



HAL
open science

Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage

Cédrik Brozek

► **To cite this version:**

Cédrik Brozek. Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066099 . tel-01786115

HAL Id: tel-01786115

<https://theses.hal.science/tel-01786115>

Submitted on 5 May 2018

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

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

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de chimie-physique et chimie analytique de paris-centre

Laboratoire de métallurgie structurale – Chimie ParisTech

Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage

Par M. Cédrik Brozek

Thèse de doctorat de Science des matériaux

Dirigée par M. Frédéric Prima et M. Philippe Vermaut

Présentée et soutenue publiquement le 03/05/2017

Devant un jury composé de :

F. Prima	Professeur à Chimie ParisTech	Directeur de thèse
P. Vermaut	Maitre de conférences UPMC	Co-directeur de thèse
M. Veron	Professeur au SIMAP	Rapporteur
D. Fabregue	Professeur à l'INSA Lyon	Rapporteur
M. Laurent-Brocq	Chargée de recherche ICMPE	Examinateur
S. Godet	Professeur à l'ULB	Examinateur
Y. Millet	Directeur scientifique	Tuteur industriel TIMET
I. von Thüngen	Ingénieur de recherche	Tuteur industriel SAFRAN

Je dédicace ce travail de thèse à la mémoire de ma mère, Huguette, sans qui jamais rien de tout cela n'aurait été possible.

« Tu n'es plus là où tu étais, mais tu es partout là où je suis. »

- Victor Hugo

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de métallurgie structurale de Chimie ParisTech (IRCP) dans le cadre d'une convention CIFRE, avec comme partenaires industriels TIMET et SAFRAN.

C'est une très belle partie que celle des remerciements, car une thèse, ma thèse, c'est avant tout le résultat du travail de multiples collaborations et d'entraides. Il est difficile de résumer ici, en si peu de lignes, tout ce que vous m'avez apporté...

Il est de coutume de remercier en première personne son directeur de thèse, et je ne vais pas déroger à la règle. Ainsi, je tiens à remercier le professeur Frédéric Prima pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire, et de m'avoir fait confiance en me donnant ce sujet de thèse.

Je voudrais aussi remercier Philippe Vermaut, mon co-directeur de thèse, qui a partagé avec moi son savoir de la cristallographie, sa maîtrise du microscope électronique à transmission et à balayage...et tellement plus encore. Tu es un excellent professeur Philippe, et un très bon pédagogue, ta patience et ta rigueur scientifique sont des qualités que j'ai apprises à tes côtés.

La transposition de cette thèse à l'échelle industrielle, dans sa moindre mesure, a été possible grâce aux soutiens, aux suivis et aux précieux conseils diffusés par mes tuteurs industriels : Yvon Millet, Julien Jourdan et Immanuel von Thügen.

Je remercie Muriel Veron et Damien Fabregue d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que Mathilde Laurent-Brocq et Stéphane Godet pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir bien voulu l'examiner.

Ma gratitude va également à Muriel Veron et Edgar Rauch pour m'avoir si bien reçu dans leur laboratoire de Grenoble, et de m'avoir offert de leur temps pour réaliser des expériences de microscopie. Dans le même contexte, je remercie Guy Dirras et Azziz Hocini pour m'avoir aidé à mettre en place les essais Bauschinger sur mes alliages, et m'avoir guidé, avec l'aide précieuse de Dave Emburyd à comprendre ces résultats. A la suite de ces expériences, s'est rajouté de la diffraction synchrotron à l'ESRF de Grenoble, rendu possible grâce à Thierry Gloriant et Philippe Castagny qui ont accepté volontiers de partager leur temps de faisceau.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses autres personnes, dont François Brisset (pour l'EBS), et Sophie Nowak (pour la DRX), qui m'ont formé aux techniques dont j'ai eu besoin et qui m'ont fait partager leurs connaissances. De plus, je tiens à remercier Pascal Jacques et Mathieu Marteleur pour leur aide précieuse dans la compréhension des mécanismes de ces nouveaux alliages. Merci également à Jean-Philippe Couzinie pour m'avoir enseigné les bases de la multi-relaxation.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à toutes les personnes du laboratoire : Fan (merci pour les heures que tu as passé dans le noir avec moi au MET, mon ami...), Denis & Marianne (merci pour m'avoir fait rêver en N dimensions), Richard (merci pour tes blagues et ton humour unique), Maxime, Yolaine et Abdullah (merci pour les fous rires). Vous avez tous contribué pleinement par votre sympathie et votre disponibilité à créer un cadre de travail extrêmement agréable dont je garderai un souvenir impérissable.

Stéphanie...tu mérites un paragraphe pour toi toute seule. Collègue, puis très vite amie, on a commencé ensemble notre thèse, et on a pataugé dans les mêmes échecs et réussites, on s'est soutenu mutuellement, sans rien lâcher. Ces 3 années ont permis notre rencontre et notre amitié, et rien que pour ça, ça valait le coup de faire la thèse ! Signé « Jean-Michel à peu près ».

Enfin, mes sincères remerciements vont à Oumaima & Sophie, ainsi qu'à tous les stagiaires de passage au laboratoire, et à tous les doctorants des laboratoires voisins, qui, plus que des collègues, furent surtout des amis avec lesquels j'ai passé de très bons moments de détente.

Je n'oublie pas, bien entendu, ma famille et mes proches, qui m'ont épaulé et m'ont écouté râler tout ce temps, mon papa, Alexis, ma sœur Alexia, et ma compagne, Sophie. Merci à vous trois de m'aimer comme je suis.

Normalement, je devrais m'arrêter là. Pourtant, il est important pour moi de remercier tout particulièrement une personne comme il se doit. Frederic...je ne sais pas si tu as conscience de ce que tu m'as apporté, tant sur le plan scientifique que humain. Au cours de ces années à te connaître, je n'ai jamais cessé d'être admiratif de ton savoir et de ton dynamisme. Je m'estime chanceux, même très fier, d'avoir été l'un de tes doctorants. Tu as été là pour moi, dans des moments difficiles, et tu m'appris à rebondir. Je n'aurai jamais les mots pour te remercier...alors je te dédicace la citation qui suit, car je trouve que cela te représente bien :

« Chaque difficulté rencontrée doit être l'occasion d'un nouveau progrès »

– Pierre de Coubertin

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
---------------------------	---

Chapitre I : Quelques généralités sur le titane et ses alliages

I.1	Le titane et ses alliages	7
1.1.	Le titane pur	7
1.2.	Les alliages de titane	10
1.2.a.	Les éléments d'addition.....	10
1.2.b.	Classification des alliages	11
I.2	Les phases hors équilibre du titane	15
2.1.	Les phases martensitiques : α' et α''	16
2.2.	Les phases omega : ω_{ath} , ω_{iso} et ω_s	17
2.3.	La phase β'	23
I.3	Les modes de déformation dans les alliages de titane β -métastables.....	24
3.1.	Le glissement cristallographique	24
3.2.	Le maclage mécanique	26
3.3.	La précipitation sous contrainte	30
3.3.a.	Précipitation de α'' sous contrainte	30

Chapitre II : Stratégie de conception de nouveaux alliages de titane transformables par déformation

II.1	Les alliages de titane : des matériaux performants...mais des verrous scientifiques récurrents	46
1.1.	Deux verrous scientifiques récurrents : la ductilité et l'écrouissage.	48
II.2	Stratégie de conception	53
2.1.	Design d'alliage par la méthode basée sur les clusters DV- X_a	54
2.2.	Approche multiparamétrique : e/a et Mo_{eq}	58
2.3.	Conception de nouveaux alliages industriels TRIP/TWIP.....	59
II.3	Conclusion.....	61

Chapitre III : Caractérisation des états de référence des alliages TRIP/TWIP

III.1	Analyse de la microstructure des alliages « brut de réception »	68
-------	---	----

1.1.	Les lingots de type AM	68
1.2.	Le lingot de type HTL.....	70
III.2	Détermination des températures de transus β	73
2.1.	Mesure des températures de transus par diffraction X et imagerie MEB.....	73
III.3	Analyse de la microstructure des alliages « brut de trempe »	74
3.1.	Traitements thermiques de mise en solution au dessus du transus β	75
3.2.	Analyse des phases et taille de grains après la trempe à l'eau.....	76
3.3.	Analyse de la texture cristallographique par EBSD	78
III.4	Conclusion.....	85

<p><i>Chapitre IV : Comportement mécanique et évolutions microstructurales en essais statiques</i></p>
--

IV.1	Comportement mécanique des alliages en conditions quasi-statiques.....	92
1.1.	Comportement mécanique macroscopique en traction.....	92
1.2.	Caractérisation de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha'$	96
1.3.	Caractérisation de l'évolution microstructurale en cours de déformationc	98
1.3.a.	Evolution de la fraction de macles	98
1.3.b.	Etude microscopique des mécanismes de maclage activésc	100
1.4.	Analyse des mécanismes de déformation par essais mécaniques « in situ »	105
1.4.a.	Détermination des systèmes de maclage.....	105
1.4.b.	Traction in situ couplée à l'imagerie EBSD	110
1.5.	Influence du chemin de déformation : L'effet Bauschinger	114
IV.2	Discussion.....	120

<p><i>Chapitre V : Etude des propriétés de l'alliage Ti-8.5Cr-1.5Sn au cours d'essais dynamiques</i></p>
--

V.1	Estimation de la résistance à l'endommagement de l'alliage TRIP/TWIP TCS.....	134
1.1.	Mesure de la résilience sur éprouvettes entaillées : essais Charpy	134
1.2.	Mesure de la ténacité sur éprouvettes CT : estimation et fractographie	139
1.2.a.	Estimation de la ténacité à partir de la résilience	139
1.2.b.	Mesure de la ténacité à partir d'éprouvettes CT	140
V.2	Influence de la vitesse de sollicitation sur la réponse mécanique des alliages : essais balistiques	149
2.1.	Etats initiaux et propriétés mécaniques des alliages étudiés.....	150

2.2.	Comportement macroscopique au cours des essais balistiques.....	152
2.2.a.	Résultats des essais pour différentes vitesses d'impact.....	152
2.2.b.	Caractérisation du comportement mécanique à la perforation.....	156

<i>Chapitre VI : Vers une transposition aux alliages complexes</i>
--

VI.1	Premiers essais de modification chimique d'un alliage industriel : le Ti-10V-2Fe-3Al ..	174
1.1.	Transposition des outils de design.....	174
1.2.	Elaboration et caractérisation de l'état de référence.....	176
1.3.	Caractérisation du comportement mécanique de l'alliage Ti-10-2-0,5	177
VI.2	Sur les effets TRIP/TWIP dans une microstructure biphasée $\beta+\alpha$	181
2.1.	Caractérisation microstructurale des états initiaux	181
2.2.	Evaluation des propriétés en traction des échantillons biphasés	183
2.3.	Caractérisation des mécanismes de déformation.....	185
	<i>Conclusions générales</i>	196
	<i>Annexes</i>	201

Introduction

Ces travaux de recherche ont été effectués au sein de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), dans l'équipe de Métallurgie Structurale. Cette thèse s'est déroulée dans un cadre collaboratif impliquant la société TIMET-Savoie et SAFRANTECH. Ce travail trouve sa genèse sur le simple constat que la plupart des alliages de titane, malgré un ensemble de propriétés séduisant, présentent toujours une ductilité très limitée (généralement très inférieure à 20%, à rupture) ainsi qu'un écrouissage faible (<100MPa) ou nul, et ceci quelque soit leur microstructure. Sans que ce phénomène puisse, à l'heure actuelle, être complètement expliqué, il engendre des limitations importantes au niveau des procédés de mise en forme et limite également le spectre des champs applicatifs accessibles à cette famille d'alliages qui combine pourtant avantageusement légèreté et résistance.

Sur cette base simple, l'Equipe de Métallurgie Structurale a travaillé depuis 2010 sur une nouvelle famille d'alliages de titane capables de permettre une combinaison inédite de propriétés mécaniques. Le travail s'est focalisé sur l'approche visant à développer des alliages « transformables par déformation » par contrôle du degré d'instabilité mécanique de la phase β . Cette approche en rupture, qui repose sur une mise en compétition des différents mécanismes de déformation activables dans les alliages de titane (respectivement, le glissement des dislocations, la transformation de phase sous contrainte et le maclage mécanique) a guidé le travail dans deux directions principales : (i) Le développement d'une méthode de formulation semi-empirique basée sur le calcul de paramètres électroniques, permettant de relier la stabilité mécanique des alliages à des grandeurs physiques calculables. (ii) L'impact des différents mécanismes de déformation sur certaines grandeurs mécaniques macroscopiques telles que l'écrouissage ou la ductilité.

Cette première phase du projet a conduit au développement d'alliages modèles chimiquement simples, binaires ou ternaires, tels que Ti-12Mo [1] ou Ti-9Mo-6W [2]. Les premières études ont ainsi permis de montrer que l'activation conjuguée d'un fort maclage mécanique (effet « TWIP » pour « Twinning Induced Plasticity ») et d'une transformation de phase sous contrainte (effet « TRIP » pour « Transformation Induced Plasticity ») pouvait engendrer un très fort écrouissage associé à une ductilité très rarement observée sur les alliages de titane. Ces alliages présentent donc un jeu de propriétés tout à fait inédit et la somme des questions scientifiques les concernant est encore innombrable puisque, si leur composition chimique est tout à fait simple, il n'en est pas de même, loin s'en faut, de leur microstructure de déformation.

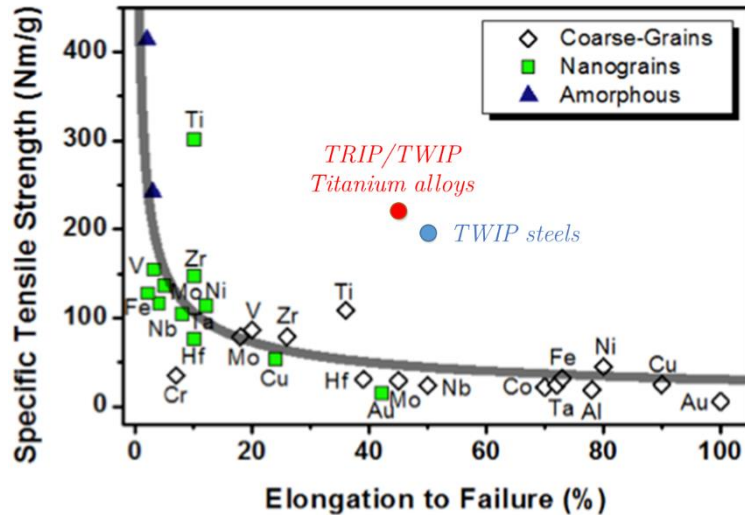


Figure 0-1 : Représentation de la contrainte à rupture pondérée par la densité, versus la déformation à rupture pour différents métaux

Certains de ces alliages, désormais appelés « TRIP/TWIP, présentent une ductilité près de 3 fois supérieure aux alliages classiques et les premiers principes concernant à la fois leur formulation et leur comportement mécanique ont pu être isolés. Ces résultats préliminaires très prometteurs, obtenus sur matériaux modèles conduisent aujourd'hui à envisager un ensemble de démarches de transposition des approches utilisées, vers des matériaux industrialisables et en vue d'applications dans le domaine de l'aéronautique. C'est principalement à cette démarche de transposition qu'est dédié ce travail de thèse.

Déjà largement utilisés dans le domaine de l'aéronautique en raison de leur excellente résistance spécifique et de leur très bonne résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques des alliages de titane ont très majoritairement été étudiées en relation avec leur microstructure (texture, proportion et morphologie des phases en présence) obtenue par une combinaison de traitements thermomécaniques (mise en forme, traitements thermiques). choisis et dédiés à chaque alliage. L'essentiel des connaissances disponibles sur les alliages de titane β -métastables au début de cette thèse concernait donc principalement les traitements thermiques à haute température et la transformation de phase directe $\beta \rightarrow \alpha$ prise soit au chauffage soit au refroidissement. Au cours de cette thèse, nous avons donc d'abord été confronté à un changement notable de paradigme par rapport à l'ensemble des études disponibles puisque l'idée était de partir avec l'état microstructurale le plus simple qui soit, c'est à dire l'alliage monophasé β mais dans lequel l'essentiel de la complexité est caché dans son niveau de métastabilité (induit à la fois par sa composition chimique, et sa vitesse de trempe depuis l'état haute température). Lier stabilities chimique et mécanique n'est pas un travail facile et il n'existe, pour le moment, pas de lien formel et quantifié entre ces deux aspects. Nous avons néanmoins essayé de progresser dans cette direction en dédiant principalement notre travail à l'étude de la phase β et en portant l'idée que l'activation des mécanismes de déformation n'est pas uniquement une question de

microstructure mais également une question de chimie englobant les aspects liés à la composition et ceux liés à la métastabilité des phases, influant fortement sur l'activation des mécanismes de déformation.

L'état des connaissances disponibles sur cette nouvelle famille d'alliages ne nous a pas forcément conduit à développer systématiquement une analyse très en profondeur et quantitative de chacun des aspects complexes sur lesquels porte ce manuscrit mais nous avons plutôt cherché à explorer le « champ des possibles » qu'ouvre le développement d'une nouvelle famille de matériaux. Nous avons, bien sûr, conscience que ce type d'études systématiques, quantitatives voire prédictives sera essentiel et crucial dans la suite du travail concernant ces matériaux et nous espérons que ce présent travail sera à-même de servir de socle solide et sérieux à ces futurs travaux.

Les objectifs de notre travail étaient multiples :

- ***Progresser sur les approches semi-empiriques de formulation chimique*** des alliages. Nous avons mis en évidence la relation existant entre certains paramètres électroniques (énergie de cohésion moyenne sur la maille cristalline, énergie moyenne des orbitales d dans l'alliage..) et la stabilité chimique et surtout mécanique de la phase beta du titane. Les démarches que nous possédons sont cependant semi quantitatives et il convient de les rationaliser.
- ***Transposer le travail effectué sur des matériaux modèles (Ti-Mo, Ti-Mo-W) à des nuances d'alliages présentant un potentiel d'industrialisation*** (existence d'alliage mère, prix des éléments d'additions, adéquation avec des procédés de production existants...). Les alliages sélectionnés pour l'étude reposent sur le système Ti-Cr-Sn, sur lequel nous possédions déjà des résultats préliminaires très intéressants.
- Accéder à la ***compréhension des mécanismes complexes impliqués dans la déformation plastique*** de ces alliages. La combinaison d'effets multiples (effets TRIP et TWIP) rend les mécanismes complexes (effet de synergie entre les mécanismes impliqués). Nous avons donc travaillé sur les différents scénarii que nous avons à notre disposition et l'influence des différents paramètres microstructuraux (taille des grains, texture, influence d'une seconde phase...) a été étudiée.
- ***L'influence des vitesses de sollicitation sur ces mécanismes a été étudiée*** : une partie des essais a été effectué en conditions quasi-statiques et l'étude a été étendue aux essais dynamiques (essais balistiques)

Ce manuscrit est construit autour de 6 chapitres :

Dans le **chapitre I**, les résultats d'une étude bibliographique ayant attrait aux aspects généraux du titane sont présentés. Les différentes phases en présence et les différents mécanismes de déformation sont recensés, les types d'alliages sont classés selon la nature des microstructures engendrées.

Sur cette continuité, le **chapitre II** est une présentation de l'utilisation industrielle des alliages de titane et de leur propriétés mécaniques, afin de comprendre notre positionnement quant au développement de nouvelles propriétés. La stratégie de conception de nouveaux alliages de titane transformable par déformation est expliquée. Les performances recherchées, ainsi que les outils de conception y sont détaillées.

Le **chapitre III**, quant à lui, caractérise les états microstructuraux « brut de réception » et de « trempe » constituant les états de référence de 3 alliages TRIP/TWIP. La texture et les différentes propriétés générales (densité, transus β) de ces alliages sont également étudiés.

Dans le **chapitre IV**, une analyse et une caractérisation des différents mécanismes de déformation par le biais d'outils scientifiques sont réalisées. Des hypothèses et explications sont émises pour expliquer leur fonctionnement. Enfin, une discussion générale sur la synergie de fonctionnement de ces systèmes complexes est proposée.

Une étude sur les mécanismes d'endommagement de l'alliage TCS lors d'essais balistiques, de résilience et de ténacité est réalisée au cours du **chapitre V**. Une comparaison avec d'autres alliages industriels est mise en œuvre, cela pour différencier et déterminer les caractéristiques mécaniques les plus à même de répondre aux cahiers des charges.

Enfin, le **chapitre VI** présente des résultats prometteurs quant à la transposition de la stratégie de conception à des alliages industriels, tels que le Ti1023. De plus, une étude portée sur la microstructure complexe $\alpha+\beta$ de l'alliage TCS est réalisée, afin de continuer à développer et caractériser des propriétés innovantes.

-
- [1] M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P. J. Jacques, and F. Prima, "On the design of new β metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects," *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 749–752, 2012.
- [2] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E. F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P. J. Jacques, and F. Prima, "A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility," *Scr. Mater.*, vol. 94, pp. 17–20, 2015.

Chapitre I

Quelques généralités sur le titane et ses alliages

Ce **chapitre I** rapporte les aspects les plus généraux liés à la métallurgie complexe des alliages de titane. Seuls les éléments nécessaires à la bonne compréhension de ce travail sont ici reportés. Ainsi, ce chapitre est volontairement limité aux éléments de terminologie concernant la description des différentes phases en présence dans la microstructure de ces alliages, et aux différents mécanismes de déformation recensés en fonction de la stabilité chimique et mécanique de ceux-ci.

Introduction

Le titane et ses alliages sont relativement nouveaux dans les applications commerciales courantes : cependant, doucement et sans interruption le marché progresse par rapport aux autres familles de matériaux, comme les bases Fe, Ni, et Al. Avec une température de fusion de l'ordre de 1670°C, une masse volumique de l'ordre de 4.6g.cm⁻³ [1] (comprise entre l'Al et le Fe), une excellente résistance à la corrosion et un rapport résistance sur poids supérieur aux aciers, le titane possède tous les atouts structuraux pour des domaines d'applications tels que l'aérospatial et l'aéronautique [2]. Aujourd'hui, de nouvelles approches d'aide à la conception des alliages (e.g, les méthodes Integrated Computational Materials Engineering décrites au chapitre II) ainsi que le développement de stratégies innovantes pour améliorer le compromis résistance/ductilité, permettent d'espérer la maturation accélérée de nouveaux alliages à hautes performances offrant un grand potentiel en tant que matériaux de structures, et ouvrant de nouvelles perspectives vis à vis de cahiers des charges industriels de plus en plus exigeants.

I.1 Le titane et ses alliages

1.1. Le titane pur

Le titane est un métal de transition de la *colonne IVB* du tableau périodique, ayant pour structure électronique [Ar] $3d^2 4s^2$. En fonction de la température, le titane pur existe dans deux états qui présentent une structure cristallographique différente stable à basse et à haute température (Figure 1-1) : la **phase α** et la **phase β** respectivement.

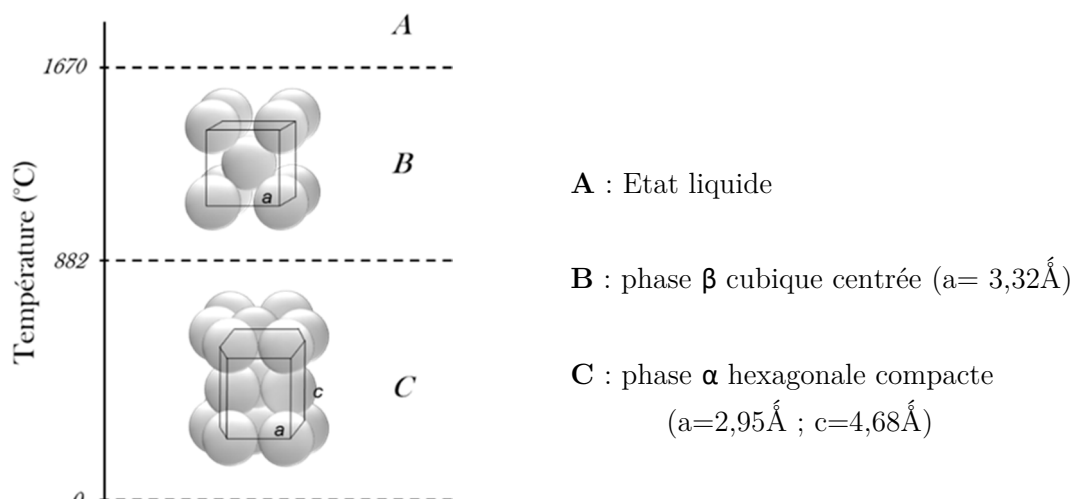


Figure 1-1 : Cristallographie du Ti pur en fonction de la température

A température ambiante et pression atmosphérique, la phase stable du titane est la **phase α** , qui possède une structure cristalline de type hexagonale compacte (HCP- $P\frac{6_3}{m}mc$) et dont les paramètres de maille sont les suivants [3] :

$$\mathbf{a}_\alpha = 2,95\text{\AA} \mid \mathbf{c}_\alpha = 4,68\text{\AA} \mid \mathbf{c}_\alpha/\mathbf{a}_\alpha = 1,587$$

Le rapport c_α/a_α est inférieur au rapport théorique de compacité idéale (égal à 1,633), ce qui induit un certain nombre de propriétés spécifiques. Dans le cas des alliages de titane, le plan basal perd son privilège de plan atomique de haute densité au profit des faces prismatiques et des plans pyramidaux (Figure 1-2). La multiplication des plans de glissement ou de maclage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante de la phase α du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques.

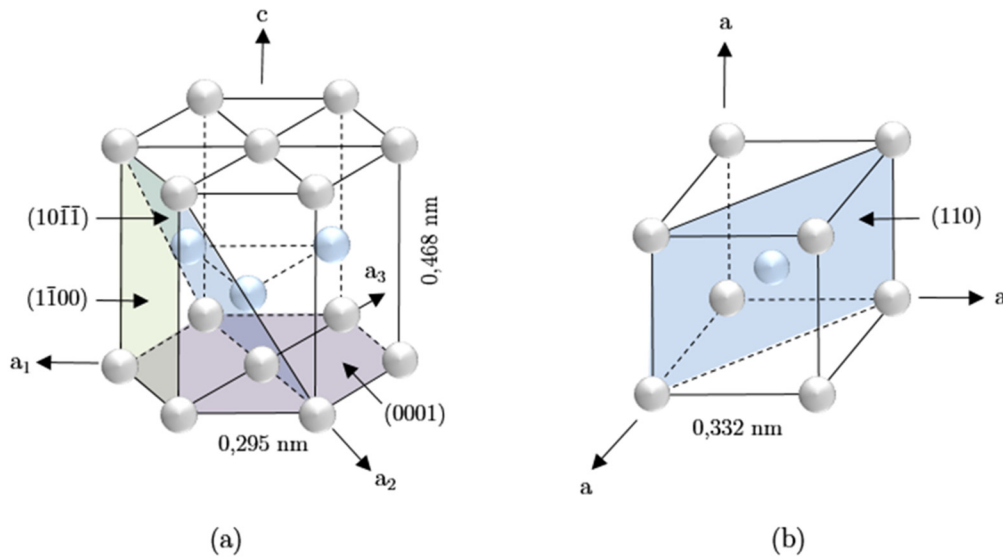


Figure 1-2 : Représentation schématique de la maille élémentaire de la phase α (a) et de la phase β (b) du titane pur [4]

A 882°C une transformation allotropique se produit et la phase stable en-dessus de cette température de transition (appelée température de *transus- β* ou T_β) est la **phase β** . Elle présente une structure cubique centrée (CC- $Im\bar{3}m$) de paramètre de maille à 25°C :

$$\mathbf{a}_\beta = 3,32\text{\AA}$$

La phase β comporte quant à elle six plans denses de type $\{110\}$ (Figure 1-2) et quatre directions denses de type $\langle 111 \rangle$ [4], [5].

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ dans le titane pur peut être décrite comme une transformation de type martensitique que l'on peut décomposer en un cisaillement suivi d'une légère rotation. Selon le mécanisme proposé par Burgers pour le zirconium [6], le passage de la structure cubique centrée (Figure 1-3_A) à la structure hexagonale compacte met en œuvre dans

un premier temps un cisaillement parallèle aux plans $\{11\bar{2}\}_\beta$ dans les directions $\langle 111 \rangle_\beta$, qui se traduit sur la Figure 1-3C par un glissement inférieur à une distance interatomique. La base de la maille prismatique ainsi formée est un parallélogramme d'angle 60° . Dans le but d'obtenir un arrangement atomique analogue à celui d'une maille hexagonale compacte, l'atome central doit être déplacé d'une quantité égale à $\frac{1}{6} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ (Figure 1-3D). Du point de vue cristallographique, cette transformation met en évidence l'existence de relations d'orientations particulières entre les phases α et β , celles-ci sont caractérisées par les relations suivantes [6] :

$$\text{Plan : } \{1\bar{1}0\}_\beta // \{0001\}_\alpha$$

$$\text{Direction : } \langle 111 \rangle_\beta // \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$$

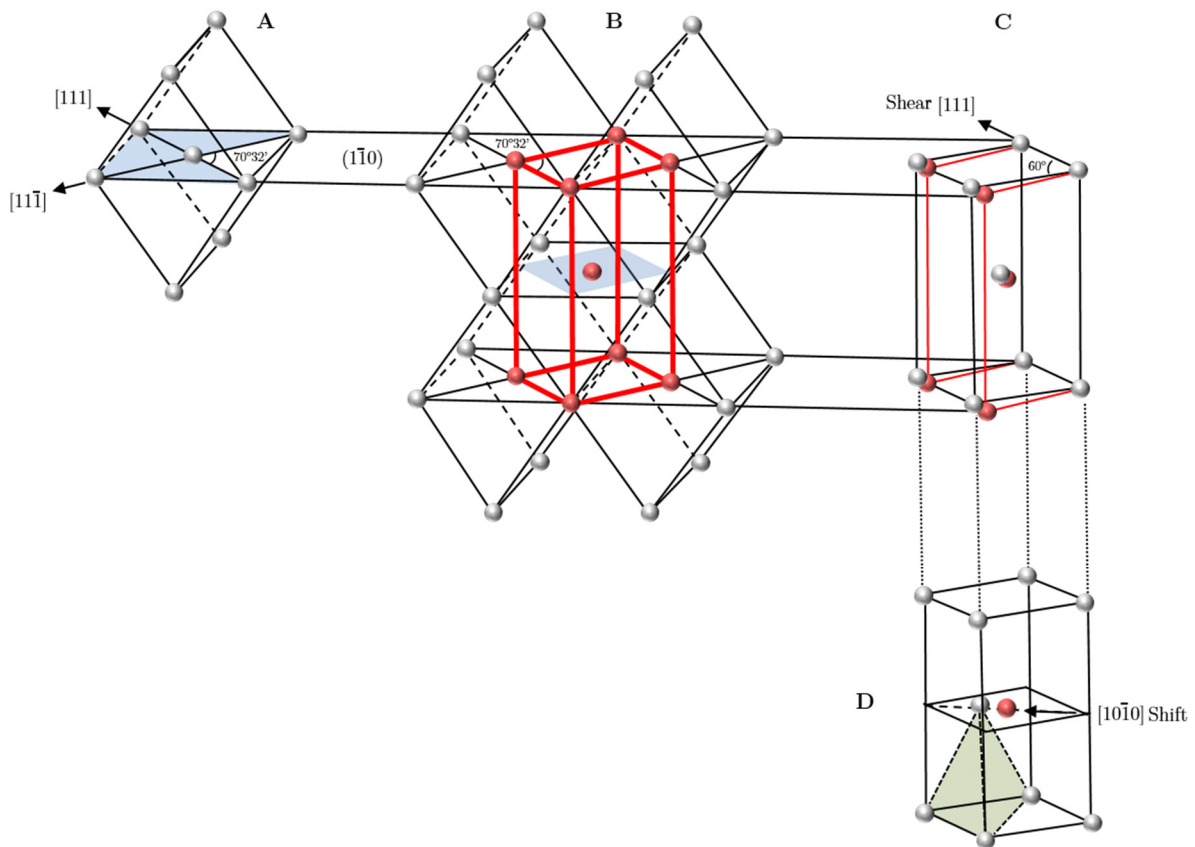


Figure 1-3 : Illustration de la transition d'une maille cubique centrée en maille hexagonale compacte dans le Zirconium pur [6]

En fonction du plan d'interface choisi entre les deux phases, une rotation autour de l'axe c de la maille hexagonale est nécessaire, soit dans le sens trigonométrique, soit dans le sens opposé. Ainsi, selon les relations d'orientations de Burgers, un plan $\{110\}$ du cristal cubique centré correspond à deux orientations possibles de la maille hexagonale. Cela conduit à la formation de douze variantes hexagonales qui possèdent des orientations distinctes par rapport à la phase parente cubique.

Dans le cas des alliages de titane, des études ont montré que les relations d'orientations étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Ceci implique la présence d'un mécanisme diffusionnel mettant en jeu des déplacements atomiques sur de plus longues distances. Ainsi, la transformation CC \rightarrow HCP dans le titane, peut se généraliser par une germination de nature athermique (mécanisme displacif) et une croissance de nature isotherme (mécanisme diffusionnel).

1.2. Les alliages de titane

1.2.a. Les éléments d'addition

L'ajout d'éléments d'alliage joue un rôle fondamental sur la stabilité des phases en présence, leur composition chimique et par conséquent sur les caractéristiques mécaniques associées [7]. En tant que métal de transition, le titane peut former des solutions solides avec de nombreux éléments d'alliage. Ces éléments d'addition vont modifier la valeur de T [8] et en fonction de leur effet (augmentation ou diminution de cette valeur) ces éléments peuvent être classés en 3 grandes catégories (Tableau I-1) [5] :

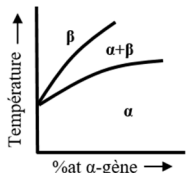
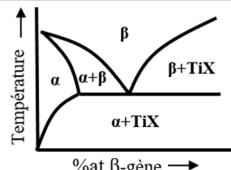
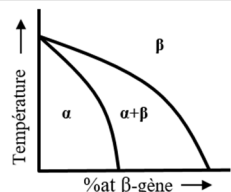
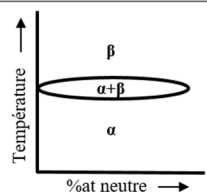
Eléments		Diagramme d'équilibre	Solutions solides d'insertion	Solutions solides de substitution
Alphagènes			O ₂ , N ₂ , B, C	Al
Bétagènes	Eutectoïde		H ₂	Cr, Fe, Mn, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si
	Isomorphe		/	Mo, V, Nb, Ta
Neutres			/	Sn, Zr

Tableau 1-1 : Influence des éléments d'addition sur le diagramme d'équilibre

- Les éléments alphagènes qui stabilisent la phase α et augmentent la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Parmi ces éléments, seul Al forme une solution solide de substitution, tandis que les autres, O, N, B, C, de par leur faible rayon atomique s'insèrent dans les sites interstitiels de la maille.
- Les éléments betagènes qui étendent le domaine de la phase β et diminuent la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$. On distingue deux sous-catégories :
 - ❖ Les éléments isomorphes qui permettent de stabiliser la phase β à température ambiante lorsque ceux-ci sont ajoutés en grande quantité. Ces éléments possèdent un haut point de fusion ce qui les rend difficiles à mettre en solution, mais ont l'avantage de ne pas former de phases intermétalliques avec le titane.
 - ❖ Les éléments eutectoïdes qui stabilisent fortement la phase β , mais qui ont une solubilité restreinte et peuvent donner naissance à des composés intermétalliques.
- Les éléments dits « neutres » qui affectent peu la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Il est à noter que le caractère neutre de ces éléments ne porte, dans cette terminologie, que sur le degré de stabilité « haute température » de la phase β et qu'ils peuvent néanmoins avoir une forte influence sur la stabilité « basse température » de la phase β métastable, c'est à dire la température Ms.

1.2.b. Classification des alliages

La classification des alliages de titane est liée à la stabilité chimique des phases en présence. Or, cette stabilité chimique est corrélée à la teneur en éléments betagènes et alphagènes présents dans la matrice. Ainsi, afin de prendre en compte l'influence respective de tous les éléments d'addition, leur effet global est souvent décrit par un paramètre normé et essentiellement empirique : **l'équivalent molybdène** $\%Mo_{eq}$ [9], donné par l'équation suivante :

$$\%Mo_{eq}(\%mass.) = 1 Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr + 0.77 Cu + 1.11 Ni + 1.43 Co + 1.54 Mn - 1 Al$$

La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère betagène de la référence (ici le Mo), et le caractère betagène de l'élément considéré. Une valeur négative signifie que l'élément tend à stabiliser préférentiellement la phase α .

Selon le degré de stabilité de la phase β ($\%Mo_{eq}$) et la nature de la microstructure obtenue après trempe, les alliages de titane sont classés par convention soit « alpha », soit

« alpha/beta » si les deux phases coexistent, soit enfin « beta » lorsque la phase β est assez stable pour être retenue à température ambiante (Figure 1-4).

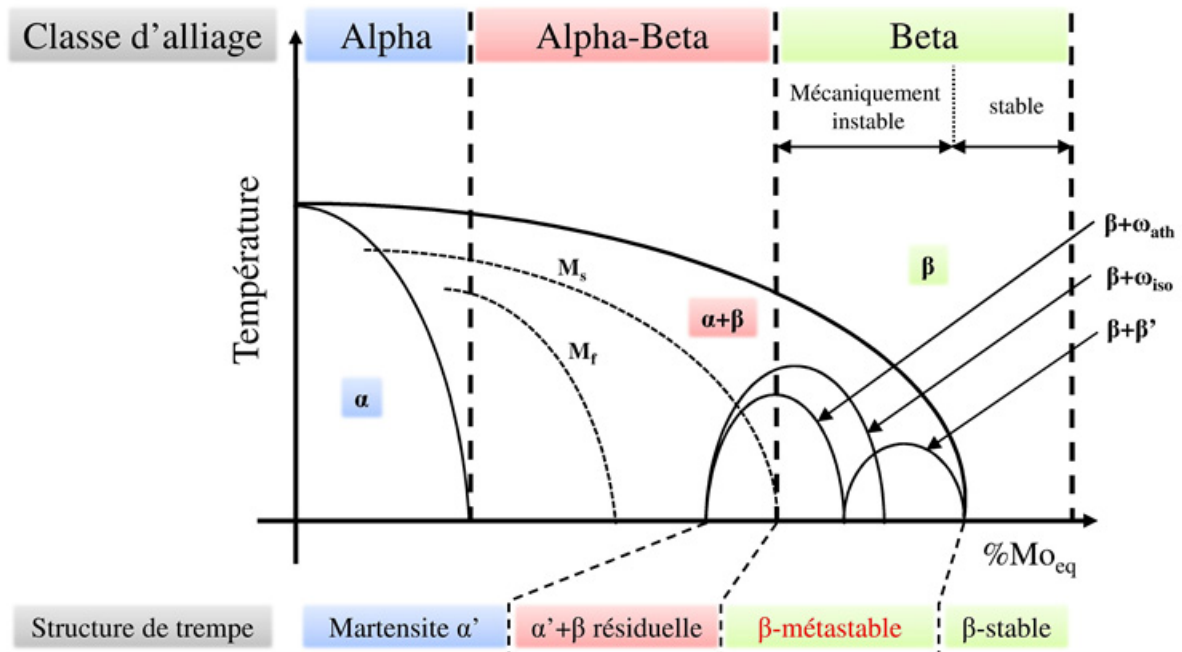


Figure 1-4 : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique exprimée en équivalent Mo [5]

- **Les alliages « alpha »** sont des alliages contenant essentiellement des éléments d'addition alphasé, de ce fait la phase β ne peut être retenue sous forme métastable à température ambiante. Ces alliages possèdent une résistance modérée, une bonne ténacité, ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation à haute température (essentiellement due à la présence de Al). Après un refroidissement lent depuis le domaine β , la germination de la phase α sous forme de plaquettes débute préférentiellement au niveau des joints de grains qui servent de sites précurseurs [10]. Plus ce refroidissement est lent, plus les aiguilles sont épaisses, donnant une microstructure lamellaire de type Widmanstätten. Dans le cas où une trempe suffisamment rapide ($>100^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) est réalisée, une structure aiguillée fine de type martensitique (α') peut être obtenue. Lors d'un traitement de recuit dans le domaine α , si l'alliage possède un pourcentage élevé d'éléments alphasé, la microstructure peut évoluer vers des grains α equiaxes.

Pour augmenter la ductilité des alliages alpha, une faible quantité ($<2\% \text{mass.}$) d'éléments betagènes peut être ajoutée. Ces alliages sont alors dits « **pseudo- α** », car une faible proportion de phase β ($<10\% \text{mass.}$) peut être retenue à température ambiante sous forme métastable [11]. Cela permet l'obtention d'une structure dite « **β -transformée** » lors d'un recuit au-dessus du transus, constituée d'une faible quantité de phase β entre les lamelles α .

De part leur faible teneur en élément d'addition, les alliages α sont peu sensibles aux traitements thermiques, ce qui leur confère une bonne tenue au fluage et une bonne soudabilité.

Ainsi, la résistance mécanique est-elle généralement essentiellement contrôlée par le contrôle de la taille des grains et de la texture cristallographique.

• **Les alliages « alpha/beta »** représentent la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché (TA6V, Ti-6242...). Les éléments alphagènes et betagènes sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine $\alpha+\beta$, qui de ce fait, permet une grande diversité de microstructures à température ambiante. On distingue 3 types de microstructures (Figure 1-5) qui peuvent être obtenues suivant le traitement thermomécanique appliqué (déformation dans le domaine $\alpha+\beta$ ou le domaine β) : les structures lamellaires, les structures équiaxes et les microstructures dites bimodales contenant du α primaire équiaxe (α_p) dans une matrice « β -transformée » [4].

Pendant le refroidissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α , en martensites α' (HCP) ou α'' (orthorhombique, détaillée au paragraphe I.2.1) selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de refroidissement.

Lors d'un refroidissement lent, la décomposition de la phase β se fait suivant un mécanisme diffusionnel. La formation de la phase α débute aux joints de grains (sites précurseurs) de manière hétérogène. En refroidissant, la précipitation de la phase α se produit également à l'intérieur des grains β pour donner une structure lamellaire dont la largeur dépend de la vitesse de refroidissement.

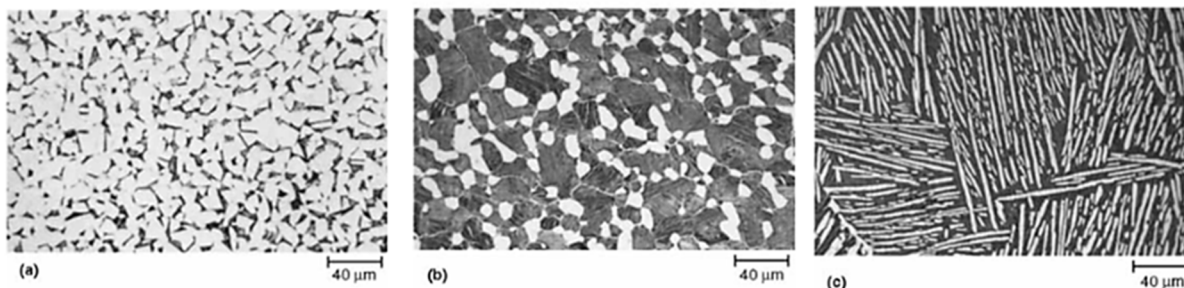


Figure 1-5 : (a) *alpha équiaxe (blanc) dans matrice beta transformée* (b) *alpha primaire équiaxe (blanc) dans matrice beta transformée* (c) *matrice beta transformée avec alpha lamellaire (blanc)* [12]

A l'inverse, lors d'un refroidissement suffisamment rapide, la phase β se transforme partiellement en martensite α' ou α'' . Pour les alliages les plus stables de cette famille, la phase β métastable, retenue à température ambiante contient parfois de la phase ω formée de façon athermique (ω_{ath}) lors de la trempe. Des traitements thermiques ultérieurs à basse température (typiquement entre 150°C et 350°C) peuvent ainsi modifier cette phase β résiduelle qui peut donner lieu à une précipitation isotherme de phase ω (ω_{iso}). Ces phases ω peuvent servir alors de sites de germination pour la précipitation d'une phase α extrêmement fine lors de traitements thermiques à plus haute température [13]. Selon la nature des procédés

thermomécaniques entrepris, la proportion et la morphologie des phases obtenues à l'équilibre peuvent être facilement modulées.

L'alliage α/β le plus commercialisé est le Ti-6Al-4V (TA6V ou Ti64), qui contient une fraction volumique de phase α voisine de 90% à 95% à température ambiante. Le TA6V possède un bon compromis entre résistance et ductilité jusqu'à une température de 300°C [4]. L'industrie aéronautique l'emploie principalement pour des applications de type aubes de turbine ou tuyères de compresseur, tandis que l'industrie biomédicale préfère la version « Extra Low Interstitial » (ELI) pour des applications en implantologie.

- **Les alliages « beta »** ont une concentration en éléments betagènes suffisante pour déplacer les températures de transformation martensitique M_s (« Martensite Start ») et M_f (« Martensite Finish ») en dessous de la température ambiante. La cinétique de germination de la phase α est alors fortement ralentie si bien qu'il est possible de retenir une microstructure 100% β à température ambiante après trempe [2]. Dans cette catégorie d'alliages, on distingue les alliages β -stables et les alliages β -métastables.

Dans les alliages **β -stables** ($>27Mo_{eq}$), la concentration en éléments betagènes est telle que la phase β est stable thermodynamiquement à température ambiante, quelques soient les conditions de refroidissement. Les traitements thermiques ultérieurs n'entraînent alors plus sa décomposition, et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant.

Les alliages **β -métastables**, moins chargés en éléments betagènes ($\sim 10Mo_{eq}$), retiennent sous forme métastable une microstructure 100% β à température ambiante, à partir d'une mise en solution dans le domaine β suivie d'une trempe rapide. Ces alliages peuvent contenir d'autres phases métastables, telles que les phases ω et α' lors de traitements thermiques/mécaniques spécifiques. De plus, la phase β métastable peut se décomposer au revenu et, en contrôlant la précipitation de la phase α , ces alliages peuvent alors atteindre des résistances mécaniques très élevées ($>1.2GPa$) [14]. Deux sous-catégories sont discernables : les alliages mécaniquement stables et les alliages mécaniquement instables (Figure 1-4). Ces derniers peuvent subir des transformations de phase sous sollicitation mécanique extérieure, à l'origine de propriétés superélastiques de certains alliages β -métastables [15].

Avec une température de transus- β plus faible que celle des alliages $\alpha+\beta$, leur mise en forme à chaud est facilitée. Ces alliages possèdent également une bonne déformabilité à froid, un faible module d'élasticité et une bonne résistance mécanique. Les fractions volumiques de phase α en présence à l'équilibre varient de 55% à 70% donc, inférieures à celles existantes dans les alliages $\alpha+\beta$. Cette classe d'alliages offre donc l'avantage de pouvoir engendrer un nombre important de microstructures au chauffage à condition de maîtriser les mécanismes fondamentaux liés à la décomposition de la phase β -métastable. De multiples applications dans divers domaines sont ainsi possibles : aérospatiale, sport, automobile, biomédical [16]. A titre d'exemple, on peut

citer le Ti-10-2-3 [17] utilisé en grande partie pour les trains d'atterrissage, et le Ti β 21S [17] développé pour des utilisations en température jusqu'à 650°C.

Les nouveaux alliages de titane développés et présentés au cours de cette étude appartiennent à cette catégorie d'alliages β -métastable, avec une microstructure β après trempe, et un équivalent molybdène aux alentours de 12%.

I.2 Les phases hors équilibre du titane

Cette section s'attache à décrire les différentes phases hors équilibre (α' , α'' , ω_{ath} , ω_{iso}) qui ont été citées précédemment. Suivant la composition chimique de l'alliage, ces phases hors équilibre peuvent se former suite à un refroidissement rapide, à des traitements basse température, ou si la transformation est induite, par contrainte ou déformation. Ainsi, les alliages de titane α ou $\alpha+\beta$ sont le siège d'une transformation martensitique au cours d'une trempe depuis le domaine β formant les structures α' ou α'' [18]. Les phases ω et β' (décomposition spinodale de β) proviennent de la décomposition de la phase β dans les alliages β -métastables. Un diagramme de phase métastable [19] a été proposé pour la formation de ces différentes phases (Figure 1-6). La présence ou non de ces phases dans la microstructure des alliages après la trempe va conditionner fortement les propriétés mécaniques finales du matériau.

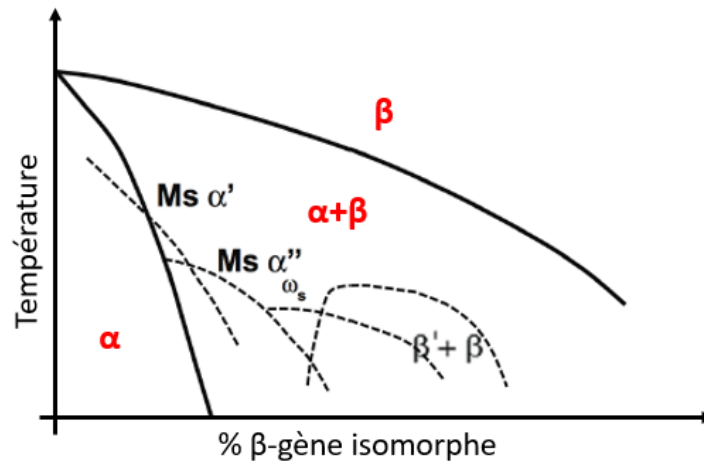


Figure 2-1 : Diagramme de phase schématique β -isomorphe montrant les différents produits des réactions métastables liés aux domaines de phases [19]

2.1. Les phases martensitiques : α' et α''

• **La phase martensitique α'** possède une structure hexagonale identique à celle de la phase α d'équilibre, mais avec la composition chimique de la phase β dont elle est issue. Cette phase se forme dans les alliages α et $\alpha+\beta$ selon un mécanisme purement displacif, pour des vitesses de refroidissement élevées et quand la teneur en éléments betagènes est suffisamment faible ($<5\text{Mo}_{\text{eq}}$). Pour les alliages β -métastables ou les alliages très stables en général, la phase martensitique α' ne se forme pas car la température M_s de début de transformation martensitique se situe très en dessous de la température ambiante (Figure 1-6).

• **La phase martensitique α''** de structure orthorhombique (Cmcm) est produite par un faible déplacement des positions atomiques de la structure hexagonale α . Cette structure est considérée comme une structure intermédiaire entre celle de la phase β et de la phase α [20]. Elle peut se former à partir de la phase β par un cisaillement de type $\{11\bar{2}\}\langle 111\rangle_\beta$ de faible amplitude, ne conduisant pas tout à fait à un hexagone (Figure 1-7), les angles θ_1 et θ_2 ne valant pas 120° . D'un point de vue cristallographique, les relations d'orientation liant la phase martensitique α'' à la phase β sont les suivantes :

$$\text{Plan : } \{011\}_\beta // \{001\}_{\alpha''}$$

$$\text{Direction : } \langle 11\bar{1}\rangle_\beta // \langle 1\bar{1}0\rangle_{\alpha''}$$

La martensite α'' a été observée pour la première fois par Bagariatski et al. [21] en 1958, puis dans de nombreux alliages $\alpha+\beta$ et dans certains alliages binaires tels que Ti-Mo et Ti-Nb [20] après une trempe rapide. Dans les alliages de titane β -métastable, une transformation martensitique α'' peut être induite sous contrainte à température ambiante [22], [23]. Dans ces conditions, la martensite α'' a été observée dans divers alliages tels que β -CEZ [24], Ti-10-2-3 [22], [25], ou encore Ti-12Mo [26] et Ti-Nb [15], [27].

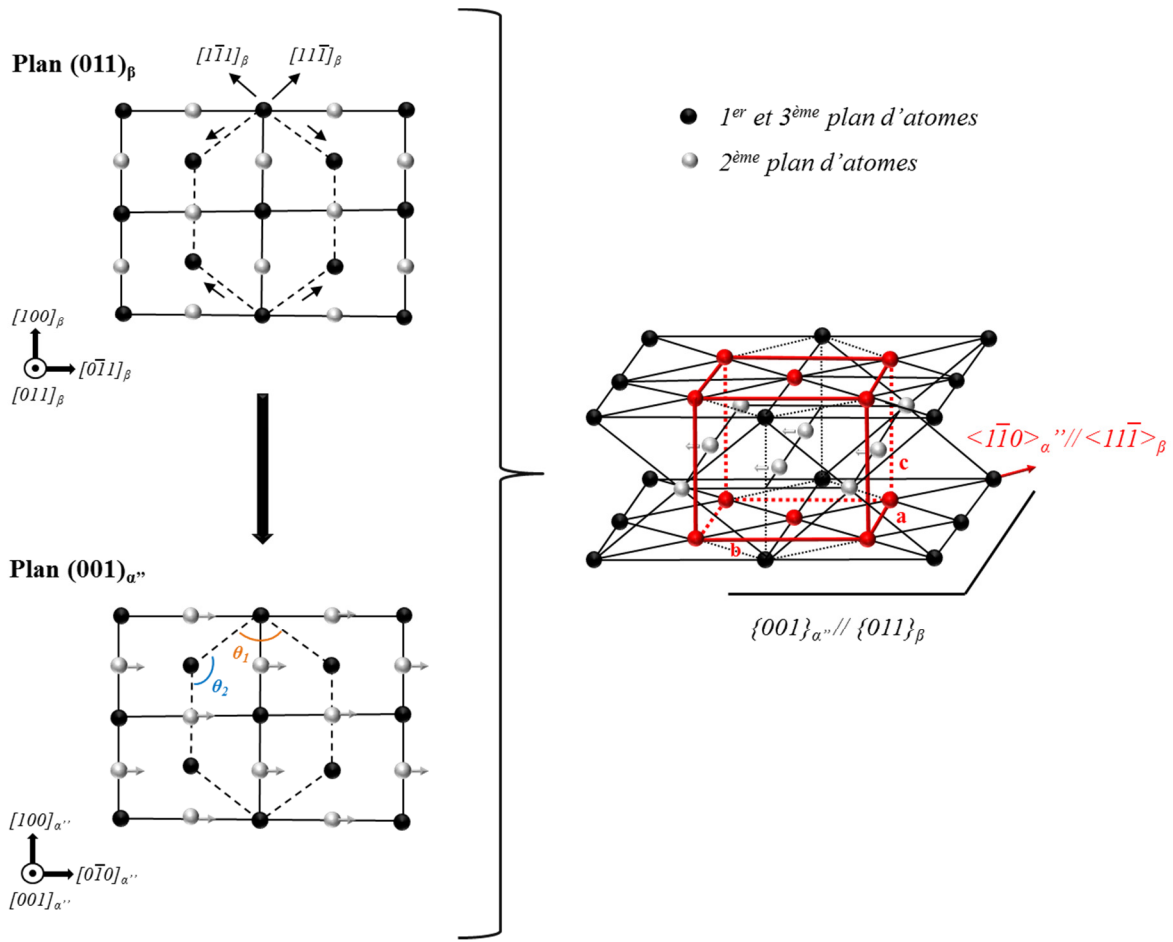


Figure 2-2 : Schéma de la transformation $\beta \rightarrow \alpha'$ [28]

2.2. Les phases omega : ω_{ath} , ω_{iso} et ω_s

Les phases ω se forment dans les alliages comportant des éléments qui tendent à stabiliser la structure cubique centrée à température ambiante (alliages métastables). Cette phase a été identifiée pour la première fois par Frost et al. [29] en 1954, dans l'alliage Ti-8Cr. Depuis, un grand nombre d'études ont été menées sur son mécanisme de formation ou de croissance [15], [30], [31].

Dans les alliages de titane β -métastables, la phase ω peut se former selon 3 voies différentes : soit au cours d'une trempe depuis le domaine β , dans ce cas on forme de l'oméga athermique (ω_{ath}), soit au cours d'un maintien isotherme à basse température, on parle alors de phase oméga isotherme (ω_{iso}). Enfin, on peut observer sous sollicitation mécanique extérieure l'apparition d'une phase ω induite sous contrainte, nommée ω_s [15], [32], [33].

- **La phase omega athermique ω_{ath}** se forme par trempe rapide dans certains alliages de titane β -métastable [31], [34], [35]. La structure idéale de la phase ω présente une symétrie

hexagonale (P6/mmm) avec 3 atomes par maille en position $(0,0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, et un rapport $\frac{c}{a}$ égal à 0.613 [36]. Les paramètres de maille peuvent être déterminés à partir du paramètre de la phase β selon les relations [37], [38] :

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

La transformation $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ a été décrite par De Fontaine et al. [34] en 1971 comme une transformation à caractère displacif et sans diffusion, ce qui implique que la phase ω_{ath} a la même composition chimique que la phase parente β dont elle est issue. La formation de la phase ω_{ath} est si rapide qu'elle ne peut être supprimée quelque soit la vitesse de refroidissement mise en œuvre [36], [39]. De Fontaine [40] propose en 1988 un modèle de mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ qui résulte de la conséquence d'un effondrement périodique des plans $\{111\}$ (« plane collapsing ») de la matrice β (Figure 2-3). Cet effondrement des plans est lié à une instabilité de la maille cubique vis-à-vis de la propagation de certains modes de phonon, ayant un vecteur d'onde équivalent à $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$. Les relations d'orientations qui découlent de ce mécanisme sont les suivantes :

$$\text{Plan : } \{0\bar{1}1\}_{\beta} // \{11\bar{2}0\}_{\omega}$$

$$\text{Direction : } [1\bar{1}\bar{1}]_{\beta} // [0001]_{\omega}$$

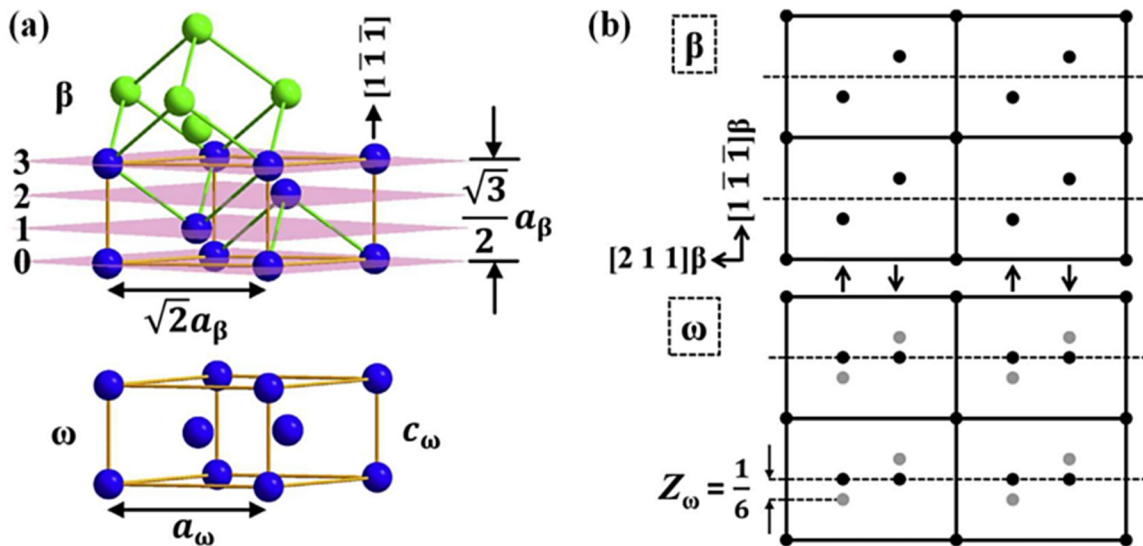


Figure 2-3 : Illustration de la relation cristallographique entre les structures β et ω . (a) Mailles cristallines ω et β représentés selon un hexagone. (b) Plan atomique $(0\bar{1}1)_{\beta} // (11\bar{2})_{\omega}$ montrant le procédé de transformation périodique de β à ω [38]

Les relations structurales mutuelles reliant les deux phases impliquent donc une continuité des réseaux cristallographiques de la matrice et des précipités. La phase ω est donc généralement cohérente avec β et le champ de contrainte interfacial qui en résulte est responsable d'une modification des propriétés mécaniques du matériau [41], [42].

La phase ω_{ath} prend la forme de précipités de taille nanométrique (2 à 3nm) qui sont difficilement détectables en diffraction des rayons X, mais qui sont mis en évidence par microscopie électronique en transmission par l'apparition de tâches diffuses sur les clichés de diffraction (Figure 2-4) [31], [43]. L'aspect diffus des tâches de diffraction ω est relié à la faible taille des précipités mais aussi aux champs de déformation et de distorsions intenses liées à la nature cohérente de l'interface $\beta/\omega_{\text{ath}}$ [44].

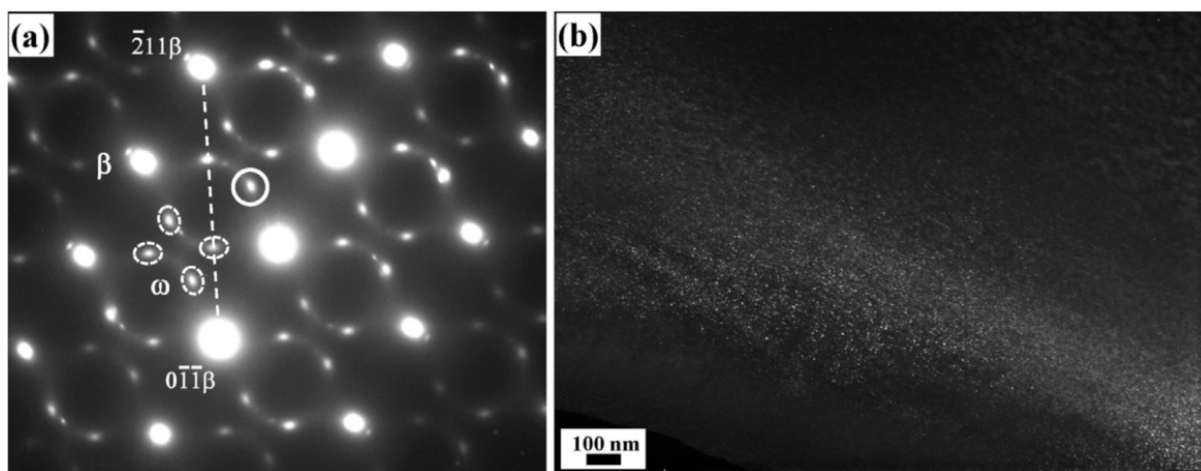


Figure 2-4 : Observations MET d'un alliage de Ti-9Cr-0.2O. (a) Cliché de diffraction [110] de la matrice β . (b) Image en champ sombre de la variante ω (cercle blanc) [43]

- **La phase omega isotherme ω_{iso}** possède une structure cristallographique hexagonale de même nature que la phase ω_{ath} , et se forme lors d'un traitement thermique de recuit d'une structure β -métastable dans une plage de température assez étendue allant généralement de 200°C à 500°C. La taille des précipités de la phase ω_{iso} varie de façon importante selon la température et la durée du vieillissement, et peut atteindre jusqu'à 200nm dans certains cas particuliers [8]. Les tâches associées sur les clichés de diffraction sont alors mieux définies (Figure 2-5), et la fraction volumique étant plus importante que celle de ω_{ath} , sa présence est bien détectable sur un diffractogramme.

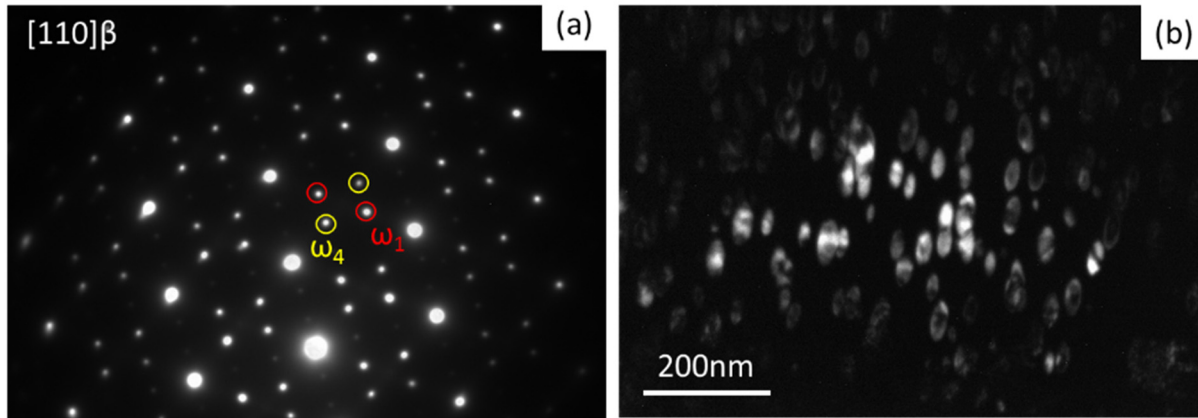


Figure 2-5 : Observations MET d'un alliage de TNZ après recuit isotherme. (a) Cliché de diffraction selon $[110]$ de la matrice β . (b) Image en champ sombre de la variante ω_1

En fonction du défaut de cohérence entre la phase β et la phase ω , deux types de morphologie de la phase ω_{iso} ont été recensés [45], [46]. Si le défaut de cohérence est important (cas des métaux de transition 3d : V, Cr, Fe) les particules seront de forme cuboïdale de façon à minimiser l'énergie élastique, et si ce défaut est faible (cas des métaux de transition 4d : Mo, Nb) les particules seront, comme le montre le champ noir de la figure 2-5, de forme ellipsoïdale de façon à minimiser la composante interfaciale de l'énergie totale [8]. La présence de la phase ω_{iso} dans la matrice β conduit généralement à une perte importante de ductilité et une forte augmentation de la dureté [15], [41].

Le mécanisme de formation de cette phase reste encore mal connu à l'heure actuelle. Deux cas demeurent, en fonction de la présence ou non après trempe de la phase ω_{ath} . Si la phase ω_{ath} est présente, Prima [31] a émis l'hypothèse que les défauts engendrés lors de la réversion de la phase ω_{ath} en β au cours d'un traitement de revenu [47]–[50] deviennent des sites de germination privilégiés pour ω_{iso} . Ce mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \beta + \omega_{\text{ath}} \rightarrow \beta + \omega_{\text{iso}}$ a été observé par Zheng et al.[51] dans l'alliage Ti-5553.

Une étude récente de Li et al. [52] vient montrer que la formation de la phase ω_{iso} se déroule en deux étapes distinctes (Figure 2-6) dans le cas où ω_{ath} n'est pas présente. Premièrement, une formation aléatoire d'une phase ω dite « embryonnaire » (ω_e) par une reconstruction structurale displacive, pendant la trempe ou le vieillissement. Puis, d'un changement locale important de la composition chimique par un mode diffusif lorsque une taille critique de précipité est atteinte.

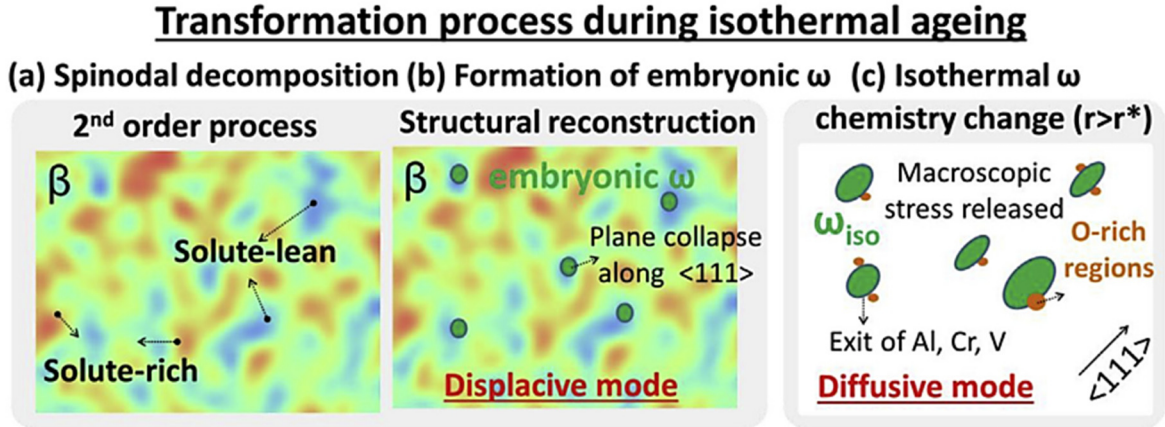


Figure 2-6 : Chemin de transformation depuis la phase ω embryonnaire jusqu'à la phase ω isotherme dans l'alliage proche β Ti-6554 [52]

La cinétique de formation de ω_e serait directement déterminée par une décomposition spinodale cohérente du 2^{ème} ordre de la phase β (contrôlée par l'enthalpie libre – Figure 2-6(a)). Localement, le degré de plan qui s'effondre selon la direction $\langle 111 \rangle$ est lié à la modulation de la composition chimique à l'échelle nanométrique (Figure 2-6(b)). La formation de ω_e n'inclut pas de diffusion à courte/longue portée, mais une transformation displacive, ce qui induit que sa composition chimique est héritée de la région β pauvre en soluté dont elle est issue. L'une des forces motrices principales de la transition $\omega_e \rightarrow \omega_{iso}$ est générée par les contraintes élastiques présentes entre ω_e et la matrice β . Quand une taille critique de précipité ω_e est atteinte (Figure 2-6(c)), ω_{iso} devient thermodynamiquement favorable, et ce dernier rejette les solutés selon un mode diffusif pour atteindre un pseudo-équilibre de composition proche du titane pur [53]. On doit donc retenir le fait que la croissance de ω_{iso} se base sur un mécanisme displacif mais présente une cinétique dont l'origine serait de nature diffusif.

De nombreuses études ont porté sur le rôle de ω_{iso} dans la formation de la phase α . En effet, la phase ω_{iso} joue le rôle de site de germination préférentiel amenant à une précipitation de phase α extrêmement fine [51], [54] génératrice de propriétés mécaniques élevées [55]. Cependant, plusieurs points de vue divergent concernant la transformation $\omega \rightarrow \alpha$. Dans les systèmes avec un faible défaut de cohérence ω/β , plusieurs mécanismes ont été proposés. Le premier par Azimzadeh et al. [56] qui estiment que la nucléation des précipités α se fait à proximité de l'interface ω/β due au rejet de l'aluminium durant la formation de ω_{iso} , lequel est un déstabilisateur ω mais un stabilisateur α . Dans le même principe, Li et al. [52] sur le Ti-6554 qui affirment que la gènesse de la phase α se produit au niveau de l'interface ω/β sur une zone enrichie en oxygène, fortement α stabilisateur. Zheng et al. [51] montrent quant à eux le contact direct par tomographie entre les interfaces $\omega/\alpha/\beta$ dans le Ti-5553, et penchent plus pour une germination de la phase α assistée par des forces chimiques et mécaniques. Enfin, Prima et al. [13] dans le Ti-LCB suggèrent un mécanisme displacif basé sur la germination des précipités α au centre de la phase ω . Dans les systèmes avec un haut défaut de cohérence ω/β ,

le mécanisme de formation des précipités α est dominé par les défauts tels que les « marches » à l'interface β/ω , qui agissent comme des sites de germination hétérogène préférentiels [46], [57], [58]. Tous ces résultats démontrent que la phase ω joue un rôle important dans la germination hétérogène de la phase α , et que sa compréhension est importante pour maîtriser les microstructures associées.

- **La phase omega sous contrainte ω_s** peut apparaître dans les alliages β -métastables lors d'une déformation rapide ou d'un choc [26], [33], [59]–[61], sous forme de fines plaquettes. Banerjee et al. [62] proposent que le mécanisme de formation de la phase ω_s est semblable à celui de la phase ω_{ath} , à la différence près que seul un variant sera favorisé sur les quatre potentiels. Les conditions de formation de la phase ω_s lors d'un choc sont équivalentes à celles de la formation athermique, en effet, la durée du choc (quelques microsecondes) rend le mouvement de diffusion atomique négligeable.

La déformation par choc (compression rapide), n'est pas la seule façon de former de la phase ω_s . Des études ont démontré que cette phase pouvait résulter d'un cisaillement lors d'une contrainte en traction (ou compression) uniaxiale, et se former à l'interface macle/matrice, uniquement dans les alliages de titane β -métastables [60], [63]. Son existence a été prouvée suite à un cisaillement de type $\{332\}\langle 113 \rangle$ dans divers alliages [26], [33], [63], [64], les relations d'orientations qui lient la phase ω_s à la matrice β sont les suivantes [64] :

$$\mathbf{Plan} : (3\bar{3}\bar{2})_{\beta} // (\bar{5}052)_{\omega} \text{ et } (\bar{5}\bar{5}\bar{4})_{\beta} // (30\bar{3}1)_{\omega}$$

$$\mathbf{Direction} : [110]_{\beta} // [\bar{1}2\bar{1}0]_{\omega}$$

Dans les alliages Ti-Nb, sa formation a été observée suite à un maclage de type $\{211\}\langle 111 \rangle$, donnant les relations d'orientations suivantes [61] :

$$\mathbf{Plan} : (211)_{\beta} // (\bar{1}010)_{\omega}$$

$$\mathbf{Direction} : [0\bar{1}1]_{\beta} // [1\bar{2}10]_{\omega} \text{ et } [\bar{1}11]_{\beta} // [0001]_{\omega}$$

Les raisons de la formation de la phase ω_s au cours du cisaillement sont encore mal connues. Cependant, une étude récente de Lai et al. [38] donnent une première explication quant au rôle du cisaillement $\{211\}\langle 111 \rangle$ dans la formation de plaquettes ω_s . Selon des calculs *ab initio*, la phase ω est plus stable que la phase β à température ambiante (pour des compositions dont le ratio électrons par atome est compris entre 4.22 et 4.25). Or, une barrière énergétique empêche que la transition $\beta \rightarrow \omega$ se fasse spontanément. Ainsi, seul le cisaillement associé au maclage de type $\{112\}\langle 111 \rangle$ permet de passer cette barrière, ce qui explique la formation préférentielle de plaquettes ω_s le long des joints de macles (Figure 2-7).

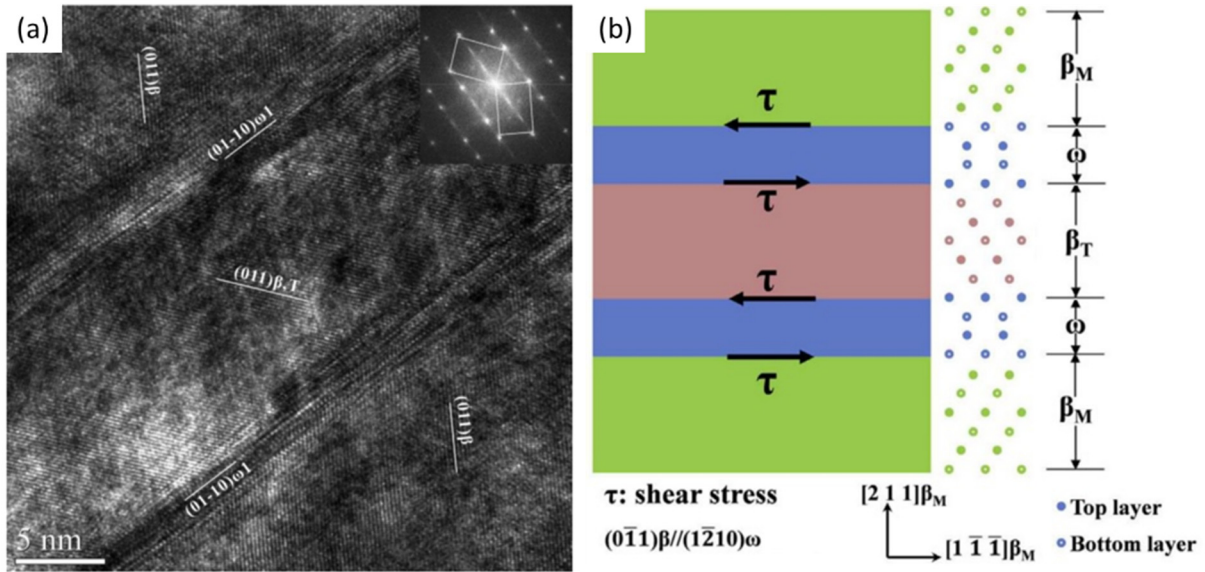


Figure 2-7 : (a) MET haute résolution sur Ti-Nb 3,5% déformé. Image FFT d'une macle $\{112\}\langle 111 \rangle$ correspondant au cliché de diffraction. (b) Représentation schématique de la formation d'une plaquette ω induite par une macle $\{112\}\langle 111 \rangle$ [38]

Pour le système $\{332\}\langle 113 \rangle$, la présence de ω_s de façon homogène dans la macle s'explique par un développement préférentiel d'une des variantes de la phase ω_{ath} dont l'axe c $[0001]$ correspond à la direction de maclage [38]. Ce développement est permis lors du maclage suite à la libération d'une onde (phonon) longitudinale ($\lambda_L = a\frac{\sqrt{3}}{2}$; $q = \frac{4\pi}{3a}[111]$) ou transversale ($\lambda_T = a\frac{\sqrt{6}}{2}$; $q = \frac{2\pi}{3a}[\bar{1}\bar{1}2]$) dans le cristal cisailé [65].

2.3. La phase β'

Lors d'un revenu isotherme sur des alliages fortement betagènes et/ou contenant une certaine quantité d'éléments d'addition alphasènes tels que Al, Sn ou O, la formation de la phase β' peut s'effectuer au détriment de la phase ω_{iso} [8]. Pour ces alliages, un maintien isotherme entraîne une décomposition spinodale de la phase β en $\beta+\beta'$ (Figure 2-1). Ces deux phases sont de même structure cristallographique mais de paramètres de maille et de compositions chimiques différents. La phase β' , moins riche en éléments d'addition, devient au même titre que la phase ω , un précurseur de germination de la phase α lors d'un revenu dans le domaine $\alpha+\beta$.

I.3 Les modes de déformation dans les alliages de titane β -métastables

Comme fréquemment reporté dans la littérature, la déformation sous l'effet de contraintes externes dans les alliages de titane cubiques centrés, peut se faire principalement par l'activation de différents mécanismes : le glissement cristallographique [66], le maillage mécanique [67], et la précipitation sous contrainte [22], [36]. L'activation et la contribution de chacun des mécanismes à la déformation totale restent au demeurant influencées par la stabilité chimique de la phase β (Figure 3-1), la microstructure du matériau, et les conditions expérimentales.

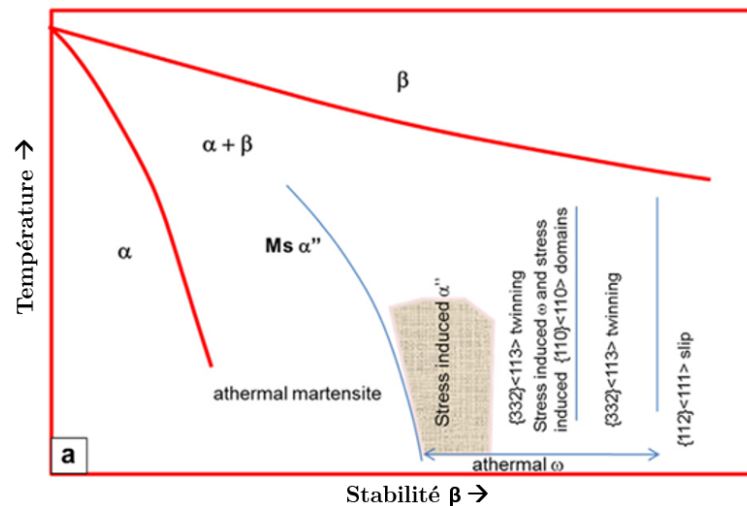


Figure 3-1 : Représentation schématique des mécanismes de déformation en fonction de la teneur en éléments bêtagènes [19]

3.1. Le glissement cristallographique

Le glissement cristallographique, par déplacement de dislocations, est un glissement de couches atomiques le long de plans et de directions préférentielles sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. Les systèmes de glissement activés sont pour la plupart du temps des plans cristallographiques simples pour lesquels le frottement du réseau est faible (associés aux plans de grande compacité) et des directions simples (associées aux directions denses). Pour les matériaux à maille cubique centrée, l'analyse des traces de glissement a permis de recenser les systèmes de plans et directions suivants [68] (Figure 3-2) :

Plan : $\{1\bar{1}0\}_\beta / \{11\bar{2}\}_\beta / \{12\bar{3}\}_\beta$

Direction : $\langle 111 \rangle_\beta$

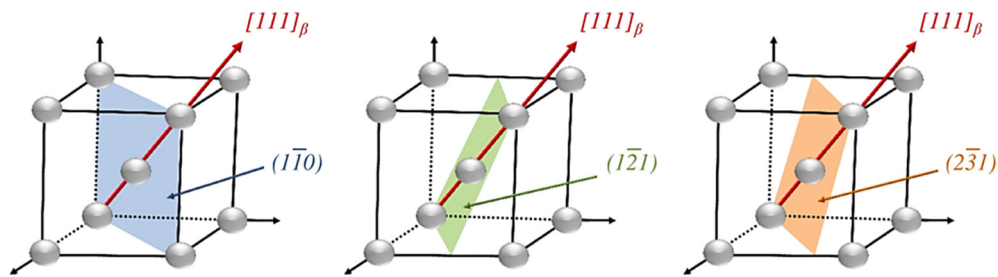


Figure 3-2 : Systèmes de glissement dans les métaux cubiques centrés

Du fait que tous les systèmes contiennent la direction dense $\langle 111 \rangle$, on constate que les lignes de glissement sont sinueuses et se coupent (Figure 3-3). Ce phénomène est dû à une imbrication des différents systèmes de glissement qui partagent la direction commune $\langle 111 \rangle$ dans laquelle les dislocations se déplacent (i.e, 48 systèmes de glissement recensés pour les cubiques centrés). Taylor et al. [69] ont été les premiers à observer ce phénomène appelé « Pencil Glide » ou glissement dévié.



Figure 3-3 : Lignes de glissement horizontales dans un cristal de fer cubique centré [69]

Pour qu'un système de glissement soit activé, une contrainte seuil dans ce système doit être atteinte : la contrainte critique de cisaillement. La contrainte de cisaillement produite dans un plan $\{hkl\}$ et une direction $\langle uvw \rangle$ sous l'effet d'une déformation peut être déterminée par la loi de Schmid [70], selon l'équation suivante :

$$\tau = \sigma \cdot \sin(\phi) \cdot \cos(\chi)$$

Le facteur $\sin(\phi) \cdot \cos(\chi)$ est appelé facteur d'orientation (Figure 3-4), et est défini par l'angle entre la direction de glissement et la direction de traction (angle ϕ), et l'angle entre la direction de traction et la normale au plan de glissement (angle χ). Pour une contrainte de traction parallèle ou perpendiculaire au plan de glissement, la contrainte τ devient nulle, tandis que dans le cas où $\phi = \chi = 45^\circ$, la contrainte atteint son maximum, soit $\tau = 0.5\sigma$. Le calcul du facteur d'orientation pour tous les systèmes de glissement possibles dans un grain, permet de réaliser un classement et de déterminer celui qui se déclenchera en premier lors de la plastification du matériau. Ainsi, l'activation des systèmes de glissement dans un polycristal est fonction de l'orientation de chacun des grains par rapport aux contraintes locales.

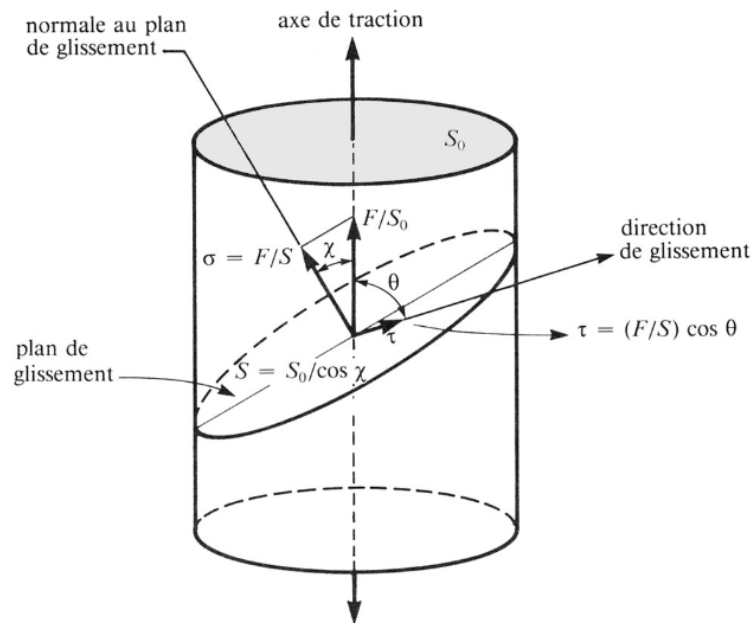


Figure 3-4 : Illustration de la loi de Schmid [70]

3.2. Le maillage mécanique

Deux cristaux de même structure sont dits maillés si leur réseaux sont l'image l'un de l'autre par rapport à un plan miroir. Cette opération peut être produite à l'aide d'un cisaillement pur d'une partie du cristal par rapport à l'autre et ainsi résulter de l'action d'une sollicitation mécanique extérieure : c'est le maillage mécanique, qui constitue alors un mode de déformation plastique alternatif ou en compétition avec le glissement cristallographique.

La déformation par maillage entraîne un cisaillement du réseau, parallèlement au plan de maillage et suivant la direction de maillage [71], [72] (Figure 3-5). Le réseau maillé est symétrique du réseau primitif par rapport au plan de maillage, les éléments K_1 , K_2 , η_1 , η_2 sont indiqués sur la figure. Le déplacement subi par chaque atome est inférieur à une distance inter atomique. Ce

cisaillement du réseau permet ainsi d'accommoder de la déformation plastique, et est communément appelé « Twinning induced plasticity » (TWIP).

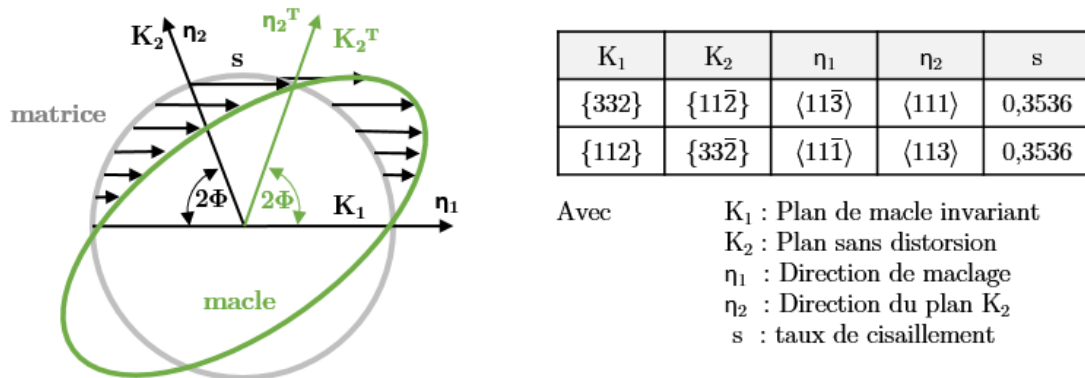


Figure 3-5 : Caractéristique des maclages $\{332\}\langle 11\bar{3} \rangle$ et $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ observés dans les métaux de structure cubique centré [71]

Dans les alliages cubiques centrés, le mode de maclage $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ est le plus couramment observé. Son mécanisme de formation est le résultat d'un glissement successif dans les plans $\{112\}$ de dislocations partielles ayant pour vecteur de Burgers $\frac{a}{6}\langle 11\bar{1} \rangle$ [71]. Cela autorise le transfert direct du réseau matriciel en réseau maclé (Figure 3-6(a)). Récemment, un nouveau mécanisme a été proposé par Wu et al. [73] pour des alliages cubiques centrés présentant une haute densité de phase ω métastable. Ce mécanisme s'appuie sur la force motrice de la réversion $\omega \rightarrow \beta$, pour expliquer la germination et la croissance d'une macle $\{112\}$ depuis le cœur d'une particule ω , uniquement par réajustements atomiques. Au sein d'une particule de phase ω représentée en rose sur la figure 3-6, un simple réarrangement atomique peut conduire à un retour vers la structure cubique centrée de la phase β mais qui présente maintenant une relation de macle avec la phase β mère en blanc. Les zones en bleu correspondent à un état intermédiaire entre les phases ω et β . Notons que cet état intermédiaire diffère selon qu'elle est en contact avec la phase β mère ou la macle.

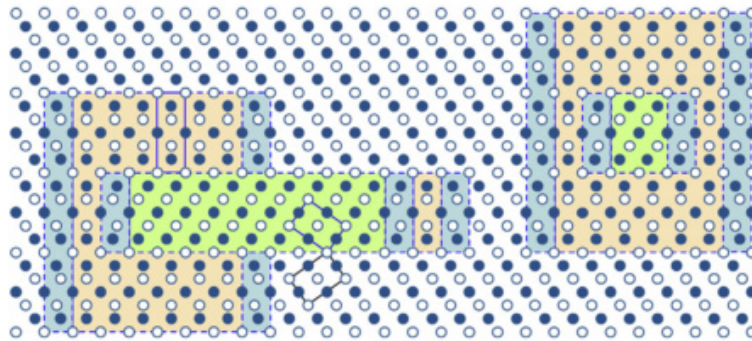


Figure 3-6 : Illustration de la germination et de la croissance d'une macle depuis une particule ω selon l'axe $[\bar{1}\bar{1}0]$. Le rose et le vert représente la phase ω et le réseau maclé respectivement, tandis que le bleu fait référence à un état de transition entre ω et β [73]

Le maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ quant à lui, ne présente ni plan ni direction de maillage dense. Cependant, ce système a été reporté dans de nombreux alliages de titane β -métastables [59], [60], [63], [66], [74]. Crocker [75] fut le premier en 1962 à proposer un modèle théorique cristallographique (figure 3-7) pour expliquer la formation du maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$. Il démontra qu'un cisaillement simple le long de la direction de maillage répété sur des plans successifs parallèles au plan de macle (flèches rouges sur la figure), comme pour le maillage $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$, ne pouvait déplacer qu'une moitié des atomes depuis leur site du réseau mère jusqu'à leur site du réseau maclé. Ainsi, des réajustements (dits « shuffles ») supplémentaires (flèches vertes) sont nécessaires pour que l'autre moitié des atomes atteignent leur position dans le réseau maclé (Figure 3-6(b)). Ce mécanisme de cisaillement implique des réajustements importants (grande distance), ce qui est énergétiquement défavorable.

Depuis, plusieurs tentatives ont été menées pour résoudre ce problème, incluant la proposition d'un mécanisme par dislocations partielles [76]–[78] et une modification du mécanisme de cisaillement de Crocker [79]. Kawabata et al. [76] suggèrent que le maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ peut être réalisé par des glissements successifs de dislocations partielles $\frac{1}{22}\langle 11\bar{3}\rangle$ sur des paires de plans $\{332\}$ voisins, avec un réajustement de ces mêmes plans selon une direction $\pm\langle 332\rangle$. Un mécanisme similaire est aussi présent dans le travail de Rusakov et al. [77], où est proposé un mécanisme additionnel caractérisé par le glissement de dislocations partielles $\frac{5}{22}\langle 11\bar{3}\rangle$ sur plusieurs plans $\{332\}$ sans réajustement atomique supplémentaire. Cependant, ni le plan $\{332\}$, ni la direction $\langle 11\bar{3}\rangle$ ne sont denses, ce qui sous-entend qu'un tel mécanisme par glissement de dislocations partielles reste énergétiquement défavorable.

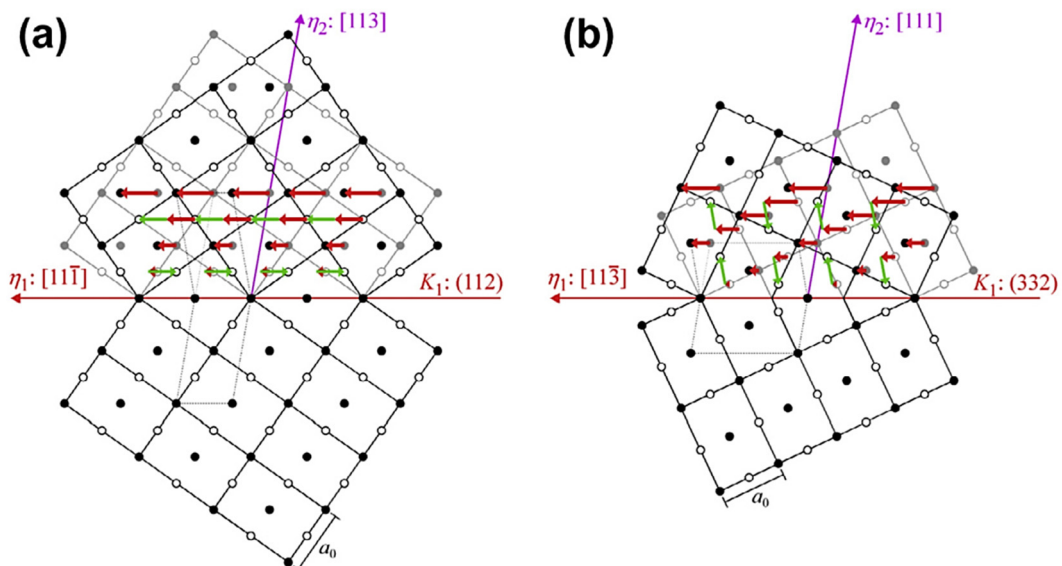


Figure 3-7 : Projection d'un maillage $(112)[11\bar{1}]$ (a) et $(332)[11\bar{3}]$ (b) selon l'axe $[1\bar{1}0]$ dans une structure cubique centré. Les atomes dans le plan de projection sont en noir, et les atomes au dessus ou en dessous du plan sont en blanc. Les flèches rouges et vertes indiquent le cisaillement et le réarrangement, respectivement [79]

Récemment, Tobe et al. [79] ont modifié le mécanisme de cisaillement de Crocker en considérant l'instabilité de la maille cubique centré β (caractérisée par le réajustement des plans $\{0\bar{1}1\}$ adjacents dans la direction $\langle 011 \rangle$) comme une structure modulable avec une symétrie tétragonale base centrée (Figure 3-7(a)), produisant un nouveau mécanisme de cisaillement avec une amplitude de réajustement atomique plus petite que celle de Crocker. Bien que ce mécanisme puisse engendrer un parfait réseau maclé $\{332\}\langle 11\bar{3} \rangle$, les microstructures internes caractéristiques du maillage $\{332\}\langle 11\bar{3} \rangle$ ne sont pas correctement prises en compte.

Une étude plus expérimentale cette fois-ci, réalisée par Lai et al. [38] sur un alliage β -métastable Ti-36Nb-2Ta-3Zr, vient ajouter un nouveau mécanisme de germination du maillage $\{332\}\langle 11\bar{3} \rangle$. Ce mécanisme est assisté par de la martensite α'' , qui est présente en surface du matériau et vient initier la germination des macles (Figure 3-8(b)). L'hypothèse d'un mécanisme similaire de formation de macles assistée par martensite induite sous contrainte se retrouve également dans les travaux de Wasilewski [80]. Le mécanisme d'initiation est complexe, puisqu'il fait d'abord intervenir une réorientation de la phase α'' (sous contrainte), de façon à n'avoir qu'une seule variante cristallographique. Cette variante possède une orientation particulière, parallèle à la macle β qui va germer. La transformation $\alpha'' \rightarrow \beta_T$ permet d'expliquer les microstructures internes du maillage $\{332\}\langle 11\bar{3} \rangle$. En effet, cette transformation implique un cisaillement atomique, parallèle à la direction $\langle 0001 \rangle_\omega$ de l'une des quatre variantes de la phase ω , ce qui explique la croissance préférentielle d'une de ces variantes ω au sein de la macle β .

Les relations d'orientation entre la macle (β_T) et α'' sont :

$$\text{Plan : } (211)_T // (110)_{\alpha''}$$

$$\text{Direction : } [01\bar{1}]_T // [001]_{\alpha''} \text{ et } [1\bar{1}\bar{1}]_T // [\bar{1}10]_{\alpha''}$$

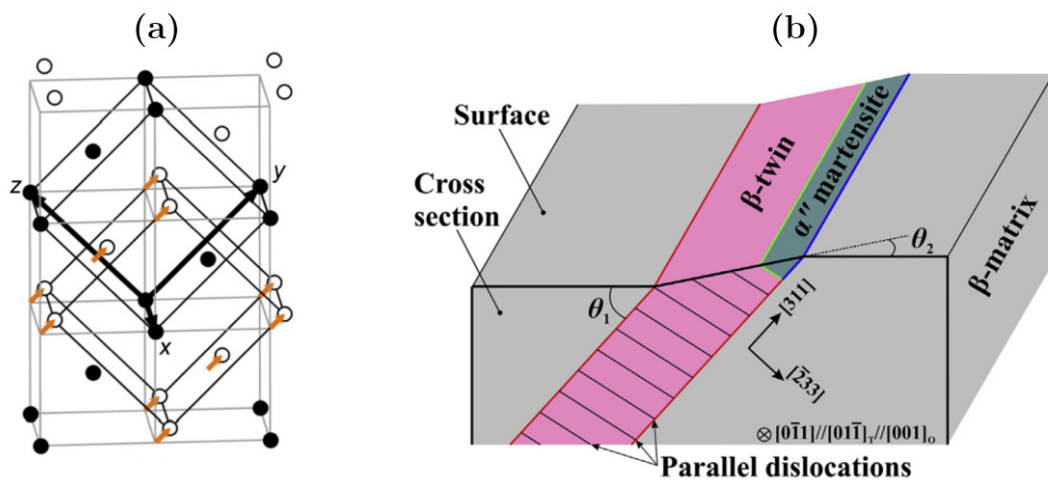


Figure 3-8 : (a) Structure cubique centrée modulée en structure tétragonale [79] (b) Illustration schématique 3D d'une macle $(\bar{2}33)$ [38]

A l'heure actuelle, aucun mécanisme unique n'est admis pour la formation du maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$. Son mécanisme de formation semble dépendre de la stabilité de l'alliage β considéré ainsi que des conditions d'expérimentales mises en place (i.e, vitesse et sens de sollicitation, température etc.).

3.3. La précipitation sous contrainte

Les alliages de titane β -métastables dont la phase β est mécaniquement instable, est susceptible de se transformer sous contrainte à température ambiante. Ces transformations de phases résultent de la décomposition de la phase β en phase ω_s (cf. II-2) et α'' (cf. II-1). Ces transformations sont dites displacives et font intervenir un cisaillement du réseau. La transformation de nature martensitique implique généralement une variation de volume ainsi qu'un abaissement de symétrie par rapport à la phase parente.

La phase oméga sous contrainte ω_s s'accompagne presque toujours des systèmes de maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ et $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$ mais son rôle en tant que mécanisme de déformation dans la ductilité et la résistance du matériau n'est pas clairement identifié à ce jour. Néanmoins, au vue de sa fraction volumique très faible, sa contribution directe à la plasticité reste limitée.

3.3.a. Précipitation de α'' sous contrainte

La martensite sous contrainte α'' ou « stress induced martensite » (SIM) quant à elle, a été largement étudiée pendant la déformation élastique des alliages de titane β -métastables et à mémoire de forme [22], [23], [81]–[86]. Ces alliages présentent un plateau de contrainte dans le domaine élastique typique de la transformation SIM (Figure 3-9). La courbe de contrainte-déformation ainsi tracée présente deux paliers de contrainte (aussi appelé « double yielding »), et peut être découpée en 4 étapes, chacune définie par un numéro sur la Figure 3-9. L'étape 1 est la région linéaire élastique standard. Dans cette région, la matrice subit une déformation purement élastique [83], [87]. L'étape 2 ou premier palier correspond à la transformation sous contrainte de la phase parente β en martensite α'' et/ou à la réorientation de la martensite présente initialement dans la microstructure [83], [88]. Dans le cas d'une réorientation martensitique, ce palier est plat, tandis que dans le cas où la martensite est induite sous contrainte, ce palier présente une augmentation graduelle de contrainte avec une augmentation de la déformation [89]. Le mécanisme de déformation de l'étape 3 n'est pas bien défini. Certains auteurs [84], [87], [90] suggèrent que la déformation observée résulte de la déformation élastique de la martensite formée au stade 2. Miyazaki et al [91] dans un alliage de Ni-Ti, reportent que

cette étape correspond à un procédé mixte de déformation élastique de la martensite formée au stade 2 et de la réorientation de la martensite par rapport à la phase β parente. Enfin, l'étape 4 définit le domaine de déformation plastique de la martensite et de la matrice parente, où une importante densité de dislocations a pu être observée en microscopie électronique [84], [92].

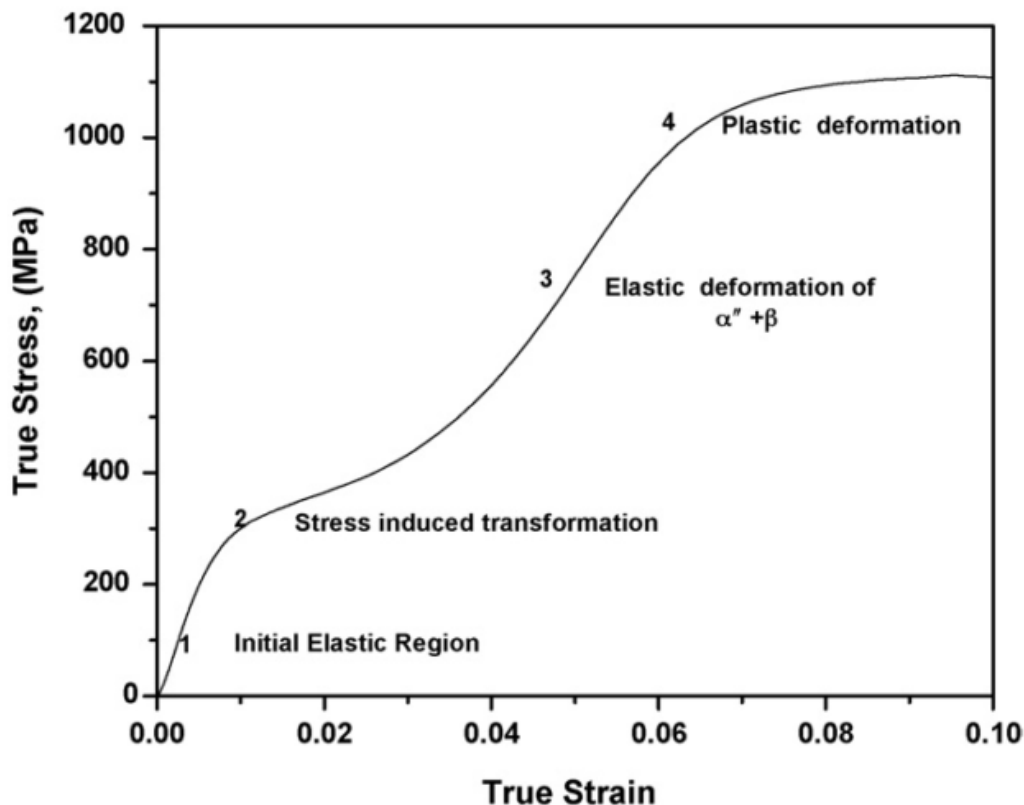


Figure 3-9 : Courbe contrainte-déformation typique d'un alliage déformé par SIM (les numéros correspondent aux divers mécanismes de déformation actifs durant le test de traction) [81]

Pour expliquer que la transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ puisse avoir lieu au dessus de la température de transformation martensitique M_s , il faut considérer l'évolution de l'énergie libre de chacune des phases avec la température et la contrainte. Selon le diagramme schématique, Figure 3-10(a), nous pouvons distinguer deux domaines, un domaine à basse température où la martensite est la phase stable et un domaine haute température où la phase β est la phase stable, séparés par une température T_0 où les deux phases sont à l'équilibre. Au cours d'un refroidissement, pour que la martensite puisse se développer au sein de la phase β , et donc compenser le coût en énergie de la création d'interfaces, des distorsions élastiques, un abaissement de la température supplémentaire en dessous de T_0 est nécessaire afin de fournir au système une force motrice suffisante pour réaliser la transformation (dW_1). La température de transformation M_s est donc légèrement inférieure à T_0 . En présence d'un champ de contraintes externes, les courbes d'énergie libre des différents variants de martensite jusqu'alors confondues sont décalées, vers les hautes énergies pour les variants dont le cisaillement intrinsèque s'oppose à la déformation imposée par la contrainte appliquée, vers les basses

énergies pour les variants dont le cisaillement intrinsèque va dans le même sens que la contrainte appliquée. Pour ces derniers, la courbe est abaissée d'une énergie (dW_2) ce qui conduit à un décalage de la température de déclenchement de la transformation martensitique vers les hautes températures [93], [94]. Ce phénomène peut également être observé sur le diagramme de phase de la loi Clausius-Clapeyron, Figure 3-10(b), pour lequel à une température T_1 définie (équivalente à $M_d = 25^\circ\text{C}$) est associée une contrainte critique de déclenchement σ_c à partir de laquelle la transformation martensitique est induite sous contrainte [95]. Ainsi, il est possible d'étendre le domaine d'existence de la martensite au-delà de la température M_s en appliquant une contrainte au matériau. Toutefois, cette extension vers les hautes températures trouve une limite à une température appelée M_d , au-delà de laquelle la contrainte critique de déclenchement de la transformation martensitique devient supérieure à celle d'autres mécanismes de déformation tels que le glissement plastique.

Le changement de forme qui résulte du cisaillement $\beta \rightarrow \alpha''$ engendre au niveau de l'interface β/α'' des déformations importantes qui seront accommodées plastiquement ou élastiquement. C'est ici que l'on peut distinguer deux familles de transformations martensitiques : les transformations non thermoélastiques et les transformations thermoélastiques [94]. Dans le premier cas, les interfaces sont rapidement ancrées par les dislocations engendrées au cours de la transformation pour relaxer les contraintes importantes induites au niveau des interfaces (cas des aciers, Figure 3-11(b)). Par contre, si l'accommodation lors du changement de phase est purement élastique, la transformation est réversible. Les interfaces sont parfaitement glissiles et l'énergie élastique stockée dans le matériau peut être restituée lors de la réversion (cas des alliages à mémoire de forme NiTi, CuZnAl, Figure 3-11(a)).

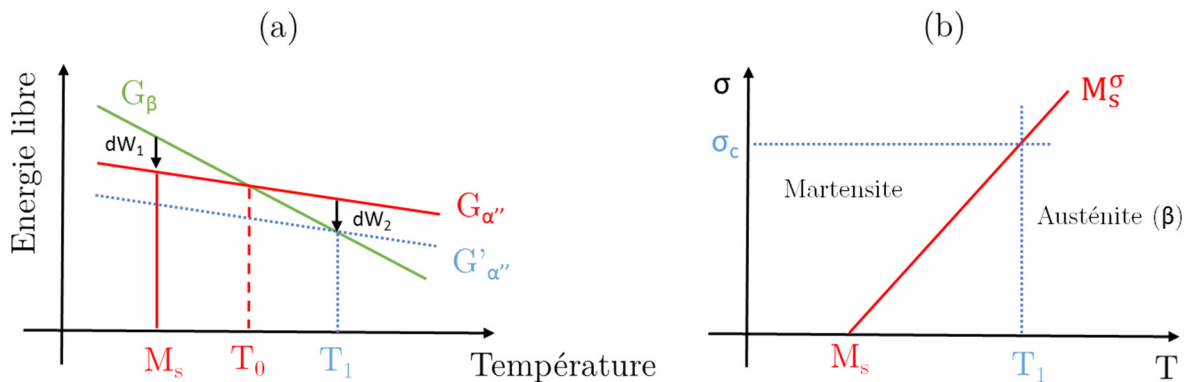


Figure 3-10 : (a) Energie libre des phases α'' et β en fonction de la température ; (b) Diagramme de phase de la loi Clausius-Clapeyron

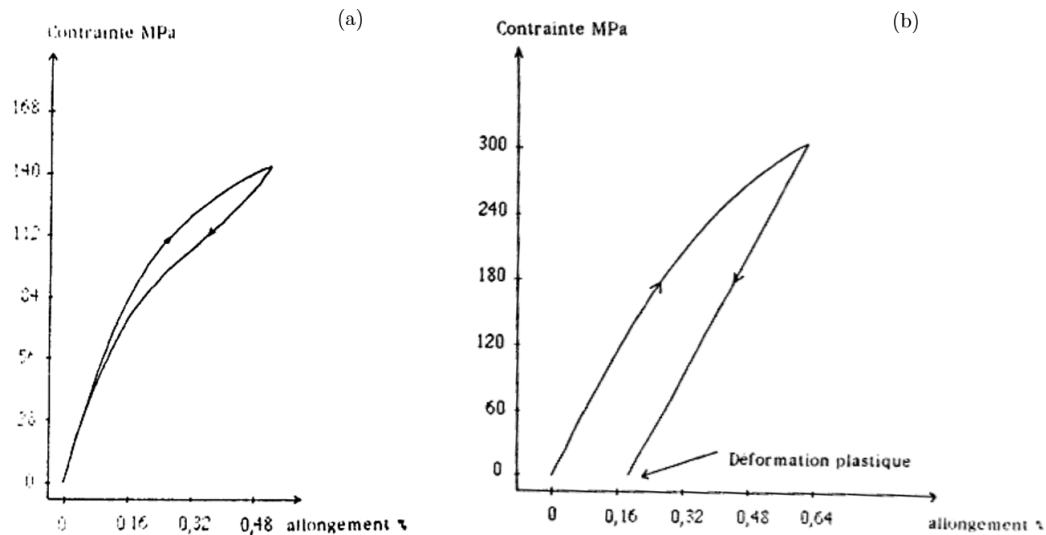


Figure 3-11 : (a) Courbe contrainte/déformation CuZnAl ; (b) Courbe contrainte/déformation acier XC18

Cette martensite induite sous contrainte peut aussi apparaître dans le domaine plastique, ainsi la formation de plaquettes martensitiques devient un moyen supplémentaire permettant d'accommoder la contrainte macroscopique. Ce phénomène est alors appelé « Transformation Induced Plasticity » (ou TRIP). Cet effet TRIP, commun dans les nuances d'aciers métastables, engendrent des propriétés mécaniques remarquables, telle qu'une haute résistance mécanique, une large ductilité et un écrouissage élevé [96]–[101]. De manière similaire au cas des aciers, cet effet TRIP a récemment été proposé pour les alliages de titane β -métastables afin d'en améliorer le comportement mécanique [26], [102], [103].

Résumé

Ci-dessous sont reportées les caractéristiques des différentes phases présentes dans les alliages de titane β -métastables, et les différents modes de déformation qui peuvent intervenir.

Phases		Structures	Caractéristiques, conditions d'apparition
α		Hexagonale compacte	α est le produit stable de décomposition de la matrice β , de composition chimique différente, elle obéit généralement aux relations de Burgers.
α'		Hexagonale	De même composition chimique que la phase β dont elle est issue. Deux mécanismes de formation : - Par trempe rapide pour des alliages ayant un $\%Mo_{eq} < 5$ - Par décomposition de la phase β sous l'effet d'une contrainte externe.
α''		Orthorhombique	Autre phase martensitique apparaissant dans les alliages de titane dont la teneur en éléments β -stabilisants est plus élevée. Apparaît aussi dans certains alliages sous l'effet d'une contrainte externe.
ω	ω_{iso}	Hexagonale simple	Produit de la transformation de la phase β lorsque l'alliage est suffisamment enrichi en éléments β -stabilisants. - ω_{iso} : transformation de β lors d'un revenu effectué entre 200°C et 400°C environ. - ω_{ath} : transformation de β lors d'une trempe rapide d'alliages riches en éléments β -stabilisants. - ω_s : formée sous l'action de contraintes externes. sa formation est toujours presque associée au maillage de type $\{332\}<113>$ dans les alliages de titane β -métastable.
	ω_{ath}		
	ω_s		
β		Cubique centré	Phase stable à haute température (au-dessus de la température de transus- β).

Tableau 3-1 : Principales phases présentes dans le titane β -métastable

Mécanismes de déformation	Plans de glissement	Directions de glissement
Glissement cristallographique	$\{110\}$ $\{112\}$ $\{123\}$	$\langle 111 \rangle$
Maillage mécanique	$\{332\}$ $\{112\}$	$\langle 113 \rangle$ $\langle 111 \rangle$
Transformation martensitique	$\{112\}$	$\langle 111 \rangle$

Tableau 3-2 : Principaux systèmes de déformation dans le titane β -métastable

Références Chapitre I

- [1] Y. Combres, “Propriétés du titane et de ses alliages,” *Tech. l’ingénieur*, 1999.
- [2] P. J. Bania, “Beta titanium alloys and their role in the titanium industry,” *Jom*, vol. 46, no. 7, pp. 16–19, 1994.
- [3] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook - Titanium Alloys*. 1994.
- [4] G. Lutjering and J. C. Williams, *Titanium*. 2007.
- [5] B. De Gélas and B. Champin, “Traitements thermiques des alliages de titane,” *Tech. l’ingénieur*, 1983.
- [6] W. G. Burgers, “On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium,” *Physica*, no. 7–12, pp. 561–586, 1934.
- [7] D. J. Maykuth, F. C. Holden, D. N. Williams, H. R. Ogden, and R. I. Jaffee, “The effects of alloying elements in titanium,” *DMIC Rep.*, vol. 136B, 1961.
- [8] J. C. Williams, B. S. Hickman, and D. H. Leslie, “The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys,” *Metall. Trans.*, vol. 2, pp. 477–484, 1971.
- [9] R. Molinier, L. Seraphin, R. Tricot, and R. Castro, “Les alliages de titane alpha-beta,” *Rev. métallurgie*, vol. 71, no. 1, pp. 37–49, 1974.
- [10] T. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe, and T. Maki, “Crystallography of grain boundary α precipitates in a β titanium alloy,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 27, no. June, pp. 1635–1646, 1996.
- [11] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials , the ultimate choice for orthopaedic implants,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [12] L. M. Gammon, R. D. Briggs, J. M. Packard, K. W. Batson, R. Boyer, and C. W. Domby, “Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys,” vol. 9, 2004.
- [13] F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, and T. Gloriant, “Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy,” vol. 54, pp. 645–648, 2006.
- [14] T. W. Duerig, G. T. Terlinde, and J. C. Williams, “Phase Transformations and Tensile Properties of Ti-10V-2Fe-3Al,” *Metall. Trans. A*, vol. 11, no. December 1980, pp. 1987–

- 1998, 1987.
- [15] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki, “Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 9, pp. 2419–2429, 2006.
- [16] I. Weiss and S. L. Semiatin, “Thermomechanical processing of beta titanium alloys — an overview,” vol. 243, pp. 46–65, 1998.
- [17] R. R. Boyer, “An overview on the use of titanium in the aerospace industry,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 213, pp. 103–114, 1996.
- [18] R. Davis, M. Flower, and F. West, “The decomposition of Ti-Mo alloy martensites by nucleation and growth and spinodal mechanisms,” vol. 27, pp. 1041–1052, 1978.
- [19] D. Banerjee and J. C. Williams, “Perspectives on titanium science and technology,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 844–879, 2013.
- [20] J. paul Morniroli and M. Gantois, “Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences.,” 1972.
- [21] I. A. Bagariatskii, G. I. Nosova, and T. V. Tagunova, “Factors in the Formation of Metastable Phases in Titanium-Base Alloys,” in *Technical Physics*, 1958.
- [22] T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, and P. Fischer, “Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al,” *Acta Metall.*, vol. 30, no. 12, pp. 2161–2172, 1982.
- [23] T. Grosdidier and M. J. Philippe, “Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 291, no. 1, pp. 218–223, 2000.
- [24] T. Grosdidier, Y. Combres, E. Gautier, and M. Philippe, “Effect of Microstructure Variations on the Formation of Deformation-Induced Martensite and Associated Tensile Properties in β Metastable Ti Alloy,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, no. April, 2000.
- [25] Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, and S. Kobayashi, “Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α' transformations in a metastable β titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 312, pp. 182–188, 2001.
- [26] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Laillé, P. Castany, C. Curfs, P. J. Jacques, and F. Prima, “Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects,” *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 6406–6417, 2013.
- [27] H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, and S. Miyazaki, “Effect of

- Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 417, pp. 120–128, 2006.
- [28] M. H. Campagnac, “Structures et propriétés mécaniques d’alliages de titane à bas transus Ti-10V-2Fe-3Al et Ti-10V-3Cu-3Al,” 1988.
- [29] P. D. Frost, W. M. Parris, L. L. Hirsch, J. R. Doing, and C. M. Schwartz, “Isothermal transformation of Ti-Cr alloys,” *Trans. Am. Soc. Met.*, vol. 46, pp. 231–256, 1954.
- [30] A. Cremasco, P. N. Andrade, R. J. Contieri, E. S. N. Lopes, C. R. M. Afonso, and R. Caram, “Correlations between aging heat treatment , ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti – Nb alloy,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 4, pp. 2387–2390, 2011.
- [31] F. Prima, “Etude métallurgique d’un nouvel alliage de titane β -métastable,” Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2000.
- [32] M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Hara, M. Niinomi, and N. Takesue, “Low Young ’ s modulus in Ti – Nb – Ta – Zr – O alloys : Cold working and oxygen effects,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 18, pp. 6975–6988, 2011.
- [33] T. S. Kuan, R. R. Ahrens, and S. L. Sass, “The Stress-induced omega phase transformation in Ti-V alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. September, pp. 1767–1774, 1975.
- [34] D. De Fontaine, N. E. Paton, and J. C. Williams, “The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions,” *Acta Metall.*, vol. 19, 1971.
- [35] F. Sun, “Alliages nanostructurés : cas des amorphes à base d’aluminium et des beta-métastables à base de titane,” Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2009.
- [36] T. W. Duerig, G. T. Terlinde, and J. C. Williams, “The ω phase reaction in titanium alloys,” in *Titanium’80 Science & Technology*, 1980, pp. 1299–1308.
- [37] J. M. Silcock, “An X-ray examination of the phase in TiV, TiMo and TiCr alloys,” *Acta Metall.*, vol. 6, no. 481, 1958.
- [38] M. J. Lai, C. C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L. F. Huang, and D. Raabe, “Origin of shear induced β to ω transition in Ti-Nb-based alloys,” *Acta Mater.*, vol. 92, pp. 55–63, 2015.
- [39] I. A. Bagariatskii and G. I. Nosova, “N,” *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 13, p. 92, 1962.
- [40] D. de Fontaine, “Simple models for the omega phase transformation,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, pp. 169–175, 1988.

-
- [41] J. Nejezchlebova, M. Janovska, H. Seiner, P. Sedlak, M. Landa, J. Smilauerova, J. Strasky, P. Harcuba, and M. Janecek, “Acta Materialia The effect of athermal and isothermal ω phase particles on elasticity of β -Ti single crystals,” *Acta Mater.*, vol. 110, pp. 185–191, 2016.
- [42] Y. Hon, J. Wang, and Y. Pan, “Composition / Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 11, pp. 2384–2390, 2003.
- [43] H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, and K. Cho, “Athermal and deformation-induced ω -phase transformations in biomedical beta-type alloy Ti-9Cr-0.2O,” *Acta Mater.*, vol. 106, pp. 162–170, 2016.
- [44] B. Borie and H. L. Yakel, “The Short-Range structure of Ti and Zr b.c.c solid solutions containing the ω phase,” *acta Crystallogr.*, vol. 39, pp. 287–297, 1983.
- [45] B. S. Hickman, “The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 554–563, 1969.
- [46] J. C. Williams and M. J. Blackburn, “The influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium - Transition metal alloys,” *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 245, 1969.
- [47] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, “Model for anomalous self-diffusion in group-IVB transition metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, no. 4, 1975.
- [48] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, “Anomalous diffusion in omega forming systems,” *Acta Metall.*, vol. 26, pp. 1083–1095, 1978.
- [49] S. L. Sass, “The structure and decomposition of Zr and Ti bcc solid solutions,” *J. less-common Met.*, vol. 28, 1972.
- [50] T. S. Kuan and S. L. Sass, “The structure of a linear omega-like vacancy defect in Zr-Nb bcc solid solutions,” *Acta Metall.*, vol. 24, pp. 1053–1059, 1976.
- [51] Y. Zheng, R. E. A. Williams, D. Wang, R. Shi, S. Nag, P. Kami, J. M. Sosa, R. Banerjee, Y. Wang, and H. L. Fraser, “Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β -titanium alloys,” *Acta Mater.*, vol. 103, pp. 850–858, 2016.
- [52] T. Li, D. Kent, G. Sha, L. T. Stephenson, A. V Ceguerra, S. P. Ringer, M. S. Dargusch, and J. M. Cairney, “New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys,” *Acta Mater.*, vol. 106, 2016.
- [53] A. Devaraj, R. E. A. Williams, S. Nag, R. Srinivasan, H. L. Fraser, and R. Banerjee, “Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary

- titanium – molybdenum alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 7, pp. 701–704, 2009.
- [54] Y. Zheng, R. E. A. Williams, J. M. Sosa, Y. Wang, R. Banerjee, and H. L. Fraser, “The role of the ω phase on the non-classical precipitation of the α phase in metastable β -titanium alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 111, pp. 81–84, 2016.
- [55] T. W. Xu, S. S. Zhang, F. S. Zhang, H. C. Kou, and J. S. Li, “Effect of ω -assisted precipitation on β to α transformation and tensile properties of Ti – 15Mo – 2 . 7Nb – 3Al – 0 . 2Si alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 654, pp. 249–255, 2016.
- [56] S. Azimzadeh and H. J. Rack, “Phase Transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, no. October, pp. 2455–2467, 1998.
- [57] Y. Zheng, D. Choudhuri, T. Alam, R. E. A. Williams, R. Banerjee, and H. L. Fraser, “The role of cuboidal ω precipitates on α precipitation in a Ti-20V alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 123, pp. 81–85, 2016.
- [58] Y. Takemoto, M. Hida, and A. Sakakibara, “Mechanism of omega to alpha transformation in beta-Ti alloys,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 57, pp. 261–267, 1993.
- [59] S. Hanada and O. Izumi, “Deformation behaviour of retained beta phase in beta-eutectoid Ti-Cr alloys,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 4131–4139, 1986.
- [60] S. Hanada, M. Ozeki, and O. Izumi, “Deformation characteristics in beta phase Ti-Nb alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. May, pp. 789–795, 1985.
- [61] H. Xing and J. Sun, “Mechanical twinning and omega transition by $\langle 111 \rangle \{112\}$ shear in a metastable beta titanium alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 111–114, 2008.
- [62] S. Banerjee, R. Tewari, and G. K. Dey, “Omega phase transformation-morphologies and mechanisms,” *Int. J. Mat. Res.*, vol. 97, no. 7, pp. 963–977, 2006.
- [63] S. Hanada and O. Izumi, “Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 17, no. August, pp. 1409–1420, 1986.
- [64] X. L. Wang, L. Li, W. Mei, W. L. Wang, and J. Sun, “Dependence of stress-induced omega transition and mechanical twinning on phase stability in metastable β Ti-V alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 107, pp. 149–155, 2015.
- [65] J. P. Guibert, “Etude des mécanismes de déformation d’un alliage de titane beta métastable,” 1995.
- [66] S. Hanada and O. Izumi, “Correlation of tensile properties, deformation modes, and phase stability in commercial β -phase titanium alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 18, no. February, pp. 265–271, 1987.

-
- [67] S. Ishiyama, S. Hanada, and O. Izumi, “Effect of Zr, Sn and Al Additions on Deformation Mode and Beta Phase Stability of Metastable Beta Ti Alloys,” *ISIJ Int.*, vol. 31, pp. 807–813, 1991.
- [68] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui, “Comportement mécanique des matériaux : Elasticité et Plasticité,” 1992.
- [69] G. I. Taylor and C. F. Elam, “The distortion of Iron Crystals,” *Proc. R. Soc.*, vol. A112, p. 337, 1926.
- [70] E. Schmid and W. Boas, *Plasticity of Crystals*. 1935.
- [71] J. W. Christian and S. Mahajan, “Deformation twinning,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 1–157, 1995.
- [72] J. Wang, Z. Zeng, C. R. Weinberger, Z. Zhang, T. Zhu, and S. X. Mao, “In situ atomic-scale observation of twinning-dominated deformation in nanoscale body-centred cubic tungsten,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. June, 2015.
- [73] S. Q. Wu, D. H. Ping, Y. Yamabe-Mitarai, W. L. Xiao, Y. Yang, Q. M. Hu, G. P. Li, and R. Yang, “ $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$ Twinning during ω to body-centered cubic transition,” *Acta Mater.*, vol. 62, pp. 122–128, 2014.
- [74] S. Hanada and O. Izumi, “Deformation and fracture of metastable beta titanium alloys (Ti-15Mo-5Zr and Ti-15Mo-5Zr-3Al),” *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 23, no. 2, pp. 85–94, 1982.
- [75] A. G. Crocker, “Twinned martensite,” *Acta Metall.*, vol. 10, no. 5, pp. 113–122, 1962.
- [76] T. Kawabata, S. Kawasaki, and O. Izumi, “Mechanical properties of TiNbTa single crystals at cryogenic temperatures,” *Acta Metall.*, vol. 46, no. 8, pp. 2705–2715, 1998.
- [77] G. M. Rusakov, A. V. Litvinov, and V. S. Litvinov, “Deformation twinning of titanium beta-alloys of transition class,” *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 48, no. 13, pp. 244–251, 2006.
- [78] P. G. Oberston and S. Ankem, “Why Twins Do Not Grow at the Speed of Sound All the Time,” vol. 95, p. 165501, 2005.
- [79] H. Tobe, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, and S. Miyazaki, “Origin of $\{3\ 3\ 2\}$ twinning in metastable beta-Ti alloys,” *Acta Mater.*, vol. 64, pp. 345–355, 2014.
- [80] R. J. Wasilewski, “On the Origin of Mechanical Twinning-Deformation or Transformation?,” *Metall. Trans.*, vol. 8A, p. 391, 1977.
- [81] A. G. Paradkar, S. V. Kamat, A. K. Gogia, and B. P. Kashyap, “Various stages in stress – strain curve of Ti – Al – Nb alloys undergoing SIMT,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 456, pp. 292–299, 2007.

-
- [82] A. Paradkar, S. V Kamat, A. K. Gogia, and B. P. Kashyap, “Effect of Al and Nb on the trigger stress for stress-induced martensitic transformation during tensile loading in Ti – Al – Nb alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 487, pp. 14–19, 2008.
- [83] Y. Liu and H. Xiang, “Apparent modulus of elasticity of near-equiatomic NiTi,” *J. Alloys Compd.*, vol. 270, pp. 154–159, 1998.
- [84] H. A. Mohamed and J. Washburn, “Deformation behaviour and shape memory effect of near equi-atomic NiTi alloy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 12, p. 469, 1977.
- [85] R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, “Ceramic steel?,” *Nature*, vol. 258, p. 703, 1975.
- [86] M. Young, E. Levine, and H. Margolin, “The Aging Behavior of Orthorhombic Martensite in Ti-6-2-4-6,” *Metall. Trans.*, vol. 5, no. August, p. 1891, 1974.
- [87] R. Vaidyanathan, M. A. M. Bourke, and D. C. Dunand, “Analysis of neutron diffraction spectra acquired in situ during stress- induced transformations in superelastic NiTi,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 3020, 1999.
- [88] M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato, and M. Morinaga, “Phase stability change with Zr content in beta-type Ti-Nb alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 57, pp. 1000–1003, 2007.
- [89] Y. Liu and P. G. McCormick, “Influence of Heat Treatment on the Mechanical Behaviour of a NiTi Alloy,” *ISIJ Int.*, vol. 29, no. 5, pp. 417–422, 1989.
- [90] J. Perkins, “Residual stresses and the origin of reversible (two-way) shape memory effects,” *Scr. Metall.*, vol. 8, pp. 1469–1476, 1974.
- [91] S. Miyazaki, K. Otsuka, and Y. Suzuki, “Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at%Ni alloy,” *Scr. Metall.*, vol. 15, no. 4, pp. 287–292, 1981.
- [92] T. Tadaki and C. M. Wayman, “Crystal structure and microstructure of a cold worked NiTi alloy with unusual elastic behavior,” *Scr. Metall.*, pp. 911–914, 1980.
- [93] J. C. Williams, “Kinetics and phase transformation-Critical review,” in *Proceedings on the 2th world conference on titanium*, 1972, pp. 1433–1494.
- [94] P. Vermaut and R. Portier, “Les alliages à mémoire de forme,” in *Microscopie des défauts cristallins*, 2001.
- [95] E. Patoor and M. Berveiller, *Technologie des alliages à mémoire de forme*. Hermes, 1994.
- [96] P. J. Jacques, Q. Furnémont, F. Lani, T. Pardeon, and F. Delannay, “Multiscale

- mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I . Characterization and mechanical testing,” *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 3681–3693, 2007.
- [97] G. B. Olson and M. Azrin, “Transformation behavior of TRIP steels,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 9A, no. May, pp. 713–721, 1978.
- [98] W. J. Dan, S. H. Li, W. G. Zhang, and Z. Q. Lin, “The effect of strain-induced martensitic transformation on mechanical properties of TRIP steel,” *Mater. Des.*, vol. 29, pp. 604–612, 2008.
- [99] H. Y. Yu, “Strain-hardening behaviors of TRIP-assisted steels during plastic deformation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 479, pp. 333–338, 2008.
- [100] F. Lani, Q. Furnémont, T. Van Rompaey, F. Delannay, P. J. Jacques, and T. Pardoen, “Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: II. Micromechanical modelling,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 11, pp. 3695–3705, 2007.
- [101] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, and L. W. Meyer, “High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application,” *Int. J. Plast.*, vol. 16, no. 10, pp. 1391–1409, 2000.
- [102] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E. F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P. . Jacques, and F. Prima, “A new titanium alloy with a combination of high strength , high strain hardening and improved ductility,” *Scr. Mater.*, vol. 94, pp. 17–20, 2015.
- [103] X. H. Min, S. Emura, K. Tsuchiya, T. Nishimura, and K. Tsuzaki, “Transition of multi-deformation modes in Ti – 10Mo alloy with oxygen addition,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 88–96, 2014.

Chapitre II

Stratégie de conception de nouveaux alliages de titane transformables par déformation

*Ce chapitre propose d'abord une description des différents éléments qui ont motivé ces travaux de recherche sur le développement d'une nouvelle famille d'alliages de titane. Comme décrit dans le chapitre précédent, une grande partie des propriétés mécaniques des alliages de titane dérive de leur composition chimique qui contrôle directement la stabilité (chimique et mécanique) des microstructures. Une première étape de notre travail reposait donc sur la mise en place d'une méthode de conception rationnelle permettant de « cartographier » les mécanismes de déformation activables en fonction de grandeurs physiques mesurables pour chaque alliage. Basée sur le calcul de paramètres électroniques simples, nous avons transposé une méthode déjà existante pour le développement d'alliages à bas module élastique, à la conception de nos alliages. Ce **chapitre II**, décrit donc la stratégie et les outils de conception que nous avons utilisé pour développer de nouveaux alliages de titane transformables par déformation.*

Introduction

À mesure que les matériaux structuraux existants atteignent leurs limites de performance, l'un des principaux défis scientifiques pour le XXI^e siècle est le développement de nouveaux matériaux dans différents domaines stratégiques (transport, énergie, dispositifs biomédicaux ...). La maîtrise de la conception, de la recherche et du développement de ces nouveaux matériaux améliorés, conçus pour des conditions et des environnements extrêmes, demeurent des enjeux clés pour une croissance intelligente, durable et inclusive sur le marché mondial. Cependant, de tels développements nécessitent une compréhension plus profonde des phénomènes physiques fondamentaux, contrôlant à la fois les processus par lesquels ces nouveaux matériaux sont fabriqués et leurs propriétés améliorées.

L'introduction de nouvelles fonctionnalités (impliquant parfois des objectifs contradictoires) et le développement de matériaux ultra-performants présentant une combinaison de propriétés innovantes, sont devenus des chemins scientifiques possibles, ouverts par de nouvelles approches combinant les fondamentaux de l'ICME (« Integrated Computational Materials Engineering »), les grandes bases de données matériaux (à l'instar du « Materials Genome Initiative » américain), des modèles mécanistiques constamment améliorés et des outils de caractérisation de pointe. En ce qui concerne les matériaux métalliques, la Fondation européenne de la science a récemment lancé un programme stratégique: (« Métallurgie Europe - Programme de la Renaissance pour 2012-2022 ») identifiant les besoins futurs en matériaux sous 4 points forts : (a) la synthèse accélérée, la découverte et l'insertion de nouveaux alliages dans des applications réelles ; (b) une performance mécanique spécifique plus élevée pour les alliages légers; (c) nouvelles architectures de matériaux légers et résistant aux dommages, en particulier pour le transport; (d) une simulation physique des propriétés et des procédés de transformation des produits métalliques plus prédictive.

La recherche de technologies plus économiques en termes de coûts énergétiques, nécessite en particulier le développement de matériaux structuraux légers et performants avec une résistance, une ténacité et une ductilité exceptionnelles. Cela reste aujourd'hui une tâche très difficile car ces propriétés tendent à être mutuellement exclusives. Dans ce contexte, les alliages de titane affichent sans aucun doute le potentiel pour devenir la troisième vague de métaux légers utilisés dans les applications à gros tonnage, à la suite de l'aluminium et du magnésium. Ces métaux légers ont des attributs fonctionnels qui peuvent répondre à plusieurs des objectifs nécessaires à la multifonctionnalité. Déjà un matériau clé pour l'industrie aéronautique, l'utilisation d'alliages de titane continue d'augmenter en permanence, en raison de leurs propriétés mécaniques spécifiques exceptionnelles, leur compatibilité chimique (comportement de corrosion) et physique (coefficient de dilatation dans les structures

assemblées) supérieures avec des matrices composites organiques, en comparaison à d'autres alliages métalliques.

La conception et le développement de ces matériaux dont l'industrie a besoin sont aujourd'hui considérablement accélérés par l'avènement de la métallurgie combinatoire qui permet de sortir de la logique purement empirique (la « méthode par essais-erreurs »). Portées par le progrès considérable des outils de modélisation et le « big data » les approches « Materials by Design » (MbD) ou encore « Integrated Computational Materials Engineering » (ICME) sont actuellement de plus en plus utilisées pour le développement de matériaux « en rupture » [1-3].

Cette approche de design des matériaux, outre le fait de réduire grandement les coûts liés au développement, permet aussi d'en réduire le temps. La matrice expérimentale mise en jeu dans une recherche assistée par ordinateur offre une réduction des essais engagés, et l'apprentissage du retour d'expérience permet d'affiner la méthode de design utilisée.

Pour concevoir de nouveaux alliages, spécialement si les performances recherchées sont en rupture avec les matériaux existants, il est important d'avoir une bonne analyse du cahier des charges à compléter. Cela permet de faire une synthèse des grandeurs pertinentes qui vont guider l'approche de conception (grandeurs thermodynamiques ? paramètres électroniques ?). Dans notre cas, l'objectif initial du projet était de pallier à deux des principales limitations récurrentes des alliages de titane, c'est à dire le manque de ductilité et l'absence d'écroutissage.

II.1 Les alliages de titane : des matériaux performants... mais des verrous scientifiques récurrents

Depuis longtemps, les alliages de titane sont utilisés en majorité dans le domaine de l'aéronautique, pour deux types d'applications principalement: les turbo-machines et les structures de cellules (i.e corps de l'avion). Cette utilisation est due aux propriétés spécifiques supérieures des alliages de titane détaillées plus loin dans le chapitre I (cf 1.2). La part du titane dans les avions ne cesse de croître, comme le montre la Figure 1.1 pour les Boeing 707 à 787. Approximativement 10% du poids du Boeing 777 est du titane, et c'est le premier avion pour lequel les alliages β sont plus utilisés que le TA6V, en grande partie à cause du train d'atterrissage développé en alliage β haute résistance Ti-10-2-3 [1].

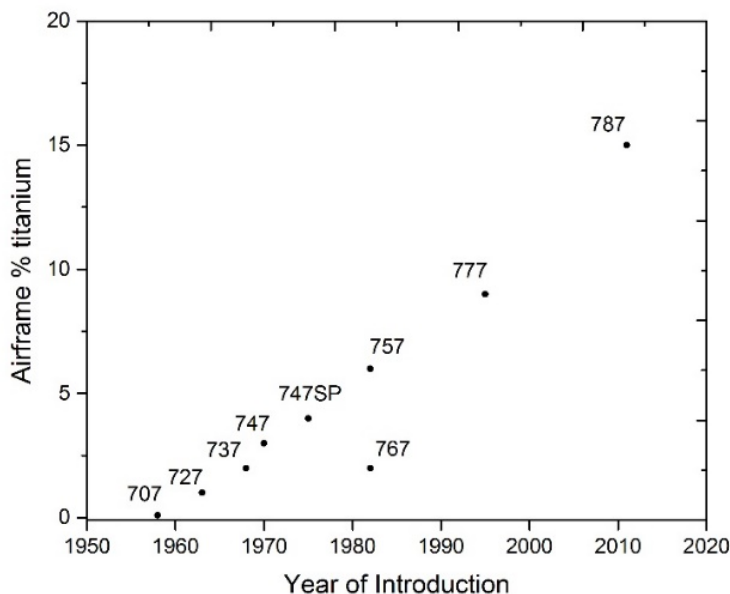


Figure 1-1 : Part des alliages de titane en poids dans les avions Boeing [1]

Dans les nouveaux turbomoteurs, la part en poids des alliages de titane est d'environ 25%, localisé dans les parties allant jusqu'à une température de 500°C environ, tels que les aubes et les disques de compresseurs basse pression (Figure 1-2). Récemment, l'aboutissement du programme de recherche commun entre Snecma (Safran) et General Electric (GE) pour le développement du moteur LEAP (*Leading Edge Avion Propulsion*), a permis l'emploi du matériau métallique TiAl (allumure de titane) pour alléger la turbine basse pression [2].

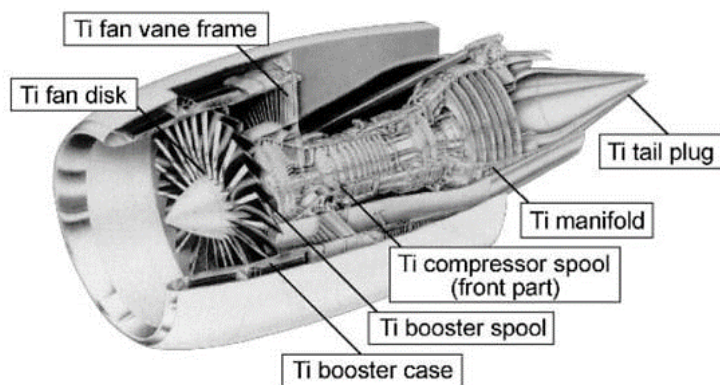


Figure 1-2 : Utilisation du titane dans le turbomoteur GE-90 [3]

Le champ d'activité du biomédical requiert aussi l'utilisation du titane commercial et de ses alliages comme matériaux pour l'implantologie. En effet, le titane est bien connu pour sa biocompatibilité avec le plasma sanguin [4], et son bas module d'élasticité permet une meilleure intégration osseuse [5], [6]. Cependant, comme certains éléments d'addition (i.e V, Cr, Al...), sont suspectés d'être cyto-toxiques, de nouvelles nuances d'alliages de titane β contenant des éléments sans dangers du type Nb, Ta, et Zr ont été développées [7], [8]. En plus de répondre

aux nouvelles normes de santé, ces alliages β possèdent un module plus bas que leur homologue α ou $\alpha+\beta$, et une meilleure tenue en fatigue.

Une application émergente pour les alliages de titane sont les blindages pare-balles, réservés presque exclusivement pour le secteur militaire. Les alliages de titane possèdent une bonne réponse aux tests balistiques, avec une importante capacité d'absorption d'énergie du projectile [9]–[11]. Leur utilisation réponds à la nécessité de réduire le poids des véhicules d'infanterie, devenue critique à partir du moment où ces derniers doivent être transportés par avions pour être déposés sur un lieu de conflits. Cette réduction de poids permet aussi d'améliorer leur manoeuvrabilité.

Les champs d'applications principaux du titane présentés ci-dessus ont pour but de montrer, d'une part l'ampleur du développement connu par cette famille d'alliage au cours de cette dernière décennie. D'autre part, de sensibiliser à la grande variété de propriétés mécaniques associés à cette famille d'alliage. En effet, autant les propriétés intrinsèques du titane (i.e bas module, résistance à la corrosion, faible densité) en font un élément de choix à la base, autant le panel des propriétés mécaniques (i.e résistance, ductilité...) atteignables par les traitements thermomécaniques en font un concurrent direct des aciers et autres alliages métalliques, et cela dans une multitude de secteurs (de la haute technologie à la vie quotidienne).

1.1. Deux verrous scientifiques récurrents : la ductilité et l'écrouissage.

Face à des cahiers des charges de plus en plus exigeants, un grand nombre de travaux portent actuellement sur l'optimisation microstructurale des alliages existants couplée à des outils de modélisation, dans le but de comprendre, de prédire et bien sûr d'améliorer des propriétés complexes telles que la résistance à l'endommagement (résilience, ténacité), la résistance à la fatigue ou encore les propriétés mécaniques à haute température des alliages de titane. Dans certains domaines particuliers tel que le biomédical, on assiste au développement d'une nouvelle génération d'alliages (à faible module, superélastiques) en rupture par rapport aux matériaux prothétiques existants. Dans le domaine aéronautique, le développement relativement récent des alliages « proche- β » tels que le Ti-5553, le Ti-18 ou encore le Ti-10-2-3 vient satisfaire le cahier des charges des matériaux à très haute résistance (pour les applications trains d'atterissage, par exemple). Malgré ces efforts, un certain nombre des propriétés mécaniques macroscopiques des alliages de titane (toutes familles confondues) reste pénalisant vis à vis de critères potentiellement dimensionnants pour les industriels, telle que la résistance à l'endommagement. Une revue de la littérature montre facilement que les alliages de titane présentent, dans leur ensemble, deux caractéristiques communes et pénalisantes : ils sont

peu ductiles (entre 10% et 20% de déformation totale à rupture, en général) et présentent un écrouissage très faible voire nul dans l'immense majorité des cas. Ces deux paramètres sont évidemment intimement liés puisqu'on peut facilement imaginer qu'une absence totale d'écrouissage puisse entraîner une localisation précoce de la déformation plastique conduisant à une rupture prématurée. L'autre donnée intéressante est que les alliages de titane sont également généralement peu tenaces (entre 40 et 90 MPa.m^{1/2}) et qu'on peut raisonnablement faire l'hypothèse qu'ils héritent là, au moins partiellement, de leur incapacité à se déformer plastiquement et à s'écrouir. Il n'existe à l'heure actuelle que très peu d'études sur le sujet concernant les alliages de titane mais c'est néanmoins sur cette hypothèse que nous avons orienté notre recherche. L'idée de départ était très simple : développer des nouveaux alliages possédant à la fois de l'écrouissage et de la ductilité pour évaluer ensuite leurs propriétés de résistance à l'endommagement. L'inspiration initiale est venue du développement récent de nouveaux aciers avancés possédant une combinaison de propriétés mécaniques inédite, une très grande résistance à rupture associée à un écrouissage exceptionnel et à une très grande ductilité : les aciers TRIP (Transformation Induced Plasticity) et les aciers TWIP (Twinning Induced Plasticity). Nous avons donc fait le pari de transposer l'approche aux alliages de titane avec l'objectif de concevoir, à l'aide d'une approche « *Materials by Design* » simple, de nouveaux alliages transformables par déformation c'est à dire capables de cumuler les effets TRIP et TWIP.

Un nouveau schéma de conception a donc été développé pour répondre aux problématiques citées précédemment et appliqué sur une série d'alliages modèles chimiquement très simples tel que l'alliage Ti-12Mo [12]. Développés à partir d'une méthode appelée « *d-electron design* » qui sera décrite dans la suite de ce chapitre, ces alliages ont tous présenté la combinaison de propriétés recherchée c'est à dire une ductilité très élevée (près de 50% de déformation à rupture) ainsi qu'un fort écrouissage. (Figure 1-4(a) et (b)). L'analyse microstructurale a montré qu'en partant d'un alliage monophasé β , une microstructure de déformation complexe se développait dans le matériau et que celle-ci était à la fois constituée d'une forte densité de macles mécaniques (Figure 1-4(c)) et d'une martensite α'' précipitée sous contrainte. Les premiers résultats ont montré qu'à l'évidence tous les alliages développés présentaient une combinaison d'effet TRIP et d'effet TWIP avec des conséquences très notables sur l'ensemble de leurs propriétés mécaniques.

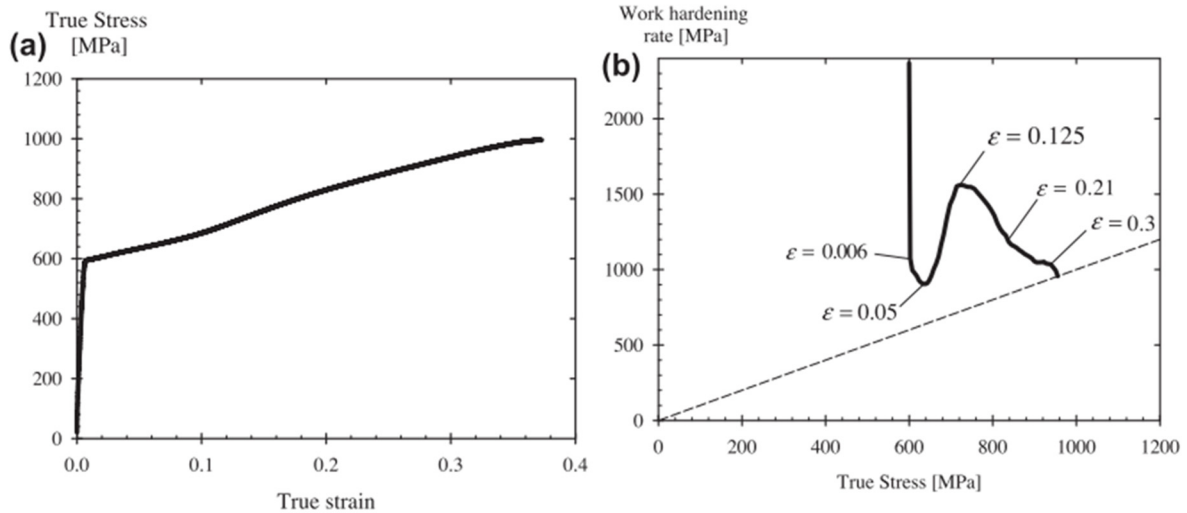


Figure 1-3 : (a) Courbe contrainte-déformation vraie de Ti12Mo ; (b) Courbe d'écrouissage en fonction de la contrainte vraie [12]

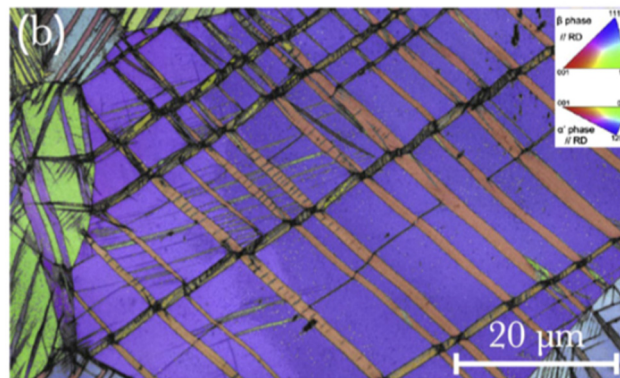


Figure 1-4 : (c) Cartographie EBSD d'un échantillon de Ti-12Mo déformé à 5% montrant le réseau de macles au sein de la microstructure β [12]

Cette classe d'alliages transformables par déformation et qui a donc logiquement été appelée TRIP/TWIP propose donc des propriétés nouvelles par rapport aux alliages de titane classiques. Pour mieux visualiser la rupture apportée par le développement de ces alliages, une représentation graphique par des cartes de propriétés d'Ashby [13] est présentée sur la Figure 1-5..

La carte Figure 1-5(a) met en relation la ductilité (i.e « strain ») en fonction de la contrainte à rupture (i.e « Tensile strength ») pour les différentes familles d'alliages de titane : β , $\alpha+\beta$, proche α , α , et Ti pur. On peut constater que pour une contrainte à rupture égale (~ 1000 MPa), les alliages de titane présentent en moyenne une ductilité inférieure à 20%. Ce manque de ductilité récurrent est imputé essentiellement à l'activation d'un seul mécanisme de déformation (glissements de dislocations ou maclage) pour accommoder la déformation [3]. En règle générale, un alliage possédant une haute résistance aura une faible ductilité, car les traitements thermomécaniques à l'origine de cette résistance ont pour but de réduire le libre

parcours moyen des dislocations (e.g effet Hall&Petch lors de la réduction de taille des grains). Pour cette dualité de performance, les alliages TRIP/TWIP se localisent sur une zone de la carte encore inoccupée. Leur capacité de déformation plastique permet d'atteindre une elongation à rupture d'environ 50%, et une contrainte à rupture aux alentours de 1000 MPa à 1200MPa selon les alliages étudiés.

La carte représentant l'écroissage (i.e « Work hardening ») en fonction de l'élongation, est reportée sur la Figure 1-5(b). On peut observer que, quelque soit la famille d'alliage de titane et leur ductilité, la valeur moyenne d'écroissage se situe autour de 100 MPa. Là encore, les alliages TRIP/TWIP se démarquent fortement des autres familles d'alliages, avec un écroissage variant entre 300 et 650MPa, soit 3 à 6 fois au dessus des alliages de titane conventionnels.

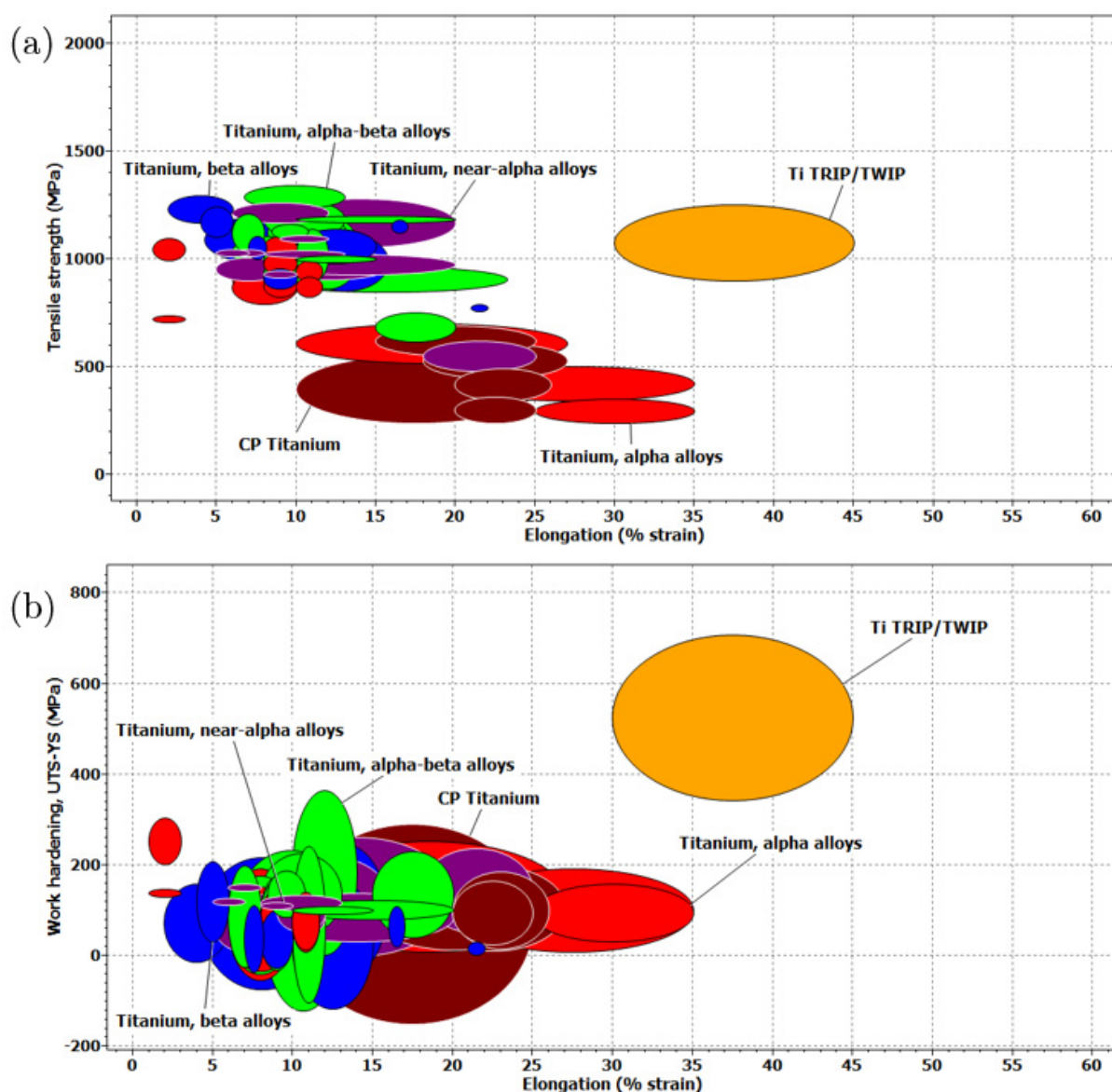


Figure 1-4 : Carte de propriétés des familles d'alliages de titane. (a) Contrainte à rupture et (b) Ecroissage en fonction de l'élongation à rupture

Un atout intrinsèque aux alliages de titane faiblement alliés est leur faible densité ($\sim 4.6 \text{ g.cm}^{-3}$) comparée à celle des alliages base Fe et base Ni ($\sim 7.9 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\sim 8.9 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivement). De nos jours, la recherche de nouveaux alliages toujours plus performants et plus légers amène à tracer des cartes de choix des matériaux en fonction de propriétés mécaniques dites « spécifiques ». Ces propriétés spécifiques résultent de la pondération des propriétés mécaniques par la densité, et permettent de prendre en compte le paramètre « masse efficace » de l'alliage lors de la sélection.

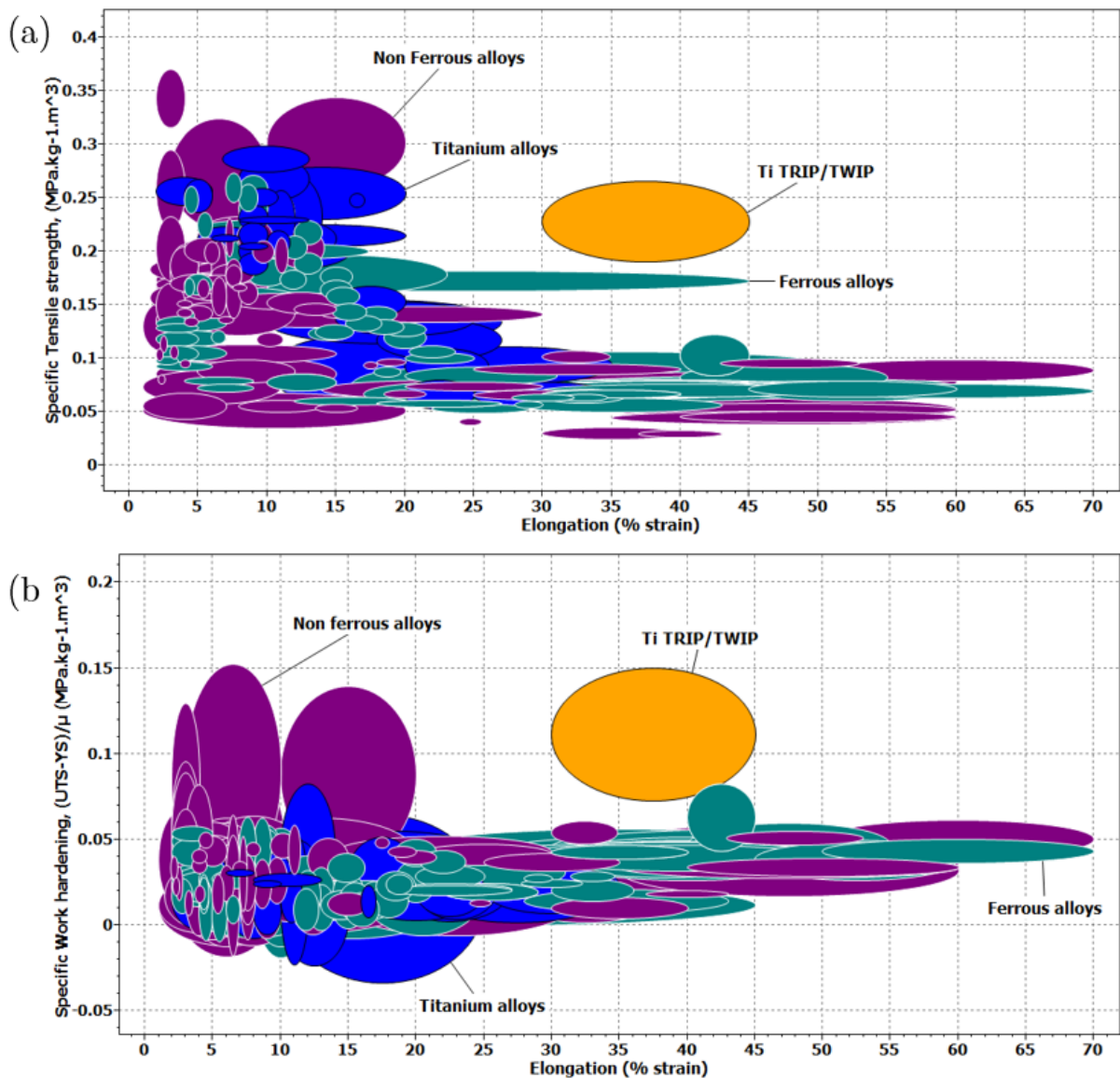


Figure 1-5 : Cartes de propriétés de différentes familles d'alliages ferreux et non ferreux. (a) Contrainte à rupture spécifique et (b) Ecrouissage spécifique en fonction de l'élongation à rupture

Les cartes des propriétés mécaniques spécifiques sont donc tracées Figure 1-6, et prennent en considération les alliages ferreux (type Aciers) et non ferreux (type Ni et autres). On peut observer que les alliages de Ti TRIP/TWIP occupent une position prometteuse par rapport

aux autres types d'alliages, avec une dualité contrainte à rupture spécifique – élongation supérieure (Figure 1-6(a)). Leur valeur d'érouissage spécifique (Figure 1-6(b)) fait partie des plus élevées parmi tous les alliages recensés. Cette excellente combinaison de propriétés mécaniques spécifiques font de ces alliages, des candidats très prometteurs au développement possible de nouvelles applications.

Ces alliages de titane forment donc une nouvelle famille en rupture par rapport aux familles d'alliages de titane déjà existantes et nous avons donc au début de ce travail de thèse une preuve de concept bien établie. Cependant, les alliages modèles comme Ti12Mo (de même que les autres alliages développés dans le système Ti-Mo-W ou Ti-W, eux aussi TRIP/TWIP), malgré leur intérêt académique évident, ne sont pas des alliages industrialisables (coûts et difficultés d'élaboration, densité également pour des applications aéronautiques potentielles), et les méthodes de conception utilisées se sont avérées perfectibles et rationnalisables. C'est à ce stade du projet que ce travail de thèse a pris place. Il s'agissait principalement de transposer les approches de conception utilisées dans la première phase du projet au développement de nuances industrialisables à visées vraiment applicatives, tout en conservant l'objectif d'accéder à une meilleure compréhension des outils de conception et des propriétés mécaniques observées. Ces deux axes ont été majeurs dans ce travail et restent la clé pour permettre aux alliages TRIP/TWIP de sortir des laboratoires et devenir un jour de vrais matériaux de structure.

II.2 Stratégie de conception

Comme précisé ci-avant, la stratégie de conception des alliages TRIP/TWIP dérive de la transposition d'un concept existant pour les aciers permettant d'améliorer sensiblement leurs propriétés mécaniques. En effet, développés au cours des années 2000 (récemment, donc) ces aciers TWIP ont notablement contribué à l'amélioration de la ductilité et l'érouissage [14]–[16]. Déjà validé pour un alliage binaire modèle, le Ti-12Mo [12], un des objectifs de cette thèse est de montrer que cette transposition est possible pour des alliages de titane à visée industrielle... La question reste également ouverte pour des alliages ternaires et plus. La conception prédictive des aciers TRIP ou TWIP reposait sur la mesure ou le calcul de variables comme l'énergie de faute d'empilement. Dans notre cas, la conception repose sur l'évaluation prédictive du niveau de stabilité chimique de la phase β après la trempe. Dans la mesure ou l'activation des différents mécanismes de déformation est, dans les alliages de titane, étroitement dépendante de cette stabilité, il nous fallait pouvoir établir des cartes de stabilité au sein desquelles des « zones » d'instabilité mécaniques pouvaient être localisées. Nous avons pour cela utilisé et cherché à optimiser une méthode de design électronique appelée « d-electron alloy design » développée au japon dans les années 90 et initialement utilisée pour le

développement d'alliages de titane à bas module pour les applications biomédicales. Cette méthode dérive de l'une des premières approches théoriques de design d'alliages développée dans les années 1970 par Adachi, Ellis et Rosén sur la base du calcul des orbitales moléculaires des structures électroniques [17]–[21]. Celle-ci a été employée pour une grande variété de matériaux grâce à l'utilisation des fondements de la théorie électronique développée par Hume-Rothery [22]. Elle a permis, par exemple, de traiter quantitativement la stabilité des phases dans des super-alliages base nickel [23], [24], ou encore de prévoir les propriétés mécaniques d'alliages d'aluminium et de magnésium [25], [26].

2.1. Conception d'alliages par la méthode basée sur les clusters DV- $X\alpha$

La méthode des clusters dite « Discrete Variation »- $X\alpha$ ou DV- $X\alpha$, est une méthode de calcul des orbitales moléculaires basée sur l'approximation de Hartree-Fock-Slater [19], [20] (i.e. calcul de l'hamiltonien à partir du déterminant de Slater). Cette approximation est nécessaire pour réduire les temps de calcul, car elle ne prend en compte qu'un seul électron par spin orbitale [27]. Les orbitales moléculaires sont construites à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (« Linear Combination of Atomic Orbitals » ou « LCAO ») générées numériquement.

Cette méthode permet ainsi le calcul des structures électroniques locales même pour des molécules/atomes de grande taille. Le concept décrit par la notion de « cluster » est une représentation moléculaire hypothétique et représentative de la structure cristalline (Figure 2-1). En fonction de la structure cristalline du matériau (cubique centrée pour ce qui concerne la phase beta), un cluster représentatif peut être défini. Deux paramètres électroniques particuliers sont ensuite calculés à partir de ce cluster.

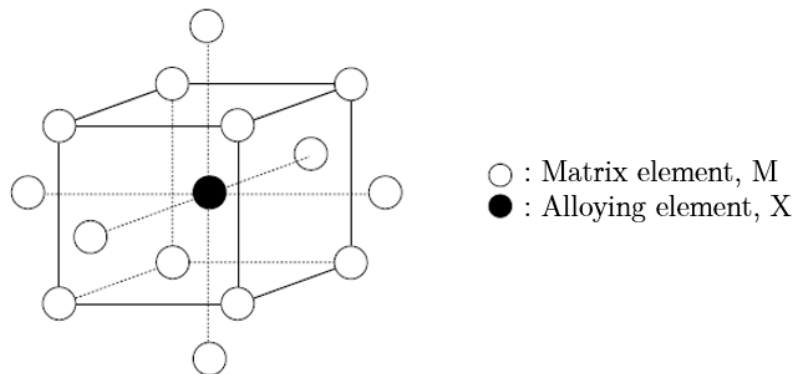


Figure 2-1 : Modèle de cluster d'une structure cubique centrée [28]

L'un de ces paramètres électroniques correspond au **niveau d'énergie des orbitales d** de l'élément d'alliage X, dans la matrice métallique M. Dans le cas d'un cluster allié M-X, deux nouveaux niveaux d'énergie apparaissent au dessus des niveaux d'énergie de Fermi, dû essentiellement aux orbitales d de l'élément d'addition X (Figure 2-2). Ces niveaux d'énergie varient systématiquement en fonction du numéro atomique de l'élément X, car ils sont corrélés avec l'électronégativité et le rayon atomique des éléments considérés. L'énergie moyenne de ces deux niveaux est appelée « **Md** », et est exprimée en électron-volts (eV). Les éléments les plus électronégatifs sont ceux qui ont les niveaux Md de plus basse énergie, et plus le rayon atomique d'un élément augmente, plus son niveau d'énergie Md augmente.

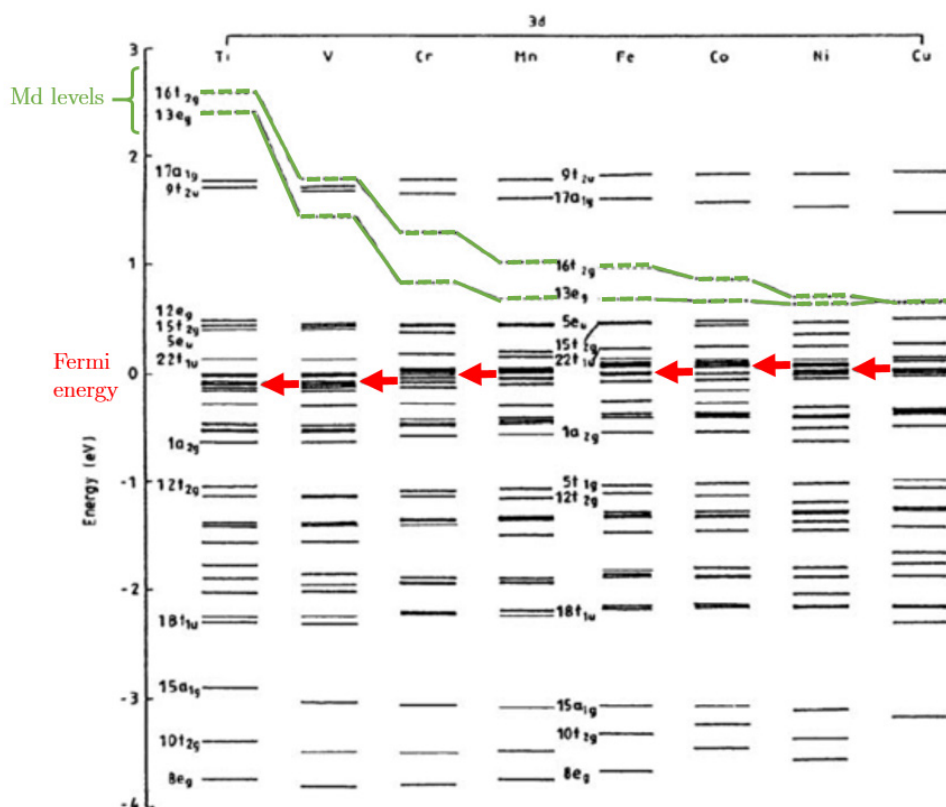


Figure 2-2 : Niveaux d'énergie du Fe pur et allié avec des éléments de transition 3d [17]

L'autre paramètre électronique pris en considération est appelé « **Bond Order** » ou « **Bo** », et correspond à la mesure de la force de liaison covalente $d-d$ entre les atomes M et X (Figure 2-3). Cette force de liaison Bo est calculée sur la base du recouvrement des orbitales entre deux atomes v et v' , selon l'équation suivante [29] :

$$Bo = \sum_l \sum_{ij} C_{il}^v C_{jl}^{v'} \int \Psi_i^v \Psi_j^{v'*} dV$$

Ψ_i^v et $\Psi_j^{v'}$ sont les fonctions d'ondes des orbitales i et j des atomes v et v' , respectivement. C_{il}^v et $C_{jl}^{v'}$ sont les coefficients de la combinaison linéaire des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires l . Dans le cas où M et X sont tous deux des métaux de transition, la liaison

covalente $d-d$ devient plus forte. De façon générale, lorsque la valeur de Bo augmente, la force de la liaison chimique augmente entre les atomes M et X .

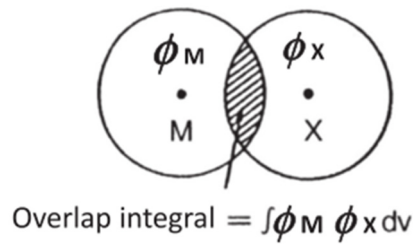


Figure 2-3 : Illustration du paramètre Bo , avec ϕ_M et ϕ_X orbitales atomiques de M et X , et Bo proportionnel à la population de recouvrement entre M et X [30]

De nombreux autres paramètres ont été proposés pour décrire le comportement des alliages (e.g. le rayon atomique, l'électronégativité). Cependant, la plupart de ces paramètres ne décrivent que le métal pur, et ne sont pas adaptés pour décrire le comportement d'un alliage. À l'inverse, Bo et Md proviennent du calcul d'un cluster allié, dans lequel les interactions $M-X$ sont prises en compte. Bo et Md ont été calculés pour divers systèmes métalliques tels que le Ni [31], Cr [32], Ti [33] (Tableau 2-1), Zr [34], Nb [35], Mo [35] et même pour des métaux lourds comme le W [36].

Pour un alliage donné, les valeurs moyennes de Bo et Md sont définies en prenant compte de la composition chimique, selon les équations :

$$\overline{Bo} = \sum X_i \cdot (Bo)_i \text{ et } \overline{Md} = \sum X_i \cdot (Md)_i$$

X_i est la fraction atomique de l'élément i dans l'alliage, $(Md)_i$ et $(Bo)_i$ sont respectivement les valeurs de l'élément i calculées par les clusters.

Elément 3d	Bo	Md (eV)	Elément 4d	Bo	Md (eV)	Elément 5d	Bo	Md (eV)	Elément autres	Bo	Md (eV)
Ti	2,790	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,110	2,975			
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531			
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072	Al	2,426	2,200
Mn	2,723	1,194	Tc	3,026	1,294	Re	3,061	1,490			
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,980	1,010			
Co	2,529	0,807	Rh	2,736	0,561	Ir	3,168	0,677	Sn	2,283	2,100
Ni	2,414	0,724	Pd	2,208	0,347	Pt	2,252	0,146			
Cu	2,114	0,567	Ag	2,094	0,196	Au	1,953	0,258			

Tableau 2-1 : Paramètres Bo et Md des éléments d'alliage dans le titane ($Ti-X$) [33]

Ce couple de paramètres électroniques combiné avec des données empiriques mesurées expérimentalement donnent une carte de stabilité semi-empirique de la phase β , appelée carte « $\overline{Bo}-\overline{Md}$ » (Figure 2-4(a)). Des vecteurs d'alliage peuvent ainsi être tracés pour classer les éléments en fonction de leur effet sur la stabilité de la phase β . En partant du Ti pur, les

vecteurs d'alliage qui sont dirigés vers la gauche de la carte $\overline{\text{Bo-Md}}$ sont les éléments dits β stabilisants isomorphes (e.g. Ta, Nb, W, Mo, V) et eutectoïdes (e.g. Cr, Fe). Tandis que les vecteurs d'alliage dits α stabilisants (e.g. Al, Sn) sont dirigés vers la partie en bas à droite de la carte. Les éléments neutres (e.g. Zr, Hf), quant à eux, pointent dans une direction différente, vers la partie en haut à droite de la carte. Ces vecteurs d'alliage sont tracés à partir des données calculées de Bo et Md pour des alliages binaires Ti-X et reportées dans le tableau 2-1.. On peut clairement observer que les régions des différentes classes d'alliages de titane (β , α , $\alpha+\beta$) sont localisables sur la carte par rapport à leur composition chimique, ce qui permet de vérifier la validité physique du modèle de cluster utilisé.

Ce type de cartes a été proposé la première fois par Morinaga et al. en 1992 [33] afin de concevoir des alliages de titane à bas module ou présentant des propriétés de superélasticité (Figure 2-4(b)). La mise en relation des paramètres électroniques (calculés) avec les modes de déformation (observés expérimentalement) permet de cartographier, à l'intérieur de limites empiriques, différents domaines correspondant à l'activation facile de tel ou tel mode de déformation. On peut retrouver, ici encore, un certain nombre de faits qui sont bien connus expérimentalement tels que le transfert d'activité, au niveau des modes de déformation, du simple glissement de dislocations au maclage puis à la précipitation de martensite sous contrainte lorsque la stabilité chimique de la phase β décroît.

Par la suite, Kuroda et al. [37] ont utilisé cette même carte en ajoutant des valeurs de module d'Young, dans le but de développer des implants biocompatibles bas module en alliage de titane. Dans une approche similaire, Abdel-Hady et al. [38] ont étendu le domaine d'utilisation de la carte $\overline{\text{Bo-Md}}$ à des valeurs de 2.94 et 2.60 pour $\overline{\text{Bo}}$ et $\overline{\text{Md}}$ respectivement.

La limitation de cette méthode se situe dans son modèle de cluster, qui ne prend en compte qu'un seul élément d'alliage pour 14 éléments matriciels. Ainsi, il est important que l'alliage étudié soit majoritairement composé de l'élément principal, ici le titane, pour conserver un effet de dilution. De plus, sur la carte $\overline{\text{Bo-Md}}$, les lignes de stabilité qui ont été établis entre les différents domaines, l'ont été pour des alliages binaires, et de surcroît un certain nombre d'endroits demeurent encore inexplorés, ils ne sont que le résultat d'extrapolation. Ainsi, une approche complémentaire reposant sur l'aide de paramètres supplémentaires, extérieurs à $\overline{\text{Bo-Md}}$, permet d'augmenter la précision sur le calcul du degré de stabilité de la phase β .

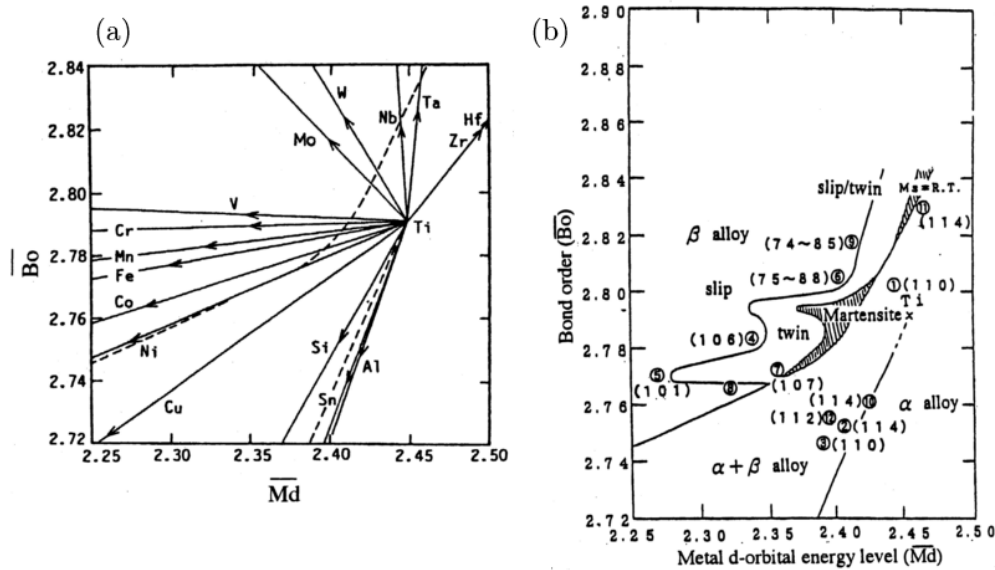


Figure 2-4 : (a) Carte $\overline{Bo}-\overline{Md}$ avec les vecteurs d'éléments d'addition (b) Carte $\overline{Bo}-\overline{Md}$ avec les zones de stabilité des différentes phases et pour la phase β les différents mécanismes de déformation. Les valeurs de modules d'Young pour chaque alliage représentée sont indiquées entre parenthèses [33]

2.2. Approche multiparamétrique : e/a et Mo_{eq}

Lorsque l'on se déplace sur la carte $\overline{Bo}-\overline{Md}$, les valeurs de \overline{Bo} et \overline{Md} varient selon la zone étudiée. Ainsi, pour éviter un déplacement aléatoire dans la zone d'intérêt et pour garder un certain degré de cohérence avec la stratégie mise en œuvre, il a été décidé de prendre comme référence externe les deux paramètres suivants : e/a et Mo_{eq} .

Le paramètre Mo_{eq} a été défini dans le Chapitre I, et renseigne sur la stabilité chimique de la phase β [39], tandis que le paramètre e/a , appelé « free electrons per atom » ou électrons de valence par atome, se définit par l'équation suivante [22] :

$$e/a = \sum X_i \cdot (n)_i$$

avec X_i la fraction atomique de l'élément i dans l'alliage, et $(n)_i$ le nombre d'électrons de valence de l'élément i dans l'alliage.

Ce paramètre e/a , provient des règles de concentration électronique de Hume-Rothery [22] établi de façon empirique dans les années 1920-1930. Ce sont les travaux sur la théorie électronique de Mott et Jones [40], et plus tard de Mujibur-Rahman [41] qui montrèrent que ce ratio peut être utilisé pour mieux comprendre la stabilité des phases d'un alliage. Pour notre étude, nous ne tenons pas compte dans l'équation des effets d'hybridation des orbitales d tels

que décrit par Mizutani et al. [42], car les alliages conçus sont des solutions solides diluées et non des phases intermétalliques spécifiques (quasicristaux ou approximants).

L'association de e/a et $M_{o_{eq}}$ avec la carte $\overline{B\alpha}-\overline{M\beta}$ permet une approche combinatoire multiparamétrique centrée sur le degré de stabilité de la phase β . Les valeurs de référence de e/a et $M_{o_{eq}}$ ont été définies arbitrairement à partir de l'alliage modèle de la famille des Ti TRIP/TWIP : Ti-12Mo [12]. Ainsi, les alliages qui sont développés sur la base de cette approche présentent des valeurs de paramètres se situant autour des valeurs suivantes :

$$e/a \text{ (Ti-12Mo)} = 4.127 \qquad M_{o_{eq}} \text{ (Ti-12Mo)} = 12$$

2.3. Conception de nouveaux alliages industriels TRIP/TWIP

Pour concevoir des alliages TRIP/TWIP, il est nécessaire de cibler l'instabilité de la phase β pour laquelle les mécanismes de déformation (i.e maclage, glissement et précipitation de martensite sous contrainte) présentent une contrainte critique de déclenchement voisine. Cela autorise le matériau à potentiellement accommoder la sollicitation extérieure par plusieurs modes de déformation (grande ductilité) de façon simultanée, et en espérant créer ainsi une synergie entre ces différents modes (fort écrouissage).

Pour déterminer plus efficacement la zone d'intérêt sur la carte $\overline{B\alpha}-\overline{M\beta}$, et faciliter la conception d'alliages, cette dernière a été remaniée afin de faire apparaître des informations supplémentaires. La Figure 2-5 présente la nouvelle version de la carte $\overline{B\alpha}-\overline{M\beta}$, avec pour bornes $\overline{B\alpha} \sim 2.76-2.82$ et $\overline{M\beta} \sim 2.25-2.47$. Nous avons ajouté sur cette carte les microstructures obtenues après une trempe rapide (en rouge). Ces microstructures évoluent de la phase β à la phase α' dès lors que la stabilité de la phase β diminue. Dans notre étude il est important d'obtenir une microstructure de trempe $\beta+\omega$, car la phase ω est connue comme étant une force motrice à l'apparition du maclage (cf. Chapitre I).

De plus, une ligne de transition supplémentaire (en orange) référencée comme « $M_d = RT$ » est adjointe. Cette ligne représente la limite au dessus de laquelle il n'est plus possible de former de la martensite sous contrainte à température ambiante (perte d'une partie de l'effet TRIP). Son tracé est purement empirique, et se trouve en général approximativement à mi-distance entre les limites bleue « $M_s = RT$ » et verte « Pure Slip/Twin ». Ainsi, la zone d'intérêt pour le design d'alliage TRIP/TWIP se trouve aux abords de cette ligne de transition orange, pour laquelle l'instabilité de la phase β permet une « compétition » entre un mode de déformation par transformation sous contrainte et un mode de déformation par maclage.

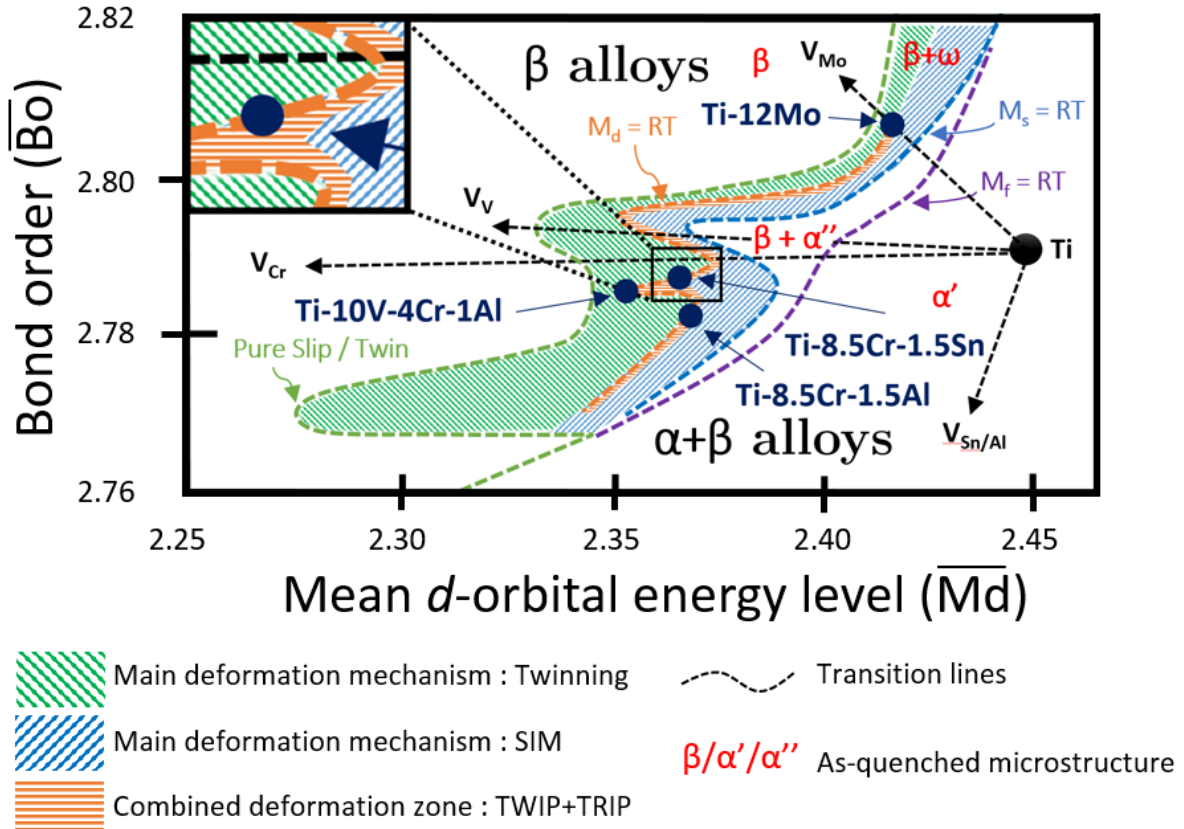


Figure 2-5 : Carte $\overline{Bo}-\overline{Md}$ remaniée des différents modes de déformation

Sur la base des différentes discussions avec nos partenaires industriels concernant les éléments d'alliages potentiels, nous avons choisi de concevoir des alliages à partir des éléments d'alliage Cr, Al, V et Sn, présents par ailleurs dans un grand nombre d'alliages de titane commerciaux. Nous avons choisi d'élaborer 2 alliages ternaires et un alliage quaternaire de manière à confirmer l'hypothèse d'une validité du modèle de prédiction pour des alliages autres que binaires, les concentrations restant globalement faibles. A partir des outils de conception, 3 alliages TRIP/TWIP potentiellement industrialisables ont été conçus puis brevetés [43] : Ti-8.5Cr-1.5Sn / Ti-8.5Cr-1.5Al / Ti-10V-4Cr-1Al (mass.%). Leur position sur la carte $\overline{Bo}-\overline{Md}$ est indiquée par des ronds bleus (Figure 2-5), et leurs valeurs de paramètres électroniques sont regroupées dans le Tableau 2-2. En faisant l'hypothèse que les interactions entre les différents éléments d'alliage restent négligeables face aux interactions qu'ils ont avec les atomes de titane, le positionnement d'un alliage ternaire ou plus sur la carte de design est rendu possible par une simple somme de vecteur, dont la longueur dépend de la concentration atomique de l'élément considéré.

Alloys (wt%)	\overline{Bo}	\overline{Md}	e/a	Mo_{eq}
Ti-12Mo	2,807	2,416	4,127	12
Ti-8,5Cr-1,5Sn	2,786	2,368	4,159	13,6
Ti-8,5Cr-1,5Al	2,780	2,365	4,129	12,1
Ti-10V-4Cr-1Al	2,785	2,353	4,150	12,1

Tableau 2-2 : Composition chimique, \overline{Bo} et \overline{Md} , Mo_{eq} et e/a des alliages conçus

II.3 Conclusion

Nous avons fait le choix d'utiliser une méthode de conception semi-empirique sortant du cadre habituel des démarches « essais/erreurs », cette démarche, bien qu'ayant clairement fait ses preuves sur l'alliage Ti-12Mo, comporte néanmoins une part de risque si on considère que les alliages conçus dans cette étude sont soit ternaires soit quaternaires. Il est très important de noter que sur le système binaire Ti-Mo, aucun travail de screening n'a été nécessaire pour obtenir les propriétés mécaniques recherchées. Sur des alliages plus complexes chimiquement, nous n'avons que peu de recul et nous savons que le principe de somme des vecteurs d'alliages est en soit une simplification qui ne prend pas en compte les effets éventuels des éléments d'alliages les uns sur les autres. Nous restons dans le cadre d'alliages de titane dilués isomorphes (présentant des solutions solides étendues) et, de fait, nous pouvons supposer que cette interaction sera sans doute faible. N'étant pas à proprement parler des spécialistes de la structure électronique des solides, nous avons utilisé et adapté à une problématique concrète des outils existants et disponibles. Il conviendra, pour accélérer le développement de ces alliages, de continuer à travailler sur l'optimisation de ces approches de conception pour l'adapter à des alliages multiélémentaires d'une part, et à des alliages plus concentrés (les alliages à haute entropie ?), d'autre part. Il reste qu'il est important de valider cette approche, et dans le cadre de ce travail, la validation est nécessairement mécanique. Ces alliages sont bien sûr encore peu documentés car développés spécifiquement pour ce travail, nos démarches de validation ont porté à la fois sur la combinaison de propriétés mécaniques obtenue vis à vis de notre cahier des charges et sur l'analyse des mécanismes de déformation activés au cours de la sollicitation.

Références Chapitre II

- [1] R. R. Boyer, "An overview on the use of titanium in the aerospace industry," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 213, pp. 103–114, 1996.
- [2] "<http://www.safran-aircraft-engines.com/fr/moteurs-civils/avions-court-et-moyen-courriers/leap/leap>." .
- [3] G. Lutjering and J. C. Williams, *Titanium*. 2007.
- [4] D. Ma, J. Neugebauer, D. Raabe, B. Sander, and M. Fria, "Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments," *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 4475–4487, 2007.
- [5] M. Niinomi, "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 30–42, 2008.
- [6] M. Niinomi, D. Kuroda, K. I. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, and A. Suzuki, "Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 263, pp. 193–199, 1999.
- [7] A. H. Hussein, M. A. Gepreel, M. K. Gouda, A. M. Hefnawy, and S. H. Kandil, "Biocompatibility of new Ti – Nb – Ta base alloys," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 61, pp. 574–578, 2016.
- [8] I. Kopova, J. Stráský, P. Hrcuba, M. Landa, and L. Ba, "Newly developed Ti – Nb – Zr – Ta – Si – Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 60, pp. 230–238, 2016.
- [9] J. C. Fanning, "Ballistic Evaluation of Ti-6Al-4V Plate for Protection Against Small Arms Projectiles," in *Titanium 2003*, 2003, pp. 1–8.
- [10] J. Fanning, "Ballistic Evaluation of Titanium Alloys Against Handgun Ammunition," 2007.
- [11] J. C. Fanning, "Ballistic Evaluation of TIMETAL® 6-4 Plate for Protection Against Armor Piercing Projectiles," in *9th World conference on titanium*, 1999, no. June, pp. 7–11.
- [12] M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P. J. Jacques, and F. Prima, "On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects," *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 749–752, 2012.
- [13] M. F. Ashby, *Materials selection in Mechanical design*. Pergamon Press, 1999.
- [14] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, and L. W. Meyer, "High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application," *Int. J. Plast.*, vol. 16, no. 10, pp. 1391–1409, 2000.
- [15] H. Idrissi, K. Renard, L. Ryelandt, D. Schryvers, and P. J. Jacques, "On the mechanism of twin formation in Fe-Mn-C TWIP steels," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 7, pp. 2464–2476,

- 2010.
- [16] P. J. Jacques, Q. Furnémont, F. Lani, T. Pardeon, and F. Delannay, "Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. Characterization and mechanical testing," *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 3681–3693, 2007.
- [17] H. Adachi, T. Mukoyama, and J. Kawai, *Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science*, Materials. 2006.
- [18] H. Adachi, *Introduction to quantum materials chemistry*. Sankyo Press, 1991.
- [19] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, "Discrete Variational X cluster calculations. I. Applications to metal clusters," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 45, no. 3, p. 875, 1978.
- [20] G. S. Painter and D. E. Ellis, "Electronic band structure and optical properties of graphite from a variational approach," *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 12, 1970.
- [21] A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill, "Calculations of molecular ionization energies using a self-consistent-charge Hartree-Fock-Slater method," *J. Chem. Phys.*, vol. 65, p. 3629, 1976.
- [22] W. Hume-Rothery, *Electrons, Atoms, Metals and Alloys*. 1948.
- [23] M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi, and H. Ezaki, "New PHACOMP and Its applications to alloys design," in *Superalloys*, 1984, p. 523.
- [24] H. Ezaki, M. Morinaga, N. Yukawa, and H. Adachi, "Prediction of the Occurrence of the [grave] phase in Fe[grave]Cr[grave]Ni alloys," *Philos. Mag. A*, vol. 53, p. 709, 1986.
- [25] R. Ninomiya, H. Yukawa, M. Morinaga, and K. Kubota, "An electronic approach to the prediction of the mechanical properties of magnesium alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 215, pp. 315–323, 1994.
- [26] M. Morinaga and S. Kamado, "An electronic approach to the prediction of the mechanical properties of aluminium alloys," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 2, pp. 151–164, 1993.
- [27] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids - Vol 4*. McGraw-Hill, 1974.
- [28] M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone, and H. Adachi, "Theoretical Design of Titanium Alloys," in *Sixth World Conference on Titanium III*, 1988, p. 1601.
- [29] R. S. Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I," *J. Chem. Phys.*, vol. 23, p. 1833, 1955.
- [30] M. Morinaga, "Alloy Design Based on Molecular Orbital Method," *Mater. Trans.*, vol. 57, no. 3, 2016.
- [31] M. Morinaga, N. Yukawa, and H. Adachi, "Alloying effect on the electronic structure of Ni₃Al," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 53, no. 2, p. 653, 1984.
- [32] Y. Matsumoto, M. Morinaga, T. Nambu, and T. Sakaki, "Alloying effects on the electronic structure of chromium," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, p. 3619, 1996.

-
- [33] M. Morinaga, M. Kato, T. Kamimura, M. Fukumoto, I. Harada, and K. Kubo, *Titanium '92, Science and Technology - Volume I*. TMS, 1992.
- [34] H. Shibutani, M. Morinaga, and K. Kikuchi, "Alloying Effect on the Electronic Structure of Zirconium Alloys," *J. At. Energy Soc. Japan*, vol. 40, no. 1, p. 70, 1998.
- [35] S. Inoue, J. Saito, M. Morinaga, and S. Kano, "Alloying effect on the electronic structures of Nb and Mo," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, p. 5081, 1994.
- [36] H. Yukawa, M. Maeda, M. Morinaga, and H. Nakamatsu, "No Title," *Bull. Soc. Discret. Var. X α* , vol. 13, no. 75, 2000.
- [37] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, "Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, pp. 244–249, 1998.
- [38] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, and M. Morinaga, "General approach to phase stability and elastic properties of beta-type Ti-alloys using electronic parameters," *Scr. Mater.*, vol. 55, pp. 477–480, 2006.
- [39] R. Molinier, L. Seraphin, R. Tricot, and R. Castro, "Les alliages de titane alpha-beta," *Rev. métallurgie*, vol. 71, no. 1, pp. 37–49, 1974.
- [40] N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Oxford University Press, 1936.
- [41] S. M. Mujibur-Rahman, "The role of the electrons-per-atom ratio in the structural stability of certain binary alloys," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 13, p. 303, 1983.
- [42] U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, Y. Nishino, and E. S. Zijlstra, "Electrons per Atom Ratio Determination and Hume-Rothery Electron Concentration Rule for P- Based Polar Compounds Studied by FLAPW – Fourier Calculations," *Inorg. Chem.*, vol. 54, pp. 930–946, 2015.
- [43] C. Brozek, F. Prima, Y. Millet, and B. Peltier, "Alliages à base de titane présentant des propriétés mécaniques améliorées," WO2016066955, 2014.

Chapitre III

Caractérisation des états de référence des alliages TRIP/TWIP

*Faisant suite à l'étape de conception électronique de nos trois alliages, des lingots ont été élaborés et mis en forme de manière à procéder à une « validation mécanique » des matériaux en développement. La microstructure des alliages est évidemment une donnée essentielle de notre analyse puisque des paramètres tels que la taille des grains, le nombre de phases ou encore la texture sont de nature à influencer fortement l'activation des différents mécanismes de déformation en compétition. Dans ce **chapitre III**, les états microstructuraux « brut de réception » et « Brut de trempe » constituant nos états de références pour les trois alliages ont donc été caractérisés. Certaines données physiques telle que la température de transus β γ sont également mesurées de manière à optimiser les températures de mises en solution pour chacun des alliages.*

Introduction

La caractérisation des états métallurgiques de référence de nos alliages est la première étape importante avant toute étude des évolutions microstructurales au cours des essais mécaniques. Nous appelons par « *états de référence* », les caractéristiques microstructurales principales des alliages (%mass.) Ti-8.5Cr-1.5Sn (TCS), Ti-8.5Cr-1.5Al (TCA) et Ti-10V-4Cr-1Al (TVCA) dans les états « brut de réception » et « brut de trempe », respectivement.

L'étude du matériau « brut de réception » caractérise la microstructure des différents lingots à réception, juste avant l'étape de laminage à température ambiante. Ces lingots de ~200g ont été fabriqués par TIMET UK à Birmingham. La matière provenant de ce type de lingot sera notée « AM » pour « Arc Melting ». Nous avons également utilisé, pour l'alliage TCS uniquement, de la matière provenant d'un autre lingot d'environ 23kg fabriqué et forgé par TIMET USA à Henderson. Cette matière sera reconnue dans la suite de l'étude par l'annotation « HTL » pour « Henderson Technical Laboratory ».

Nos alliages appartiennent tous à la catégorie des β -métastables ce qui implique qu'ils sont utilisés classiquement dans leur état microstructural de trempe depuis le domaine haute température. Ils ont été conçus de manière à ce qu'il puissent conserver, après cette trempe, 100% de la phase β (stable à haute température) sous forme métastable à température ambiante. Notre attention s'est donc portée plus particulièrement sur l'état microstructural obtenu après une trempe à l'eau depuis le domaine β . L'état « brut de trempe » ainsi défini constitue l'état structural de référence sur lequel l'essentiel des essais mécaniques (en quasi-statique et en dynamique) ont été conduits dans le cadre de cette étude..

La caractérisation des états de référence concerne :

- La nature et la présence des phases composant la microstructure, analysés par Diffraction des Rayons X (DRX).
- La mesure de la taille moyenne des grains par observation microstructurale.
- La composition chimique et l'analyse de la teneur en oxygène des différents états mesurés par EDS (*Energy Dispersion Spectrometry*) et/ou ICP (*Ion Coupled Plasma*), afin de vérifier et suivre la teneur en éléments d'addition.
- La détermination du transus β par Diffraction des Rayons X (DRX) et imagerie en Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- La nature de la texture du matériau par acquisitions EBSD (*Electron BackScatter Diffraction*).

III.1 Analyse de la microstructure des alliages « brut de réception »

Dans cette partie, nous avons volontairement distingué les deux états brut de réception AM et HTL en raison de leur historique de traitements thermomécaniques différents.

1.1. Les lingots de type AM

A la réception, les différents alliages se présentent sous la forme de lingots « brut de fusion » d'environ 200g, ayant subi un refroidissement lent (four coupé) après une fusion au four à arc électrique. Les lingots sont découpés en plaques de 2 à 3mm d'épaisseur environ, puis traités dans un four sous air à 900°C pendant une durée de 15min suivi d'une trempe à l'eau. Ce traitement thermique permet d'homogénéiser la microstructure en éliminant la phase α potentiellement formée lors du refroidissement lent [1], et ainsi de préparer l'étape suivante de laminage à froid, tout en limitant la prise en oxygène (Figure 1-1). Cet état sera considéré comme l'état « brut de réception ».

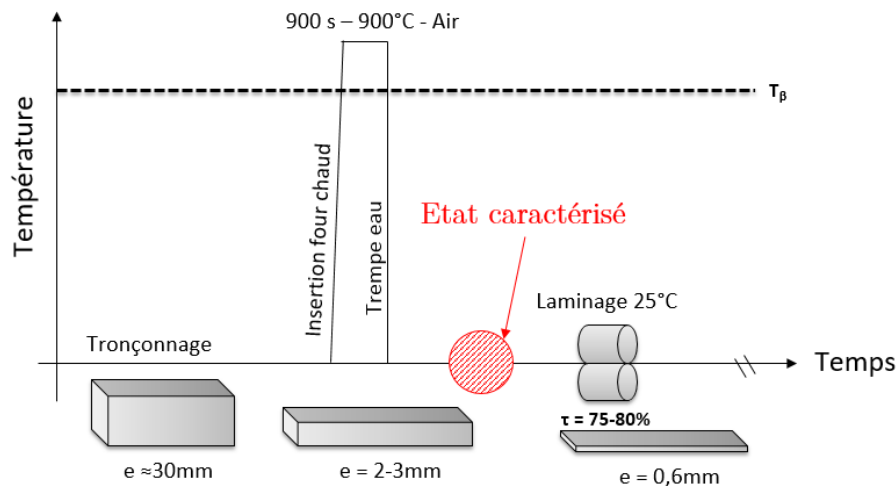


Figure 1-1 : Protocole de mise en forme et de traitements thermomécaniques des lingots AM

La diffraction des rayons X a été conduite sur des plaquettes de 1cm². Les diagrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 30° et 90°, afin d'observer un nombre maximal de pics β . La Figure 1-2(a) présente le spectre de diffraction obtenu sur l'échantillon TCS après recuit à 900°C pendant 15min sous air suivi d'une trempe à l'eau. On observe que la microstructure est majoritairement monophasée β , avec la présence de 3 pics β caractéristiques à $2\theta = 39.2^\circ / 56.5^\circ / 70.9^\circ$, accompagnée de la présence de phase ω_{ath} , signalée par la présence d'un pic de faible amplitude et étalé, typique de la structure ω_{ath} à $2\theta = 79^\circ$. Les grains font en

moyenne 300 μm de large sur 600 μm de long, et sont légèrement allongés, typique d'une structure pseudo-colonnaire obtenue après traitement thermique (Figure 1-2(b)) d'un état brut de fusion. A partir du diffractogramme, il est possible de calculer le paramètre de maille de la phase β : $a_{\beta} = 3.24 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Ce paramètre de maille est inférieur à celui du Ti pur (3.32 \AA), cela s'explique par la présence d'éléments d'addition en solution solide qui possèdent un rayon métallique inférieur à celui du titane. Cette variation du paramètre cristallin est retrouvée empiriquement par la loi de Vegard [2]. (*TVCA et TCA présentant les mêmes caractéristiques que TCS, les données n'ont pas été ajoutées dans le manuscrit, ni les annexes*).

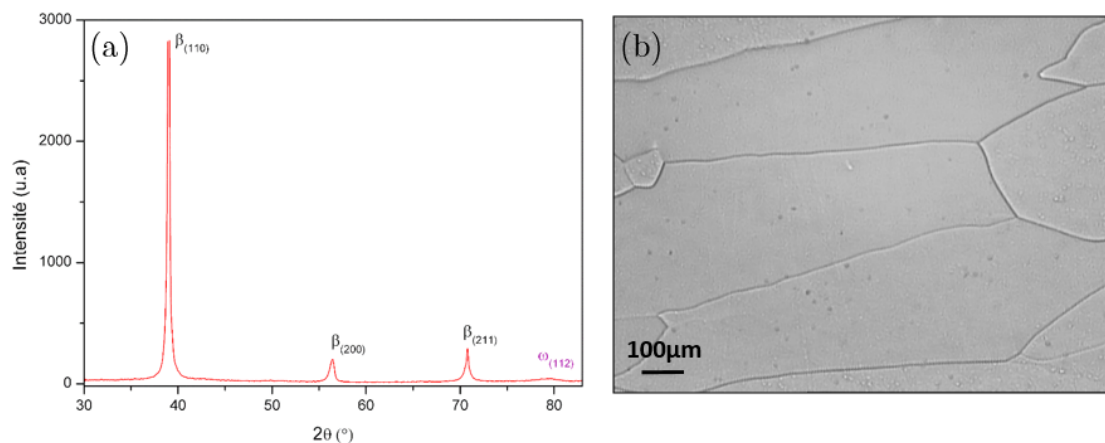


Figure 1-2 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X et (b) Cliché de microscopie optique de TCS AM après recuit 900°C pendant 15min, sous air, suivi d'une trempe à l'eau

Alliage	Analyse	(%mass.)				
		Cr	Al	Sn	V	O
TCS	EDX	8,40	-	1,58	-	-
	ICP	8,19	-	1,55	-	~0,05
TCA	EDX	8,43	1,46	-	-	-
	ICP	7,92	1,48	-	-	~0,05
TVCA	EDX	3,8	0,99	-	9,41	-
	ICP	3,91	1	-	9,87	~0,05

Tableau 1-1 : Analyses EDX et ICP des alliages AM après recuit 900°C 15min sous air suivi d'une trempe eau

Les analyses ICP et EDX dans le Tableau 1-1 permettent de confirmer que les compositions chimiques des alliages développés dans cette étude sont bien conformes aux compositions visées initialement. Il est important de chercher à mesurer la conformité de ces teneurs à la valeur nominale souhaitée et calculée par les paramètres électroniques car la stabilité chimique de la phase β est connue pour être très sensible à $\pm 0.5\%$ de différence en teneur d'éléments d'addition [3]. Nous pouvons observer que les valeurs mesurées par ICP sont légèrement supérieures aux

valeurs obtenues en EDX. Il est important de signaler sur ce point qu'à l'ICP les valeurs sont obtenues par extrapolation d'une courbe d'étalonnage et non par rapport à un étalon calibré 8.5%Cr, ce qui peut être une des raisons à l'écart significatif trouvé.

La teneur en éléments interstitiels tel que l'oxygène est aussi à contrôler avec précaution, ce dernier étant fortement alphasagène et fragilisant, il peut diminuer sensiblement les performances mécaniques en modifiant les modes de déformation activés [4]. Après traitement thermique à 900°C pendant 15min sous air suivi d'une trempe, l'oxyde ainsi que la couche potentiellement modifiée de la surface des échantillons sont retirés par polissage mécanique sur papiers SiC et/ou par décapage chimique dans une solution HF-HNO₃ 50-50%. Par mesure de microsonde nous avons pu observer que les alliages contenaient en moyenne 500ppm d'oxygène, soit approximativement la teneur en oxygène des éponges de titane utilisées pour la fusion en four à arc. Cette partie du travail n'est pas reportée dans ce manuscrit mais nous avons néanmoins pu évaluer, par ajout de quantités contrôlées d'oxygène, qu'au delà d'une concentration d'environ 1500ppm en oxygène les effets TRIP et TWIP avaient très fortement tendance à disparaître. Ce qui est cohérent puisque l'oxygène fait très fortement chuter la température Ms (160°C/%O), d'une part, et que la distorsion de la maille lors de l'ajout d'un tel élément interstitiel augmente de manière très importante la contrainte critique de maclage, d'autre part.

1.2. *Le lingot de type HTL*

En plus des trois lingots de 200g correspondant à nos trois alliages élaborés « à l'échelle laboratoire », nous avons travaillé en parallèle, et de façon exclusive pour l'alliage TCS, sur de la matière provenant d'un lingot plus important ayant suivi la gamme industrielle complète de traitements thermomécaniques décrite sur la Figure 1-3. Il était en effet important dans une logique d'industrialisation future de montrer que ces alliages pouvaient supporter les gammes complexes de mise en forme à haute température. C'est donc dans un souci de validation de nos démarches de laboratoire à l'échelle semi-industrielle que nous avons accompli ce travail. Le lingot dit « HTL », d'une masse de 23 kilos environ, a donc été élaboré par le centre de recherche de TIMET (Henderson, USA) dans une logique de mise à l'échelle des procédés vers une industrialisation potentielle. Le matériau « brut de réception » nous a été livré sous forme de plaques de 2mm d'épaisseur ayant subies une mise en solution β à 770°C pendant 15min sous air, suivi d'une trempe à l'eau. Suite à la détermination des transus β (décrite au paragraphe suivant), nous avons fait le choix d'effectuer les traitements thermiques à 770°C et non à 900°C sur la matière HTL dans le but de nous rapprocher des conditions industrielles de traitements thermiques (limitation de la consommation énergétique). Les plaques sont déjà traitées dans le domaine β car elles sont pré-dimensionnées pour les essais mécaniques

dynamiques du Chapitre 5. Cependant, une partie de ces plaques ont été laminées à froid pour en faire des plaquettes de plus faible épaisseur utilisées pour des essais de traction classiques.

La Figure 1-3 décrit le protocole de traitements thermomécaniques mis en œuvre pour réduire l'épaisseur de tranche du lingot de 47.6mm à 2mm. Tout d'abord, plusieurs étapes de laminage à chaud, technique qui permet de diminuer rapidement une épaisseur grâce aux processus de recristallisation dynamique, ont été nécessaires pour parvenir à une épaisseur de 5.08mm. Puis, à partir de cette épaisseur, le laminage a été effectué à froid (à 25°C) afin de limiter la diffusion de l'oxygène à cœur, et de réduire la taille des grains obtenus après une mise en solution dans le domaine β . Un recuit intermédiaire est nécessaire lorsque le taux de laminage avoisine les 50%, pour limiter avant tout les phénomènes de fissuration qui peuvent apparaître aux bords (i.e effets d'angle).

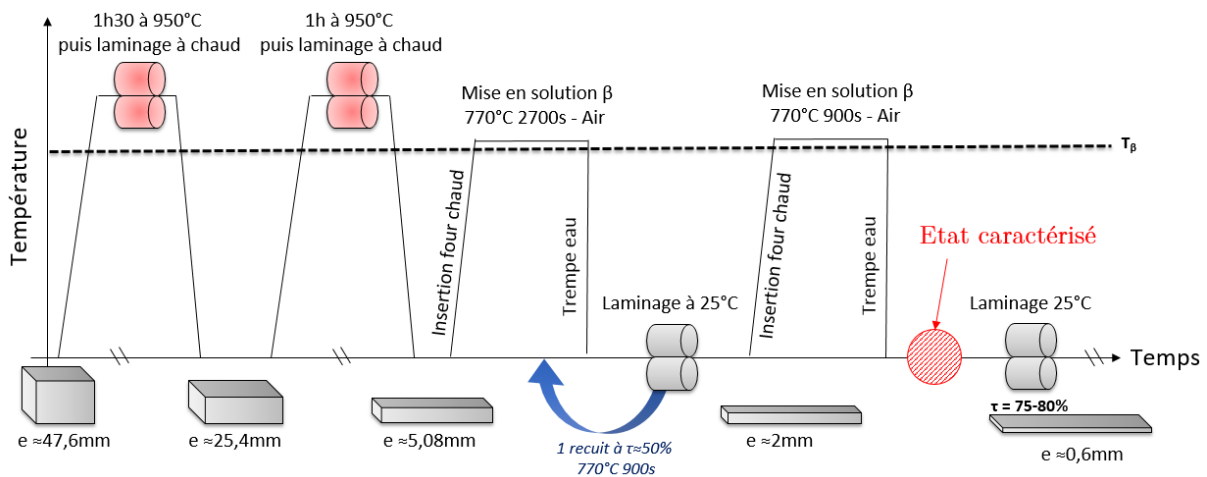


Figure 1-3 : Protocole de mise en forme et de traitements thermomécaniques pour le lingot TCS HTL

Enfin, une dernière étape de recristallisation légèrement au dessus du transus β produit après trempe une microstructure monophasée $\beta (+\omega_{ath})$ (Figure 1-4(a)), et une taille de grain moyenne d'environ $90\mu\text{m}$ (Figure 1-4(b)). Industriellement, toutes les étapes de traitements thermiques sous air ont été suivies d'un sablage mécanique et d'un décapage chimique de la surface. La microstructure de trempe correspond à ce qui attendu (phase $\beta+\omega_{ath}$) compte tenu de la stabilité chimique de l'alliage. Le paramètre de maille de la phase β calculé est le même à l'incertitude près que TCS AM soit $a_{\beta} = 3.24 \pm 0.1 \text{ \AA}$.

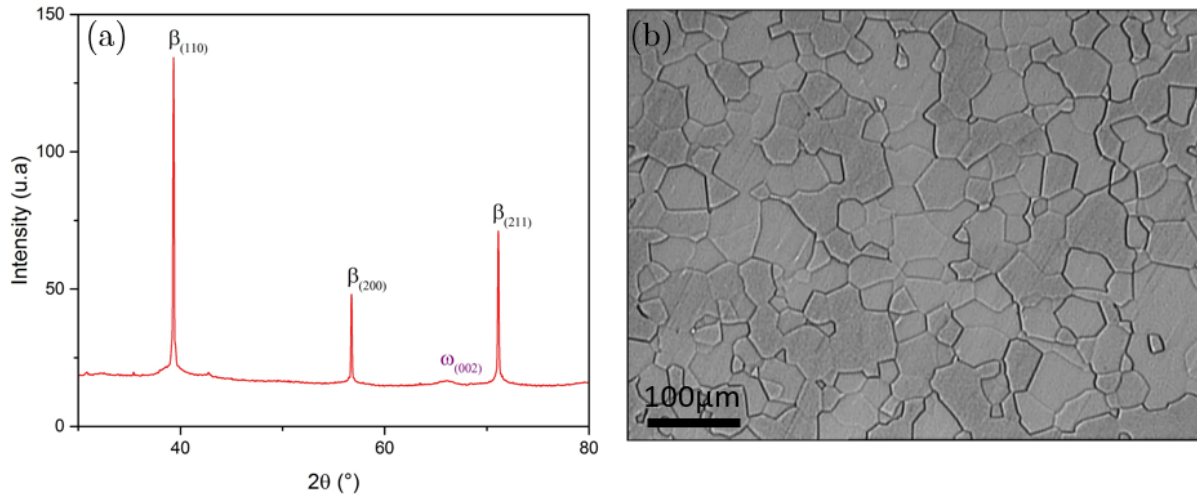


Figure 1-4 : (a) Spectre de diffraction X et (b) Micrographie optique de TCS HTL après mise en solution β 770°C 15min sous air suivi d'une trempe à l'eau

L'analyse ICP (Tableau 1-2) est réalisée cette fois-ci à Anderson (USA) où un étalon à haute teneur en chrome a été conçu pour mesurer précisément la composition chimique de l'alliage. Les valeurs sont dans l'intervalle d'incertitude minimale acceptée de ± 0.1 par rapport aux cibles, soit 8.5 pour Cr et 1.5 pour Sn. La teneur en oxygène est bien maîtrisée (~ 700 ppm) malgré les différentes séquences de traitements thermomécaniques à chaud subies par le matériau.

Alliage	Analyse	(%mass.)		
		Cr	Sn	O
TCS	ICP	8,51	1,43	$\sim 0,07$

Tableau 1-2 : Analyse ICP du lingot TCS HTL après une mise en solution β 770°C pendant 15min suivie d'une trempe à l'eau

Les traitements thermiques sur l'état « brut de réception » ont été effectués soit en dessous de la température du transus β , soit proche de ce transus, soit au dessus du transus β . La connaissance de cette valeur permet de bien maîtriser le protocole de mise en forme du matériau. En effet, un laminage au dessus du transus β permettra en général une meilleure formabilité, tandis qu'un laminage sous le transus β aura principalement pour objectif de d'affiner la microstructure (e.g, formation de nodules de phase α primaires).

III.2 Détermination des températures de transus β

La température de transus β est une variable importante de l'étude des alliages de titane puisqu'elle décrit la température au-delà de laquelle l'alliage est dans un état monophasé β . La comparaison de la température ainsi déterminée avec la température T_β du titane pur permet également de donner une idée du degré de stabilité de la phase β , car l'ajout de tout élément d'alliage sera de nature soit à faire baisser cette température (élément betagène) soit à la faire augmenter (élément alphagène).

Dans le but de déterminer expérimentalement cette température le plus précisément possible, nous avons couplé des analyses en diffraction des rayons X et des observations en imagerie MEB, techniques expérimentales facilement accessibles au laboratoire. Des mesures de CSB (Calorimétrie Différentielle à Balayage), ATG (Analyse ThermoGravimétrique) ou résistivité seraient néanmoins profitables pour affiner la valeur du transus mesuré.

2.1. Mesure des températures de transus par diffraction X et imagerie MEB

Le couplage des techniques de diffraction X et imagerie MEB est un bon moyen de vérifier les phases en présence à chacune des températures de traitement thermique, et donc de déterminer un transus β plus précisément. On observe sur la Figure 2-2, pour la température de maintien de 720°C, plusieurs petits pics spécifiques de la phase α , avec une fraction mesurée par analyse des images MEB d'environ 15%. Pour une température de maintien supérieure de 10°C, soit à 730°C, où une transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ est observable par imagerie optique, nous observons encore la présence de pics de phase α mais de très faibles intensités. Cette faible présence est confirmée sur l'image MEB, avec une présence de phase α avoisinant les 5%. Enfin, après un traitement à 740°C, on ne détecte plus de phase α , ni sur le diffractogramme, ni par imagerie MEB.

L'ensemble de ces informations nous permet de déterminer un intervalle de valeur situé entre 730°C et 740°C pour le transus β pour l'alliage TCS. Nous avons reproduit la même méthodologie d'analyse pour les trois alliages et pour la suite du travail les températures de transus β considérées correspondent par sécurité à la valeur haute de l'intervalle, c'est-à-dire :

	TCS	TCA	TVCA
T β déterminé	735 \pm 5°C	770 \pm 5°C	725 \pm 5°C
T β considéré	740°C	775°C	730°C

Tableau 2-1 : Valeur des températures de transus β mesurées pour les 3 alliages

La valeur moyenne obtenue pour les différents transus β peut être reliée à la composition chimique de la phase β , soit au degré de stabilité de celle-ci. Ces valeurs, relativement basses par rapport à celle du titane pur ($T_{\beta} = 882^{\circ}\text{C}$), s'expliquent par l'effet des éléments d'alliages β -gènes Cr et V en forte majorité, contribuant à stabiliser la phase β haute température.

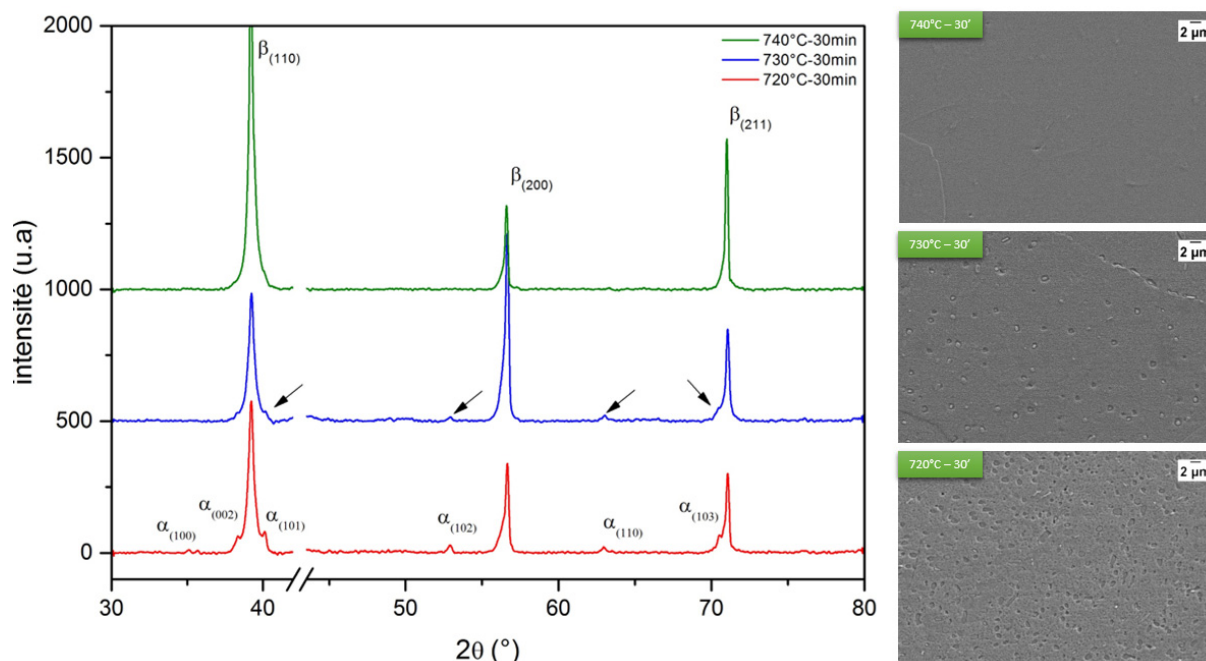


Figure 2-1 : Spectres de diffraction X (à gauche) et images MEB (ES-à droite) pour 3 températures de maintien proche du transus β de l'alliage TCS

III.3 Analyse de la microstructure des alliages « brut de trempe »

Nous avons ainsi rappelé au cours du chapitre II que la métallurgie des alliages β -métastables est principalement dictée par le degré de stabilité de la phase β retenue sous forme métastable après la trempe. Il est donc essentiel de caractériser l'état initial considéré pour cette étude, c'est-à-dire l'alliage « brut de trempe ».

3.1. Traitements thermiques de mise en solution au dessus du transus β

Le traitement thermique final de mise en solution β est précédé d'une étape de laminage à froid afin de réduire l'épaisseur à 0.6mm et permettre l'usinage d'éprouvettes de traction (Figure 1-1 et 1-3). Il est à noter que ce laminage est conduit sans aucun recuit de recristallisation intermédiaire dans la mesure où la microstructure de ces alliages monophasé β présente une excellente formabilité à froid.

Au cours de cette étude, deux traitements thermiques de mise en solution β ont été utilisés (Figure 3-1), afin d'analyser l'influence de la taille de grain. Les traitements thermiques sous atmosphère contrôlée (n°1 et 2), se déroulent dans un four vertical hermétique dont l'enceinte a été purgée par des cycles de vides primaires et de remplissage par de l'argon ultra pur, afin d'éviter au maximum toute oxydation des échantillons. Après maintien, les échantillons sont trempés à l'eau froide.

Le traitement n°1 a été réalisé au dessus du transus β , à la température de 900°C. Le temps de traitement est fixé à 900s (15min), suffisant pour des pièces de cette épaisseur pour être totalement en phase β , et avoir un ratio longueur de l'éprouvette sur taille moyenne des grains au moins supérieur à 10.

Pour le traitement n°2, nous avons pris le parti de choisir notre température de mise en solution 30°C au dessus de la température de transus considérée, pendant 1800s (30min) sous argon afin d'assurer l'homogénéisation thermique et chimique de l'alliage tout en limitant la diffusion d'oxygène à cœur et la croissance des grains. Cet écart de température par rapport au transus β se rapproche également des conditions utilisées industriellement : en effet, les hétérogénéités thermiques au sein d'une pièce massive conduisent à prendre une marge par rapport au transus, en général de l'ordre de 20 à 50°C.

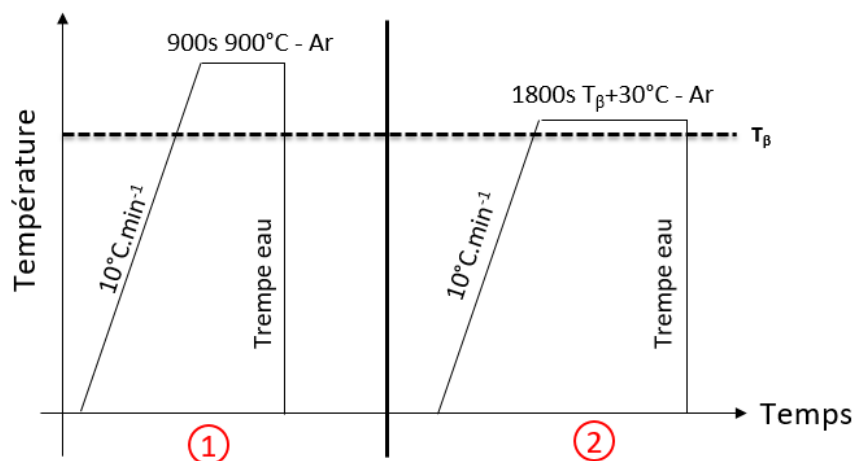


Figure 3-1 : Traitements thermiques final de mise en solution β

On observe que les traitements thermiques sous argon ne conduisent qu'à une prise de l'ordre de 200ppm en oxygène. La prise en oxygène reste néanmoins maîtrisée lors des traitements thermiques avec une teneur n'excédant pas les 1500ppm (valeur limite).

	AM	HTL
Mise en solution β sous Ar	~800ppm	~900ppm

Tableau 3-1 : Teneur en oxygène des échantillons AM et HTL après mise en solution β

3.2. Analyse des phases et taille de grains après la trempe à l'eau

Les deux mises en solution présentant des températures et des temps de traitement différents, il est nécessaire d'accéder à des informations microstructurales sur : (i) la taille moyenne des grains. (ii) la nature des phases en présence après la trempe afin de vérifier que la microstructure est bien monophasée β . Sur la Figure 3-2, nous pouvons observer que la taille des grains sur l'alliage TCS varie d'un facteur ~ 2 selon la température de mise en solution choisie. C'est un résultat logique compte tenu du fait que la taille des grains β est connue pour augmenter très rapidement dès lors que le traitement thermique franchit la température de transus (la phase α n'étant plus là pour épingler les joints de grains).

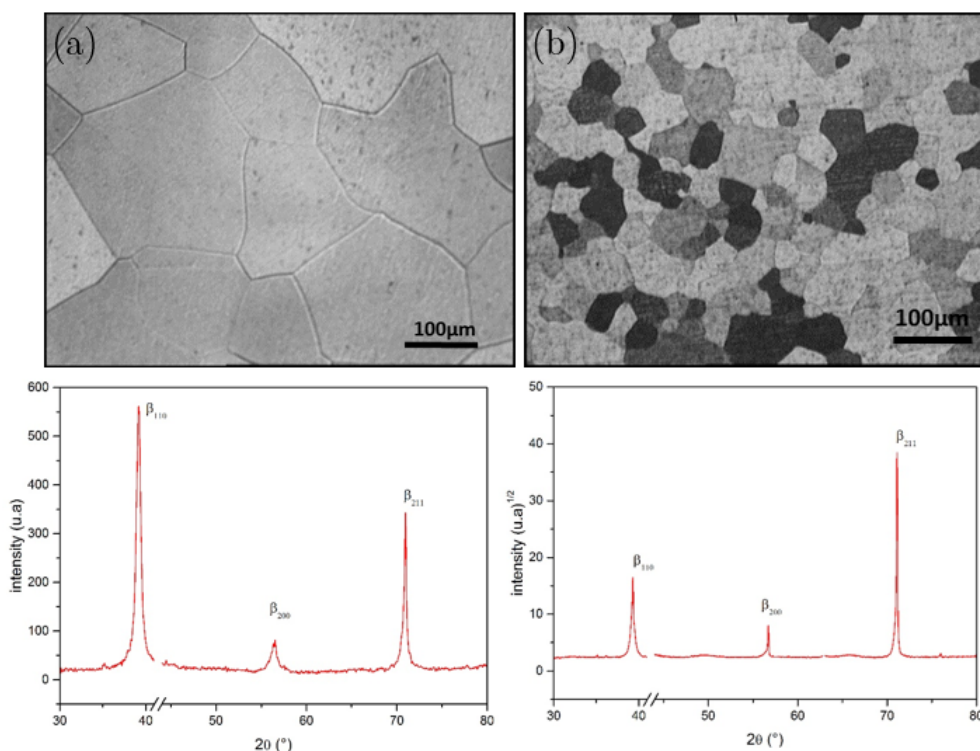


Figure 3-2 : Micrographies et spectres DRX de l'alliage TCS pour une mise en solution à 900°C 900s - Ar (a), 770°C 1800s - Ar (b)

En revanche, d'après la littérature [5], pour un traitement thermique aussi proche de la température de transus, des grains de plus petite taille auraient été attendus (20-50 μm). Cela peut s'expliquer par l'application, dans notre cas, d'un taux de laminage important (>70%) qui conduit au stockage d'une importante quantité d'énergie mécanique à l'intérieur du matériau. Cette énergie devient une force motrice supplémentaire lors de la recristallisation, et permet d'expliquer la croissance rapide des grains β observée.

Les valeurs de taille de grains pour les différents matériaux sont reportées dans le Tableau 3-2. On note que les tailles de grain varient de façon croissante dès lors que le traitement se déroule à une température plus élevée, de 760°C pour TVCA à 800°C pour TCA.

Mise en solution	AM			HTL
	TVCA	TCA	TCS	TCS
900s 900°C – Ar	~150 μm	~230 μm	~200 μm	~200 μm
1800s $T_{\beta}+30^{\circ}\text{C}$ - Ar	~70 μm	~110 μm	-	~90 μm

Tableau 3-2 : Taille de grains des échantillons AM et HTL après mise en solution θ

Les diffractogrammes présentent 3 pics de diffraction (à $2\theta = 39.2^{\circ}/ 56.5^{\circ}/ 70.9^{\circ}$) caractéristiques de la phase β , aucun pic α n'est détectable, et de légères variations d'intensité de diffraction à certains endroits indiquent la présence d'une autre phase que nous pouvons analyser comme étant la phase ω_{ath} . Une étude complémentaire de cette microstructure à échelle plus fine en Microscopie Electronique à Transmission a permis par diffraction des électrons de mettre clairement en évidence cette phase ω caractéristique dans les trois alliages, après la trempe. Le cliché de diffraction électronique sur la Figure 3-3 montre qu'en plus des tâches β intenses, des tâches diffuses sont présentes en $1/3\{114\}_{\beta}$, $1/3\{112\}_{\beta}$, $1/3\{222\}_{\beta}$, $2/3\{112\}_{\beta}$. Ces taches correspondent à la présence de la phase ω athermique décrite au cours du chapitre I. La taille extrêmement réduite de cette phase, (certains travaux font référence à des précipités de morphologie principalement ellipsoïdale n'excédant pas 15 à 20 Å [6], [7]), explique qu'il soit difficile de la détecter par les techniques de diffraction des rayons X conventionnelles.

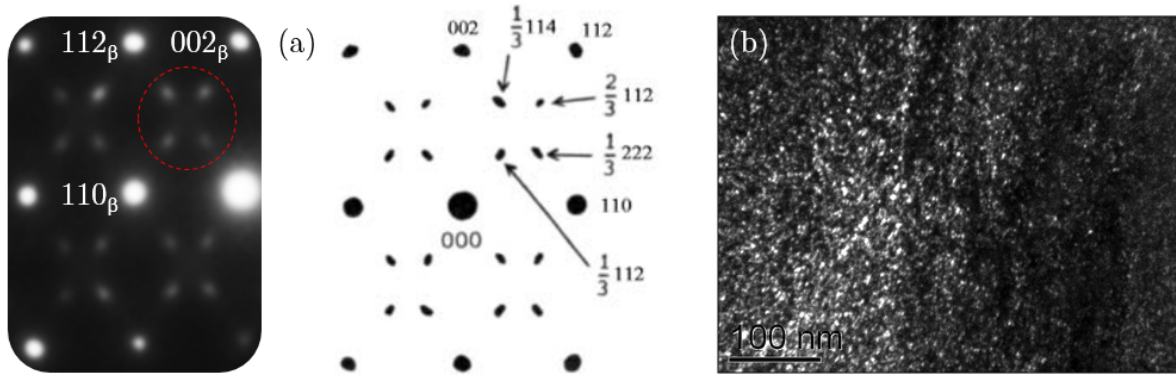


Figure 3-3 : (a) Clichés de diffraction MET et représentation schématique selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ du matériau TCS après trempe. (b) Champ sombre de la phase ω (aire de sélection en pointillé rouge (a))

La position des maxima d'intensité sont compatibles avec les relations d'orientations classiques existantes entre les deux phases [8] :

$$[111]_\beta // [0001]_\omega \quad (1\bar{1}0)_\beta // (11\bar{2}0)_\omega$$

Seuls deux types de variants ω (sur les quatre possibles selon le mécanisme de De Fontaine [9]) sont observables sur un tel cliché, les 2 autres n'étant pas en condition de diffraction. Les variants visibles correspondent aux déplacements atomiques $[111]_\beta$ et $[1\bar{1}\bar{1}]_\beta$.

Les paramètres de maille de la phase ω sont calculés graphiquement à partir du cliché de diffraction électronique : les rapports de distances entre les taches ω et les taches β permettent d'accéder aux valeurs suivantes :

$$a_\omega = 4.57 \pm 0.1 \text{ \AA} \quad c_\omega = 2.80 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

3.3. Analyse de la texture cristallographique par EBSD

L'étude de la texture cristallographique initiale de nos alliages revêt un intérêt particulièrement important dans ce travail. La phase β du titane présente généralement, comme beaucoup de matériaux cubiques centrés, une texture marquée et caractérisée par des fibres dans l'espace d'Euler (la fibre α correspondant à $\langle 110 \rangle_\beta // DL$ et la fibre γ correspondant à $\langle 111 \rangle_\beta // DN$, principalement). Elle est notamment visible sur les diagrammes de diffraction des RX de nos alliages où les intensités relatives des différents pics ne respectent pas les rapports d'intensité théorique d'un diagramme de poudre. Il paraît évident de penser que la texture initiale des matériaux va jouer un rôle important sinon discriminant dans l'activation des différents mécanismes de déformation puisque l'activation de chacun d'entre eux dépend d'une valeur de cisson résolue qui dépendra elle-même de l'orientation de chacun des grains

par rapport à l'axe macroscopique d'application de la contrainte (quantifiable par le calcul des facteurs de Schmid) [10], [11]. L'analyse de la texture peut également nous fournir des données qui peuvent nous aider à comprendre la possible anisotropie mécanique de nos matériaux [12], [13]. Ce sont, en fin, des informations précieuses pour étudier le transfert de plasticité d'un grain à un autre en fonction de la désorientation relative entre grains voisins, spécialement dans le cas de la propagation d'une grande fraction volumique de macles mécaniques.

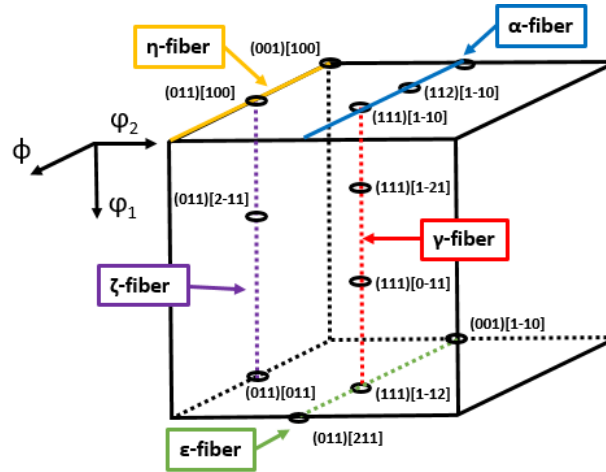


Figure 3-4 : Représentation dans l'espace d'Euler des principales fibres dans les matériaux à maille cubique centrée [14]

La formation de textures dans la phase β du titane étant très marquée, il est intéressant de recenser les principales composantes de textures des matériaux à maille cubique centrée (CC). La majorité des études portent sur la texture des matériaux CC obtenus après déformation à froid (i.e « Cold Rolling » ou CR) ou à chaud (i.e « Warm Rolling » ou WR), et parfois après recristallisation [14]–[20]. La texture de ces matériaux est donc caractérisée par des fibres, dont le positionnement dans l'espace d'Euler est rappelé Figure 3-4, et les composantes principales dans le Tableau 3-3.

Material	Fiber name	Fiber Axis	Important texture components
bcc metal	α	$\langle 110 \rangle // \text{RD}$	$\{001\}\langle 110 \rangle, \{112\}\langle 110 \rangle, \{111\}\langle 110 \rangle$
	γ	$\langle 111 \rangle // \text{ND}$	$\{111\}\langle 110 \rangle, \{111\}\langle 112 \rangle$
	η	$\langle 001 \rangle // \text{RD}$	$\{001\}\langle 100 \rangle, \{011\}\langle 100 \rangle$
	ζ	$\langle 011 \rangle // \text{ND}$	$\{011\}\langle 100 \rangle, \{011\}\langle 211 \rangle, \{011\}\langle 111 \rangle, \{011\}\langle 011 \rangle,$
	ϵ	$\langle 011 \rangle // \text{TD}$	$\{001\}\langle 110 \rangle, \{112\}\langle 111 \rangle, \{4\ 4\ 11\}\langle 11\ 11\ 8 \rangle, \{111\}\langle 112 \rangle,$ $\{11\ 11\ 8\}\langle 4\ 4\ 11 \rangle, \{011\}\langle 100 \rangle,$

Tableau 3-3 : Composantes des principales fibres responsable de la texture dans les matériaux cubique centrés (i.e RD : Direction de laminage ; ND : Direction normale ; TD : Direction transverse) [18]–[20]

Les textures de déformation à froid des matériaux CC sont souvent caractéristiques et présentent principalement deux fibres : la fibre α et la fibre γ [14]. La texture de recristallisation qui en découle après traitement thermique est le reflet de cette texture de déformation.

Dans notre cas, l'application de la gamme thermomécanique complète sur les alliages TVCA, TCA et TCS (AM ou HTL) conduit à une texture cristallographique quasi équivalente à de faibles variations près. Ainsi, nous ne présenterons, dans un souci de place, que l'étude sur la texture de l'alliage TCS HTL après mise en solution β à 770°C pendant 1800s suivi d'une trempe à l'eau (traitement thermique qui donne les grains de plus petite taille moyenne, pour une raison de statistiques).

Pour déterminer la texture du matériau, une cartographie EBSD sur ~ 660 grains d'une taille de $\sim 90\mu\text{m}$ environ est présentée sur la Figure 3-5(a). D'un point de vue statistique, l'échantillonnage utilisé est suffisant pour déterminer une mesure globale et correcte de la texture cristallographique. La carte est orientée selon la direction normale (ND) perpendiculaire à la surface du matériau. Nous pouvons clairement observer une dominante de grains « bleutés », qui signifie que leur direction $\langle 111 \rangle$ ou proche, est parallèle à ND ce qui correspond à la fibre γ .

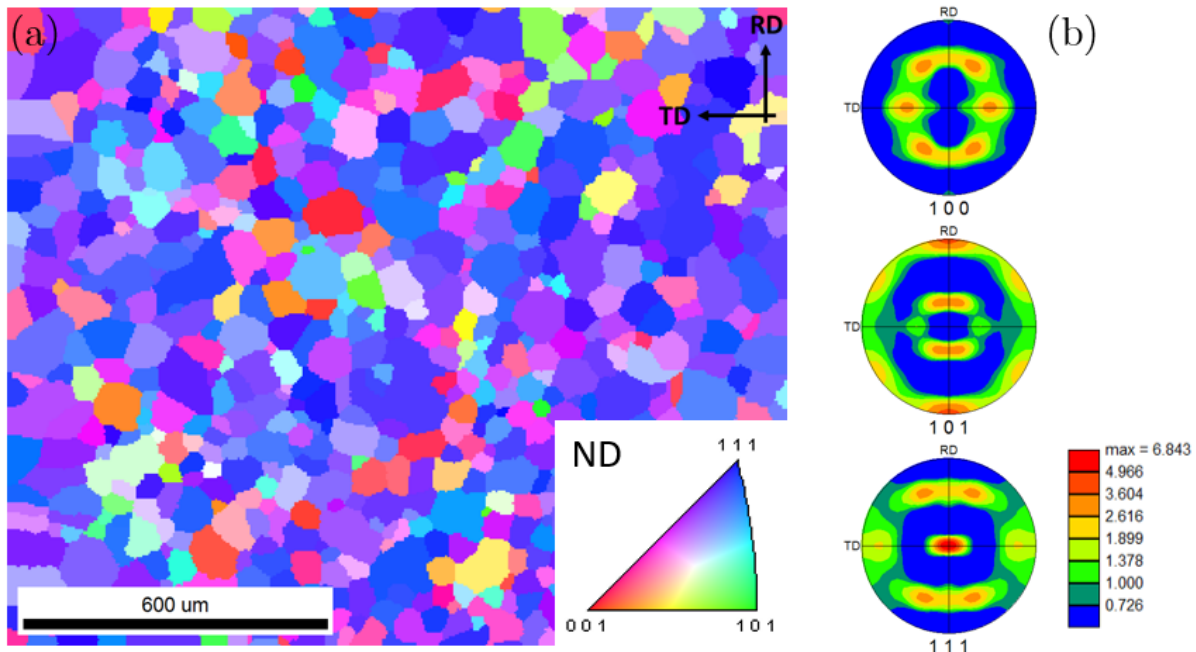


Figure 3-5 : (a) Cartographie EBSD de l'alliage TCS (trempé β) orientée selon la direction normale (ND) (b) Représentation associée de la texture par les figures de pôle incomplètes $\{100\}$, $\{101\}$, $\{111\}$

La texture du matériau est examinée en mesurant les 3 figures de pôle (FDP) incomplètes $\{001\}$, $\{110\}$ $\{111\}$ (Figure 3-5(b)). On observe la présence des deux fibres caractéristiques des

matériaux CC : sur la FDP $\{110\}$, les plans (110) sont perpendiculaires à direction de laminage (RD) soit par équivalence $\langle 110 \rangle // \text{RD}$ correspondant à la fibre α , et sur la FDP $\{111\}$, les plans (111) sont perpendiculaires à ND, soit par équivalence $\langle 111 \rangle // \text{ND}$ correspondant à la fibre γ .

Comme les FDP d'un polycristal sont des représentations bidimensionnelles d'une texture tridimensionnelle, leur interprétation est ambiguë en raison de la superposition des pôles. En effet, la FDP donne la répartition dans l'espace des plans cristallographiques $\{hkl\}$ mais n'indique pas directement comment sont orientés les cristaux individuels, d'où l'intérêt de la fonction de densité des orientations (FDO). La FDO est une fonction statistique qui décrit la fraction volumique de cristallites ayant une orientation g à dg près. Pour calculer les fonctions de densité d'orientation, nous utilisons la méthode du développement d'harmoniques sphériques ($l_{\max}=22$) proposé initialement par Bunge [21] et Roe [22]. Les FDO sont représentés dans l'espace d'Euler, espace tridimensionnel défini par les angles d'Euler $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ (Figure 3-4). Cette notation en angle d'Euler définit l'ensemble des rotations $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ pour amener en correspondance le repère orthonormé du cristallite (e_1, e_2, e_3) à celui du repère macroscopique (TD, RD, ND), tels que montré sur la Figure 3-6.

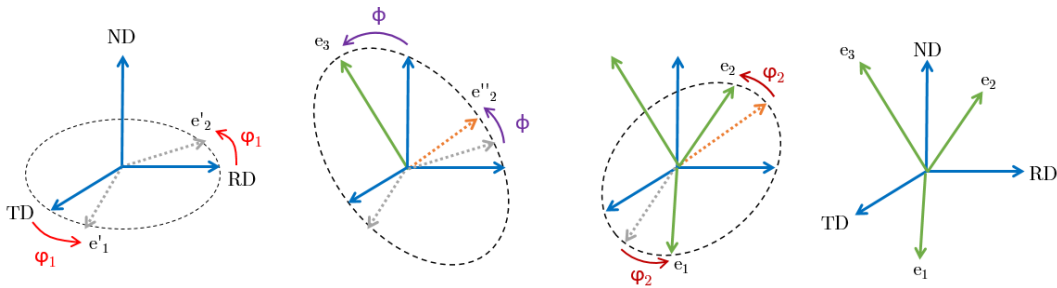


Figure 3-6 : Orientation du repère orthonormé (e_1, e_2, e_3) par rapport au repère macroscopique (TD, RD, ND) par les angles d'Euler

Sur les sections de l'espace d'Euler, les orientations sont préférentiellement exprimées en notation de Miller $\{khl\}\langle uvw \rangle$. Le premier groupe d'indice $\{hkl\}$ décrit le plan cristallographique parallèle à la surface de l'échantillon, tandis que le second groupe $\langle uvw \rangle$ indique la direction parallèle à RD. Pour des raisons pratiques et de lisibilité, il est commun de représenter la densité des orientations via des diagrammes d'isointensité de section φ_1 à travers l'espace d'Euler (par pas de 5°), dans lesquels sont indiqués les positionnements des fibres principales α et γ (Figure 3-7(a)).

Après recristallisation, on observe Figure 3-7(b) une texture de fibre fortement prononcée pour la fibre γ selon les composantes $\{111\}\langle 112 \rangle - \{111\}\langle 110 \rangle$, et une fibre α incomplète moins marquée selon les composantes $\{001\}\langle 110 \rangle$ jusqu'à $\{111\}\langle 110 \rangle$. Cette observation va dans le sens du modèle de recristallisation par un mécanisme de germination orientée, pouvant se décrire de la façon suivante : la vitesse de croissance des grains est indépendante de leur orientation. La texture de recristallisation est alors directement issue de la distribution des orientations des germes et du moment auquel ils apparaissent. L'activation de ce phénomène

s'appuie principalement sur l'énergie stockée [23]. Il est donc attendu une germination préférentielle dans les grains ayant une orientation moyenne de type γ $\{111\}\langle uvw \rangle$ puisque l'énergie stockée y est supérieure par rapport aux grains possédant l'orientation α [24], [25].

Samajdar et al. [26] ont effectué des calculs de facteurs de germination pour quelques orientations stables de déformation. Ils ont montré que pour des taux de réduction compris entre 50% et 90%, ce facteur était très important pour les orientations $\{111\}\langle 112 \rangle$ et $\{111\}\langle 110 \rangle$ appartenant à la fibre γ tandis qu'il était respectivement 3 fois et 10 fois plus faible pour les orientations $\{112\}\langle 110 \rangle$ et $\{001\}\langle 110 \rangle$ appartenant à la fibre α . Ainsi, les grains appartenant à la fibre γ ont donc une forte tendance à créer des germes.

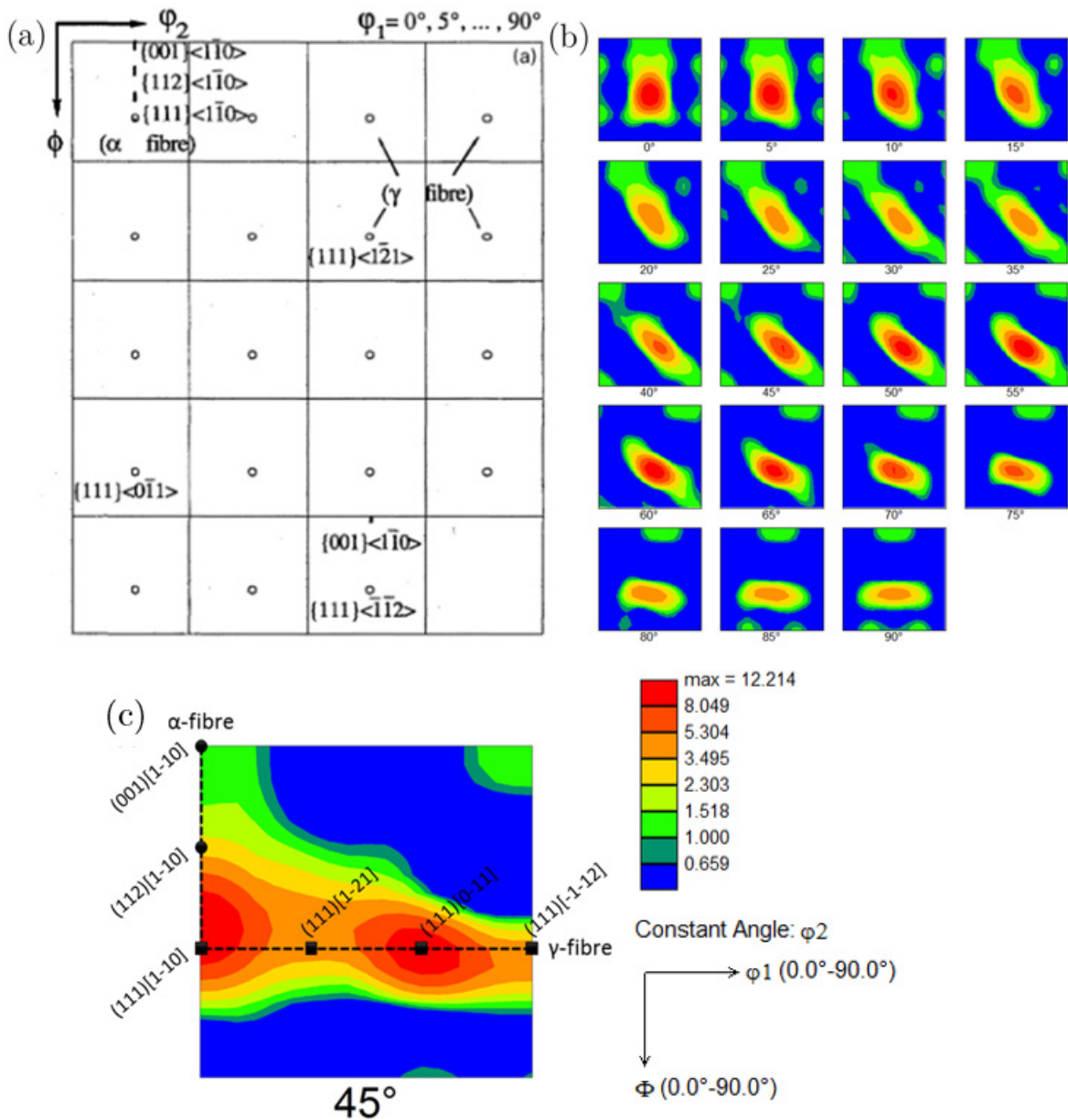


Figure 3-7 : (a) Schéma du positionnement des fibres α et γ dans l'espace Euler pour des sections de Φ_1 [14] (b) Fonction de densité des orientations (FDO) selon l'axe Φ_1 pour TCS (trempé β) (c) Section à $\Phi_2 = 45^\circ$ de la FDO de TCS (trempé β)

Pour étudier plus en détails les valeurs de densité des composantes de la fibre ν , il est utile de réaliser une coupe dans l'espace d'Euler à $\varphi_2 = 45^\circ$ (Figure 3-7(c)). On remarque que les composantes $\{111\}\langle 110 \rangle$ à $\varphi_1 = 0^\circ$ et 60° sont nettement plus marquées que les composantes $\{111\}\langle 112 \rangle$ à $\varphi_1 = 30^\circ$ et 90° . Ces résultats sont différents de ceux trouvés par Inoue et al. [27], Dai et al. [25], et Kim et al. [28] sur des alliages de titane CC recristallisés à une température supérieure à 1100K, pour lesquels les composantes $\{111\}\langle 112 \rangle$ ou proches sont dominantes.

Pour comprendre cette différence, il est important de rappeler que nos matériaux présentent des mécanismes de déformation très différents (i.e, maclage $\{332\}$, martensite, dislocations) des matériaux CC standards (i.e, glissements de dislocations ou maclage uniquement). Or, dans la littérature, l'effet du maclage sur la texture de déformation et de recristallisation dans les matériaux CC n'a été que très peu traité [29]–[31], pourtant il a été largement démontré que l'effet du maclage sur la texture dans les matériaux à structure hexagonale [32], [33] et cubique face centré [34], [35] pouvait être important.

Ainsi, pour expliquer cette différence, nous nous appuyons sur les travaux de Mercier et al. [30] conduit sur un alliage Ti-20V β -métastable. Ils montrent que le maclage $\{332\}\langle 113 \rangle$ lors du laminage influence la texture de déformation en deux temps. Pour une fraction volumique de macles inférieure à $\sim 40\%$ (qui correspond à un taux de déformation de 20-30%) l'accommodation de la déformation par maclage est présente au même titre que l'activation des systèmes de glissement cristallographique. Puis, pour des taux de déformation importants ($>30\%$), la fréquence de maclage diminue pour laisser place uniquement aux glissements de dislocations (i.e, la contrainte critique de maclage devient alors trop grande). Or, comme décrit par Hsun [29], les systèmes de glissement au sein du matériau maclé vont subir une rotation, conduisant à une texture de déformation décrite essentiellement par une rotation d'environ $\pm 55^\circ$ autour de l'axe $\langle 110 \rangle$ soit de $(001)[110]$ vers $(111)[110]$, et d'une rotation moins prééminente de $\pm 35^\circ$ autour de l'axe $\langle 110 \rangle$ de $(112)[110]$ vers $(111)[211]$.

Dans notre étude, c'est la texture de recristallisation qui est présentée, or elle est en tout point similaire aux textures de déformation présentées dans les travaux de Mercier et al. [30], cela signifie donc qu'elle hérite directement de la texture de déformation. Selon Raabe et al. [36], la présence d'une composante de recristallisation $\{111\}\langle 110 \rangle$ fortement marquée est le résultat d'un taux de germination très élevé et d'une croissance sélective. Cela corrobore les travaux de Dillamore et al. [37] dans lesquels ceux ci ont calculé que la composante $\{111\}\langle 110 \rangle$ possède le facteur de Taylor le plus élevé, celui ci étant représentatif du taux de germination.

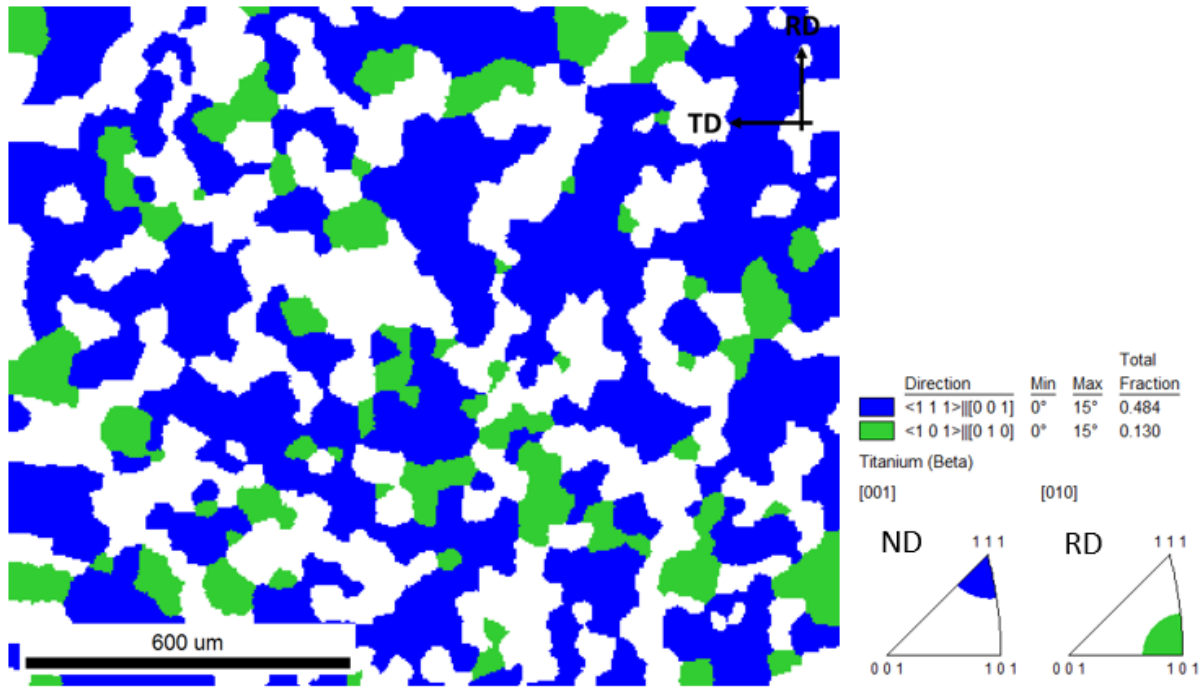


Figure 3-8 : Cartographie des directions de fibres α et γ avec un seuil de tolérance de 15°

Pour avoir une estimation quantitative de cette texture de recristallisation, il est possible de représenter sur une cartographie les directions de fibre α et γ , et de calculer la fraction moyenne de grains possédant ces orientations préférentielles (Figure 3-8). On retrouve le fait que la fibre γ ($f=0.484$) est nettement plus marquée que la fibre α ($f=0.130$), avec une fraction moyenne ~ 4 fois supérieure. Néanmoins, il est intéressant de considérer que $\sim 40\%$ des grains ne possèdent pas d'orientations préférentielles liées à une fibre. Ainsi, au cours du chapitre IV, nous essayerons de comprendre les effets éventuels de cette texture de recristallisation (avec une fibre γ marquée) sur les propriétés mécaniques du matériau (sélection des variants de macles liée à l'orientation cristalline ?).

Sur la base des connaissances développées précédemment, il est possible de résumer les étapes qui conduisent à la formation de la texture de recristallisation :

- Etape 1 : Quand la recristallisation débute, les premiers germes apparaissent dans les régions $\{111\}$, grâce à une énergie stockée importante qui devient par conséquent une force motrice majeure de germination.
- Etape 2 : Ces germes initiaux grossissent jusqu'à s'étendre sur l'ensemble de la région déformée de même orientation.
- Etape 3 : Les germes des orientations de plus basse énergie, tels que $\{112\}$ et $\{100\}$, commencent à apparaître. La recristallisation est finie dès lors que les germes devenus des grains occupent entièrement le volume du matériau.

III.4 Conclusion

L'analyse microstructurale de nos deux états de référence constitue un travail préalable nécessaire à l'étude des mécanismes de déformation. Nous avons ainsi déterminé la température de transus β de nos différents alliages afin de permettre la mise en œuvre de traitements thermiques de mise en solution optimisés vis à vis de la taille moyenne des grains.

L'utilisation combinée de la diffraction des rayons X et de la microscopie en transmission a permis de montrer que l'état « brut de trempe », caractérisant les alliages après une mise en solution dans le domaine monophasé β suivi d'une trempe à l'eau, était suffisamment stable pour retenir 100% de la phase β sous forme métastable, avec la présence d'une phase athermique ω . C'est à partir de cet état « brut de trempe », entièrement recristallisé selon une texture de fibre marquée, que nous avons conduit la suite de notre étude portant sur les mécanismes de déformation.

Résumé

Ci-dessous sont reportées les différentes caractéristiques générales des alliages trempés de titane β -métastables TRIP/TWIP.

Alliage	Oxygène ~(ppm)		Taille de grains ~(μm)		Texture	Phases	Densité (g.cm^{-3})	Transus β ($^{\circ}\text{C}$)
	1	2	1	2				
AM	TVCA	800	150	70	Fibre γ majoritaire {111}<110>+++ {111}<112>+ Fibre α minoritaire {112}<110>+ {001}<110>-	Phase β $a_{\beta} = 3,24 \pm 0,1 \text{ \AA}$	4,64	730 $^{\circ}\text{C}$
	TCA		230	110				
	TCS		-	-		4,70	740 $^{\circ}\text{C}$	
HTL	TCS	900	200	90				

Tableau 4-1 : Caractéristiques générales des alliages de titane β -métastables TRIP/TWIP après mise en solution selon les traitements thermiques 1 : 900s-900 $^{\circ}\text{C}$ Ar / 2 : 1800s-T β +30 $^{\circ}\text{C}$ Ar + trempe eau

Références Chapitre III

- [1] B. S. Hickman, “The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 554–563, 1969.
- [2] G. Fournet, “Etude de la loi de Vegard,” *Le J. Phys. le radium*, vol. 14, p. 374, 1953.
- [3] C. Brozek, F. Prima, Y. Millet, and B. Peltier, “Alliages à base de titane présentant des propriétés mécaniques améliorées,” WO2016066955, 2014.
- [4] X. H. Min, S. Emura, K. Tsuchiya, T. Nishimura, and K. Tsuzaki, “Transition of multi-deformation modes in Ti – 10Mo alloy with oxygen addition,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 590, pp. 88–96, 2014.
- [5] G. Lutjering and J. C. Williams, *Titanium*. 2007.
- [6] E. Sakedai, H. Hashimoto, and M. Tomita, “Investigation of omega-phase in Ti – Mo alloys by high resolution electron microscopy , image processing and dark-field methods,” *Philos. Mag. A*, vol. 6, p. 1201, 1991.
- [7] S. Banerjee, R. Tewari, and G. K. Dey, “Omega phase transformation-morphologies and mechanisms,” *Int. J. Mat. Res.*, vol. 97, no. 7, pp. 963–977, 2006.
- [8] J. M. Silcock, “An X-ray examination of the phase in TiV, TiMo and TiCr alloys,” *Acta Metall.*, vol. 6, no. 481, 1958.
- [9] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, “Anomalous diffusion in omega forming systems,” *Acta Metall.*, vol. 26, pp. 1083–1095, 1978.
- [10] F. Prima, “Etude métallurgique d’un nouvel alliage de titane β -métastable,” Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2000.
- [11] F. Bridier, P. Villechaise, and J. Mendez, “Analysis of the different slip systems activated by tension in a alpha/beta titanium alloy in relation with local crystallographic orientation,” *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 555–567, 2005.
- [12] T. Inamura, Y. Kinoshita, J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima, and S. Miyazaki, “Effect of $\{001\}\langle 110 \rangle$ texture on superelastic strain of Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 440, pp. 865–869, 2006.
- [13] M. R. Bache and W. J. Evans, “Impact of texture on mechanical properties in an advanced titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 321, pp. 409–414, 2001.
- [14] D. Raabe and K. Lücke, “Annealing textures of BCC metals,” *Scr. Metall.*, vol. 27, no. c, pp. 1533–1538, 1992.
- [15] B. Sander and D. Raabe, “Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based beta-titanium alloy after warm rolling and recrystallization,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 479, no. 1–2, pp. 236–247, 2008.
- [16] H. Kou, Y. Chen, B. Tang, Y. Cui, F. Sun, J. Li, and X. Xue, “An experimental study on the mechanism of texture evolution during hot-rolling process in a β titanium alloy,”

- J. Alloys Compd.*, vol. 603, pp. 23–27, 2014.
- [17] Y. Chen, J. Li, B. Tang, H. Kou, X. Xue, and Y. Cui, “Texture evolution and dynamic recrystallization in a beta titanium alloy during hot-rolling process,” *J. Alloys Compd.*, vol. 618, pp. 146–152, 2015.
- [18] D. Raabe, “Textures of strip cast and hot rolled ferritic and austenitic stainless steel,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 11, no. May, pp. 461–468, 1995.
- [19] D. Raabe, “Textures of ferritic stainless steels,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 9, no. April, pp. 302–312, 1993.
- [20] M. Holscher, D. Raabe, and K. Lucke, “Relationship between rolling textures and shear textures in F.C.C and B.C.C metals,” *Acta Metall.*, vol. 42, no. 3, pp. 879–886, 1994.
- [21] H. J. Bunge, “Zur Darstellung allgemeiner Texturen,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 56, p. 872, 1965.
- [22] R. J. Roe, “Description of crystallite orientation in polycrystalline materials. III. General solution to pole figure inversion,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 6, p. 2024, 1965.
- [23] D. Raabe, “On the orientation dependence of static recovery in low-carbon steels,” *Scr. Metall.*, vol. 33, no. 5, pp. 735–740, 1995.
- [24] R. K. Ray, J. J. Jonas, and R. E. Hook, “Cold rolling and annealing textures in low carbon and extra low carbon steels,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 39, no. 4, p. 129, 1994.
- [25] S. Dai, Y. Wang, and F. Chen, “Materials Characterization Effects of annealing on the microstructures and mechanical properties of biomedical cold-rolled Ti – Nb – Zr – Mo – Sn alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 104, pp. 16–22, 2015.
- [26] I. Samajdar, B. Verlinden, and P. Van Houtte, “Development of recrystallization texture in IF-steel: an effort to explain developments in global texture from microtextural studies,” vol. 46, no. 8, 1998.
- [27] H. Inoue, S. Fukushima, and N. Inakazu, “Transformation textures in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy sheets,” *Mater. Trans.*, vol. 33, no. 2, p. 129, 1992.
- [28] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki, “Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 9, pp. 2419–2429, 2006.
- [29] H. Hu, “Texture of Metals,” *Texture*, vol. 1, pp. 233–258, 1974.
- [30] S. Mercier, L. S. Toth, and A. Molinari, “Modelling of texture development and deformation mechanisms in a Ti20V alloy using a self consistent polycrystal approach,” *Textures Microstruct.*, vol. 25, pp. 45–61, 1995.
- [31] S. Cai, J. E. Schaffer, Y. Ren, and M. R. Daymond, “Discovery of a $\langle 210 \rangle$ -fiber texture in medical-grade metastable beta titanium wire,” *Acta Mater.*, vol. 87, pp. 390–398, 2015.

-
- [32] Jong Woo Won, D. Kim, S. Hong, and C. S. Lee, “Anisotropy in twinning characteristics and texture evolution of rolling textured high purity alpha phase titanium,” *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 92–99, 2016.
- [33] F. Xu, X. Zhang, H. Ni, Y. Cheng, Y. Zhu, and Q. Liu, “Effect of twinning on microstructure and texture evolutions of pure Ti during dynamic plastic deformation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 564, pp. 22–33, 2013.
- [34] S. Vercammen, B. Blanpain, B. C. De Cooman, and P. Wollants, “Cold rolling behaviour of an austenitic Fe – 30Mn – 3Al – 3Si TWIP-steel: the importance of deformation twinning,” *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 2005–2012, 2004.
- [35] I. J. Beyerlein, N. A. Mara, D. Bhattacharyya, D. J. Alexander, and C. T. Necker, “Texture evolution via combined slip and deformation twinning in rolled silver – copper cast eutectic nanocomposite,” *Int. J. Plast.*, vol. 27, no. 1, pp. 121–146, 2011.
- [36] D. Raabe, G. Schlenkert, H. Weisshaupt, and K. Lucke, “Texture and microstructure of rolled and annealed tantalum,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 10, no. April, pp. 299–305, 1994.
- [37] I. L. Dillamore and W. T. Roberts, “Rolling textures in F.C.C and B.C.C metals,” *Acta Metall.*, vol. 12, p. 281, 1964.

Chapitre IV

Comportement mécanique et évolutions microstructurales en essais statiques

Le **chapitre IV** porte principalement sur la démarche de validation de notre approche de conception. Le comportement mécanique macroscopique des trois alliages développés est évalué au cours d'essais mécaniques en conditions quasi-statiques. L'activité des différents mécanismes de déformation est analysée en fonction du degré de déformation de manière à proposer une séquence d'activation caractéristique. La question centrale du comportement à l'écroutissage de ces matériaux est abordée en mettant l'accent sur la dépendance de celui-ci au chemin de déformation utilisé. Cette partie du travail s'attache enfin à discuter des éventuels effets de synergies entre les différents mécanismes de déformation activés.

Introduction

La modification des propriétés mécaniques engendrée par les effets TRIP ou TWIP a été largement étudiée par le passé dans le cas des aciers [1]–[3]. Nous avons fait l’hypothèse que cette amélioration du comportement mécanique (grande ductilité et fort écrouissage) pouvait, elle aussi, être atteinte pour les alliages base titane sous réserve de pouvoir contrôler la métastabilité de la matrice β au travers de sa composition chimique (cf. Chapitre II), qui influence fortement la température de transformation martensitique (M_s) ainsi que la contrainte critique de cisaillement liée au maillage.

Les études antérieures sur l’alliage modèle Ti-12Mo ont montré récemment que, dans cette famille d’alliages, plusieurs mécanismes de déformation différents pouvaient être activés de manière quasi-simultanée pour accommoder la contrainte extérieure. La complexité microstructurale engendrée par la déformation est donc élevée et il reste actuellement un grand nombre de questions non résolues sur les aspects liés à la chronologie des évènements au cours de la déformation, d’une part, et surtout sur l’aspect de synergie entre les effets TRIP et TWIP, d’autre part. Le rôle des dislocations (présentes en grand nombre mais non étudiées spécifiquement dans ce travail) est également peu clair dans ces matériaux et l’origine précise de l’écrouissage est incertaine dans la mesure où ces alliages présentent une énorme fraction d’interfaces diverses au sein de leur microstructure de déformation (parois de macles, interfaces β/α''). Pour mieux comprendre ces différents aspects, nous avons conduit différents types d’essais mécaniques en variant les conditions de sollicitation et les chemins de déformation (essais de tractions, essais d’impact en conditions Charpy, essais Bauschinger) et microstructurales (OM, In situ SRXD, EBSD, TEM) pour différents taux de déformation.

IV.1 Comportement mécanique des alliages en conditions quasi-statiques

1.1. Comportement mécanique macroscopique en traction

Les essais de caractérisation mécanique, incluant les essais en conditions cycliques et monotones (une seule mise en charge continue), sur les éprouvettes d’alliages TCS, TCA et TVCA mises en solution à 900°C dans le domaine β pendant 1800s puis trempées à l’eau, ont été réalisés à température ambiante, et à une vitesse de déformation de $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Les courbes

contrainte/déformation caractéristiques obtenues des trois alliages de notre étude sont représentées sur la Figure 1-1(a). La courbe contrainte/déformation du TA6V [4], alliage de référence dans l'industrie aéronautique est également représentée à titre de comparaison. Nous avons représenté ici les courbes de contrainte et de déformation vraies de manière à ne nous focaliser que sur la déformation plastique homogène (soit la déformation à R_m) des différents alliages. Le travail plus spécifiquement lié à l'endommagement et à la striction en conditions quasi-statiques n'a pas été abordé dans le cadre de cette étude mais sera l'objet, au sein du laboratoire, d'études ultérieures. La figure 1-1(a) montre que les alliages TT présentent une déformation plastique uniforme dépassant les 35%, soit 300% de plus que le TA6V, tout en conservant une contrainte à rupture supérieure à 1100MPa soit à peu près équivalente à celle du TA6V. Leur limite élastique est néanmoins assez largement inférieure à celle du TA6V et se situent autour de 550MPa pour les alliages TCS et TCA (autour de 450MPa pour le TCVA) . Il est important de rappeler qu'à ce stade du développement des alliages TT, les alliages sont monophasés et leur microstructure n'a pas été optimisée en termes de taille de grains et de texture .

Les premières observations que nous pouvons effectuer sur le comportement mécanique macroscopique de nos alliages sont que les courbes contrainte/déformation obtenues pour les différents alliages semblent témoigner d'un comportement globalement similaire. Nous pouvons noter, pour l'ensemble des alliages, la présence d'un plateau plus ou moins bien marqué suivi d'une phase d'écrouissage prononcée. Il est intéressant de noter également que ce comportement est relativement proche des résultats obtenus sur l'alliage Ti-12Mo qui présente également des propriétés combinées TRIP/TWIP. Sans présumer des différents mécanismes en présence dans nos alliages, ce comportement mécanique peut donc être considéré comme une première validation expérimentale de notre stratégie de conception des alliages par la méthode de stabilité électronique.

Les courbes dérivées que nous pouvons tirer directement des courbes contrainte/déformation ($\theta = d\sigma/d\varepsilon$), permettent de donner accès à l'évolution de l'écrouissage des différents alliages en cours de déformation, (Figure 1-1(b)). Le profil général et la forte non linéarité de ces courbes sont également caractéristiques des alliages TT [5]–[7], présentant une déformation en plusieurs « stades » différents (Figure 1-1(c)) tels que fréquemment observés dans des alliages possédant une combinaison de mécanismes de déformation différents (les aciers TWIP typiquement) [1]–[3], [8], [9]. Ces courbes sont caractérisées après le domaine élastique par une augmentation monotone de la valeur d'écrouissage jusqu'à une valeur maximum propre à chaque alliage (Tableau 1-1). L'alliage TA6V, qui se déforme plastiquement uniquement par un mécanisme classique de glissements des dislocations [10], se distingue ici par une courbe contrainte-déformation monotone, et cela se traduit sur la courbe d'écrouissage par une droite décroissante quasi-linéaire. Du point de vue du profil, les courbes d'écrouissage obtenues ici, sont comparables à l'alliage de référence Ti-12Mo [6] et aux aciers TT [1]–[3], [8]. Trois « stades »

peuvent être définis lors du processus de déformation (Figure 1-1(c)). Le « Stade I », qui contient la transition conventionnelle entre les régimes élastique et plastique (i.e, seuil de la limite d'élasticité), ainsi que le début de l'écoulement plastique. Le « Stade II » relié à la forte augmentation de l'écrouissage jusqu'à une valeur de déformation seuil définie sur la Figure 1-1(b). Enfin, le « Stade III » se positionne dès que l'écrouissage décroît jusqu'à déformation uniforme maximale de l'éprouvette. Pour bien comprendre la synergie entre les mécanismes de déformation correspondant à chacune des étapes de l'écrouissage, il est nécessaire de caractériser plus en détail l'évolution microstructurale des alliages lors de la déformation.

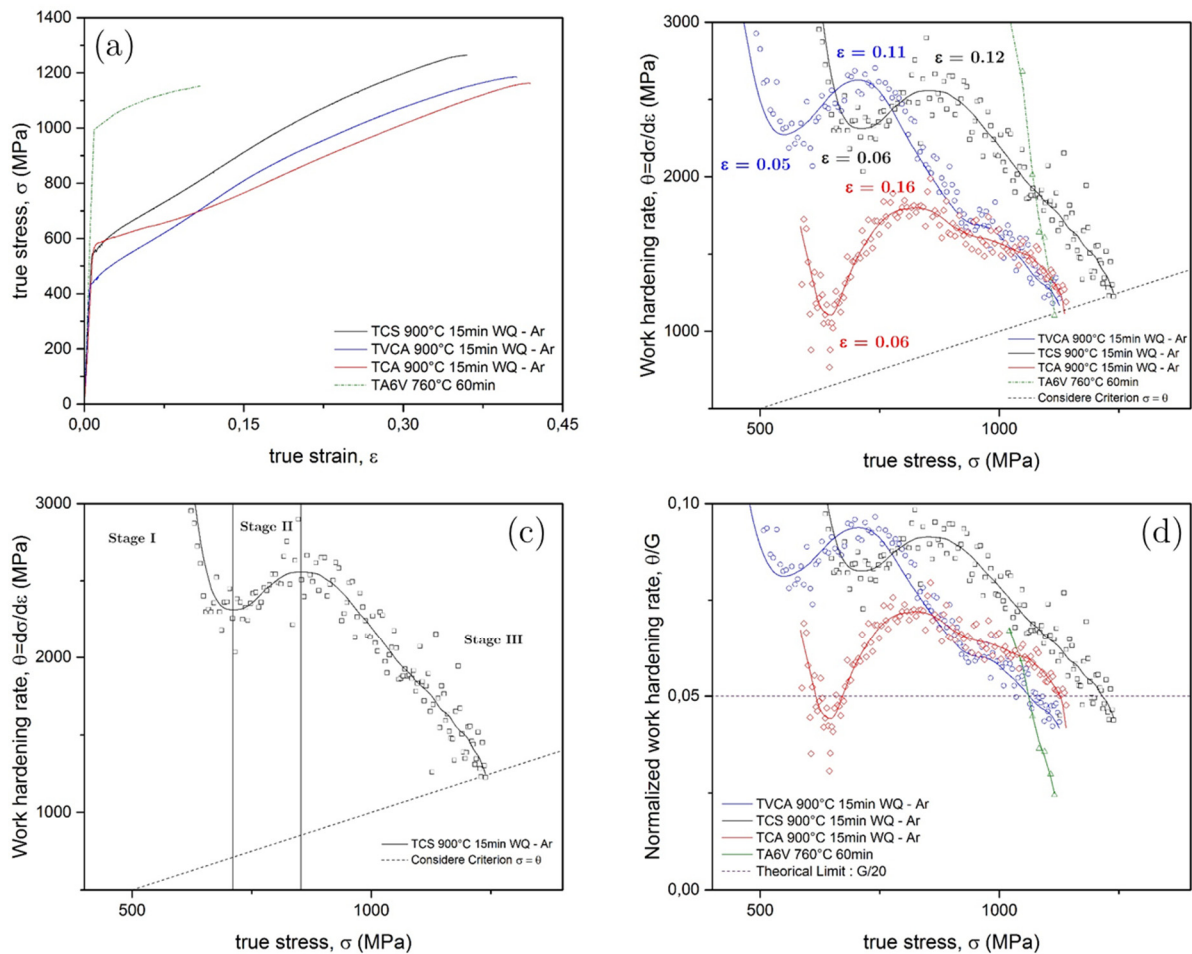


Figure 1-1 : Tests en traction à température ambiante et $\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$ des alliages TRIP/TWIP mis en solution $900^{\circ}C$ 15min et trempés à l'eau. (a) Courbes en traction monotone. (b) Courbes d'écrouissage associées. (c) Les différents stades de déformation associés à l'écrouissage. (d) Evolution de l'écrouissage normalisé en fonction de la déformation

Un autre point d'intérêt est la représentation des courbes d'écrouissage normalisées par le module de cisaillement G sur la Figure 1-1(d). Une des caractéristiques des alliages de titane TT est leur faible module de cisaillement par rapport aux aciers, d'un facteur environ 2 (e.g, $G \sim 69GPa$ pour Fe-20Mn-1.2C [11]), et d'un facteur 1,5 par rapport à leur homologue

conventionnel (e.g, le TA6V pour lequel $G \sim 45$ GPa). Le coefficient d'érouissage normalisé obtenu pour ces alliages est proche de $G/11$, ce qui nettement plus élevé que la valeur maximum théorique de $G/20$ prédit par le modèle de Kocks-Mecking [12] pour le durcissement contrôlé par l'accumulation de dislocations et la restauration dynamique dans les polycristaux. Ces alliages TT présentent donc un comportement non classique, qui peut possiblement s'expliquer par la présence d'un érouissage supplémentaire d'origine cinématique, lié à la germination des macles, et/ou à la formation de phase α'' .

Alloys	Young modulus, E (GPa)	Yield strength, σ_e (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	Maximum uniform elongation, ϵ_m	Ultimate tensile strength, σ_m (MPa)	Shear modulus, G (GPa)	Maximum work hardening rate, θ (MPa)	Maximum normalized work hardening rate, θ/G
TCS	80	530	620	0,36	1265	30	2550	0,09
TCA	75	535	610	0,41	1150	25	1850	0,075
TVCA	85	405	500	0,40	1185	30	2620	0,09

Tableau 1-1 : Propriétés mécaniques en traction des alliages TRIP/TWIP

Les essais de traction en charge/décharge ont été réalisés par pas progressifs de 1% jusqu'à 10%, puis par pas de 2% jusqu'à une déformation de 20%, dans le but d'évaluer la fraction de transformation de phase réversible (e.g, $\alpha'' \rightarrow \beta$) au cours de la déformation. La courbe contrainte-déformation vraie des premiers cycles de charge/décharge est présentée sur la Figure 1-2(a). Les alliages TT présentent un comportement clairement pseudo-élastique (ou superélastique), plus ou moins prononcé en fonction de la nuance étudiée, qui se traduit par une non linéarité de la contrainte sur la courbe de décharge due à la réversion de la martensite induite sous contrainte (lors de la charge) en matrice β [13], [14]. Afin de quantifier ce comportement superélastique, nous pouvons décomposer la déformation totale de l'échantillon en différentes contributions complémentaires. Nous pouvons ainsi définir trois types de déformation pour caractériser le processus de transformation de phase lors de la décharge : (1) une déformation plastique irréversible (ϵ_p) ; (2) une déformation élastique réversible (ϵ_e) ; (3) une déformation réversible (ϵ_R) due à la transformation inverse $\alpha'' \rightarrow \beta$ [15]. Ces trois types de déformation ont été mesurés sur les courbes de charge-décharge, puis tracés sur la Figure 1-2(b) en fonction de la déformation totale. On peut observer que plus la déformation totale augmente, plus la part de déformation plastique irréversible augmente, tandis que la part élastique réversible reste quasiment constante. Pour la déformation réversible ϵ_R , on note une augmentation jusqu'à 7%, puis une diminution après 12% de déformation, indiquant une diminution de la fraction volumique de phase α'' capable de se réverser en β . Cette observation est compatible avec un piégage des interfaces α''/β par les dislocations après un certain taux déformation. Le module d'Young apparent diminue également de 80 GPa (pour le premier cycle de charge) à ~ 40 GPa (pour le dernier cycle de mise en charge). Cette diminution de module peut s'expliquer par la présence de « martensite résiduelle » facilitant la transformation sous contrainte lors de la nouvelle mise en charge.

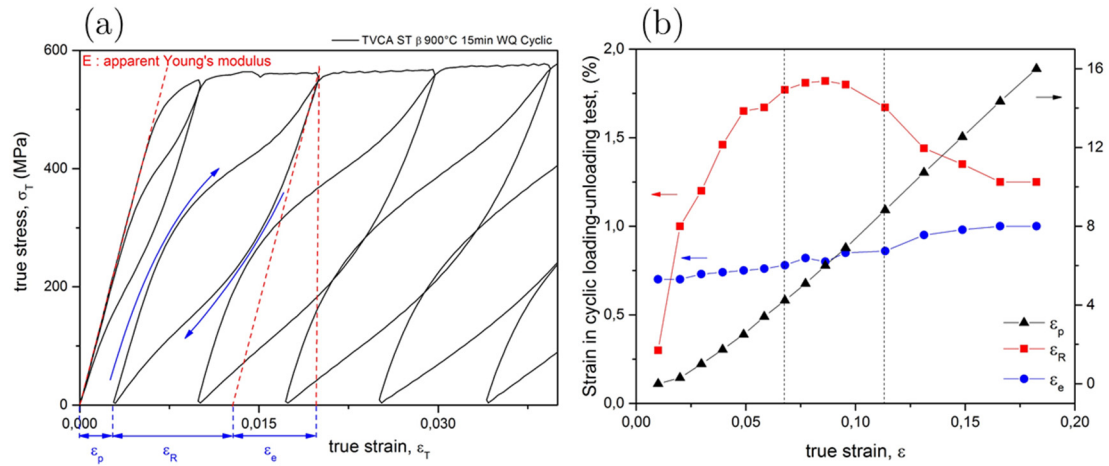


Figure 1-2 : (a) Courbe contrainte-déformation vraie de TVCA correspondant aux premiers cycles de charge-décharge, (b) Evolution des différentes composantes de déformation au cours de la décharge : déformation élastique réversible (ϵ_e), déformation réversible par transformation inverse (ϵ_R) déformation plastique permanente (ϵ_p).

1.2. Caractérisation de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha''$

Dans le but de caractériser la transformation de phase qui opère pendant la déformation, une étude *in situ* utilisant une source de rayonnement synchrotron a été menée. Les diffractogrammes enregistrés aux différents niveaux de déformation ont été obtenus à contrainte constante (Figure 1-3) et non après décharge. L'évolution de l'intensité de l'ensemble des pics de diffraction peut être visualisée sur la Figure 1-3(a), jusqu'à une déformation totale de 20%. La Figure 1-3(b) présente la position et l'intensité des pics de diffraction majeurs des phases ω , β et α'' . Comme observé classiquement pour les alliages de titane β métastables, la microstructure initiale trempée depuis le domaine β contient de la phase ω_{ath} (pics $(0001)_\omega$, $(0002)_\omega$ et $(30-31)_\omega$) en plus de la matrice β retenue sous forme métastable [16]–[19]. La caractérisation de la phase ω par la méthode conventionnelle de diffraction X est difficile, de part sa taille et sa distribution à l'échelle nanométrique. On peut noter la disparition de cette phase après 2% de déformation, ce qui est en adéquation avec ce qui a été précédemment observé par Sun et al. [18] sur l'alliage Ti-12Mo, cependant, dans notre cas, le pas de déformation choisi lors de l'expérience est trop large pour appréhender avec précision l'évolution de sa fraction volumique lors des tous premiers pourcentages de déformation (entre 0.5 et 1.5%). Certains éléments de la littérature nous permettent néanmoins de faire l'hypothèse que cette disparition progressive de la phase ω_{ath} est la signature d'une activité importante des dislocations qui forment des bandes contribuant à détruire par cisaillement une fraction volumique importante de cette phase ω_{ath} . [20].

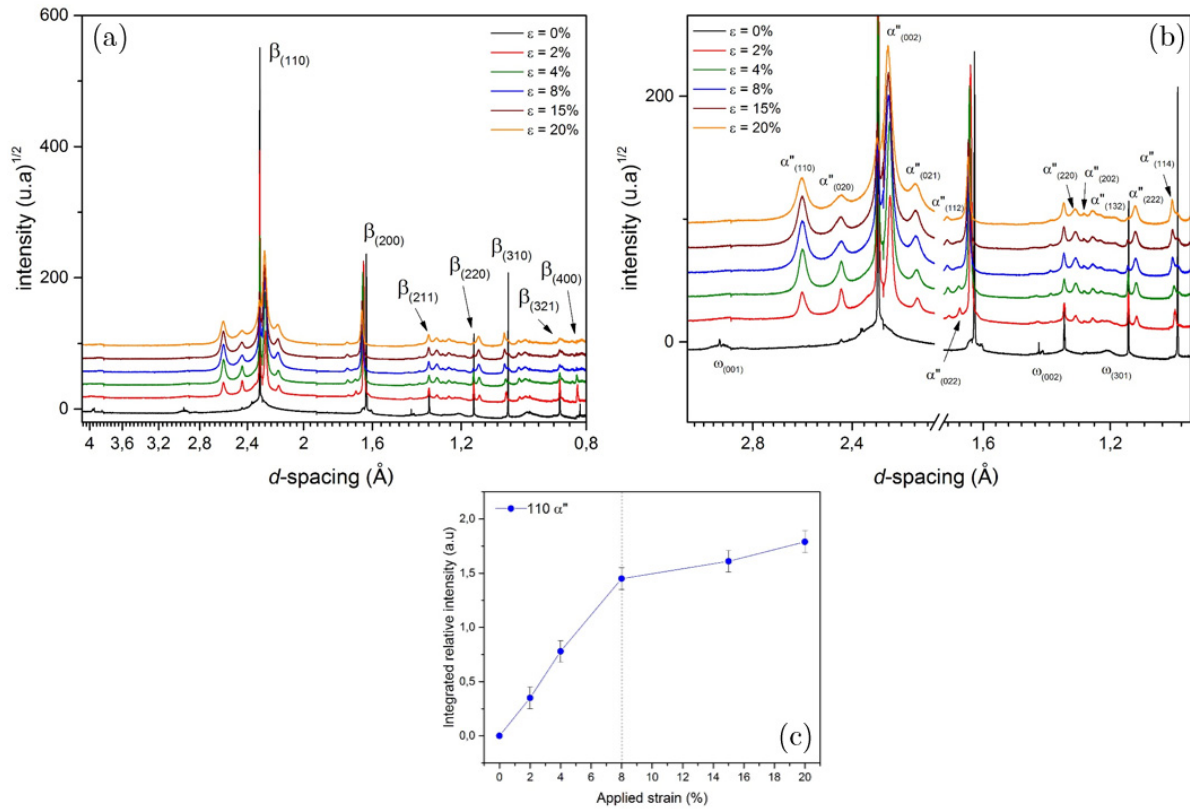


Figure 1-3 : Traction et Diffraction des rayons X synchrotron (SXR) in situ de TVCA 760°C 30min suivi d'une trempe à l'eau. (a) Diffractogramme SXR en fonction des différents niveaux de déformation à contrainte constante. (b) Zoom du graphique précédent sur les pics majeurs de α'' . (c) Evolution de l'intensité relative du pic (110) α'' en fonction de la déformation.

La fraction volumique des phases est supposée proportionnelle à l'intensité intégrée de leurs pics de diffraction spécifiques. Afin de suivre l'évolution de la fraction volumique de phase α'' lors de la déformation, nous avons relevé l'intensité intégrée relative du pic (110) α'' . En raison de la diminution de section de l'éprouvette en cours de déformation, l'intensité intégrée du pic de diffraction sera divisée par l'intensité de l'intégration de l'ensemble des pics, afin de palier à la différence de quantité de matière analysée. Cette intensité d'intégration appelée « intensité intégrée relative » est définie ainsi :

$$I_{\text{Rel}} = \frac{\int (110)\alpha''}{I_{\text{Tot}}}$$

La Figure 1-3(c) montre l'évolution de l'intensité intégrée relative en fonction de la déformation appliquée. On observe une forte augmentation de la fraction volumique de phase α'' jusqu'à 8% de déformation, suivie par un fort ralentissement après le pic d'écrouissage. Ces observations peuvent être reliées à la Figure 1-2(b), où nous pouvons observer que la diminution de la part réversible de martensite se produit au moment où la fraction volumique de celle-ci ne croît quasiment plus.

L'analyse au rayonnement synchrotron nous permet également de déterminer les paramètres de maille de la structure orthorhombique (CmCm) de la phase martensitique α'' :

$$\mathbf{a}_{\alpha''} = 3.06 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad \mathbf{b}_{\alpha''} = 4.88 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad \mathbf{c}_{\alpha''} = 4.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

1.3. Caractérisation de l'évolution microstructurale en cours de déformation

1.3.a. Evolution de la fraction de macles

L'aspect microstructural des alliages TT change fortement entre l'état initial non déformé et les états déformés. Pour le caractériser, la Figure 1-4 réunit plusieurs micrographies optiques prises à différents taux de déformation : $\epsilon=0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15, 0.20$. A l'état initial ($\epsilon=0$), la microstructure de l'alliage TCS est constituée de grains equiaxes β possédant une taille moyenne avoisinant les $200\mu\text{m}$. Lors de l'application d'une contrainte de traction, des bandes de déformation commencent à apparaître dès le début de l'écoulement plastique (i.e, juste après la limite élastique). Ces bandes de déformation ont été analysées comme étant essentiellement du maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ dans les travaux de Sun et al. [5], [18] et Marteleur et al. [6] pour l'alliage Ti-12Mo de référence, la martensite sous contrainte α'' n'étant généralement pas observable en microscopie optique en raison de sa taille dans ce type d'alliages. Ces bandes de déformation ont également été reportées dans certains alliages β métastables Ti-Nb [21], Ti-Cr [22], et Ti-V [23]. Dans le but d'évaluer l'évolution de la fraction surfacique de ces bandes de déformation, plusieurs images correspondant à différents taux de déformation ont été observées à la surface de l'échantillon. La cinétique d'évolution de la fraction moyenne a été mesurée en utilisant le traitement de binarisation en chaîne du logiciel « ImageJ » sur l'ensemble des clichés d'une même série. La Figure 1-5 présente l'évolution des mécanismes de déformation en fonction de la déformation, la courbe d'écrouissage θ observée lors des essais de traction a été superposée de manière à établir une corrélation éventuelle entre l'écrouissage et l'évolution de la quantité de maillage, à niveau de déformation donné.

La fraction surfacique de bandes de déformation croît très rapidement, de 0% à 60%, jusqu'à atteindre un palier de saturation vers $\epsilon=0.15$. Ce palier est précédé d'une rupture de pente à partir de laquelle on peut noter un début de saturation, et qui peut être relié au stade où est atteint le pic d'écrouissage pour le matériau. Ce phénomène de saturation est similaire à celui reporté pour les aciers TWIP (e.g, Fe-20Mn-1.2C) [11], et l'alliage de titane TWIP Ti-15Mo [24]. Cependant, à l'inverse de ces alliages ne présentant qu'un effet TWIP unique, qui après saturation entrent dans un régime de localisation des déformations conduisant à la rupture des

échantillons, les alliages de titane TT continuent de se déformer uniformément jusqu'à une déformation deux fois supérieure ($\epsilon=0.35$) à celle du début de saturation ($\epsilon=0.12$). Cette particularité peut trouver un début d'explication dans l'importance des mécanismes de déformation secondaires (c'est à dire, en particulier, à l'intérieur des macles) déjà observés sur le Ti-12Mo mais néanmoins difficilement détectables en microscopie optique.

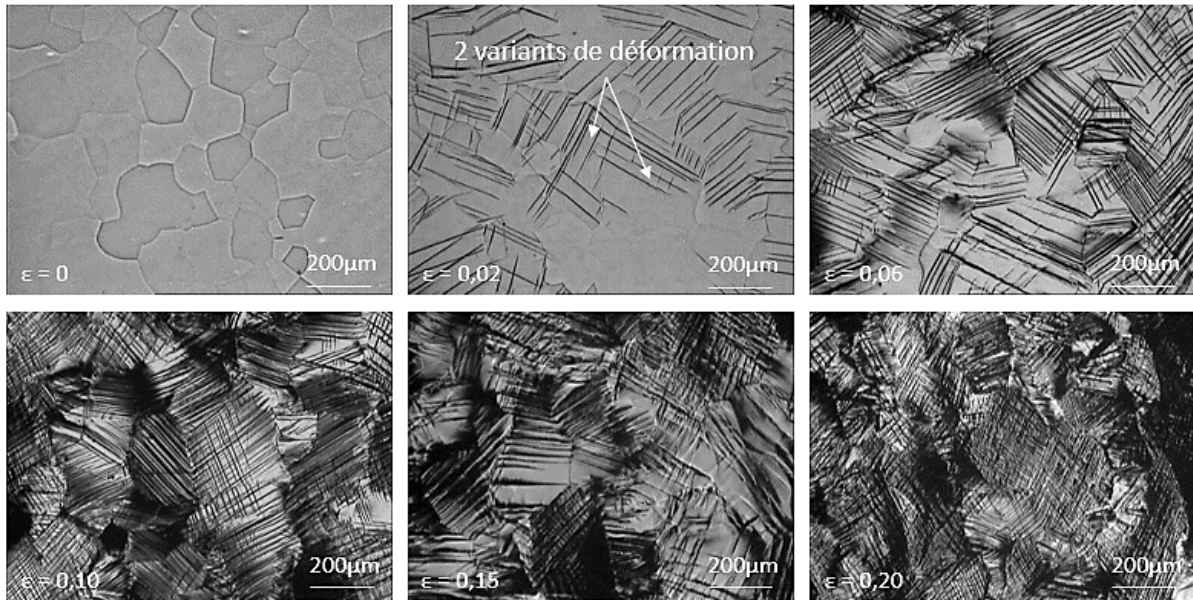


Figure 1-4 : Clichés de micrographies optiques de l'alliage TCS mis en solution 900°C 15min trempé à l'eau à déformation $\epsilon=0,0.02,0.06,0.10,0.15$ et 0.20 respectivement.

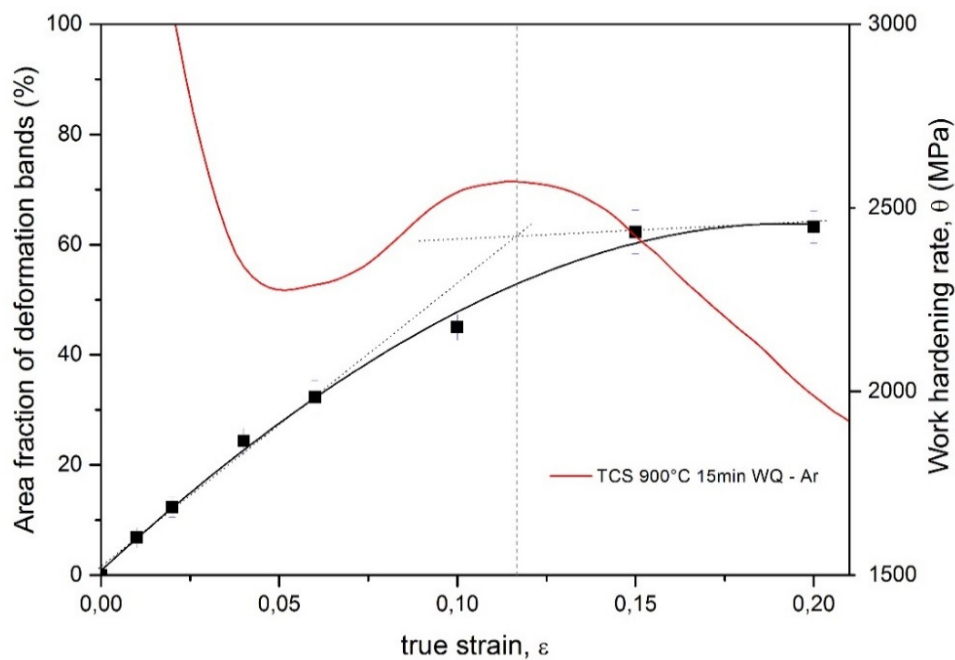


Figure 1-5 : Fraction surfacique de bandes de déformation en fonction du niveau de déformation pour l'alliage TCS. La courbe d'écrouissage ϑ (en rouge) est également tracée et superposée.

1.3.b. Etude microscopique des mécanismes de maillage activés

Des analyses détaillées de la microstructure au MET ont été réalisées afin de mieux comprendre la formation du réseau de macles au cours de la déformation. Ce réseau de déformation, appelé parfois « Squelette de déformation » (i.e, *Skeleton-like*) [25], est formé essentiellement par les mécanismes de déformation primaires, qui peuvent se décomposer en deux échelles. Les mécanismes de déformation supérieurs à 500nm (i.e, maillage $\{332\}\langle 113\rangle$) et inférieurs à 500nm (i.e, maillage $\{332\}\langle 113\rangle$ - $\{112\}\langle 111\rangle$ - α'').

La Figure 1-6(a) présente une image en champ clair à faible grandissement d'un échantillon déformé à $\epsilon=0,03$. Nous pouvons observer 2 variants de macle (jusqu'à 3 variants possibles) identifiés comme appartenant au système de maillage $\{332\}\langle 113\rangle$, et dont les positions T1 et T2 sont révélées en champ sombre sur les Figures 1-6(b) et (c) respectivement. La largeur des bandes de macles varient de 500nm à 2 μ m en fonction de l'orientation de la macle et de la taille du grain initial. Les macles se croisent pour former un réseau de plus en plus étroit, à l'intérieur duquel nous pouvons aussi identifier la précipitation de la martensite α'' . Ces observations sont donc pleinement cohérentes avec les premiers résultats de SDRX et de microscopie optique. Rusakov et al. [25] ont proposé un modèle décrivant le mécanisme d'intersection des macles $\{332\}\langle 113\rangle$, pour cela, ils se sont appuyés sur le concept d'intersection des macles de Sleswyk [26], [27], qui suggère un modèle pour le système de maillage $\{112\}\langle 111\rangle$ dans un cristal à maille cubique centrée. Néanmoins, ce concept fait intervenir l'émission de dislocations parfaites comme vecteur de déplacement et n'est pas applicable pour le système de maillage $\{332\}\langle 113\rangle$, en raison du vecteur de Burger de la dislocation $a/2\langle 111\rangle_m$ qui n'est pas contenu dans le plan $\{332\}_m$. Rusakov et al. [28] proposent ainsi un modèle alternatif de l'intersection des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ basé sur un fait unique : la faible valeur de contrainte critique de déclenchement de macles secondaires dans les macles primaires. Dans ce modèle, les dislocations de maillage $a/22\langle 113\rangle_m$ se transforment en dislocations de maillage $a/22\langle 113\rangle_t$ après avoir atteint le joint de la macle intersectée, ce qui conduit à la formation d'une macle secondaire dans la macle primaire intersectée (Figure 1-7). De façon similaire, l'intersection entre le joint de macle secondaire avec le joint de macle primaire engendre la réversion des dislocations de maillage $a/22\langle 113\rangle_t$ en $a/22\langle 113\rangle_m$. Pour compenser le changement d'orientation à l'intersection ($\Delta\theta$), des dislocations fixes du type $\pm na/121$ ($n = 2,3,\dots,7$) restent aux joints de macles intersectés. Le résultat forme une intersection complète des macles avec une continuité du déplacement de la macle dans la matrice. Cependant, ce modèle présente ses limites, car pour pouvoir se croiser, les macles doivent être compatibles entre elles (i.e, selon un facteur de Schmid équivalent), et le facteur de désorientation ($\Delta\theta$) doit être le plus faible possible. Or, d'un point de vue expérimental, les macles $\{332\}\langle 113\rangle$ se croisant relativement facilement, cela a mené Rusakov et al. à émettre la possibilité qu'il existe un autre mécanisme responsable de l'intersection des macles. De notre point de vue, il n'a pas été possible de caractériser ces

intersections par MET conventionnel, celles-ci étant trop contraintes pour produire des clichés de diffractions exploitables. Néanmoins, on peut émettre l'hypothèse suivante : si l'intersection se fait bien par un maillage secondaire au sein de la macle primaire, cette zone fortement contrainte est donc le résultat d'une contrainte interne importante générée pour accommoder la désorientation entre les deux plans de macles.

On observe sur la Figure 1-6(d) la présence de martensite induite sous contrainte α'' , en faible fraction volumique, identifiée dans la matrice β par de fines bandes. Cette observation suggère que le maillage mécanique est accompagné par une transformation martensitique induite sous contrainte dès les premiers stades de la déformation plastique.

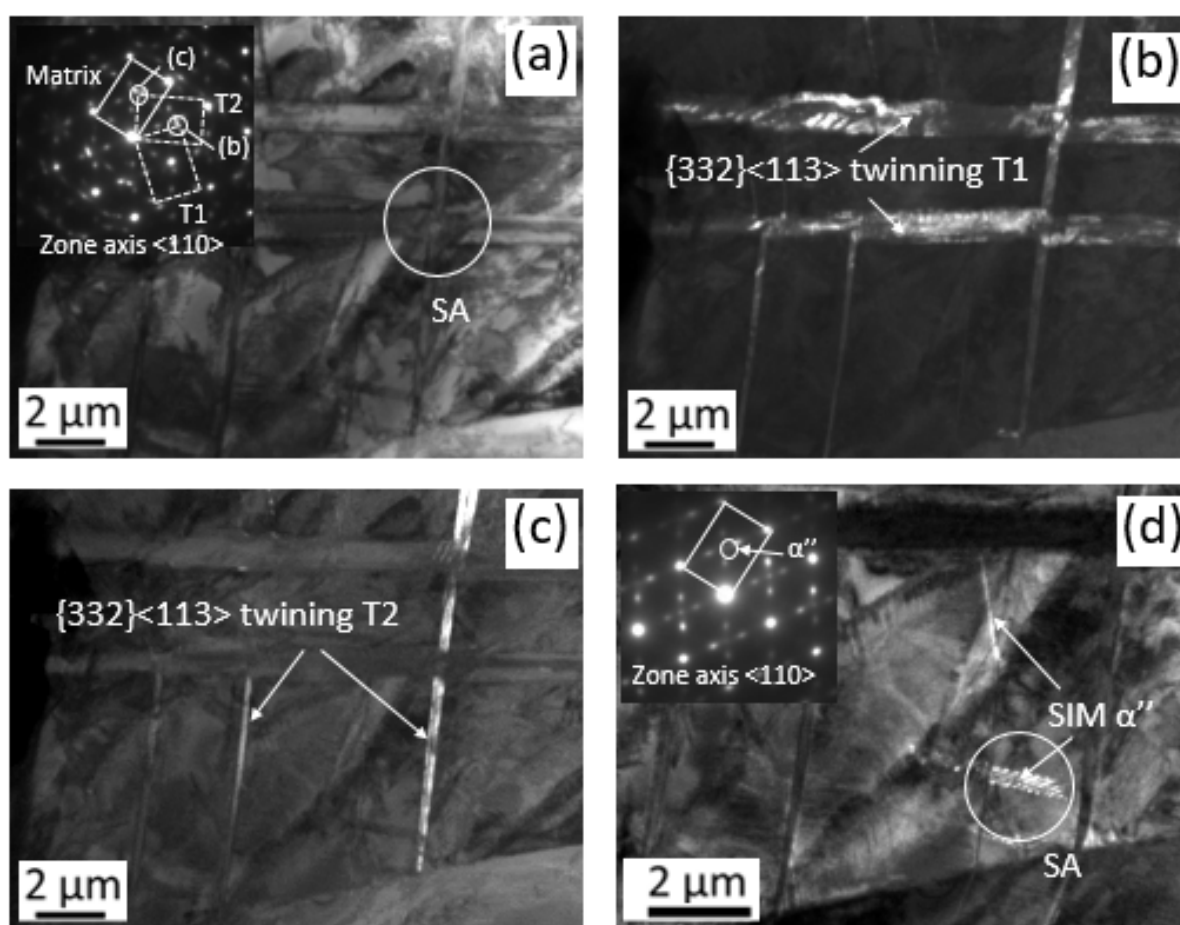


Figure 1-6 : Observations MET des mécanismes de déformation de TCS 900°C 15min trempé à l'eau puis déformé à 3%. (a) Champ clair de la microstructure déformée et zone de diffraction (SA). 2 variants de macles T1 et T2 sont identifiés sur le cliché de diffraction comme $\{332\}\langle 113\rangle$. Contraste en Champ sombre de T1 (b) et T2 (c), et de la martensite sous contrainte α'' (d).

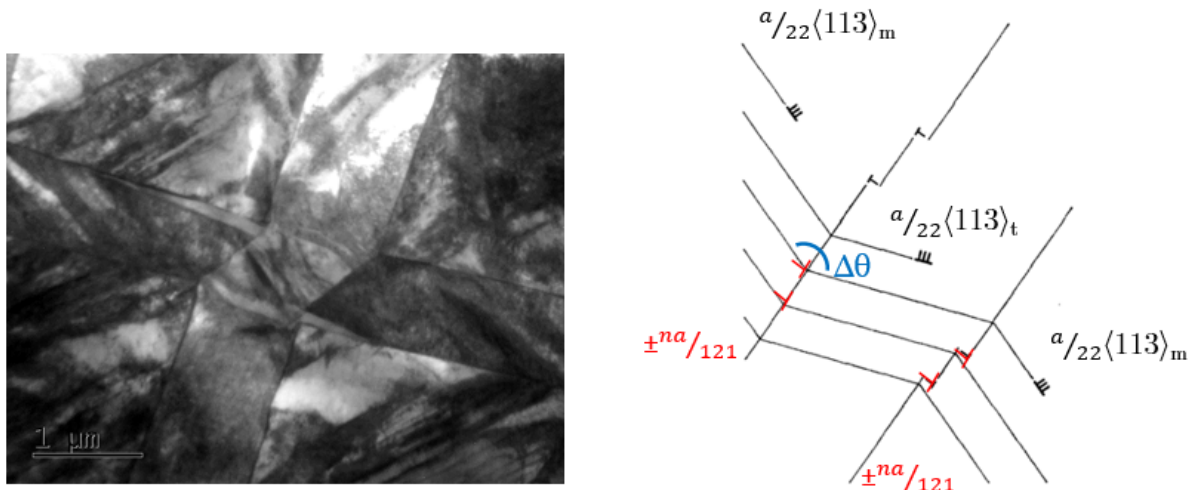


Figure 1-7 : Modèle d'intersection des macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ proposé par Rusakov et al. [28]. A gauche : image MET en champ clair d'une intersection $\{332\}\langle 113 \rangle$ dans TCS. A droite, schéma du modèle de Rusakov et al. [25]

Les images de la Figure 1-8 sont réalisées à plus fort grandissement, et permettent de mieux discerner les mécanismes de déformation inférieurs à 500nm. La Figure 1-8(a) présente une image en champ clair de la zone étudiée avec les différents endroits où sont réalisés les clichés de diffraction. Les Figures 1-8(b) à (e) sont les images en champ sombre des différents mécanismes de déformation primaires dans la matrice β . On peut notamment relever un variant de macle $\{332\}\langle 113 \rangle$, 2 variants de macle $\{112\}\langle 111 \rangle$, et de la martensite induite sous contrainte α'' . La complexité avec laquelle sont imbriqués ces différents modes de déformation est révélée dans le schéma du diagramme de diffraction général Figure 1-8(f). Cependant, il est à noter que sur l'ensemble de l'échantillon, la fraction volumique de macle $\{112\}\langle 111 \rangle$ est très faible devant celle correspondant au système $\{332\}\langle 113 \rangle$, ce qui nous porte à penser qu'il s'agit probablement d'un mode de déformation mineur au regard des propriétés mécaniques du matériau dans le sens où il participe probablement assez peu à la déformation plastique.

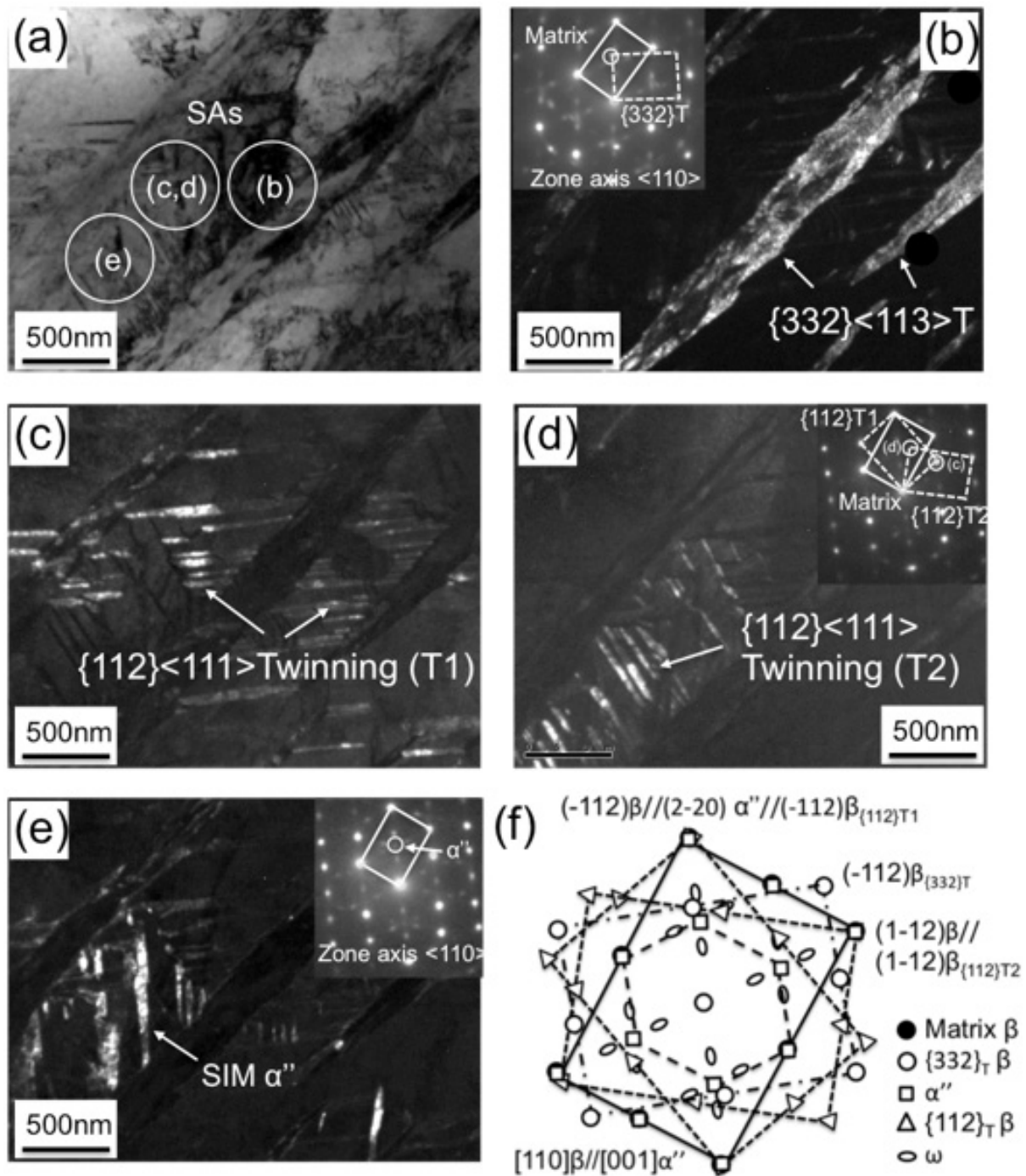


Figure 1-8 : Observations MET des mécanismes de déformation de TCA 900°C 15min trempé à l'eau puis déformé 3%. (a) Champ clair de la microstructure déformée et zone de diffraction (SA). Champ sombre des bandes $\{332\}\langle 113\rangle$ avec cliché de diffraction correspondant (b). 2 variants $\{112\}\langle 111\rangle$ T1 et T2 sont révélés en champ sombre en (c) et (d) respectivement. Champ sombre de la martensite induite sous contrainte α'' avec cliché de diffraction (e). Le schéma clé de diffraction est aussi montré pour clarifier les relations cristallographiques des mécanismes de déformation avec la matrice β (f).

Au cours de la sollicitation mécanique, des mécanismes de déformation secondaires (voir tertiaires) apparaissent au sein des produits primaires (i.e, les macles $\{332\}\langle 113\rangle$). Ces mécanismes de déformation secondaires sont caractérisés comme étant essentiellement des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ (jusqu'à 2 variants activés), et dans certains cas des macles du type $\{112\}\langle 111\rangle$. L'apparition d'un système ou variants de macle préférentiel dépend à priori grandement de l'orientation de la macle par rapport à l'axe de sollicitation mécanique. Les références [18], [25], [29] proposent que l'activation des mécanismes secondaires soit directement liée à la valeur du facteur de Schmid à l'intérieur des macles, de même façon que pour les mécanismes primaires. Selon ce principe, la Figure 1-9 résume schématiquement à l'aide de clichés MET, les différentes combinaisons de mécanismes secondaires que l'on peut rencontrer dans nos alliages TRIP/TWIP.

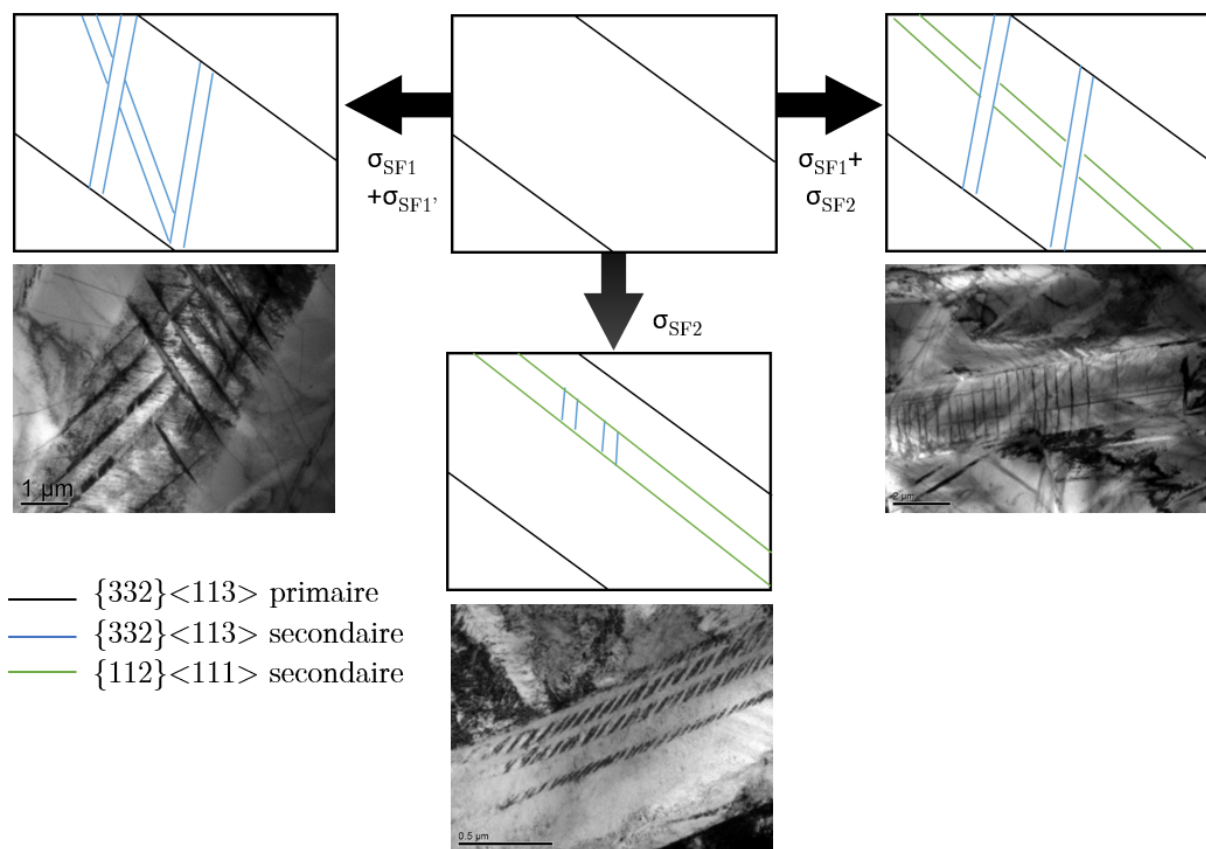


Figure 1-9 : Représentation schématique des différents maclages secondaires possibles au sein de la macle primaire, obéissant à un facteur d'orientation σ_{SF} . Cliché MET 5% déformé TCS.

Dans le cas de l'alliage modèle Ti-12Mo, il a été mis en évidence la présence de larges bandes martensitique α'' à l'intérieur des macles primaires, en plus du maclage secondaire. Il existe encore de nombreuses incertitudes sur l'origine des mécanismes secondaires car selon certains travaux ceux-ci pourraient être déclenchés au cours de la relaxation du matériau (i.e, par un effet dit « strain induced ») pour accommoder le « back stress » entre la macle et la matrice. Seuls des expériences de déformation « in situ » (en EBSD à haute résolution par exemple, car

le système que nous avons utilisé ne permettait pas une résolution suffisante pour ce type d'observations) pourraient permettre de remonter à l'origine de ces mécanismes de déformation de façon plus précise. Par manque de temps, ce type d'expérience n'a pas pu être conduit au cours de ce travail mais c'est néanmoins une des perspectives à court terme.

1.4. *Analyse des mécanismes de déformation par essais mécaniques « in situ »*

1.4.a. Détermination des systèmes de maclage

Afin de mieux comprendre l'apparition et la propagation des macles au cours de la déformation nous avons procédé à l'identification des systèmes de maclage et la prédiction de leur apparition dans un grain donné, par le calcul des facteurs de Schmid. Nous nous sommes basés sur les travaux de Bertrand et al. [30] et Min et al. [31] qui reposent sur une analyse du facteur de Schmid, pour étudier la sélection des macles entre deux systèmes de maclage : $\{332\}\langle 113 \rangle$ et $\{112\}\langle 111 \rangle$ dans nos alliages.

Le maclage peut être considéré comme analogue au glissement d'une dislocation partielle. Cependant, il existe une différence importante entre le glissement d'une dislocation et une macle : la polarité. Cela signifie que le glissement d'une dislocation partielle dans le sens opposé à la direction de maclage ne produira pas de macle, puisque que celui ci se trouve être énergétiquement défavorable [32], [33]. Ainsi, les variants activés durant un test en traction uniaxiale sont différents de ceux activés en compression uniaxiale dans la même direction. Pour distinguer les variants qui peuvent être activés durant un test de traction, les signes de chaque indice doivent être définis en accord avec le critère usuel [32]. Les systèmes déterminés sont reportés dans le Tableau 1-2. Le facteur de Schmid (SF) est défini de la même façon que pour le glissement :

$$SF = \cos(\lambda) \cdot \cos(\phi)$$

Où λ est l'angle entre la direction de traction (ici parallèle à la direction de laminage RD) et la direction normale au plan de macle, et ϕ est l'angle entre la direction de traction et la direction de cisaillement de la macle. Les valeurs de λ et ϕ sont prises entre 0° et 180° dans le but d'avoir des SF compris en -0.5 et 0.5. Suivant cette convention, un variant pour lequel son SF est positif sera activé en tension uniquement, tandis qu'un variant avec un SF négatif ne sera observé que lors d'une compression.

La Figure 1-10(a) montre une cartographie EBSD d'un échantillon non déformé, dont le code couleur correspond à la figure de pôle inverse le long de la direction normale (ND). Cinq grains

ont été marqués et l'évolution de leur microstructure a été suivie lors de la déformation du matériau à 2% (Figure 1-10(b)) et 4% (Figure 1-10(c)). Les Figures 1-10(d) et (e) sont la représentation du « Kernel Average Misorientation » ou KAM des deux états déformés. La KAM est calculée à partir des données EBSD, sur la base de la désorientation angulaire moyenne entre un pixel mesuré et ses voisins définis à une certaine distance (i.e, la taille du Kernel). La carte KAM est un outil approprié pour évaluer les distorsions de mailles locales, lesquelles peuvent logiquement révéler la présence de dislocations géométriquement nécessaires [34]–[36].

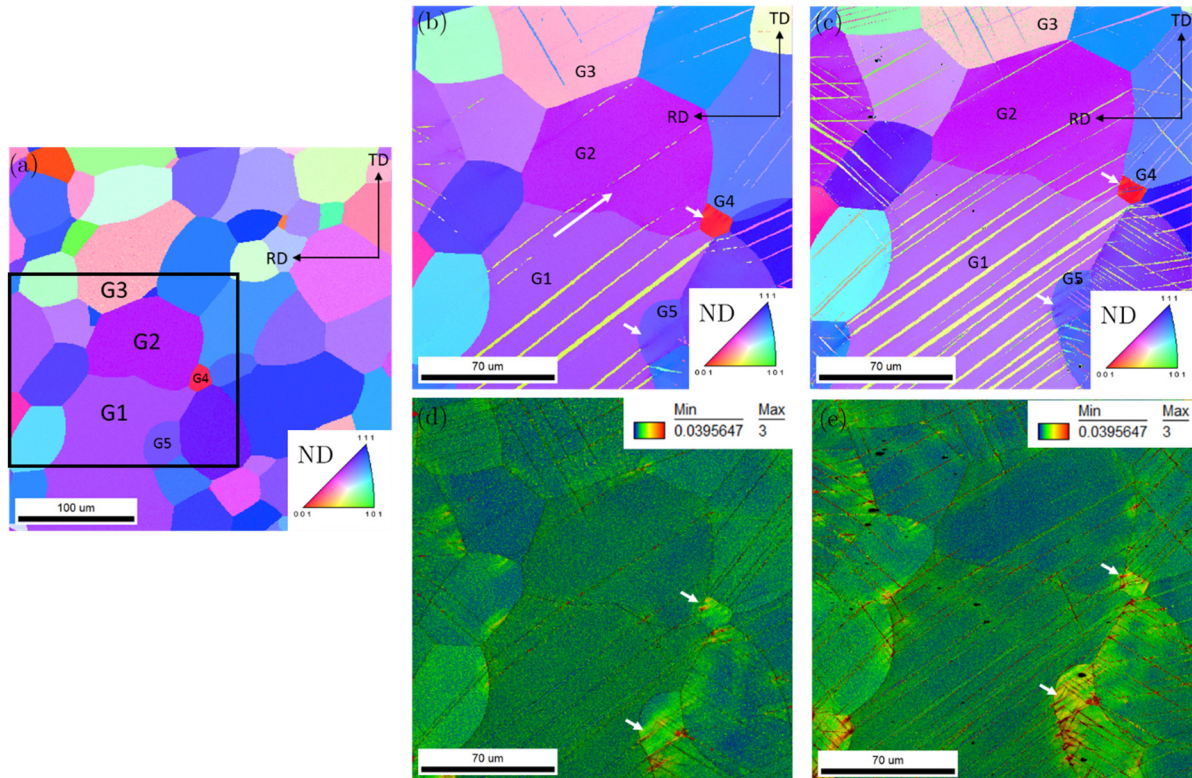


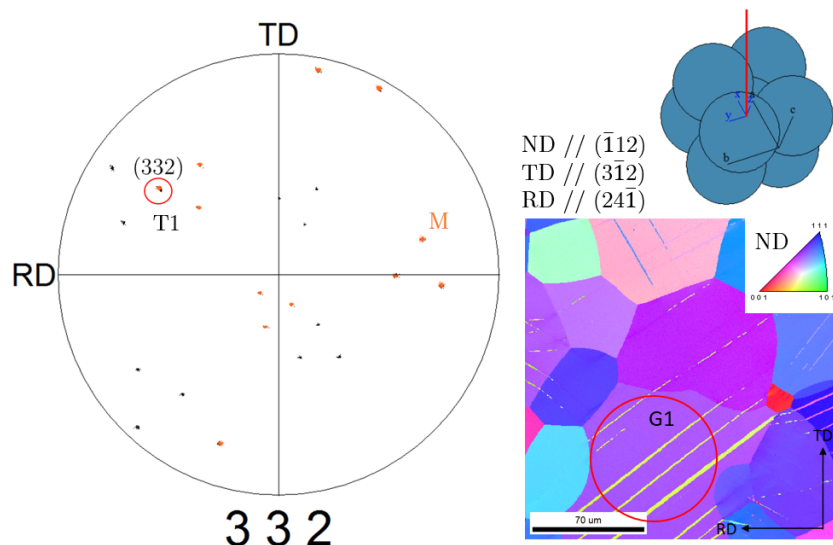
Figure 1-10 : Cartographie EBSD de TCS mise en solution 770°C 30min + trempe à l'eau. (a) 0% déformé ; (b) 2% déformé ; (c) 4% déformé ; (d) et (e) Cartographie KAM 2% et 4% respectivement.

On observe sur la cartographie Figure 1-10(b) déformé à 2%, que les grains G1 et G2 possèdent un seul variant activé, tandis que le grain G3 présente 2 variants activés. Le grain G4, dont l'orientation diffère fortement de ses voisins, n'est pas maclé. Cependant, si on observe la carte KAM associée, on peut distinguer des contraintes locales importantes potentiellement générées par les macles des grains avoisinants. Cet effet se retrouve également pour le grain G5 qui subit la pression des macles de G1 sur son joint de grain. On distingue notamment des traces de glissements dans G5 (signalé par la petite flèche blanche) caractéristique d'une distorsion de maille locale. La longue flèche blanche entre G1 et G2 correspond à ce qui est communément appelé « un transfert de macles » entre deux grains voisins compatibles, dont la désorientation angulaire est faible ($<15^\circ$). En continuant la déformation jusqu'à 4%, nous pouvons observer

sur la Figure 1-10(c) et (e), que 2 variants de macles apparaissent dans G4, accompagnés par une distorsion de maille dans G4 et G5 qui s'accroissent.

Pour l'ensemble des 5 grains marqués de G1 à G5, l'orientation du grain par rapport aux axes de l'échantillon est retrouvée grâce aux données EBSD. Sachant que l'axe de traction est parallèle à l'axe de laminage (RD), la détermination des variants de macle activés au sein de chaque grain s'effectue à l'aide de la figure de pôle $\{332\}$. Le pôle commun entre la macle et le grain est entouré en rouge sur la Figure 1-11, et les indices de ce pôle sont retrouvés par une simulation avec le logiciel de cristallographie *CaRine*. La direction associée au plan se déduit facilement grâce au fait qu'à un plan de macle correspond une seule direction de cisaillement de type $\langle 113 \rangle$. Les résultats des calculs de SF en fonction de l'orientation du grain pour le système de maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ et $\{112\}\langle 111 \rangle$ sont regroupés dans le Tableau 1-2. Les valeurs notées en rouge représentent les 2 systèmes avec le SF positif le plus élevé, et les valeurs sur fond gris correspondent aux systèmes de maillage activés expérimentalement au sein du grain.

La première analyse des résultats de SF avec l'analyse des variants activés montre une uniformité entre les deux séries de données. Les macles activées au cours de la déformation sont celles ayant le SF positif le plus élevé. Cependant, plusieurs remarques peuvent être formulées. Le grain G4 qui possède 2 variants de macles avec un $SF > 0.30$ (valeur minimum d'activation d'un système selon Bertrand et al. [30]), dont 1 commun avec G1 $(332)[11\bar{3}]$, ne se déforme par maillage qu'à partir d'une déformation globale de 4% sous contrainte des grains et macles avoisinants. De même, les grains G1 et G2 ne présentent qu'un seul variant de macle alors que le système $(2\bar{3}3)[\bar{3}11]$ y possède un SF de 0.37 et 0.31 respectivement. La première hypothèse consisterait à associer un mécanisme de germination favorable et « spontané » (i.e, sans la participation active de contraintes locales) aux variants ayant un $SF > 0.40$. Pour le grain G3 dont 2 variants sont présents à 2% de déformation, nous pouvons faire l'hypothèse que l'activation du variant avec un $SF = 0.37$ est, dans ce cas, probablement due à la contrainte exercée par un grain voisin non visible sur la cartographie.



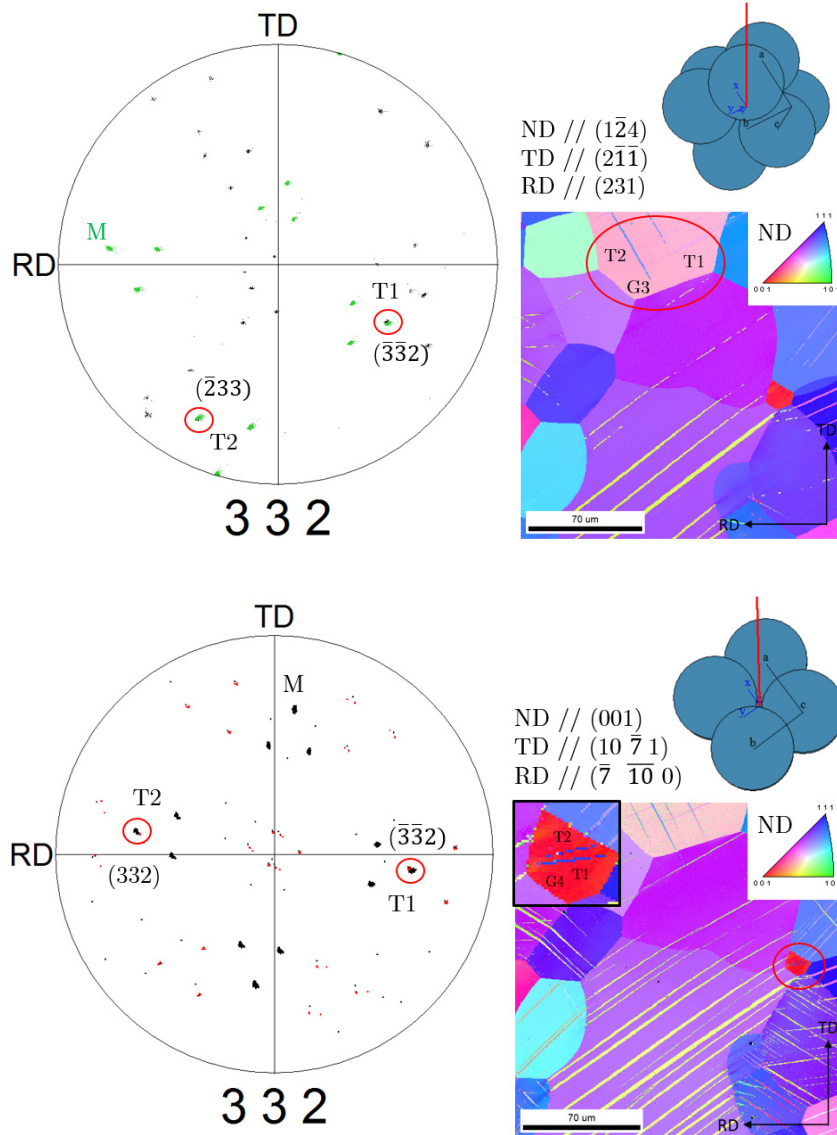


Figure 1-11 : Détermination des variants de macles activés par identification des figures de pôles $\{332\}$ pour les grains marqués G1, G3 et G4

Pour le grain G5 contraint par les macles du grain G1 (Figure 1-10), aucun transfert de macle n'est observé. Au regard du SF pour le système de maclage $(332)[11\bar{3}]$, dont la valeur est négative ($SF = -0.14$), ce système n'est pas favorable au sein de G5. Néanmoins, Min et al. [31], [37] ont montré que la loi de Schmid pouvait être contournée dans certaines conditions, comme par exemple, pour accommoder un champ de contrainte locale interne important. Il est donc possible d'observer ce variant croître dans G5 pour une déformation plus importante, d'autant que les macles bloquées aux joints de grains génèrent un nombre important de dislocations (Figure 1-10(d) et (e)). Ainsi, un mécanisme probable d'accommodation du gradient de contraintes locales provenant de l'incompatibilité entre grains voisins désorientés entre eux, pourrait conduire à l'introduction, dans la matrice, de dislocations géométriquement nécessaires

pour corriger les vides (i.e, « voids ») et chevauchements (i.e, « overlaps »), tels que décrit par Ashby [38] (Figure 1-12).

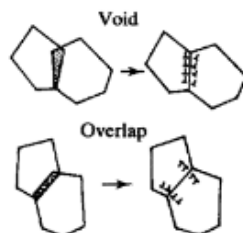


Figure 1-12 : Les vides (void) et chevauchements (overlap) accommodés par empilements de dislocations géométriquement nécessaires [38]

En général, il est à noter que les systèmes de maillage $\{112\}\langle 111 \rangle$ sont moins favorables, de part leur SF moins élevé que celui des systèmes $\{332\}\langle 113 \rangle$, par rapport aux grains. Dans le grain G5, il y a cependant 2 systèmes légèrement plus favorables, pourtant aucune macle $\{112\}\langle 111 \rangle$ n'est présente, du moins à l'échelle de résolution des cartographies ($>500\text{nm}$), alors que le variant $\{332\}\langle 113 \rangle$ se développe à partir de 4%. Il est donc possible que le système de maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ soit intrinsèquement favorisé par rapport au système $\{112\}\langle 111 \rangle$ malgré les différences de SF, ce qui est possiblement lié à l'instabilité relative de la maille β vis à vis de ces deux modes différents, paramètre non pris en compte lors des calculs de SF. Il est également probable que les macles $\{112\}\langle 111 \rangle$, bien que présentes après la déformation, soit tout simplement invisibles en raison de l'échelle d'observation utilisée. Afin de trancher cette question il faudrait conduire des expériences de traction « in situ » assistées d'une observation EBSD à haute résolution.

SF	G1	G2	G3	G4	G5	SF	G1	G2	G3	G4	G5
(332)[11 $\bar{3}$]	0,44	0,44	0,16	0,37	-0,14	(112)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	-0,31	-0,38	-0,47	-0,46	-0,18
(323)[1 $\bar{3}$ 1]	-0,37	-0,38	-0,41	-0,41	-0,44	(121)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	0,30	0,22	0,00	0,13	0,19
(233)[$\bar{3}$ 11]	-0,12	-0,18	-0,15	-0,21	0,34	(211)[1 $\bar{1}\bar{1}$]	-0,08	-0,06	-0,27	-0,11	-0,45
($\bar{3}$ 22)[$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$]	0,06	0,03	-0,05	0,01	-0,14	($\bar{1}$ 12)[1 $\bar{1}\bar{1}$]	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,15
($\bar{3}$ 23)[$\bar{1}\bar{3}$ 1]	0,05	0,08	-0,14	0,02	-0,43	($\bar{1}$ 21)[11 $\bar{1}$]	0,39	0,35	0,34	0,35	0,21
($\bar{2}$ 33)[311]	0,14	0,14	0,37	0,21	0,38	($\bar{2}$ 11)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	0,06	0,11	0,00	0,11	-0,43
($\bar{3}\bar{3}$ 2)[$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$]	0,18	0,26	0,48	0,37	0,26	(1 $\bar{1}$ 2)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	-0,04	-0,02	0,03	-0,01	0,04
($\bar{3}\bar{2}$ 3)[$\bar{1}\bar{3}$ 1]	-0,47	-0,43	-0,33	-0,41	-0,07	(1 $\bar{2}$ 1)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	0,39	0,37	0,30	0,35	0,40
(23 $\bar{3}$)[$\bar{3}$ 1 $\bar{1}$]	-0,06	-0,16	-0,18	-0,21	0,02	(2 $\bar{1}$ 1)[11 $\bar{1}$]	-0,08	0,03	0,13	0,11	-0,03
(3 $\bar{3}$ 2)[1 $\bar{1}\bar{3}$]	-0,02	-0,01	0,02	0,01	0,23	(11 $\bar{2}$)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	-0,45	-0,48	-0,30	-0,46	0,03
(3 $\bar{2}$ 3)[131]	-0,20	-0,10	0,17	0,02	-0,04	(12 $\bar{1}$)[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	0,12	0,08	0,24	0,13	0,40
(2 $\bar{3}$ 3)[$\bar{3}$ 1 $\bar{1}$]	0,37	0,31	0,07	0,21	0,03	(21 $\bar{1}$)[1 $\bar{1}\bar{1}$]	-0,30	-0,22	0,00	-0,11	-0,04

SF > 0,30
 Système de maillage activé

Tableau 1-2 : Facteurs de Schmid calculés pour les 12 systèmes de maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ et $\{112\}\langle 111 \rangle$

1.4.b. Traction in situ couplée à l'imagerie EBSD

L'étude de traction in situ couplée à l'imagerie EBSD présentée ici se différencie en 2 points par rapport à l'étude précédente. Tout d'abord, l'échantillon est maintenu sous contrainte constante lors de l'arrêt, ce qui limite les effets de réversibilité des mécanismes de déformation (i.e, martensite α''). Ensuite, l'échantillon n'est pas repoli plan miroir entre deux mises en charge, ce qui laisse apparaître les effets de contraste topologique lors de l'apparition des macles.

La Figure 1-13 présente les résultats de traction in situ avec EBSD pour une éprouvette de TCS pour trois niveaux de déformation différents, $\epsilon=0$, $\epsilon\sim 0,01$ et $\epsilon\sim 0,02-0,03$. La première macle apparaît dans le grain nommé G1 (Figure 1-13(b)), dont la direction est proche de $\langle 112 \rangle // RD$, favorable au cisaillement ($SF > 0.45$). La détermination du type de maclage peut être rapidement réalisée à l'aide d'une simple mesure de désorientation angulaire. Bertrand et al. [30] ont montré que la coïncidence de site (i.e, « coincidence site lattice » ou CSL) du maclage $\{112\}\langle 111 \rangle$ est équivalente à un joint de type $\Sigma 3$, lequel correspond à une désorientation angulaire de 60° autour de $\langle 111 \rangle$. Tandis que pour le maclage $\{332\}\langle 113 \rangle$, le CSL est équivalent à un joint de type $\Sigma 11$, lequel correspond à une désorientation angulaire de 50.57° autour de $\langle 110 \rangle$. La théorie du CSL se base sur le degré de ressemblance (i.e, Σ) entre la structure de 2 grains, décrite par le ratio réciproque entre les sites coïncidents et le nombre total de sites. Par exemple, $\Sigma 3$ signifie qu'il y a 1 atome sur 3 partagés entre les deux mailles. La Figure 1-13(g) présente la mesure de désorientation entre deux pixels consécutifs (i.e, « point-to-point »), et un pixel d'origine aux pixels suivants (i.e, « point-to-origin »), entre la matrice et la macle du grain G1. On observe 2 pics proches de 50° , correspondant aux deux joints de macle d'un maclage de type $\{332\}\langle 113 \rangle$.

Lorsque l'on continue de déformer, nous pouvons observer la germination d'une macle dans le grain G2, puis celle-ci se transfère dans G1 (Figure 1-13(c)). On distingue une deuxième bande d'orientation différente (i.e, changement de couleur) en continuité de l'un des joints de macle. Lors de la mesure de désorientation angulaire (Figure 1-13(h) et (i)) on peut observer que l'interface matrice/bande1 correspond à un CSL $\Sigma 11$, que l'interface bande1/bande2 correspond à un CSL $\Sigma 3$, tandis que l'interface bande2/matrice correspond à une faible désorientation proche de 20° . Les travaux de Lai et al. [16] ont permis de montrer que cette désorientation peut être assimilée à de la martensite α'' (cf. Chapitre I.3.2). L'indexation de la martensite en EBSD est difficile en raison du faible changement de structure cristalline lors de la transition $\beta \rightarrow \alpha''$, la maille cristalline α'' est proche de la maille cristalline β , ce qui produit des motifs de Kikuchi correspondant à la phase α'' mais présentant une symétrie pseudo-cubique. Ainsi, l'algorithme de sélection par vote de l'indexation EBSD peine à discriminer

clairement ces deux phases, et il faut donc s'en remettre à la mesure de désorientation angulaire.

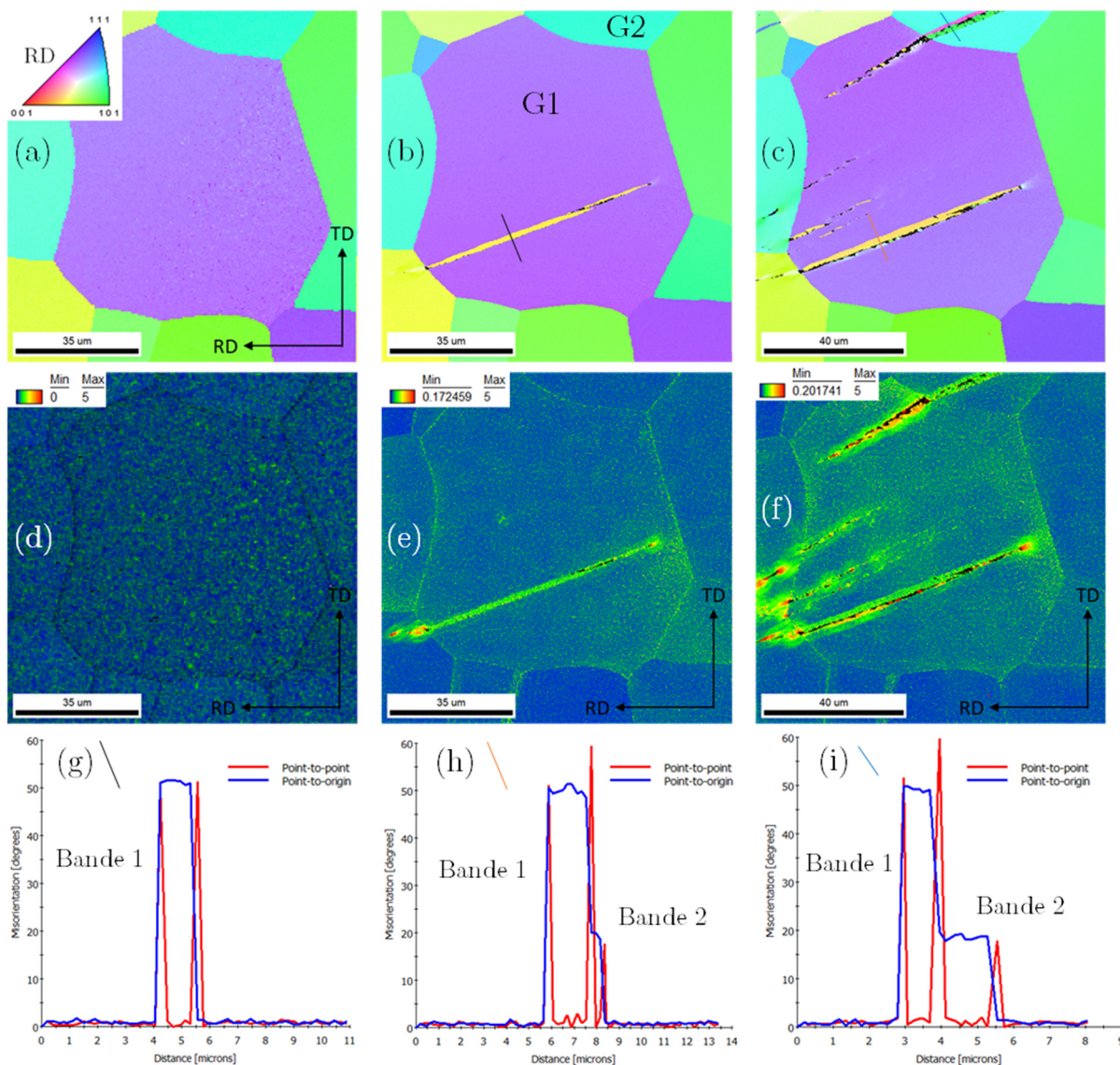
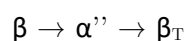


Figure 1-13 : EBSD et traction *in situ* sur TCS 770°C 30min trempé à l'eau. Cartographie en couleur figure de pôle inverse selon RD et KAM à une déformation égale à $\epsilon=0\%$ (a) et (d) ; $\epsilon\sim 1\%$ (b) et (e) ; $\epsilon\sim 2-3\%$ (c) et (f). Mesure de désorientation angulaire à $\epsilon\sim 1\%$ (g) et $\epsilon\sim 2-3\%$ (h) et (i).

Certaines études théoriques [39], [40] suggèrent que la présence de surfaces libres peut possiblement stabiliser la phase α'' . Dans notre étude, cette bande de martensite α'' se positionne sur un côté de la macle uniquement, sur la terrasse (pour une macle considérée comme la marche). En effet, l'angle mesuré entre la phase α'' et la matrice est faible au niveau de la terrasse ce qui contribue à freiner la transformation $\alpha'' \rightarrow \beta$. Pour le grain G2, on ne peut pas discerner si la bande α'' est apparue avant ou après la macle, cependant pour le grain G1, une fine bande α'' se forme après une déformation légèrement plus importante. De manière

générale, les mécanismes reliant la martensite à la germination des macles sont très peu clairs et sans consensus pour le moment. Une des hypothèses que l'on peut possiblement proposer repose sur le cas où la martensite α'' est le résultat d'une transformation $\beta_T \rightarrow \alpha''$ dont la réorientation permet de stabiliser ou accommoder la contrainte élastique engendrée à l'interface macle/matrice. D'autres alternatives sont néanmoins possibles, ainsi, Lai et al. [16] proposent plutôt un mécanisme dans lequel la phase α'' permet d'assister la germination du maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ (cf Chap I.3.2).

Une approche similaire a été tentée par Takemoto et al. [41]. Ils ont proposé une séquence impliquant le passage par la phase martensitique α'' avant d'atteindre l'empilement de maillage $\{332\}$, suivant le chemin :



Dans cette approche, le réseau subit un premier cisaillement de magnitude 0,2907 le long d'une direction $\langle 113 \rangle$ pour former la martensite α'' ; Ensuite, le réseau α'' subit de nouveau un cisaillement de 0,0628, résultant en un cisaillement total de 0,3535 ($1/2\sqrt{2}$) théoriquement calculé par Crocker.

Les croquis originaux du procédé sont montrés Figure 1-14. Cette séquence de transformation est très intéressante, même si elle possède une énorme faiblesse. En effet, la relation d'orientation entre la matrice β et la martensite α'' n'est pas totalement remplie durant la première transformation.

$[001]_{\alpha''} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$	OK
$[\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha''} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$	OK
$(1\bar{1}0)_{\alpha''} // (1\bar{1}2)_{\beta}$	KO

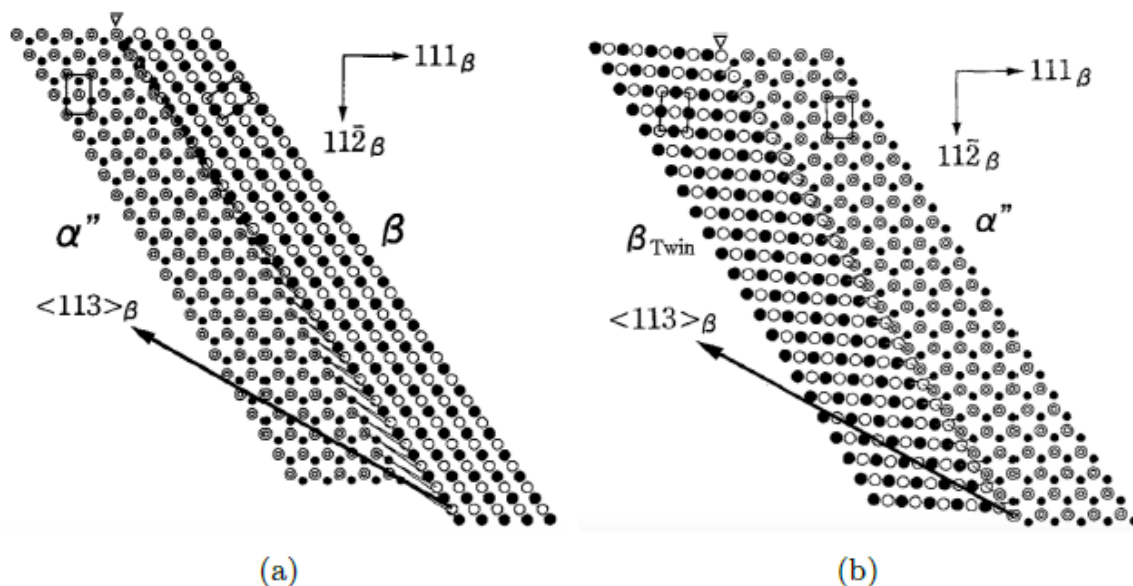


Figure 1-14 : Illustration originale du modèle de Takemoto pour le maillage $\{332\}$ impliquant α'' [41]. (a) $\beta \rightarrow \alpha''$ et (b) $\alpha'' \rightarrow \beta_T$

Dans la même approche, une étude récente de Castany et al. [42] sur le Ti-27Nb, ouvre une nouvelle voie de formation des macles $\{332\}\langle 113 \rangle$, qui peut être potentiellement trouvée dans tous les matériaux présentant une transformation de phase induite (i.e, effet TRIP) comme les alliages à mémoire de forme. Dans leur travail, ils montrent que le système de maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ est la conséquence d'une réversion (lors du relâchement de contrainte) d'une macle mère $\{130\}\langle 310 \rangle \alpha''$ de la phase α'' , comme illustré Figure 1-15. Cette relaxation de contraintes conduit également à la formation de phase ω aux joints de macle, qui accommodent l'interface matrice/macle.

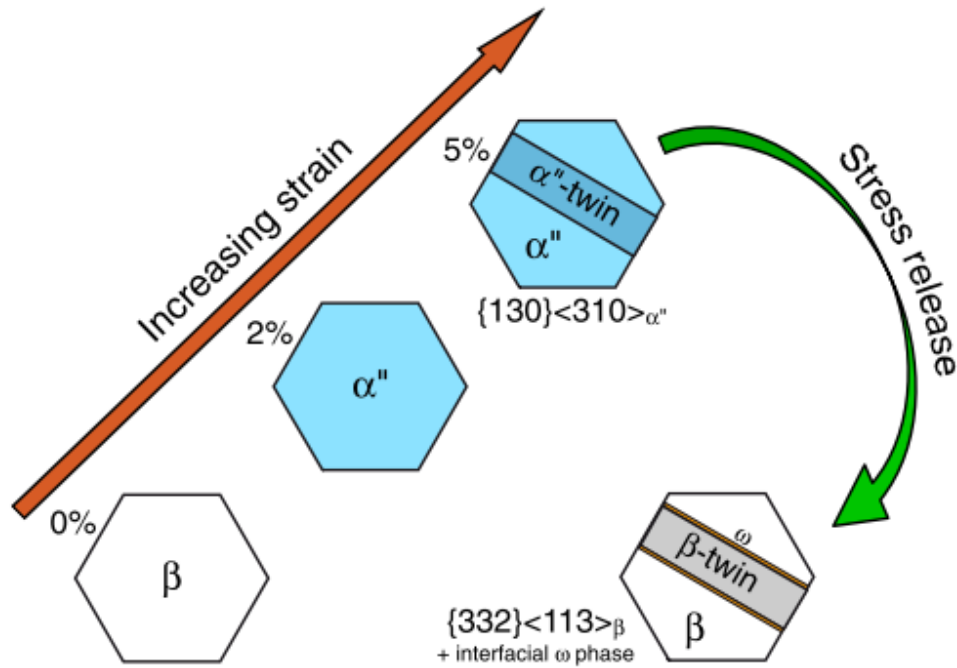


Figure 1-15 : Illustration schématique de la formation de $\{332\}\langle 113\rangle_{\beta}$ à partir de la réversion d'une macle $\{130\}\langle 310\rangle_{\alpha''}$ [42]

Actuellement, aucun consensus n'est établi sur le mécanisme de maclage $\{332\}\langle 113\rangle$, puisque aucun modèle n'a été expérimentalement validé.

Une étude plus poussée de cette phase martensitique doit se faire dans des conditions d'essais « in situ », afin de mieux comprendre son rôle éventuel dans le maclage $\{332\}\langle 113\rangle$. En effet, Kajiwara et Kikuchi [43], [44] ont montré que durant la phase de décharge, la phase α'' se réverse en phase parente (ici β_T) tout en laissant derrière elle une série de dislocations (i.e, à l'intérieur de la macle). Ce phénomène peut être aisément observé au MET pour de faibles niveaux de déformation.

Les images de la Figure 1-13(d), (e), (f) illustrent les distorsions locales du réseau grâce au KAM. On constate que ces distorsions sont positionnées essentiellement au bord des joints de macles ainsi qu'aux extrémités en tête de macles, et aux interactions macles-joints de grains. L'intérieur des macles est également perturbé par de nombreuses distorsions. Un mécanisme possible pour accommoder une concentration de contrainte locale est une relaxation de nature plastique par le glissement de dislocations. Les interfaces matrice/macles et macles/joints de grain où de fortes distorsions angulaires existent engendrent une quantité importante de dislocations. Une étude complète de ces dislocations au MET serait nécessaire pour définir leur mode de formation. Une des signatures possibles de la présence de ces dislocations d'interfaces (dislocations géométriquement nécessaires) qui sont par nature très polarisées, est la présence d'un écrouissage de nature cinématique et est accessible par modification des chemins de

déformation. Nous avons essayé de progresser dans cette voie en conduisant une première série de tests Bauschinger sur l'alliage TCS..

1.5. Influence du chemin de déformation : L'effet Bauschinger

Bauschinger est le premier, en 1881 [45], à avoir montré que « après la déformation d'un matériau métallique, la limite d'élasticité est plus élevée pour un chargement effectué dans une direction définie, que pour celle d'un second chargement effectué dans le sens opposé ». L'effet Bauschinger est cependant plus qu'un simple abaissement de limite d'élasticité en chargement inverse, après une prédéformation plastique. Ce type de test engendre également une modification complète du comportement à l'écroutissage au cours du second chargement.

Mandel [46] propose un modèle rhéologique simple qui rend compte de l'écroutissage et de l'effet Bauschinger. Ce modèle est constitué d'un patin visqueux P dont la résistance au glissement est s , et de deux ressorts R_1 et R_2 (Figure 1-16(a)). Le système mécanique ainsi défini présente un domaine élastique initial allant de $-S$ à $+S$. Si on augmente l'effort Q au-delà de la résistance au glissement du patin s , le ressort R_2 subit une tension X_0 qui subsiste après décharge : c'est la contrainte résiduelle. En valeur absolue, la limite d'élasticité en traction est accrue et la limite d'élasticité en compression est réduite : c'est l'effet Bauschinger (Figure 1-14(b)).

Plusieurs hypothèses basées essentiellement sur les notions de contraintes internes et résiduelles sont avancées pour expliquer l'effet Bauschinger. Dans un grain individuel, la déformation plastique est généralement localisée dans des bandes de glissement séparées par des zones très peu déformées. Il se crée alors des contraintes résiduelles entre les bandes de glissement et la matrice adjacente, dues aux incompatibilités de déformation entre ces deux types de zones [47].

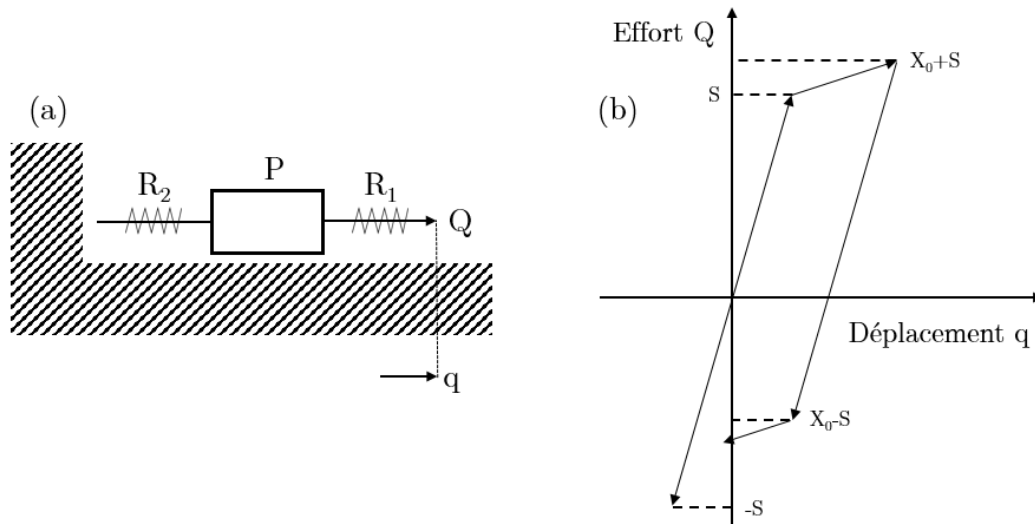


Figure 1-16 : (a) Modèle rhéologique de Mandel ; (b) Courbe effort-déplacement du modèle rhéologique [46]

Dans un polycristal, aux contraintes internes précédemment décrites pour les grains individuels, se superposent des contraintes internes résultant des incompatibilités de déformations entre grains adjacents, dues à leurs orientations différentes par rapport à la direction de sollicitation. Ces deux interprétations de l'effet Bauschinger rejoignent la notion de dislocations statistiquement stockées et de dislocations géométriquement nécessaires. Pour accommoder globalement la contrainte macroscopiquement appliquée, un écrouissage réparti de manière relativement homogène dans tout le volume est nécessaire. Cet écrouissage est communément appelé écrouissage isotrope. En revanche, pour accommoder les incompatibilités de déformation entre deux zones différentes dans un grain ou entre grains, des dislocations géométriquement nécessaires apparaissent au voisinage des interfaces conduisant à un écrouissage dit cinématique. Ce sont ces dernières dislocations, favorisées par la présence de contraintes résiduelles aux joints de grains ou dans notre cas, aux joints de macles, qui sont à l'origine d'une asymétrie de comportement, donc d'un effet Bauschinger.

En premier lieu, un essai de cisaillement simple monotone en traction est effectué sur les 3 alliages TRIP/TWIP afin de caractériser leur module de cisaillement G , de vérifier leur tenue mécanique et de déterminer les précontraintes à appliquer pour la suite des expériences. Ces essais sont menés sur une machine de traction classique avec un dispositif d'amarrage spécifique. La fixation ne se fait pas sur les parties supérieure et inférieure de l'éprouvette mais selon deux bandes parallèles à l'axe de traction, visibles sur la figure 1-17, de part et d'autre de l'axe de traction. Les courbes de cisaillement sont reportées sur la Figure 1-17, où l'on peut distinguer le comportement non monotone de la contrainte dans la partie plastique, caractéristique de l'écrouissage du matériau. Les valeurs de module de cisaillement déterminées sont $G=30\text{GPa}$ et $G=25\text{GPa}$ pour les alliages TCS/TVCA et TCA respectivement. Les précontraintes à appliquer pour la suite des essais sont prises à $\nu = 12$ et 20% , ce qui correspond à

une précontrainte en début d'érouissage et au pic d'érouissage. Le passage des valeurs τ - γ en σ_v - ε_v est possible grâce aux critères de Von Mises :

$$\varepsilon_v = \gamma / \sqrt{3} \text{ et } \sigma_v = \tau \times \sqrt{3}$$

La sollicitation par cisaillement engendre un faciès de rupture selon un plan incliné de 45° par rapport au plan de l'éprouvette mais qui contient l'effort de traction (Figure 1-17), ce qui diffère d'une traction uniaxiale classique, où la rupture se produit selon un plan incliné de 45° mais perpendiculaire à l'effort de traction.

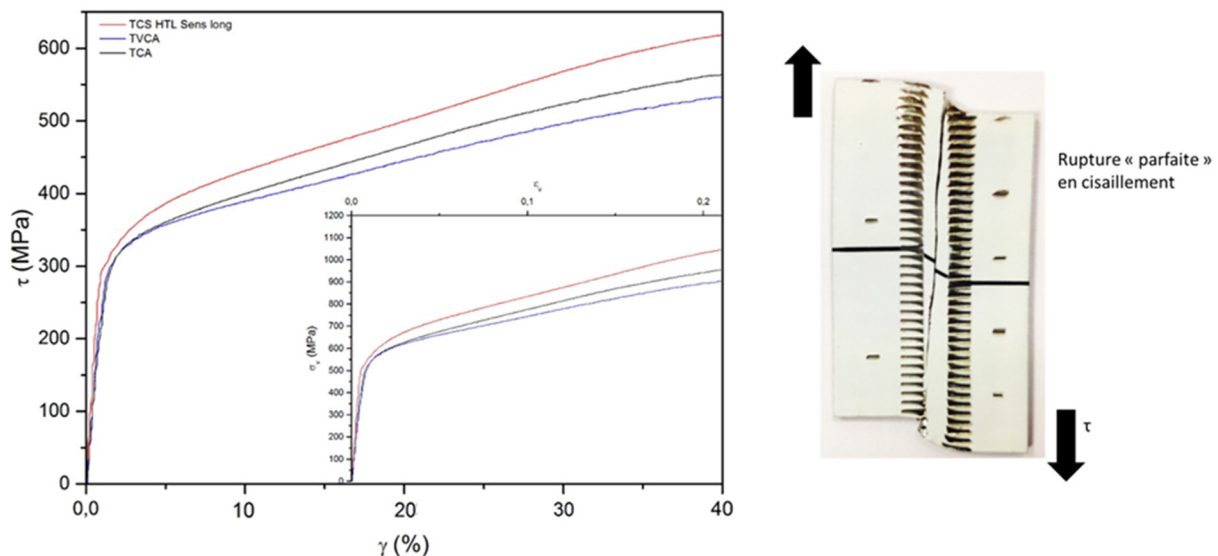


Figure 1-17 : A gauche, courbes en cisaillement simple monotone des alliages TRIP/TWIP. A droite, photographie d'une éprouvette TCS de cisaillement après rupture « parfaite ».

Pour étudier l'effet Bauschinger en conditions uniaxiales, des cycles de traction-compression sont pratiqués avec le même dispositif. Ce type d'essai est appelé « essai Bauschinger type », et se définit par un premier chargement jusqu'à une prédéformation plastique dans un sens (traction ou compression) suivi d'un second chargement en sens inverse (déchargement puis chargement en sens inverse). Pour étudier l'effet Bauschinger, on compare les courbes de premier et second chargements, ce sont les différences de profil entre ces deux parties de courbes qu'il convient alors de caractériser (Figure 1-18).

Pour décrire l'effet Bauschinger, de nombreux paramètres plus ou moins pertinents ont été proposés et s'expriment en terme de contraintes, de déformations et/ou d'énergies. Ces paramètres sont plus exactement des « indicateurs » permettant de caractériser l'effet Bauschinger. Ils ne sont pas analogues ni concurrents mais complémentaires les uns des autres. Pour notre part, nous avons choisi d'utiliser les paramètres Bauschinger proposés par Abel [48], ainsi que les calculs d'écrouissage isotrope et cinématique du modèle micromécanique de Bate & Wilson [49], [50].

Les calculs d'écroutissage isotrope (R) et cinématique (X) sont définis par les équations suivantes :

$$X = (\tau_P - \tau_R)/2 \text{ et } R = \tau_P - \tau_{\text{kin}} - \tau_0$$

Où, comme indiqué figure 1-18, τ_P est la contrainte d'écoulement à la fin de la courbe de traction, τ_R la limite élastique en cisaillement de la courbe en compression, et τ_0 la limite élastique en traction.

L'écroutissage isotrope correspond à la part des dislocations stockées au sein du matériau et générées aléatoirement, elles sont irréversibles et non-directionnelles [12]. L'écroutissage cinématique quant à lui provient des dislocations polarisées générées (i.e, dislocations géométriquement nécessaires) par les contraintes internes non relaxées (i.e, « backstress ») et qui participent à l'effet Bauschinger.

Les paramètres Bauschinger définis par Abel sont rappelés ci-dessous :

- Paramètre de contrainte : $\beta_\sigma = (\tau_P - \tau_R)/\tau_P$
- Paramètre de déformation : $\beta_\epsilon = \beta/\gamma_T$
- Paramètre d'énergie : $\beta_E = E_s/E_p$

Où, γ_T est la prédéformation plastique à contrainte nulle, β la déformation résiduelle entre les deux courbes de chargement, E_s la différence d'énergie de déformation plastique pour atteindre τ_P lors du second chargement, et E_p l'énergie de déformation plastique emmagasinée durant la prédéformation. Toutes ces variables sont définies graphiquement sur la courbe Figure 1-18(a).

Le paramètre β_σ permet de caractériser l'abaissement de limite d'élasticité du second chargement par rapport à une continuation du chargement dans le premier sens, et prend de plus en compte le signe de cette limite d'élasticité de second chargement. La valeur maximale possible est de 1, et signifie que l'effet Bauschinger est maximal.

Le paramètre β_ϵ caractérise l'écart en déformation entre les deux courbes de premier et second chargement, ramené à la prédéformation plastique. Le raisonnement suivant, proposé par Abel [48] permet de définir une borne supérieure pour ce paramètre. Si on suppose que N dislocations ont participé à la prédéformation plastique γ_P et si, ensuite, on déforme le matériau en sens inverse, on peut supposer que le même nombre de dislocations N participe à la déformation inverse, pour une variation de contrainte égale à 2 fois la précontrainte ; et si la déformation plastique est aussi facile dans un sens que dans l'autre, on peut admettre que la déformation plastique maximale atteinte dans ce second sens sera $2*\gamma_P$. On en déduit que la valeur maximale théorique de β_ϵ est 2. En l'absence d'effet Bauschinger, β et β_ϵ sont nuls.

Enfin, le paramètre β_E se définit comme l'énergie « récupérée » lors du second chargement E_s , rapportée à l'énergie « emmagasinée » lors du premier chargement E_p . En présence d'effet

Bauschinger, E_s représente l'énergie qu'il n'est pas nécessaire d'apporter lors du second chargement, parce qu'emmagasinee de manière « réversible » lors du premier chargement. En l'absence d'effet Bauschinger, E_s est nulle ainsi que β_E .

La Figure 1-18 illustre les courbes de traction-compression en cisaillement pour des prédéformations à $\gamma = 12\%$ et 20% . L'effet Bauschinger est visuellement marqué, avec une nette différenciation entre les courbes de premier et second chargement. Le calcul des paramètres utiles à l'étude sont regroupés dans le Tableau 1-3. Les trois indicateurs de l'effet Bauschinger (β_ϵ , β_σ , β_E) diminuent lorsque la précontrainte augmente, ce phénomène est observé également par Abel [48], cependant aucune explication n'a pu être proposée pour rendre compte de ce phénomène. Dans les alliages TRIP/TWIP, lorsque la déformation augmente jusqu'au pic d'écrouissage, cela signifie qu'il y a saturation des mécanismes primaires de déformation. L'effet Bauschinger étant relié à l'accommodation des interfaces par le biais des dislocations polarisées, plus on augmente le nombre de macles, plus celui-ci devrait logiquement augmenter (accommodation des incompatibilités de contraintes à l'interface macle/matrice). Or, plus le nombre de macles croît, plus l'espace entre deux interfaces diminue. La forêt de dislocations se densifie dans un faible espace dynamiquement réduit et les dislocations polarisées et statistiques s'entrecroisent et interagissent. Ainsi, l'hypothèse émise est la suivante : il existe un lien de saturation de l'effet Bauschinger entre le nombre d'interfaces et l'espace entre ces interfaces. De ce fait, lorsque la précontrainte augmente, pour un effet Bauschinger « constant », on observera une diminution des paramètres associés.

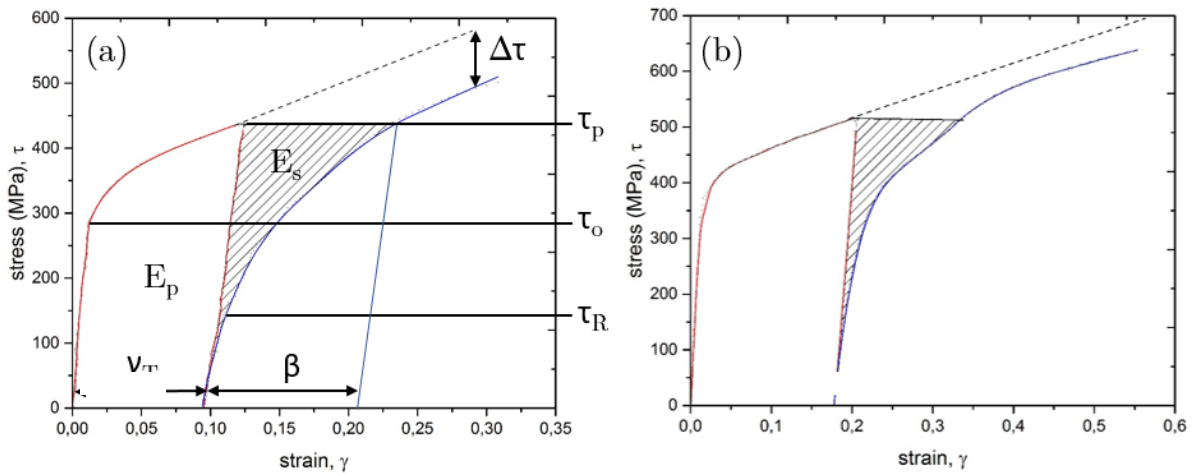


Figure 1-18 : Courbes de cisaillement Bauschinger TCS à $\gamma = 12\%$ (a) ; et $\gamma = 20\%$ (b)

Cisaillement Bauschinger pré-déformé à $\gamma = 12\%$				Cisaillement Bauschinger pré-déformé à $\gamma = 20\%$		
Alliage	TCS	TCA	TVCA	Alliage	TCS	TVCA
Limite élastique τ_0 (MPa)	285	240	270	Limite élastique τ_0 (MPa)	320	285
Contrainte écoulement τ_p (MPa)	435	390	415	Contrainte écoulement τ_p (MPa)	515	485
Limite élastique en compression τ_R (MPa)	145	90	125	Limite élastique en compression τ_R (MPa)	185	145
Ecroissage cinématique absolue X (MPa)	145	150	150	Ecroissage cinématique absolue X (MPa)	165	170
Ecroissage cinématique relatif X_{rel} (MPa)	0,33	0,38	0,35	Ecroissage cinématique relatif X_{rel} (MPa)	0,32	0,35
Ecroissage isotrope R (MPa)	5	0	0	Ecroissage isotrope R (MPa)	30	30
Paramètre de contrainte β_σ (valeur max 1)	0,66	0,77	0,7	Paramètre de contrainte β_σ (valeur max 1)	0,64	0,70
Paramètre de déformation β_ϵ (valeur max 2)	1,92	1,97	1,94	Paramètre de déformation β_ϵ (valeur max 2)	1,86	1,90
Paramètre d'énergie β_E (valeur max 1)	0,33	0,47	0,37	Paramètre d'énergie β_E (valeur max 1)	0,20	0,26
Adoucissement permanent $\Delta\tau$ (MPa)	100	120	80	Adoucissement permanent $\Delta\tau$ (MPa)	105	95

Tableau 1-3 : Valeurs des paramètres Bauschinger pour une prédéformation à $\gamma = 12$ et 20%

L'écroissage cinématique (X) n'augmente que très faiblement, tandis que l'écroissage cinématique relatif (X_{rel}), qui correspond à l'écroissage cinématique (X) divisé par τ_p , reste constant entre les deux niveaux de prédéformation. A l'inverse, l'écroissage isotrope augmente. Cette observation est en adéquation avec l'hypothèse formulée précédemment, car seul l'écroissage cinématique participe à l'effet Bauschinger. Bouaziz et al. [51] sur les aciers TWIP, ont également un « backstress » qui tend à se stabiliser pour une prédéformation qui augmente. L'écroissage isotrope (R), augmente à partir du moment où il y a saturation des interfaces macle/matrice.

Une dernière variable, non encore définie au préalable, et en lien avec l'écroissage cinématique, est l'adoucissement permanent $\Delta\tau$. Cet adoucissement observé lors de l'effet Bauschinger, a été prédit, à l'origine, par Orowan [52] en 1959, qui a postulé que si les dislocations qui s'accumulent sur des obstacles forts sont responsables de l'écroissage, alors l'accumulation héritée du premier chargement sera annihilée et une partie de cette déformation utilisée sera retrouvée lors de la déformation inverse. L'adoucissement permanent est exprimé comme la différence de contraintes entre les courbes des deux chargements lorsqu'elles sont suffisamment parallèles [49], [53]. On peut noter que l'adoucissement permanent suit la même logique et la même évolution que les paramètres précédemment énoncés.

IV.2 Discussion

Comme attendu par notre stratégie de conception des alliages, les alliages TCS/TCA/TVCA présentent un comportement mécanique qui repose sur une combinaison de mécanismes de déformation tels que les effets TRIP, TWIP ainsi que le glissement d'une grande densité de dislocations. Etant donné la complexité du processus de déformation, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées de manière complémentaires et à différentes échelles pour étudier l'activation de ces mécanismes et leurs éventuels effets synergiques. Deux mécanismes principaux ont été clairement identifiés : la formation de la martensite sous contrainte α'' , et plusieurs modes différents de maillage mécanique.

La phase ω induite sous contrainte (ω_D) est également dans l'absolu un mécanisme de déformation potentiel, cependant en raison de sa taille et de son existence uniquement à de faible taux de déformation [18], cette phase reste difficile à caractériser et nous pouvons supposer qu'elle intervient en définitive assez peu dans le comportement mécanique macroscopique de nos matériaux. Un des points potentiellement intéressants est néanmoins la nature de son rôle vis-à-vis de la germination des macles mécaniques. Celui-ci est encore mal connu, même si il est régulièrement cité dans de nombreux travaux de recherche [23], [54]–[60].

La chronologie des mécanismes de déformation au cours de la sollicitation mécanique peut être découpée en 4 stades (Tableau 2-1) selon l'équation de Min et al. [24], et illustrée de façon schématique (Figure 2-1) comme dans les travaux de Sun et al. [18]. L'équation de contrainte du système est définie de la façon suivante :

$$\sigma_{(\epsilon)} = \sigma_0 + \frac{K_1}{\sqrt{\Lambda_{(\epsilon)}}} + K_2 \sqrt{\rho_{(\epsilon)}}$$

Où, σ_0 est le seuil d'élasticité, K_1 et K_2 des constantes, Λ le parcours moyen des dislocations, et ρ la densité de dislocations.

Le Stade I se découpe en 2 temps. Un premier temps au cours du début de l'écoulement plastique, où la facilité de formation des macles primaires associée à une diminution rapide du parcours moyen des dislocations conduit à un écrouissage important. Ce phénomène est suivi de la formation de phase martensitique α'' , dont les interfaces avec la phase β génèrent à priori un grand nombre de dislocations, et conduit à l'apparition d'un plateau observable sur les courbes de traction. Puis, un deuxième temps, où le taux de maillage primaire commence à ralentir, conduisant à une diminution de l'écrouissage. Au cours du Stade II, le taux de maillage primaire continue toujours de ralentir, mais simultanément, le maillage secondaire et les intersections de macles gagnent en intensité ce qui diminue d'autant plus le libre parcours moyen des dislocations, amenant un regain d'écrouissage. Dans les deux stades I et II,

l'équation de contrainte du système est dominée majoritairement par le terme en $1/\sqrt{\Lambda}$, qui fait référence à l'effet Hall & Petch dynamique.

Cet effet Hall & Petch dynamique a été initialement étudié dans les aciers TWIP [11], [51], [61]–[63], et s'explique par le fait que les joints de macles peuvent être associés à des obstacles similaires à des joints de grains infranchissables, bloquant le passage des dislocations. Dans les alliages de titane, Rusakov et al. [25] ont montré que le maclage $\{332\}\langle 113\rangle$ est une barrière efficace aux dislocations du type $a/2\langle 111\rangle$.

	Région ε	Phases	Mécanismes de déformation dominant	Effet dynamique
Etat initial	0	$\beta + \omega_{\text{ath}}$	/	/
Stage I	0–~0,03	$\beta + \omega_{\text{ath}} + \alpha''$ + ω_D	Maclage primaire+Lamelles Martensitiques+Omega+Glissement	H&P+Composite
Stage II	~0,03–~0,12	$\beta + \alpha''$	Intersection $\{332\}\langle 113\rangle$ +Lamelles Martensitiques+Maclage secondaire+Glissement	H&P+Composite
Stage III	~0,12– ε_R	$\beta + \alpha''$	Maclage secondaire+Glissement	Composite
Stage IV	$>\varepsilon_R$	$\beta + \alpha''$	Localisation du glissement	Composite

Tableau 2-1 : Phénomènes microstructuraux lors de la déformation plastique

Cet effet dynamique agit en synergie avec un deuxième effet, appelé l'effet Basinski [63], [64], qui fait intervenir la notion de matrice composite. Basinski et al. [64] ont proposé que la transformation d'une dislocation mobile en dislocation fixe devait augmenter la dureté de la région maclée. Ainsi, la macle formée dans une matrice contrainte est attendue comme étant plus dure que la région adjacente non maclée du même grain. Au cours de la déformation se forme ainsi une microstructure composite, avec une matrice composée de la phase mère β et des renforts composés des macles β .

Pour bien expliquer la synergie de ces deux effets, une illustration schématique et phénoménologique est représentée sur la Figure 2-2. Soit un grain non déformé de diagonale λ_0 (A) sur lequel est appliquée une contrainte σ . L'accommodation de la contrainte se fait par germination de macles qui divisent la distance initiale λ_0 en λ_1 (λ_0) (B) : c'est l'effet Hall&Petch dynamique qui induit une diminution continue du libre parcours moyen des dislocations au cours de la déformation. Les interfaces nouvellement créées entre les macles et la matrice génèrent alors des contraintes internes qui sont accommodées dans la matrice β par des empilements de dislocations polarisées qu'on appelle les dislocations géométriquement nécessaires et qui contribuent à un écrouissage local de cette matrice β autour des macles (C) : c'est l'effet Composite dynamique. Une nouvelle macle va donc devoir croître dans une zone non écrouie pour accommoder la contrainte externe (D), qui à son tour diminue la distance λ_1 en λ_2 (λ_1), et va engendrer des dislocations polarisées (E). Il y a donc une synergie « cyclique » très forte entre ces deux effets dynamiques.

De plus, c'est l'effet composite dynamique qui est responsable de l'écroissage cinématique du matériau. Lors de la création d'une nouvelle interface entre une macle et la matrice, toutes deux ayant des comportements mécaniques différents, un gradient de contrainte va apparaître. La relaxation de ce gradient est possible par l'émission de dislocations géométriquement nécessaires, qui étant polarisées, participent à l'effet Bauschinger, étudié en IV.1.5.

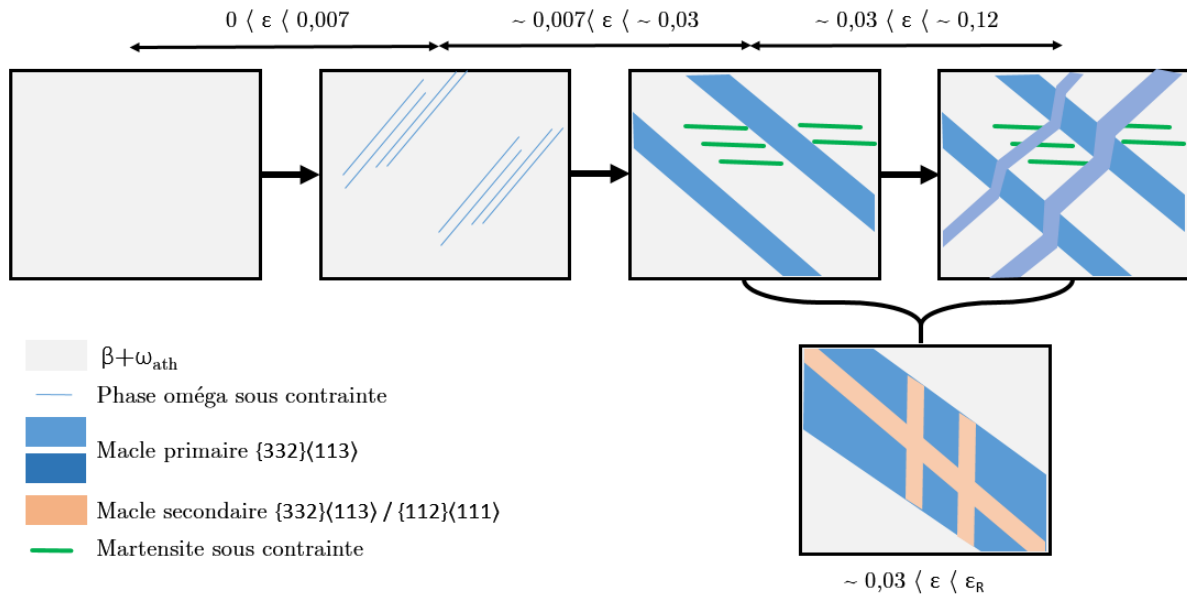


Figure 2-1 : Illustration schématique de la déformation d'un alliage TRIP/TWIP sous tension. La séquence d'activation est montrée depuis l'état initial jusqu'au pic d'écroissage (Stade I-II).

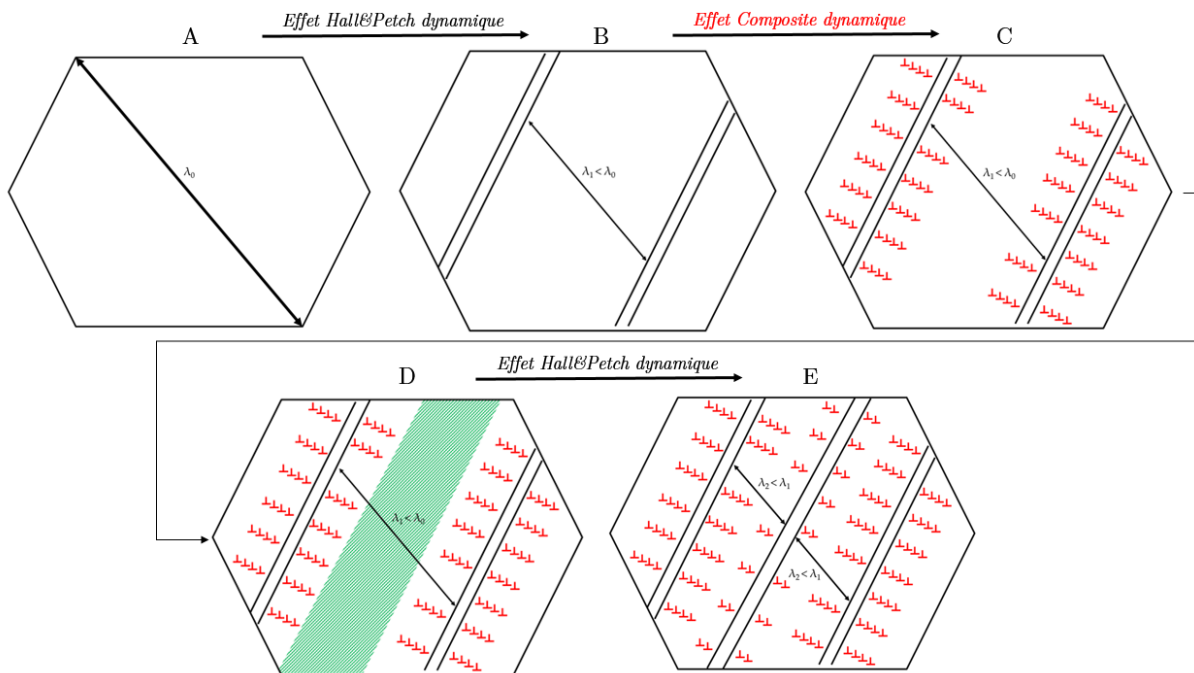


Figure 2-2 : Illustration schématique et phénoménologie de la synergie des effets dynamiques Hall-Petch et Basinski (Composite).

Le stade III se caractérise par une fraction volumique de macles et un espace inter-macles presque constant. Cela pourrait indiquer que toutes les activités de maclage primaire sont fortement ralenties voire stoppées. Cependant, la densité de dislocations continue de croître au vue du nombre d'interfaces présentes dans le matériau, et de la nécessité d'accommoder les contraintes engendrées. A ce stade, le matériau ne se durcit plus que par l'interaction dislocation-macle et dislocation-dislocation, et le taux d'écroissage quant à lui devient monotone, ce qui se traduit par une pente nulle, car le libre parcours moyen ne varie plus ou très faiblement. Au cours de ce stade de déformation, l'équation de contrainte est dominée presque essentiellement par le terme en $\sqrt{\rho}$. Il est cohérent d'émettre l'hypothèse que ce terme fait partie de l'effet composite dynamique, qui se traduit par l'accumulation de dislocations aux interfaces. Enfin, le stade IV correspond à la localisation de la déformation dans une région de l'éprouvette (i.e, striction), qui entraîne la rupture.

Un dernier point général qui n'a pas encore été abordé, concerne l'effet de la texture du matériau sur les propriétés mécaniques. Nous avons vu dans le chapitre précédent, que ces alliages présentent une texture relativement marquée selon la fibre γ . Cette fibre se traduit par un nombre de directions $\langle 111 \rangle$ parallèles à la direction normale statistiquement élevée. De par l'étude des facteurs de Schmid, nous avons mis en évidence qu'une orientation de grain proche des pôles (111) ou (101), se traduit par des valeurs proches de 0,5. Ainsi, les alliages TRIP/TWIP possèdent une texture qui semble favorable au maclage, et de part la faible désorientation intergranulaire, permet un transfert facile des macles d'un grain au grain voisin. Cette texture marquée nous permet également de faire l'hypothèse que l'effet Bauschinger observé sur nos échantillons est essentiellement lié à un effet de type Composite dynamique, et de façon moindre à l'accommodation des contraintes angulaires entre deux grains voisins.

Résumé

Nous avons étudié au cours de ce chapitre, les premiers stades de déformation de la phase β -métastable des nouveaux alliages TRIP/TWIP élaborés. Nous avons analysé et caractérisé les différents mécanismes de déformation présents : le maclage, la transformation martensitique sous contrainte et le glissement de dislocations.

Nous avons mis en évidence l'écroissage important et particulier de ces alliages, qui se compose d'une part isotrope et d'une autre part cinématique. Cet écroissage peut être principalement expliqué par le biais de deux effets dynamiques, c'est-à-dire liés à une évolution de la microstructure en cours de déformation : un effet Hall & Petch et un effet Composite. L'un comme l'autre agissent de façon synergétique, et conduisent à un raffinement dynamique de la microstructure conduisant à un fort durcissement structural en cours de déformation.

L'activation des différents systèmes de maclage au sein des grains lors de la déformation répond à un facteur d'orientation préférentiel, appelé Facteur de Schmid. Ce facteur conditionne les variants potentiellement activables selon l'orientation du grain par rapport à l'axe de sollicitation. Nous avons pu voir également la présence de phase martensitique en bord de macle, lors de cartographies EBSD. Une hypothèse a été émise selon laquelle la phase martensitique est le résultat d'une transformation $\beta_T \rightarrow \alpha'$ dont la réorientation permet de stabiliser ou accommoder la contrainte élastique engendrée sur la marche/terrasse en proche surface. Des investigations plus poussées seraient nécessaires pour caractériser ce mécanisme.

Finalement, une discussion sur la chronologie des mécanismes de déformation de ces alliages, basée sur les observations expérimentales a été formulée. Il est important de se rappeler que la force de ces alliages est aussi responsable de leur difficulté de compréhension. L'activation « simultanée » de plusieurs mécanismes de déformation donne au matériau un potentiel important pour accommoder la déformation, mais rend complexe la déconvolution de la part de chacun d'entre eux à l'écroissage et à la déformation plastique.

Références Chapitre IV

- [1] F. Lani, Q. Furnémont, T. Van Rompaey, F. Delannay, P. J. Jacques, and T. Pardoen, “Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: II. Micromechanical modelling,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 11, pp. 3695–3705, 2007.
- [2] P. J. Jacques, Q. Furnémont, F. Lani, T. Pardeon, and F. Delannay, “Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I . Characterization and mechanical testing,” *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 3681–3693, 2007.
- [3] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, and L. W. Meyer, “High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application,” *Int. J. Plast.*, vol. 16, no. 10, pp. 1391–1409, 2000.
- [4] G. Gilles, W. Hammami, V. Libertiaux, O. Cazacu, J. H. Yoon, T. Kuwabara, a. M. Habraken, and L. Duchêne, “Experimental characterization and elasto-plastic modeling of the quasi-static mechanical response of TA-6V at room temperature,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 48, no. 9, pp. 1277–1289, 2011.
- [5] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E. F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P. . Jacques, and F. Prima, “A new titanium alloy with a combination of high strength , high strain hardening and improved ductility,” *Scr. Mater.*, vol. 94, pp. 17–20, 2015.
- [6] M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P. J. Jacques, and F. Prima, “On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects,” *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 749–752, 2012.
- [7] C. Brozek, F. Sun, P. Vermaut, Y. Millet, A. Lenain, D. Embury, P. J. Jacques, and F. Prima, “A β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical properties,” *Scr. Mater.*, vol. 114, pp. 60–64, 2016.
- [8] K. Renard, H. Idrissi, D. Schryvers, and P. J. Jacques, “On the stress state dependence of the twinning rate and work hardening in twinning-induced plasticity steels,” *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 12, pp. 966–971, 2012.
- [9] H. Idrissi, K. Renard, L. Ryelandt, D. Schryvers, and P. J. Jacques, “On the mechanism of twin formation in Fe-Mn-C TWIP steels,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 7, pp. 2464–2476, 2010.
- [10] Y. Combres, “Propriétés du titane et de ses alliages,” *Tech. l’ingénieur*, 1999.
- [11] K. Renard and P. J. Jacques, “On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 542, pp. 8–14, 2012.
- [12] H. Mecking and U. F. Kocks, “Kinetics of flow and strain-hardening,” *Acta Metall.*, vol.

- 29, pp. 1865–1875, 1981.
- [13] S. Miyazaki, K. Otsuka, and Y. Suzuki, “Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at%Ni alloy,” *Scr. Metall.*, vol. 15, no. 4, pp. 287–292, 1981.
- [14] P. Laheurte, “Contribution à l’étude du comportement pseudo-élastique d’un alliage de titane beta metastable, applications aux arcs orthodontiques,” 2003.
- [15] D. C. Zhang, J. G. Lin, W. J. Jiang, M. Ma, and Z. G. Peng, “Shape memory and superelastic behavior of Ti-7.5Nb-4Mo-1Sn alloy,” *Mater. Des.*, vol. 32, pp. 4614–4617, 2011.
- [16] M. J. Lai, C. C. Tasan, and D. Raabe, “On the mechanism of { 332 } twinning in metastable b titanium alloys,” *Acta Mater.*, vol. 111, pp. 173–186, 2016.
- [17] M. J. Lai, C. C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L. F. Huang, and D. Raabe, “Origin of shear induced β to ω transition in Ti-Nb-based alloys,” *Acta Mater.*, vol. 92, pp. 55–63, 2015.
- [18] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Laillé, P. Castany, C. Curfs, P. J. Jacques, and F. Prima, “Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects,” *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 6406–6417, 2013.
- [19] F. Sun, F. Prima, and T. Gloriant, “High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 4262–4269, 2010.
- [20] A. Gysler, G. Lütjering, and V. Gerold, “Deformation behavior of age-hardened Ti-Mo alloys,” *Acta Metall.*, vol. 22, pp. 901–909, 1974.
- [21] S. Hanada, M. Ozeki, and O. Izumi, “Deformation characteristics in beta phase Ti-Nb alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. May, pp. 789–795, 1985.
- [22] S. Hanada and O. Izumi, “Deformation behaviour of retained beta phase in beta-eutectoid Ti-Cr alloys,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 4131–4139, 1986.
- [23] X. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, “Effect of Deformation-Induced omega Phase on the Mechanical Properties of Metastable beta-Type Ti-V Alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 53, no. 8, pp. 1379–1384, 2012.
- [24] X. Min, X. Chen, and K. Tsuchiya, “Mechanism of twinning-induced plasticity in beta-type Ti-15Mo alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 5, pp. 393–396, 2013.

-
- [25] G. M. Rusakov, A. V. Litvinov, and V. S. Litvinov, “Deformation twinning of titanium beta-alloys of transition class,” *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 48, no. 13, pp. 244–251, 2006.
- [26] A. W. Sleeswyk, “Emissary dislocations: theory and experiments on the propagation of deformation twins in alpha-iron,” *Acta Metall.*, vol. 10, 1962.
- [27] A. W. Sleeswyk, “Emissary dislocation-twin interactions and twin growth,” *Acta Metall.*, vol. 12, 1964.
- [28] G. M. Rusakov and V. S. Litvinov, “Intersection of deformation twins $\{332\}\langle 113\rangle$ in titanium beta-alloys,” *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 93, no. 5, pp. 17–24, 2002.
- [29] M. Ahmed, D. Wexler, G. Casillas, M. Ivasishin, and E. V Pereloma, “The influence of beta phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti – 10V – 3Fe – 3Al alloy,” *Acta Mater.*, vol. 84, pp. 124–135, 2015.
- [30] E. Bertrand, P. Castany, I. Péron, and T. Gloriant, “Twinning system selection in a metastable β -titanium alloy by Schmid factor analysis,” *Scr. Mater.*, vol. 64, pp. 1110–1113, 2011.
- [31] X. H. Min, K. Tsuzaki, S. Emura, T. Sawaguchi, S. Ii, and K. Tsuchiya, “ $\{332\}\langle 113\rangle$ Twinning system selection in a beta-type Ti-15Mo-5Zr polycrystalline alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 579, pp. 164–169, 2013.
- [32] J. W. Christian and S. Mahajan, “Deformation twinning,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 1–157, 1995.
- [33] S. Godet, L. Jiang, A. A. Luo, and J. J. Jonas, “Use of Schmid factors to select extension twin variants in extruded magnesium alloy tubes,” *Scr. Mater.*, vol. 55, pp. 1055–1058, 2006.
- [34] S. I. Wright, M. M. Nowell, and D. P. D. P. Field, “A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction,” *Microsc. Microanal.*, vol. 17, no. February 2016, pp. 316–329, 2011.
- [35] J. Kadkhodapour, S. Schmauder, D. Raabe, S. Ziaei-rad, U. Weber, and M. Calcagnotto, “Experimental and numerical study on geometrically necessary dislocations and non-homogeneous mechanical properties of the ferrite phase in dual phase steels,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 11, pp. 4387–4394, 2011.
- [36] A. Wimmer, W. Heinz, T. Detzel, W. Robl, M. Nellessen, C. Kirchlechner, and G. Dehm, “Cyclic bending experiments on free-standing Cu micron lines observed by electron backscatter diffraction,” *Acta Mater.*, vol. 83, pp. 460–469, 2015.
- [37] X. Min, S. Emura, X. Chen, X. Zhou, K. Tsuzaki, and K. Tsuchiya, *Deformation*

- microstructural evolution and strain hardening of differently oriented grains in twinning-induced plasticity β titanium alloy*. Elsevier, 2016.
- [38] M. F. Ashby, “The deformation of plastically non-homogeneous materials,” *Philos. Mag.*, vol. 21, no. 170, p. 399, 1970.
- [39] M. Y. Gutkin, K. N. Mikaelyan, and V. E. Verijenko, “Heterogeneous nucleation of martensite near free surface,” *Acta Mater.*, vol. 49, pp. 3811–3819, 2001.
- [40] Y. U. Wang, Y. M. Jin, and A. G. Khachaturyan, “The effects of free surfaces on martensite microstructures: 3D phase field microelasticity simulation study,” *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 1039–1050, 2004.
- [41] Y. Takemoto, M. Hida, and A. Sakakibara, “Martensitic planar 332 113-line twin in beta type Ti-Mo alloy,” *J. Jap.*, vol. 11, pp. 1072–1078, 1996.
- [42] P. Castany, Y. Yang, E. Bertrand, and T. Gloriant, “Reversion of a Parent (130)<310> Martensitic Twinning System at the Origin of (332)<113> β Twins Observed in Metastable β Titanium Alloys P,” *Phys. Rev. Lett.*, no. December, pp. 1–6, 2016.
- [43] S. Kajiwara and T. Kikuchi, “Dislocation structures produced by reverse martensitic transformation in a Cu-Zn alloy,” *Acta Metall.*, vol. 30, pp. 589–598, 1982.
- [44] S. Kajiwara and T. Kikuchi, “Reversible movement of the austenite- martensite interface and dislocation structures in reverse-transformed austenite in Fe-Ni-C alloys,” *Philos. Mag. A*, vol. 48, pp. 509–526, 1983.
- [45] J. Bauschinger, “« Ueber die Veranderung der Elasticitatsgrenze und des Elasticitatsmodulus verschiedener Metalle (On the changes of the Elastic Limit and Elastic Modulus of Various Metals) »,” *Civil. N.F.*, vol. 27, no. 19, pp. 289–348, 1881.
- [46] J. Mandel, “Contribution théorique à l’étude de l’érouissage et des lois de l’écoulement plastique,” in *Proc. 11th Int. Congre. of Appl. Mech.*, 1964.
- [47] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*. 1948.
- [48] A. Abel and H. Muir, “The Bauschinger effect and discontinuous yielding,” *Philos. Mag.*, vol. 26, no. 2, 1972.
- [49] P. S. Bate and D. V Wilson, “Analysis of the bauschinger effect,” *Acta Metall.*, vol. 34, no. 6, pp. 1097–1105, 1986.
- [50] D. V. Wilson and P. S. Bate, “Identification of the mean internal stress from the Bauschinger effect,” *Scr. Metall.*, vol. 20, pp. 1529–1533, 1986.
- [51] O. Bouaziz, S. Allain, and C. Scott, “Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels,” *Scr. Mater.*, vol. 58, pp.

- 484–487, 2008.
- [52] E. Orowan, “Internal Stresses and Fatigue in Metals,” in *General Motors symp.*, 1959, p. 59.
- [53] J. D. Atkinson, L. M. Brown, and W. M. Stobbs, “The work-hardening of copper-silica : IV . The Bauschinger effect and plastic relaxation,” *Philos. Mag.*, vol. 30, no. 6, p. 1247, 1974.
- [54] X. L. Wang, L. Li, W. Mei, W. L. Wang, and J. Sun, “Dependence of stress-induced omega transition and mechanical twinning on phase stability in metastable β Ti-V alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 107, pp. 149–155, 2015.
- [55] A. G. Jackson, “On the relationship between omega phase and twinning in BCC structures,” *Scr. Metall.*, vol. 22, no. c, pp. 313–316, 1988.
- [56] H. Xing and J. Sun, “Mechanical twinning and omega transition by $\langle 111 \rangle \{112\}$ shear in a metastable beta titanium alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 111–114, 2008.
- [57] L. M. Hsiung and D. H. Lassila, “Shock-induced deformation twinning and omega transformation in tantalum and tantalum-tungsten alloys,” *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 4851–4865, 2000.
- [58] T. S. Kuan, R. R. Ahrens, and S. L. Sass, “The Stress-induced omega phase transformation in Ti-V alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. September, pp. 1767–1774, 1975.
- [59] P. Laheurte, F. Prima, A. Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary, and E. Patoor, “Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 565–573, 2010.
- [60] Y. Takemoto, I. Shimizu, A. Sakakibara, M. Hida, and Y. Mantani, “Tensile Behavior and Cold Workability of Ti-Mo Alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 5, pp. 1571–1576, 2004.
- [61] A. Bintu, G. Vincze, C. R. Picu, A. B. Lopes, J. J. Grácio, and F. Barlat, “Strain hardening rate sensitivity and strain rate sensitivity in TWIP steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 629, pp. 54–59, 2015.
- [62] S. Allain and O. Bouaziz, “Microstructure based modeling for the mechanical behavior of ferrite-pearlite steels suitable to capture isotropic and kinematic hardening,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 496, no. 1–2, pp. 329–336, 2008.
- [63] G. Dini, A. Najafizadeh, R. Ueji, and S. M. Monir-vaghefi, “Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size,” *Mater. Des.*, vol.

31, no. 7, pp. 3395–3402, 2010.

- [64] Z. S. Basinski, M. S. Szczerba, M. Niewczas, J. D. Embury, and S. J. Basinski, “The transformation of slip dislocations during twinning of copper-aluminum alloy crystals,” *Rev. métallurgie*, vol. 94, 1997.

Chapitre V

Etude des propriétés de l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Sn au cours d'essais dynamiques

Au cours du chapitre IV, nous nous sommes essentiellement attachés à l'analyse des différents mécanismes de déformation dans les alliages TRIP/TWIP. Les premiers essais ont donc été effectués au cours d'essais en conditions quasi-statiques et en utilisant des modes de sollicitation simples (en traction uniaxiale ou en cisaillement pur). Les résultats préliminaires montrent un comportement mécanique tout à fait particulier combinant un très fort écrouissage et une ductilité bien supérieure aux autres familles d'alliages de titane. Il nous a semblé intéressant, dans ce **chapitre V**, de prolonger ce travail par une étude complémentaire de la résistance à l'endommagement de cette famille d'alliages. Nous avons fait le choix de nous focaliser sur l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Sn et cette étude s'est basée principalement sur des essais de résilience et de ténacité, ainsi que sur des essais de type balistique afin d'évaluer l'effet de la vitesse de sollicitation sur les mécanismes activés lors de la déformation. Pour certains des essais, les résultats sur cet alliage ont été systématiquement comparés à ceux recueillis sur différents alliages de titane plus classiques.

Introduction

Après avoir caractérisé les mécanismes de déformation de nos alliages dans des conditions de sollicitation simples et en conditions quasi-statiques, nous avons cherché à évaluer leur comportement à la fois pour des modes de sollicitation plus complexes (la résistance aux impacts, ou la résistance à la propagation d'une fissure sur un échantillon pré-entaillé) ou encore pour des sollicitations à très grande vitesse de type balistique. Il est important de signaler que nous n'avons pas pu conduire, dans le contexte de cette étude, l'analyse complète et en profondeur que ces points auraient tous mérités, mais dans le cadre de visées applicatives, il nous a paru important de « situer » nos alliages par rapport aux autres familles d'alliages de titane, du point de vue de leur propriétés et en vue de travaux futurs plus poussés et possiblement dédiés à chacun de ces modes de sollicitation complexes. Une des applications visées et protégées par le brevet sur ces alliages concerne les carters de rétention du turbo-réacteur, c'est à dire l'enveloppe extérieure de celui ci. Pour cette application, le cahier des charges exige l'emploi de matériaux capables, à la fois, de résister aux impacts éventuels et d'absorber une grande quantité d'énergie avant rupture (donc une surface sous la courbe contrainte/déformation qui soit élevée). Bien qu'en possession d'une première série de données prometteuses mesurées en conditions quasi-statiques, il était donc important d'acquérir des premières informations relatives à leur comportement, au plus proche de leur potentielle utilisation industrielle. Il faut noter que les performances des carters de rétention sont cruciales pour la sécurité de l'avion. En effet, les aubes du moteur tournant à très haute vitesse, la possibilité d'une fracture par fatigue, de dégâts par ingestion d'oiseaux ou d'autres objets étrangers, peut conduire à « l'explosion » de celles-ci dans de rares occasions [1]. Lors d'un tel évènement, différents composants du moteurs peuvent être expulsés hors de l'enceinte pour causer des dommages collatéraux, lesquels sont classés en deux catégories appelées dégâts primaires et secondaires [2], [3]. La rétention de « l'explosion » est un processus complexe impliquant à la fois des interactions de hautes énergies et vitesses d'un nombre important de composants [4]. En accord avec la FAR (i.e, « Federal Aviation Regulations »), un essai moteur est nécessaire pour démontrer la capacité du carter à contenir les pales du rotor à pleine vitesse, pour être certifié conforme. Un tel essai étant très coûteux en terme de financement et de temps, la pré-vérification du carter peut se faire par le biais de tests de pénétrations balistiques [5], [6].

Nous avons conduit une campagne d'essais balistiques en collaboration avec SAFRAN. Cependant, nous nous sommes intéressés au préalable aux propriétés « élémentaires » de résistance à l'endommagement de nos alliages. Au cours de tests normalisés simples (l'essai Charpy) ou plus complexes (mesures de ténacité sur éprouvettes CT pré-entaillées) nous avons cherché à estimer le potentiel de ces matériaux en terme de capacité d'absorption de l'énergie

ou de résistance à la propagation d'un endommagement. Ce sont des données importantes pour la suite des études sur les alliages TRIP/TWIP car pouvant potentiellement permettre la proposition de nouveaux cahiers des charges, pour de nouvelles applications. A noter que pour ces essais, nous avons fait le choix de ne considérer que l'alliage TRIP/TWIP TCS en raison de sa capacité d'écroûissage par rapport aux alliages TCA et TCVA, respectivement. Tous les échantillons utilisés proviennent donc du lingot TCS HTL, prélevés à différents moments dans le processus de traitements thermomécaniques afin de conserver les dimensions nécessaires à la réalisation d'éprouvettes normalisées.

V.1 Estimation de la résistance à l'endommagement de l'alliage TRIP/TWIP TCS

1.1. Mesure de la résilience sur éprouvettes entaillées : essais Charpy

L'emploi de la dénomination *mouton Charpy* ou essai Charpy est aujourd'hui associé à un test mécanique courant dont l'usage, tant au niveau de la machine d'essai que l'éprouvette utilisée, est décrit par des normes spécifiques [7]. L'essai Charpy est largement répandu en tant qu'essai de référence pour caractériser la transition ductile/fragile des métaux. Cet essai consiste à rompre une éprouvette entaillée en V (l'entaille est une amorce préalable), communément appelée *éprouvette Charpy*, sous l'impact d'un « mouton-pendule » (cf Annexe 4). On mesure ainsi l'énergie absorbée par la rupture, ce qui permet de remonter à la résilience du matériau (énergie absorbée ramenée à la surface en J.cm^{-2}). Ce test rend compte de la capacité du matériau à absorber quasi-instantanément une quantité plus ou moins grande d'énergie avant rupture, tout en étant rapide, reproductible et peu coûteux.

Les éprouvettes Charpy utilisées possèdent une dimension normalisée de 10x10x55mm. Les échantillons ont été prélevés dans une tranche initiale d'épaisseur 25.4mm du lingot TCS HTL (cf. Chapitre III). Ces échantillons sont dans un état initial biphasé $\alpha+\beta$, et subissent avant les essais un recuit à 770°C pendant une durée de 60min suivi d'une trempe à l'eau, afin d'obtenir un état monophasé β . La taille des grains se situe aux alentours de 750 μm , ce qui est élevé, et leur morphologie est légèrement allongée dans le sens du laminage. L'effet de la taille de grains sur la résistance à l'endommagement des alliages de titane est assez peu documentée. On peut néanmoins rapporter une étude de Padhi et al. [8] sur du niobium, qui montre que la taille de grain impacte peu la résilience du matériau à température ambiante. Nous n'avons pas cherché

à optimiser ce paramètre au cours de cette étude, mais c'est une donnée qu'il faudra prendre en compte dans les démarches d'optimisation microstructurale sur les alliages TRIP/TWIP.

Les principales données obtenues à partir des essais Charpy conduites à température ambiante sont présentées dans le Tableau 1-1 et sous forme graphique par comparaison avec différents alliages de titane sur la Figure 1-2. Nous pouvons constater que l'alliage TCS dont nous avons pu observer le comportement mécanique atypique en conditions statiques au Chapitre IV, présente une valeur d'absorption d'énergie extrêmement élevée et littéralement « hors-norme » par rapport à l'ensemble des alliages de titane commerciaux. Leur niveau de résistance à l'endommagement, en moyenne 4 à 5 fois supérieure à la majorité des alliages de titane [9]–[11], est tout à fait remarquable.

Nous n'avons pas, à l'heure actuelle, assez de connaissances sur cette famille de matériaux pour évaluer l'influence respective de la ductilité extrême de ces alliages (environ 46% à rupture) ou de leur niveau d'écrouissage tout à fait inhabituel, sur leur résistance à l'endommagement. Nous n'avons pas, non plus, dans le cadre de ce travail, étudié en détail le comportement « post-striction » de nos alliages qui nous aurait permis d'accéder à une vision plus mécanistique de leurs modes d'endommagement et de leur comportement à rupture. Il sera crucial, à court terme d'accéder à ces données de façon plus quantitative et nous pensons qu'il s'agit là d'un jeu de perspectives tout à fait essentiel pour le développement de ces alliages pour des applications industrielles. Ces résultats constituent un fait marquant de notre étude car nous pouvons imaginer qu'ils ouvrent de nouvelles portes tant sur le plan de l'évolution des connaissances fondamentales liées à l'endommagement que sur le plan purement applicatif, pour lequel ces matériaux semblent constituer une rupture par rapport à l'existant.

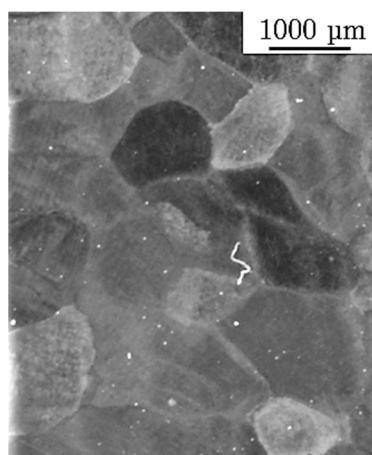


Figure 1-1 : Image optique des grains de l'éprouvette Charpy observée selon l'axe de laminage

	Sens	Localisation	Type	Largeur (mm)	Temp. (°C)	Energy moyenne J (KV2)	Résilience moyenne J.cm ⁻²	Rupture complète
TCS HTL	Long	Cœur	K _{CV}	10	Amb	154,7	193,4	Non

Tableau 1-1 : Valeurs d'énergie moyenne mesurée sur 3 éprouvettes de l'alliage TCS par méthode Charpy

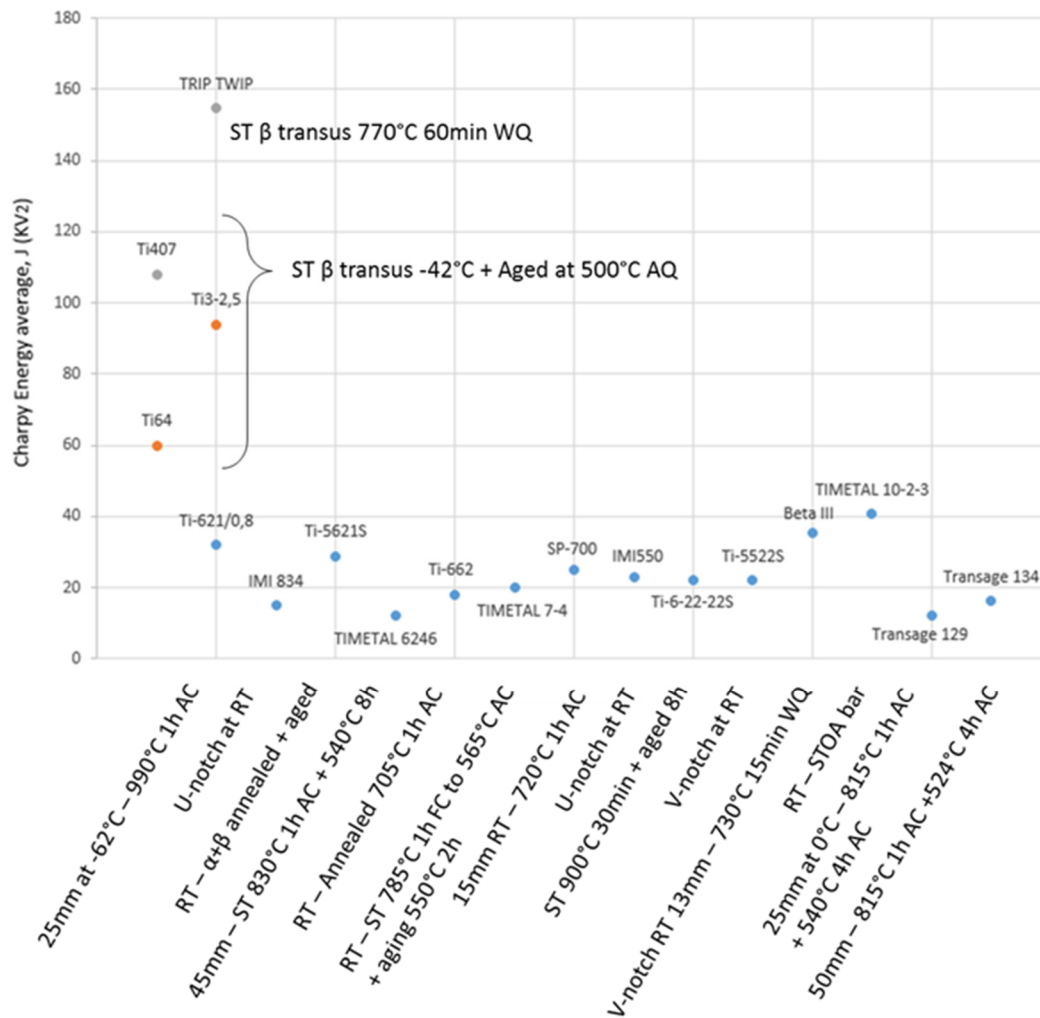


Figure 1-2 : Comparaison de l'énergie absorbée par essais Charpy entre plusieurs alliages de titane [9]

L'analyse macroscopique du faciès de rupture nous permet d'observer que l'éprouvette Charpy observée (et c'est le cas sur les trois éprouvettes testées) n'a pas subi de rupture complète lors de l'essai (Figure 1-3(a)), ce qui semble être caractéristique d'un comportement hautement ductile. Une observation à fort grossissement nous permet de le confirmer plus en détail. A partir d'images en microscopie optique reportées Figure 1-3(b), il est possible de calculer la diminution d'épaisseur de l'éprouvette à l'issue de l'essai Charpy. Celle ci est de l'ordre de 15% (i.e, de 10 à 8.5mm). Cette diminution localisée est équivalente au phénomène de striction lors

d'une traction uniaxiale. La Figure 1-3(c) est une image MEB du faciès de rupture, où de nombreuses cupules, distribuées de façon homogène, sont caractéristiques des matériaux ductiles [12], [13].

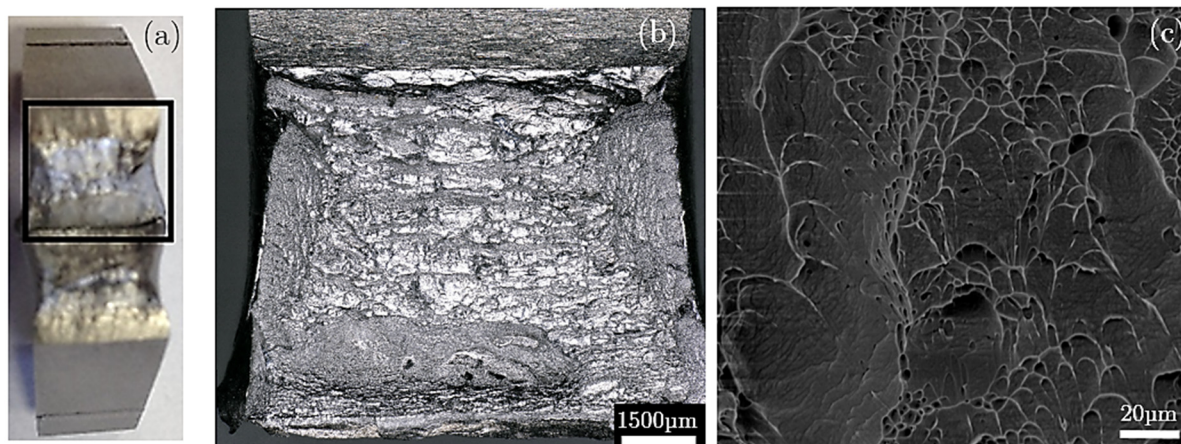


Figure 1-3 : (a) Image macroscopique d'une éprouvette Charpy après essai ; (b) Imagerie optique haute résolution et image MEB (c) du faciès de rupture.

L'essai de résilience Charpy (K_{CV}) nous fournit de précieuses informations sur le comportement du matériau sous sollicitation dynamique. On démontre en effet que le matériau conserve un comportement ductile, même pour l'application d'une vitesse de déformation élevée. Bien qu'ayant encore peu de recul nous pouvons supposer que la capacité d'absorption d'énergie remarquable de l'alliage TCS est certainement liée au compromis résistance/ductilité qu'il présente ; couplé à sa très forte capacité d'écouissage. Si nous observons à nouveau la courbe contrainte/déformation du TCS, il apparaît clairement que l'aire sous la courbe de traction est très élevée. D'après la littérature, celle ci peut être considérée comme proportionnelle à l'énergie absorbable par le matériau avant rupture, selon l'équation suivante :

$$W = \int_0^{\varepsilon_F} \sigma d\varepsilon$$

Avec, W énergie absorbée en $J.m^{-3}$, ε_F la déformation à rupture et σ la contrainte en chaque point de la déformation ε .

Les résultats d'intégration réalisés sous OriginPro, et sur les courbes de contraintes-déformation vraies, montrent que l'alliage TCS possède une énergie d'absorption de $342 MJ.m^{-3}$, tandis que pour l'alliage Ti64 cette valeur est 3 fois moindre, aux alentours de $115 MJ.m^{-3}$. Cette différence de capacité d'absorption se retrouve de manière cohérente dans la valeur de résistance à l'endommagement des matériaux lors des essais Charpy (155 J pour TCS, 50-60 J pour Ti64, Figure 1-2). Ainsi, il apparaît tout à fait acceptable de supposer que la combinaison des trois paramètres mécaniques : résistance, ductilité, écouissage (σ , ε , θ), ait un influence directe sur la résilience mesurée. Néanmoins, il est important de vérifier que les mécanismes de déformation activés lors d'un impact (donc à une vitesse de sollicitation élevée) sont de la même nature que ceux présentés par les matériaux en conditions de sollicitation quasi-

statiques. Nous avons montré au cours du Chapitre IV que l'alliage TCS se déformait en traction par un fort maclage mécanique et de la précipitation de martensite sous contrainte. De manière à identifier les mécanismes de déformation opérant lors de l'essai Charpy, une analyse EBSD sur une tranche de l'éprouvette en bord de rupture a été réalisée (Figure 1-4). Une importante densité de bandes de déformation semblant présenter plusieurs orientations par grains peut être observée Figure 1-4(a). Ces bandes sont définies Figure 1-4(b) comme possédant des sites de coïncidence de type $\Sigma 11$, caractéristiques du maclage $\{332\}\{113\}$. Aucune phase martensitique n'a pu être observée au cours de cette analyse mais nous pouvons noter que c'était également le cas lors de l'analyse EBSD de nos éprouvettes de traction. Cela est donc plus probablement dû à la résolution insuffisante de la technique d'analyse. Il conviendrait donc de compléter ces données par des observations au MET sur des tranches proches de la surface rompue. L'information importante ici repose sur l'observation d'une grande quantité de macles ce qui veut dire que les alliages conservent probablement les mêmes mécanismes de déformation sur un très large domaine de vitesses de sollicitation.

Pour comparaison, il est possible de s'intéresser à certains des résultats obtenus sur les aciers TWIP, du type Fe-30Mn-3Si-3Al (%mass.), qui sont connus pour leur grande ductilité et leur forte capacité d'écroutissage. Li et al. [14] ont réalisé une étude de l'endommagement sur cet acier à l'aide d'essais d'impacts Charpy à différentes températures. Ils ont mesuré une valeur d'énergie d'impact à 20°C équivalente à 141.7 J, valeur à peu près similaire à celle mesurée sur l'alliage TCS (155 J). Pour expliquer cette résilience élevée, ils ont fait l'hypothèse qu'une grande quantité d'énergie était absorbée au cours de la transformation microstructurale de l'alliage. Dans la mesure où nous observons une grande quantité de macle près du faciès de rupture, et en l'absence d'informations supplémentaires à ce stade, une transposition de cette explication semble raisonnable pour l'alliage TCS.

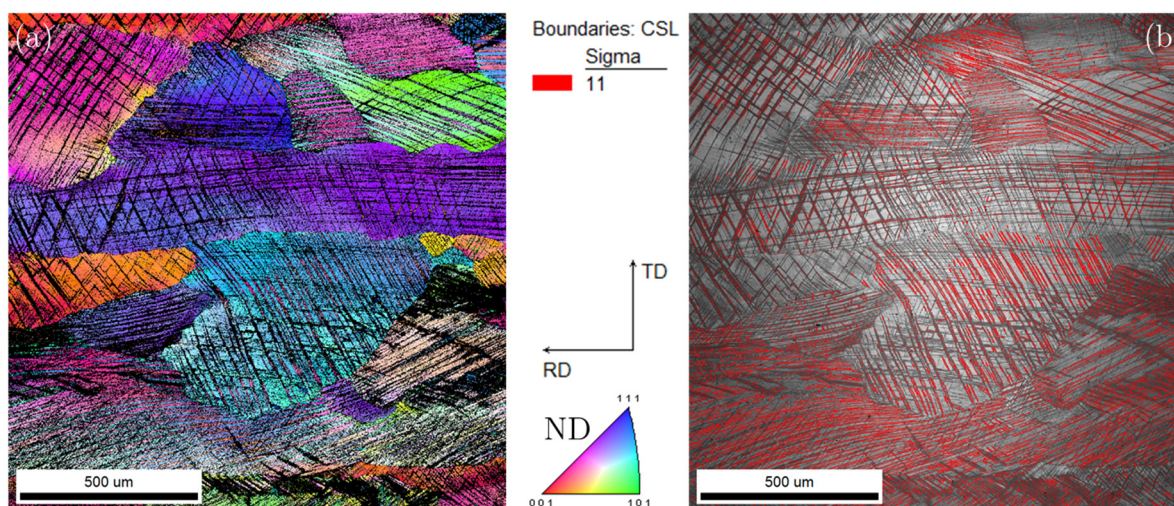


Figure 1-4 : Cartographie EBSD prise sur la tranche de l'éprouvette Charpy, proche de la zone de rupture. (a) Selon la direction normale (ND) ; (b) Selon l'indice de qualité (IQ) avec représentation des joints de macle $\{332\}\{113\}$ en rouge

L'essai Charpy ne permet pas cependant de remonter directement à une grandeur caractéristique de la résistance à la propagation d'une fissure, telle que la ténacité (K_{IC}). Une estimation peut être néanmoins donnée en utilisant un des nombreux modèles empiriques permettant de lier résilience et ténacité. Nous avons choisi d'utiliser dans le cadre de ce travail celui de Barsom et Rolfe, qui est le plus couramment utilisé.

1.2. Mesure de la ténacité sur éprouvettes CT : estimation et fractographie

Bien que nous ayons pu conduire des essais préliminaires de ténacité sur des éprouvettes CT de l'alliage TCS, il nous a semblé intéressant de tester les modèles de corrélations existants entre résilience et ténacité, dans le but de voir si, en première approximation et pour de futures études, des mesures de résilience, plus facile à mettre en œuvre, pourraient nous permettre d'accéder à des valeurs de ténacité raisonnables.

1.2.a. Estimation de la ténacité à partir de la résilience

Barsom et Rolfe [15] ont été parmi les premiers à proposer une corrélation empirique entre la résilience et la ténacité dans les aciers. La plus connue est basée sur une relation directe entre les deux grandeurs K_{CV} , K_{IC} et s'applique dans le domaine des basses énergies ($K_{CV} < 80J$) :

$$\frac{K_{IC}^2}{E} = 0.222 \times (K_{CV}^2)^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

avec, K_{IC} en $MPa.m^{1/2}$, E le module d'Young en GPa, et K_{CV} en J.

La deuxième corrélation, proposée par Roberts et Newton [16], est quant à elle applicable dans le domaine des hautes énergies ($K_{CV} > 60J$), et fait l'hypothèse que la fracture est 100% due au cisaillement :

$$K_{IC} = 0.54 \times K_{CV} + 55 \quad (2)$$

avec, K_{IC} en $MPa.m^{1/2}$, et K_{CV} en J.

Le facteur critique d'intensité de contrainte K_{IC} permet de définir l'état critique de contrainte en tête de fissure, conduisant à la propagation brutale d'une fissure et, par suite, à la rupture du matériau. La ténacité des alliages de titane est évidemment une fonction, en premier lieu, de leur composition chimique. Mais pour un alliage donné, les valeurs de ténacité peuvent varier dans de très larges proportions selon son histoire métallurgique, notamment les conditions de forgeage et les traitements thermiques ou thermomécaniques qui lui ont été appliqués. La

morphologie structurale résultante, la répartition des phases en présence, leurs dimensions et leurs caractéristiques apparaît être l'un des paramètres essentiels susceptibles d'influer sur la ténacité des alliages de titane [17]–[19]. Par exemple, l'alliage Ti64, en fonction de sa microstructure initiale, possède une ténacité variant de 57 à 111 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [18], et cela indépendamment de sa résistance à la traction.

En appliquant à nos alliages de titane les formules précédentes destinées normalement aux aciers, on obtient les valeurs de ténacité suivantes : $K_{IC} = 185$ (1) et 138 (2) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Ces valeurs purement théoriques et approximées nous permettent néanmoins de situer ce matériau par rapport à la gamme de ténacités existantes pour les différentes familles d'alliages de titane (Figure 1-5). Les alliages TRIP/TWIP possèdent initialement une structure monophasée β et par conséquent peu d'obstacles microstructuraux intrinsèques pouvant ralentir ou arrêter la propagation d'éventuelles fissures. Pourtant, les valeurs calculées pour l'alliage TCS semblent très largement supérieures aux valeurs communément observées pour le titane, qui sont en moyenne inférieure à $100 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [20].

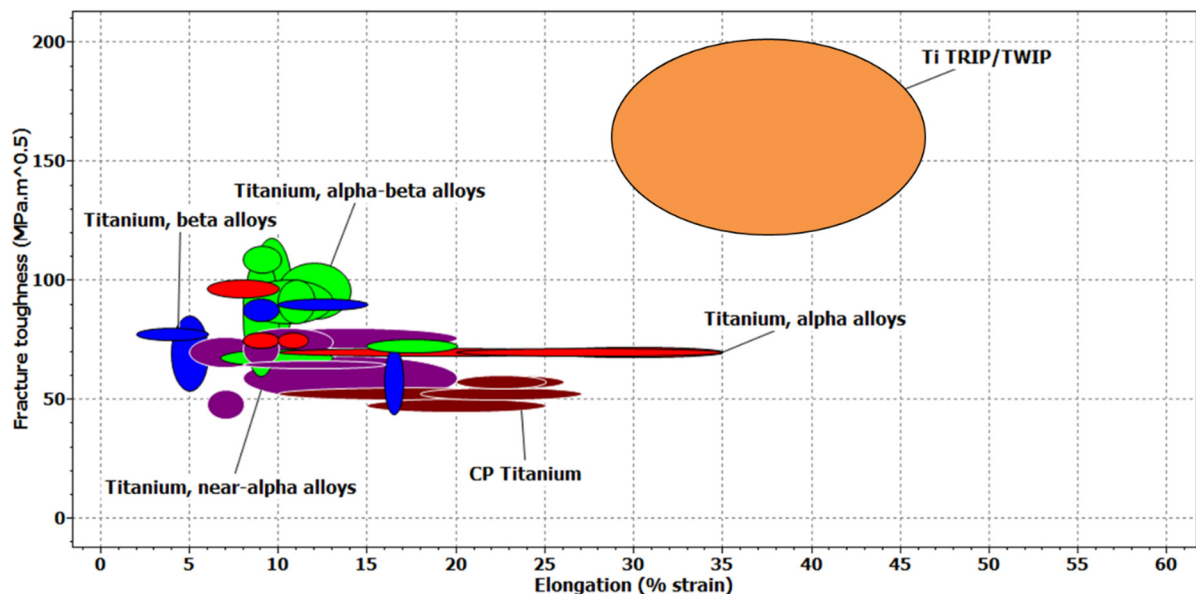


Figure 1-5 : Carte de performance des familles d'alliage de titane, ténacité (théorique pour TCS) en fonction de l'élongation à rupture.

De manière à estimer plus justement l'ordre de grandeur de la ténacité de ces alliages nous avons pu réaliser des premières mesures de ténacité sur deux éprouvettes CT en alliage TCS.

1.2.b. Mesure de la ténacité à partir d'éprouvettes CT

Dans le cadre de cette étude, nous avons pu conduire 2 essais préliminaires de ténacité sur des éprouvettes CT normalisées (cf Annexe 2) en collaboration avec le Centre des

Matériaux des Mines de Paris (J. Besson et A.F Gourgues). Nous n'avons pas disposé du temps nécessaire pour remonter à l'analyse des mécanismes d'endommagement mais ce travail nous a cependant permis de confirmer la première campagne d'essais Charpy sur l'alliage TCS concernant la résistance à l'endommagement potentielle de ces alliages. La ténacité est une grandeur relativement difficile à évaluer et les relations entre grandeurs mécaniques « classique » (résistance à la traction, ductilité, écrouissage) et ténacité est également difficile à établir. Néanmoins, un certain nombre d'études rapporte que les propriétés de résistance et de ténacité sont mutuellement exclusives [21]. Ces deux termes sont souvent décrit à tort comme signifiant la même chose. Alors que la résistance (ou la dureté) est invariablement une contrainte représentant la résistance d'un matériau à une déformation non récupérable (e.g, plastique dans les matériaux ductiles), la ténacité est une grandeur qui caractérise la résistance à la propagation brutale d'une fissure au sein d'un matériau. Un travail important a été développé en mécanique de la rupture pour tenter de quantifier cette propriété, à travers par exemple les paramètres K_{IC} pour la rupture fragile et J_{IC} pour la rupture ductile (IC : I pour mode I, C pour critique). Par extension, ces deux paramètres sont également appelés « ténacités » [22].

Les éprouvettes utilisées ayant la même microstructure que les éprouvettes Charpy, par conséquent la même taille de grains initiale ($\sim 750\mu\text{m}$), la question de l'effet de cette taille de grain sur la mesure de la ténacité reste donc ouverte, car là aussi très peu documentée. Il existe cependant une étude menée par Bhattacharjee et al. [23] montrant qu'une réduction de taille de grain (de $845\mu\text{m}$ à $230\mu\text{m}$) conduit à une augmentation de la ténacité ($+30\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) sur le Ti10-2-3 monophasé. Ici encore, nous n'avons pas cherché à optimiser ce paramètre, mais c'est une donnée qui sera prise en compte dans les futures démarches d'optimisation microstructurale.

Lors de l'application d'une contrainte sur un matériau fissuré, deux mécanismes sont en compétition : l'accommodation de la contrainte par la déformation plastique et la propagation de la fissure par déchirement. La taille de la zone plastique est minimale en déformation plane, qui constitue le mode le plus pénalisant (Mode I, Figure 1-6), et dans lequel les mesures ont été effectuées. Le principe de l'essai consiste à mesurer la valeur du facteur critique d'intensité de contraintes K_C , ou du taux de restitution d'énergie critique J_C .

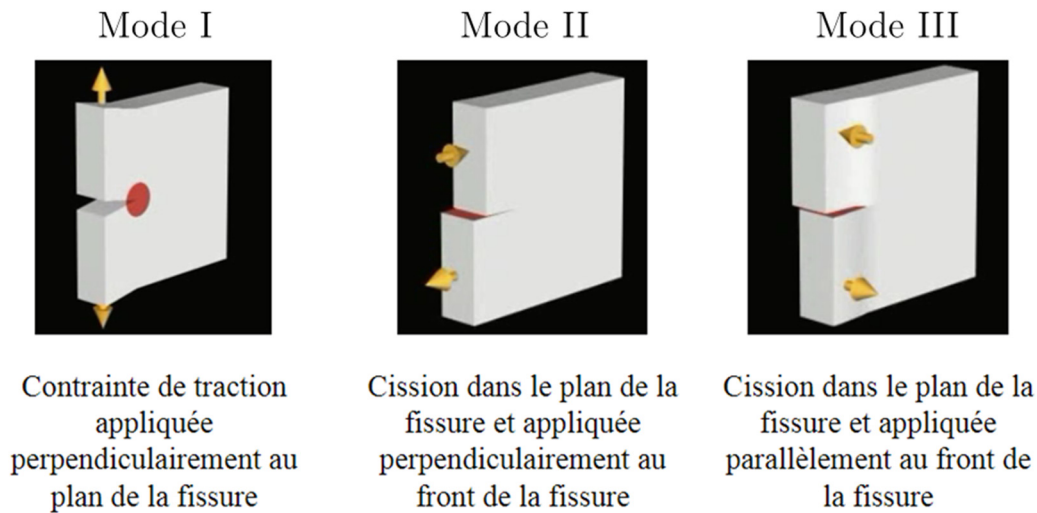


Figure 1-6 : Les trois modes possibles d'ouverture d'une fissure

Le taux de restitution d'énergie critique J_c est mesuré à partir de l'intégrale J de Rice [24], qui caractérise le taux de restitution d'énergie élastique (exprimée en Joules) d'une structure contenant une fissure lors de l'avancée de celle-ci :

$$J = \int_{\Gamma} W dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds$$

Avec :

- Γ chemin dans le plan autour de l'extrémité d'entaille (Figure 1-7),
- W densité volumique d'énergie de déformation,
- T vecteur contrainte s'exerçant sur les facettes de normale n , n étant la normale extérieur à Γ ,
- u vecteur déplacement en un point du contour,
- s abscisse curviligne le long de Γ

Si l'on considère un matériau élastique linéaire ou non-linéaire, homogène, sans contraintes résiduelles et sans décharges locales (donc pas de propagation), on montre que J est indépendante du contour Γ . D'autre part, dans le cas d'un matériau élastique linéaire, J peut être relié à K selon l'équation suivante [15] :

$$J = \frac{1+\nu^2}{E} K^2 \quad (\text{en déformation plane}) \quad (3)$$

Avec, E module d'Young, ν coefficient de poisson, et K facteur d'intensité de contrainte.

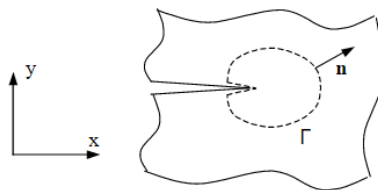


Figure 1-7 : Contour Γ dans la définition de l'intégrale J

Sous l'application d'un chargement, la pointe de fissure va subir une déformation plastique importante. La taille du défaut va augmenter sans que la déchirure proprement dite ne soit amorcée. Il y a alors émoussement en fond de fissure. Lors de cet émoussement, J suit une loi de type : $J = \alpha \cdot \Delta a$ avec α constante dépendant des caractéristiques de traction du matériau. Le profil typique de la courbe J - Δa au cours du chargement est celui reporté sur la Figure 1-8. Le stade de début de propagation étant difficile à déterminer expérimentalement (Figure 1-9), la norme ASTM E1820-01 [25] préconise de prendre pour valeur de J à l'amorçage la valeur obtenue à $\Delta a = 0.2$ mm, noté $J_{0.2}$ (Figure 1-8).

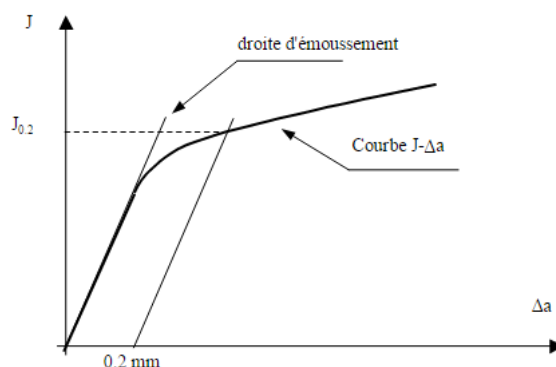


Figure 1-8 : Méthode graphique d'évaluation du paramètre $J_{0.2}$

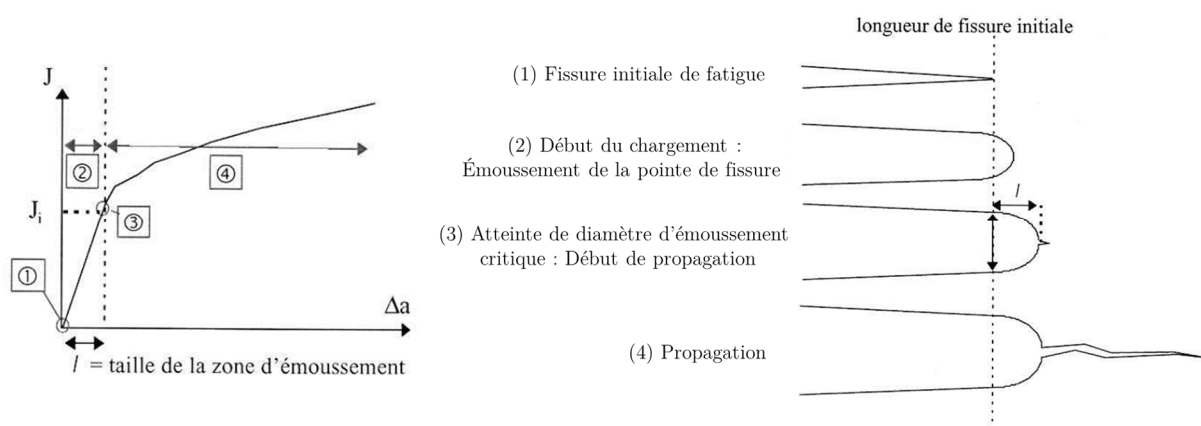


Figure 1-9 : Schématisation de l'émoussement en pointe de fissure avant l'amorçage

Il est important de rappeler que les éprouvettes CT utilisées possèdent la même microstructure que les éprouvettes Charpy du Chapitre V.I. Une des courbes expérimentales obtenue au cours de ces essais de ténacité est donnée Figure 1-10. La droite d'émoussement en pointillés bleus est

tracée à $\Delta a=0.2\text{mm}$ et selon un module d'Young égal à 80GPa , qui est le module mesuré de l'alliage TCS. L'intersection entre $J-\Delta a$ et la droite d'érouissage donne le point critique $J_{0.2}$, appelé aussi J_{IC} . On obtient alors une valeur de J_{IC} égale à 240kJ.m^{-2} , qui grâce à l'équation précédente (3), permet de remonter à une valeur de ténacité K_{JIC} égale à $145\text{MPa.m}^{1/2}$ (le coefficient de poisson utilisé est $\nu=0.3$).

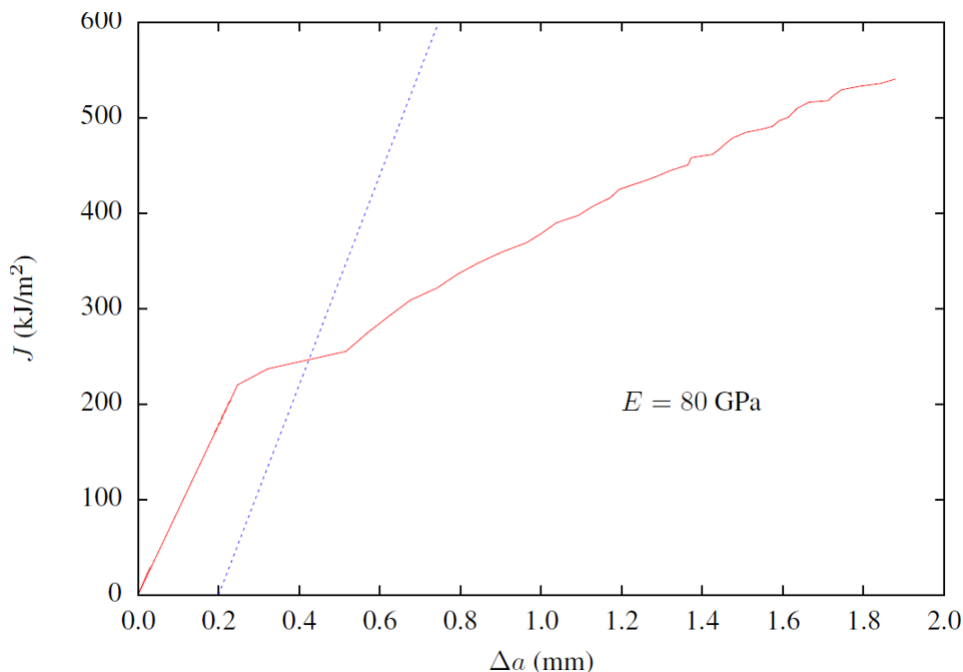


Figure 1-10 : Essais de résistance à la rupture sur des échantillons CT d'alliage TCS à température ambiante. Taux d'énergie de restitution élastique (J) en fonction de la longueur de fissure (Δa).

L'hypothèse avancée permettant d'expliquer cette ténacité hors norme, est établie sur la base du fait suivant : lorsqu'une fissure se propage dans le matériau, il y a une zone de plastification intense en tête de fissuration où la contrainte locale est très supérieure au reste de l'échantillon. A ce stade, nous pouvons faire l'hypothèse que cette zone de plastification va probablement être relaxée par un grand nombre de macles, associées donc à une grande capacité d'absorption de l'énergie, qui vont jouer le rôle d'obstacles à la propagation de fissure [26]–[28]. Il y a donc un raffinement dynamique locale de la microstructure, agissant de façon similaire à une morphologie en aiguille α , ce qui augmente de façon significative la ténacité du matériau.

Cette valeur de ténacité est tout à fait exceptionnelle pour un alliage de titane car près de deux fois supérieure à la plupart des alliages de titane existants sur le marché. Lorsqu'on compare cette valeur de ténacité à d'autres familles d'alliages ferreux, rapportée à la densité de ces alliages, nous pouvons observer que les propriétés spécifiques de résistance à l'endommagement des alliages TRIP/TWIP sont extrêmement prometteuses et que des études supplémentaires sont essentielles sur les différents mécanismes sous-jacents (Figure 1-11).

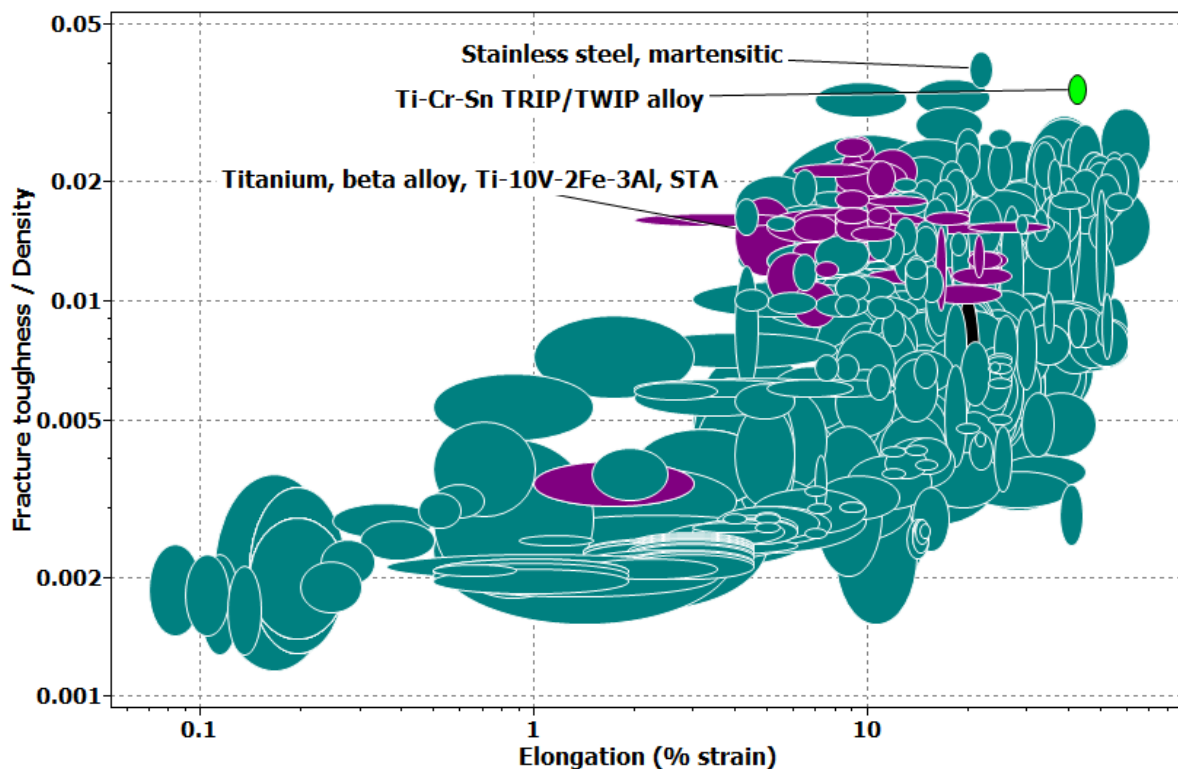


Figure 1-11 : Carte de performance des familles d'alliage de titane (violet) et d'aciers (bleu), ténacité spécifique (K_{IC}/ρ) en fonction de l'élongation à rupture.

La valeur de ténacité K_{JIC} expérimentalement définie se trouve dans l'intervalle calculé par les valeurs théoriques de ténacité tirées des résultats de résilience. Nous pouvons constater au passage que la deuxième théorie celle de Roberts et Newton qui donnait une valeur de $K_{IC} = 138 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ proposait une valeur approchante plus en accord avec la valeur expérimentale mesurée ici. Ainsi, on peut émettre l'hypothèse qu'une série de mesures de ténacité et résilience, sur différents alliages TRIP/TWIP, pourrait permettre d'affiner le coefficient de correction de la deuxième équation (2), afin de réussir à estimer de façon encore plus précise la ténacité à partir d'essais de résilience, beaucoup plus simples à mettre en oeuvre.

L'étude fractographique des éprouvettes CT après rupture au MEB est une source d'informations quant aux mécanismes qui peuvent s'opérer lors de la propagation de la fissure. Dans le cas de l'alliage TCS, on peut définir 3 zones macroscopiques correspondant à 3 stades différents, comme montré sur la Figure 1-12. La première zone, la zone A, correspondant à la zone de préfissuration du matériau, la zone B pouvant se définir comme une zone de transition entre deux modes d'endommagement plastiques (i.e, cupules et stries), tandis que la zone C correspond à la zone de propagation de la fissure.

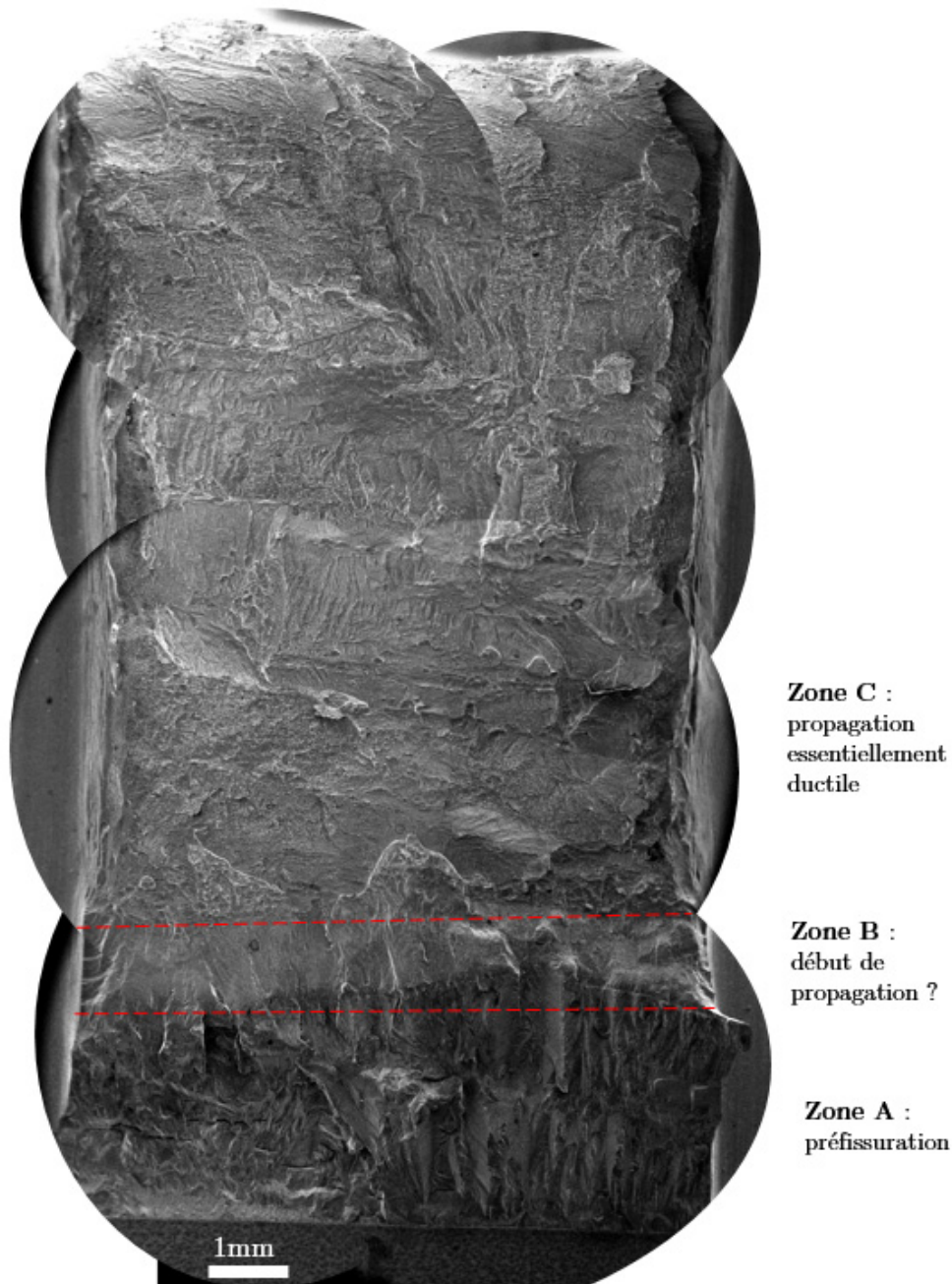


Figure 1-12 : Faciès de rupture de l'éprouvette CT de l'alliage TCS (imagerie MEB)

➤ Observations sur la zone A (Figure 1-13) :

On peut distinguer que les facettes semblent de même taille que les grains initiaux (de l'ordre de $500\mu\text{m}$). De plus, on observe toujours la présence de lignes sur l'ensemble de la zone de préfracturation, avec au moins deux systèmes de lignes (possiblement des lignes de glissement?) par facette. Il semblerait que le système le plus fin puisse avoir cisailé le système le plus grossier. On note un nombre important de marches/contremarches avec une périodicité d'environ $2\mu\text{m}$ (semblable à la périodicité de maillage). Enfin, l'aspect général de la propagation de la préfracture indique un mécanisme de propagation de grain à grain.

➤ Observations sur la zone B (Figure 1-13) :

La zone B correspond à une zone de transition, avec une alternance de stries et de cupules. Ce type de faciès est similaire à celui d'une rupture mixte. L'observation d'une zone de transition nette entre les zones B et zone C semblerait signifier que l'endommagement est rejoint par la fissure principale.

➤ Observations sur la zone C (Figure 1-13) :

La faciès de propagation est essentiellement ductile, cependant ce faciès est loin d'être isotrope, on « perçoit » par endroits des alignements de cupules selon une orientation préférentielle. Les cupules présentent un fond rugueux, sans particules identifiées à l'intérieur. On note une alternance entre zones claires (à petites cupules) et zones plus sombres (grosse cupule étendue ?). Cette morphologie varie sur une distance caractéristique de quelques centaines de μm , comparable à la taille de grain.

Ces observations permettent d'émettre les remarques et hypothèses suivantes :

Sur le domaine de préfissuration, on a un comportement de type fissure courte, avec une propagation fortement liée à l'orientation locale des grains et une rugosité semblable à la taille des grains. Les systèmes de marches et de contremarches sont-ils liés à une déformation par maclage ? On peut supposer en effet que c'est le cas, dans la mesure où la périodicité semble similaire à celle du maclage observé pour l'alliage TCS lors d'un essai de traction.

Concernant le début de la propagation, il est marqué par un domaine mixte, où zones de rupture ductile et zones à stries s'alternent. Est-ce la fin de la préfissuration et le début de l'essai $J-\Delta a$? Une mesure de a (après préfissuration) devrait aider à trancher cette question.

Enfin, la propagation de fissure est un mélange de zones à cupules (où les cupules sont de taille homogène et à fond rugueux) et de zones à lignes ou à stries sombres. La morphologie de ces zones varie sur des distances caractéristiques de plusieurs centaines de micromètres, équivalente à celle de la taille du grain initial.

Ainsi, pour l'alliage TCS on s'attend à une rupture ductile faisant intervenir une déformation très localisée, parfois en mode d'ouverture (cupules équiaxes aux parois bien définies) parfois avec du cisaillement (cupules « incomplètes »). De plus, à la vue de ces fractographies, il semblerait que les joints des macles ne soient pas responsables de la fracture, mais que cela soit plutôt dû à la germination, croissance et coalescence de microcavités, tel que décrit par Hanada et Izumi pour l'alliage de titane β -métastable Ti-15Mo-5Zr [28].

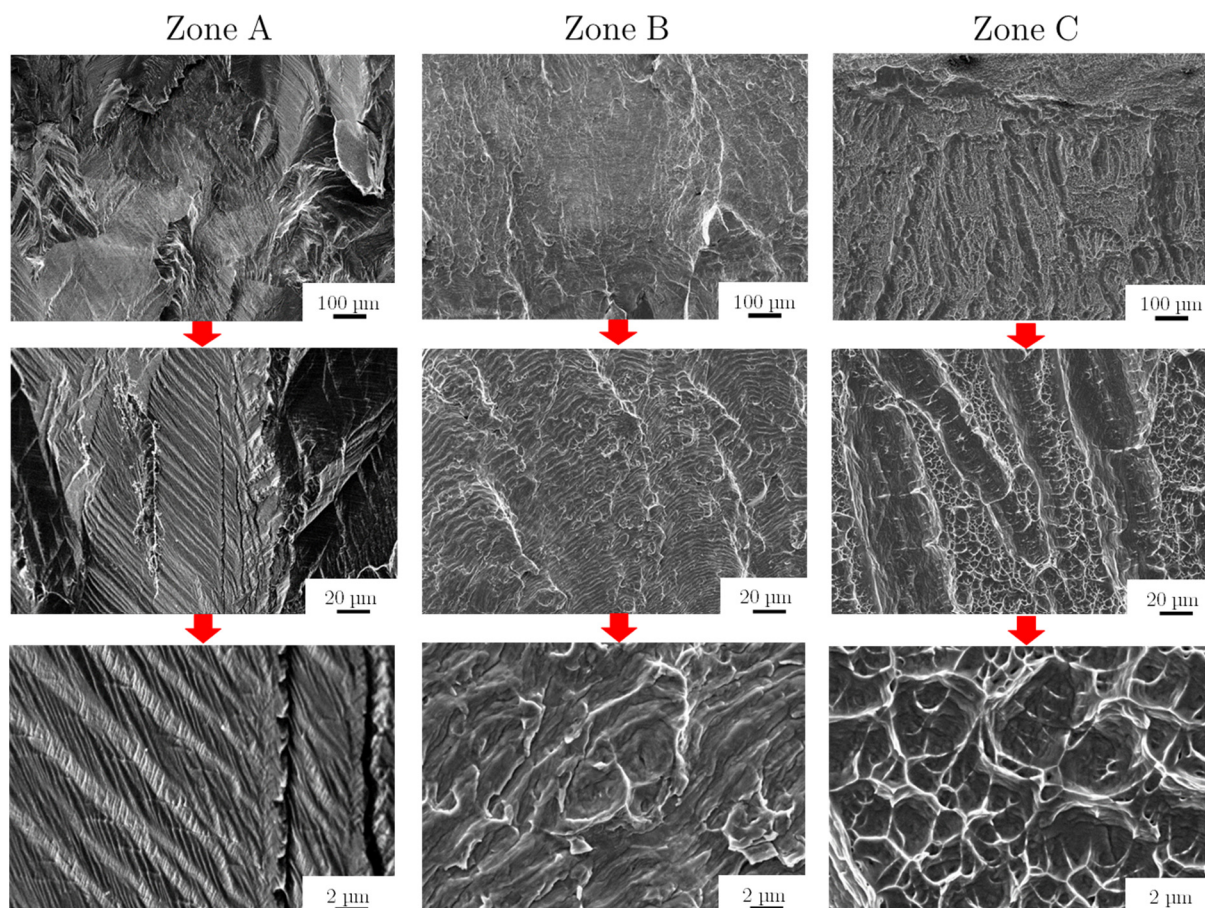


Figure 1-13 : Fractographie MEB des différentes zones définies par le faciès de rupture sur l'éprouvette CT TCS

Il n'existe pas de littérature sur la rupture des titanes TWIP/TRIP, et peu de littérature sur la rupture des aciers TWIP est disponible pour comparer nos observations à celles de l'état de l'art. Néanmoins, J. Lorthios [29] a étudié au cours de sa thèse les mécanismes d'endommagement d'un acier TWIP de nuance Fe-22Mn-0.6C (%mass.), et a montré que le faciès de rupture présentait un caractère ductile avec deux populations de cupules mises en évidence :

- les grosses cupules, ou cupules primaires, qui sont des cylindres d'axe parallèle au sens de laminage. Leur taille varie de 5 μm à 20 μm . Aucune inclusion ou seconde phase n'a été observée dans ces grosses cupules. On observe plutôt un alignement de cupules très fines dont la taille est inférieure au micron.
- de petites cupules, ou cupules secondaires, de taille inférieure à 1 μm . Des inclusions supposées être des carbures de vanadium ont été observées au fond de ces cupules. L'influence des carbures de vanadium sur la taille des cupules est montrée mais elle ne permet pas d'expliquer complètement la présence de cupules si petites.

Par comparaison de ce faciès avec celui observé sur l'alliage TCS, on peut noter des similitudes, comme la bimodalité de la distribution en taille des cupules observées dans la zone de fissuration (Zone C). Cette distribution bimodale fait référence à l'alternance de petites cupules micrométriques ($\ll 2\mu\text{m}$) et de grosses cupules ($\sim 100\mu\text{m}$) allongées dans le sens de laminage. A la différence des aciers TWIP, aucune inclusion n'a été observée dans les cupules, et ce, quelque soit leur taille. Les cupules les plus grosses sont probablement issues soit d'une coalescence très précoce, soit d'une germination et d'une croissance initiée avant les autres cupules. La taille des cupules secondaires nous donne une idée de l'échelle à laquelle l'endommagement doit être recherché. Pour le matériau TCS, cette taille est inférieure au micron.

Ces tout premiers résultats nous donnent une information primordiale sur les grandes capacités de résistance à l'endommagement de l'alliage TCS. Cependant, nous pouvons voir que le faciès de rupture observé, qui est une signature des mécanismes d'endommagement de l'alliage TCS, est extrêmement complexe et difficile à interpréter. Nous n'avons donc, à ce stade, que peu d'explications sur l'origine de ce comportement particulier. Les résultats présentés ci-dessus ne sont néanmoins que des résultats préliminaires, qui ont pour vocation d'ouvrir la voie à des études plus approfondies. Il est en effet tout à fait envisageable de mener des analyses EBSD sur les faciès de rupture, au niveau des 3 zones identifiées, pour déterminer l'influence de l'orientation des grains (ou plus généralement de la texture) sur les mécanismes d'endommagement. A ces analyses, peuvent s'ajouter des études au MET pour définir les mécanismes d'endommagement secondaires qui interviennent au niveau submicronique. Enfin, une étude des faciès de rupture de différentes éprouvettes de traction entaillées (i.e, axisymétrique) serait d'un grand bénéfice pour caractériser l'influence de la triaxialité des contraintes sur la rupture ductile de ces alliages. Les données chiffrées obtenues sont enrichissantes malgré notre capacité de compréhension encore limitée dans la mesure où nous savons maintenant que l'alliage TCS possède : (i) une grande capacité d'absorption de l'énergie d'un impact. (ii) Qu'il continue à développer un réseau dense de macles mécaniques à des vitesses de sollicitation élevées (iii) Qu'en l'occurrence ce comportement lui permet aussi certainement de résister fortement à la propagation des fissures. Un des intérêts les plus directs est que ces résultats préliminaires nous fournissent des données matériaux supplémentaires pour appréhender le comportement de nos alliages lors des essais balistiques soit à des sollicitations à vitesse sonique ($\sim 300 \text{ m.s}^{-1}$).

V.2 Influence de la vitesse de sollicitation sur la réponse mécanique des alliages : essais balistiques

Les tests balistiques sont des essais complexes et mal connus à ce jour. L'influence des caractéristiques mécaniques telles que la ductilité, la limite d'élasticité ou bien encore la

capacité d'écroutissage demeure incertaine. Ainsi, les alliages sélectionnés en plus de l'alliage TCS sont ici représentatifs d'une certaine « distribution » de ces propriétés mécaniques (Tableau 1-1). Les deux alliages Ti64 et Ti575 présentent une limite d'élasticité élevée mais accompagnée d'une ductilité très limitée, tandis que les deux autres alliages ont une limite d'élasticité moyenne mais une ductilité plus large. L'alliage TCS, lui, possède en plus un écroutissage important, ce qui n'est le cas sur aucun des autres alliages. Les informations recueillies au cours de ces tests peuvent donc permettre d'accéder progressivement à une plus grande compréhension du lien entre certaines de ces grandeurs mécaniques macroscopiques (limite d'élasticité, ductilité et surtout écroutissage) et la résistance à la fissuration ou à la perforation.

Nom	Composition (%mass)	Catégorie	Propriétés mécaniques			
Ti407	Ti-4%V-0,7%Al	α	$R_e \downarrow$			$\epsilon_F \uparrow$
Ti64 (TA6V)	Ti-6%V-4%Al	$\alpha+\beta$	$R_e \uparrow$	$\theta \downarrow$	$E \uparrow$	$\epsilon_F \downarrow$
Ti575	Ti-5%Al-7,5%V	$\alpha+\beta$				
TRIP/TWIP TCS	Ti-8,5%Cr-1,5%Sn	β_m	$R_e \downarrow$	$\theta \uparrow$	$E \downarrow$	$\epsilon_F \uparrow$

Tableau 2-1 : Caractéristiques générales des alliages testés, avec R_e (limite d'élasticité), θ (écroutissage), E (module d'Young), ϵ_F (élongation à rupture)

Les essais balistiques se sont déroulés dans les laboratoires de la Snecma, à Villaroche. Ces essais ont été conduits sur des plaques de métal de 2mm d'épaisseur et des impacteurs cylindriques « normés » (cf Annexe 5) ont été systématiquement utilisés. L'intérêt était de caractériser le comportement mécanique de nos alliages lors d'un impact à haute vitesse : les mécanismes de déformation sont-ils toujours les mêmes qu'en conditions quasi-statiques? Comment évolue sa tenue mécanique en fonction de la vitesse du projectile?

2.1. Etats initiaux et propriétés mécaniques des alliages étudiés

La microstructure initiale des différents alliages comparés dans cette partie de l'étude a été systématiquement observée (MEB) antérieurement à la campagne d'essais (Figure 2-1). Les alliages Ti407 et Ti575 ont tous les deux une microstructure $\alpha+\beta$ transformée, avec pour différence majeure la finesse de la microstructure et la fraction respective de phase α de morphologie aciculaire et de phase α de morphologie globulaire. L'alliage Ti64 présente une structure biphasée $\alpha+\beta$, avec une fraction de phase β inférieure à 5%, ce qui est relativement classique. L'alliage TCS possède une microstructure équiaxe monophasée β , typique des alliages

TRIP/TWIP après trempe depuis le domaine β . Les traitements thermomécaniques permettant d'obtenir de telles microstructures sont référencés pour chacun des alliages dans le Tableau 2-1.

Les différentes grandeurs mécaniques accessibles pour chacun des alliages sont également référencées sur le Tableau 2-2. Nous pouvons classer les quatre alliages étudiés en deux catégories, ceux qui présentent schématiquement une limite d'élasticité basse et une ductilité élevée tels que Ti407 et TCS, et ceux qui présentent une limite d'élasticité élevée et une faible ductilité comme Ti64 et Ti575. Nous avons reporté dans ce tableau les grandeurs mécaniques qui nous ont semblé importantes pour l'exploitation des essais balistiques, c'est à dire ceux liés à la capacité du matériau à absorber l'énergie d'impact (i.e, ductilité et K_{CV}), mais aussi à limiter le phénomène de fissuration (i.e, K_{IC} et $R_{p0.2}$). Néanmoins, concernant l'influence respective de ces différentes grandeurs mécaniques sur les résultats de tests en conditions balistiques, l'état de l'art ne fournit pas de réponses, et il existe donc toujours un vide bibliographique important à combler.

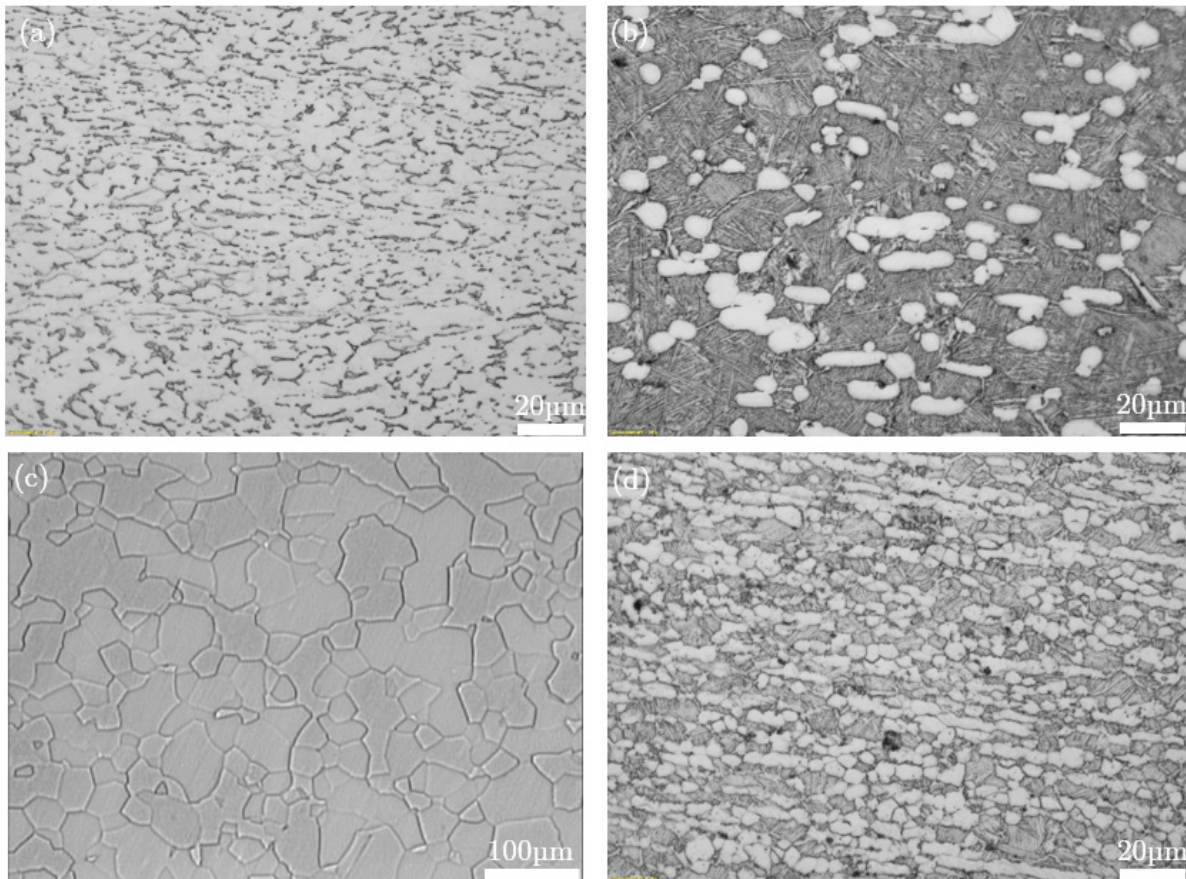


Figure 2-1 : Microstructure des alliages étudiés avant les essais balistiques : (a) Ti64 (b) Ti575 (c) TCS (d) Ti407

Alliage	N° de coulé	Etat	Densité	Transus β	Epaisseur testée (mm)
Ti575	FR88735	Laminé à chaud 900°C, Mise en solution 1h 900°C, trempe air, Vieillessement 8h 500°C	4,53 g/cm ³	≈960-970°C	1.9 (-0/+0.05)
Ti407	HN2217	Laminé à chaud 835°C, Mise en solution 1h 835°C, trempe air, Vieillessement 8h 500°C	4,53 g/cm ³	≈875-880°C	1.9 (-0/+0.05)
TRIP/TWIP TCS	V8687	Laminé à chaud 950°C jusqu'à 5mm, puis laminé à froid, Mise en solution 770°C, Trempe eau	4,65 g/cm ³	≈770°C	1.9 (-0/+0.05)
Ti64	H8430	Laminé à chaud 910°C, recuit 750°C	4,43 g/cm ³	≈1000°C	1.9 (-0/+0.05)

Tableau 2-2 : Traitements thermomécaniques et propriétés physiques des quatre alliages

	Ti-407	TRIP/TWIP TCS	Ti-64	Ti-575
R _{p0,2%} (MPa)	590-680	619	945-1002	1103
R _m (MPa)	700-740	1196	1016-1053	1217
Elongation (%)	22	38	14	10,5
K _{CV} (J)	108	155	-	-
K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	-	140-150	55-70 (CT20)	40-50 (CT20)
E (GPa)	102-112	80	110	110-120
Dureté Vickers (Hv) 30kg	230	270	330	365

Tableau 2-3 : Propriétés mécaniques comparées des quatre alliages étudiés

2.2. Comportement macroscopique au cours des essais balistiques

2.2.a. Résultats des essais pour différentes vitesses d'impact

La résistance à la pénétration (i.e, fissuration ou perforation), est obtenue par les tests d'impact balistique présentés sur la Figure 2-2. La vitesse de tir varie de 200 à 425 m.s⁻¹, et peut être définie comme une vitesse modérée. Sous impact à vitesse modérée, la cible se déforme principalement par déformation plastique [30], d'une façon similaire à un test à échelle réelle [31]. La limite de cette approche par impact unique est qu'elle ne simule pas la dynamique d'une véritable pale à pleine vitesse, incluant les interactions avec les pales voisines, mais elle permet quand même de fournir des informations utiles pour le dimensionnement du carter [5], [32], telles que les modes de déformation activés ou les vitesses critiques de déformation.

Sur la Figure 2-2, nous pouvons observer des comportements mécaniques à l'impact qui se répartissent en deux familles distinctes en fonction des alliages considérés. Tout d'abord, il convient de définir les différents seuils décrits. Le seuil de fissuration correspond à la vitesse maximale d'impact pour laquelle le matériau ne présente pas encore de fissures visibles en

surface. Tandis que le seuil de perforation, correspond à la plus petite vitesse d'impact pour laquelle le matériau est traversé de part en part par le projectile (appelée aussi vitesse critique). Les alliages dits « ductiles » Ti407 et TCS présentent un seuil de fissuration plus élevé, vers 275 m.s^{-1} , et un seuil de perforation plus bas vers 325 m.s^{-1} que les alliages « à haute résistance » tandis que ces derniers fissurent autour d'une vitesse de 200 m.s^{-1} voire plus faible pour le Ti575, et perforent autour de 375 m.s^{-1} . Il faut savoir que le dimensionnement des carter d'avion est généralement pris en fonction du seuil de fissuration. En effet, même si le projectile n'a pas traversé la plaque, à partir du moment où une fissure se produit, sa propagation devient difficilement évitable, et le matériau protecteur perd sa capacité de rétention. Dans le cas d'un test balistique à impact unique, ce phénomène ne peut être clairement décrit. De ce fait, les meilleurs candidats pour une application potentielle en tant que carter, sont à priori ceux dont le seuil de fissuration est le plus élevé et le domaine de fissuration le plus étroit. En effet, il est généralement considéré qu'un domaine de fissuration étendu augmente la probabilité de fragiliser la matériau par propagation de fissures. Le domaine de fissuration correspond à l'énergie à fournir pour perforer le matériau depuis le seuil de fissuration. Pour les alliages TCS et Ti407 ce domaine correspond à $35 \pm 5 \text{ J}$, pour Ti64 $110 \pm 10 \text{ J}$, et Ti575 $150 \pm 10 \text{ J}$.

Il est également possible à partir de ces essais balistiques de faire un lien entre la largeur du domaine de fissuration et le diamètre moyen de la zone fissurée. Sur la Figure 2-3 nous avons représenté ce diamètre moyen en fonction de la vitesse de projectile. Nous pouvons clairement établir à partir de ce graphe que les alliages dits « ductiles » ont un diamètre moyen inférieur aux alliages dits « résistants ». Si on considère le domaine de fissuration pour expliquer ce phénomène, on peut émettre l'hypothèse suivante : un projectile dont la vitesse est supérieure au seuil de fissuration, fournit de l'énergie excédentaire qui va participer à la propagation de la fissure au sein du matériau. Dans le cas d'un domaine de fissuration étroit, cette énergie est rapidement redissipée à nouveau en énergie cinétique après perforation, tandis que dans le cas d'un domaine de fissuration étendu, cette énergie participera activement à la propagation d'une ou de plusieurs fissures. Cette hypothèse se vérifie en partie, car le diamètre moyen de fissuration a une tendance notable à diminuer après perforation.

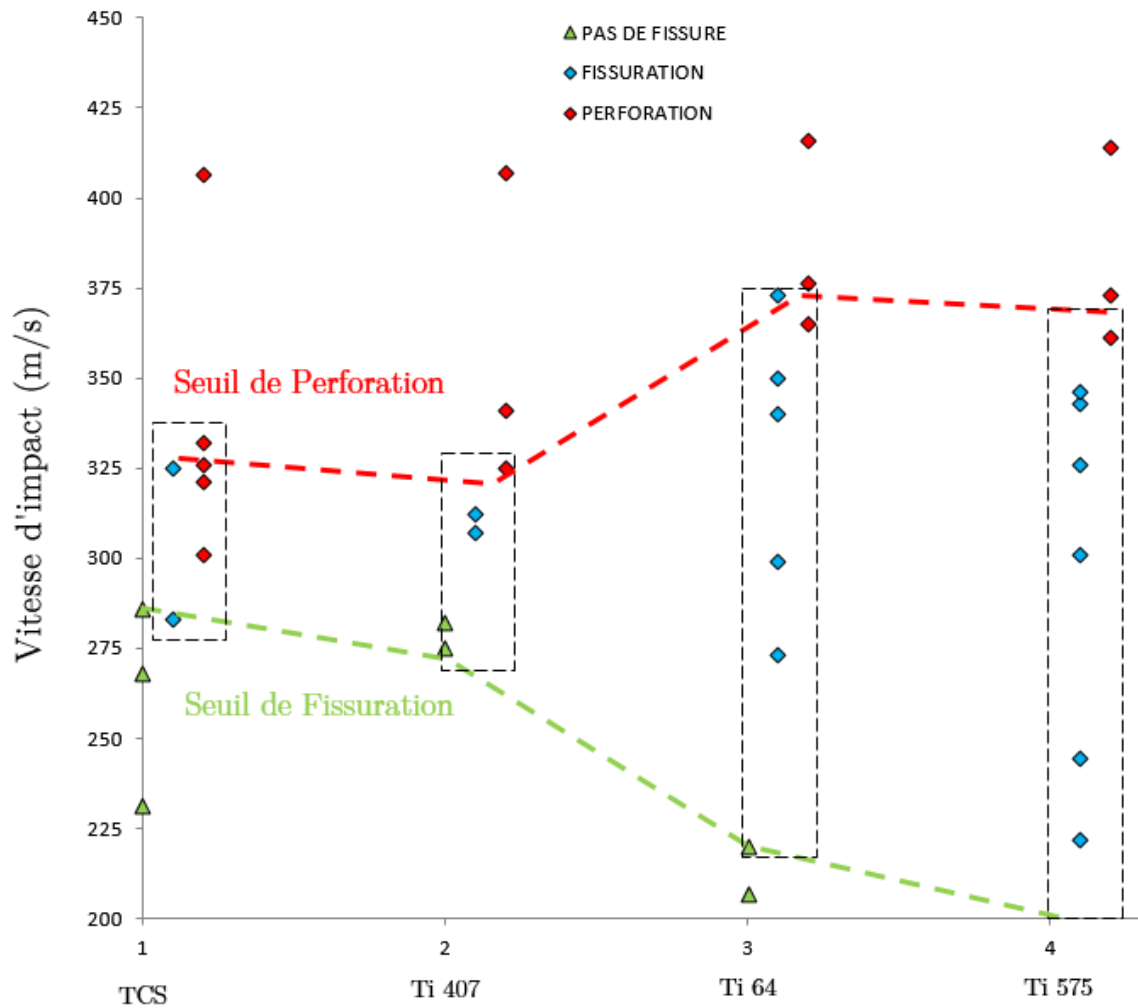


Figure 2-2 : Résistance à la pénétration : vitesse d'impact en fonction du comportement mécanique pour les quatre alliages étudiés

La comparaison entre les alliages Ti407 et TCS est difficile à établir, les deux alliages présentent une réponse similaire au cours du test balistique, bien que leur ténacité K_{IC} soit différente. Une différence est néanmoins visible pour des vitesses d'impact supérieure à 400 m.s^{-1} (Figure 2-4). L'énergie cinétique absorbée par le matériau est très grande, et nous pouvons faire l'hypothèse qu'une fissure se propagera probablement très rapidement si la ténacité du matériau étudié est faible. On constate que l'alliage TCS dont la ténacité théorique est la plus élevée, offre une réponse à la perforation par un trou net sans fissure, tandis que pour l'alliage Ti575, dont la ténacité est à priori très inférieure (d'après les valeurs de K_{CV} rapportées dans le tableau 2-2), la zone d'impact paraît plus « éclatée » et parsemée de fissures grossières (longues et larges). Il est difficile à ce stade d'établir une relation quantitative entre les propriétés de ténacité d'un alliage et son comportement à la perforation d'autant que la question n'a pas été traitée dans la littérature pour ce qui est des alliages de titane. Néanmoins, il reste raisonnable de penser que plus la ténacité du matériau sera faible plus les dégâts

directs engendrés par le passage du projectile vont être en capacité de créer des dégats collatéraux visibles en terme de densité et longueur de fissures dans la zone de perforation.

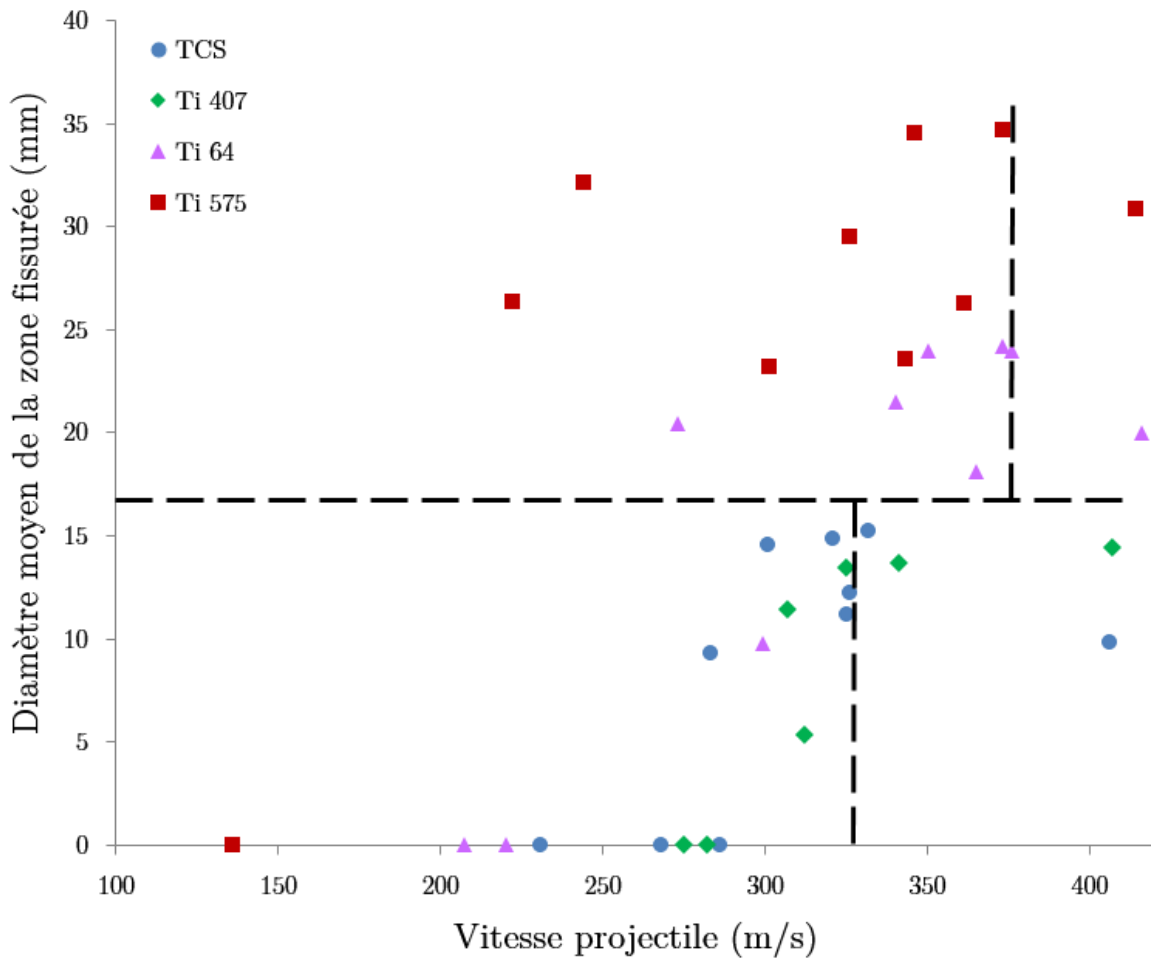


Figure 2-3 : Diamètre moyen de la zone fissurée en fonction de la vitesse du projectile

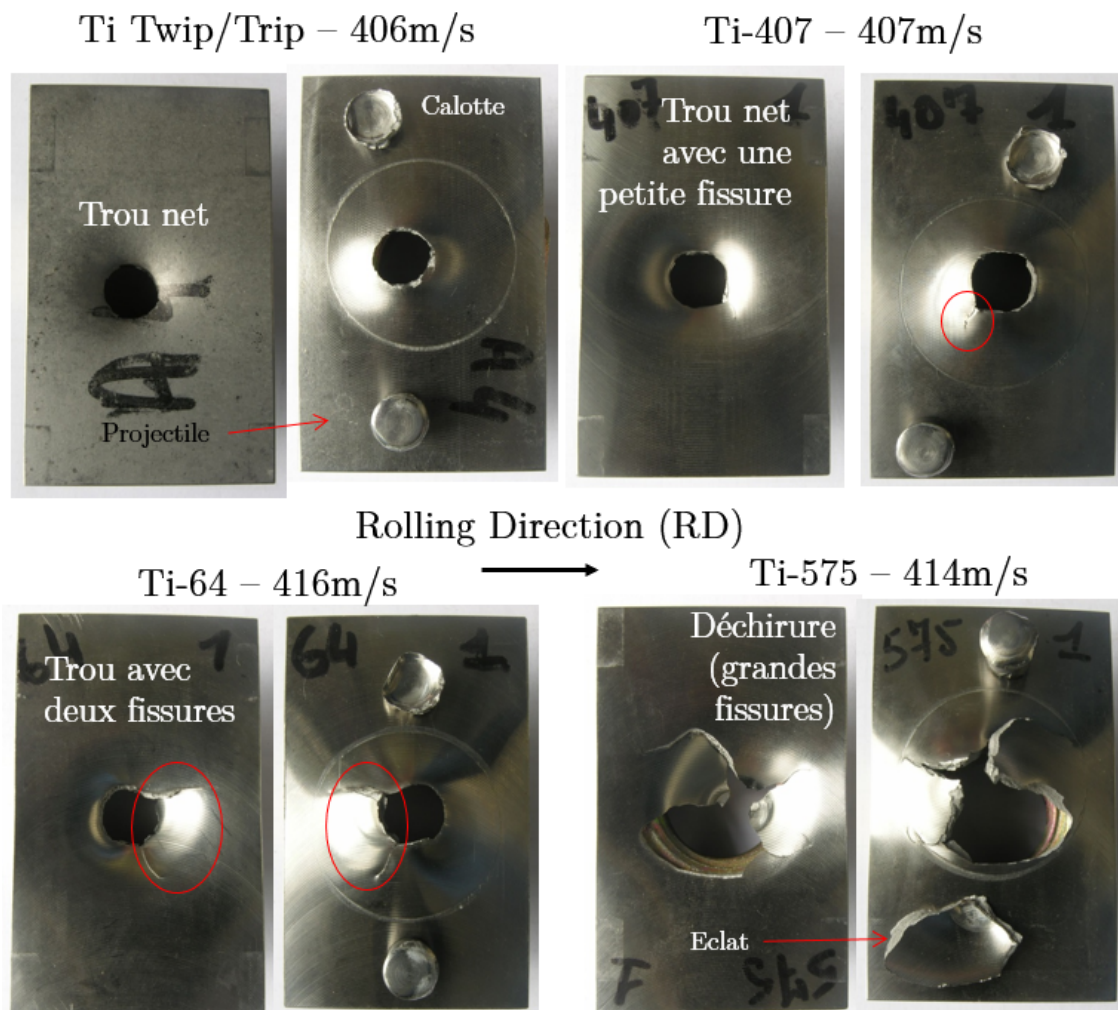


Figure 2-4 : Photographies des cibles après perforation et vitesse $>400\text{m.s}^{-1}$

2.2.b. Caractérisation du comportement mécanique à la perforation

La détermination des domaines de fissuration étudiés pour ces différents matériaux permet d'observer deux familles de comportements à la fissuration et à la perforation. Nous avons également procédé à la caractérisation des faciès de rupture au seuil de perforation par microscopie optique et analyse EBSD de manière à accéder à la compréhension des mécanismes de déformation impliqués dans l'accommodation plastique lors de l'impact, pour chacun des quatre alliages.

La littérature rapporte que plusieurs modes de déchirement plastique peuvent potentiellement se produire suivant les conditions expérimentales utilisées pour les tests balistiques (i.e, vitesse initiale, orientation de l'impact), de la nature du projectile (i.e, géométrie, poids) et de l'épaisseur et propriétés mécaniques des matériaux [31]–[39]. Néanmoins, l'un des mécanismes principaux du processus de perforation par un projectile cylindrique est la « formation et

éjection d'un bouchon », aussi appelé « plugging » [40]–[42] (Figure 2-5(a)). Cependant, Gogolowski et al. [32] ont montré que pour une vitesse proche de la vitesse critique, les plaques de titane épaisses se perforent par « plugging », et les plaques fines par éclatement en pétales (i.e, « petaling » Figure 2-5b)), en fonction du rapport suivant :

$$T/D \sim 0.25 \rightarrow \textit{Petaling} \quad \& \quad T/D \sim 0.80 \rightarrow \textit{Plugging}$$

Où, T est l'épaisseur de la plaque et D le diamètre du projectile.

Dans notre cas, le rapport de T (1.9mm) sur D (7.7mm) donne une valeur proche de 0.25. On devrait donc observer une perforation par « petaling ». Normalement, le mode par « petaling » intervient lorsque le projectile est une ogive, car dans ce cas le cisaillement n'est pas répartie de façon homogène lors de l'impact [42]. La perforation de fines plaques est donc contrôlée par le processus de déchirement, pendant lequel la plaque est fortement étirée et pliée sur une large surface autour du point d'impact. Sous certaines conditions (i.e, $T/D \sim 0.25$), cette déformation est suivie d'un phénomène de « petaling », lequel résulte de la fracture de la plaque déformée, autour du trou de perforation [30], [42], [43].

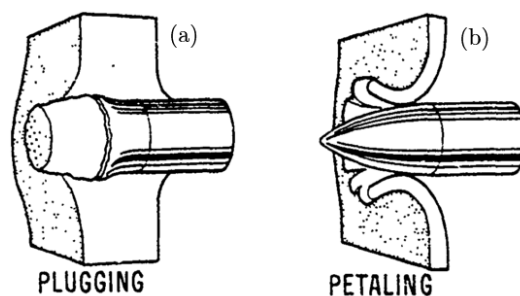


Figure 2-5 : Illustration des modes de déchirement à perforation [30]

La Figure 2-6 permet de rendre compte des discussions précédentes, avec la photographie de l'état des plaques après perforation. Le phénomène de perforation par « petaling » est visible pour l'ensemble des alliages considérés. On distingue assez nettement à l'œil que les alliages Ti407 et TCS présentent un trou sans développement de fissures. De plus, le diamètre du trou est d'un diamètre proche de celui du projectile. Tandis que pour les alliages Ti575 et Ti64, nous pouvons constater la présence d'une fissure importante à l'endroit le plus étroit où la « pétale » se décolle (cercle rouge). Pour Ti575, alliage ayant la plus faible ductilité, l'éclatement après impact laisse un trou de grande dimension, équivalent à 2 fois le diamètre du projectile initial.

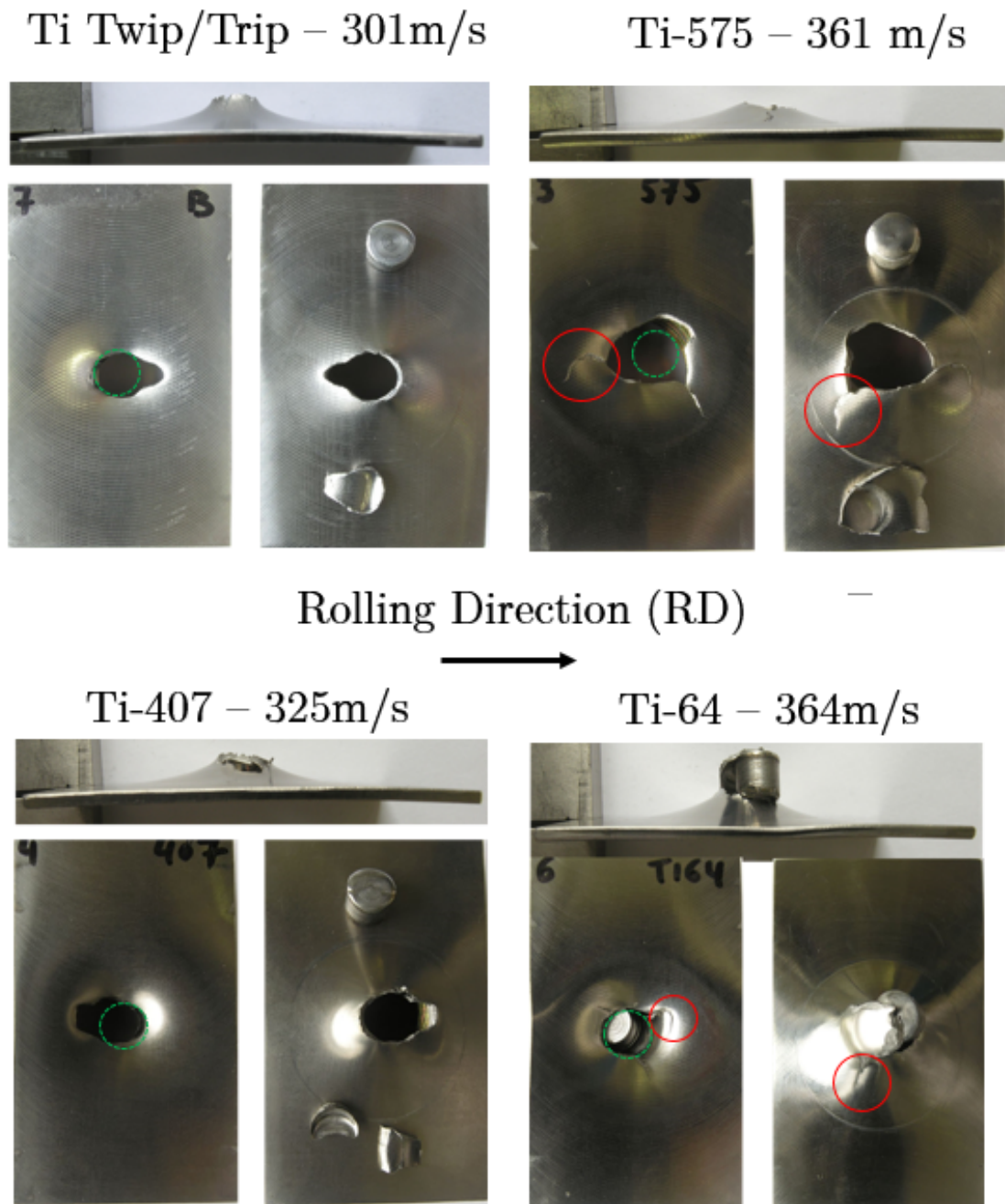


Figure 2-6 : Photographies des cibles au seuil de perforation

L'étude au MEB des faciès de rupture de ces plaques découpées en tranche, Figure 2-7, renseigne sur le mode de rupture mécanique prenant place lors de l'éclatement [44]–[46]. On distingue deux types de rupture mécanique : la *rupture ductile* et la *rupture fragile*. La rupture ductile intervient par le processus suivant, illustré Figure 2-8 : (1) une striction initiale, (2) de petites cavités (ou microvides) se forment dans la section transversale de la striction, (3) avec l'avancement de la déformation, les cavités s'étendent jusqu'à former une fissure ellipsoïdale dans la section, (4) la coalescence des cavités favorise l'avancement de la fissure dans la direction perpendiculaire à la direction de sollicitation, (5) puis elle se propage jusqu'à la

surface du solide provoquant la rupture de ce dernier par une déformation en cisaillement selon un angle proche de 45° par rapport à l'axe de sollicitation. La rupture fragile intervient quant à elle, brusquement, sans déformation notable, et provoque la rupture du matériau immédiatement. La direction de propagation est perpendiculaire à la direction de chargement d'où des faciès de ruptures relativement uniformes. On distingue 2 types de ruptures fragiles. La rupture transgranulaire, correspondant à la propagation d'une fissure à travers les grains, et résulte de la propagation du bris successif des liaisons atomiques dans les plans cristallographiques donnés. La rupture intergranulaire, qui résulte de l'affaiblissement potentiel des joints de grains dans le solide (par exemple par la présence d'une phase intergranulaire continue ou d'une phase fragilisante).

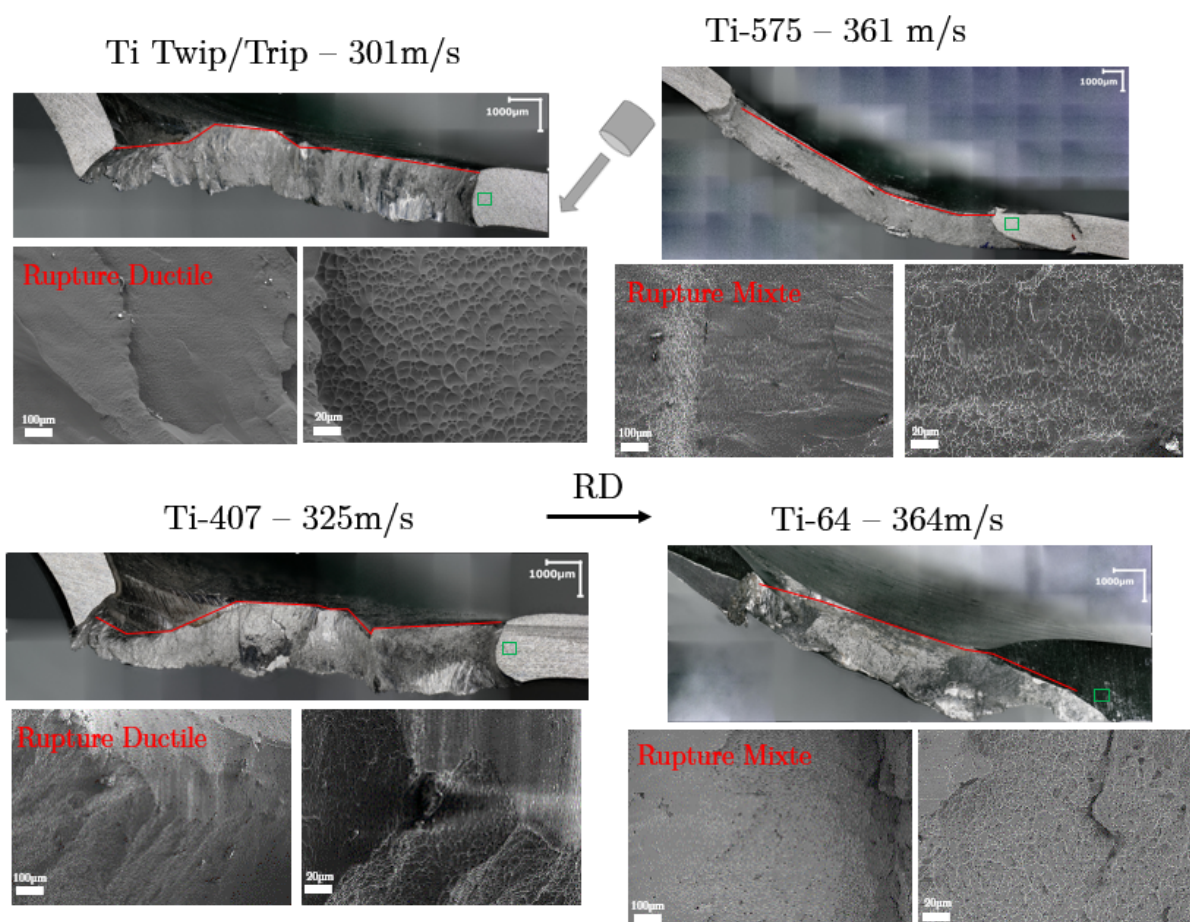


Figure 2-7 : Fractographies des plaques après perforation (l'orientation du projectile par rapport aux tranches est représentée en gris, en haut au milieu).

L'analyse fractographique des différents alliages après le test, Figure 2-7, permet de classer ces derniers en fonction de leur ductilité respective. On distingue pour Ti407 et TCS un aspect fibreux très prononcé dans la zone d'arrachement (liseré rouge), aspect qui devient plus lisse pour Ti64 et Ti575. A plus fort grandissement, cette zone est couverte de cupules « sphériques » pour les alliages Ti407 et TCS, caractéristique d'une rupture ductile [45]. Tandis que pour Ti575 et Ti64, cette zone alterne entre la présence de cupules, moins

profondes et sphériques, et de zones plus lisses, caractéristiques d'une rupture transgranulaire. On a donc un comportement à rupture dit « mixte » pour ces deux alliages.

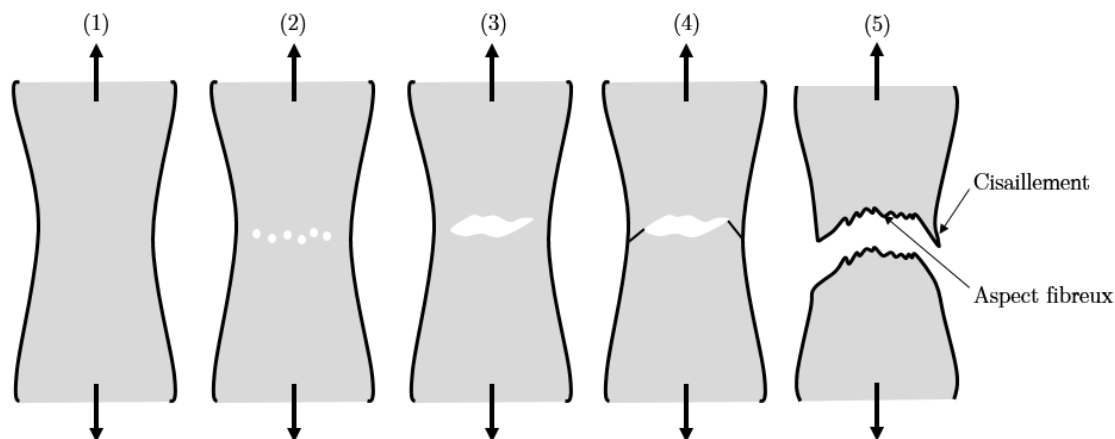


Figure 2-8 : Illustration du mode de rupture ductile en traction

La différence d'énergie de fracture existante entre les alliages peut être corrélée à la microstructure, essentiellement à la taille des éléments microstructuraux qui peuvent causer des déviations et ainsi influencer la longueur du chemin de fissuration [11]. La longueur du chemin de fissuration est reliée à l'énergie à fournir pour fracturer complètement le matériau. Plus ce chemin sera long et/ou sinueux, plus il y aura d'énergie dissipée, et donc plus il faudra fournir d'énergie pour transpercer la plaque. Les chemins de fissuration sont révélés par polissage et attaque chimique pour les 4 alliages, et observables sur la Figure 2-9. La comparaison des microstructures révèle que les alliages Ti575 et Ti64 possèdent les chemins de fissuration les plus longs par rapport à Ti407 et TCS. Pour expliquer cette différence, il convient de regarder le schéma dessiné sur la Figure 2-10, sur le rôle de la microstructure sur le chemin de fissuration. Lorsque la microstructure est composée de grains équiaxes $\alpha+\beta$ (ou α , β), ou d'éléments microstructuraux fins et courts, le chemin de fissuration n'est pas dévié (ou très peu). Tandis que lorsque la microstructure est composée d'éléments microstructuraux larges et longs (comme des colonies de plaquettes α), la probabilité que le chemin de fissuration bifurque ou soit dévié augmente sensiblement [47]. Les alliages Ti575 et Ti407 ont une microstructure proche, seuls le raffinement et la proportion de plaquettes α peuvent éventuellement les différencier. Dans le cas du Ti575, la microstructure étant plus grossière, le chemin de fissuration va pouvoir progresser soit entre deux colonies, soit entre deux plaquettes, soit encore aux ex-joints de grains β , ce qui explique l'aspect sinueux de la fissuration observée. Alors que le Ti407 présente un aspect plus lisse en raison de sa microstructure raffinée. Pour l'alliage TCS, la microstructure initiale, composée de grains β équiaxes, n'offre pas, à première vue, de possibilité de bifurcation au chemin de fissuration, ce qui se confirme sur le profil observé. La nuance Ti64 devrait à priori présenter un chemin faiblement dévié en raison de sa microstructure, or en raison de la présence d'une texture fibreuse fortement marquée (Figure 2-11), il est possible que ce chemin soit bifurqué vers une zone où les grains soient orientés

favorablement à la propagation de la fissure. Ainsi, les alliages qui possèdent une microstructure favorisant un chemin de fissuration plus long, ont une énergie de perforation plus élevée en raison de la répartition sur un plus large volume de la déformation plastique. Cependant, cette répartition étalée augmente sensiblement le risque de multiplication des fissures au sein du matériau.

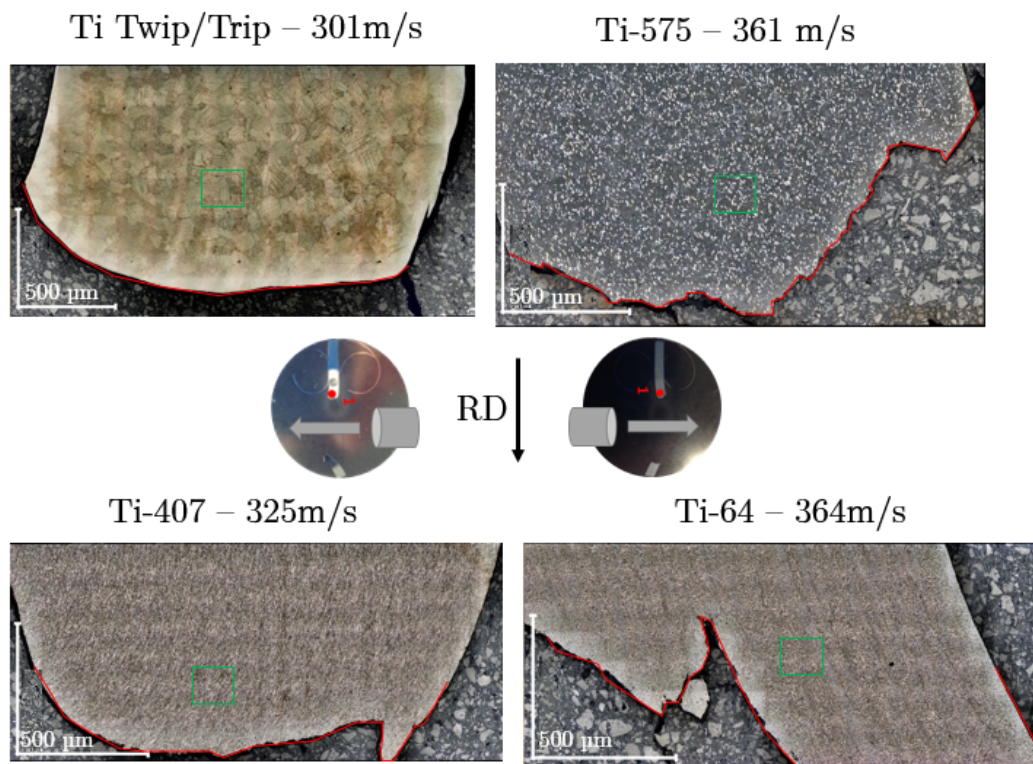


Figure 2-9 : Macrographie optique du chemin de rupture après perforation

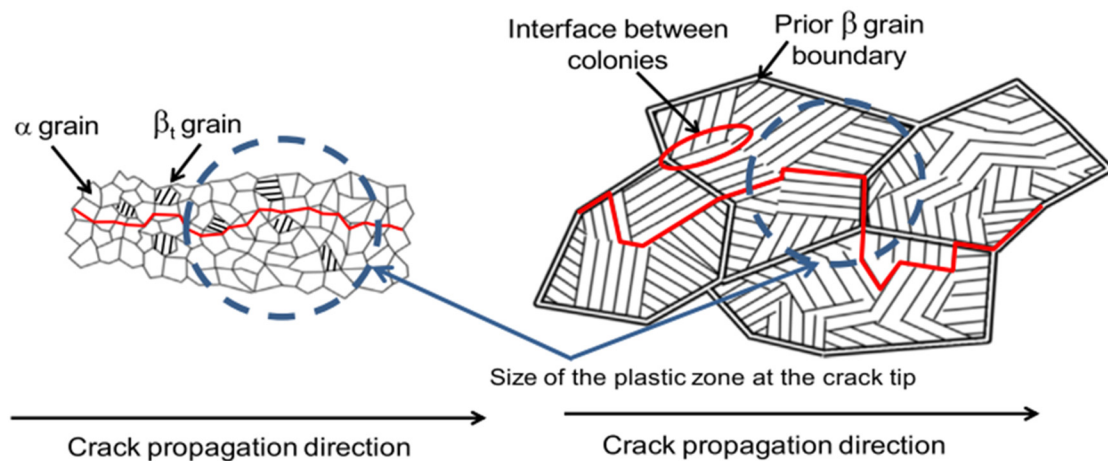


Figure 2-10 : Rôle de la microstructure sur le chemin de fissuration [11]

Pour caractériser les mécanismes de déformation intervenant au cours de l'impact, des cartographies EBSD d'une zone proche de la rupture ont été réalisées pour chacun des alliages, Figure 2-11. Les alliages Ti575 et Ti64 se déforment uniquement par glissement de dislocations,

ce qui conduit à l'apparition d'un gradient de couleur progressif au sein d'un même grain. Ce gradient résulte de la faible désorientation locale générée par les dislocations, qui peut être visualisé sur les cartographies KAM montrée sur la Figure 2-12. A l'intérieur de certains nodules α du Ti575, on peut également apercevoir des micro-fractures résultant du fort cisaillement subi lors de l'impact. Pour l'alliage TCS, la déformation est accommodée principalement par du maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$, dont la densité semble moins importante ($\sim 30\%$) que lors d'une déformation lente par traction ($\sim 60\%$), mais avec néanmoins une concentration en mécanismes secondaires (à l'intérieur des macles) beaucoup plus accentuée. On peut aussi noter que ces macles sont d'une épaisseur bien supérieure à celle obtenue au cours de la campagne d'essais en conditions quasi-statiques. Il y a également apparition de bandes dites « complexes » ou composites, encore mal connues mais dont la présence a déjà été observé sur l'alliage TRIP/TWIP Ti-Mo-W après déformation. Ce phénomène est discuté ultérieurement.

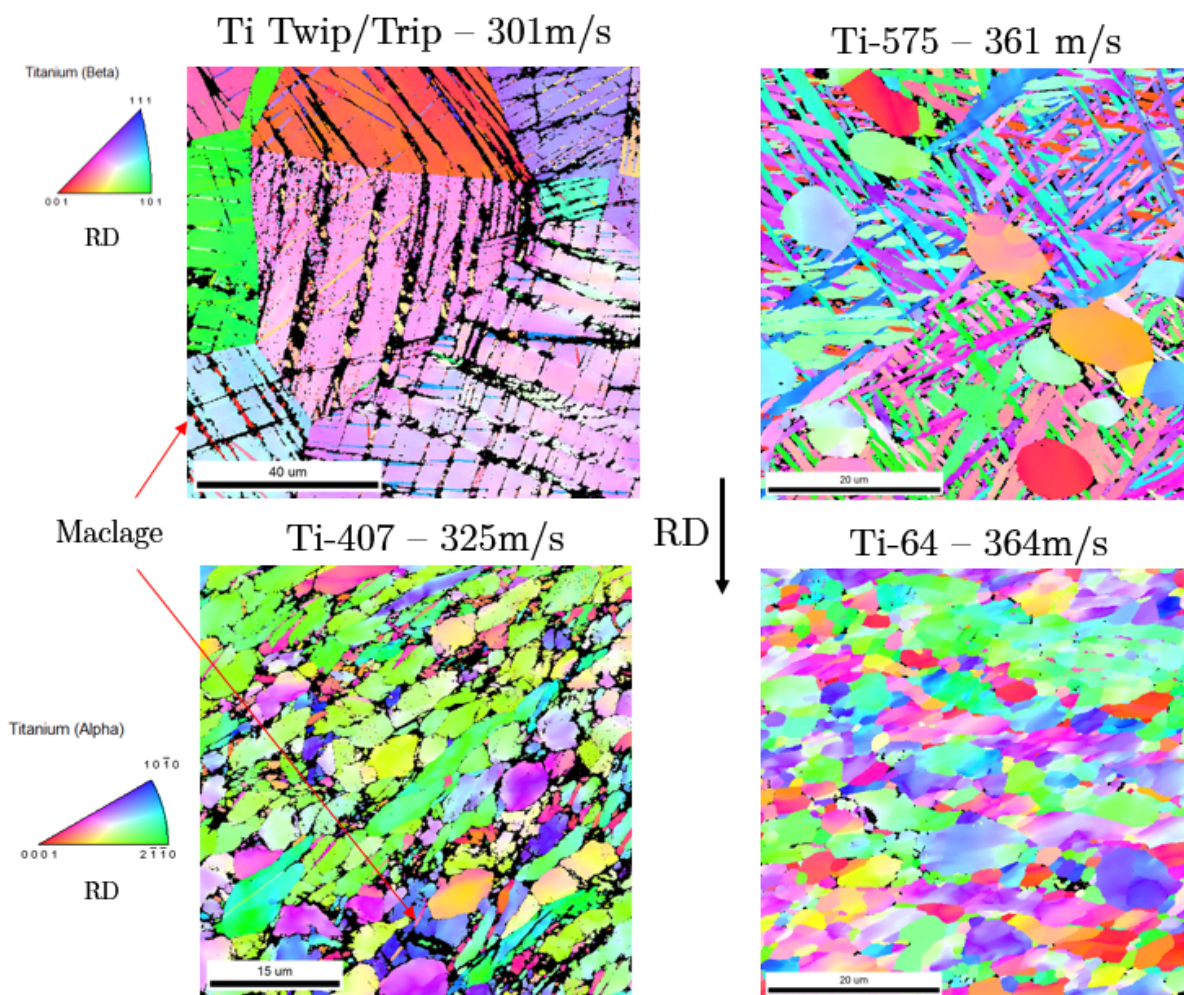


Figure 2-11 : Cartographie EBSD de la zone proche rupture après perforation des 4 alliages

Nous pouvons supposer que l'accumulation de dislocations se localise essentiellement aux interfaces matrice/macles (cf. Chapitre IV), ainsi qu'à l'intérieur de ces dernières (l'indice de qualité EBSD étant fortement diminué). Enfin, l'accommodation des contraintes pour l'alliage

Ti407 se fait en plus du glissement de dislocations, par un mode de déformation par maclage de la phase α . Ce maclage peut être caractérisé par une mesure de la désorientation angulaire, Figure 2-13, et comprend 3 variants, lesquels sont définis par les relations suivantes [48], [49]:

Twinning plane	Misorientation angle/axis
{10-12}	85° <11-20>
{11-21}	35° <1-100>
{11-22}	64° <1-100>

Tableau 2-4 : Axes et angles de désorientation des différentes macles α

La fraction de macles présentes dans le matériau Ti407 se situe aux alentours de 10%, leur largeur se situe entre 500nm et 1 μ m, et une macle ou deux d'un variant généralement unique est présente par grain maclé. Les dislocations se localisent aux interfaces $\alpha/\beta_{\text{transformé}}$, ainsi qu'aux joints de macles. Il y a donc un mécanisme de déformation commun (en plus du glissement de dislocations) entre TCS et Ti407 correspondant à de l'accommodation par maclage mécanique.

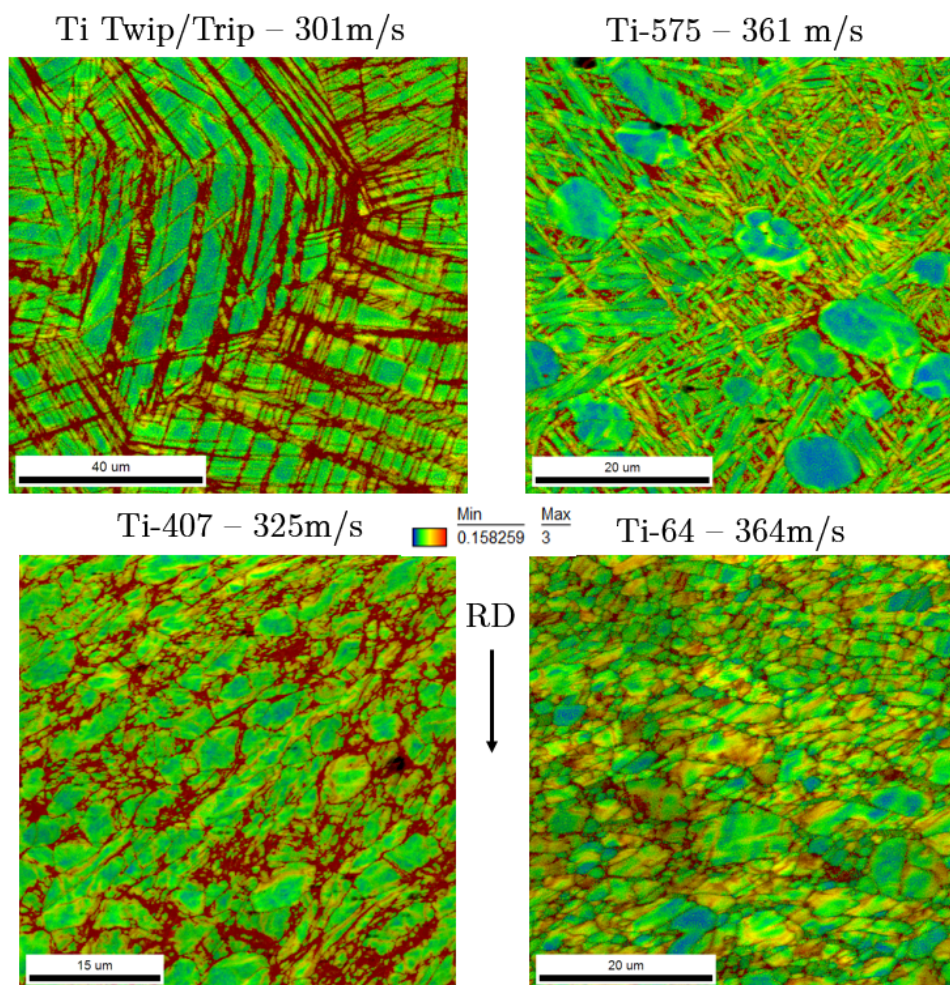


Figure 2-12 : Cartographies EBSD-KAM des zones proches de la rupture après perforation des 4 alliages

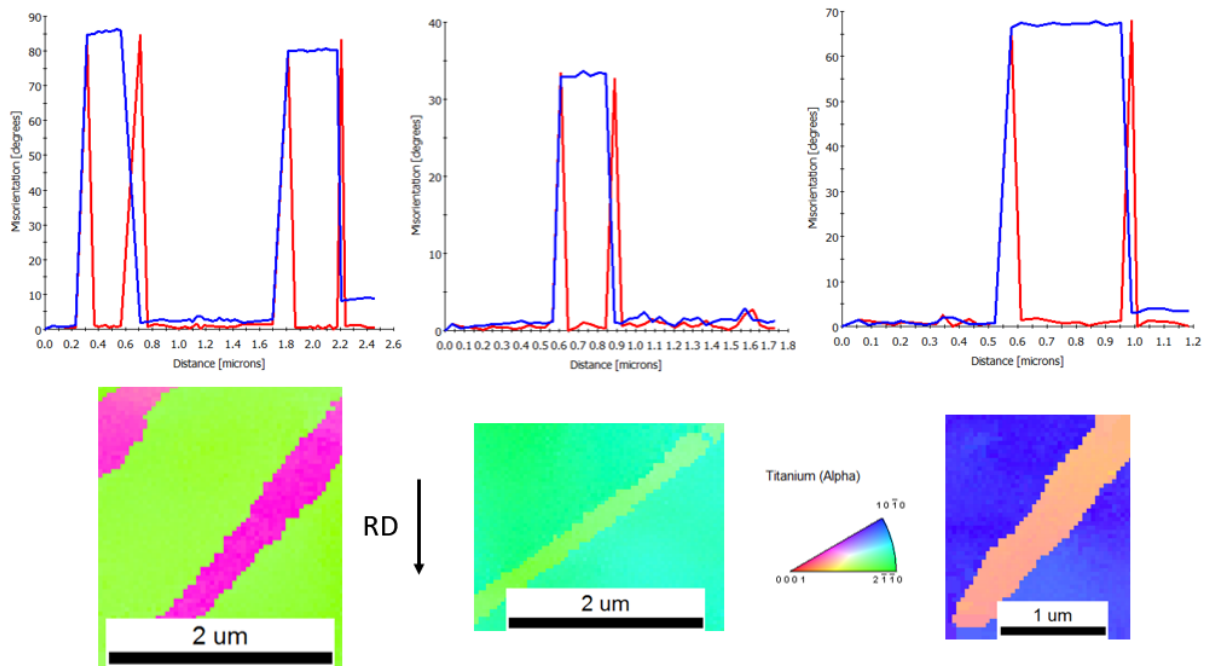


Figure 2-13 : Caractérisation des macles par mesure de désorientation angulaire dans Ti_{407}

Les bandes dites « complexes » ou encore « entortillées » (i.e, « twisted ») présentes dans l'alliage TCS après fissuration, et montrées en EBSD Figure 2-14, ont été décrites pour la première fois par Sun et al. dans un alliage de Ti-Mo-W [50]. Ces macles sont définies comme semblant provenir d'une activation collective des différents mécanismes de déformation dans une zone confinée, avec la présence combinée de macles, de martensite α'' , et de phase omega induite sous contrainte. La chronologie et le mécanisme détaillé de leur formation reste cependant inconnu à ce jour.

On peut observer Figure 2-14 (b) et (c), que ces bandes sont composées de macles secondaires $\{332\}\langle 113 \rangle$, et de zones non définies présentant une désorientation angulaire de 4° par rapport à la matrice. Malheureusement, la forte concentration de contraintes aux interfaces conduit à rendre très difficile l'indexation précise de ces orientations. La morphologie très similaire aux bandes de Sun et al. [50], [51] permet néanmoins d'émettre l'hypothèse qu'il y a une alternance de modes de déformation macle/ α'' / ω .

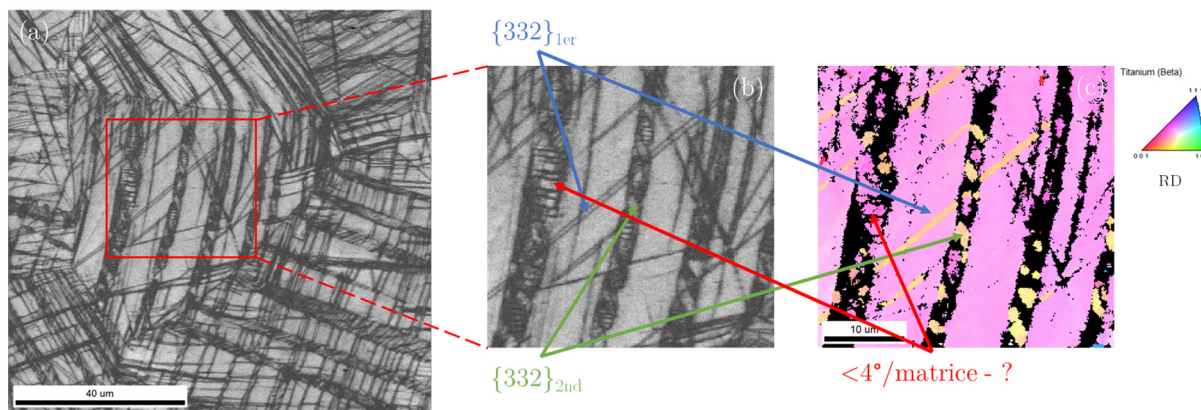


Figure 2-14 : Cartographie EBSD de macles complexes. (a) Indice de qualité (IQ) (b) Agrandissement de la zone rouge (c) IPF selon RD de la zone rouge.

La caractérisation de l'état microstructural de l'alliage TCS suite à un impact balistique, a permis de mettre en évidence la nature complexe des mécanismes de déformation enclenchés. Parmi ces mécanismes, le maclage est le mode majoritairement activé, et il semble jouer un rôle prépondérant dans la résistance à l'endommagement (i.e, absorption d'énergie, gêne à la propagation de fissures etc.) de façon générale, bien que nous n'ayons pas pu établir de relation quantitative entre la formation de ces macles et les propriétés macroscopiques observées.

Les vitesses maximales de déformation atteintes au cours de ces essais sont de l'ordre de 10^2 s^{-1} , or les vitesses de déformation que pourrait subir le matériau en tant que carter d'avion peuvent être plus importantes que la vitesse du son (e.g, explosion des pâles du moteur). Ainsi, la mise en place d'essais du type Hopkinson [52], qui permettent d'atteindre des vitesses de déformation de l'ordre de 10^3 s^{-1} , sont à prévoir avant de passer à une campagne d'essais en conditions réelles. De plus, à de telles vitesses de déformation, les mécanismes d'accommodation de la contrainte peuvent être amenés à changer, car la vitesse de sollicitation peut excéder la vitesse de formation et/ou de déplacements de ces derniers.

La caractérisation des mécanismes de déformation issus de la sollicitation dynamique n'a pas pu être poussée plus en détail lors de ce travail de thèse, cependant, nous avons pu identifier que les matériaux dits « transformables par déformation », c'est-à-dire permettant d'engendrer sous contrainte la création de nouvelles interfaces (i.e, évolution microstructurale), semblent aussi se trouver être les plus résistants à l'endommagement. Ainsi, une étude plus focalisée sur la nature et l'interaction de ces interfaces avec le front de propagation des fissures serait fortement utile dans la mesure où elle permettrait de définir si le processus de fissuration est gêné par la nature de l'interface nouvellement créée et/ou par le changement d'orientation induit après création de ces interfaces.

Résumé

Nous avons étudié le comportement mécanique et le mode d'endommagement en sollicitation dynamique de l'alliage TRIP/TWIP TCS en comparaison avec 3 autres alliages de titane commercialisés : Ti64, Ti575 et Ti407.

De cette étude sont ressortis 2 comportements différents en fonction de la ductilité et la résistance (limite d'élasticité) de l'alliage considéré. Lorsque le matériau possède une forte ductilité, son seuil de fissuration est élevé et son domaine de fissuration faible. Sa propension pour absorber l'énergie cinétique est donc plus importante. Le seuil de perforation quant à lui dépend de la capacité du matériau à localiser la contrainte sur un volume prédéfini ou bien à la disperser. La capacité à disperser l'énergie de contrainte est liée en partie aux éléments microstructuraux du matériau et à l'importance de sa texture.

Nous avons mis en évidence que les alliages Ti407 et TRIP/TWIP avaient un comportement à l'endommagement similaire, car tous deux sont des alliages transformables par déformation. C'est-à-dire que leur microstructure se trouve modifiée par la présence de macles. Ce maillage, qui résulte du cisaillement du réseau, est un moyen efficace de dissiper l'énergie cinétique du projectile.

La différence de K_{IC} et K_{CV} entre les alliages ductiles ne se ressent que pour des vitesses très élevée, dépassant le seuil de perforation. Plus ces valeurs sont importantes, plus le matériau aura une résistance à la propagation/apparition de fissure après perforation élevée. Ces facteurs ne sont donc pas les seuls à prendre en compte pour juger du comportement mécanique d'un alliage lors d'un test balistique.

La valeur extrêmement haute de ténacité mesurée pour l'alliage TCS ne permet pas à elle seule de conclure quant au comportement balistique de l'alliage. En effet, il n'a pas pu être clairement défini le rôle de l'érouissage sur les propriétés de résistance à l'endommagement. Les valeurs de résilience (194 J.cm^{-2}) et de ténacité ($145 \text{ MPa.m}^{1/2}$) obtenues lors de ce travail de thèse sont très au-dessus de ceux des alliages de titane conventionnels, ce qui ouvre un nouveau champ d'applications pour cette famille d'alliage, et la positionne au même niveau, pour des valeurs spécifiques, que les aciers optimisés haute résistance.

Références Chapitre V

- [1] R. A. Delucia and B. C. Fenton, "Statistics on Aircraft Gas Turbine Engine Rotor Failures that Occured in US Commercial Aviation During 1987," *DOT/ FAA/CT-90/19*, 1991.
- [2] S. K. Sinha and S. Dorbala, "Dynamic Loads in the Fan Containment Structure of a Turbofan Engine," *J. Aerosp. Eng.*, vol. 22, pp. 260–269, 2009.
- [3] M. Heidari, D. L. Carlson, S. Sinha, R. Sadeghi, C. Heydari, H. Bayoumi, and J. Son, "An Efficient Multi-Disciplinary Simulation of Engine Fan- Blade out Event using MD Nastran," *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut.*, pp. 1–12, 2008.
- [4] "AC33-5: turbine engine rotor blade containment/durability," *Fed. Aviat. Adm.*, 1990.
- [5] G. D. Roberts, D. M. Revilock, S. Ben Mackenzie, K. B. Todd, W. K. Binienda, and W. Z. Nie, "Impact Testing and Analysis of Composites for Aircraft Engine Fan Cases," *J. Aerosp. Eng.*, vol. 15, no. 3, pp. 104–110, 2002.
- [6] J. Horsley, "The Rolls-Royce way of validating fan integrity," in *AIAA/SAE/ASEE 29th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 1993.
- [7] AFNOR, "Metallic materials — Charpy impact test — Part 1 : Test method." EN NF 10045-1, 1990.
- [8] D. Padhi and J. J. Lewandowski, "Effects of Test Temperature and Grain Size on the Charpy Impact Toughness and Dynamic Toughness (KID) of Polycrystalline Niobium," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. April, pp. 967–978, 2003.
- [9] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook - Titanium Alloys*. 1994.
- [10] S. James, Y. Kosaka, R. Thomas, P. Garratt, T. Henderson, and P. O. Box, "TIMETAL ® 407 : A titanium alloy to enable cost reduction," pp. 3–7.
- [11] C. Buirette, J. Huez, N. Gey, A. Vassel, and E. Andrieu, "Study of crack propagation mechanisms during Charpy impact toughness tests on both equiaxed and lamellar microstructures of Ti – 6Al – 4V titanium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 618, pp. 546–557, 2014.
- [12] A. Cremasco, P. N. Andrade, R. J. Contieri, E. S. N. Lopes, C. R. M. Afonso, and R. Caram, "Correlations between aging heat treatment , ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti – Nb alloy," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 4, pp. 2387–2390, 2011.
- [13] T. W. Duerig, G. T. Terlinde, and J. C. Williams, "Phase Transformations and Tensile Properties of Ti-10V-2Fe-3Al," *Metall. Trans. A*, vol. 11, no. December 1980, pp. 1987–1998, 1987.
- [14] D. Z. Li, Y. H. Wei, L. F. Hou, and G. D. Chu, "Effect of temperature on impact properties and microstructural evolution of twinning induced plasticity steel," *Mater.*

- Sci. Technol.*, vol. 28, no. 3, pp. 303–310, 2012.
- [15] J. M. Barsom and S. T. Rolfe, *Fracture and Fatigue Control in Structures: Applications of Fracture Mechanics*. 1977.
- [16] R. Roberts and C. Newton, “Interpretive Report on Small Scale Test Correlations with KIC Data,” *WRC Bull.*, vol. 265, pp. 1–16.
- [17] B. H. Sassi and P. Lehr, “Ténacité et résistance à la propagation des fissures de fatigue de l’alliage de titane TA6V,” *J. less-common Met.*, vol. 56, pp. 157–165, 1977.
- [18] P. Lehr, “Ténacité et comportement sous sollicitations dynamiques des alliages de titane,” *J. less-common Met.*, vol. 69, pp. 3–17, 1980.
- [19] A. L. Helbert, X. Feaugas, and M. Clavel, “The Influence of Internal Stresses on the Fracture Toughness of alpha/beta Titanium Alloys,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30A, pp. 1999–2853, 1998.
- [20] R. R. Boyer, “An overview on the use of titanium in the aerospace industry,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 213, pp. 103–114, 1996.
- [21] R. O. Ritchie, “The conflicts between strength and toughness,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 10, no. 11, pp. 817–822, 2011.
- [22] V. Le Corre, “Etude de la compétition déchirure ductile/ rupture fragile : Application à la tenue mécanique des tubes en acier C-Mn et de leurs joints soudés,” These, Ecole Centrale de Lille, 2006.
- [23] A. Bhattacharjee, V. K. Varma, S. V Kamat, A. K. Gogia, and S. Bhargava, “Influence of beta Grain Size on Tensile Behavior and Ductile Fracture Toughness of Titanium Alloy Ti-10V-2Fe-3Al,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37A, no. May, p. 1423, 2006.
- [24] J. R. Rice, “A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks,” *J. Appl. Mech.*, vol. 35, pp. 379–386, 1968.
- [25] ASTM, “Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.” pp. E1820-1, 2003.
- [26] A. Singh, L. Tang, M. Dao, L. Lu, and S. Suresh, “Fracture toughness and fatigue crack growth characteristics of nanotwinned copper,” *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 2437–2446, 2011.
- [27] A. Monsalve, F. De Barbieri, M. Gómez, A. Artigas, L. Carvajal, K. Sipos, O. Bustos, and J. Pérez-ipiña, “Mechanical Behavior of a Twip Steel (Twinning Induced Plasticity),” *J. Rev. Matéria*, vol. 20, no. 3, pp. 653–658, 2015.
- [28] S. Hanada and O. Izumi, “Deformation and fracture of metastable beta titanium alloys (Ti-15Mo-5Zr and Ti-15Mo-5Zr-3Al),” *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 23, no. 2, pp. 85–94, 1982.
- [29] J. Lorthios, “Endommagement des aciers TWIP pour application automobile,” Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2011.

-
- [30] J. A. Zukas, "Impact Dynamics : Theory and Experiment," *ARBRL-TR-02271*, 1980.
- [31] X. Hai-jun and W. Rong-ren, "Aeroengine turbine blade containment tests using high-speed rotor spin testing facility," *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 501–508, 2006.
- [32] R. P. Gogolewski and B. J. Cunningham, "Terminal Ballistic Experiments for the development of turbine engine blade containment technology," *UCRL*, vol. ID-120930, 1995.
- [33] J. Fanning, "Ballistic Evaluation of Titanium Alloys Against Handgun Ammunition," 2007.
- [34] J. C. Fanning, "Ballistic Evaluation of Ti-6Al-4V Plate for Protection Against Small Arms Projectiles," in *Titanium 2003*, 2003, pp. 1–8.
- [35] J. C. Fanning, "Ballistic Evaluation of TIMETAL ® 6-4 Plate for Protection Against Armor Piercing Projectiles," in *9th World conference on titanium*, 1999, no. June, pp. 7–11.
- [36] M. Burkins, "Ballistic performance of thin titanium plates," in *23 International symposium on ballistics*, pp. 973–980.
- [37] J. Awerbuch and S. R. Bodner, "Experimental investigation of normal perforation of projectiles in metallic plates," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 10, no. 6, pp. 685–699, 1974.
- [38] R. P. Gogolewski and B. R. Morgan, "Ballistic Experiments with Titanium and Aluminum Targets," *UCRL*, vol. ID-136691, 1999.
- [39] Z. Tao, C. Wei, G. Yupu, and G. A. O. Deping, "Study on Titanium Alloy TC4 Ballistic Penetration Resistance Part I + Ballistic Impact Tests," *Chinese J. Aeronaut.*, vol. 25, no. 3, pp. 388–395, 2012.
- [40] J. Awerbuch and S. R. Bodner, "Analysis of the mechanics of perforation of projectiles in metallic plates," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 10, no. 6, pp. 671–684, 1974.
- [41] M. L. Wilkins, "Mechanics of penetration and perforation," *Int. J. Engng. Sci.*, vol. 16, 1978.
- [42] M. E. Backman and W. Goldsmith, "The Mechanics of Penetration of projectiles into targets," *Int. J. Engng. Sci.*, vol. 16, pp. 1–99, 1978.
- [43] T. Wierzbicki, "Petalling of plates under explosive and impact loading," *Int. J. Impact Eng.*, vol. 22, pp. 734–743, 1999.
- [44] L. Engel and H. Klingele, *Metal Damage*. Wolfe Publ., 1981.
- [45] *Fractography Volume 12*. ASM Handbook, 1987.
- [46] D. Banerjee and J. C. Williams, "Perspectives on titanium science and technology," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 844–879, 2013.
- [47] G. Lutjering, "Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (alpha+beta) titanium alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, pp. 32–45, 1998.

-
- [48] Jong Woo Won, D. Kim, S. Hong, and C. S. Lee, "Anisotropy in twinning characteristics and texture evolution of rolling textured high purity alpha phase titanium," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 92–99, 2016.
- [49] F. Xu, X. Zhang, H. Ni, Y. Cheng, Y. Zhu, and Q. Liu, "Effect of twinning on microstructure and texture evolutions of pure Ti during dynamic plastic deformation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 564, pp. 22–33, 2013.
- [50] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E. F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P. . Jacques, and F. Prima, "A new titanium alloy with a combination of high strength , high strain hardening and improved ductility," *Scr. Mater.*, vol. 94, pp. 17–20, 2015.
- [51] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Laillé, P. Castany, C. Curfs, P. J. Jacques, and F. Prima, "Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects," *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 6406–6417, 2013.
- [52] B. B. Hopkinson, "A Method of Measuring the Pressure Produced in the Detonation of High Explosives or by the Impact of Bullets," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 213, pp. 437–456, 1914.

Chapitre VI

Vers une transposition aux alliages complexes

Dans ce **chapitre VI**, une présentation de résultats prometteurs, quant à la transposition de la stratégie de conception à des alliages industriels, tels que le Ti1023 est mise en avant. De plus, une étude préliminaire portée sur la microstructure complexe $\alpha+\beta$ de l'alliage TCS TRIP/TWIP est réalisée afin de continuer à développer et caractériser des propriétés innovantes.

Introduction

A ce stade de notre étude nous avons principalement travaillé sur nos alliages dans leur état microstructural monphasé β et possédant une taille de grains assez élevée. Les alliages TRIP/TWIP restent donc des systèmes métallurgiques à optimiser que ce soit du point de vue de la texture ou du point de vue des échelles microstructurales. Nous n'avons pas étudié ces points précis dans cette étude et les travaux futurs devront ainsi se pencher plus quantitativement sur les différentes approches disponibles pour augmenter la limite d'élasticité de ces alliages, en prenant le soin de conserver leurs propriétés de plasticité. Dans la mesure où la stratégie de conception utilisée ici semble pouvoir montrer son efficacité, nous avons, par contre, souhaité ouvrir des perspectives vers deux axes particuliers reposant sur la transposition des règles de conception à des systèmes métallurgiques plus complexes : (i) en modifiant de la composition chimique nominale d'un alliage industriel « classique » afin de lui conférer le niveau de stabilité mécanique adéquat et le faire rentrer dans la famille des alliages TRIP/TWIP. (ii) en modifiant légèrement la composition nominale de nos alliages, de manière à travailler, non plus sur un état microstructural monphasé, mais sur une structure plus complexe biphasée $\alpha+\beta$. L'intérêt est double puisque c'est, en soit, une manière simple d'augmenter la limite d'élasticité des alliages, d'une part et qu'il n'existe pas de littérature sur les mécanismes d'interaction entre les macles mécaniques et une phase α dispersée dans la matrice β , d'autre part.

VI.1 Premiers essais de modification chimique d'un alliage industriel : le Ti-10V-2Fe-3Al

1.1. Transposition des outils de design

Le choix de l'alliage, le Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-10-2-3) repose sur sa position initiale sur la carte de stabilité électronique $\overline{\text{Bo-Md}}$, c'est un alliage commercial déjà ancien, utilisé en tant qu'alliage à haute résistance ($R_{p0.2} > 1200 \text{MPa}$) pour les applications « trains d'atterrissage » [1], [2]. Il appartient à la famille des alliages β , dont la structure monphasée β peut être retenue après trempe depuis le domaine haute température. Dans l'état trempé, la phase β du Ti-10-2-3 peut se transformer sous contraintes en martensite α'' [3]. Ce mécanisme de déformation particulier semble cohérent par rapport à la position de cet alliage (zone bleue) sur la carte $\overline{\text{Bo-Md}}$ (Figure 1-1).

La stratégie mise en place est simple et consiste à déplacer la position du Ti-10-2-3, par modification de sa composition chimique nominale, vers une zone du graphe où la stabilité mécanique de la phase β permettra la mise en concurrence des différents modes de déformation (zone orange) tel que proposé au chapitre 2 de ce manuscrit. La carte de stabilité montre qu'il convient de « restabiliser » un peu l'alliage, ce qui peut se faire de différentes manières c'est à dire soit en augmentant légèrement la teneur de l'un des éléments bêtagènes (le vanadium ou le fer) soit en diminuant légèrement la teneur de l'élément alphagène (l'aluminium). Nous n'avons pas exploré expérimentalement toutes les possibilités accessibles et nous avons opté pour une première approche simple consistant à réduire la teneur en aluminium en conservant les teneurs en vanadium et en fer.

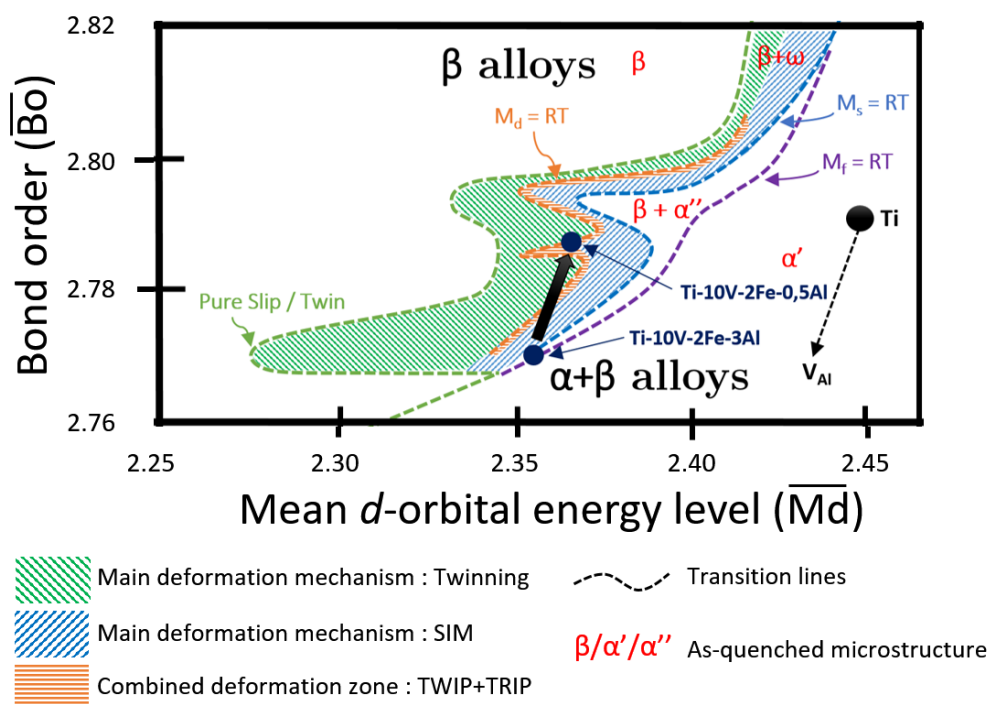


Figure 1-1 : Carte \overline{Bo} - \overline{Md} des positions de l'alliage Ti-10-2-3 et de l'alliage modifié Ti-10-2-0,5

Nous pouvons observer que pour déplacer la stabilité de l'alliage Ti-10-2-3 vers la zone d'intérêt utilisée pour le Ti-8,5Cr-1,5Sn, une diminution de la teneur en aluminium de 3% massique à 0.5% massique est suffisante. En conséquences, les valeurs des autres paramètres de stabilité e/a et Mo_{eq} sont modifiées et montrent qu'on stabilise bien chimiquement la phase β de l'alliage par rapport à son niveau de stabilité initial. (Tableau 1-1).

Alloys (wt%.)	\overline{Bo}	\overline{Md}	e/a	Mo_{eq}
Ti-10V-2Fe-3Al	2,770	2,356	4,108	9,50
Ti-10V-2Fe-0,5Al	2,786	2,365	4,154	12

Tableau 1-1 : Composition chimique, \overline{Bo} et \overline{Md} , Mo_{eq} et e/a des alliages Ti-10-2-3 et Ti-10-2-0,5

1.2. Elaboration et caractérisation de l'état de référence

Sur la base de la nouvelle composition, un lingot d'une masse de 200g de Ti-10V-2Fe-0.5Al (%mass.) a été élaboré par fusion à arc électrique sous atmosphère contrôlée (Argon). Le protocole de traitements thermomécaniques mis en place est similaire à celui des alliages développés précédemment au cours de cette étude (Figure 1-2). Le lingot est découpé puis mis en solution dans le domaine β avant une étape de laminage à froid jusqu'à une épaisseur de 0.6mm. Les éprouvettes ainsi obtenues subissent alors un traitement de recristallisation à une température de 800°C pendant 2700s sous atmosphère inerte d'argon suivie d'une trempe à l'eau, afin de conserver une microstructure monophasée $\beta(+\omega_{\text{ath}})$. La teneur de l'alliage en oxygène, mesurée à la suite de cette série de traitements, se situe aux alentours de 1400ppm.

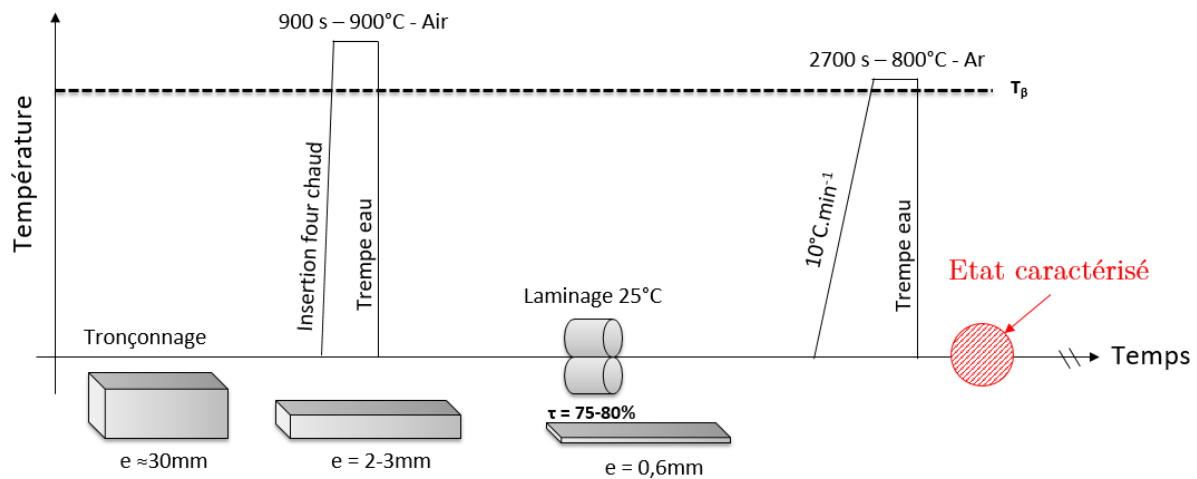


Figure 1-2 : Traitements thermomécaniques de mise en forme du lingot Ti-10-2-0,5

La température de transus β du Ti-10-2-3 a été mesurée comme étant égale à $805 \pm 3^\circ\text{C}$ [4]. De ce fait, en abaissant la teneur en aluminium, élément fortement alphasène, de 3% à 0,5% massique pour notre alliage Ti-10-2-0,5, nous pouvons faire l'hypothèse que la valeur de son transus est légèrement abaissée par rapport à l'alliage initial. Ainsi, la température de 800°C choisie pour la recristallisation place logiquement l'alliage dans son domaine haute température et monophasé β .

Les analyses en diffraction des rayons X permettent de confirmer, comme attendu, qu'après trempe, la microstructure de l'alliage Ti-10-2-0,5 est bien monophasée $\beta (+\omega_{\text{ath}})$ (Figure 1-3(b)). Les observations en micrographie optique (Figure 1-3(a)), montrent des grains β équiaxes, d'une taille moyenne de $120\mu\text{m}$. Ces caractéristiques liées à notre état microstructural initial sont similaires à celles du Ti-10-2-3 trempé à partir de la température de mise en solution à 820°C [5], qui servira de référence.

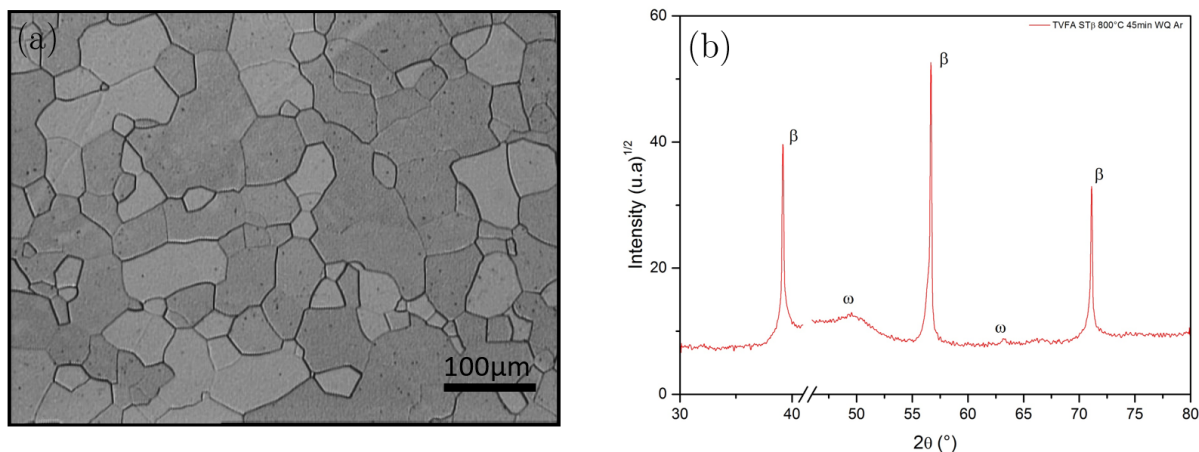


Figure 1-3 : (a) Micrographie optique et (b) Diffractogramme de l'alliage Ti-10-2-0,5 après recristallisation dans le domaine β

1.3. Caractérisation du comportement mécanique de l'alliage Ti-10-2-0,5

Le comportement mécanique en traction de l'alliage Ti-10-2-3 β a été décrit dans les années 80 par Duerig et al. [3], [4]. Dans le matériau monophasé β , une transformation de phase sous contrainte $\beta \rightarrow \alpha''$ se produit au début de la déformation plastique à un niveau de contrainte faible et proche de 250MPa. Cette transformation donne naissance au phénomène caractéristique bien connu de « double yielding », clairement visible sur la courbe contrainte/déformation. La déformation élastoplastique importante du matériau est associée à la croissance de la fraction volumique de la martensite. Cependant, plus les lattes α'' se multiplient, plus la matrice β est consommée. Ainsi, il arrive un moment où la contrainte mécanique ne peut plus être accommodée par formation de lattes α'' . Le mécanisme de déformation change donc, et passe d'une transformation martensitique sous contrainte, à un glissement de dislocation classique. Ce changement entraîne une rapide augmentation de la contrainte jusqu'au seuil de contrainte critique de glissement des dislocations, générant un très fort écrouissage précédant la rupture du matériau. Ce chemin de déformation se retrouve sur les courbes de traction et d'écrouissage Figure 1-4.

La deuxième courbe contrainte/déformation présentée sur la Figure 1-4 correspond à celle de l'alliage Ti-10-2-0,5. A la différence du Ti-10-2-3, cet alliage ne présente pas à proprement parler de « double yielding » et possède une limite d'élasticité située autour de 600MPa ce qui est relativement similaire à celle du TCS. On peut observer un profil de courbe très particulier avec un écrouissage d'abord modéré puis augmentant fortement en cours de déformation pour atteindre 3500MPa autour de 15% de déformation. Il est important de noter que les

éprouvettes de traction de Ti-10-2-0,5 ont systématiquement cassé dans les mords de la machine et que la déformation à rupture mesurée ici est donc probablement grandement sous-estimée. Il conviendra donc de mettre en place une campagne d'essais mécaniques complète pour estimer à sa juste valeur le potentiel de cet alliage. Ces premiers résultats montrent en effet que cet alliage présente un comportement mécanique similaire aux différents alliages TRIP/TWIP que nous avons développé au cours de cette étude et décrits dans les chapitres précédents. Le profil des courbes contrainte/déformation montre également un écrouissage très fort, équivalent voire supérieur à celui de l'alliage TCS, avec un pic d'écrouissage légèrement décalé vers les grandes déformations. Dans ce cas également, il conviendra de travailler sur les différentes approches visant à augmenter la limite d'élasticité de l'alliage en essayant de préserver la ductilité intrinsèque de l'alliage.

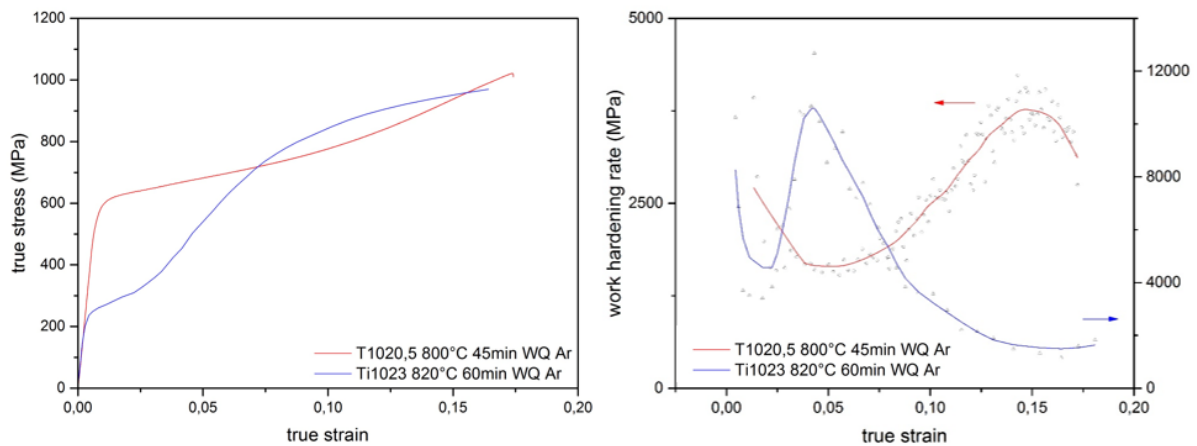


Figure 1-4 : Caractéristiques mécaniques en traction des alliages Ti-10-2-3 et Ti-10-2-0,5 après mise en solution 6

Pour caractériser les mécanismes de déformation en présence dans l'alliage Ti-10-2-0,5, des cartographies EBSD ont été réalisées et sont présentées sur la Figure 1-5. La zone étudiée se situe proche du faciès de rupture. Sur la figure de pôle inverse, nous pouvons observer une importante quantité de bandes de déformation, suivant une direction préférentielle dictée par la forte texture initiale du matériau. La largeur des bandes est bien supérieure à ce qui est observé dans l'alliage TCS, avec une largeur atteignant en moyenne $10\mu\text{m}$. Le nombre de variants activés par grain, et la fréquence d'apparition de ces bandes sont également inférieurs à ce qui a été observé dans l'alliage TCS.. Cette microstructure de déformation se rapproche de celle des alliages Ti-15Mo [6] et TiNbTa [7], pour lesquels une plus grande stabilité de la phase β favorise l'élargissement des macles par croissance plutôt qu'une déformation par multiplication de celles-ci (par germination de nouvelles macles, donc). L'analyse de la nature de ces bandes est donnée par la Figure 1-5 (droite) sur laquelle sont représentés les joints de flexion de coïncidence $\Sigma 11$. Nous avons montré précédemment que ce type d'interfaces est reliée à la présence d'un maclage mécanique de type $\{332\}\{113\}$ dans le matériau (cf. Chap. IV). La fraction de joints de macle observable est moins importante que pour TCS, cependant ces

macles tendent à coloniser l'entiereté du grain. Ainsi, les interactions macles/dislocations sont moins nombreuses, et l'espace entre deux macles se réduit plus lentement, ce qui peut expliquer que l'effet Hall&Petch dynamique soit retardé au grande déformation (i.e, décalage du pic d'écroutissage).

La cartographie KAM de la Figure 1-5, nous renseigne sur la localisation des contraintes par le biais de mesure des désorientations locales. On peut constater que la matrice β possède encore des zones peu contraintes (zone bleue), et que les interfaces β_M/β_T et les macles sont les zones les plus fortement perturbées (i.e, présence de dislocations géométriquement nécessaires). Les zones bleues indiquent clairement que le matériau n'a pas atteint son niveau maximal de plasticité, il est encore possible d'accomoder de la contrainte et de former/ étendre des macles.

A travers les observations précédentes, nous venons de définir la présence du maclage comme mécanisme de déformation pour Ti-10-2-0,5, qui possède ainsi un effet TWIP.

La Figure 1-6, montre le diffractogramme de l'alliage Ti-10-2-0,5 après déformation à rupture. Cette mesure met en évidence la présence de la phase martensitique α'' dans le matériau après sollicitation mécanique. Sa fraction volumique est semble t-il plus importante que pour TCS, due à sa détection par diffraction conventionnelle. Le mécanisme de déformation par activation de martensite sous contrainte était déjà présent pour l'alliage Ti-10-2-3, et après avoir restabilisé la phase β (alliage Ti-10-2-0,5), il y a toujours présence de martensite sous contrainte mais à un seuil de déclenchement plus élevé (i.e, supérieur à 600MPa). Il y a donc également présence d'un effet TRIP notable au sein de l'alliage Ti-10-2-0,5.

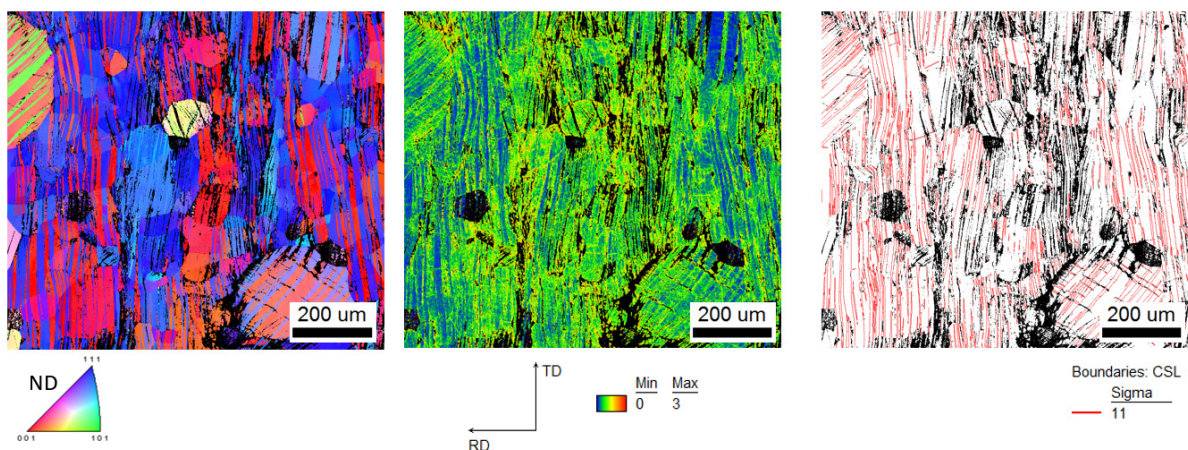


Figure 1-5 : Cartographie EBSD de Ti-10-2-0,5 à rupture. A gauche, IPF selon ND ; Au milieu, cartographie KAM ; A droite, IQ+CSL $\Sigma 11$

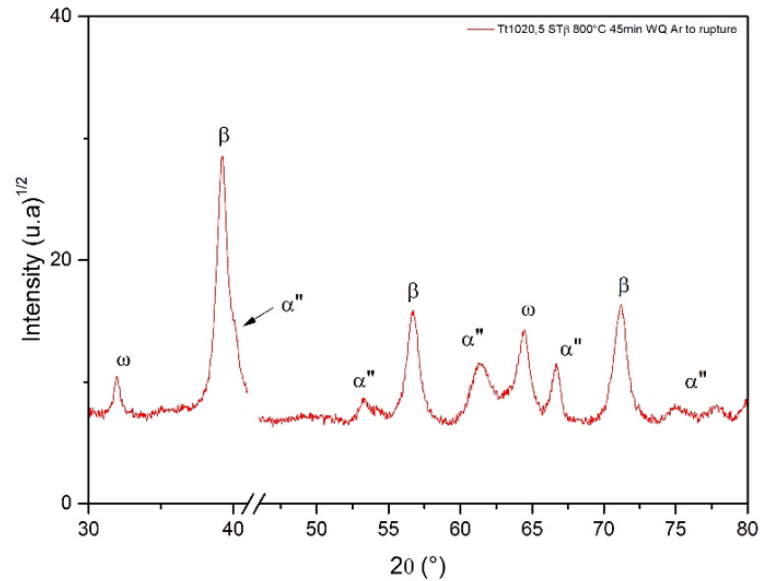


Figure 1-6 : Diffractogramme de Ti-10-2-0,5 à rupture

L'alliage nouvellement modifié Ti-10-2-0,5 présente ainsi les caractéristiques principales de la famille d'alliages TRIP/TWIP. Cependant, la fraction volumique de phase α'' semble plus importante que dans le cas des TRIP/TWIP, car détectable facilement par diffraction conventionnelle, et les différences relevées quant aux maillage $\{332\}\langle 113\rangle$, nous indique qu'un travail d'optimisation de la composition est encore à réaliser. Il serait intéressant par exemple de chercher à « restabiliser » un peu l'alliage chimiquement en rajoutant une faible quantité de vanadium (plutôt que de fer, qui a tendance à ségréger lorsqu'il est en trop grande quantité).

Nous avons pu établir ici une preuve de concept quant à la possibilité de modifier chimiquement des alliages industriels déjà bien connus de façon à leur conférer des propriétés combinées de ductilité et d'écrouissage. Cela tend à confirmer que l'approche de conception électronique est bien un outil prédictif raisonnable même dans le cas d'alliages quaternaires, pour peu que ces alliages restent relativement dilués (de manière à pouvoir négliger les potentielles interactions entre les différents éléments d'alliages). Pour le moment, cette démarche n'a pu se faire qu'au détriment de la limite d'élasticité qui se situe autour de 600MPa pour l'alliage Ti-10-2-0,5. C'est une valeur qui, sans être très élevée, est raisonnable mais qui devra faire l'objet de tentatives d'optimisation dans les travaux futurs sur le sujet. L'enjeu qui est ouvert ici est important dans la mesure où on peut se poser la question de la « limitation » possible de ces alliages en termes de limite d'élasticité. En effet, les alliages de titane qui présentent une transformation de phase sous contrainte déclenchable à une contrainte critique de 800 MPa n'existent pour le moment pas. Sur les cartes de stabilité électronique, les alliages sont placés sur la ligne où M_d est égale à la température ambiante ce qui veut dire que cela correspond à la température pour laquelle la contrainte d'écoulement plastique de la phase β devient inférieure à la contrainte de changement de phase sous contrainte. En d'autres termes,

cela signifie que, si on considère seulement la stabilité chimique de l'alliage, la contrainte de déclenchement est maximisée « chimiquement » pour la phase martensitique. Bien sûr, cette approche est incomplète et nous savons que cette contrainte de déclenchement peut être optimisée par une réduction de la taille des grains ou un contrôle de la texture de l'alliage. Sur ce point, la première approche visant à « renforcer » nos alliages que nous avons essayés est l'approche par précipitation visant à gêner la croissance des macles et des lattes de martensite dans nos matériaux.

VI.2 Effets TRIP/TWIP dans une microstructure biphasée $\beta+\alpha$

Parmi les différentes approches envisagées pour augmenter cette limite d'élasticité se trouve l'idée de renforcer l'alliage par précipitation contrôlée de la phase α intragranulaire. Si l'idée n'est évidemment pas nouvelle, elle comporte cependant, dans le contexte des alliages TRIP/TWIP, un défi supplémentaire et des questions encore complètement ouvertes. En effet, dans les alliages de titane, toute précipitation de la phase α est accompagnée d'un changement de la composition chimique de la matrice β et par conséquent d'un changement de sa stabilité chimique. Cela signifie qu'il y a, à l'idéal, une transposition de la stratégie de conception à envisager pour « adapter » la stabilité chimique et mécanique finale de la phase β à des microstructures biphasées contrôlées. Il n'y a, d'autre part, aucune littérature sur les éventuelles interactions entre les macles mécaniques et la phase α intragranulaire et nous n'avons donc à ce stade aucune idée de la façon dont les macles seront éventuellement ralenties, détournées ou arrêtées par les précipités α . C'est pour cette raison que nous avons voulu tester une telle approche dans le cadre de cette étude. Nous avons donc pour cela considéré l'alliage TCS, dans un premier temps, sans modification de sa composition chimique, mais dont nous avons modifié la microstructure de manière à obtenir différentes microstructures biphasées $\alpha+\beta$.

2.1. Caractérisation microstructurale des états initiaux

Les éprouvettes utilisées pour réaliser ces essais proviennent du lingot TCS HTL précédemment laminé à 0.6mm (cf. Chap III.1.2). Ces éprouvettes sont ensuite traitées thermiquement sous atmosphère inerte d'Argon suivi d'une trempe à l'eau. Afin de faire varier la proportion de phase α dans l'alliage, trois traitements thermiques différents à des temps et températures différentes ont été conduits. Dans la mesure où nous ne disposons pas du

diagramme TTT de l'alliage TCS nous avons choisi de balayer le domaine de précipitation de la phase α avec des traitements thermiques de 30 min à 620°C, 670°C et 720°C respectivement, après un traitement thermique de recristallisation à la température de transus beta du TCS, soit 770°C (Figure 2-1). Ces trois traitements thermiques visent à produire une précipitation contrôlée de phase α dans la matrice β . De manière classique, nous savons qu'un traitement thermique à une température élevée sous le transus beta va favoriser la précipitation de la phase α intergranulaire dont l'influence peut être, dans notre cas, bénéfique puisque nous avons constaté de manière récurrente que les joints de grains ne jouaient pour le moment pas le rôle d'une véritable barrière au passage des macles mécaniques de grain à grain, étant donné la forte texture de nos échantillons. Pour des traitements thermiques à plus basse température, c'est la germination de la phase α intragranulaire qui est généralement favorisée et sa fraction volumique à l'équilibre dépend fortement de la température de traitement choisie.

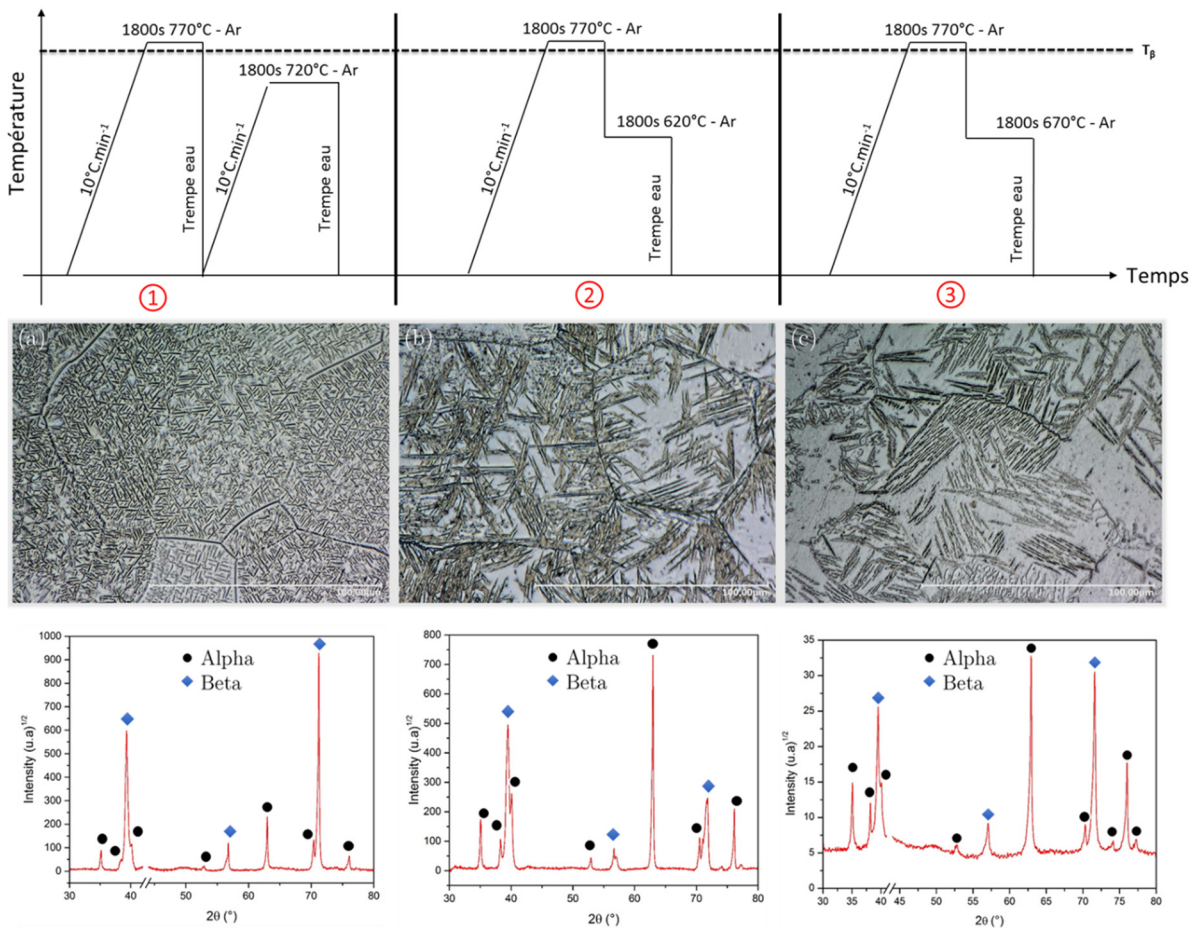


Figure 2-1 : Traitements thermiques, micrographies optiques et diffractogrammes des 3 états $\alpha+\beta$ étudiés

Il est à noter que le traitement thermique à 720°C a été effectué après trempe c'est à dire à partir de la température ambiante, contrairement aux deux autres qui ont été conduits au refroidissement. Ce passage par la température ambiante aura des conséquences sur la précipitation de la phase alpha par la suite, en particulier dans l'étape de germination. En effet,

lors de la trempe il y a formation de phase omega athermique (cf. Chapitre I), qui sert de site de germination pour la phase omega isotherme lors du vieillissement à basse température vers 300°C. Lorsque le vieillissement a lieu dans le domaine de précipitation de phase alpha intragranulaire (vers 600°C), la phase omega isotherme formée précédemment va à son tour servir de site de germination pour la phase alpha. La phase omega isotherme étant répartie de façon homogène dans la matrice beta, cela conduit à une précipitation de phase alpha fine et homogène. Dans notre cas, un tel cycle de précipitation (omega puis alpha) peut avoir lieu lors de la montée en température à condition que le rampe en température soit suffisamment lente, ce qui est le cas avec 10°C/min. La fine précipitation de phase alpha obtenue visible figure 2-1 a pour objectif ici de mesurer l'impact d'une telle précipitation, c'est-à-dire avec un espace de matrice beta entre deux précipités alpha et des dimensions de précipités faibles, sur la croissance de macles au cours de la sollicitation mécanique.

La mesure de la fraction de phase α mesurée par diffraction des rayons X pour les trois traitements thermiques, permet d'estimer des fractions aux alentours de 35%, 40% et 50% pour les traitements 1, 3 et 2 respectivement.

2.2. *Evaluation des propriétés en traction des échantillons biphasés*

Les propriétés mécaniques correspondant aux différents échantillons ainsi traités thermiquement ont été évaluées par des essais de traction monotones à température ambiante. La Figure 2-2 regroupe l'ensemble des courbes de tractions en contrainte-déformation vraies, ainsi que les courbes d'écrouissage associées. On peut observer une certaine variabilité de ces propriétés mécaniques en fonction de la fraction de phase α . Au dessus d'une certaine fraction de phase α , la limite d'élasticité de l'alliage augmente de façon assez notable. Ainsi, l'alliage ayant subi un traitement thermique à 620°C présente une limite d'élasticité à 750MPa et une ductilité uniforme proche de 20%, tandis que les 2 autres alliages présentent une limite d'élasticité qui a peu évolué par rapport aux échantillons monophasés et qui se situe autour de 550MPa pour une ductilité uniforme comprise entre 25% et 30%. Les courbes d'écrouissage correspondant aux trois microstructures, et ce quelque soit le traitement thermique utilisé, sont quasi-similaires. Ces courbes présentent un profil décroissant monotone, et il est important de noter que le pic d'écrouissage caractéristique de l'effet combiné TRIP/TWIP a disparu sur tous les échantillons. Nous pouvons également observer que le plateau de contrainte lié à la transformation de phase sous contrainte a systématiquement disparu des courbes. C'est un résultat cohérent dans la mesure où, pour ces essais, nous avons utilisé une composition d'alliage conçue pour des propriétés en microstructure monophasée β , ce qui est la base de notre démarche initiale. Cependant, la précipitation de la phase α est accompagnée comme dans tous les alliages de titane, d'un phénomène de partition chimique des éléments d'alliages

entre les deux phases α et β . La phase α , présente une limite de solubilité plus élevée en éléments alphagènes (i.e, ici Sn) que la phase β et présente, par contre, une faible limite de solubilité en éléments bétagènes (en Cr, donc). Au total cette partition chimique va donc contribuer, et ceci en fonction de la fraction volumique de phase α précipitée, à modifier la composition chimique et donc la stabilité de la phase β . qui va progressivement s'enrichir en éléments bétagènes [8]. C'est une donnée importante car une plus grande stabilité chimique de la phase β est de nature à modifier de façon importante les mécanismes de déformation activés, puisque le point figuratif représentant la phase β sur le diagramme de stabilité est progressivement déplacé à mesure que la fraction volumique de la phase α évolue. De même, par un effet de stabilisation chimique, il est facile de comprendre, par exemple, que la température M_s se décale progressivement vers les basses températures à mesure que la phase β s'enrichit en éléments bétagènes et s'appauvrit en éléments alphagènes.

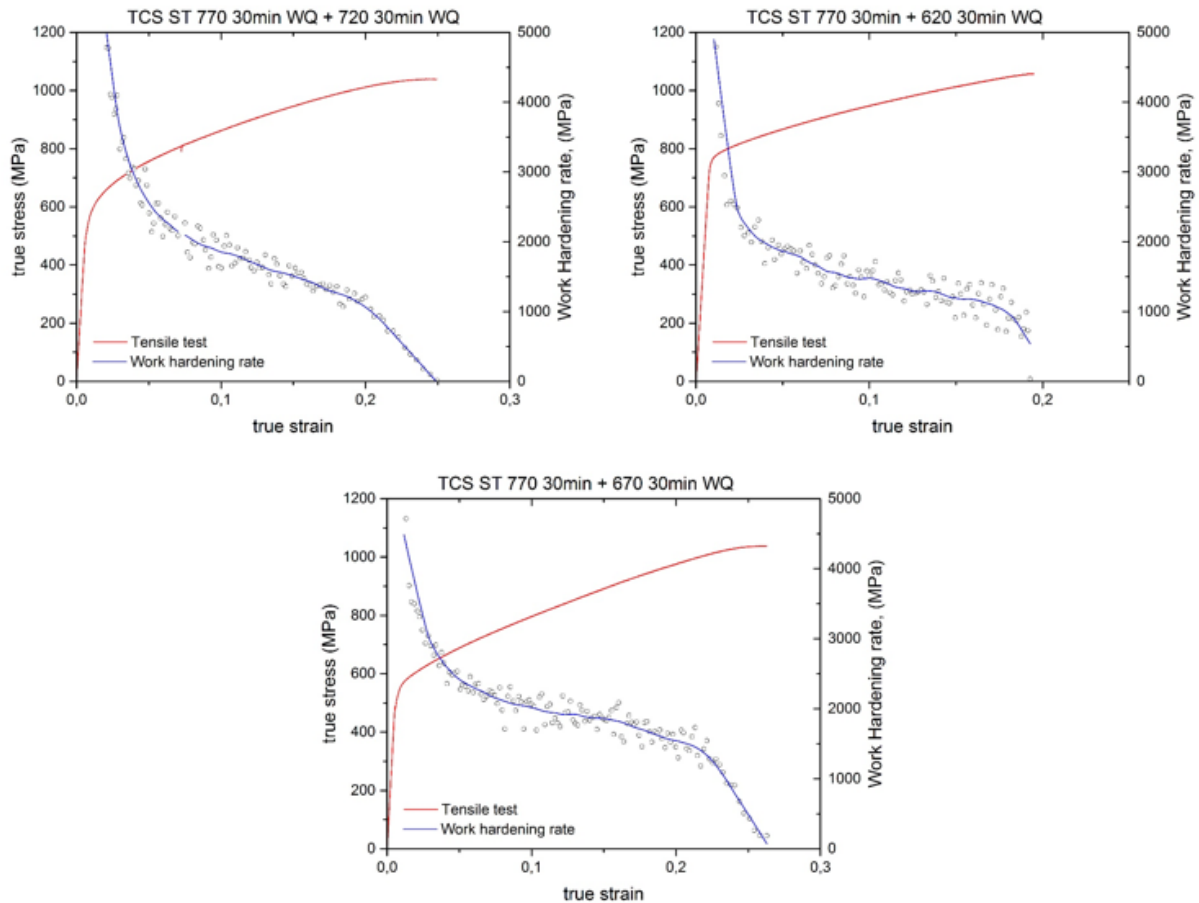


Figure 2-2 : Courbes de traction et d'écrouissage correspondant aux différentes microstructures $\alpha+\beta$ de l'alliage TCS

2.3. Caractérisation des mécanismes de déformation

Les micrographies optiques (Figure 2-3) des trois types d'échantillons après déformation à rupture montrent clairement la présence de bandes de déformation en grand nombre. On peut distinguer que pour l'échantillon dont la répartition de la phase α est homogène (Figure 2-3(a)), il n'y a en moyenne qu'une seule direction de bande (deux dans certains grains) tandis que pour les échantillons au sein desquels la phase α est regroupée en colonies (Figure 2-3(b)-(c)), on peut dénombrer jusqu'à trois directions possibles.

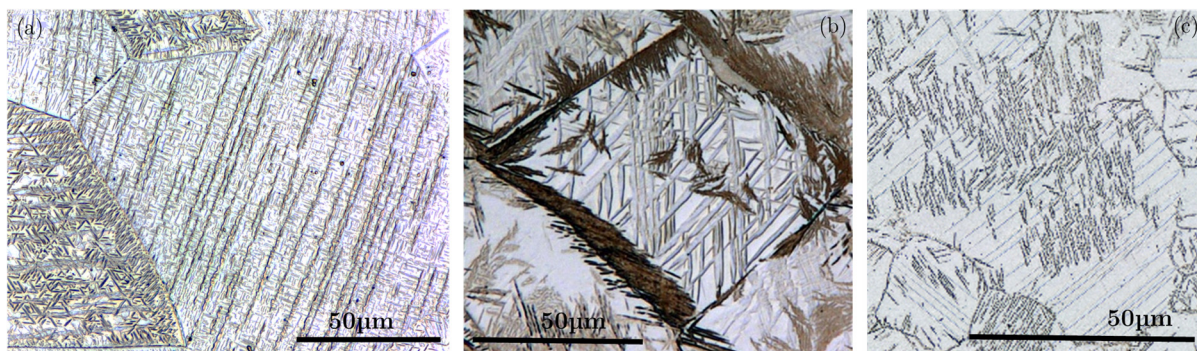


Figure 2-3 : Micrographies optiques après déformation à rupture. (a) 720°C ; (b) 620°C; (c) 670°C

Nous pouvons observer que l'alliage ayant subi un recuit à 720°C et celui ayant été traité thermiquement à 670°C présentent des propriétés mécaniques en traction assez similaires entre eux et finalement assez peu différentes des valeurs de limite d'élasticité obtenues sur les échantillons monophasés. C'est un constat assez étonnant, à première vue, car ils présentent des fractions volumiques de phase α intragranulaire assez différentes et on considère généralement que les plaquettes α agissent comme des particules dures, indéformables [9]. Ainsi, on aurait pu s'attendre à une résistance plus élevée pour l'alliage traité thermiquement à 720°C dans lequel la phase α apparaît comme étant la plus finement dispersée, par limitation du libre parcours moyen des dislocations due à cette dispersion, d'une part, et par l'interaction entre ces particules α et la propagation de ces bandes de déformation, d'autre part. D'un autre côté, la présence de phase α aux joints de grains dans l'échantillon traité à 670°C, étant de nature à gêner la propagation des bandes de déformation aux grains adjacents, celle-ci aurait pu agir comme un facteur « modérateur » de l'effet de texture, et donc éventuellement contribuer à une augmentation de la résistance ou/et de la capacité d'érouissage de l'échantillon. Afin d'avancer dans l'analyse, les bandes de glissement observées en microscopie optique sont caractérisées par cartographies EBSD sur un échantillon vieilli à 670°C et déformé à 5% (Figure 2-4) d'un côté, et sur un échantillon recuit à 720°C et déformé à 5%, de l'autre (Figure 2-8). Les projections stéréographiques démontrent que ces bandes sont en fait des macles mécaniques appartenant au système $\{332\}\langle 113 \rangle$. Le matériau traité à 620°C présente une limite

d'élasticité plus importante, vers 800MPa, qui pourrait s'expliquer par la présence de phase proche joints de grain (α_{WGb}) beaucoup plus importante, faisant office de barrière. Dans ce cas présent, il est en effet envisageable de penser que la germination de macles qui a lieu plus à l'intérieur du grain demande plus d'énergie. Il est possible que la contrainte de déclenchement des macles soit augmentée car il n'y a plus l'apport d'énergie élastique résiduelle des joints de grain. En effet, si on envisage un mécanisme de croissance des macles par des dislocations partielles en tête de macle, il peut y avoir une contribution d'origine cristallographique dans le mécanisme de germination des macles au niveau des joints de grains généraux que l'on ne retrouve pas dans l'interface cohérente entre α/β .

Les mécanismes de déformation visibles entrant en jeu dans ces structures biphasées $\alpha+\beta$ semblent donc essentiellement reposer sur la formation et la propagation de macles, bien qu'on puisse supposer qu'ils impliquent également la formation d'une certaine densité de dislocations. Les premières observations permettent aussi de supposer que la précipitation de la phase α'' a été inhibée par la stabilisation chimique progressive de la phase α . Lorsque l'on regarde de plus près, on s'aperçoit que les macles croisent dans leur sillon soit des colonies de plaquettes α soit des plaquettes α isolées. Nous pouvons voir qu'il y a une interaction entre les macles et les précipités intragranulaires de phase α . Ce type d'interaction n'a, à notre connaissance, encore jamais été reporté et documenté pour les alliages de titane et nous n'en connaissons donc pas la nature. C'est pourtant potentiellement intéressant de caractériser ce mode d'interaction dans la mesure où les particules α sont de possibles obstacles à la propagation des macles mécaniques. Le premier constat est que cette interaction semble se produire sans déviation de direction apparente pour la macle β . Pourtant des changements d'orientation cristallographiques semblent prendre place à l'interface entre la macle et la particule. On peut noter également ici que le mode d'interaction entre les macles et la phase α semble sensible à la dispersion de cette dernière.

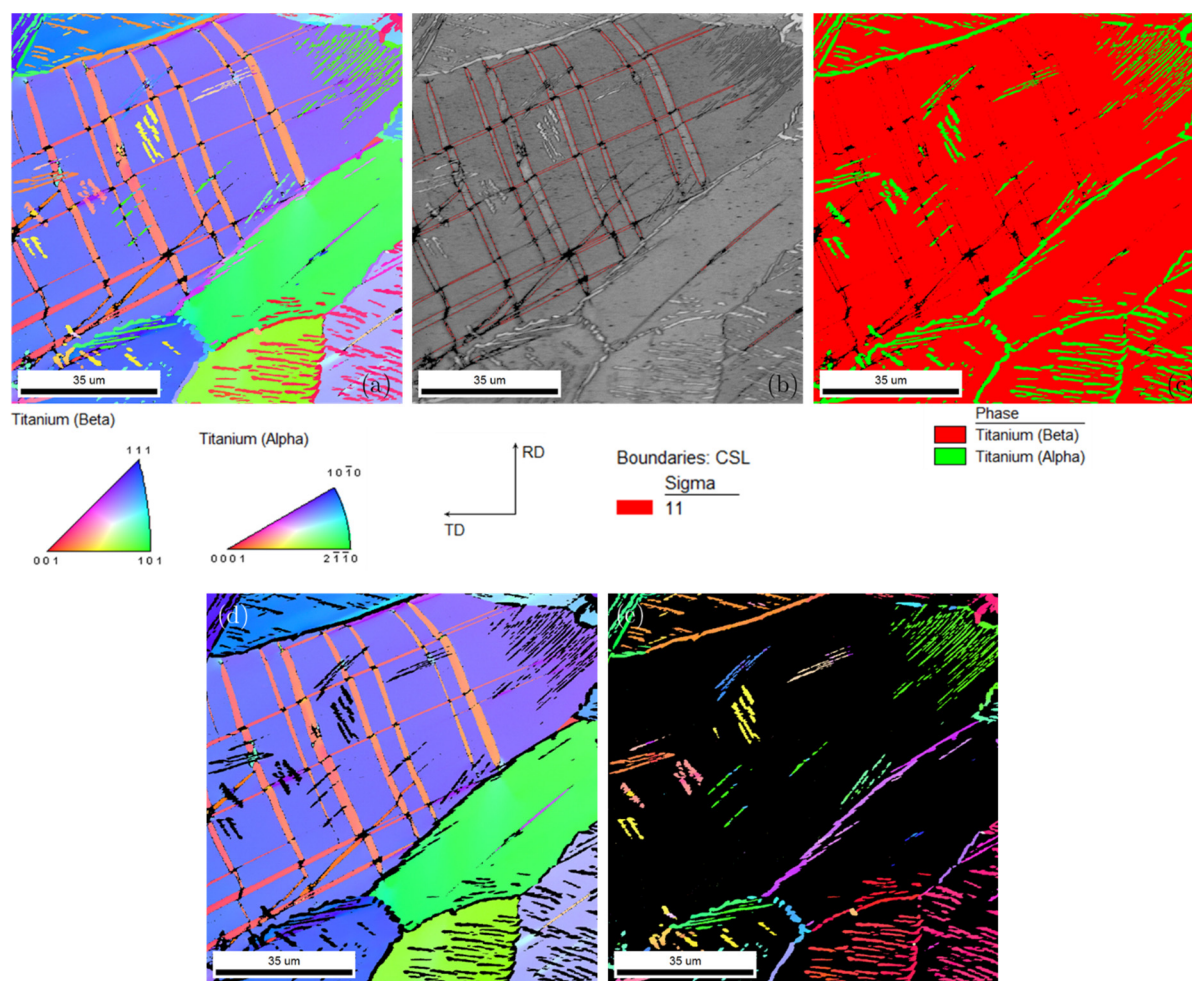


Figure 2-4 : Cartographie EBSD de TCS 770°C(30')+670°C(30')WQ déformé 5%. (a) IPF $\alpha+\beta$ selon ND ; (b) IQ+ $\Sigma 11$; (c) Phase $\alpha+\beta$; (d) IPF β selon ND ; (e) IPF α selon ND.

Nous pouvons observer que l'interaction entre une macule β et une plaquette α semble se dérouler de façon légèrement différente selon que la plaquette α soit isolée ou fasse partie d'une colonie de plaquettes. Etudions le premier cas, où une macule β croise une plaquette α isolée (i.e, séparée par quelques dixièmes de microns des plaquettes α de même orientation). L'analyse des projections stéréographiques par le logiciel de traitement EBSD OIM est donnée Figure 2-5. Afin de faciliter l'analyse, une rotation de l'échantillon est effectuée à l'aide du logiciel. La corrélation avec l'image est alors perdue, mais cette rotation permet d'amener une direction $[110]_{\beta}$ commune à la matrice et à la macule au centre de la projection stéréographique, ainsi que le pôle $(3-32)_{\beta}$ commun à la matrice et à la macule, et qui correspond donc à l'opération miroir du maillage, au niveau des pôles sud et nord de la projection. La trace du plan de maillage est donc une ligne horizontale parallèle à l'équateur. Lorsque l'on s'intéresse au précipité de phase alpha coupé par la macule, on constate que ce n'est pas un variant quelconque mais l'un des deux variants dont l'axe $[0001]_{\alpha}$ est parallèle à l'axe $[110]_{\beta}$ qui reste invariant à l'opération de maillage et se situe donc au centre de la projection. La projection stéréographique des directions de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$ de la phase alpha dans la matrice et dans la macule est présentée sur la

projection de gauche sur la figure 2-5. Les deux projections de la phase β et de la phase α sont superposées au centre de la figure. On peut constater sur cette superposition que l'une des direction $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta$ coïncide avec l'une des directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ révélant ainsi le respect des relations de Burgers entre les deux phases. Cette direction commune (entourée sur la projection au centre de la Figure 2-5) se situe proche du pôle de la projection. Ainsi, la direction de type $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta$ selon laquelle opère le cisaillement caractéristique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est ici quasiment perpendiculaire au plan $(3\bar{3}2)_\beta$ de l'opération miroir. Les deux cisaillements : transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et maclage, sont donc quasiment perpendiculaires. On peut noter également sur la projection de la phase α que la partie maclée α_T se déduit de la partie matrice α_M par la même relation miroir que le maclage de la phase β . Le réseau de la plaquette alpha subit donc la même transformation que la matrice beta. De ce fait, les relations de Burgers qui relient les deux phases dans la matrice sont conservées et se retrouvent entre les deux phases dans la macle. Si l'opération miroir propre au cisaillement $\{332\}\langle 113 \rangle$ se traduit par une rotation de 50.57° autour de $[110]_\beta$, celle de la phase α se traduit par une rotation d'environ 40° autour de $[0001]_\alpha$. On devrait s'attendre à pouvoir observer l'effet du cisaillement produit par la macle sur la morphologie de la plaquette de phase α , or cela n'est quasiment pas visible ici probablement à cause d'un effet de projection, la direction du cisaillement n'étant pas dans le plan de l'image mais plutôt proche de la direction normale.

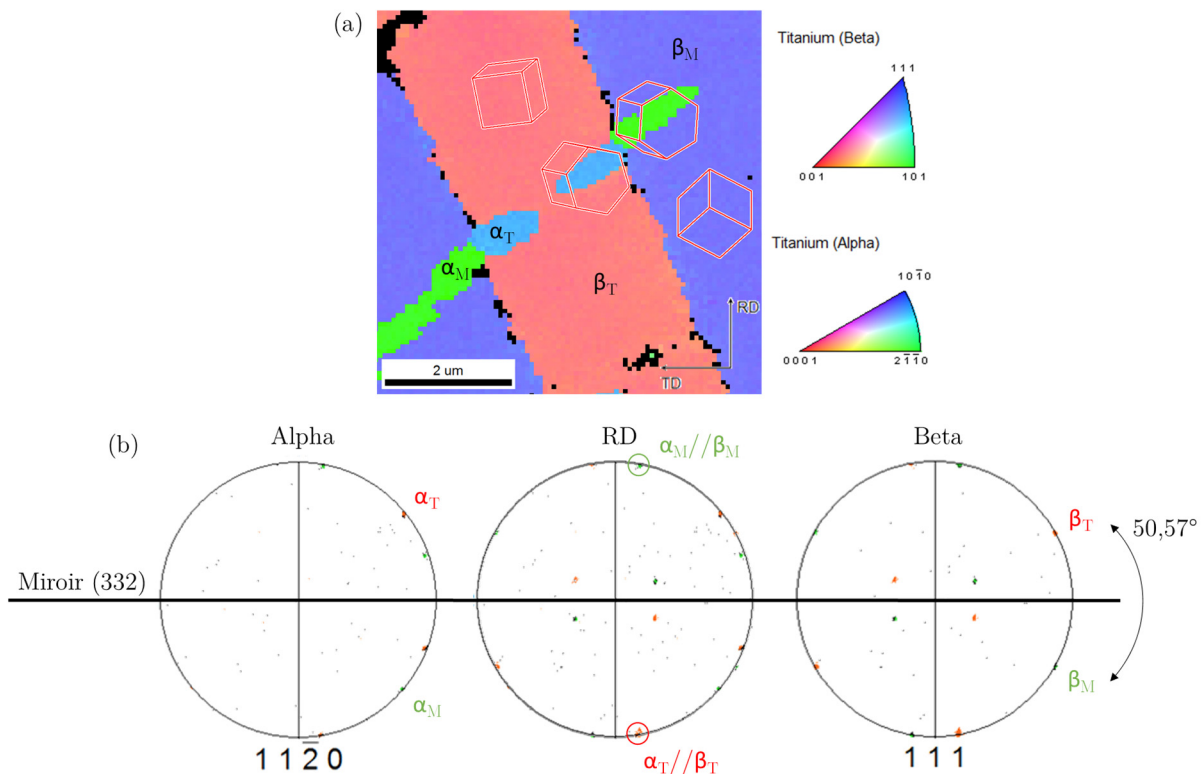


Figure 2-5 : (a) Cartographie EBSD d'une interaction macle β – particules α ; (b) Projections stéréographiques associées de la phase α et β . TCS vieillit à 670°C déformé 5%

Dans le cas d'une interaction entre une macle et une colonie de précipités α , le cisaillement n'est pas complètement réalisé dans cette zone. Il semble que la macle « contourne » la zone occupée par la colonie sans les cisailer mais en laissant une distorsion résiduelle caractérisée sur la Figure 2-6 par une zone bleue clair dont les contours sont diffus. La question reste ouverte de savoir si ce phénomène est transitoire et conduira, si la macle gagne en épaisseur à plus forte déformation, au maillage des plaquettes, ou si ce phénomène est permanent, résultant peut-être du confinement des plaquettes α qui entraveraient le cisaillement. Cependant, quelque soit la réponse, le maillage se poursuit jusqu'au joint de grain opposé.

Pour expliquer l'interruption locale du maillage lors de l'intersection d'une colonie α , nous avons formulé une hypothèse. Cette hypothèse repose sur le fait que l'exodiffusion des éléments (Cr, Sn) lors de la croissance de la phase α peut générer un champ local où la stabilité de la phase β va se retrouver modifiée. La phase β deviendrait donc plus stable au voisinage de la colonie α . Ainsi, lorsque la macle arrive au niveau de la colonie, ce mécanisme de déformation n'est plus favorisé et doit contourner la colonie. De plus, la pression subie par la colonie α pourrait expliquer la formation du champ de contrainte élastique observé. De la même manière, dans le cas d'une plaquette α isolée, la perturbation chimique serait insuffisante pour entraver le développement de la macle.

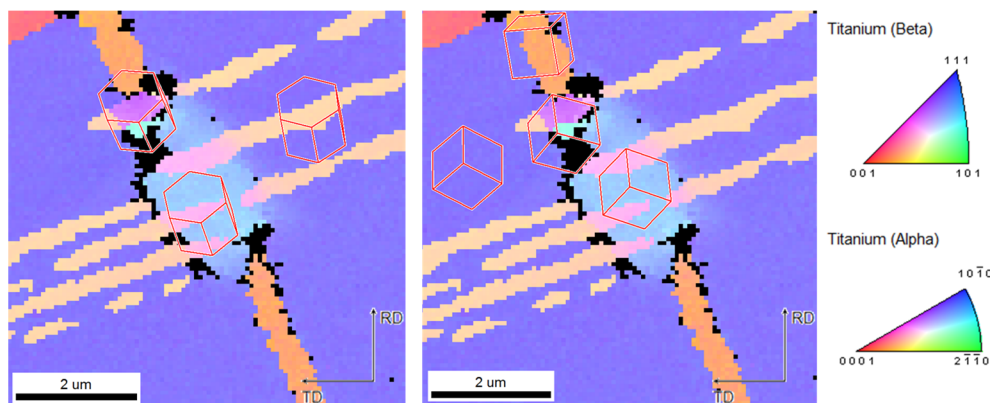


Figure 2-6 : Cartographie EBSD de l'interaction entre une macle β et une colonie de plaquette

L'alliage vieilli à partir de la température ambiante présente la particularité d'avoir une microstructure homogène composée de particules alpha finement dispersées. Ce matériau est déformé à 5%, et cartographié en EBSD sur la Figure 2-7. Nous pouvons noter que les macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ parcourent le grain d'un bout à l'autre en intersectant de nombreuses particules α . Il convient donc de déterminer si la macle agit de la même façon sur les plaquettes α que dans le cas de la Figure 2-5. Ainsi, l'étude des projections stéréographiques entre une particule α et la macle β est présentée Figure 2-8. Nous pouvons constater que là encore l'opération miroir trouvée entre la matrice et la macle β est respectée entre la particule α dans la matrice et la macle, tout comme les relations de Burgers. On peut noter ici qu'il s'agit d'un variant de précipité alpha dont la direction $[0001]_{\alpha}$ est contenue dans le plan miroir de la macle, comme dans le cas de la Figure 2-5 où la particule est également cisailée par la macle en maintenant les relations de Burgers. Ces observations sont également montrées par MET sur la Figure 2-9, où les relations de Burgers sont conservées entre α/β dans la matrice et la macle.

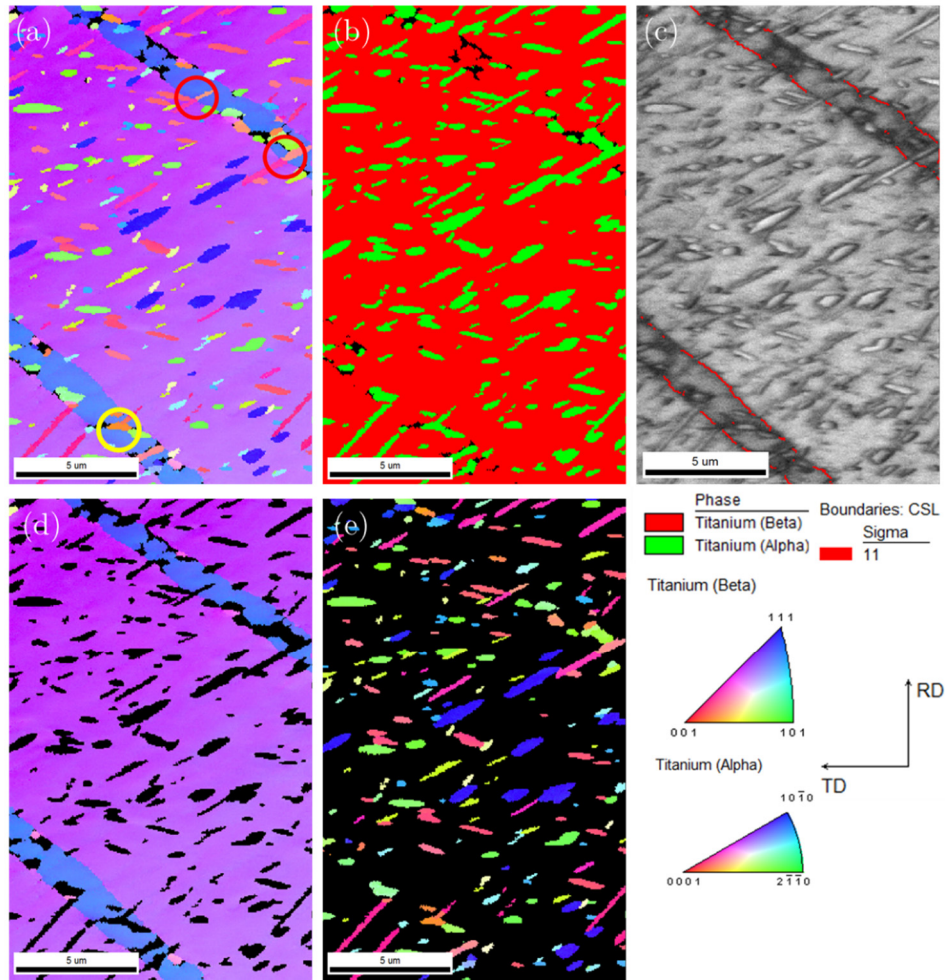


Figure 2-7 : Cartographie EBSD de TCS 770°C 30'WQ+720°C(30')WQ déformé 5%. (a) IPF $\alpha+\beta$ selon ND ; (b) Phase $\alpha+\beta$; (c) IQ+ $\Sigma 11$; (d) IPF β selon ND ; (e) IPF α selon ND.

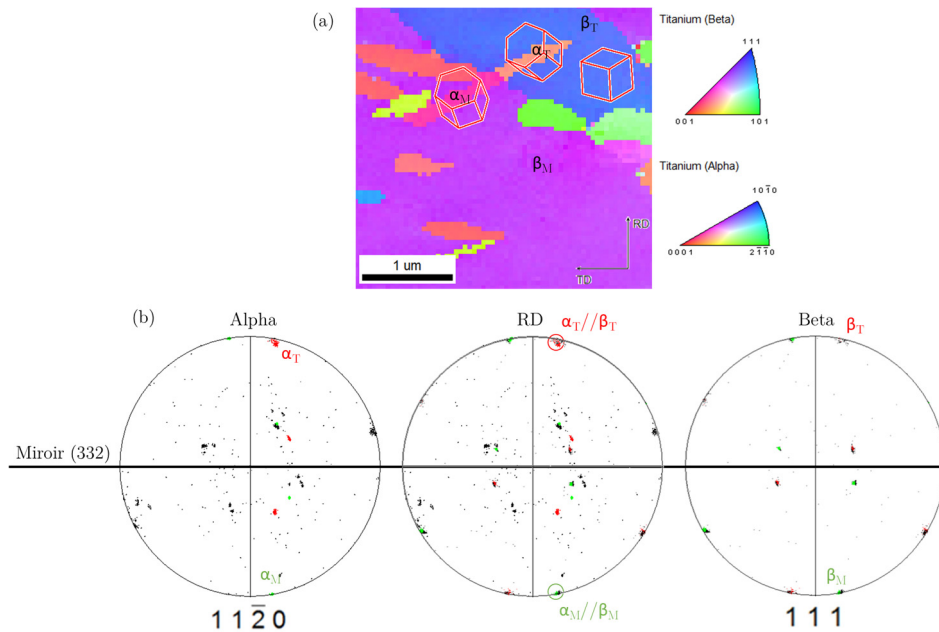


Figure 2-8 : (a) Cartographie EBSD d'une interaction macles β - particules α ; (b) Projections stéréographiques associées de la phase α et β . TCS vieilli à 720°C déformé 5%

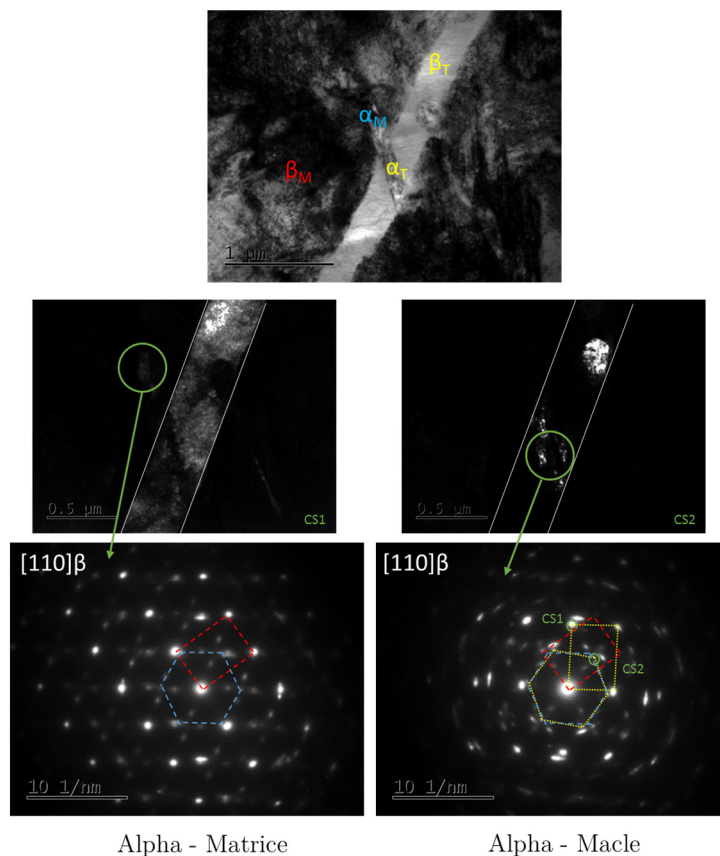


Figure 2-9 : Observation au MET de la microstructure $\alpha+\beta$ déformée 5% de TCS recuit 720°C

On constate donc à partir de cette analyse que les relations de Burgers entre les deux phases sont maintenues de part et d'autre de la paroi de macle et qu'en conséquence la particule alpha accompagne la phase beta dans ce processus de déformation.

Ainsi, l'hypothèse émise pour expliquer l'interaction macle/particule α est la suivante : un phénomène de nature cristallographique se produit lorsque la macle rencontre une particule α , ce phénomène est probablement un cisaillement de même nature que le maclage $\{332\}\langle 113\rangle$, et se propage dans la particule grâce aux relations d'orientations communes existantes entre ces deux phases. En effet, selon Furuwara et al. [10], il existe une relation d'orientation commune entre une particule α appartenant à la fois à la matrice et à la macle. Leur étude a lieu dans le cas de précipitation de phase α aux joints de macles $\{332\}\langle 113\rangle$, et donne les relations d'orientations suivantes : $[33\bar{2}]_{M,T} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$ et $[113]_M // [\bar{1}\bar{1}\bar{3}]_T // [0\bar{1}10]_{\alpha}$ pour une macle de type $(33\bar{2})\langle 113\rangle$. Ainsi, seulement deux variantes α respectent les relations de Burgers pour une macle donnée.

Il est difficile à ce stade de compréhension de déterminer l'impact du cisaillement sur la particule α , cependant, il semblerait que ce cisaillement laisse un angle de distorsion entre la particule dans la macle et la particule dans la matrice, tel qu'illustré par les clichés MET Figure 2-10. La compréhension du mécanisme qui explique comment interagissent les dislocations zonales du maclage $\langle 113\rangle$ provenant d'un réseau cubique avec le réseau hexagonal reste indéterminée à ce stade.

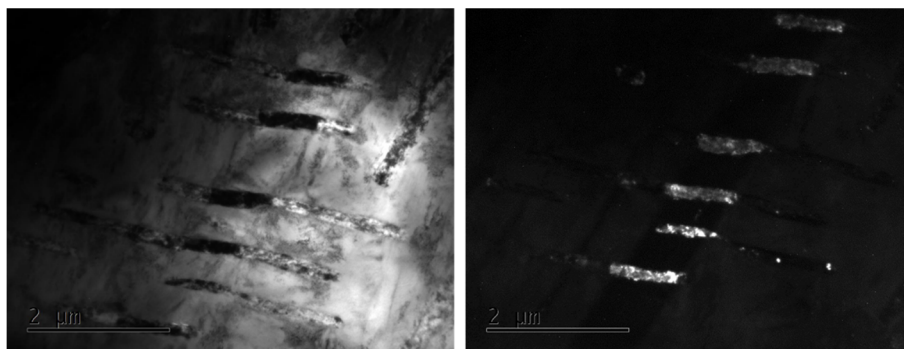


Figure 2-10 : Observation MET de la microstructure $\alpha+\beta$ déformée 5% de TCS recuit 720°C, hors axe de zone

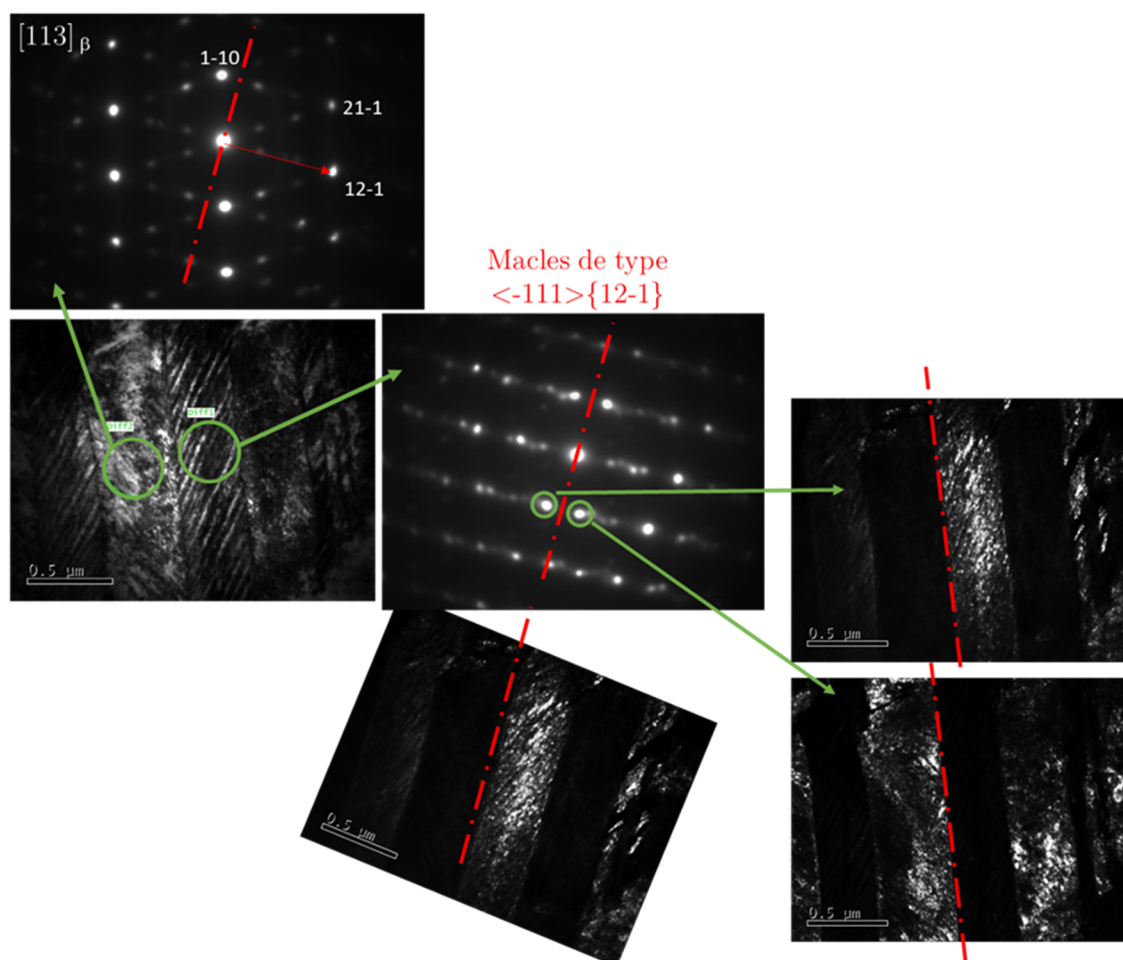


Figure 2-11 : Observation au MET de la microstructure déformée 20% de TCS vieilli 620°C

Une particularité dans le traitement par vieillissement de ces alliages β métastables, et le changement de stabilité qui s'opère dans la phase β lors de la précipitation de phase α . Ce phénomène a été expliqué plus tôt, et est dû aux éléments d'addition. Ainsi, dans le cas de l'alliage TCS, lorsque l'on étudie à plus petite échelle au MET, Figure 2-11, le traitement thermique pour lequel la phase α est la plus abondante, c'est-à-dire, pour le traitement de recuit à 620°C, on observe que le mécanisme de déformation par maclage de type $\{112\}\langle 111 \rangle$ se

manifeste plus fréquemment. Cela corrobore les travaux sur le diagramme de stabilité de Morinaga et al [11], [12], pour lesquels lorsque la stabilité de la phase β évolue du moins stable au plus stable, les mécanismes de déformation peuvent être transférés du maillage $\{332\}\langle 113\rangle$ au maillage $\{112\}\langle 111\rangle$, puis uniquement vers le glissement classique des dislocations. Il aurait été particulièrement intéressant d'étudier de la même façon l'interaction de ce type de macles avec les particules α , mais faute de temps, cette étude n'a pu être conduite. Egalement, le fait qu'un changement de mode de déformation s'opère pour ce traitement thermique à 620°C pourrait expliquer l'augmentation de limite élastique observée sur les courbes de contrainte-déformation. En effet, comme les particules α ne semblent pas bloquer les macles, il est normal que les valeurs de limite d'élasticité ne changent quasiment pas (e.g, 720°C et 670°C) sauf si le mode de déformation change et donc la contrainte de déclenchement associée. Pour une matrice β -métastable, le système $\{332\}\langle 113\rangle$ est plus favorable que $\{112\}\langle 111\rangle$: abaissement de la contrainte de déclenchement, or dans une matrice β plus stable (i.e, 620°C), le système $\{332\}\langle 113\rangle$ devient défavorable au profit de $\{112\}\langle 111\rangle$.

Au regard de la littérature, il existe très peu de travaux qui décrivent du maillage $\{332\}\langle 113\rangle$ dans une matrice $\alpha+\beta_m$ et pas de travaux sur les interactions entre macles et précipités α . La publication de Kang et al [13], en 2014, traite d'un changement de stabilité de phase β dans un alliage Ti4Cr après ajout de 0,2%(wt.)O. La phase β devient ainsi plus stable, car l'oxygène, élément fortement alphasène va augmenter l'exodiffusion du Cr de la phase α vers la phase β . Ainsi, au cours de la déformation, les chercheurs observent du maillage $\{332\}\langle 113\rangle$ apparaître dans les faibles espaces interlamellaires β , de façon très ponctuelle et sans aucune interaction avec le phase α . Enfin, un article de Ahmed et al. [8], publié en 2015, décrit que le vieillissement d'un alliage β -métastable Ti1033 en $\alpha+\beta$, conduit à la formation de macle $\{332\}\langle 113\rangle$ dans la matrice β , selon les températures de vieillissement utilisées et pour un essai en compression statique. Là encore, aucun état des interactions entre le maillage β et les particules α n'est étudié, ni même observé. Ce sujet ouvre un large panel de questions scientifiques, notamment sur les interactions des mécanismes de déformation entre β/α . Les travaux de cette thèse sur cette partie n'ont eu pour vocation que de mettre en avant ces nouvelles interactions à partir d'observations préliminaires.

Résumé

Dans une première partie, nous avons montré qu'il était possible de transférer l'approche de conception par stabilité électronique à des alliages déjà industrialisés, afin de leur imputer des propriétés TRIP/TWIP. Dans le cas étudié, celui du Ti-10-2-3, une diminution en aluminium a permis d'obtenir de nouvelles propriétés mécaniques à fort écrouissage.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes concentré sur l'effet du vieillissement subtransus β sur la microstructures, et les propriétés mécaniques de l'alliage TRIP/TWIP TCS. Il a été montré que les propriétés TWIP étaient conservées, mais probablement pas les propriétés TRIP, en raison de l'évolution des limites M_s et M_d , suite au changement de stabilité de la phase β . De plus, cette étude a mis en avant pour la première fois les interactions entre du maillage β $\{332\}\langle 113\rangle$ et des plaquettes α . Il a été discuté de la nature de ces interactions, mais ce phénomène étant complexe, seule des hypothèses ont été émises à partir des observations cristallographiques. Enfin, il convient de conclure sur le fait qu'au regard des premiers résultats obtenus, la précipitation alpha ne bloque pas de façon évidente le maillage $\{332\}\langle 113\rangle$ et donc ne conduit pas directement à une élévation de la limite d'élasticité.

Références Chapitre VI

- [1] R. R. Boyer, “An overview on the use of titanium in the aerospace industry,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 213, pp. 103–114, 1996.
- [2] G. Srinivasu, Y. Natraj, A. Bhattacharjee, T. K. Nandy, and G. V. S. N. Rao, “Tensile and fracture toughness of high strength β Titanium alloy , Ti – 10V – 2Fe – 3Al , as a function of rolling and solution treatment temperatures,” *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 323–330, 2013.
- [3] T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, and P. Fischer, “Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al,” *Acta Metall.*, vol. 30, no. 12, pp. 2161–2172, 1982.
- [4] T. W. Duerig, G. T. Terlinde, and J. C. Williams, “Phase Transformations and Tensile Properties of Ti-10V-2Fe-3Al,” *Metall. Trans. A*, vol. 11, no. December 1980, pp. 1987–1998, 1987.
- [5] A. Bhattacharjee, S. Bhargava, V. K. Varma, S. V. Kamat, and A. K. Gogia, “Effect of β grain size on stress induced martensitic transformation in β solution treated Ti – 10V – 2Fe – 3Al alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 53, pp. 195–200, 2005.
- [6] X. Min, X. Chen, and K. Tsuchiya, “Mechanism of twinning-induced plasticity in beta-type Ti-15Mo alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 5, pp. 393–396, 2013.
- [7] E. Bertrand, P. Castany, I. Péron, and T. Gloriant, “Twinning system selection in a metastable β -titanium alloy by Schmid factor analysis,” *Scr. Mater.*, vol. 64, pp. 1110–1113, 2011.
- [8] M. Ahmed, D. Wexler, G. Casillas, M. Ivasishin, and E. V Pereloma, “The influence of beta phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti – 10V – 3Fe – 3Al alloy,” *Acta Mater.*, vol. 84, pp. 124–135, 2015.
- [9] G. Lutjering and J. C. Williams, *Titanium*. 2007.
- [10] T. Furuhashi and H. Nakamori, “Crystallography of Phase Precipitated on Dislocations and Deformation Twin Boundaries in a Titanium Alloy,” *Mater. Trans.*, vol. 33, no. 6, pp. 585–595, 1992.
- [11] M. Morinaga and S. Kamado, “An electronic approach to the prediction of the mechanical properties of aluminium alloys,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 2, pp. 151–164, 1993.
- [12] M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone, and H. Adachi, “Theoretical Design of Titanium Alloys,” in *Sixth World Conference on Titanium III*, 1988, p. 1601.
- [13] D. S. Kang, N. Koga, M. Sakata, N. Nakada, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, “Enhanced work hardening by redistribution of oxygen in $(\alpha+\beta)$ -type Ti-4Cr-0.2O alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 606, pp. 101–107, 2014.

Conclusions générales

Le besoin de développer de nouvelles nuances innovantes dans le domaine des alliages de titane fait écho aux demandes du secteur aéronautique pour utiliser des nuances plus performantes en réponse à des cahiers des charges de plus en plus exigeants (gain de masse, gain de résistance, augmentation des températures d'utilisation, etc...). Dans ce contexte, ce travail portait sur la conception et le développement de nouveaux alliages de titane β -métastable à haute ductilité et fort écrouissage. Ainsi, le développement d'une toute nouvelle famille d'alliages de titane, en rupture avec l'ensemble des nuances existant sur le marché, constituait en soit un défi de par le peu de connaissances que nous avions à notre disposition au début du projet, à la fois sur les stratégies de conception et sur les grands principes régissant la déformation plastique de ce type d'alliage.

Au cours de cette thèse, trois alliages ont finalement été formulés, élaborés et caractérisés sous leur aspects microstructuraux et mécaniques : le Ti-8.5Cr-1.5Sn, le Ti-8.5Cr-1.5Al et le Ti-10V-4Cr-1Al (%mass.). Ces matériaux ont été conçus pour être « transformables par déformation » et avec un objectif final lié à l'obtention de nouvelles combinaisons de propriétés mécaniques telles que l'écrouissage, la ductilité ou encore la résistance à l'endommagement. Ils combinent des effets TRIP et TWIP, bien connus dans les aciers mais très peu documentés dans les alliages de titane. Les différents chapitres ont été organisés de manière à suivre les différentes étapes importantes qui ont jalonné le développement de ces matériaux, de leur conception à la caractérisation d'un certain nombre de leurs propriétés mécaniques. Nous avons bien sûr des choix à faire quant à la distribution du volume de travail sur les différentes perspectives offertes par ces nouveaux alliages. Nous avons finalement décidé en accord et concertation avec nos partenaires industriels de ne pas cibler l'étude sur un aspect précis mais plutôt de proposer une vision plus panoramique des voies d'étude possibles pour des futurs développements qui auront eux pour vocation d'approfondir certains des concepts que nous n'avons pu malheureusement qu'effleurer pendant ce présent travail. Nous avons néanmoins pu largement nous confronter, au cours de cette étude, à la redoutable complexité de ces alliages lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique. La caractérisation de microstructures dans lesquelles tous les mécanismes de déformation possibles se trouvent activés les uns après les autres ou encore les uns en relation avec les autres ou, enfin, les uns dans les autres fut un défi permanent et nous avons conscience qu'il faudra encore une grande quantité de travail pour accéder à une compréhension satisfaisante de l'ensemble des mécanismes régissant les propriétés si particulières de cette famille d'alliages. Nous espérons avoir pu apporter, par cette étude, une première pierre à cet édifice en offrant une base de travail large.

Pour bien comprendre comment et pourquoi ces nouveaux alliages ont été développés, nous sommes partis de l'observation simple de ce qui nous semblait constituer des limitations

importantes à l'utilisation ou à la mise en forme des alliages de titane : les alliages de titane, quelque soit la famille d'alliages auxquels ils appartiennent ou leur microstructure, présentent un défaut de ductilité généralisé et une absence notable d'érouissage. Ils présentent également des résistances à l'endommagement relativement modérées sans qu'il soit possible de savoir si ces limitations sont en fait reliées par une relation de cause à effet, entres elles. Partant de cette série d'observations simples et en transposant un certain nombre de concepts utilisés dans le développement de nuances d'aciers nous nous sommes donnés comme objectif de concevoir une série d'alliages transformables par déformation en utilisant des démarches de conception semi-empiriques basées sur le calcul du degré de métastabilité de ces alliages après trempe.

Au début de ce manuscrit, nous avons ainsi rapporté en détail le principe de la stratégie de conception de ces alliages à grande déformation. Cette stratégie repose essentiellement, sur l'exploitation de différents paramètres électroniques qui se trouvent être une signature fiable de la stabilité de la phase β . Cette phase β peut ainsi, en fonction de sa stabilité, se déformer selon plusieurs mécanismes tels que le maclage mécanique, la précipitation d'une martensite sous contrainte, ou le glissement de dislocations. Nous avons apporté un certain nombre de modifications sur la carte de stabilité électronique « Bo-Md » de manière à améliorer la prédictibilité de cet outil de conception (définition des structures de trempe, affinage des lignes d'isostabilité, etc.). Nous avons, en outre, pu montrer la « transposabilité » de la démarche de conception à la formulation d'alliages quaternaires faiblement alliés.

L'étude expérimentale des états initiaux s'est appuyée sur des techniques variées mais complémentaires. L'exploitation des diffractogrammes issus des expériences en DRX conventionnelle a permis de caractériser les phases formées après la trempe, de calculer les paramètres de mailles associés, et d'aider à la détermination des températures de transus β qui sont des données importantes dans l'optimisation des séquences de traitements thermomécaniques. L'utilisation des cartographies EBSD a permis de caractériser les principaux éléments de la texture des matériaux et a mis en évidence sur tous les alliages la présence d'une fibre γ majoritaire et d'une fibre α minoritaire. Cette texture particulière qui découle des traitements thermomécaniques de mise en forme, joue un rôle clé sur les propriétés mécaniques du matériau. Nous avons en effet montré que les facteurs d'activation (ou facteurs de Schmid) du maclage $\{332\}\langle 113 \rangle$ étaient sensibles à l'orientation du grain par rapport à l'axe de sollicitation mécanique.

Des mesures de traction uniaxiale, tenant de première validation de cette stratégie de conception, ont conduit à déterminer les propriétés mécaniques des alliages développés. Nous avons pu montrer au cours de cette étape que ces alliages possédaient une déformation uniforme variant de 35 à 40%, et une contrainte vraie comprise entre 1150 et 1265MPa, selon les compositions étudiées. Propriétés auxquelles vient s'ajouter un érouissage extrêmement marqué, équivalent à 100% de la limite élastique (~ 600 MPa), et dépassant la valeur théorique limite ($G/20$) calculée par le modèle de Kocks-Mecking. Sur la base de nos observations et en

prenant appui sur les concepts utilisés pour les aciers TWIP, nous avons fait l'hypothèse qu'un des effets dominants était probablement liés à un affinement dynamique (i.e, en cours de déformation) de la microstructure par l'apparition d'un réseau de plus en plus fin de macles mécaniques, qui agissent alors comme des barrières infranchissables vis à vis des dislocations mobiles. Cet effet, qui conduit donc à une réduction dynamique du libre parcours moyen des dislocations, est appelé « Hall&Petch dynamique ».

La nature de l'écroissage dans ces alliages a fait l'objet d'une étude un peu plus spécifique grâce à une première série d'essais Bauschinger en cisaillement, qui ont la particularité de pouvoir découpler les deux composantes, que sont l'écroissage cinématique et l'écroissage isotrope. Nous avons pu, à partir des premiers résultats, mettre en évidence une forte composante cinématique dans l'écroissage de ces alliages ce qui a permis de postuler qu'un autre phénomène d'écroissage, dont l'effet s'ajoutait probablement à l'effet « Hall&Petch dynamique », prenait place en cours de déformation. Ce phénomène, largement décrit par Ashby dans les années 70, s'appelle « l'effet composite dynamique » et dérive des incompatibilités liées à la co-déformation d'un milieu hétérogène. C'est un modèle qui a généralement été appliqué pour des milieux biphasés mais qui peut s'appliquer au milieu constitué par le système matrice/macle dans nos alliages. Dans notre cas, nous avons à faire à deux composantes de microstructure, une matrice facilement déformable : la matrice β , et des renforts durs (puisque c'est un milieu confiné) : les macles. La déformation hétérogène de ses deux composantes va générer un fort écroissage cinématique, qui se manifeste par la création de dislocations géométriquement nécessaires, responsable de l'accommodation de la contrainte aux interfaces entre la matrice et les macles.

La synergie entre ces effets Composite et Hall&Petch dynamiques, même si elle est encore très mal comprise est très certainement au cœur même des propriétés mécaniques des alliages TRIP et TWIP. Avec d'un côté, la génération de nombreuses dislocations sur une très grande surface d'interfaces macles/matrice, produisant un très fort écroissage local de la matrice beta, et de l'autre la diminution très marquée et rapide du libre parcours moyens des dislocations mobiles. Nous avons tenté, à travers cette étude, de comprendre qualitativement (en attendant mieux) ce lien complexe qui relie ces concepts.

Pour vérifier la tenue mécanique des alliages au plus proche de leur domaine d'application industrielle, des essais balistiques à différentes vitesses sur un banc de tir ont été réalisés en collaboration avec SAFRAN. Nous avons pu ainsi caractériser et comparer les résultats avec d'autres alliages de titane commerciaux (Ti-407, TA6V, Ti553) et mettre en évidence le comportement très prometteur des alliages dits transformables par déformation. L'étonnante capacité d'absorption d'énergie ainsi que la tenue à la fissuration de ces alliages, à la fois mesurée par des essais Charpy et de ténacité KIC, ont pu être corrélées à la résistance balistique observée.

La dernière partie de ce manuscrit est articulée autour de la logique d'extension des stratégies de conception aux alliages plus complexes (alliages multiphasés ou modification de

chimie d'alliages pré-existants). Parmi les stratégies de modification mise en œuvre, la première concernait la transposition du concept de stabilité électronique à des alliages industriels commerciaux, afin de leur faire développer des effets TRIP et TWIP. Nous avons pour cela, sélectionné et modifié chimiquement, avec succès, l'alliage Ti-10-2-3 en Ti-10-2-0.5 de manière à lui conférer le degré de stabilité chimique désirée. Nous avons pu valider le principe de la démarche en montrant que cet alliage présentait bien, après modification, des effets combinés TRIP/TWIP.

Le deuxième stratégie de modification, était quant à elle, tournée autour des traitements thermiques de vieillissement, dans le but de développer des alliages $\alpha+\beta$ aux effets TRIP/TWIP. Nous avons étudié 3 microstructures présentant des fractions et morphologies de phase α différentes. L'observation de leurs propriétés mécaniques a permis de mettre en évidence, pour la première fois, des interactions directes entre les particules α et des macles $\{332\}\langle 113\rangle$. Une hypothèse, basée sur les mesures de désorientations angulaires, a été formulée pour expliquer la nature de ces interactions.

Perspectives

L'ensemble de cette étude a contribué à montrer, nous l'espérons, qu'au-delà de la nature complexe des mécanismes de déformation qui régissent les alliages TRIP/TWIP, leurs propriétés mécaniques prometteuses en font des matériaux d'avenir.

Dans ce manuscrit, les mécanismes de déformation secondaire, parfois tertiaire, n'ont pas été approfondis, or, leur rôle est primordial dans l'explication de l'effet composite, et dans la ductilité si particulière du matériau. Il serait intéressant de savoir si leur activation réponds aux mêmes critères que le maillage primaire.

La déconvolution des effets TRIP et TWIP n'a pas pu être réalisée dans le temps imparti, cependant, la faisabilité de tests en température supérieure à 100°C et inférieure à 0°C pourraient permettre de dissocier la part de chacun de ces effets sur les propriétés mécaniques du matériau.

Beaucoup d'hypothèses restent à étudier, concernant en particulier les mécanismes aux interfaces macles β / particules α . Une étude en profondeur par des techniques variées (microscopie électronique haute résolution, EBSD 3D) pourrait permettre d'appréhender les relations d'orientation après cisaillement entre ces deux phases, et ainsi d'approfondir notre connaissance sur ce sujet jusqu'alors inconnu.

Enfin, une modélisation du comportement des matériaux TRIP/TWIP, couplée à leur stratégie de conception, serait un atout de poids pour prédire les propriétés des futurs alliages à développer, tout cela à moindre coût. La recherche numérique d'un modèle plus adapté reliant la résilience à la ténacité, serait également fort utile pour accroître leur développement industriel.

Ainsi, les perspectives principales ouvertes par ces premières recherches s'orientent autour de 2 axes clés :

- L'approfondissement de la compréhension des mécanismes (primaires, secondaires, tertiaires) de déformation régissant les propriétés mécaniques des alliages TRIP/TWIP, afin de développer des modèles de simulations numériques.
- L'optimisation des nuances existantes, pour permettre d'affiner le modèle de conception, et d'ouvrir ce dernier à des compositions plus complexes ou biphasées.

Annexes

Annexe 1 : Préparation des échantillons

Après traitement thermique ou thermomécanique, les éprouvettes sont découpées longitudinalement (dans la mesure du possible). La préparation des échantillons en vue de l'analyse microstructurale se déroule de la manière suivante :

- 1^{ère} étape : Tronçonnage sous eau de l'éprouvette à l'aide d'une micro-tronçonneuse BUEHLER ou ESCIL, la vitesse de rotation du disque étant aux alentours de 2000 tours/min.
- 2^{ème} étape : Polissage mécanique sous eau et sur papier abrasif de granulométrie décroissante jusqu'au grade 4000 (polisseuse automatique/manuelle BUEHLER).
- 3^{ème} étape : Polissage de finition (polisseuse automatique BUEHLER) réalisé soit à l'OPS (granulométrie 0,5 μm) sur drap en feutre, soit électrolytiquement (Lectropol-5 STRUERS).

L'électrolyte utilisé a la composition chimique suivante:

- ❖ Acide perchlorique : 60 cm^3
- ❖ Acide chlorhydrique : 40 cm^3
- ❖ Méthanol : 600 cm^3
- ❖ 2-Butoxyéthanol : 360 cm^3

La durée du polissage électrolytique nécessaire (dépendante de la microstructure) est généralement de deux fois 90-120 secondes à 25V ($\sim 90\text{mA}$), pour une température comprise entre 0 et -5°C .

Après polissage sur papier abrasif et finition sur feutre, la microstructure est révélée par une attaque chimique. Le réactif d'attaque employé a la composition chimique suivante :

- ❖ 5% HNO_3
- ❖ 2% HF
- ❖ 93% H_2O

Ce réactif d'attaque permet d'obtenir un bon contraste entre les différentes phases, à la fois en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage.

La préparation des échantillons demeure spécifique lorsque des observations sont à effectuer en microscopie électronique en transmission puisque puisqu'il est alors nécessaire de préparer des lames minces.

Cette procédure se déroule de la manière suivante :

- 1^{ère} étape : Usinage manuel de pastilles de 3 mm de diamètre par polissage.
- 2^{ème} étape : Amincissement mécanique des pastilles ainsi découpées jusqu'à une épaisseur d'environ 150-200 μm .

- 3^{ème} étape : Constitue le stade important de la préparation. Le but est de former au centre de la pastille une zone mince de bonne qualité (faible épaisseur), permettant une observation confortable par transmission. La manipulation est effectuée par voie électrolytique par la méthode du double jet ("twin jet", Figure A-1) à l'aide d'un amincisseur Tenupol-5 de STRUERS. L'électrolyte utilisé est le même que décrit précédemment. Les amincissements sont réalisés à une température de -5°C et ont été réalisés sous une tension de 25V pendant des durées variant de 2 à 5 min selon les échantillons.

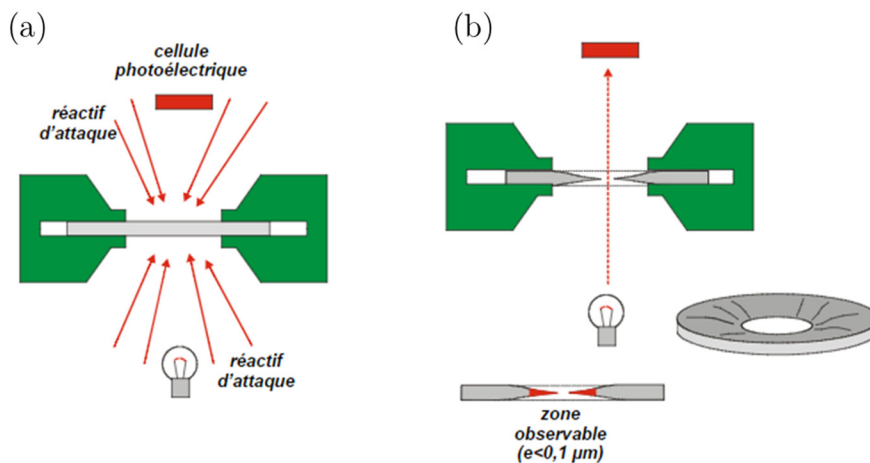


Figure A-1 : Illustration schématique d'un amincissement par la méthode du double jet. (a) Procédé en cours de fonctionnement ; (b) Amincissement finis, lame mince percée.

Annexe 2 : Traitements thermiques

La formation d'une couche oxyde de type TiO_2 se fait très facilement sur les alliages de titane ($\Delta_f H^\circ_{\text{solid}} = -940 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [1]), et d'autant plus lorsqu'ils sont traités à haute température. Cette couche d'oxyde peut affecter de façon significative les propriétés mécaniques des alliages de titane, de par son caractère fragile. En conséquence, un traitement thermique sous atmosphère contrôlée (type Ar) est recommandé. Dans nos travaux, un four fonctionnant sous vide et/ou sous argon, avec une trappe pour réaliser une trempe eau, a été utilisé. La Figure A-2 montre une photographie du four en question (développé par AET technologies), ainsi qu'une illustration schématique de son mode de fonctionnement. Il est composé de quatre parties : le système de chauffe, le système de contrôle, le système de refroidissement et le système de vide. Avant de mettre en chauffe l'échantillon, les paramètres thermiques (i.e, rampe de montée en température et temps de maintien) sont programmés dans le système de contrôle. La trempe est réalisée grâce au passage d'un fort courant dans un mince fil de titane. Ce fil est fondu sous le passage du courant, et libère l'échantillon qui lui est suspendu. L'échantillon tombe soit dans un tube d'eau (trempe eau), soit sur une brique réfractaire (trempe air). Afin de limiter au maximum la contamination en oxygène dans nos éprouvettes, un cycle de purges avec de l'azote ultra-pur est mis place en place pendant 30 minutes avant la mise en solution.

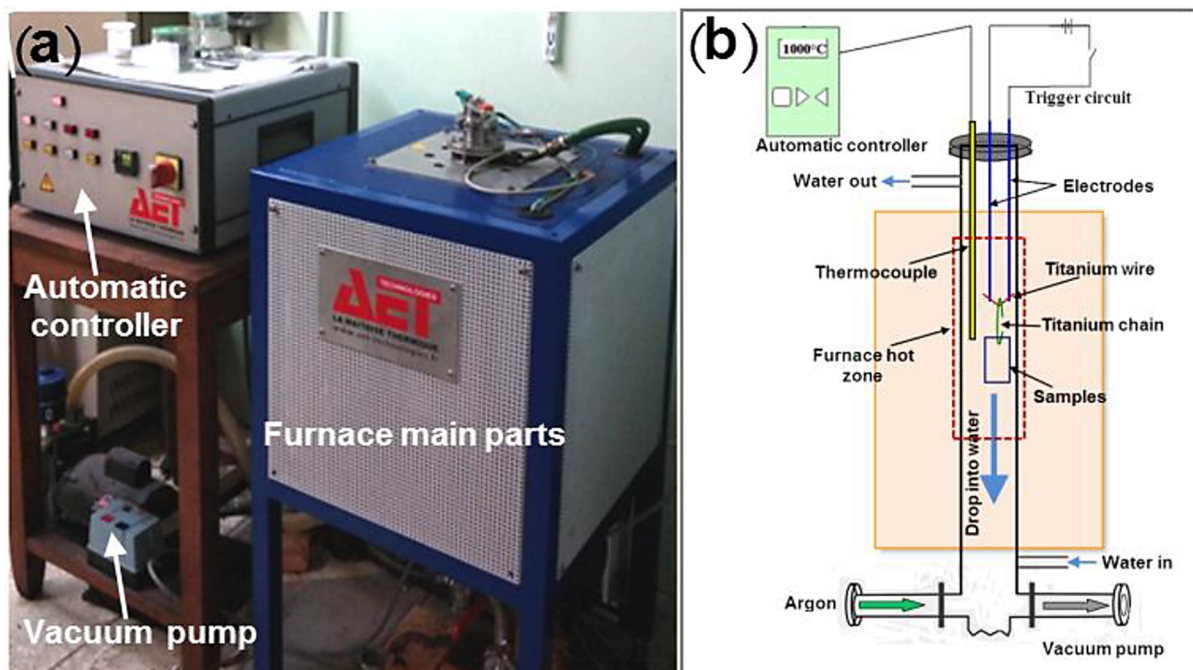


Figure A-2 : (a) Photographie du four de trempe ; (b) Représentation schématique du fonctionnement du four de trempe

[1] J. D. Cox and M. W. Chase, "Standard thermodynamic properties of chemical substances," vol. 13, no. 4, 2000.

Annexe 3 : Mise en forme

Nous avons réalisé des traitements de laminage à froid unidirectionnel (Figure A-3). Ces traitements sont effectués en plusieurs petites passes (afin d'éviter les échauffements) dans un laminoir constitué de deux rouleaux tournant en sens inverse, et dont l'écartement peut être réglé afin d'obtenir l'épaisseur d'échantillon souhaitée. Le taux de laminage τ est défini par la relation suivante :

$$\tau = \frac{(\text{ép. init} - \text{ép. finale})}{\text{ép. init}} \times 100$$

Les séquences de laminage ont été effectuées sur des plaquettes d'épaisseur initiale 2-3 mm. Les taux de laminage utilisés se situent entre 70 et 85% au cours de cette étude.

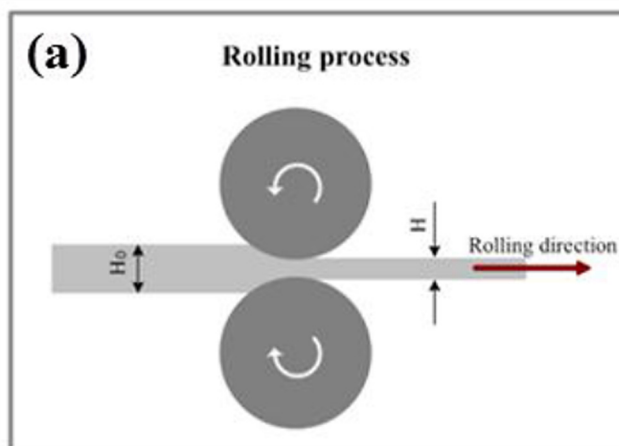


Figure A-3 : Schéma du processus de laminage

Annexe 4 : Les essais mécaniques

- La traction standard :

Les essais de traction uniaxiaux ont été effectués sur une machine INSTRON 5966 avec un extensomètre analogique de 10mm, et pour des taux de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. L'essai de traction permet d'obtenir un grand nombre de caractéristiques mécaniques, comme la limite apparente d'élasticité (R_e), la résistance maximum à la traction (R_m) et l'allongement à la rupture (A%). On peut également avec les données recueillies, déterminer le taux d'érouissage ($d\sigma/d\epsilon$). Cet essai présente plusieurs avantages tels que la simplicité de mise en œuvre et une bonne reproductibilité.

Les courbes de traction sont exprimées en « true stress » et « true strain », qui signifie contrainte vraie et déformation vraie, et dont les expressions sont les suivantes :

$$\sigma_v = \sigma \times (1 + \epsilon) \text{ et } \epsilon_v = \ln(1 + \epsilon)$$

Les équations conventionnelles suffisent pour la plupart des applications, cependant, si l'on s'intéresse aux phénomènes de grande déformation, il faut tenir compte de la modification des dimensions de l'éprouvette au cours de l'essai. Ainsi, la déformation vraie prend en compte le cumul des allongements, et la contrainte vraie est calculée à partir de la section réelle à l'instant considéré.

Le format standard des éprouvettes de traction est de 5x0.5x50mm (Figure A-4(a)), ou en forme « d'os de chien » (i.e, *dogbone* en anglais, Figure A-4(b)).

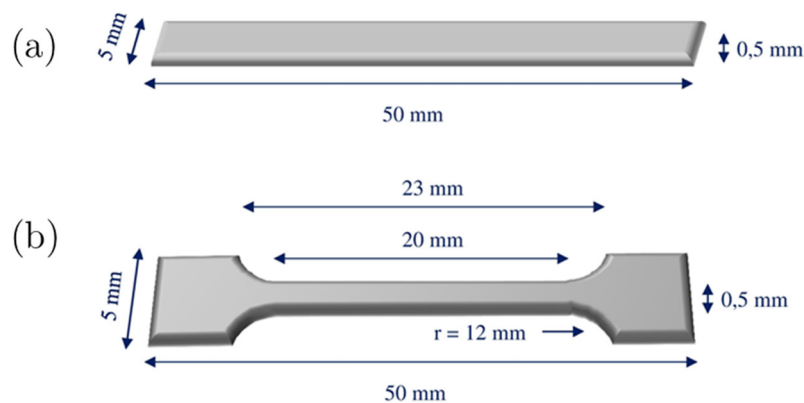


Figure A-4 : Schéma d'une éprouvette de traction standard (a) ; en os de chien (b)

- La traction in situ :

Une micro-machine de traction/compression Micromecha nous a permis de réaliser des essais mécaniques de traction à l'intérieur d'un MEB. Grâce à ce nouveau système développé par EDEN Instruments (Figure A-5), nous avons pu analyser "in situ" le comportement plastique de notre matériau, au cours d'une sollicitation mécanique classique.

Plusieurs possibilités très intéressantes sont offertes par la mise en œuvre d'un tel système :

- Le suivi de la chronologie des événements lors de la déformation plastique du matériau (analyse des endommagements, des instabilités, de l'hétérogénéité de déformation...)
- La mesure simultanée des orientations cristallines, par inclinaison des mors à 70°C (EBSD).

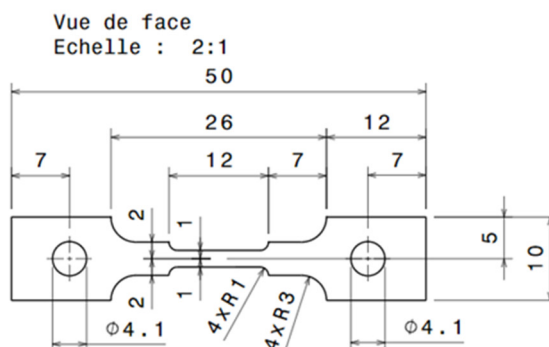
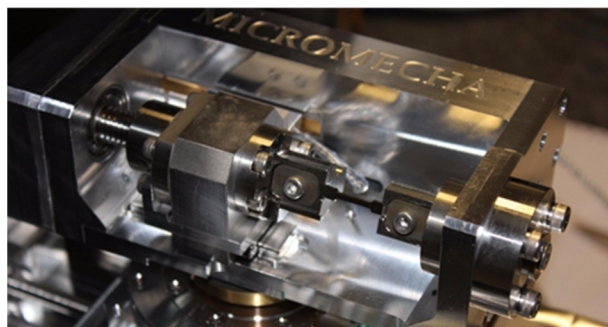


Figure A-5 : A gauche, photographie de la micro machine de traction Micromecha ; A droite, plan d'usinage des éprouvettes pour la micro machine de traction

- La mesure de ténacité (J_{IC}) :

La méthode la plus utilisée consiste à effectuer un essai de traction sur une éprouvette entaillée, appelée éprouvette CT (compact tension, Figure A-6), et préfiaturée en fatigue au fond de l'entaille. La propagation de la fissure se fait en mode I. Un extensomètre est utilisé pour mesurer l'ouverture de la fissure, et des capteurs de force pour la mesure de la contrainte.

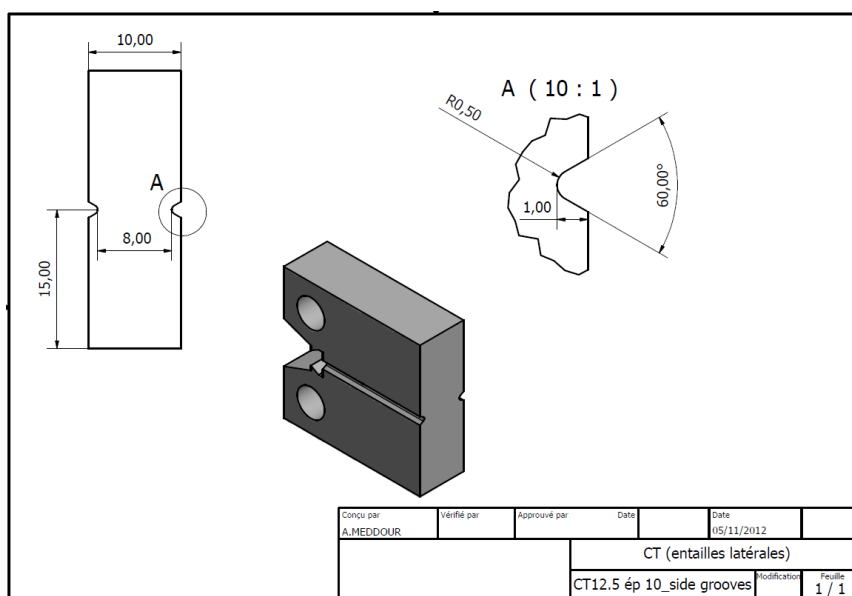


Figure A-6 : Plan d'usinage des éprouvettes de ténacité CT12.5

- L'essai de résilience, Charpy (K_{CV}) :

Le spécimen Charpy peut être utilisé avec l'un des trois types d'encoche, un «U» et un «V». Le trou de serrure et l'encoche en U sont utilisés pour l'essai de matériaux fragiles tels que la fonte et pour l'essai de matières plastiques. Le spécimen d'entaille en V est l'échantillon le plus couramment utilisé pour caractériser la résilience du matériau à l'endommagement.

La norme européenne actuelle pour l'essai Charpy est *BS EN ISO 148-3:2016*. L'éprouvette standard Charpy-V, illustrée à la Figure A-7, est rectangulaire et mesure 55 mm de long, 10 mm de côté et a une encoche de 2 mm de profondeur avec un rayon pointe de 0,25 mm usiné sur une face.

Pour effectuer l'essai, l'éprouvette standard est supportée à ses deux extrémités sur une enclume et frappée sur la face opposée à l'encoche par un pendule comme représenté sur la Figure A-7. L'échantillon est fracturé et le pendule oscille, la hauteur de l'oscillation étant une mesure de la quantité d'énergie absorbée lors de la fracturation de l'échantillon. Traditionnellement, trois éprouvettes sont testées à n'importe quelle température, puis une moyenne de l'énergie d'absorption est calculée.

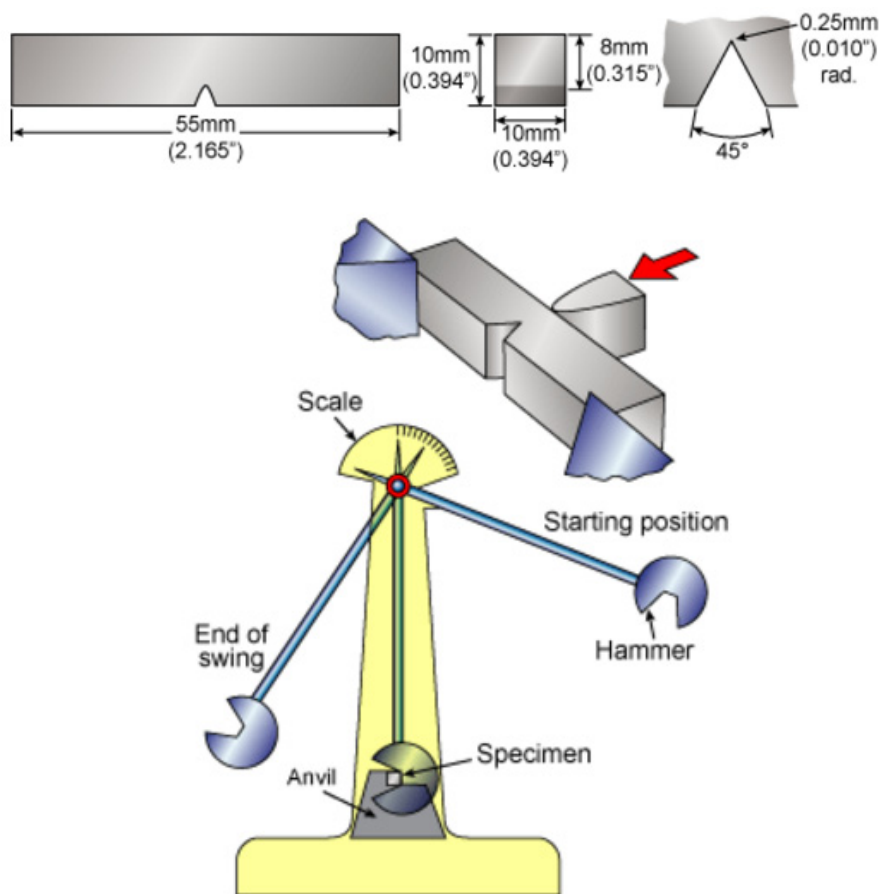


Figure A-7 : En haut : Eprouvette Charpy standard, amorce en V. En bas : Mouton pendule de Charpy

Annexe 5 : Les outils d'analyse microstructurale

- Microscope optique :

Pour les faibles grossissements (jusqu'à x2000), les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique numérique Keyence VHX-5000 (Figure A-8) équipé d'un logiciel d'analyse d'images.



Figure A-8 : Photographie du Keyence VHX 5000

- Microscope à balayage (MEB) :

Pour les grossissements inférieurs à x100000 environ, un microscope à balayage Zeiss LEO-1530 muni d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés est utilisé. Ce microscope utilise un canon à émission de champ (ou FEG), dont la brillance théorique est 100 fois plus importante que celles des cathodes LaB₆.

Le microscope à balayage est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie qui permet de déterminer la composition chimique des phases en présence par microanalyse élémentaire de l'émission du rayonnement X. Au cours de l'utilisation de ces deux techniques, tous les échantillons analysés ont été préparés selon la procédure décrite dans l'Annexe 1 et légèrement attaqués chimiquement.

- Microscope à transmission (MET) :

Le MET est un outil puissant en science des matériaux car il permet d'accéder quasi simultanément à deux (voir trois) types d'informations : à la microstructure (morphologie et répartition des cristaux) grâce à l'image, la structure cristalline par le diagramme de diffraction et, s'il est équipé, à la chimie locale grâce à la spectroscopie des RX ou des pertes d'énergie des électrons. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission a rendu possible l'analyse fine des structures (champs clairs, champs noirs) et l'étude des réseaux cristallins (par l'intermédiaire des diagramme de diffraction électronique). Les observations de microscopie électronique en transmission (à 200kV) ont été réalisées à l'ENSCP et à l'ICMPE (Thiais). Nous avons utilisés les microscopes JEOL 2000FX pour les études conventionnelles : observations en champ clair, en champ sombre et diffraction en sélection d'aire. La platine goniométrique sur ces deux appareils permet une large exploration du réseau réciproque.

Le contraste des images est un contraste de diffraction. En microscopie conventionnelle, l'échantillon est généralement placé en conditions deux ondes : 1 faisceau transmis et un faisceau diffracté. La Figure A-9 est une représentation schématique du trajet des faisceaux dans la colonne du microscope. En introduisant un diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif, il est alors possible de sélectionner soit le faisceau transmis, soit le faisceau diffracté. L'image est alors, dans le premier cas un champ clair où les zones qui diffractent apparaissent noires sur un fond clair (Figure A-9(a)). Dans le second cas, l'image est un champ noir, les zones qui diffractent apparaissent claires sur un fond noir (Figure A-9(b)). En mode deux ondes, ces images sont complémentaires.

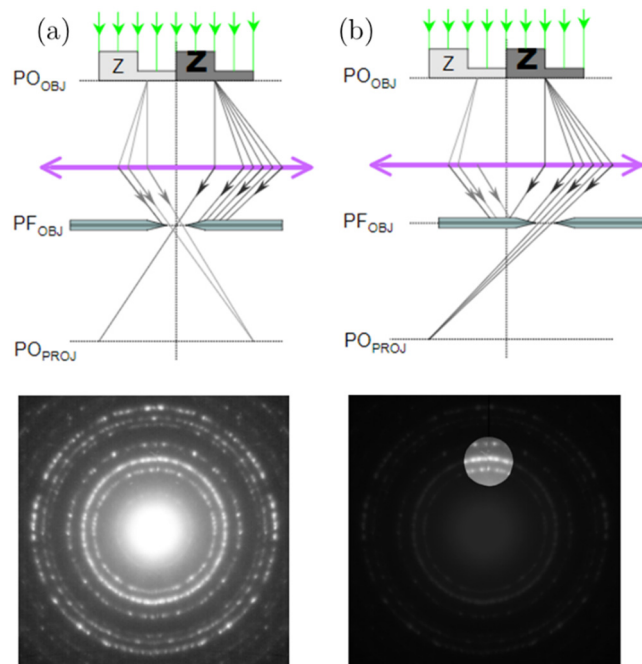


Figure A-9 : (a) Image en champ clair formée avec le faisceau transmis ; (b) image en champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl

Dans le cas du champ noir, le faisceau utilisé pour constituer l'image est incliné par rapport à l'axe optique. L'image est alors dégradée par les aberrations de la lentille objectif. Il est donc préférable d'incliner le faisceau incident d'un angle 2θ , de façon à amener le faisceau diffracté parallèle à l'axe optique. Le champ noir ainsi obtenu est de meilleure qualité et permettra par exemple l'analyse des petites particules de phase ω .

Dans le cadre de notre étude, nous avons fait la plupart de nos observations selon l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ de la phase β , qui permet de mettre en évidence les phase β , ω , α'' et le maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ et $\{112\}\langle 111 \rangle$.

Annexe 6 : Mesure de diffraction

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles ou la proportion relative de chacune des phases sont autant d'informations facilement accessibles par cette méthode.

Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires $\{hkl\}$ équidistants de d_{hkl} (distance interréticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est respectée (Figure A-10), c'est-à-dire :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont θ (l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la famille de plan $\{hkl\}$) et λ (longueur d'onde de la radiation utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan $\{hkl\}$, la longueur d'onde incidente a été fixée et la variable prise en compte est donc l'angle θ .

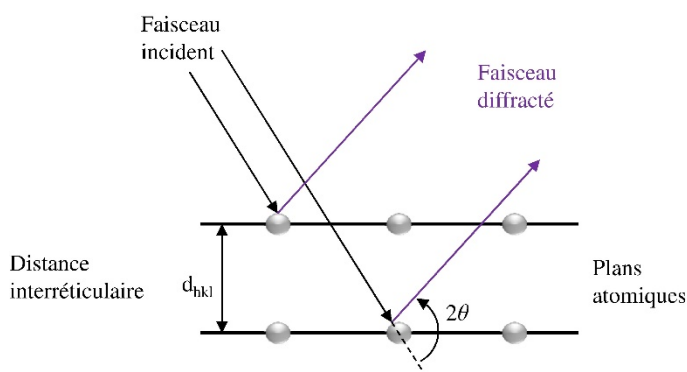


Figure A-10 : Illustration de la loi de Bragg

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre PANalytical modèle X'Pert PRO. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre ou cobalt, dont les raies sont isolées par un filtre de Nickel. Les caractéristiques d'alimentation du tube sont : $V = 45\text{kV}$ et $i = 40\text{ mA}$. Le diffractogramme est réalisé entre 20° et 80° , pour une durée d'acquisition de 20 minutes. La position des pics dans l'espace angulaire étudié est donnée par la condition de Bragg : $\sin(\theta) = n / 2 \cdot d_{hkl}$ et permet d'identifier les différentes phases en présence dans l'échantillon si celles-ci sont en quantité suffisante (on estime qu'une fraction volumique inférieure à 5% sera difficilement détectable en diffraction X), et si la taille des objets diffractants n'est pas trop petite.

La diffraction des rayons X réalisée à l' « European Synchrotron Radiation Facility » (ESRF) de Grenoble, a permis d'étudier le comportement des phases de l'alliage en traction in situ. La longueur d'onde incidente utilisée est de 0.4\AA , et la collection des données est prise entre $2-14^\circ$, avec un pas de 0.005° . Les valeurs recueillies correspondent à la somme des intensités collectées par les 9 détecteurs, ce qui permet d'avoir le signal diffracté par d'autres plans.

Annexe 7 : Mesure d'orientations locales

L'EBSD est une méthode consistant à mesurer les orientations cristallines locales par diffraction d'électrons rétro-diffusés [2]. Il est ensuite possible de quantifier les variations de ces orientations et de les corrélérer à la déformation plastique ϵ .

La méthode consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur l'ensemble des grains dont on désire déterminer l'orientation. Dans un échantillon épais, les électrons sont diffusés inélastiquement dans un large domaine angulaire au sein de la matière, transformant le faisceau parallèle monochromatique en une source divergente d'électrons diffusés (ce qui revient à considérer que les électrons sont émis par une source ponctuelle à l'intérieur de l'échantillon à proximité de la surface). Les électrons ainsi diffusés vont se trouver en incidence de Bragg par rapport aux différents plans cristallins entourant la source et vont être diffractés donnant naissance à deux cônes de diffraction d'angle au sommet ($\pi-2\theta$) appelés "cônes de Kossel" (figure A-11).

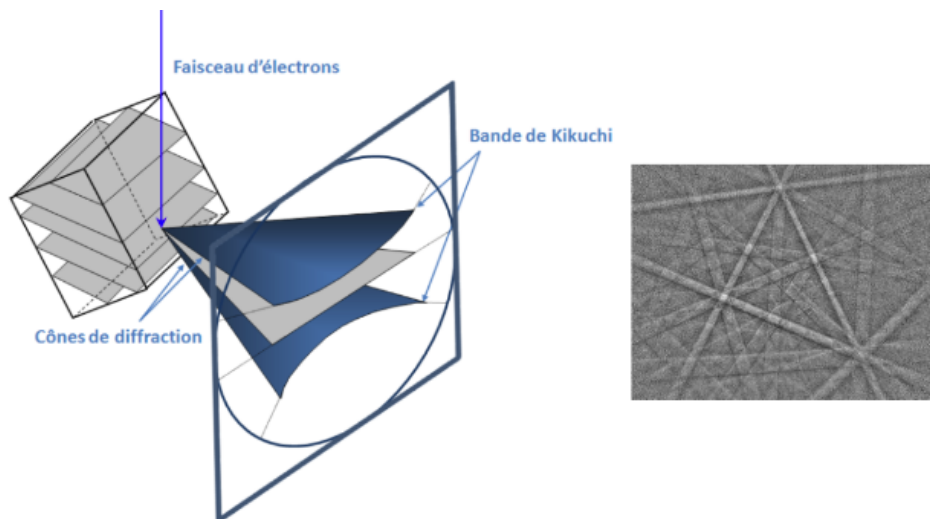


Figure A-11 : Principe de formation d'un diagramme EBSD

L'intersection de ces cônes par un dispositif de détection (film photographique ou écran phosphorescent) placé à proximité de l'échantillon (20mm) va produire un ensemble de paires de lignes parallèles (ou bandes de Kikuchi) dont la largeur est inversement proportionnelle aux distances interréticulaires des familles de plans concernées. Les angles de diffraction étant petits pour un faisceau d'électrons très énergétiques, les deux hyperboles d'intersection forment en fait deux lignes parallèles, l'une sombre correspondant au cône déficitaire en électrons et l'autre claire correspondant au cône excédentaire en électrons.

L'espacement R_{hkl} des lignes ("Bande de Kikuchi") permet l'indexation des plans diffractants grâce à la relation suivante :

- $R_{hkl} = 2\theta L$ (L: distance échantillon-compteur)
- $\lambda = 2d\theta$ (approximation aux petits angles)

Une indexation cohérente de l'ensemble de ces lignes et de leurs points d'intersection (correspondant aux axes de zone), prenant en compte le calcul des angles inter-planaires permet de déterminer l'orientation du grain par rapport à un repère lié à l'échantillon

Au cours de cette étude les mesures EBSD ont été réalisées à ChimieParis sur un MEB FEG Zeiss LEO 1530 fonctionnant sous 25 kV de tension d'accélération. Une bonne focalisation du faisceau incident permet de mesurer les orientations individuelles avec une résolution spatiale de 0.1 μm . L'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et le faisceau d'électrons incident est choisi égal à 70° (Figure A-12) dans le but d'obtenir un rapport signal sur bruit optimal. Un écran fluorescent est placé à proximité de l'échantillon et permet de former le diagramme de Kikuchi.

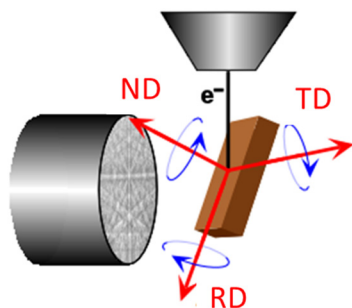


Figure A-12 : Représentation schématique de la position de l'échantillon par rapport au système EBSD

L'acquisition se fait par l'intermédiaire d'une caméra CCD (i.e, assure la conversion d'un signal lumineux en un signal électrique) et un post traitement semi automatique des images permet de soustraire le bruit de fond et de moyenner les mesures. L'indexation du diagramme de diffraction est réalisée via la transformée de Hough : les angles entre les bandes sont comparés à des angles théoriques donnés par les tables pour un type de matériau donné. Le faisceau d'informations ainsi analysé permet de donner aux plans diffractants l'indexation la plus probable.

En chaque point de la surface, l'orientation locale du grain concerné est calculée ce qui permet ainsi de "cartographier" la zone d'intérêt. La transformée de Hough permet de paramétrer chaque pixel de l'image. Le logiciel d'acquisition OIM v7 (Orientation Imaging Map) équipé d'un logiciel d'indexation automatique permet ainsi d'accéder aux figures de pôles directes et inverses permettant de calculer la désorientation du grain étudié par rapport à la surface de l'échantillon (caractérisée par les directions RD et ND).

[2] R. A. Schwarzer, "The determination of local texture by electron diffraction - a tutorial review," *Textures Microstruct.*, vol. 20, pp. 7–27, 1993.

Annexe 8 : Essai balistique

Les essais balistiques ont été réalisés sur un banc de tir appartenant à la Snecma, Villaroche (Figure A-11=3). Le principe de fonctionnement se décompose en 6 étapes :

- Mise en place de la plaque d'essai + plaque témoin + fibre de carbone + impacteur dans le canon
- Fermeture de la caisse de rétention
- Chargement en Hélium/Azote de la bonbonne de surpression, selon la vitesse désirée (lecture sur un abaque)
- Ouverture de la vanne de surpression
- Suivi de la vitesse et de l'énergie libérée par les capteurs laser en sortie du canon
- Démontage des plaques d'essai et témoins

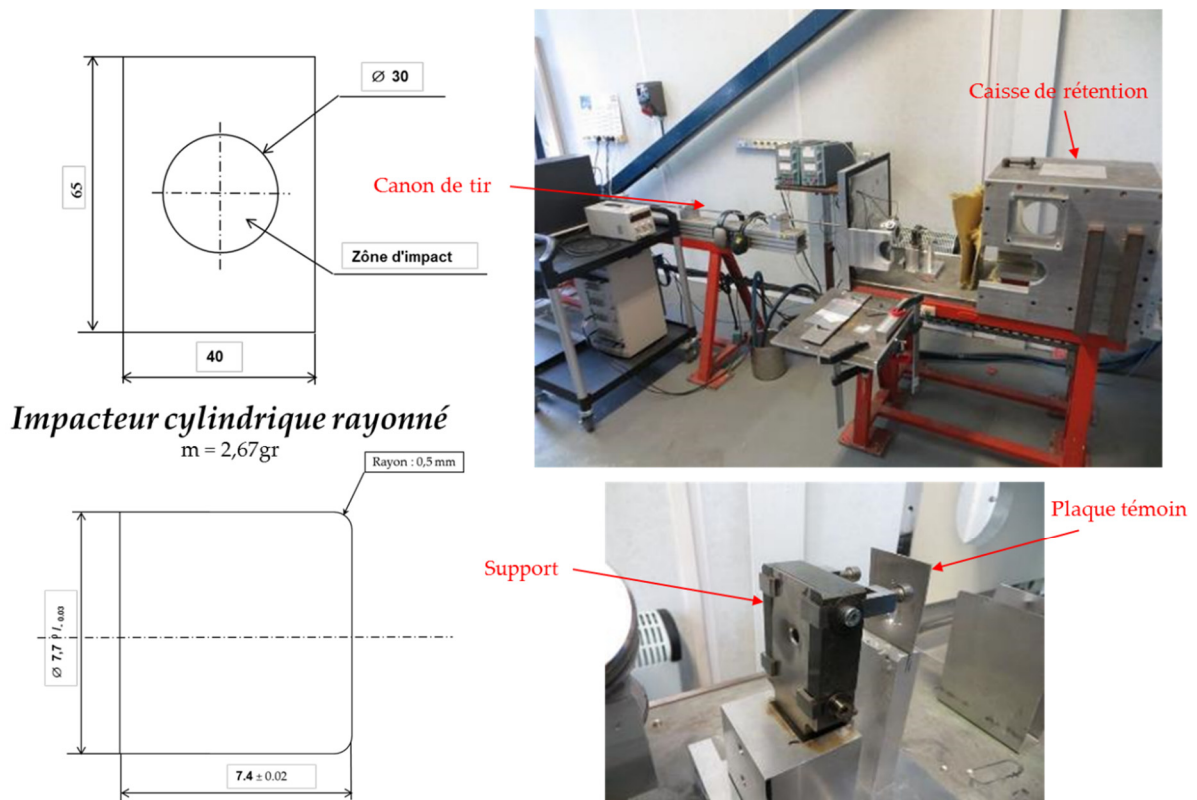


Figure A-13 : Banc de tir des essais balistiques à la Snecma, Villaroche

Ce système d'apparence très simple permet de monter à des vitesses proches de 500 m.s^{-1} . Le système étant entièrement clos, il y a peu de risque que l'impacteur génère des dégats collatéraux.

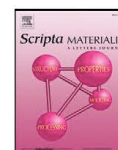
Annexe 9 : Article Scientifique (1^{er} auteur)

Scripta Materialia 114 (2016) 60–64



Contents lists available at ScienceDirect

Scripta Materialia

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scriptamatA β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical propertiesC. Brozek^a, F. Sun^a, P. Vermaut^{a,b}, Y. Millet^c, A. Lenain^d, D. Embury^e, P.J. Jacques^f, F. Prima^{a,*}^a PSL Research University, Chimie ParisTech – CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France^b Sorbonne Universities, UPMC University Paris 06, UFR926, 75005 Paris, France^c TIMET Savotie, 62 Avenue Paul Girod, 73400 Ugine, France^d Safran Techspace Aero, Route de Liers, 121, B-4041 Herstal, Belgium^e Department of Mechanical Engineering, McMaster University, 1280 Main Street West, Hamilton, Ontario L8S 4L7, Canada^f Université catholique de Louvain, Institute of Mechanics, Materials and Civil Engineering, IMAAP, Place Sainte Barbe 2, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 October 2015

Received in revised form 16 November 2015

Accepted 19 November 2015

Available online 17 December 2015

Keywords:

Titanium alloys

Twinning

Strain-hardening

Deformation microstructure

ABSTRACT

In this paper, a new β -metastable titanium alloy, based on the Ti–Cr–Sn system, displaying both an extremely high work hardening rate and a uniform deformation larger than 0.35, was designed and successfully tested. The compositional design was guided through a stability mapping approach based on the “d-electron design method” and using an unexploited region of the Bo/Md map. Detailed analysis of deformation mechanisms shows combined transformation-induced plasticity (TRIP) and twinning-induced plasticity (TWIP) effects, resulting in a complex network of microstructural features and giving rise to marked kinematic hardening.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Titanium alloys have been successfully used in many industrial fields from biomedical devices (due to their excellent superelastic properties and biocompatibility) to aerospace applications (owing to their superior specific strength) [1–5]. However, remaining drawbacks of conventional titanium alloys such as a low ductility (in the sense of resistance to plastic localization) (typically <0.2) and a lack of strain hardening [6], still limit their potential use in other advanced applications with respect to steels. Recently, design strategies based on “electronic design for plasticity” approaches have been proposed for titanium alloys to surmount these limitations [7]. The semi-empirical approach “d-electron alloy design” originally developed by Morinaga et al. for superelastic titanium alloys [8–10] relates the chemical stability of the β phase to the occurrence of specific deformation mechanisms. It was indeed shown previously that the β phase mechanical stability can be connected to several electronic parameters, including *Bo* and *Md*, with *Bo* (the bond order) measuring the average covalent bond strength between Ti and a particular alloying element and *Md* being related to the average *d*-orbital energy level (both calculated on a 15 atoms body-centered cubic cluster) [11]. This strategy resulted in the design of both binary and ternary “model” β -metastable titanium alloys (Ti–Mo, Ti–Mo–W) displaying a superior combination of strength and ductility, due to the simultaneous occurrence of Transformation Induced Plasticity (TRIP effect), Twinning-induced plasticity (TWIP

effects) and dislocations slip [7,12,13]. Based on this methodology, a new lightweight beta titanium alloy with increased strain hardening has been developed in the present work [14]. Compositional optimization has been performed by “d-electron alloy design” in Ti–Cr–Sn system in order to achieve a superior combination of mechanical properties from combined TRIP/TWIP effects. Design strategy, tensile mechanical properties, and resulting deformation microstructures are successively highlighted in the frame of this paper.

The ingots corresponding to the designed composition were prepared from industrial purity Ti/Cr sponge and high purity Sn plates. The 200 g ingots were processed by arc-melting furnace under a high-purity Ar atmosphere. Ingots were cold rolled down to 0.5 mm sheets, corresponding to a reduction level of 95%. Cold rolled sheets were finally solution treated (ST) under high purity Ar atmosphere up to 1173 K for 1800 s, and then water quenched. The final oxygen content was measured to be 0.04 wt.%. The ST material exhibits a fully β state with an average grain size of 200 μ m. No additional microstructural optimization was further performed.

Room temperature tensile tests (monotonic loading and cyclic loading-unloading) were performed at a strain rate of 10^{-3} s⁻¹ on sheets with gage dimensions of 50 mm \times 5 mm \times 0.5 mm with an INSTRON5966 machine with an extensometer. A JEOL 2000FX transmission electron microscope (TEM) operating at 200 kV was used to carry out conventional microstructure analysis. TEM samples were prepared using twin-jet polishing technique using a solution of (vol.%) 53.5 CH₃OH, 33% C₄H₁₀O, 11.5% HClO₄, and 2% HCl, held at 270 K.

* Corresponding author.

E-mail address: frederic.prima@chimie-paristech.fr (F. Prima).

Fig. 1 displays a stability map based on the “d-electron alloy design”, where as-quenched microstructures can be predicted by a semi-empirical approach (for the details of the model see [9]). The main features for design are related to the respective positions of transition lines. Firstly, lines related the martensitic transformation are drawn. Beside the Martensite start (M_s) and Martensite finish (M_f) lines, there is also the M_d line that corresponds to the activation of the martensitic transformation through plastic straining [15]. For room temperature properties, the area between the M_s and M_d lines thus corresponds to the range of stability of the β phase brings about the occurrence of the TRIP effect. This range between M_s and M_d has been approximated as almost constant in this work, based on partial data from literature [16,17]. The critical resolved shear stress for stress induced martensite transformation is expected to increase when going from the M_s line towards the M_d line, with increased β stabilization. This means that, for combined TRIP/TWIP alloys design, the zone of interest is actually located on a “band of B_o/M_d values” situated on the right side of M_d transition line. Mechanical twinning is expected as a favored deformation mechanism on the left side of M_d line whereas stress induced transformation will occur favorably when approaching the M_s line.

In this work, a linear combination of two alloying vectors (V_{Cr} and V_{Sn}) has been applied to define a ternary composition at the location of the M_d transition line. The Cr alloying element has been preferentially chosen instead of V element (displaying a neighboring alloying vector) in order to keep a “titanium rich” alloy, since Molybdenum equivalent coefficient ($M_{o_{eq}}$) of Cr is twice higher than the V one. Sn has been chosen for its neutral behavior with respect to β transus temperature. Following this strategy, and among the possible compositions in the Ti–Cr–Sn system, the Ti–8.5Cr–1.5Sn (wt.%) alloy with coordinates at ($B_o = 2.786$, $M_d = 2.368$), has been designed as lightweight β -metastable titanium alloy with potential TRIP/TWIP combined properties. Following the design and processing steps, both mechanical properties and activated deformation mechanisms have been characterized.

The tensile stress–strain curves and the evolution of the normalized work hardening rate ($(d\sigma_T/d\epsilon_p)/G_0$) as a function of strain, are shown in Fig. 2 for the solution treated Ti–8.5Cr–1.5Sn samples with a single phase β microstructure. It can be seen that the Ti–8.5Cr–1.5Sn grade exhibits very high values of work-hardening, resulting in large uniform elongation. The normalized work hardening rate as a function of strain

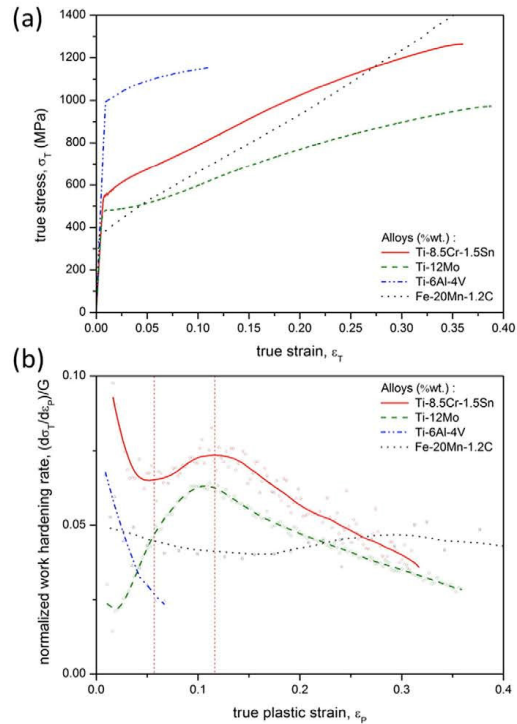


Fig. 2. (a) Tensile true stress-true strain curves of TRIP/TWIP TiCrSn, TiMo [12], TAGV [19], and TWIP steel [20], tested at room temperature and strain rate of $10^{-3} s^{-1}$. (b) Corresponding work hardening normalized by shear modulus as a function of true plastic strain.

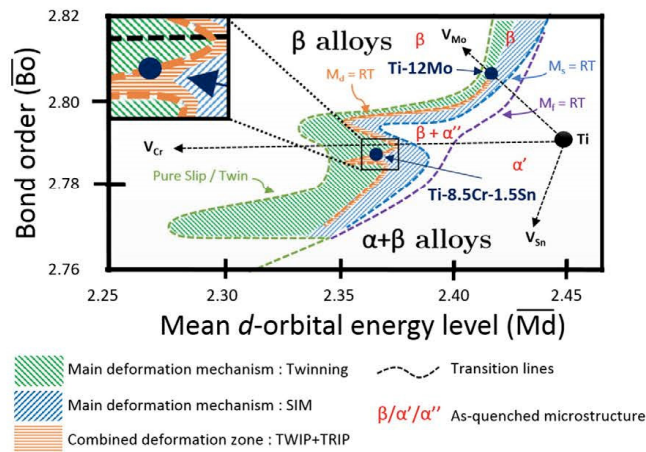


Fig. 1. d -Electron design map showing the position of the ternary Ti–Cr–Sn grade. The orange dashed area is the target zone in the design of alloys with combined TRIP and TWIP effects.

displays a complex shape similar to those ones observed in the case of other TRIP/TWIP titanium alloys and steels [18]. As previously shown in Ti–12Mo alloy [12], this strain hardening process is presumably related to the occurrence of several simultaneous deformation mechanisms.

In order to provide a helpful comparison of materials, the stress-strain curves of both Ti–6Al–4V [19] and Fe–20Mn–1.2C (wt.%) TWIP steel [20] are also displayed on Fig. 2. As shown in Fig. 2a, Ti–8.5Cr–1.5Sn (wt.%) displays a uniform elongation 3 to 4 times larger than Ti–6Al–4V alloy, and reasonable yield strength, 30% higher than the TWIP steel. As a main point of interest, the comparison of the normalized strain-hardening rate on Fig. 2b shows that the Ti–8.5Cr–1.5Sn alloy exceeds the other materials. The key point relies on the fact that the shear modulus G of Ti-based alloys is half the shear modulus of Fe-based alloys ($G = 35$ GPa and $G = 69$ GPa, respectively). The main feature revealed in Fig. 2 is thus the remarkably high overall strain hardening rate of Ti–8.5Cr–1.5Sn alloy (in a similar way to other Ti-based TRIP/TWIP grades [7,13]), which displays a strain hardening coefficient corresponding to $G/13$, much higher than the maximum theoretical value of $G/20$ predicted by the Kocks–Mecking model [21] for hardening controlled by dislocations accumulation and dynamic recovery in polycrystalline metals. In order to understand this mechanical behavior, microstructural investigation has been completed to reveal the main deformation mechanisms.

The light micrographs of Fig. 3a and b provide a general view of the deformed microstructures ($\epsilon = 0.03$ and 0.10 , respectively). It can be observed that a dense network of presumably mechanical twins is formed from the onset of plasticity, with activation of one or two different twinning systems depending on the grain orientation (as previously shown by Bertrand et al. [22] and Min et al. [23] based on Schmid law calculation). At $\epsilon = 0.10$, a fast multiplication of twins can be observed with activation of several twinning systems in almost every grains (Fig. 3b). The resulting microstructure is then composed by an extremely dense network of β twins. It is worth noting that the external stress seems to be accommodated by twins multiplication rather than twins thickening. This is thought to be a noticeable difference with Ti–12Mo TRIP/TWIP alloy, in which twins displayed a larger tendency to growth. In Ti–8.5Cr–1.5Sn, this may be related to a fast strain-hardening rate of the β matrix surrounding mechanical twins, preventing twin growth, and due to the co-deformation of the heterogeneous “Twin/matrix” system and subsequent formation of gradients of plastic deformation in the microstructure. This effect is called “dynamical composite effect”. As postulated by Ashby [24], “geometrically-necessary” dislocations are then stored in the matrix to accommodate the deformation gradients, and allow compatible deformation. Ashby has shown that their arrangements (as polarized groups of edge dislocations) are rather different from statistically-stored dislocations, displaying possible recovery

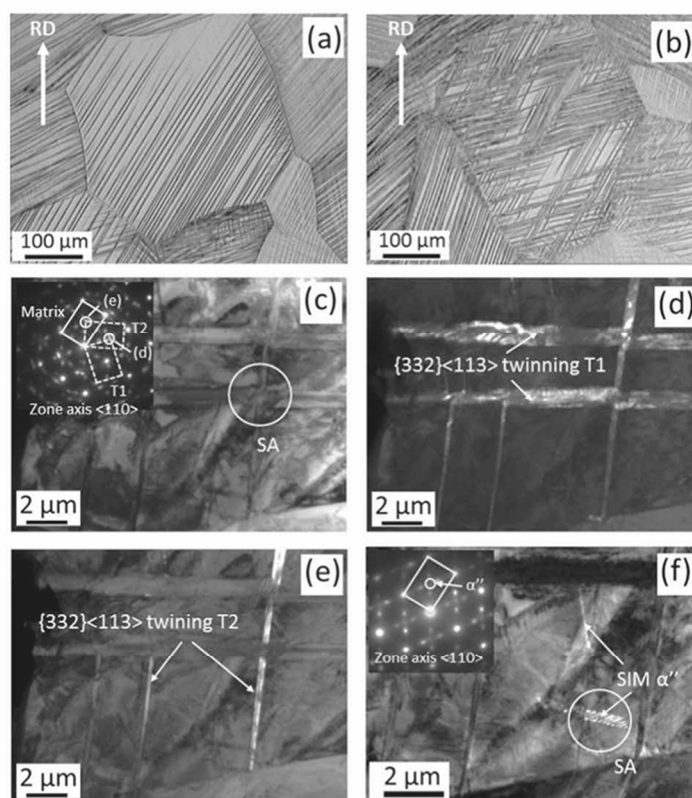


Fig. 3. Optical micrograph of the TiCrSn grade strained to $\epsilon = 0.03$ (a) and $\epsilon = 0.1$ (b). (c–f) TEM observations of the deformation features of Ti–Cr–Sn at $\epsilon = 0.03$. Bright field image of the deformation microstructure and the locations for SAEDs (c); two variants of $\{332\}\langle 113\rangle$ mechanical twins (T1 and T2) are identified from the SAED pattern (inset of (c)); the dark field image of T1 is shown in (d); the dark field contrast of T2 is shown in (e); dark field image of stress induced martensite α' phase and the corresponding SEAD pattern are shown in (f).

effects. It may be postulated that the fast formation of a high volume fraction of twins, during deformation, results in an important storage of these dislocations in the β matrix. They can contribute to hardening in two ways: by acting as individual obstacles to slip, and by creating collectively a long-range back-stress, with a wavelength equal to the twins spacing.

TEM observations were performed to further identify this twin network. Fig. 3c displays a low magnification bright field micrograph of a sample strained to $\epsilon = 0.03$. Two twinning variants can be seen and identified as $\{332\} \langle 113 \rangle$ twins. The twinning bands thickness varies from 100 nm to 1 μm , depending on the twin orientation, and the twins network subsequently results in remaining narrow β channels. During deformation, the average size of these channels is dynamically reduced due to increasing twins nucleation rate. As a consequence, the dislocations mean free path may be locally greatly reduced. This effect has been called “dynamical Hall & Petch effect” and has been often observed in TWIP steels, resulting in enhanced strain-hardening rate [25]. Stress-induced precipitation of α'' martensite (SIM) is also observed in Fig. 3f with a low volume fraction identified in the β matrix as thin twinned plates. This observation suggests that mechanical twinning is accompanied by a stress-induced martensitic transformation during the deformation of the Ti–8.5Cr–1.5Sn alloy.

Mechanical properties were further assessed, comparing both monotonic and cyclic loading/unloading tensile tests. On Fig. 4a, it can be seen that the Ti–8.5Cr–1.5Sn alloy exhibits a typical superelastic effect presumably due to the cyclic formation and reversion of stress induced α'' martensite. The superelastic recovery (ϵ_s) (measured by subtracting the elastic strain contribution to the total strain recovery) increases progressively up to $\epsilon = 0.07$, where it reaches 1.6%, suggesting that a significant volume fraction of martensite is actually stress-induced in the Ti–8.5Cr–1.5Sn grade, despite the lack of TEM evidences. The plateau is quickly followed by a progressive decrease of recovery.

It can also be observed that mechanical twinning occurs in the cyclic deformation path, in a similar volume fraction (measured by image analysis to be about 30% in area fraction) than in monotonic path (Fig. 4b). Therefore, mechanical twinning and stress-induced α'' precipitation can be observed as superimposed deformation processes, in both deformation paths. It is worth noting however that the work hardening rate seems to be highly dependent on strain path since this one is much higher in the monotonic regime than in the cyclic regime. This difference is a strong indication for a marked kinematic strain-hardening. The origin of this behavior is still unclear. However, various possible sources of back stress can be identified in the Ti–8.5Cr–1.5Sn alloy, originating from formation of a strong mechanical contrast during deformation: between α'' martensite and β matrix, on one side, and between $\{332\} \langle 113 \rangle$ twins and β matrix, on the other side. Quantification of the respective effects related to these mechanisms (identification of geometrically necessary dislocations at the various interfaces) is currently performed to explain such a polarization of work hardening behavior.

In summary, a new ternary alloy Ti–8.5Cr–1.5Sn has been developed from « d-electron » approach. The material displays, in the solution treated state, a very unusual combination of mechanical properties with a very high ductility and an extremely high strain-hardening rate when compared to other titanium alloys. A high nucleation rate of $\{332\} \langle 113 \rangle$ mechanical twins, forming a dense network, and accompanied by stress-induced formation of α'' are clearly observed from the onset of plastic deformation. Hypothesis is made that the superior strain-hardening observed is actually both a dynamical reduction of the mean free path for dislocations, resulting from formation of a progressively refined twins network, and a “dynamical composite effect” resulting from formation of internal stress fields (back-stress) produced by local strain incompatibilities at the twin/matrix interfaces. It is shown that this last effect results in a marked kinematic

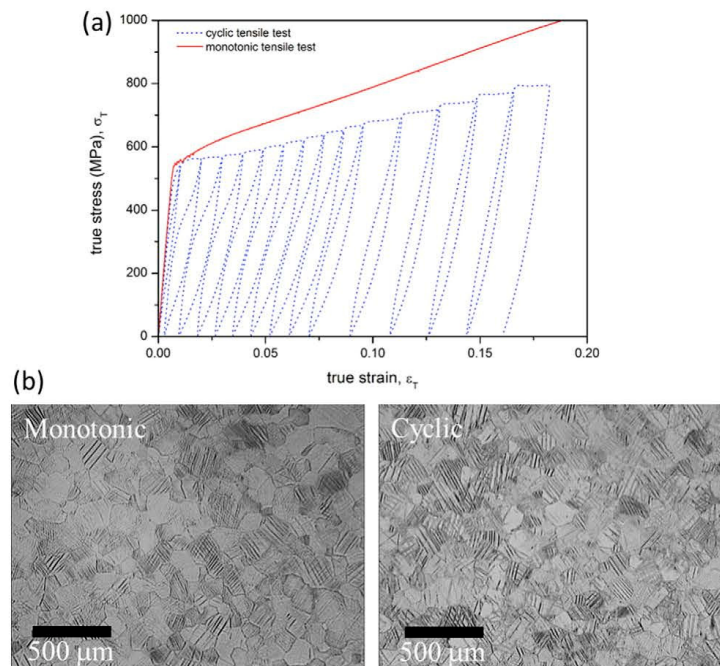


Fig. 4. (a) Monotonous and cyclic tensile test curves of the TiCrSn grade; (b) Optical micrographs of TiCrSn after monotonic or cyclic deformation ($\epsilon = 0.055\%$).

strain-hardening behavior. Ongoing work is performed to separate these different effects and the respective influence of both TRIP and TWIP effects on strain-hardening.

References

- [1] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 18.
- [2] Y.L. Hao, S.J. Li, S.Y. Sun, R. Yang, *Mater. Sci. Eng. A* 441 (2006) 112.
- [3] M. Niinomi, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 1 (2008) 30.
- [4] F. Sun, F. Prima, T. Gloriant, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 4262.
- [5] F. Guillemot, F. Prima, R. Bareille, D. Gordin, T. Gloriant, M.C. Porté-Durrieu, D. Ansel, C. Baquey, *Med. Biol. Eng. Comput.* 42 (2004) 137.
- [6] M. Niinomi, *Mater. Sci. Eng. A* 243 (1998) 231.
- [7] M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P.J. Jacques, F. Prima, *Scr. Mater.* 66 (2012) 749.
- [8] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A* 243 (1998) 244.
- [9] M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone, H. Adachi, *Sixth World Conf. Titan. III, Cannes, 1988* p. 1601.
- [10] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga, *Scr. Mater.* 55 (2006) 477.
- [11] H. Adachi, T. Mukoyama, J. Kawai, *Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science, Materials*, 2006.
- [12] F. Sun, J.Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Lailé, P. Castany, C. Curfs, P.J. Jacques, F. Prima, *Acta Mater.* 61 (2013) 6406.
- [13] F. Sun, J.Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E.F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P. Jacques, F. Prima, *Scr. Mater.* 94 (2015) 17.
- [14] C. Brozek, F. Prima, Y. Millet, B. Peltier, *Alliages À Base de Titane Présentant Des Propriétés Mécaniques Améliorées*, 142014 60497.
- [15] G.B. Olson, M. Azrin, *Metall. Mater. Trans. A* 9A (1978) 713.
- [16] H. Ohyama, T. Nishimura, *ISIJ Int.* 35 (1995) 927.
- [17] A.I. Antipov, V.N. Moiseev, *Met. Sci. Heat Treat.* 39 (1997) 499.
- [18] K. Renard, H. Idrissi, D. Schryvers, P.J. Jacques, *Scr. Mater.* 66 (2012) 966.
- [19] G. Gilles, W. Hammami, V. Libertiaux, O. Cazacu, J.H. Yoon, T. Kuwabara, *Int. J. Solids Struct.* 48 (2011) 1277.
- [20] K. Renard, P.J. Jacques, *Mater. Sci. Eng. A* 542 (2012) 8.
- [21] H. Mecking, U.F. Kocks, *Acta Metall.* 29 (1981) 1865.
- [22] E. Bertrand, P. Castany, I. Péron, T. Gloriant, *Scr. Mater.* 64 (2011) 1110.
- [23] X.H. Min, K. Tsuzaki, S. Emura, T. Sawaguchi, S. Ii, K. Tsuchiya, *Mater. Sci. Eng. A* 579 (2013) 164.
- [24] M.F. Ashby, *Philos. Mag.* 21 (1970) 399.
- [25] O. Bouaziz, S. Allain, C. Scott, *Scr. Mater.* 58 (2008) 484.

Annexe 10 : Brevet international

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
6 mai 2016 (06.05.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/066955 A1(51) Classification internationale des brevets :
C22C 14/00 (2006.01)ment A, F-69100 Villeurbanne (FR). **PRIMA, Frédéric**; 5 rue d'Arsonval, F-75015 Paris (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/052899(74) Mandataires : **LAIK, Eric** et al.; Cabinet Beau De Lomenie, 158 Rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).(22) Date de dépôt international :
28 octobre 2015 (28.10.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1460497 31 octobre 2014 (31.10.2014) FR(71) Déposants : **SNECMA** [FR/FR]; 2 Boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR). **TIMET SAVOIE** [FR/FR]; 62 avenue Paul Girod, F-73400 Ugine (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 Rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE PARIS** [FR/FR]; 11, rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KF, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(72) Inventeurs : **PELTIER, Béatrice**; c/o S necma PI (AJJ), Rond-point René Ravaud-Réau, F-77550 Moissy-Cramayel Cedex (FR). **BROZEK, Cédrik**; 5 rue Henri Pape, F-75013 Paris (FR). **MILLET, Yvon**; 21 rue du Nord-Bâti-

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : TURBOMACHINE PART COMPRISING AN ALLOY BASED ON TITANIUM

(54) Titre : PIÈCE DE TURBOMACHINE COMPORTANT UN ALLIAGE A BASE DE TITANE

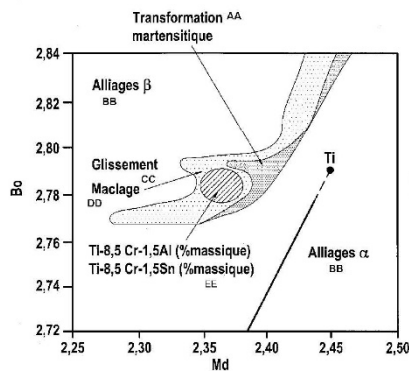


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to a turbomachine part comprising an alloy based on titanium, for example Ti-8.5Cr-1.5Al or Ti-8.5Cr-1.5Sn, exhibiting a high level of strain hardening, high tensile strength, and good ductility.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une pièce de turbomachine comportant un alliage à base de titane, par exemple Ti-8,5 Cr-1,5 Al ou Ti-8,5 Cr-1,5 Sn, présentant un écrouissage élevé, une charge à rupture élevée ainsi qu'une bonne ductilité.

WO 2016/066955 A1

WO 2016/066955 A1 

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

PIÈCE DE TURBOMACHINE COMPORTANT UN ALLIAGE À BASE DE TITANEArrière-plan de l'invention

5 L'invention concerne de nouveaux alliages de titane présentant des propriétés mécaniques améliorées.

10 Les alliages de titane commerciaux peuvent présenter à température ambiante un écrouissage faible voire nul ainsi qu'une ductilité relativement faible (de 10 à 15% en moyenne). Ce type de comportement est lié aux modes de durcissement des alliages de titane connus qui permettent d'obtenir de bonnes propriétés en termes de résistance mécanique mais, en contrepartie, peuvent limiter les capacités de déformation du matériau et, en conséquence, conduire à de faibles ductilités.

15 Les alliages de titane connus ne constituent donc pas des matériaux optimaux pour réaliser des pièces devant subir potentiellement de grandes déformations tout en conservant des propriétés statiques de bon niveau comme par exemple des carters qui doivent assurer la rétention d'objets en cas d'ingestion ou d'éclatement de pièces. Certains des alliages de titane connus peuvent, par conséquent, être écartés de ce type d'applications au profit d'aciers sensiblement plus lourds.

Il existe donc un besoin pour disposer de nouveaux alliages de titane présentant un écrouissage ainsi qu'une ductilité élevés.

Objet et résumé de l'invention

25 A cet effet, l'invention propose selon un premier aspect un alliage à base de titane dans lequel un ou plusieurs éléments d'addition sont présents, l'alliage vérifiant les conditions suivantes :

- 30 - $4,10 \leq \frac{e}{a} \leq 4,16$,
- $10 \leq Mo_{\text{éq}} \leq 14,5$,
- $2,77 \leq Bo \leq 2,80$, et
- $2,34 \text{ eV} \leq Md \leq 2,38 \text{ eV}$,

où $Mo_{\text{éq}}$ désigne la teneur massique en éléments bêtagènes dans l'alliage en équivalent molybdène,

$\frac{e}{a} = \sum \frac{e_i}{a_i} x_i$ où $\frac{e_i}{a_i}$ désigne le nombre d'électrons de valence de l'élément i et x_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme étant effectuée sur l'ensemble des éléments présents dans l'alliage, B_o désigne l'indice de liaison moyen des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition et M_d désigne le niveau d'énergie moyen en eV des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition.

Par « alliage à base de titane », il faut comprendre que le titane constitue le métal de base de l'alliage, c'est-à-dire que l'alliage comporte du titane en une teneur massique supérieure ou égale à 50%, par exemple supérieure ou égale à 60%, par exemple supérieure ou égale à 70%, par exemple supérieure ou égale à 80%.

La grandeur $Mo_{\text{éq}}$ est donnée par l'équation suivante : $Mo_{\text{éq}} = \sum Mo_i z_i$ où z_i désigne la fraction massique dans l'alliage de l'élément d'addition i et Mo_i correspond au rapport (caractère bêtagène de l'élément d'addition i)/(caractère bêtagène de Mo), la somme étant effectuée sur l'ensemble des éléments d'addition présents dans l'alliage. Ainsi, la somme porte à la fois sur les éléments d'addition bêtagènes mais aussi sur les éléments d'addition alphagènes éventuellement présents dans l'alliage, ces derniers ayant un coefficient Mo_i négatif.

Pour chacun des éléments d'addition, les grandeurs Mo_i et e_i/a_i sont tabulées. Le tableau 1 ci-dessous donne les valeurs de ces grandeurs pour quelques exemples d'éléments d'addition.

	Al	Sn	Cr	V	Ti
Mo_i	-1	-0,33	+1,60	+0,67	
e_i/a_i	3	4	6	5	4

Tableau 1

B_o quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition. Plus précisément, la grandeur B_o est calculée de la manière suivante : $B_o = \sum B_{o_i} x_i$ où x_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme portant

sur l'ensemble des éléments présents dans l'alliage. Les valeurs Bo_i sont tabulées et sont données pour différents éléments d'addition dans le tableau 2 ci-dessous. Md désigne le niveau d'énergie moyen des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes résultant de l'interaction entre le titane et les éléments d'addition. Plus précisément, la grandeur Md est calculée de la manière suivante : $Md = \sum Md_i x_i$ où x_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme portant sur l'ensemble des éléments présents dans l'alliage. Les valeurs Md_i sont tabulées et sont données pour différents éléments d'addition dans le tableau 2 ci-dessous.

10

	Al	Sn	Cr	V	Ti
Bo_i	2,43	2,28	2,78	2,81	2,79
Md_i	2,20	2,10	1,48	1,87	2,45

Tableau 2

Les paramètres $\frac{e}{a}$, $Mo_{\text{éq}}$, Bo et Md sont connus de la littérature.

En particulier, diverses publications détaillent le calcul des paramètres Bo et Md . A ce titre, on peut par exemple citer la publication Abdel-Hady et al. « *General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters* », Scripta Materialia 55 (2006) 477-480, la publication Marteleur et al. « *On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects* », Scripta Materialia 66 (2012) 749-752 et la publication Sun et al. « *Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β -titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects* », Acta Materialia 61 (2013) 6406-6417.

Sauf mention contraire, dans les formules chimiques d'alliages utilisées dans la suite, le nombre situé devant un élément chimique est la teneur massique en % de cet élément dans l'alliage. Par exemple, l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Al est un alliage à base de titane comportant du Cr en une teneur massique égale à 8,5% et du Al en une teneur massique égale à 1,5%.

30

Les alliages selon l'invention présentent avantageusement un écrouissage élevé, une charge à rupture élevée ainsi qu'une bonne ductilité. Le choix des plages de paramètres explicitées plus haut permet de durcir l'alliage et d'activer des modes de déformation permettant d'obtenir une ductilité élevée en faisant intervenir des mécanismes de maclage (« twinning ») et de transformation de phase β en phase α .

Dans les alliages selon l'invention, une combinaison d'un effet de plasticité induite par maclage (effet « TWIP » : « Twinning Induced Plasticity ») et d'un effet de plasticité induite par transformation de phase (effet « TRIP » : « Transformation Induced Plasticity ») est avantageusement activée. L'invention résulte dans le choix d'alliages particuliers définis à l'aide des paramètres décrits plus haut permettant à la fois d'activer un mécanisme de transformation martensitique ainsi que des mécanismes de maclage et de glissement.

Grâce à l'activation de ces phénomènes, les alliages selon l'invention peuvent notamment présenter des ductilités de l'ordre de 40% tout en conservant des limites d'élasticité élevées (au-delà de 500MPa). De telles performances sont en rupture technologique par rapport aux performances des alliages de titane connus.

Dans un exemple de réalisation, l'alliage peut comporter au moins un élément d'addition choisi dans la liste suivante : Cr, Al, Sn et V.

Dans un exemple de réalisation, l'alliage peut comporter du Cr et du Al comme éléments d'addition.

Dans un exemple de réalisation, l'alliage peut comporter du Cr et du Sn comme éléments d'addition.

Dans un exemple de réalisation, l'alliage peut comporter du V et du Al comme éléments d'addition.

L'alliage peut être un alliage binaire ou un alliage ternaire. De préférence, l'alliage peut constituer un alliage ternaire Ti-Cr-Al ou Ti-Cr-Sn. L'alliage peut encore constituer un alliage ternaire Ti-V-Al. L'alliage peut encore être un alliage quaternaire, comme par exemple l'alliage Ti-10V-4Cr-1Al.

Dans un exemple de réalisation, l'alliage peut comporter du Cr et du Al comme éléments d'addition et la teneur massique en Cr dans l'alliage peut être comprise entre 6% et 9%, par exemple entre 7% et

9%, et la teneur massique en Al dans l'alliage peut être comprise entre 1% et 3%.

En particulier, l'alliage peut avoir la formule chimique suivante : $Ti-xCr-yAl$ où x est compris entre 6 et 9, voire entre 7 et 9, et y est compris entre 1 et 3.

Dans un exemple de réalisation, l'alliage peut comporter du Cr et du Sn comme éléments d'addition et la teneur massique en Cr dans l'alliage peut être comprise entre 6% et 9%, par exemple entre 7% et 9%, et la teneur massique en Sn dans l'alliage peut être comprise entre 1% et 5%.

En particulier, l'alliage peut avoir la formule chimique suivante : $Ti-x'Cr-zSn$ où x' est compris entre 6 et 9, voire entre 7 et 9, et z est compris entre 1 et 5.

L'alliage selon l'invention peut, en particulier, avoir l'une des formules chimiques suivantes :

- Ti-8,5Cr-1,5Al,
- Ti-8,5Cr-1,5Sn,
- Ti-7,5Cr-1Al,
- Ti-7,5Cr-2Al,
- Ti-9,5Cr-2Al,
- Ti-7Cr-2Sn, ou
- Ti-13V-2,5Al.

Dans un exemple de réalisation, la teneur massique en Cr dans l'alliage peut être comprise entre 7% et 9%.

La présente invention vise également une pièce de turbomachine comportant un alliage à base de titane, l'alliage étant :

- un alliage ternaire Ti-Cr-Al dans lequel la teneur massique en Cr dans l'alliage est comprise entre 6% et 9% et la teneur massique en Al dans l'alliage est comprise entre 1% et 3%,
ou
- un alliage ternaire Ti-Cr-Sn dans lequel la teneur massique en Cr dans l'alliage est comprise entre 6% et 9% et la teneur massique en Sn dans l'alliage est comprise entre 1% et 5%.

De préférence, la pièce est un carter de turbomachine, par exemple un carter de rétention de turbomachine.

La pièce peut être formée d'un alliage tel que défini plus haut.

La présente invention vise également une turbomachine comportant une pièce telle que définie plus haut.

5 Brève description des dessins

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description suivante de modes particuliers de réalisation de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- 10 - les figures 1 et 2 représentent des diagrammes électroniques montrant le positionnement d'exemples d'alliages selon l'invention,
- la figure 3 montre l'effet « TRIP » dans lequel il y a un phénomène de transformation d'une phase β en une phase α dans un alliage selon l'invention Ti-8,5Cr-1,5Al,
- 15 - Les figures 4A et 4B sont des photographies montrant le phénomène de maclage dans un alliage selon l'invention Ti-8,5Cr-1,5Sn, et
- les figures 5 et 6 représentent des résultats d'essais en traction d'alliages selon l'invention.

20

Description détaillée de modes de réalisation

Les figures 1 et 2 sont des diagrammes électroniques sur lesquels des alliages de titane ont été positionnés. Ces diagrammes électroniques indiquent les mécanismes de déformations mis en œuvre lorsque l'alliage est soumis à une contrainte.

25

Bo est représenté en ordonnée des diagrammes électroniques des figures 1 et 2. Comme mentionné plus haut, Bo quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition.

30

Md est représenté en abscisse des diagrammes électroniques des figures 1 et 2. Comme mentionné plus haut, Md désigne le niveau d'énergie moyen des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes résultant de l'interaction entre le titane et les éléments d'addition.

35

Les diagrammes électroniques fournis aux figures 1 et 2 indiquent diverses régions correspondant aux différents mécanismes de déformation mis en œuvre : glissement (« slip »), maclage (« twin ») et

transformation martensitique (« SIM Transformation » : « Stress Induced Martensitic Transformation »).

Quelques exemples d'alliages selon l'invention sont, comme illustré, positionnés sur les diagrammes électroniques des figures 1 et 2 dans la zone correspondant à l'activation de phénomènes de maclage. On peut par exemple avoir : $2,77 \leq B_o \leq 2,79$ et $2,34 \text{ eV} \leq M_d \leq 2,38 \text{ eV}$ pour les alliages selon l'invention.

La figure 3 est une photographie montrant l'obtention, dans un alliage selon l'invention, d'une phase α'' à partir d'une phase β (activation du mécanisme de transformation d'une phase β en une phase α'' lors de l'application d'une contrainte). L'activation d'une telle transformation de phase participe avantageusement à l'obtention d'une ductilité élevée. Les figures 4A et 4B montrent, quant à elles, l'activation d'un phénomène de maclage obtenu dans un alliage selon l'invention qui participe aussi à l'obtention d'une ductilité élevée.

La figure 5 montre des résultats d'essais de traction obtenus pour un alliage Ti-8,5Cr-1,5Al. Pour cet alliage, on a : $e/a = 4,129$ et $M_{o_{eq}} = 12,1$. Cet alliage présente une ductilité élevée de l'ordre de 40%, une charge à rupture de 1150 MPa et conserve une limite d'élasticité élevée. Des résultats similaires sont obtenus pour l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Sn pour lequel on a : $M_{o_{eq}} = 13,6$ et $e/a = 4,16$ (voir figure 6). Les essais de traction effectués ont été réalisés à température ambiante à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} sur des éprouvettes de 50 mm de long, 0,5 mm d'épaisseur et 5 mm de largeur.

Exemple

Un lingot d'alliage Ti-8,5Cr-1,5Al a été fabriqué en compactant les éléments éponge de titane, chrome en grains et aluminium en poudre puis en utilisant la technique de fusion à l'arc. Dans le mélange compacté, les teneurs massiques suivantes ont été respectées : Ti à 90% en masse, Cr à 8,5% en masse et Al à 1,5% en masse. Ce lingot a ensuite été déformé pour obtenir une tôle de 0,5 mm d'épaisseur. Cette tôle a été traitée thermiquement à 900°C dans le domaine bêta suivi d'un refroidissement rapide. Des éprouvettes de traction plates ont été découpées dans cette tôle et ont été utilisées dans le cadre de l'essai en traction décrit plus haut en lien avec la figure 5.

L'expression « comportant/contenant un(e) » doit se comprendre comme « comportant/contenant au moins un(e) ».

5 L'expression « compris(e) entre ... et ... » ou « allant de ... à ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.

REVENDEICATIONS

1. Pièce de turbomachine comportant un alliage à base de titane dans lequel un ou plusieurs éléments d'addition sont présents, l'alliage comportant au moins un élément d'addition choisi dans la liste suivante : Cr, Al, Sn et V et l'alliage vérifiant les conditions suivantes :
- 5
- $4,10 \leq \frac{e}{a} \leq 4,16,$
 - $10 \leq Mo_{\text{éq}} \leq 14,5,$
 - $2,77 \leq Bo \leq 2,80,$ et
- 10
- $2,34 \text{ eV} \leq Md \leq 2,38 \text{ eV},$
- où $Mo_{\text{éq}}$ désigne la teneur massique en éléments bêtagènes dans l'alliage en équivalent molybdène,
- $$\frac{e}{a} = \sum \frac{e_i}{a_i} x_i$$
- où $\frac{e_i}{a_i}$ désigne le nombre d'électrons de valence de l'élément i et x_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme étant effectuée sur l'ensemble des éléments présents dans l'alliage, Bo désigne l'indice de liaison moyen des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition et Md désigne le niveau d'énergie moyen en eV des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition.
- 15
- 20
2. Pièce selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alliage comporte du Cr et du Al comme éléments d'addition.
3. Pièce selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alliage comporte du Cr et du Sn comme éléments d'addition.
- 25
4. Pièce selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'alliage constitue un alliage ternaire Ti-Cr-Al.
5. Pièce selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'alliage constitue un alliage ternaire Ti-Cr-Sn.

6. Pièce selon l'une quelconque des revendications 2 ou 4, caractérisée en ce que la teneur massique en Cr dans l'alliage est comprise entre 6% et 9% et la teneur massique en Al dans l'alliage est comprise entre 1% et 3%.
- 5 7. Pièce selon l'une quelconque des revendications 3 ou 5, caractérisée en ce que la teneur massique en Cr dans l'alliage est comprise entre 6% et 9% et la teneur massique en Sn dans l'alliage est comprise entre 1% et 5%.
- 10 8. Pièce de turbomachine comportant un alliage à base de titane, l'alliage étant :
- un alliage ternaire Ti-Cr-Al dans lequel la teneur massique en Cr dans l'alliage est comprise entre 6% et 9% et la teneur massique en Al dans l'alliage est comprise entre 1% et 3%,
ou
 - 15 - un alliage ternaire Ti-Cr-Sn dans lequel la teneur massique en Cr dans l'alliage est comprise entre 6% et 9% et la teneur massique en Sn dans l'alliage est comprise entre 1% et 5%.
- 20 9. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la teneur massique en Cr dans l'alliage est comprise entre 7% et 9%.
10. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle constitue un carter de turbomachine.
- 25 11. Pièce selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle constitue un carter de rétention de turbomachine.
12. Turbomachine comportant une pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

1/3

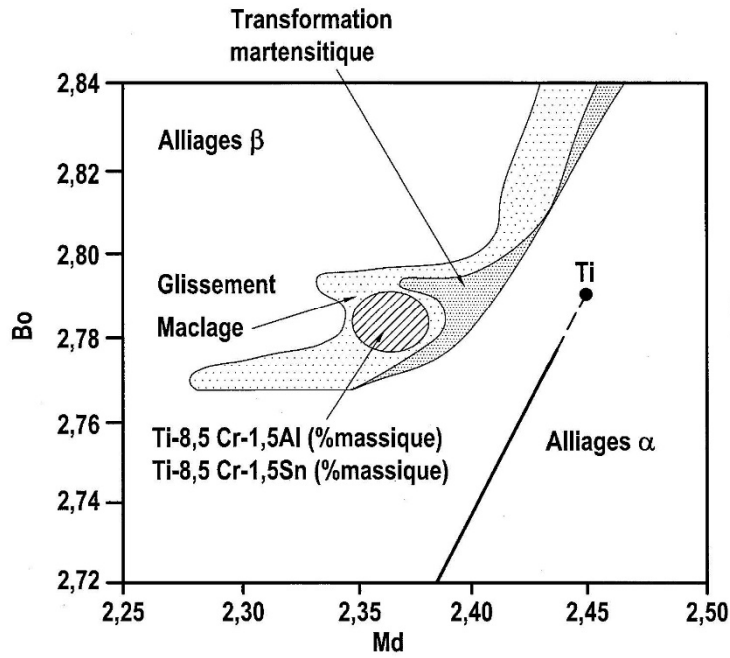


FIG.1

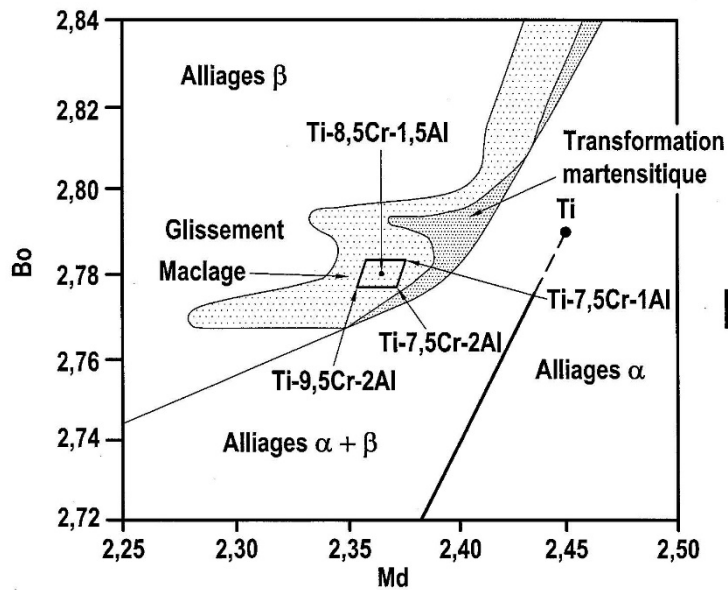


FIG.2

WO 2016/066955

PCT/FR2015/052899

2/3

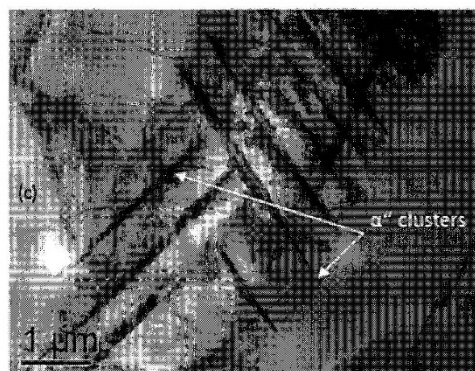


FIG.3

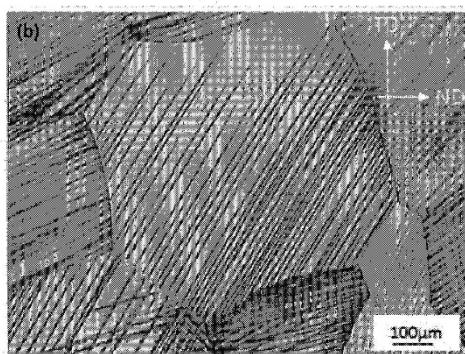


FIG.4A



FIG.4B

3/3

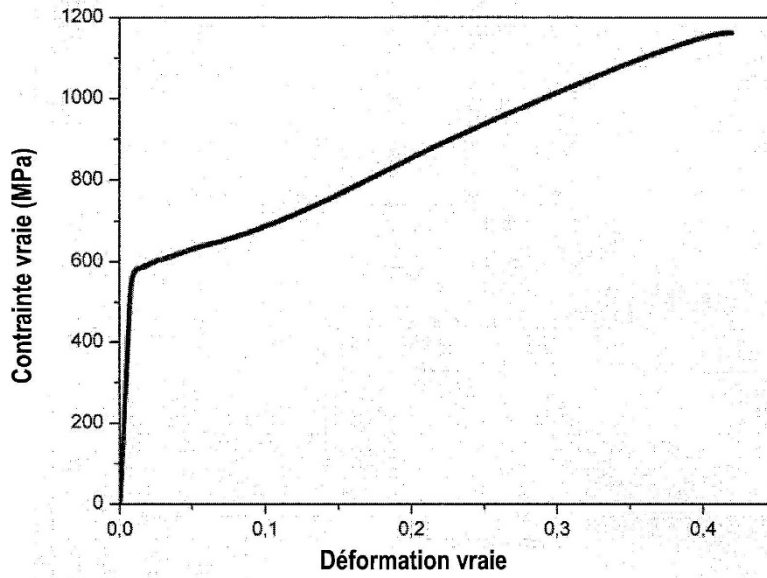


FIG.5

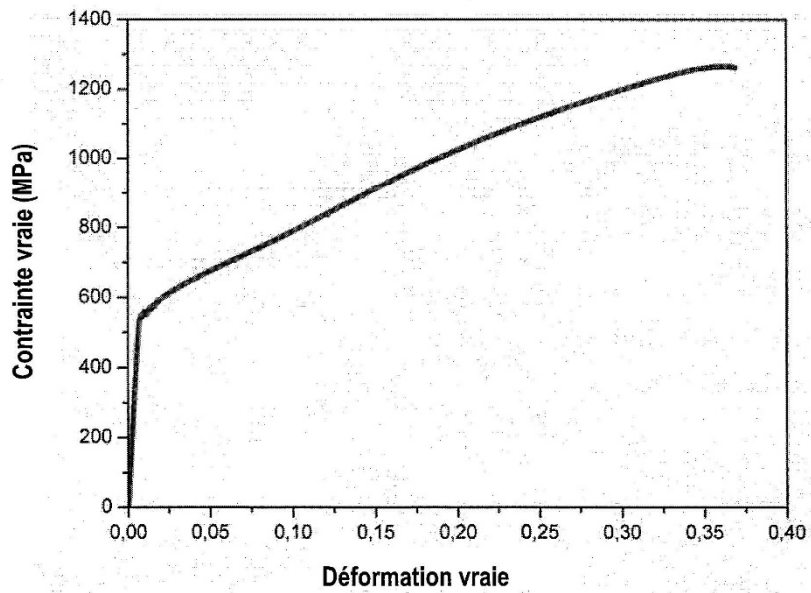


FIG.6

Résumé :

Les travaux effectués concernent le développement et la caractérisation de nouveaux alliages de titane à grande déformation, combinant des effets TRIP (« Transformation Induced Plasticity ») et TWIP (Twinning Induced Plasticity). Ils s'inscrivent dans le cadre de la recherche de technologies plus économiques en termes de coûts énergétiques, nécessitant en particulier le développement de matériaux structuraux légers et performants avec une résistance, une ténacité et une ductilité exceptionnelles. Nous avons d'abord utilisé une approche semi-empirique, combinant calculs théoriques et données expérimentales, comme méthode de conception de ces nouveaux alliages. Basée sur des paramètres électroniques, cette approche permet de contrôler le degré de stabilité de la phase β du titane. Cette métallurgie, appelée *métallurgie combinatoire*, nous a permis de développer rapidement 3 nouvelles nuances d'alliages, qui sont : le Ti-8.5Cr-1.5Sn, Ti-8.5Cr-1.5Al, et le Ti-10V-4Cr-1Al. Il s'avère que plusieurs mécanismes de déformation sont déclenchés pour accommoder plastiquement le matériau, lors d'une sollicitation mécanique externe. Parmi ces mécanismes, sont présents le maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$, la martensite sous contrainte, et le glissement des dislocations. Nous avons montré que leur synergie donnée naissance à deux effets, un effet de raffinement microstructural dit « effet Hall & Petch dynamique », et un effet assimilable aux interactions matrice-renforts, appelé « effet Composite ». Nous avons mené ensuite une campagne d'essais balistiques comparative avec d'autres alliages de titane, pour analyser le comportement à l'endommagement, au plus proche d'une potentielle application industrielle. Nous avons montré que les alliages ayant la capacité d'être *transformable par déformation* sont ceux qui possèdent la ténacité (K_{IC}) et la résilience (K_{CV}) la plus élevée. Enfin, dans une dernière partie, axée sur l'ouverture de cette thématique, nous avons étudié dans un premier temps la transposition de la méthode de conception à un alliage industriel. Puis, dans un deuxième temps, une transposition des effets TRIP/TWIP à des matrices $\alpha+\beta$, dont les résultats prometteurs des propriétés mécaniques offrent de nouvelles perspectives.

Mots clés : Alliages de titane, Maillage, Ecrouissage, Microstructures de déformation, Transformation martensitique

« Development and conception of new titanium alloys with high ductility and strong work hardening »

Abstract :

The work carried out concerns the development and characterization of new high deformation titanium alloys, combining TRIP (Transformation Induced Plasticity) and TWIP (Twinning Induced Plasticity) effects. They are part of the search for more economical technologies in terms of energy costs, requiring in particular the development of lightweight and efficient structural materials with exceptional strength, toughness and ductility. We first used a semi-empirical approach, combining theoretical calculations and experimental data, as a method for designing these new alloys. Based on electronic parameters, this approach makes it possible to control the degree of stability of the β phase of titanium. This metallurgy, called combinatorial metallurgy, allowed us to quickly develop 3 new grades of alloys, which are : Ti-8.5Cr-1.5Sn, Ti-8.5Cr-1.5Al, and Ti-10V-4Cr-1Al. It turns out that several deformation mechanisms are triggered to plastically accommodate the material during an external mechanical stress. Among these mechanisms are the $\{332\}\langle 113 \rangle$ twinning, the stress martensite, and the dislocation slip. We have shown that their synergy gives rise to two effects, a microstructural refinement effect called "dynamic Hall & Petch effect", and an effect comparable to the matrix-reinforcement interactions, called the "Composite effect". We then carried out a comparative ballistic test campaign with other titanium alloys, to analyze the behavior to damage, closest to a potential industrial application. We have shown that alloys with the ability to be transformable by deformation are those with the highest toughness (K_{IC}) and resilience (K_{CV}). Finally, in a final part, focusing on the opening of this thematic, we first studied the transposition of the design method to an industrial alloy. Then, a transposition of the TRIP / TWIP effects to $\alpha+\beta$ matrices, whose promising results of mechanical properties offer new perspectives.

Keywords : Titanium alloys, Twinning, Strain-hardening, Deformation microstructure, Martensitic phase transformation