Compd.* (2002) 181–192. doi:10.1016/S0925-8388(01)01708-X.
- [25] *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, 1994.
- [26] S. Malinov, W. Sha, Z. Guo, Application of artificial neural network for prediction of time – temperature – transformation diagrams in titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* A283 (2000) 1–10.
- [27] D.P. Koistinen, R.E. Marburger, A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels, *Acta Metall.* 7 (1959) 59–60. doi:10.1016/0001-6160(59)90170-1.
- [28] C. Charles, N. Jarvstrat, Modelling Ti-6Al-4V microstructure by evolution laws implemented as finite element subroutines: Application to TIG metal deposition, *Proc. 8th Int. Conf. Trends Weld. Res.* (2009) 477–485. doi:10.1361/cp2008twr477.
- [29] Y. Fan, P. Cheng, Y.L. Yao, Z. Yang, K. Eglund, Effect of phase transformations on laser forming of Ti-6Al-4V alloy, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–10. doi:10.1063/1.1944202.
- [30] Y. Ohmori, K. Nakai, H. Ohtsubo, T. Masahiro, Formation of Widmanstätten Alpha Structure in a Ti-6Al-4V Alloy, *Mater. Trans.* 35 (1994) 238–246.
- [31] E. Sarah Kumar Menon, H.I. Aaronson, 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, *Metall. Trans.* 17 (1986) 1703–1715.
- [32] J. Da Costa Teixeira, Etude expérimentale et modélisation des évolutions microstructurales au cours des traitements thermiques post forgeage dans l’alliage de titane Ti17, (2005) 220.
- [33] G.M. Aaronson, H. I., Triplett, W. B., & Andes, Phase Transformations in Hypoeutectoid Ti-Cr Alloys, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 209 (1957) 1227–1235.

-
- [34] H. Fujii, Continuous Cooling Transformation Characteristics of $\alpha + \beta$ Titanium Alloys, *Nippon Steel Tech. Rep.* (1994) 74–79.
- [35] H.I. Aaronson, G. Spanos, R.A. Masamura, R.G. Vardiman, D.W. Moon, E.S.K. Menon, et al., Sympathetic nucleation: an overview, *Mater. Sci. Eng. B.* 32 (1995) 107–123. doi:10.1016/0921-5107(95)80022-0.
- [36] I. Aaronson, C. Wells, Sympathetic Nucleation of Ferrite, *J. Met.* 8 (1956) 1216–1223.
- [37] S. Malinov, Z. Guo, W. Sha, A. Wilson, Differential Scanning Calorimetry Study and Computer Modeling of $\beta \Rightarrow \alpha$ Phase Transformation in a Ti-6Al-4V Alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 32A (2001) 879–887. doi:10.1007/s11661-001-0345-x.
- [38] I. Katarov, S. Malinov, W. Sha, Finite element modeling of the morphology of β to α phase transformation in Ti-6Al-4V alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 1027–1040. doi:10.1007/s11661-002-0204-4.
- [39] R.W. Cahn, P. Haasen, eds., *Physical Metallurgy*, 4th ed., North Holland, Amsterdam, 1996.
- [40] H.R. Shercli, O. Grong, Microstructural modelling in metals processing, *Prog. Mater. Sci.* 47 (2002) 163–282.
- [41] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1959.
- [42] W.P. Bosze, R. Trivedi, On the Kinetic Expression for the Growth of Precipitate Plates, *Metall. Trans.* 5 (1974) 511–512.
- [43] G. Mi, Y. Wei, X. Zhan, C. Gu, F. Yu, A coupled thermal and metallurgical model for welding simulation of Ti-6Al-4V alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 214 (2014) 2434–2443. doi:10.1016/j.jmatprotec.2014.05.011.
- [44] D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed., London, 1992.
- [45] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed., Pergamon, Oxford, 2002.
- [46] F. Liu, F. Sommer, C. Bos, E.J. Mittemeijer, Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes, *Int. Mater. Rev.* 52 (2007) 193–212. doi:10.1179/174328007X160308.
- [47] F. Liu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, Parameter determination of an analytical model for phase transformation kinetics: Application to crystallization of amorphous Mg–Ni alloys, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2586–2596. doi:10.1557/JMR.2004.0341.
- [48] F.R.N. Nabarro, The Strains Produced by Precipitation in Alloys, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 175 (1940) 519–538. doi:10.1098/rspa.1940.0072.
- [49] S. Yamasaki, *Modelling Precipitation of Carbides in Martensitic Steels*, University of Cambridge, 2004.
- [50] E.J. Mittemeijer, *Fundamentals of Materials Science*, Springer, 2011.
- [51] R.W. Balluffi, S.M. Allen, W.C. Carter, *Kinetics of Materials*, Wiley - Blackwell, 2005.
-

- [52] A.N. Kolmogorov, On The Statistical Theory Of Metal Crystallization, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat.* 3 (1937) 355–360.
- [53] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth, *Trans. Am. Inst. Mining Metall. Eng.* 135 (1939) 416–458.
- [54] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112. doi:10.1063/1.1750380.
- [55] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224. doi:10.1063/1.1750631.
- [56] R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, K. Bettahar, N. Kherrouba, Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of $[\sigma]$ -phase in 2205 duplex stainless steel welds, *Mater. Sci. Eng. A.* 496 (2008) 447–454. doi:doi: 10.1016/j.msea.2008.06.024.
- [57] R. Badji, N. Kherrouba, B. Mehdi, B. Cheniti, M. Bouabdallah, C. Kahloun, et al., Precipitation kinetics and mechanical behavior in a solution treated and aged dual phase stainless steel, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 664–672. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.08.032.
- [58] S. Malinov, P. Markovsky, W. Sha, Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti–8Al–1Mo–1V alloy, *J. Alloys Compd.* 333 (2002) 122–132. doi:doi: 10.1016/S0925-8388(01)01708-X.
- [59] A.R. Massih, L.O. Jernkvist, Transformation kinetics of alloys under non-isothermal conditions, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 17 (2009) 1–16.
- [60] A.T.W. Kempen, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; The effective activation energies in terms of nucleation and growth, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 1321–1332. doi:10.1023/A:1014556109351.
- [61] F. Liu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, An analytical model for isothermal and isochronal transformation kinetics, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1621–1634. doi:10.1023/B:JMSE.0000016161.79365.69.
- [62] J.W. Cahn, Transformation kinetics during continuous cooling, *Acta Metall.* 4 (1956) 572–575. doi:10.1016/0001-6160(56)90158-4.
- [63] D. Martin, Application of Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami equations to non-isothermal conditions, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 796–800. doi:10.1016/j.commatsci.2009.11.005.
- [64] J.W. Elmer, T.A. Palmer, W. Zhang, B. Wood, T. DebRoy, Kinetic modeling of phase transformations occurring in the HAZ of C-Mn steel welds based on direct observations, *Acta Mater.* 51 (2003) 3333–3349. doi:10.1016/S1359-6454(03)00049-1.
- [65] S. Malinov, Z. Guo, W. Sha, A. Wilson, Differential Scanning Calorimetry Study and Computer Modeling of β to α Phase Transformation in a Ti-6Al-4V Alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 32A (2001) 879–887.
- [66] A. Suárez, M.J. Tobar, A. Yáñez, I. Pérez, J. Sampedro, V. Amigó, et al., Modeling of phase transformations of Ti6Al4V during laser metal deposition, 12 (2011) 666–673. doi:10.1016/j.phpro.2011.03.083.

- [67] N. Kherrouba, M. Bouabdallah, R. Badji, D. Carron, Beta to alpha transformation kinetics and microstructure of Ti-6Al-4V alloy during continuous cooling, *Mater. Chem. Phys.* (2016) 6–13. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.06.082.
- [68] S. Tamirisakandala, Effect of boron on the beta transus of Ti – 6Al – 4V alloy, 53 (2005) 217–222. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.03.038.
- [69] N. Chobaut, D. Carron, J.M. Drezet, Monitoring Precipitation Kinetics in Heat Treatable Aluminium Alloys Using *In Situ* Resistivity in Gleeble Thermomechanical Simulator, *Mater. Sci. Forum.* 3225 (2014) 921–925. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.921.
- [70] J. Svoboda, F.D. Fischer, P. Fratzl, E. Kozeschnik, Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory, *Mater. Sci. Eng. A.* 385 (2004) 157–165. doi:10.1016/j.msea.2004.06.018.
- [71] S. Maurières, Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation de carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés, Université de Toulouse, 2008.
- [72] <http://matcalc.tuwien.ac.at/>.
- [73] J.W. Elmer, T.A. Palmer, S.S. Babu, E.D. Specht, In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti-6Al-4V, *Mater. Sci. Eng. A.* 391 (2005) 104–113. doi:10.1016/j.msea.2004.08.084.
- [74] J. Sieniawski, W. Ziaja, K. Kubiak, M. Motyka, Titanium Alloys - Advances in Properties Control, InTech, 2013. doi:10.5772/49999.
- [75] M. Lusk, Heng-Jeng Jou, On the Rule of Additivity in Phase Transformation Kinetics, *Metall. Mater. Trans. A.* 28A (1997) 287–291. doi:10.1007/s11661-997-0131-5.
- [76] S. Bein, J. Béchet, Phase Transformation Kinetics and Mechanism in Titanium Alloys Ti-6.2.4.6, β -CEZ and Ti-10.2.3, *J. Phys. IV* (1996) 99–108. doi:10.1051/jp4:1996110.
- [77] H.I. Aaronson, W.B. Triplett, G.M. Andes, Phase Transformations in Hypoeutectoid Ti-Cr Alloys, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 209 (1957) 1227–12353.
- [78] R. Shi, Y. Wang, Variant selection during alpha precipitation in Ti-6Al-4V under the influence of local stress - A simulation study, *Acta Mater.* 61 (2013) 6006–6024. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.042.
- [79] M. Enomoto, M. Fujita, Analysis of the Composition of α Plates Isothermally Formed in Titanium Binary Alloys, *Metall. Trans. A.* 21 (1990) 1547–1556.
- [80] E.A. Brandes, G.B. Brook, eds., *Smithells metals reference book*, 7th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [81] S.L. Semiatin, T.M. Brown, T.A. Goff, P.N. Fagin, R.E. Turner, J.M. Murry, et al., Diffusion coefficients for modeling the heat treatment of Ti-6Al-4V, *Metall. Mater. Trans. A.* 35 (2004) 3015–3018. doi:10.1007/s11661-004-0250-1.
- [82] A.K. Shah, G.J. Kulkarni, V. Gopinathan, R. Krishnan, Determination of activation energy for $\alpha + \beta \Rightarrow \beta$ transformation in Ti-6Al-4V alloy by dilatometry, *Scr. Metall. Mater.* 32 (1995) 1353–1356. doi:10.1016/0956-716X(95)00170-Z.

-
- [83] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706. doi:10.1021/ac60131a045.
- [84] S.L. Semiatin, S.L. Knisley, P.N. Fagin, D.R. Barker, F. Zhang, Microstructure evolution during alpha-beta heat treatment of Ti-6Al-4V, *Metall. Mater. Trans. A.* 34A (2003) 2377–2386. doi:10.1007/s11661-003-0300-0.
- [85] M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes, Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation, *Acta Mater.* 56 (2008) 2119–2132. doi:10.1016/j.actamat.2007.12.050.
- [86] C. Zener, Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution *, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 950–953. doi:10.1063/1.1698258.
- [87] E. Sarah Kumar Menon, H.I. Aaronson, Morphology, Crystallography and Kinetics of Sympathetic Nucleation, *Acta Met.* 35 (1987) 549–563. doi:10.1016/0001-6160(87)90179-9.
- [88] R. Becker, W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann. Phys.* 416 (1935) 719–752.
- [89] J.B. Zeldovich, On the theory of new phase formation: cavitation, *Acta Physicochim. URSS.* 18 (1943) 1–22.
- [90] M. Hillert, L. Höglund, J. Ågren, Diffusion-controlled lengthening of Widmanstätten plates, *Acta Mater.* 51 (2003) 2089–2095. doi:10.1016/S1359-6454(03)00008-9.
- [91] B. Appolaire, L. Hélicher, E. Aeby-Gautier, Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys - Isothermal treatments, *Acta Mater.* 53 (2005) 3001–3011. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.014.