



HAL
open science

Développement d'alliages de titane transformables par déformation : étude des relations microstructure/propriétés mécaniques

Yolaine Danard

► To cite this version:

Yolaine Danard. Développement d'alliages de titane transformables par déformation : étude des relations microstructure/propriétés mécaniques. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLECO35 . tel-03204140

HAL Id: tel-03204140

<https://pastel.hal.science/tel-03204140v1>

Submitted on 21 Apr 2021

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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Développement d'alliages de titane « transformables par déformation » : étude des relations microstructure/propriétés mécaniques

Soutenue par

Yolaine DANARD

Le 05 novembre 2019

Ecole doctorale n° 388

Chimie Physique et Chimie analytique de Paris Centre

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Muriel, VERON Professeur des Universités, SIMaP-Grenoble INP	<i>Présidente du jury</i>
Thierry, GLORANT Professeur des Universités, IRCR-INSA Rennes	<i>Rapporteur</i>
Ivan, GUILLOT Professeur des Universités, ICMPE-UPEC	<i>Rapporteur</i>
Mathilde, LAURENT-BROCQ Chargée de recherche, ICMPE	<i>Examinatrice</i>
Frédéric, PRIMA Professeur des Universités, IRCP-Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Développement d'alliages de titane « transformables par déformation » : étude des relations microstructure/propriétés mécaniques

Soutenue par

Yolaine DANARD

Le 05 novembre 2019

Ecole doctorale n° 388

Chimie Physique et Chimie analytique de Paris Centre

Spécialité

Chimie Physique



Composition du jury :

Muriel, VERON Professeur des Universités, SIMaP-Grenoble INP	<i>Présidente du jury</i>
Thierry, GLORANT Professeur des Universités, IRCR-INSA Rennes	<i>Rapporteur</i>
Ivan, GUILLOT Professeur des Universités, ICMPE-UPEC	<i>Rapporteur</i>
Mathilde, LAURENT-BROCQ Chargée de recherche, ICMPE	<i>Examinatrice</i>
Yvon, MILLET Tuteur industriel, TIMET Savoie	<i>Membre invité</i>
Immanuel, FREIHERR VON THÜNGEN Tuteur industriel, SafranTech	<i>Membre invité</i>
Lola, LILENSTEN Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH	<i>Membre invité</i>
Frédéric, PRIMA Professeur des Universités, IRCP-Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Le temps est venu de mettre un point final à ce projet de thèse en faisant mes remerciements. Ils pourraient être aussi longs que ce manuscrit, mais je vais essayer d'être plus succincte.

Tout d'abord, je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury : Ivan Guillot et Thierry Gloriant, pour avoir été rapporteurs de ma thèse, Mathilde Laurent-Brocq pour avoir accepté d'examiner mon travail et Muriel Veron, pour son rôle d'examinatrice et de présidente du jury. Merci pour vos retours, plus que positifs, et l'échange que nous avons pu avoir au cours de la soutenance.

Mes remerciements vont ensuite à mon directeur de thèse, Frédéric Prima. Quelle chance j'ai eu de pouvoir travailler avec toi sur ce magnifique sujet des alliages de titane TRIP/TWIP ! Merci pour ta confiance, ton enthousiasme, ton soutien à chaque fois que j'en avais besoin et cette passion pour la recherche que tu as su me transmettre. Je t'ai vu faire progresser ce laboratoire au cours de ces trois dernières années ; c'est une grande fierté d'avoir pu participer, à mon échelle, à ce beau projet. Tu peux être fier du travail que tu as accompli jusqu'à aujourd'hui et je suis sûre que ça n'est que le début de nombreuses années de réussite.

Je souhaite également adresser un grand merci à mes tuteurs industriels Yvon Millet et Immanuel Freiherr Von Thüngen. Vous m'avez tous les deux apporté, au cours de ces trois années, un réel encadrement. Ce travail n'aurait pas été possible sans votre suivi et vos précieux conseils. Merci également pour tous ces autres moments, où nous n'avons pas parlé que de sciences, mais qui ont aussi permis de rendre cette collaboration si agréable. Je profite de ce paragraphe pour remercier tous les autres industriels avec qui j'ai pu échanger pendant cette thèse : toute l'équipe de SafranTech, notamment Michael Piellard pour ta passion pour la recherche et ta bonne humeur, Jérôme Delfosse pour ton intérêt et ta bienveillance et Daniel Galy pour ta précieuse aide sur la méthode EBSD (tu as sauvé ma thèse le jour où tu m'as appris à en faire !), ainsi que les équipes de Timet Angleterre et US, avec Paul Garrett pour les nombreux alliages élaborés et Kayla Calvert pour nos échanges sur le sujet. Merci également à tous les autres industriels qui ont participé de près ou de loin à ce projet.

Je vais ensuite remercier Lola, mon encadrante officieuse. Ça a été un tel plaisir de travailler avec toi, à quatre mains, deux voix et un cerveau ! Tu as été un mentor au début de cette thèse, en m'accompagnant au quotidien, en m'apprenant ce qu'était la recherche et en répondant à toutes mes questions. Puis évidemment tu es très vite devenue une très bonne amie ; ma voisine de bureau avec qui je passais un peu trop de temps à discuter de tout et rien et à chanter. Je rêve qu'un jour on puisse avoir notre bureau commun, transformé en salle de karaoké, et j'ai évidemment hâte de pouvoir retravailler avec toi.

Ce travail de thèse n'aurait également pas été possible sans les nombreuses collaborations. Un grand merci donc à Nathalie Bozzolo pour les analyses EBSD haute résolution, à Guilhem Martin pour les essais DIC et à Rajarshi Banerjee pour les analyses diverses et variées. Merci également à ces trois chercheurs pour les nombreuses discussions qui m'ont permises d'avancer et de prendre du recul sur mon travail. Je remercie également Raphaëlle Guillou et Dominique Thiaudière pour les analyses DRX au synchrotron à Soleil.

La thèse c'est aussi, et avant tout, une incroyable aventure humaine, alors je me dois de remercier l'équipe MS qui a été comme une deuxième famille pour moi au cours de ces dernières années. Merci à Philippe et Fan pour avoir pris le temps de répondre à mes très nombreuses questions et pour votre gentillesse infinie ; à Laurence pour ta grande tendresse, ton soutien et nos nombreux bavardages ; mais également à Denis et Marianne pour nos discussions (scientifiques ou non) autour d'un café et à Richard pour ta bonne humeur et tes blagues (parfois douteuses). Merci à Sylvie dont la porte était toujours grande ouverte pour répondre à mes nombreuses demandes (parfois de dernières minutes ...), tu as été la parfaite gestionnaire pour moi ! Et à Stéphanie (même si évidemment tu feras toujours un peu parti des doctorants pour moi), merci pour tes potins et le partage de la charge mentale. Puis vient la fine équipe des doctorants avec qui j'ai passée de si bons moments à rire : Romain, Odeline, Benoit, Cédrik, Bingnan, Alexander et Chloé évidemment qui a partagé ce sujet de thèse, et donc de nombreuses réunions, avec moi. Je remercie également mes deux stagiaires Kirène et Marcia qui ont été d'une efficacité incroyable. And last (but not least) Régis et Maxime, mes deux grands copains de l'aventure ... Plus que des collègues j'ai trouvé de très bons amis pendant cette thèse. Vous avez été mes plus grands soutiens et à nouveau je n'ai pas d'autres mots pour vous remercier que « keur keur sur vous » !

Je vais ensuite remercier tous mes proches : Floria, Fred, Marine, Cédrine, mes amis de Chimie Paris, mes copines de GR : Candice, Natacha, Julia (championnnes !), avec qui j'ai pu me changer les idées ; puis ma famille qui m'a soutenue dans ce grand projet et m'a réconfortée à chaque fois que j'en avais besoin. Et je vais évidemment finir avec Guillaume ... Nous avons eu le courage de faire nos thèses ensemble. Ça a été trois années éprouvantes professionnellement, mais je savais que tous les soirs en rentrant tu serais là pour moi. Merci pour tout.

Sommaire

Remerciements	1
Introduction	7
Chapitre I : Généralités sur le titane et ses alliages	13
Introduction	15
I.1. Le titane pur	15
I.2. Les alliages de titane	18
I.2.1. Effets des éléments d'addition.....	18
I.2.2. Classification des alliages	19
I.2.3. Les phases hors équilibres.....	24
I.2.3.1. Les phases martensitiques α' et α''	25
I.2.3.2. Les phases omega : ω_{iso} et ω_{ath}	26
I.2.3.3. La phase β'	30
I.3. Les modes de déformation dans les alliages de titane β -métastables	30
I.3.1. Le glissement cristallographique	31
I.3.2. Le maillage mécanique	33
I.3.3. La précipitation sous contrainte	37
I.3.3.1. La phase omega induite sous contrainte ω_s	38
I.3.3.2. La phase martensitique α'' induite sous contrainte	39
I.4. Synthèse des phases et des principaux systèmes de déformation présents dans les alliages de titane	43
I.5. Les applications des alliages de titane dans le secteur de l'aéronautique	44
Références	46

Chapitre II : La genèse des alliages TRIP/TWIP	53
Introduction	55
II.1. Méthode de conception d'alliages de titane TRIP/TWIP	57
II.1.1. Paramètres empiriques classiques : e/a et $Mo_{\text{éq}}$	58
II.1.2. Méthode de conception électronique Bo-Md	59
II.2. Des alliages modèles aux premières compositions industrialisables	64
II.2.1. « 1 ^{ère} génération », des alliages modèles de base Ti-Mo	64
II.2.2. « 2 ^{ème} génération », vers des alliages industriels (Ti-Cr)	67
II.3. Une propriété limitant les applications des alliages TRIP/TWIP	69
Références	73
Chapitre III : Vers la « 3^{ème} génération » d'alliages TRIP/TWIP : la question de la limite d'élasticité	77
Introduction	79
III.1. L'effet de solution solide : choix des éléments d'alliage et conception de nouveaux alliages .	80
III.1.1. Choix des éléments d'alliage pour l'effet de solution solide	81
III.1.1.1. Par ajout contrôlé d'oxygène	81
III.1.1.2. Par ajout contrôlé de fer	81
III.1.2. Conception de nouveaux alliages.....	82
III.2. Elaboration et caractérisation des états de référence.....	93
III.2.1. Détermination de la température de transus β	93
III.2.2. Mise en œuvre d'une gamme d'élaboration optimisée pour les alliages Ti-7Cr-1Al-1Fe et Ti-7Cr-1Sn-1Fe	95
III.3. Analyse des microstructures initiales « brutes de trempe »	96
III.3.1. Analyse des phases présentes après trempe et des paramètres de maille	96
III.3.2. Mesure de la taille des grains dans l'état β -métastable	97
III.3.3. Analyse de la texture cristallographique.....	98
III.4. Propriétés mécaniques en traction	101

III.5. Analyse des mécanismes de déformation impliqués	103
III.5.1. Analyse de l'effet TWIP par EBSD	104
III.5.2. Effet TRIP, un mécanisme de déformation secondaire	106
III.6. Un nouveau paramètre de conception	111
Conclusion	115
Références	117

Chapitre IV : Analyse des phénomènes d'écroissage aux différentes échelles

.....	121
Introduction	113
IV.1. Contraste mécanique à l'échelle microscopique	125
IV.1.1. Le maillage mécanique	125
IV.1.1. Nouveau paramètre de conception : la distorsion de maille.....	130
IV.1.2. L'évolution des macles au cours de la déformation	137
IV.2. Contraste mécanique mésoscopique	147
IV.2.1. Une microstructure hétérogène	148
IV.2.2. Incompatibilité entre grains voisins	155
Conclusion	161
Références.....	163

Chapitre V : Transposition des approches aux alliages biphasés

Introduction	169
V.1. Conception par combinaison des méthodes CALPHAD et Bo-Md	170
V.1.1. Méthode de conception.....	170
V.1.2. Optimisation de la microstructure et des propriétés mécaniques	172
V.1.2.1. Gamme d'élaboration et microstructure initiale	172
V.1.2.2. Propriétés mécaniques en traction.....	174
V.1.3. Etude des mécanismes de déformation.....	176

V.1.3.1. Effet TRIP	176
V.1.3.2. Effet TWIP.....	178
V.1.3.3. Interactions entre les macles et les précipités α	182
V.1.3.4. Influence des précipités sur les propriétés mécaniques.....	188
V.2. Application à un alliage industriel : Ti-10V-2Fe-3Al	189
V.2.1. Choix de l'alliage et conception	189
V.2.2. Optimisation de la microstructure et propriétés mécaniques.....	190
V.2.3. Etudes des mécanismes de déformation	194
V.2.3.1. Etude <i>in-situ</i> des mécanismes de déformation.....	194
V.2.3.2. Etude au MET des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ et de leur interaction avec les précipités α_p . 198	
Conclusion	203
Références.....	204
Conclusions et perspectives	207
Annexes.....	213
Annexe 1 : Préparation des échantillons.....	214
Annexe 2 : Traitements thermiques.....	217
Annexe 3 : Mise en forme	218
Annexe 4 : Essais mécaniques	219
Annexe 5 : Outils d'analyse microstructurale	221
Annexe 6 : Diffraction des rayons X	223
Annexe 7 : “ <i>On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy</i> ”	225
Annexe 8 : Proceeding Titanium 2019 – “ <i>Strain-hardenability of new strengthened TRIP/TWIP titanium alloys</i> ”	235
Annexe 9 : Alliages de titane ayant des propriétés mécaniques améliorées	241

Introduction générale

Actuellement, l'industrie, dans son ensemble, doit faire face à des contraintes croissantes et à de nombreux défis (technologiques, économiques, écologiques...) qui constituent une force motrice importante dans le développement de nouvelles solutions adaptées à ces enjeux. Depuis toujours, les matériaux sont au cœur de la recherche et des innovations technologiques. De fait, la quête de nouveaux matériaux s'est encore récemment considérablement accélérée avec les enjeux actuels et l'émergence des méthodes numériques ou combinatoires qui permettent de développer des matériaux toujours plus performants. Les alliages légers (Al, Mg, Ti), en particulier, ont fait récemment l'objet d'intenses recherches, avec des objectifs ciblés, que ce soit en termes de propriétés mécaniques ou de température limite d'utilisation. Le titane et ses alliages sont, par exemple, aujourd'hui de plus en plus utilisés dans l'industrie grâce à leur faible masse volumique ($4,5 \text{ g/cm}^3$), inférieure de presque 60 % à celle de l'acier [1]. Ce paramètre ainsi que leurs différentes propriétés spécifiques (haute résistance mécanique, résistance à la corrosion, biocompatibilité alliées à une densité faible) les rendent très attractifs pour diverses applications dans de nombreux domaines tels que le biomédical [2,3] ou encore l'aéronautique [4,5].

L'industrie aéronautique fait actuellement face à d'importants défis qui lui sont spécifiques. À l'amélioration des propriétés spécifiques des matériaux (légèreté, résistance à la corrosion et à l'endommagement, etc.) s'ajoutent des contraintes environnementales, avec la nécessité d'aller vers des procédés d'élaboration et des applications de plus en plus éco-responsables, tout en restant viables économiquement. L'ensemble de ces exigences, parfois incompatibles, transforme le développement de nouveaux matériaux en un vrai challenge qui nécessite un travail de recherche important. Dans l'aéronautique tout particulièrement, les matériaux et les procédés de mise en œuvre sont la clé de l'amélioration des aéronefs. Les avions les plus modernes intègrent des matériaux très divers en fonction des applications, à savoir des matériaux composites à fibres de carbone et des alliages d'aluminium pour leur légèreté, des aciers pour leurs performances mécaniques élevées, des alliages de titane pour leurs propriétés spécifiques ou encore des superalliages base nickel pour leur résistance aux très hautes températures. Mais les voies d'amélioration sont encore nombreuses et la question de l'allègement des structures est au cœur de ces problématiques.

Bien que connus pour leurs excellentes combinaisons de propriétés mécaniques [2], les applications des alliages de titane sont encore limitées dans le domaine de l'aéronautique du fait de leur faible ductilité (déformation plastique à rupture moyenne égale à 15 %) et leur faible consolidation par l'écroutissage ($< 100 \text{ MPa}$). Le manque de ductilité de ces matériaux constitue un problème récurrent

qui limite leur application mais également les procédés de mise en forme qui sont, en conséquence, complexes, multi-étapes et coûteux [2,6]. C'est dans ce contexte qu'est né ce projet au sein du laboratoire de Métallurgie Structurale de l'Institut de Recherche de Chimie Paris.

En collaboration avec SAFRANTECH et TIMET, le laboratoire travaille depuis une dizaine d'années sur le développement d'une nouvelle famille d'alliages de titane « transformables par déformation ». L'objectif de ce projet est de mettre au point des alliages présentant sous sollicitation des effets TRIP (TRansformation Induced Plasticity) et TWIP (TWinning Induced Plasticity) combinés, à l'instar des nouvelles générations d'aciers [7–9], en contrôlant le degré de métastabilité de la microstructure initiale. En effet, les mécanismes de déformation de la phase β du titane peuvent évoluer sous la contrainte, de la transformation de phase, au maclage mécanique et au glissement de dislocations lorsque la stabilité chimique de cette phase β augmente. Afin de pouvoir prédire les mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation, une méthode de formulation semi-empirique basée sur le calcul de paramètres électroniques a été mise au point et optimisée dans ce but : la méthode Bo-Md [10–12]. Celle-ci a permis de développer avec succès de nouvelles nuances d'alliages de titane combinant comme mécanismes de déformation la transformation de phase (effet TRIP) et le maclage mécanique (effet TWIP) et présentant des propriétés mécaniques inédites pour les alliages de titane, avec une déformation totale supérieure à 40 % et un taux d'écrouissage très élevé ($\sigma_m - \sigma_e > 400$ MPa). Dans la partie initiale de ce projet (entre 2010 et 2013), différents alliages « modèles » ont été développés avec des compositions simples, binaires ou tertiaires, tels que le Ti-12Mo [12,13] ou le Ti-9Mo-6W [14]. Ces premières compositions ont permis de valider la méthode de conception utilisée et d'analyser l'influence conjuguée des effets TRIP et TWIP, sur l'évolution de l'écrouissage, de la ductilité et de la résistance des alliages. La nature de ce travail était essentiellement fondamentale et visait, avant tout, les aspects de mécanismes élémentaires dans des alliages chimiquement simples et présentant des microstructures initiales simples (monophasées β).

Ces premiers résultats, très prometteurs, ont suscité l'intérêt des partenaires industriels. Une deuxième génération d'alliages de titane TRIP/TWIP « industrialisables », sur la base du système Ti-Cr, a alors été développée en vue d'applications dans le domaine de l'aéronautique (2013-2016). Ces nouvelles études ont rapidement confirmé les promesses ouvertes par le travail sur les nuances modèles tout en permettant d'affiner les mécanismes actifs lors de la déformation de ces alliages. Des essais dynamiques préliminaires ont été réalisés, en particulier sur l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Sn, et ont montré une très grande capacité de résistance à l'endommagement. Des essais de ténacité, complétés par des essais de résistance à l'impact (essais Charpy) et des essais balistiques, ont en effet mis en évidence une résistance à l'endommagement environ deux fois supérieure à celle des alliages de titane classiques (par exemple un K_{Ic} d'environ $150 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ contre 50 à $75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ en moyenne) [15]. Ces

niveaux de résistance à l'endommagement ont permis de placer les alliages TRIP/TWIP dans des zones des cartes d'Ashby précédemment vides, lorsqu'on regarde les propriétés spécifiques des métaux. Ils font également des alliages TRIP/TWIP des matériaux avancés très prometteurs pour de nouveaux champs applicatifs tels que les bords d'attaque des aubes de turbines ou pour les carters des réacteurs, qui sont des pièces pouvant être soumises à des chocs importants en conditions accidentelles. Il est à noter que, sur la base de ces premiers résultats, une étude plus approfondie des mécanismes de résistance de l'endommagement des TRIP/TWIP est actuellement en cours dans le cadre d'une thèse entre l'équipe de Métallurgie Structurale de Chimie ParisTech et le Centre des Matériaux/Mines ParisTech.

C'est dans la suite logique de ces différentes études que prend place ce présent travail. Nous sommes partis du simple constat qu'une des grandes problématiques inhérente à l'étude des alliages transformables par déformation reste encore aujourd'hui l'obtention d'un bon compromis entre la limite d'élasticité, l'écroutissage et la ductilité. En effet, si l'obtention d'un bon écroutissage semble raisonnablement accessible par le maillage mécanique, les effets de déclenchement associés aux macles et/ou à la martensite contribuent à limiter significativement la limite d'élasticité des matériaux développés qui reste aujourd'hui insuffisante. Ainsi, les alliages développés à ce jour présentent généralement des limites d'élasticité relativement modestes (< 600 MPa),

Les premières études ont essentiellement permis de remonter aux mécanismes élémentaires et ont montré que les propriétés mécaniques, en particulier l'écroutissage, étaient dues à la combinaison d'un effet Hall-Petch dynamique réduisant, par l'apparition des macles, le libre parcours des dislocations en cours de déformation, et d'un effet « composite » dynamique lié à un fort contraste mécanique avec l'apparition d'interfaces hétérogènes, sources de dislocations supplémentaires, les dislocations géométriquement nécessaires (ou GND) [13,15–17]. Cependant de nombreuses questions restent actuellement ouvertes, notamment sur le rôle respectif de chacun des mécanismes, par exemple sur un éventuel compromis écroutissage/relaxation, et sur les spécificités propres à chaque alliage. En effet, chaque alliage présente une limite d'élasticité et un taux d'écroutissage qui lui sont propres et qu'il est aujourd'hui difficile de prévoir par la méthode de conception utilisée, reposant exclusivement sur une évaluation de la stabilité chimique de l'alliage dans son état métastable. Nous savons prévoir, avec une précision acceptable, la présence des effets TRIP et TWIP selon la composition des alliages sur la base des calculs électroniques seuls. En revanche, nous ne savons pas prédire si un de ces deux mécanismes sera majoritaire. Il est également difficile d'expliquer pourquoi deux alliages présentant un niveau de métastabilité similaire, donc situés dans la zone « cible » en termes de stabilité chimique, présenteront des propriétés mécaniques très différentes tant au niveau de la limite d'élasticité que du potentiel d'écroutissage. Par rapport aux études pionnières, il y a donc un changement de paradigme

reposant sur l'idée que la séquence de déformation des alliages de titane TRIP/TWIP n'est pas totalement « unifiable » dans un comportement modèle bien calibré mais que chacun des alliages possède un jeu de « critères » supplémentaires qu'il nous faut découvrir et bien comprendre afin de prédire avec plus d'acuité leurs propriétés mécaniques spécifiques.

A partir de ces considérations, et avec un objectif principal visant à progresser vers un meilleur compromis entre la limite d'élasticité et l'érouissage dans les alliages TRIP/TWIP, nous avons souhaité positionner notre travail de recherche autour de 3 axes différents :

- (1) Un travail en profondeur pour mieux comprendre la corrélation entre les mécanismes de déformation (leur déclenchement, leur mode de propagation à différentes échelles, leurs modes d'interaction entre eux, etc.) et les propriétés mécaniques macroscopiques, en particulier la capacité d'érouissage des alliages. Cela pose un certain nombre de contraintes conceptuelles et expérimentales dans la mesure où, bien que présentant une microstructure initiale (monophasée β) simple, les microstructures des alliages de titane TRIP/TWIP après déformation sont particulièrement complexes et multi-échelles.
- (2) Une réflexion sur la méthode de conception elle-même qui, sur la base des seuls calculs électroniques, ne se montre pas capable de prédire les contraintes de déclenchement associées aux différents mécanismes de déformation actifs, pour des alliages présentant des niveaux de stabilité chimiques similaires.
- (3) Une approche d'optimisation microstructurale et l'extension du concept TRIP/TWIP, jusqu'ici développé sur des microstructures monophasées β , à des microstructures biphasées, c'est-à-dire comprenant en plus de la matrice transformable par déformation, une autre phase dispersée permettant de renforcer encore les propriétés mécaniques par interaction avec les différents modes de déformation actifs.

Ce manuscrit s'articule ainsi autour de cinq chapitres :

Les généralités sur le titane et ses alliages sont présentées dans le **Chapitre I**. Les différentes phases en présence, ainsi que les différents mécanismes de déformation sont recensés. Les alliages sont classés selon les microstructures engendrées. Nous nous sommes limités aux aspects permettant une lecture facile du travail de ce manuscrit.

Le **Chapitre II** propose une revue des alliages de titane TRIP/TWIP développés au sein du laboratoire. Le contexte associé au développement de cette nouvelle famille d'alliages et la méthode de conception sont présentés. Les propriétés mécaniques des deux premières générations d'alliages (Ti-Mo et Ti-Cr) sont décrites, ainsi que les connaissances actuelles sur les mécanismes de déformation, qui nous serviront de base de travail pour la suite de notre étude.

Le **Chapitre III** porte sur les différentes approches permettant une augmentation de la limite d'élasticité. Pour cela, nous avons pris le parti de nous intéresser plus spécialement aux effets de solution solide, au-delà des paramètres de conception électronique. Nous avons en particulier testé les effets associés à l'ajout de fer et d'oxygène, deux éléments connus pour leur pouvoir durcissant par solution solide. Nous avons également exploré une approche visant à minimiser l'occurrence de l'effet TRIP, dont la faible contrainte de déclenchement contribue notablement à réduire la limite d'élasticité.

Dans le **Chapitre IV**, nous nous intéressons à l'origine de l'écroissage, qui varie fortement d'un alliage à l'autre, malgré une stabilité chimique similaire et indépendamment de l'évolution des limites d'élasticité. Nous avons en particulier essayé de prendre en compte, ici aussi, les effets de solution solide sur la morphologie et la cinétique d'évolution des macles. L'écroissage est étudié à l'échelle microscopique, avec l'évolution de la taille des macles entre différentes compositions, et à l'échelle mésoscopique, avec l'influence du contraste mécanique engendré par la déformation des grains voisins.

Enfin, le **Chapitre V** propose une voie d'amélioration de la limite d'élasticité par précipitation de la phase α . Pour cela, deux méthodes de conception « phase à phase » sont proposées. Dans la première, une nouvelle composition est développée grâce à la combinaison des méthodes Bo-Md et CALPHAD. Pour la seconde, dans un alliage déjà industrialisé, le Ti-10V-2Fe-3Al, la bonne quantité de phase α est précipitée afin de modifier la stabilité de la matrice β et d'activer les effets TRIP et TWIP. Pour ces deux études l'influence de la morphologie de la phase α (aciculaire ou globulaire) sur les propriétés mécaniques est discutée. Une analyse préliminaire de l'interaction entre les macles et les précipités α est également réalisée.

En annexe sont données la description des méthodes expérimentales ainsi que les différentes publications réalisées au cours de cette thèse :

- L'article « *On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy* »,
- Le proceeding de Titanium 2019 « *Strain-hardenability of new strengthened TRIP/TWIP titanium alloys* »,
- Et le brevet n°FR1906257 « *Alliages de titane ayant des propriétés mécaniques améliorées* ».

Ces travaux de recherche ont été effectués au sein de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP, UMR 8247), dans l'équipe Métallurgie Structurale, en collaboration avec les sociétés TIMET Savoie et SAFRANTECH.

Références

- [1] De Gélas B, Armand M, Séraphin L, et al. Titane et alliages de titane. Techniques de l'ingénieur. 1976;
- [2] Banerjee D, Williams JC. Perspectives on Titanium Science and Technology. *Acta Materialia*. 2013;61:844–879.
- [3] Laheurte P, Elmay W, Prima F, et al. Titane et alliages - Des matériaux de choix pour les applications médicales. Ref : TIP551WEB - "Étude et propriétés des métaux."
- [4] Peters M, Kumpfert J, Ward CH, et al. Titanium Alloys for Aerospace Applications. *Advanced Engineering Materials*. 2003;5:419–427.
- [5] Bania PJ. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *JOM*. 1994;46:16–19.
- [6] Lütjering G, Williams JC. *Titanium*. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2007.
- [7] Grässel O, Krüger L, Frommeyer G, et al. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application. *International Journal of Plasticity*. 2000;16:1391–1409.
- [8] Jacques PJ, Furnémont Q, Lani F, et al. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. Characterization and mechanical testing. *Acta Materialia*. 2007;55:3681–3693.
- [9] Idrissi H, Renard K, Ryelandt L, et al. On the mechanism of twin formation in Fe–Mn–C TWIP steels. *Acta Materialia*. 2010;58:2464–2476.
- [10] Abdel-Hady M, Hinoshita K, Morinaga M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. *Scripta Materialia*. 2006;55:477–480.
- [11] Morinaga M, Yukawa N, Maya T, et al. Theoretical Design of Titanium Alloys. Sixth World Conference on Titanium III 1601. 1988;
- [12] Marteleur M, Sun F, Gloriant T, 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*. 2012;66:749–752.
- [13] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, 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*. 2013;61:6406–6417.
- [14] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, et al. A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility. *Scripta Materialia*. 2015;94:17–20.
- [15] Cédrik Brozek. Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage. Université Pierre et Marie Curie; 2017.
- [16] Brozek C, Sun F, Vermaut P, et al. A β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical properties. *Scripta Materialia*. 2016;114:60–64.
- [17] Min X, Chen X, Emura S, et al. Mechanism of twinning-induced plasticity in β -type Ti–15Mo alloy. *Scripta Materialia*. 2013;69:393–396.

Chapitre I : Généralités sur le titane et ses alliages

Ce **chapitre I** porte sur les aspects généraux liés à la métallurgie complexe des alliages de titane. Dans ce chapitre sont principalement recensés les éléments nécessaires à la bonne compréhension de ce travail. Les différentes phases présentes dans les microstructures des alliages de titane et les différents mécanismes d'intérêts dans cette étude y sont reportés.

Chapitre I : Généralités sur le titane et ses alliages.....	13
Introduction.....	15
I.1. Le titane pur.....	15
I.2. Les alliages de titane	18
I.2.1. Effets des éléments d'addition.....	18
I.2.2. Classification des alliages.....	19
I.2.3. Les phases hors équilibres	24
I.2.3.1. Les phases martensitiques α' et α''	25
I.2.3.2. Les phases omega : ω_{iso} et ω_{ath}	26
I.2.3.3. La phase β'	30
I.3. Les modes de déformation dans les alliages de titane β -métastables.....	30
I.3.1. Le glissement cristallographique	31
I.3.2. Le maillage mécanique	33
I.3.3. La précipitation sous contrainte.....	37
I.3.3.1. La phase omega induite sous contrainte ω_s	38
I.3.3.2. La phase martensitique α'' induite sous contrainte	39
I.4. Synthèse des phases et des principaux systèmes de déformation présents dans les alliages de titane	43
I.5. Les applications des alliages de titane dans le secteur de l'aéronautique.....	44
Références.....	46

Introduction

Afin de pouvoir interpréter les états métallurgiques résultant des différents traitements thermomécaniques réalisés au cours de cette étude, il est intéressant de se familiariser dans un premier temps avec les différentes phases amenées à exister dans le titane et ses alliages, ainsi qu'avec les différentes transformations structurales y prenant place.

I.1. Le titane pur

Le titane pur est un élément qui peut exister sous deux structures cristallographiques différentes, stables à température ambiante et à haute température : respectivement la phase α et la phase β (Figure I-1) [1].

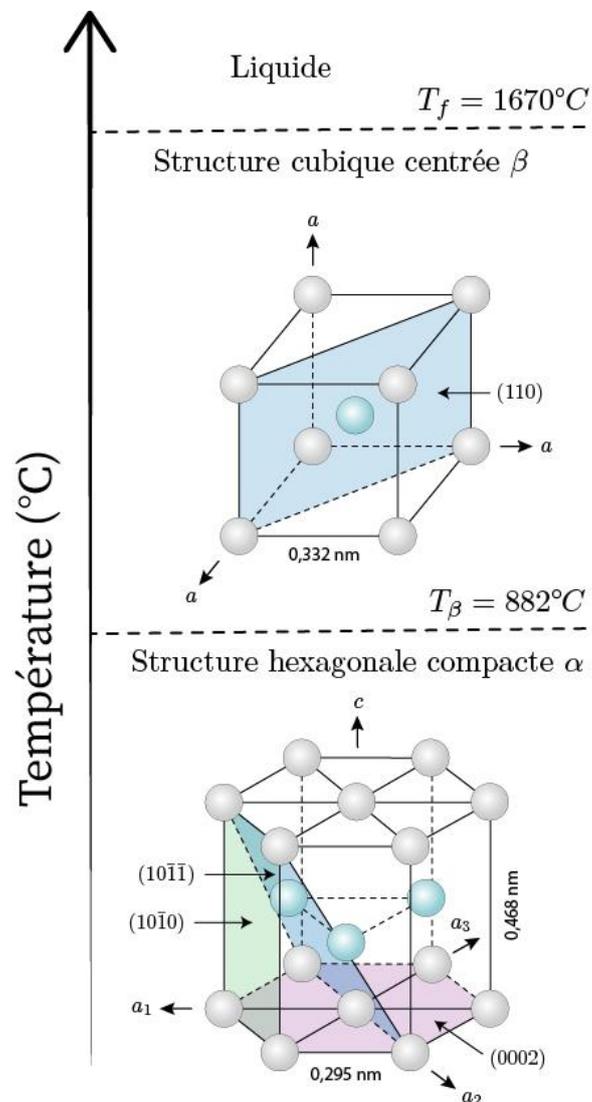


Figure I-1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température [2,3]

A température ambiante et à pression atmosphérique, le titane pur se présente sous forme de phase α , de structure cristalline hexagonale pseudo-compacte (groupe d'espace P_6/mmc) et dont les paramètres de maille sont les suivants [3]:

$$a_\alpha = 2,95 \text{ \AA} \quad c_\alpha = 4,68 \text{ \AA} \quad c_\alpha/a_\alpha = 1,587$$

Le rapport c_α/a_α est inférieur à 1,633, le rapport de compacité idéal du système hexagonal, ce qui entraîne un certain nombre de propriétés spécifiques. Ainsi dans les alliages de titane, le plan basal (plan rose sur la Figure I-1) perd son caractère de plan le plus dense au profit des plans prismatiques (plan vert sur la Figure I-1) et pyramidaux (plan bleu sur la Figure I-1). Cela conduit à une multiplicité de plans de glissement et de maillage potentiels à l'origine de la ductilité relativement élevée du titane α par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques comme le zinc ou le magnésium [3].

Au-delà de 882°C, le titane pur adopte une structure cubique centrée, appelée phase β (groupe d'espace $Im\bar{3}m$) de paramètre de maille $a_\beta = 3,32 \text{ \AA}$. La température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est appelée température de transus β (T_β). La phase β reste alors stable jusqu'au point de fusion du titane à 1670°C [3].

La phase β comporte quant à elle six plans denses de type $\{110\}$ et quatre directions denses de types $\langle 111 \rangle$ (Figure I-1) [2,3].

Au refroidissement la transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$ a lieu. Pour des vitesses de chauffage ou de refroidissement lentes, la création de la nouvelle phase suit un processus de germination/croissance, alors que pour des vitesses refroidissement élevées, la transformation s'apparente plus à une transformation martensitique (qui sera définie dans la partie I.2.3.1). Indépendamment de la rampe de température, il est impossible de maintenir à température ambiante la phase β dans le cas du titane pur.

Le mécanisme de transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$, équivalent à celui d'une transformation martensitique, a été décrit par Burgers pour le zirconium [4], et transposé plus tard au titane par Newkirk et *al.* [5]. Selon le mécanisme proposé par Burgers, le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte peut se décomposer en un cisaillement suivi d'une légère rotation. La transformation est présentée sur la Figure I-2.

Dans un premier temps, un cisaillement parallèle au plan $\{11\bar{2}\}_\beta$ dans les directions $\langle 111 \rangle_\beta$ a lieu, ce qui se traduit par un glissement inférieur à une distance interatomique. La base de la maille prismatique ainsi formée est un parallélogramme d'angle égal à 60°. Afin d'obtenir l'arrangement atomique analogue à celui de la structure hexagonale compacte, l'atome central doit être déplacé d'une quantité égale à $\frac{1}{6}\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

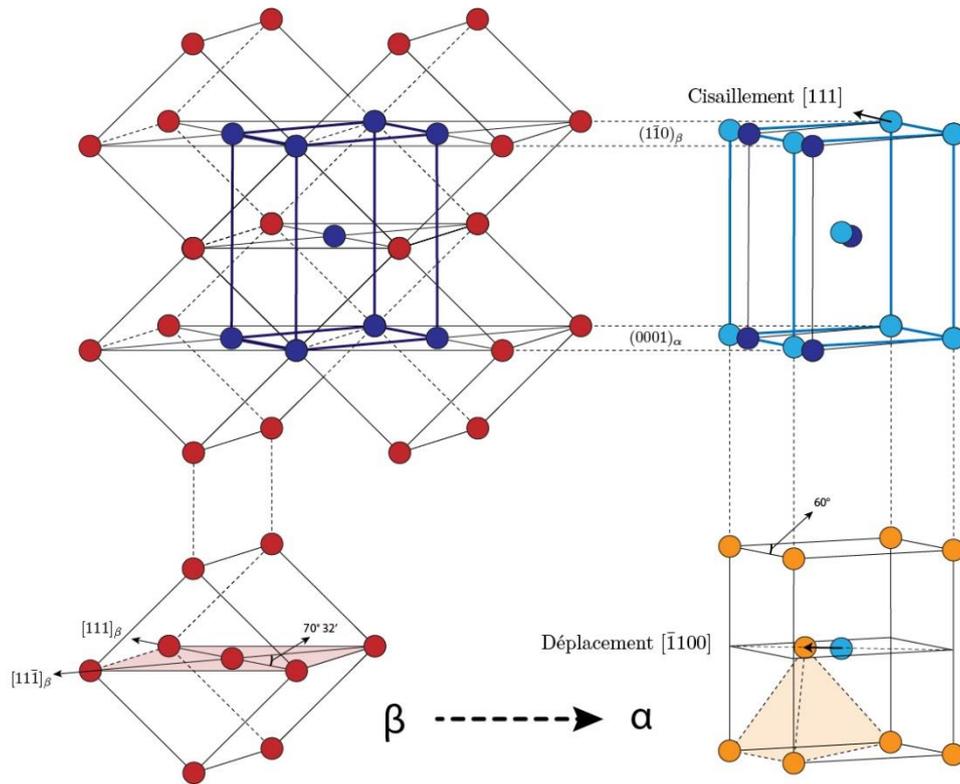


Figure I-2 : Schéma de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ dans le zirconium pur [4]

D'un point de vue cristallographique, cela se traduit par les relations cristallographiques suivantes [4]:

$$\text{Plan : } (0001)_{\alpha} // (110)_{\beta}$$

$$\text{Direction : } [11\bar{2}0]_{\alpha} // [111]_{\beta}$$

Il existe six plans de type $\{110\}$ pouvant servir de plan d'interface à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et, pour chacun de ces plans, deux sens de rotation pour déplacer l'atome central autour de l'axe c. A partir de l'orientation d'une maille β , douze variants cristallographiques de maille α peuvent donc être générés.

Enfin, le titane est un métal de transition de la colonne IVB du tableau périodique, de structure électronique $[\text{Ar}]3d^24s^2$. Ceci lui permet de former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments situés dans son voisinage du tableau périodique. L'ajout d'éléments d'alliage va engendrer une grande variété de microstructures, aussi riche que complexe à étudier. Celle-ci va être à l'origine d'une très large gamme de propriétés mécaniques, généralement bien supérieures à celles du titane pur.

I.2. Les alliages de titane

I.2.1. Effets des éléments d'addition

Placés en insertion (pour les plus petits) ou en substitution (pour les plus gros), les éléments d'alliage vont influencer le domaine de stabilité en température des phases α et β . Suivant la nature et la quantité d'éléments d'alliage ajoutés, la valeur du transus β peut varier [1]. On distingue principalement trois catégories d'éléments d'addition :

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

Tableau I-1 : Influence des éléments d'addition sur le diagramme d'équilibre du titane [1]

- **Les éléments α -gènes** stabilisent la phase α et augmentent la température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Parmi ces éléments, seul l'aluminium forme une solution solide de substitution, tandis que les autres éléments d'alliage, O, N, B, C, de plus faible rayon atomique, s'insèrent dans les sites interstitiels de la maille.
- **Les éléments β -gènes** diminuent la température de transus β et étendent ainsi le domaine de stabilité en température de la phase β . Ces éléments d'alliage s'insèrent tous en substitution, à l'exception de l'hydrogène, et peuvent se répartir en deux sous-catégories :
 - Les éléments isomorphes qui, ajoutés en grande quantité, permettent de maintenir la phase β à température ambiante. Ces éléments possèdent un haut point de fusion, qui les rend difficiles à mettre en solution lors de l'élaboration, mais présentent l'avantage de ne pas former d'intermétalliques avec le titane.
 - Les éléments eutectoïdes stabilisent fortement la phase β . Cependant, la faible solubilité de ces éléments peut engendrer la formation de composés intermétalliques.
- **Les éléments neutres** qui influencent très peu la température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$, et donc la stabilité de la phase β à haute température. Il est cependant important de noter que ces éléments peuvent avoir une forte influence sur la stabilité de la phase β -métastable à basse température et donc sur les mécanismes de déformation, notamment en influençant la température M_s (cf. partie I.3).

I.2.2. Classification des alliages

Il est ainsi possible de classer les différents alliages de titane en fonction de la stabilité des phases en présence. Cette stabilité est corrélée à la teneur en éléments β -gènes ou α -gènes présents. L'influence générale de ces éléments peut être décrite par deux paramètres normés et purement empiriques : **l'équivalent molybdène** $\%Mo_{\text{éq}}$ [6], pour le caractère β -gène, qui s'exprime selon l'équation suivante [7] :

$$\%Mo_{\text{éq}} = [\text{Mo}] + 0,67[\text{V}] + 0,44 [\text{W}] + 0,28 [\text{Nb}] + 0,22 [\text{Ta}] + 2,9 [\text{Fe}] + 1,6 [\text{Cr}] + 0,77 [\text{Cu}] + 1,11 [\text{Ni}] + 1,43 [\text{Co}] + 1,54 [\text{Mn}]$$

Et **l'équivalent aluminium** $\%Al_{\text{éq}}$ [8], pour le caractère α -gène, qui s'exprime selon l'équation suivante [9] :

$$\%Al_{\text{éq}} = [\text{Al}] + 0.33[\text{Sn}] + 0.16[\text{Zr}] + 10 ([\text{O}] + [\text{C}] + 2[\text{N}])$$

Ces paramètres, ainsi que l'ensemble des concentrations d'éléments d'alliage, sont exprimés en pourcentage massique. Les constantes placées devant le pourcentage d'éléments d'alliage

correspondent au rapport entre le caractère β -gène ou α -gène des références (respectivement le molybdène ou l'aluminium) et l'élément considéré.

Selon la stabilité de la phase β (%Mo_{éq}) et les microstructures obtenues après une trempe rapide, les alliages de titane sont classés par convention soit dans la famille « alpha », soit en « alpha + beta » si les deux phases coexistent, soit dans la famille « beta » lorsque la phase β est assez stable pour être retenue à température ambiante (Figure I-3) [3].

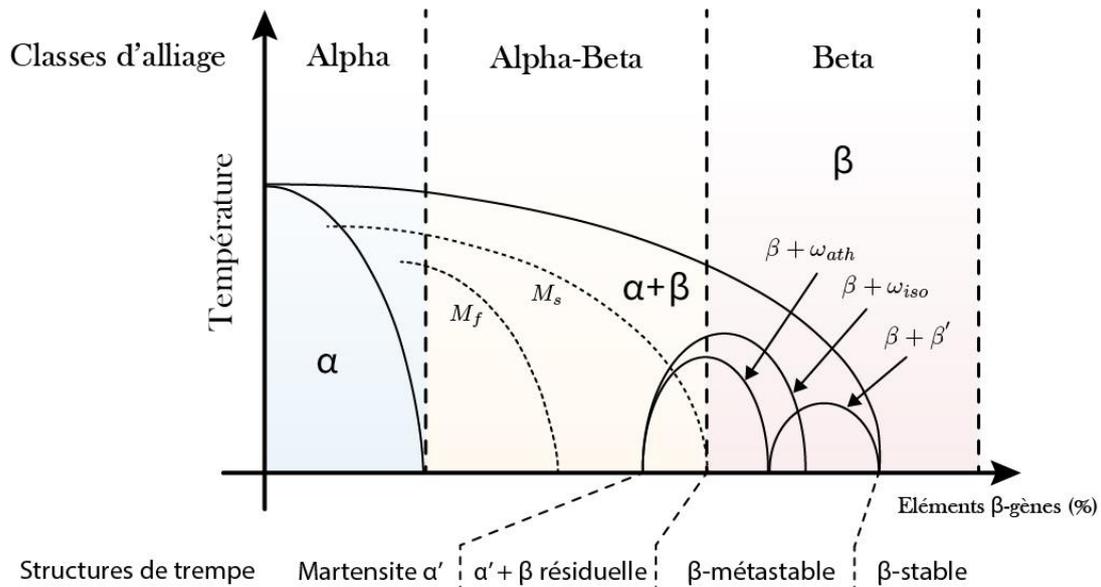


Figure I-3 : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique exprimée en pourcentage de molybdène équivalent. Les microstructures de trempes sont indiquées sous le diagramme [7]

- **Les alliages α** contiennent principalement des éléments d'alliage neutres ou des stabilisateurs α , ne permettant pas le maintien de la phase β à température ambiante. Ces alliages possèdent une résistance modérée, une bonne ténacité et une bonne résistance à l'oxydation à haute température, grâce à la présence d'aluminium avec la formation d'une couche de passivation Al_2O_3 [3].

En fonction de la température de recuit et de la vitesse de refroidissement, différentes microstructures peuvent être obtenues. Lors d'un recuit dans le domaine α , si l'alliage possède suffisamment d'éléments α -gènes, la microstructure évolue vers des grains α équiaxes. En cas de recuit dans le domaine β , c'est la vitesse de refroidissement qui conditionne la microstructure obtenue après refroidissement. Si le refroidissement est lent, la phase α germe sous forme de plaquettes, préférentiellement à partir des joints de grains qui servent de sites précurseurs à la germination [10]. Plus le refroidissement est lent, plus les aiguilles sont épaisses, donnant une microstructure lamellaire de type Widmanstätten [2]. Dans le cas d'une trempe rapide ($> 100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$), une microstructure avec de fines aiguilles de type martensitique (α') est obtenue.

La faible teneur en éléments d'addition rend ces alliages α peu sensibles aux traitements thermiques, ce qui leur confère une bonne tenue au fluage et une bonne soudabilité [1]. Ainsi la résistance mécanique de ces alliages est généralement contrôlée par la taille des grains et la texture cristallographique.

Quelques exemples d'alliages α et CP (commerciallement purs) sont recensés dans le Tableau I-2.

- **Les alliages $\alpha + \beta$** sont séparés en deux sous-classes : les quasi α et les $\alpha+\beta$. Cette famille d'alliages représente la majorité des alliages de titane développés sur le marché. Ce sont des alliages que l'on appelle des alliages biphasés, contenant suffisamment d'éléments β -gènes pour permettre, après un refroidissement lent, le maintien d'une proportion de phase β à température ambiante.

Lorsqu'une faible quantité d'éléments β -gènes (< 2 %mass) est ajoutée, les alliages sont dits « quasi- α ». Ces alliages possèdent une ductilité supérieure aux alliages α , grâce à la faible quantité de phase β -métastable (< 10 %mass) qui peut être retenue à température ambiante après un traitement au-dessus du transus β .

Pour les alliages $\alpha+\beta$, le large domaine de stabilité de cette sous-famille permet la formation d'une grande diversité de microstructures (phases présentes, proportions, morphologies, échelles de taille, etc.) obtenues grâce à différentes gammes de traitements thermomécaniques. Après une mise en solution dans le domaine β , une fraction de la phase β peut être maintenue à température ambiante après trempe, l'autre fraction se transforme en phase α' , de même chimie que la phase β .

La Figure I-4 montre les différentes microstructures pouvant être obtenues selon la gamme thermomécanique appliquée [2]. Il est donc possible de générer une grande diversité de microstructures dans cette famille et de contrôler la morphologie et la proportion des différentes phases.

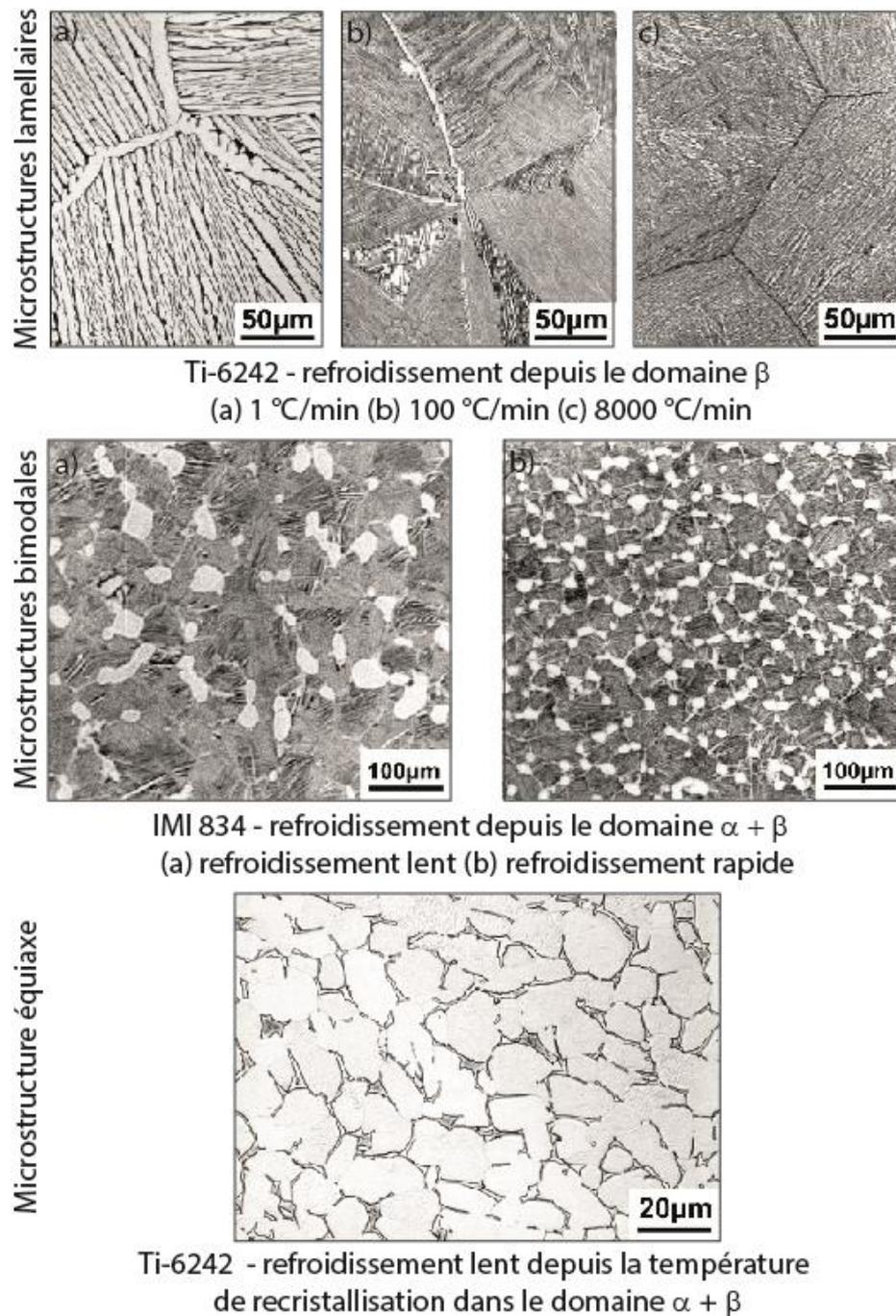


Figure I-4 : Différentes microstructures d'alliages de titane $\alpha + \beta$ selon les vitesses de refroidissement et le domaine de traitement [2]

Les alliages $\alpha + \beta$ offrent, de manière générale, une bonne combinaison de résistance, ténacité et tenue en température, les rendant très attractifs pour de nombreuses applications. Quelques alliages $\alpha + \beta$ sont présentés dans le Tableau I-2. Parmi eux, le Ti-6Al-4V (TA6V) (ou Grade 5) est l'alliage de titane le plus commercialisé aujourd'hui. Il possède une fraction volumique de phase α autour des 90-95 % à température ambiante. Le TA6V présente un bon compromis entre résistance et ductilité jusqu'à 300°C [2]. L'industrie de l'aéronautique l'emploie principalement pour des applications de types aubes de

compresseurs et pièces de structure [11], tandis que l'industrie du biomédicale préfère la version « Extra Low Interstitial » (ELI) pour des applications en implantologie [13].

- **Les alliages β** contiennent des éléments β -gènes en quantité suffisante pour maintenir la phase β à température ambiante après trempe rapide. Les températures de début et de fin de transformation martensitique, respectivement M_s (« Martensite start ») et M_f (« Martensite finish »), se retrouvent alors en dessous de la température ambiante. La germination de la phase α' est ainsi fortement ralentie, permettant le maintien d'une microstructure entièrement β à température ambiante après une trempe [2,7]. On distingue deux sous-familles dans cette catégorie d'alliages : les β -stables et les β -métastables.

Les alliages β -stables sont fortement chargés en éléments β -gènes ($> 27\text{Mo}_{\text{éq}}$), si bien que la phase β est thermodynamiquement stable à température ambiante, quelles que soient les conditions de refroidissement. Les traitements thermiques ultérieurs n'entraînent aucune évolution de la microstructure, limitant l'optimisation microstructurale et mécanique [7].

Les alliages β -métastables, moins chargés en éléments β -gènes ($\sim 10\text{Mo}_{\text{éq}}$), peuvent retenir à température ambiante une microstructure entièrement β sous forme métastable, grâce à une mise en solution au-dessus du transus β suivie d'une trempe rapide. La métastabilité de cette phase permet la formation de nombreuses microstructures après des traitements thermiques et/ou mécaniques spécifiques [7]. Il est alors possible de générer des phases α'' ou ω mais également de contrôler la précipitation de la phase α pour atteindre des résistances mécaniques très élevées ($> 1,2 \text{ GPa}$) [14]. On distingue deux sous-catégories : les alliages mécaniquement stables et ceux instables. Ces derniers peuvent subir des transformations de phases sous sollicitation mécanique externe, à l'origine notamment des propriétés superélastiques de certains alliages β -métastables [15,16].

Après un recuit dans le domaine α , les alliages β -métastables peuvent posséder une fraction volumique de phase α à l'équilibre variant entre 55 % et 70 %, bien inférieure à celle des alliages $\alpha + \beta$. Une bonne connaissance des mécanismes de la genèse microstructurale permet d'obtenir un nombre important de microstructures au chauffage. Grâce à une température de transus β bien inférieure à celle des alliages $\alpha + \beta$, la mise en forme des alliages β -métastables est facilitée à chaud [17]. Ces alliages présentent aussi une bonne déformabilité à froid, un faible module d'élasticité et une bonne résistance mécanique. Ces alliages ont des applications dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, le sport, l'automobile ou encore le biomédical [7,11,12,18]. Quelques alliages sont indiqués dans le Tableau I-2. A titre d'exemple, on peut citer le Ti-10-2-3 actuellement utilisé pour les trains d'atterrissage ou le $\beta 21\text{S}$ utilisé dans les tuyères des réacteurs jusqu'à une température de 650 °C [19].

Famille	Nom courant	Composition (%mass)	T_{β} (°C)
α	Grade 3	CP-Ti (0,3Fe, 0,35O)	920
	Grade 7	Ti - 0,2Pd	915
	Grade 12	Ti -0,3Mo- 0,8 Ni	880
	Ti-3-2,5	Ti - 3Al - 2,5V	935
$\alpha+\beta$	Ti-6242	Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 2Mo - 0,1Si	995
	Ti-6-4	Ti -6Al - 4V (0,200)	995
	Ti-662	Ti -6Al - 6V - 2Sn-0,5Cu-0,5Fe	945
	IMI 834	Ti - 5,8Al - 4Sn - 3,5Zr - 0,5Mo - 0,7Nb - 0,35Si - 0,06C	1045
β	Beta 21S	Ti - 15Mo - 2,7Nb - 3Al - 0,2Si	810
	Beta-CEZ	Ti - 5Al - 2Sn - 2Cr - 4Mo - 4Zr - 1Fe	890
	Ti-10-2-3	Ti - 10V - 2Fe - 3Al	800
	Ti-5553	Ti - 5Al - 5V - 5Mo - 3Cr - 0,5Fe	860

Tableau I-2 : Quelques exemples d'alliages de titane en fonction de leur famille [2]

I.2.3. Les phases hors équilibres

Dans cette partie seront décrits les phases hors équilibres (α' , α'' , ω_{ath} , ω_{iso} , β') évoquées précédemment. En fonction de la composition chimique des alliages, ces différentes phases peuvent se former au cours d'un refroidissement rapide, d'un traitement basse température ou par transformation induite sous contrainte ou assistée par déformation. Ces phases, généralement métastables après la trempe, conditionnent par la suite les microstructures finales ainsi que les propriétés mécaniques des alliages. Un diagramme de phase métastable est proposé pour la formation de ces phases sur la Figure I-5.

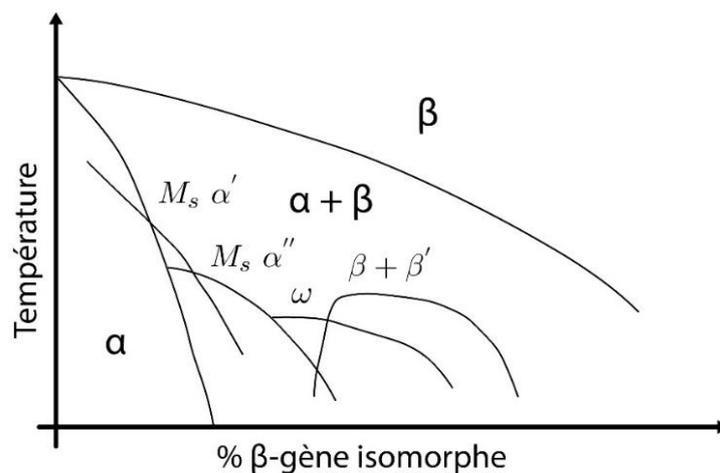


Figure I-5 : Diagramme de phase schématisé des phases métastables présentes dans les alliages de titane [20]

I.2.3.1. Les phases martensitiques α' et α''

Au cours d'une trempe depuis le domaine β , les alliages α et $\alpha + \beta$ sont le siège d'une transformation martensitique formant des structures α' et α'' [21].

La phase martensitique α' possède une structure hexagonale compacte (hcp) identique à celle de la phase α à l'équilibre, mais avec la composition chimique de la phase β dont elle est issue. Cette phase se forme entre les températures M_s et M_f , dans les alliages α et $\alpha+\beta$, quand la teneur en éléments β -gènes est suffisamment faible ($< 5\text{Mo}_{\text{eq}}$). Cette transformation β (cubique centrée) $\rightarrow \alpha'$ (hcp) a lieu pour des vitesses de refroidissement particulièrement élevées, par un mécanisme purement displacif. Pour les alliages β -métastables ou les alliages β très stables, la température M_s est située en dessous de la température ambiante, la phase α' ne peut donc pas se former.

La phase martensitique α' présente, par rapport à la phase β , les relations d'orientation suivantes :

$$\text{Plan : } \{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha'}$$

$$\text{Direction : } \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha'}$$

La phase martensitique α'' est de structure orthorhombique (Cmcm). Il s'agit d'une structure intermédiaire entre celle de la phase β et de la phase α . 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 à un hexagone (les angles θ_1 et θ_2 ne valant pas 120°) (Figure I-6). D'un point de vue cristallographique, les relations d'orientation liant la phase martensitique α'' et 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.* en 1958 [22], puis dans de nombreux alliages $\alpha+\beta$ et dans certains alliages binaires tels que Ti-Mo et Ti-Nb après une trempe rapide [23]. Dans les alliages de titane β -métastables, une transformation martensitique α'' peut être induite sous contrainte à température ambiante [15,24]. Dans ces conditions, la martensite a été observée dans divers alliages tels que β -CEZ [25], Ti-1023 [15,26], Ti-12Mo [27] ou encore Ti-Nb [16,28].

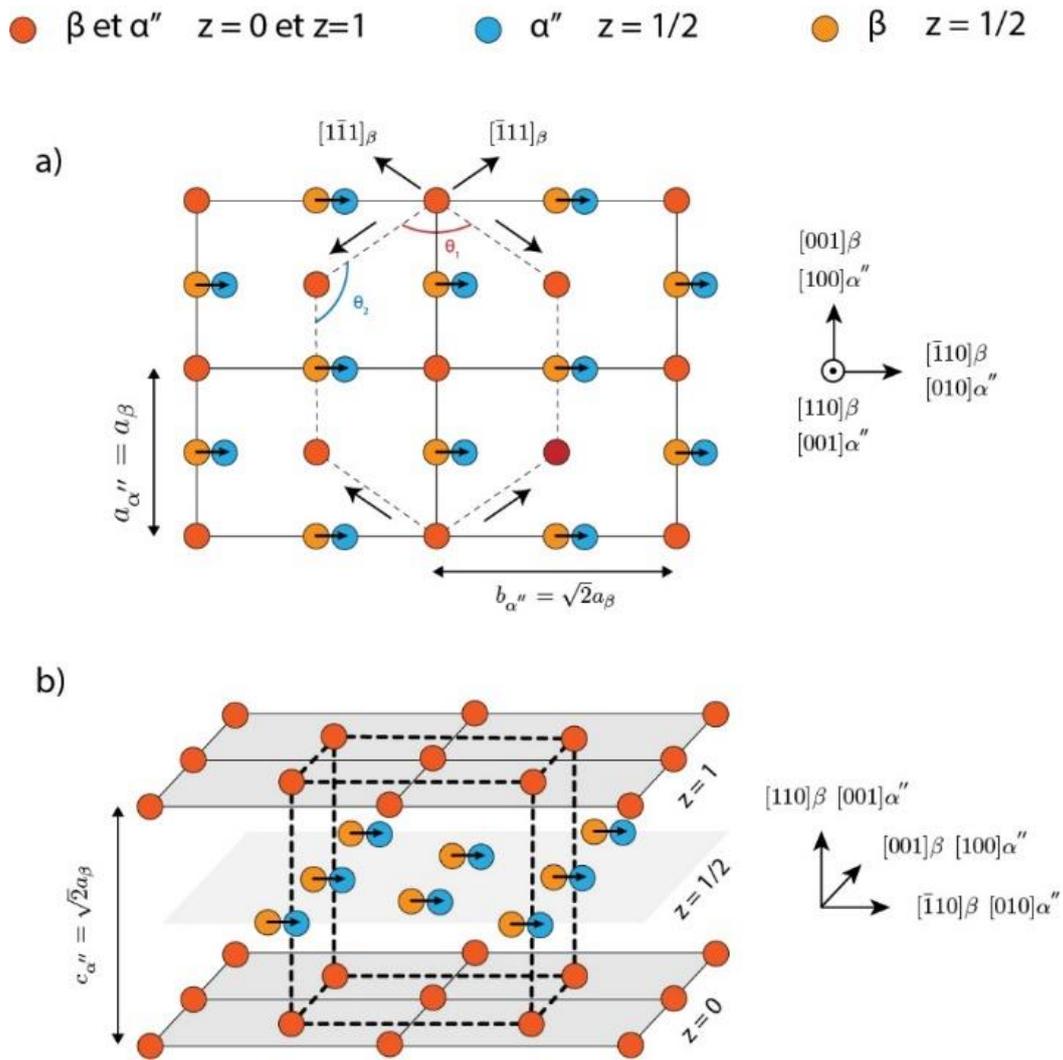


Figure I-6 : Schéma de la transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ a) selon $[110]_\beta$ et b) proche de $[001]_\beta$ [29]

1.2.3.2. Les phases omega : ω_{iso} et ω_{ath}

Les phases ω se forment dans les alliages métastables comportant des éléments qui tendent à stabiliser la structure cubique centrée à température ambiante. Cette phase a été identifiée pour la première fois par Frost et *al.* en 1954 [30], dans l'alliage Ti-8Cr. Depuis, un grand nombre d'études ont été menées sur son mécanisme de formation et de croissance [16,31,32].

Dans les alliages β -métastables, la phase ω peut se former selon trois voies différentes :

- Au cours d'une trempe depuis le domaine β pour l'oméga athermique (ω_{ath})
- Au cours d'un maintien isotherme à basse température pour l'oméga isotherme (ω_{iso})
- Sous sollicitation mécanique extérieure pour l'oméga dite induite sous contrainte (ω_s) (cf. I.3.3.1)

La phase oméga athermique ω_{ath} se forme par trempe dans certains alliages β -métastables [32–34]. La structure idéale de cette phase présente une symétrie hexagonale (P6/mmm) avec trois 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 $\frac{c_{\omega_{\text{ath}}}}{a_{\omega_{\text{ath}}}}$ égale à 0,613. Les paramètres de maille peuvent être déterminés à partir du paramètre de maille de la phase β selon la relation suivante [35,36] :

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

La transformation $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ a été décrite pour la première fois par De Fontaine et *al.* en 1971 [33] 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 β dont elle est issue. De Fontaine propose en 1988 un modèle de mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ qui résulte de l'effondrement périodique des plans $\{111\}$ (« plane collapsing ») de la matrice β . 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 $\frac{2}{3}\langle 111 \rangle_{\beta}$ [37]. Les relations d'orientations, qui en découlent, sont les suivantes :

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

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

La correspondance entre les mailles des phases ω et β est illustrée par la Figure I-7.

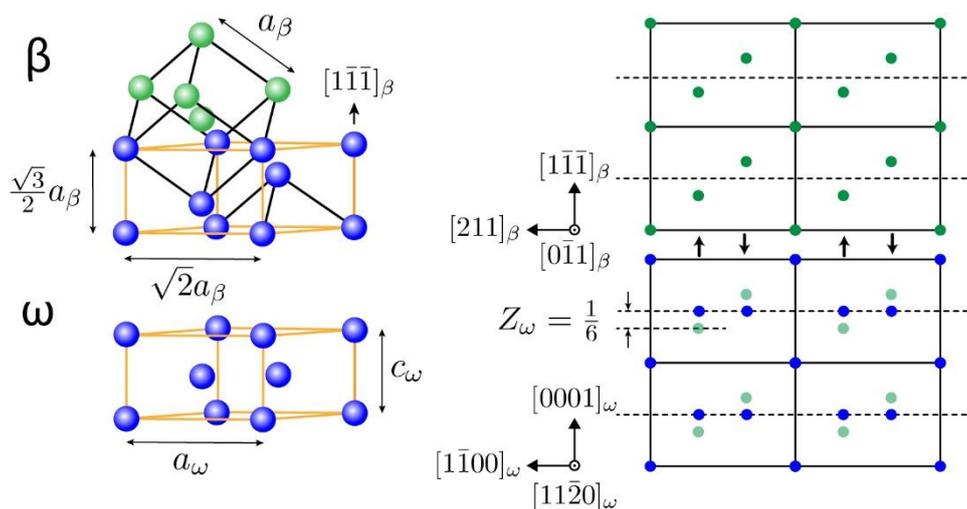


Figure I-7 : Schéma de transformation $\beta \rightarrow \omega$ [36]

Une même orientation de la phase β peut conduire à la formation de quatre variants de phase ω . Les relations structurales reliant les deux phases impliquent une continuité des réseaux cristallographiques de la matrice et des précipités. La phase ω est donc généralement cohérente avec la phase β et le

champ de contrainte interfacial qui en résulte est responsable d'une modification des propriétés mécaniques du matériau, notamment l'augmentation du module d'élasticité [38,39].

La phase ω_{ath} prend la forme de précipités de taille nanométriques (2 à 3 nm) qui sont difficilement détectables en diffraction des rayons X, mais qui peuvent être mis en évidence par microscopie électronique à transmission. De par leur faible taille, ces précipités apparaissent sous forme de tâches diffuses sur les clichés de diffraction mais aussi à cause des champs de déformation et de distorsion intenses liés à la nature cohérente des interfaces $\beta/\omega_{\text{ath}}$ [32,40,41].

La phase oméga isotherme ω_{iso} possède une structure cristallographique hexagonale de même nature que la phase ω_{ath} , et se forme lors d'un traitement thermique sur une plage de température comprise entre 120°C et 500°C, à partir d'une structure β -métastable. La taille des précipités ω_{iso} varie de façon importante suivant la température et la durée du vieillissement, et peut atteindre 200 nm dans certains cas [42]. Les tâches associées sur les clichés de diffraction sont alors mieux définies. Leur fraction volumique étant plus importante, les précipités de ω_{iso} peuvent être détectés par diffraction des rayons X. Leur présence est généralement associée à un durcissement structural important (augmentation de la résistance mécanique et diminution de la ductilité). Son influence sur les propriétés mécaniques est cependant à nuancer suivant la fraction volumique de phase ω_{iso} présente. Si celle-ci est inférieure à 25%, le durcissement n'est pas significatif ; alors qu'au-delà de 60 %, sa présence induit une fragilisation nette du matériau. La proportion optimale permettant de renforcer le matériau tout en maintenant un niveau de ductilité satisfaisant semble donc se situer entre ces deux valeurs [38,43,44].

Comme le montre la Figure I-8, deux morphologies de précipités ω_{iso} ont été observées en fonction de leur degré de cohérence avec la matrice β [43,45,46]. Si le défaut de cohérence est important, notamment pour les métaux de transition 3d (V, Cr, Fe), les particules seront de forme cuboïdale afin de minimiser l'énergie élastique. A l'inverse si le défaut de cohérence est faible, notamment pour les métaux de transition 4d (Mo, Nb), les particules seront de forme ellipsoïdale de façon à minimiser la composante interfaciale de l'énergie totale [42].

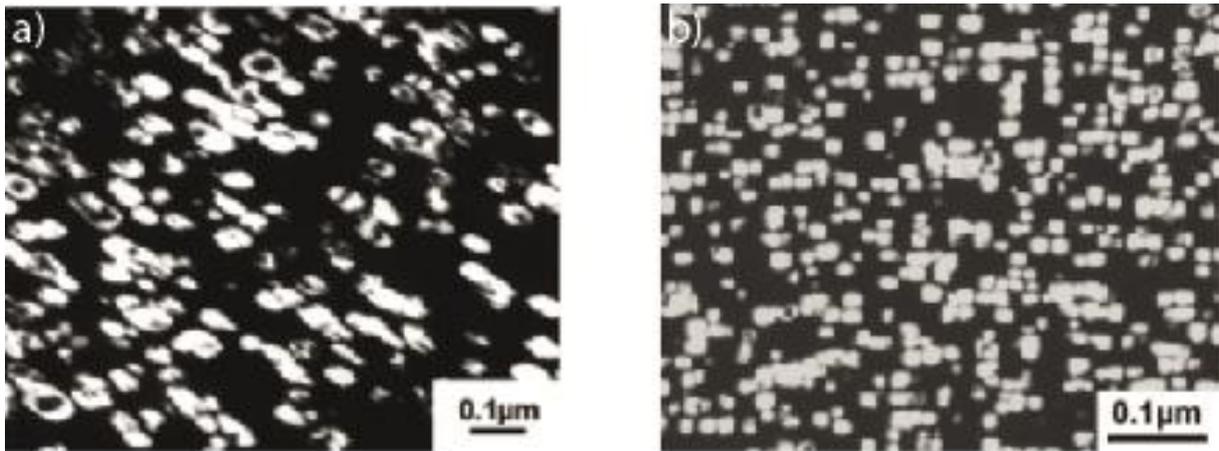


Figure I-8 : Observations MET en champ sombre de précipités ω_{iso} (a) de forme ellipsoïdale pour le Ti-16Mo vieilli 48h à 450°C, et (b) de forme cuboïdale pour le Ti-8Fe vieilli 4h à 400°C [7]

Le mécanisme de formation de cette phase reste encore mal connu aujourd'hui. Deux hypothèses demeurent pertinentes, en fonction de la présence ou non après trempe de la phase ω_{ath} . Si la phase ω_{ath} est présente, Prima [32] émet l'hypothèse que les défauts engendrés lors de la réversion de la phase ω_{ath} en β au cours d'un traitement de revenu deviennent des sites privilégiés pour la germination de la phase ω_{iso} [47–50]. Ce mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \beta + \omega_{ath} \rightarrow \beta + \omega_{iso}$ a été observé par Zheng et *al.* dans l'alliage Ti-5553 [51].

Une étude récente de Li et *al.* montre qu'en cas d'absence de la phase ω_{ath} , la formation de la phase ω_{iso} se déroule en deux étapes distinctes [52]. Dans un premier temps, il y a formation aléatoire d'une phase ω dite « embryonnaire » (ω_e), par reconstruction structurale displacive, pendant la trempe ou le vieillissement ; puis un changement local important de la composition chimique par un mode diffusionnel lorsqu'une taille critique de précipité est atteinte.

La cinétique de formation de la phase ω_e serait directement déterminée par une décomposition spinodale cohérente du 2^{ème} ordre de la phase β (contrôlée par l'enthalpie libre). 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. La formation de ω_e n'inclut pas de diffusion à courte ou 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 β . Quand une taille critique de précipités ω_e est atteinte, ω_{iso} devient thermodynamiquement favorable, et cette dernière rejette les solutés selon un mode diffusionnel pour atteindre un pseudo-équilibre de composition proche du titane pur [53]. On doit donc retenir le fait que la germination de ω_{iso} se fonde sur un mécanisme displacif mais présente une croissance par rejet des éléments chimiques dans la matrice β , donc de nature diffusive.

1.2.3.3. La phase β'

Lors d'un revenu isotherme sur des alliages fortement β , la formation de la phase β' peut s'effectuer au détriment de la phase ω_{iso} [42]. Pour ces alliages, un maintien isotherme entraîne une décomposition spinodale de la phase β en $\beta+\beta'$. 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 $\alpha+\beta$.

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

Dans les alliages de titane β -métastables, de structure cristallographique cubique centrée, trois mécanismes de déformation différents peuvent possiblement prendre place : le glissement cristallographique [54], le maclage mécanique [55] et la transformation de phase induite sous contrainte [15]. L'activation de chacun de ces mécanismes de déformation dépend de la stabilité chimique de la phase β (Figure I-9) et des conditions expérimentales. Lorsque la phase β est faiblement stabilisée, et la température de sollicitation se rapproche de la température M_s (située sous la température ambiante), le mécanisme favorisé est alors la transformation martensitique sous contrainte. A l'inverse, lorsque la teneur en éléments β -gènes croît, et donc la stabilité de la phase β augmente, le mécanisme de déformation favorisé est d'abord le maclage mécanique, puis le glissement des dislocations (par ordre croissant de stabilité chimique). Dans les alliages β -métastables, la formation d'une phase ω induite sous contrainte (ω_s) a aussi été observée [36,56–58].

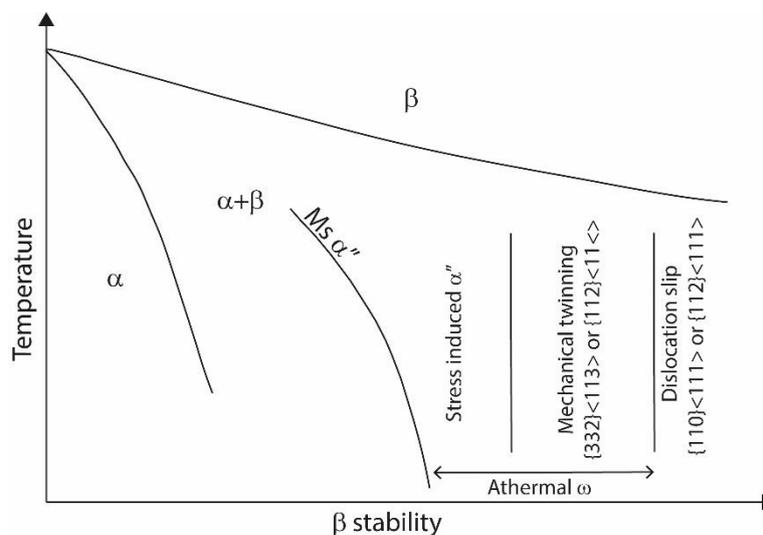


Figure I-9 : Représentation schématique des mécanismes de déformation en fonction de la stabilité de la phase β [20]

I.3.1. Le glissement cristallographique

Parmi les mécanismes de déformation possibles, le glissement cristallographique, ou le glissement des dislocations, est le mécanisme le plus répandu dans les matériaux métalliques. Les dislocations sont des défauts linéaires correspondant à une discontinuité dans l'organisation du réseau cristallin. Lorsqu'une contrainte est appliquée au matériau, les dislocations glissent le long de plans et de directions préférentiels afin d'accommoder la contrainte externe. Les systèmes de glissement activés sont, la plupart du temps, dans les plans cristallographiques de grande compacité, appelés plans denses, pour lesquels le frottement du réseau est faible le long des directions denses. Pour les matériaux cubiques centrés, l'analyse des traces de glissement a permis d'identifier les systèmes de glissement (plans + directions denses) suivants (Figure I-10) :

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

Direction : $\langle 111 \rangle_\beta$

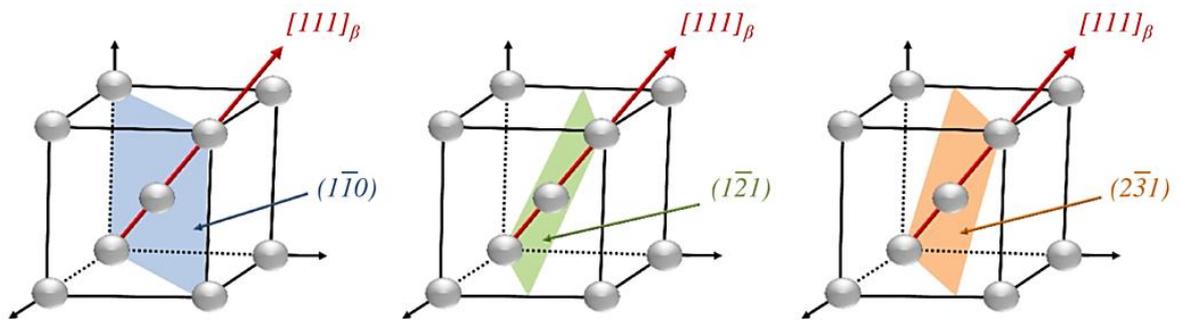


Figure I-10 : Systèmes de glissement dans les métaux cubiques centrés [59]

Dans les structures cubiques centrées, 48 systèmes de glissement ont été recensés (contre 12 pour les structures cfc), ceux-ci partagent tous la direction commune $\langle 111 \rangle$ sur laquelle les défauts se propagent. De ce fait, les dislocations ont tendance à glisser facilement d'un système à l'autre. La Figure I-11 met en avant ce phénomène et montre que les lignes de glissement sont sinueuses et entremêlées. Ce phénomène, appelé « pencil glide » ou glissement dévié, a été observé pour la première fois par Taylor et *al.* en 1926 [60] et est à l'origine du faible écrouissage présent généralement dans les alliages de titane β -métastables.



Figure I-11 : Lignes de glissement dans un monocristal de fer cubique centré [60]

Pour qu'un système de glissement soit activé, une contrainte seuil doit être atteinte : la contrainte critique de cisaillement τ . La contrainte de cisaillement, produite dans un plan $\{hkl\}$ et dans une direction $\langle uvw \rangle$ sous l'effet d'une déformation, peut être déterminée par la loi de Schmid [61] selon l'équation suivante :

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

Le facteur $\sin(\theta) \cdot \cos(\chi)$, appelé facteur d'orientation, est défini par l'angle entre la direction de glissement et la direction de traction (angle θ) et l'angle entre la direction de traction et la normale au plan de glissement (angle χ), comme représentés sur la Figure I-12.

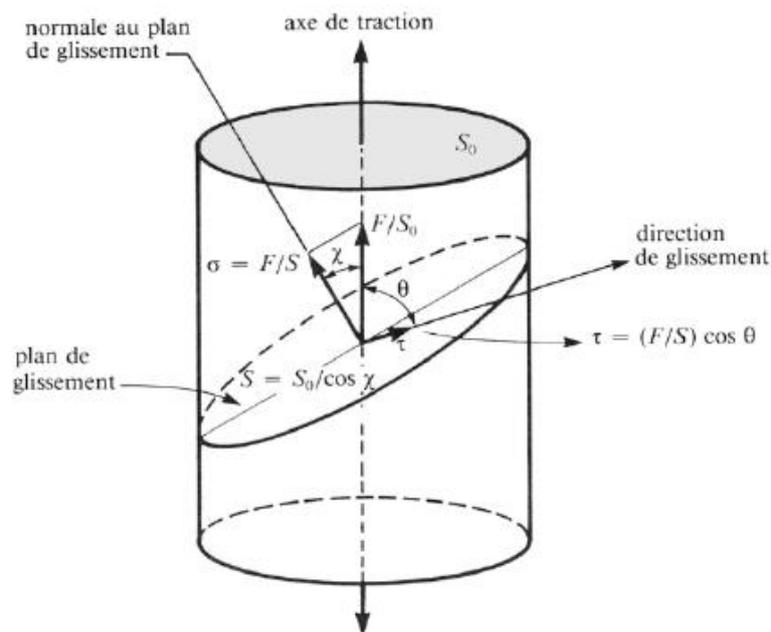


Figure I-12 : Illustration de la loi de Schmid [61]

Pour une contrainte de traction parallèle ou perpendiculaire au plan de glissement, la contrainte τ devient nulle, tandis que dans le cas où $\theta=\chi=45^\circ$, la contrainte atteint son maximum, soit $\tau=0,5*\sigma$. Le calcul du facteur d'orientation pour les systèmes de glissement possibles dans un grain permet de prévoir une chronologie des évènements de glissement et de déterminer la nature des systèmes préférentiellement activés lors de la plastification du matériau. Ainsi l'activation des systèmes de glissement dans un polycristal se présente comme une fonction de l'orientation de chaque grain par rapport à l'axe de sollicitation macroscopique.

I.3.2. Le maillage mécanique

Deux cristaux de même structure sont dits maclés si leurs réseaux sont l'image l'une de l'autre par rapport à un plan miroir, à la suite d'un cisaillement du réseau. Lorsque ce mécanisme résulte d'une sollicitation mécanique extérieure, on parle de maillage mécanique, qui constitue un mode de déformation plastique alternatif, en compétition avec le glissement cristallographique.

La déformation par maillage entraîne un cisaillement du réseau (s) parallèlement à un plan de macle (K_1) et selon une direction de maillage (η_1) comme le montre la Figure I-13, où K_2 représente le plan conjugué du plan K_1 et η_2 sa direction. Le déplacement subi par chaque atome est inférieur à une distance interatomique. Ce cisaillement du réseau permet d'accommoder la déformation plastique et produit un effet communément appelé « Twinning Induced Plasticity » (TWIP).

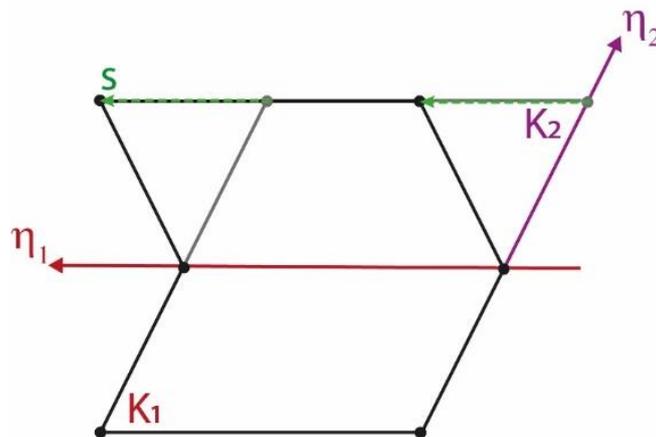


Figure I-13 : Schéma d'une macle [62]

Dans les systèmes cubiques centrés, le maillage de type $\{112\}\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$ est le système le plus couramment observé expérimentalement, c'est également le mieux connu du point de vue de son mécanisme de formation. Ce dernier est le résultat d'un glissement successif de dislocations partielles, de vecteur de Burgers $\frac{a}{6}\langle 11\bar{1}\rangle$, dans le plan $\{112\}_\beta$ [63].

Le deuxième type de maillage, observé dans de nombreux alliages de titane β -métastables (cubique centrés), est le système $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$, identifié pour la première fois par Blackburn et *al.* en 1971 [64]. Son mécanisme de formation précis est aujourd'hui imparfaitement connu et donne lieu à différentes hypothèses. Dans la littérature, de nombreux auteurs proposent de décrire le mécanisme de formation de ce mode de maillage par un cisaillement de dislocations partielles le long de la direction $\langle 113\rangle_{\beta}$, suivi d'un déplacement atomique périodique (appelé « shuffle ») de la moitié des atomes jusqu'à leur position de maillage (Figure I-14). Ce « shuffle », qui n'est pas nécessaire dans le système $\{112\}\langle \bar{1}\bar{1}1\rangle$, rend le maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ énergétiquement peu favorable. La différence entre tous les mécanismes proposés repose sur l'amplitude du cisaillement et du « shuffle » [65–68].

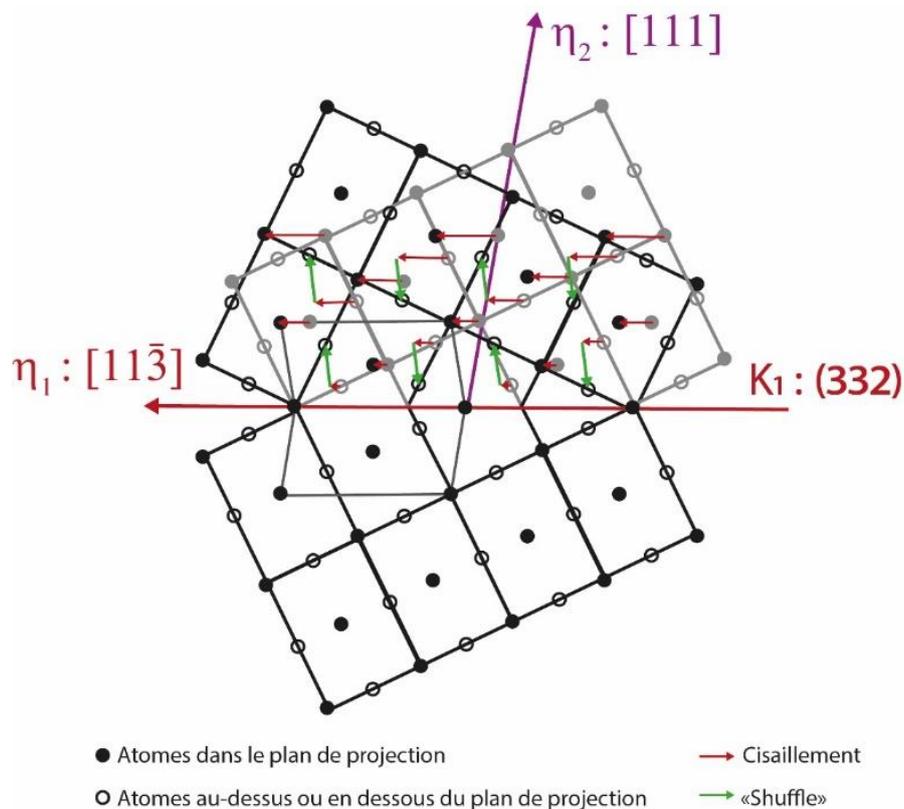


Figure I-14 : Projection d'un maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ selon l'axe $(1\bar{1}0)$ dans une structure cubique centrée [62]

Selon Hanada et *al.*, la stabilité de la phase β serait la clé de la formation des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ [54]. En effet lorsque sa stabilité diminue, le module de cisaillement c' ($\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$), qui reflète la résistance au cisaillement des plans $\{011\}_{\beta}$ selon $\langle 011\rangle_{\beta}$, diminue. Ce cisaillement permet à Tobe et *al.* de décrire la maille cubique centrée comme une structure modulable contenant deux mailles tétraogonales base centrée imbriquées (Figure I-15). Ils montrent alors que dans le cas d'une structure modulable, le maillage $\{112\}\langle \bar{1}\bar{1}1\rangle$ devient plus complexe et que le système de maillage favorisé serait le maillage $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$, avec le « shuffle » d'amplitude la plus faible [62]. Cependant, un tel système de mailles

tétragonales imbriquées n'a jamais été observé jusqu'à maintenant et ce mécanisme n'explique pas la microstructure interne des macles $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ qui, d'après un grand nombre d'observations, présente de nombreuses dislocations [36,54,64,69,70] et des plaquettes de phase ω_s [36,69].

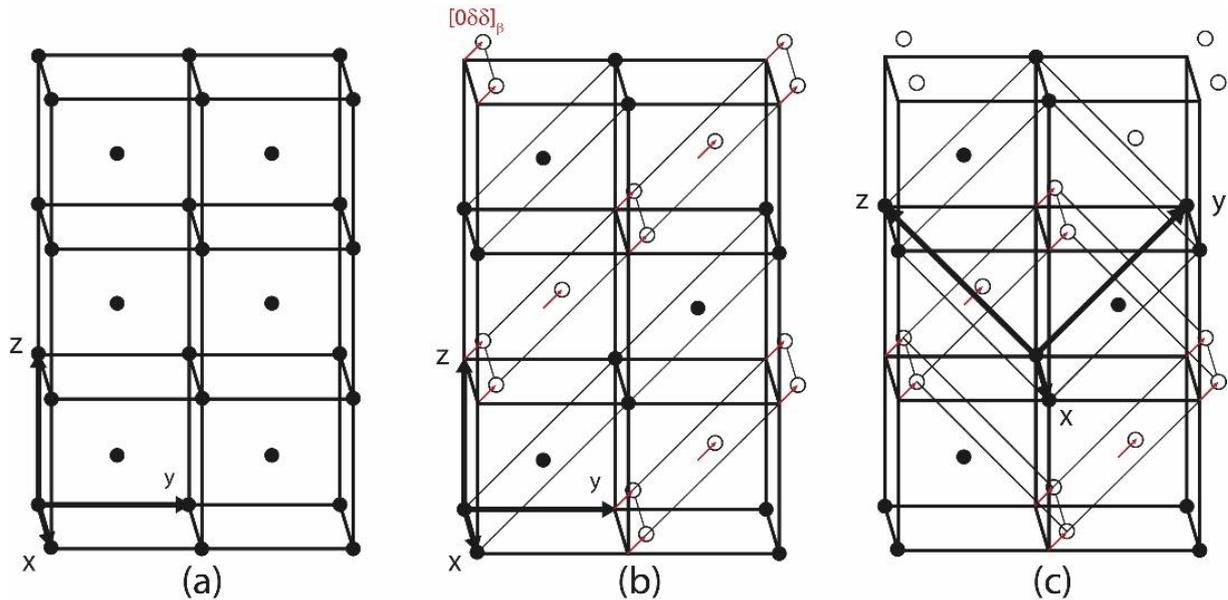


Figure I-15 : (a) Schéma d'une maille cubique centrée et (b) de la maille cubique centrée modulée, permettant de traiter la structure comme deux mailles tétragonales imbriquées (c). Les flèches rouges indiquent le déplacement des atomes dû à la modulation [62]

Enfin, Blackburn et *al.* puis Wasilewski et *al.* émettent l'hypothèse que les macles $\{332\}\langle 113\rangle$ seraient en fait dues à la réversion de la martensite α'' induite sous contrainte en β lors de la décharge, sans pour autant proposer de mécanisme précis [64,71]. Plus récemment, Castany et *al.* viennent soutenir cette hypothèse grâce à des essais de traction *in-situ* au synchrotron sur un alliage superélastique, le Ti-27Nb (%mass). Ils montrent alors que la totalité de la microstructure, initialement β , se transforme en α'' au cours de la déformation. La phase α'' maclerait ensuite selon le système $\{130\}\langle 310\rangle$, et lors de la décharge ces macles pourraient alors être réversées en macles $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle_\beta$, comme décrit sur le schéma de la Figure I-16. Pour des alliages plus stables, ils proposent alors l'amorçage des macles $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle_\beta$ par des macles $\{130\}\langle 310\rangle_{\alpha''}$, puis la propagation des macles β dans la matrice. Lai et *al.* complètent cette hypothèse en montrant, grâce à un prélèvement au MEB équipé d'un FIB (Focused Ion Beam) sur le Ti-36Nb-2Ta-3Zr (%mass), un alliage β -métastable, qu'un triangle de bandes de phase α'' est présent en surface dans la macle $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ comme présenté sur la Figure I-16. Cette bande de α'' serait alors le site d'amorçage potentiel de la macle $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ [72].

Dans les deux études présentées précédemment, les auteurs viennent appuyer leur hypothèse en montrant que le mécanisme de formation des macles proposé explique également la sélection d'un variant préférentiel de ω dans les macles ou à l'interface macle/matrice. Cette phase ω , qui sera

présentée plus en détail dans la partie I.3.3.1, est régulièrement observée en présence des macles mécaniques dans les alliages β -métastables. Alors que dans le cas d'une macle $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$, le plan $\{1\bar{1}00\}_\omega$ est parallèle au plan $\{112\}_\beta$, Castany et *al.* montrent que les relations d'orientations entre la macle β et la phase ω sont les suivantes :

$$\text{Plan : } \{113\}_\beta // (0001)_\omega$$

$$\text{Direction : } \langle 110 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega$$

La phase ω est donc en forte cohérence avec l'interface de la macle. Ils proposent alors comme mécanisme, l'effondrement de deux plans $\{332\}_\beta$ adjacents, qui correspondrait exactement au plan $\{1\bar{1}00\}_\omega$, et un « shuffle » le long de la direction $\langle 113 \rangle_\beta$. Cet effondrement pourrait se justifier par la réversion de la phase martensite α'' en β et par le décalage d'espacement de réseau entre les deux phases. Ils justifient ainsi la présence de la phase ω à l'interface macle/matrice lors de la réversion de la phase α'' et pourquoi un variant de ω est favorisé dans les macles $\{332\}\langle 11\bar{3} \rangle$ [73].

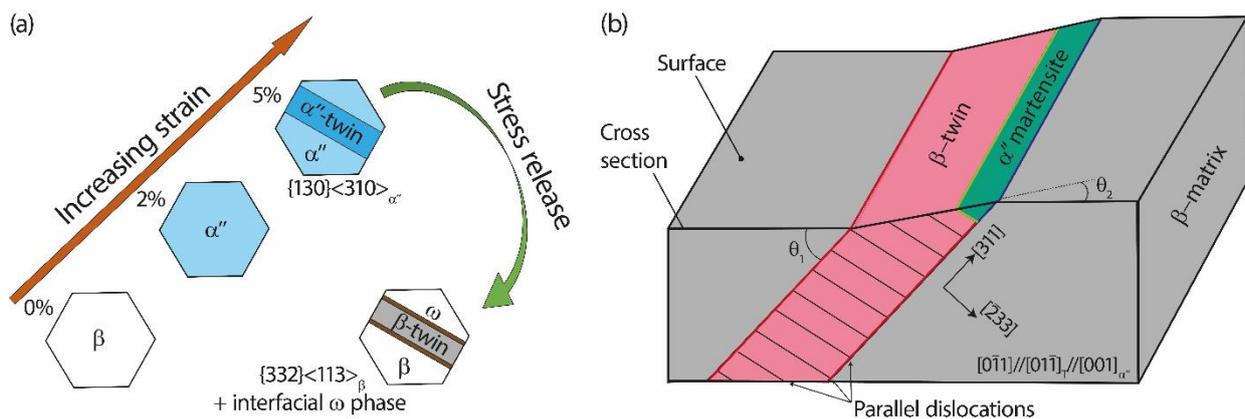


Figure I-16 : (a) Schéma du chemin de formation des macles $\{332\}\langle 113 \rangle_\beta$ depuis la réversion des macles $\{130\}\langle 310 \rangle_{\alpha''}$ de la phase α'' induite sous contrainte [73] et (b) schéma en 3 dimensions d'une macle $(\bar{2}33)$ [72]

A l'inverse, Liliensten et *al.* montrent sur un alliage β -métastable, le Ti-10V-4Cr-1Al (%mass), la présence d'une bande de martensite au centre d'une macle $\{332\}\langle 11\bar{3} \rangle$ et en relation d'orientation uniquement avec la macle (Figure I-17) [74]. Ils émettent alors l'hypothèse que la phase martensitique α'' se crée à la charge, voire dans d'autres cas à la décharge, pour accommoder les contraintes internes.

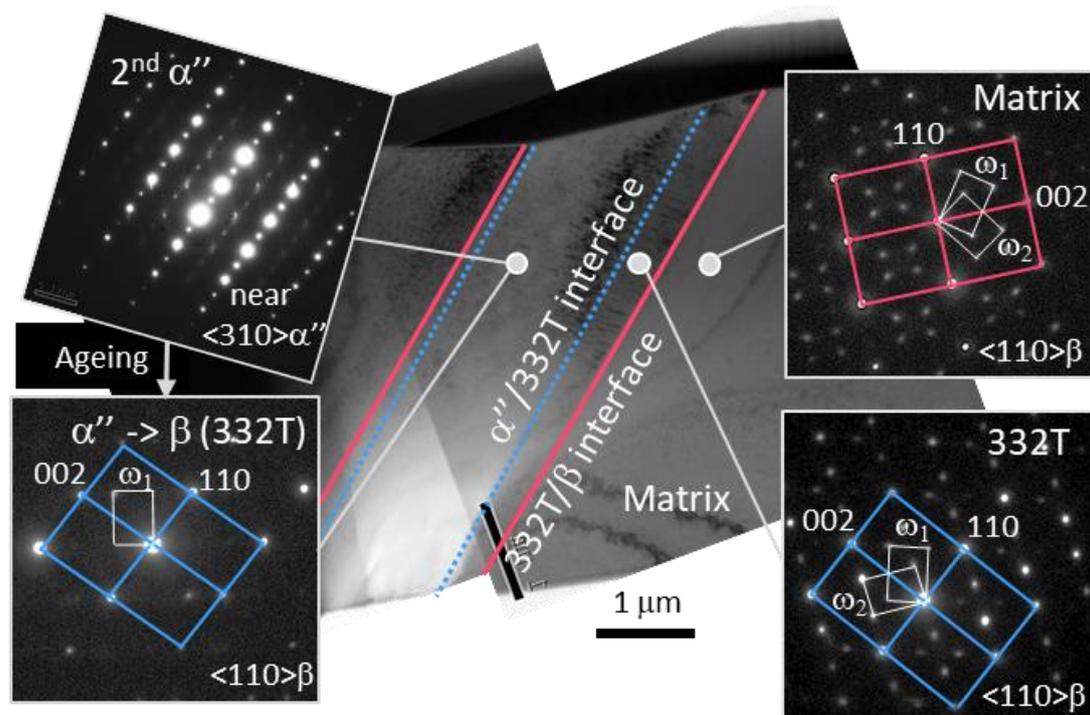


Figure I-17 : Champs clair au MET du profil d'une bande de déformation dans le Ti-10V-4Cr-1Al et clichés de diffraction correspondants. Les lignes roses représentent l'interface macle/matrice et les lignes bleues l'interface macle/ α'' [74]

Ainsi, bien qu'il soit admis que la formation des macles $\{332\}\langle 11\bar{3}\rangle$ soit étroitement liée à la stabilité de la phase β , aucun mécanisme unifié n'est pour l'instant établi. Il semble cependant qu'il soit difficile de donner un mécanisme universel, puisque chaque alliage β -métastable présente des microstructures très différentes après déformation (taille des macles, présence de la phase ω ou de la phase α'' à l'interface ou dans la macle, dislocations). Il est également probable que le mécanisme impliqué dépende étroitement de la stabilité chimique des alliages (donc de la stabilité de la martensite elle-même). Enfin, la complexité associée à la formation de ces macles repose sur les différences d'observations à la charge et à la décharge, obligeant à étudier ces matériaux *in-situ* afin de pouvoir comprendre les différentes séquences de transformation et leur ordre d'apparition.

I.3.3. La précipitation sous contrainte

Les alliages de titane β -métastables dont la phase β est mécaniquement instable, sont susceptibles de se transformer sous contrainte à température ambiante. Ces transformations de phase résultent de la décomposition de la phase β en phase ω_s ou α'' . Ces transformations sont dites displacives (sans diffusion des espèces) et font intervenir un cisaillement du réseau.

I.3.3.1. La phase omega induite sous contrainte ω_s

La phase omega induite sous contrainte ω_s peut apparaître sous forme de fines plaquettes dans les alliages β -métastables lors d'une déformation rapide ou d'un choc [27,56,75–77]. Les relations d'orientation liant les deux phases sont les suivantes [75,78]:

$$\text{Plan : } (001)_\beta // (0001)_\omega$$

$$\text{Direction : } \langle 110 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega$$

La formation de la phase ω_s serait étroitement liée à la stabilité de la phase β [69] et 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, à la vue de sa fraction volumique très faible, sa contribution directe à la plasticité reste probablement très limitée.

La durée du choc (quelques microsecondes) rend le mouvement de diffusion atomique négligeable. Banerjee et *al.* [78] proposent un mécanisme de formation proche de la formation de macles $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ et semblable à celui de la phase ω_{ath} , avec l'effondrement des plans $(222)_\beta$ et un cisaillement le long de la direction $\langle 111 \rangle_\beta$ dans le plan $\{112\}_\beta$. Chaque plan $\{112\}_\beta$ ne contenant qu'une direction $\langle 111 \rangle_\beta$, un seul variant ω est formé sur les quatre potentiels. Sur ces mêmes bases, Xing et *al.* émettent l'hypothèse que le cisaillement le long de $\langle 111 \rangle_\beta$ mène, soit à la formation de la phase ω_s , soit à une macle de type $\{112\}\langle 111 \rangle$ [56].

La phase ω_s a d'ailleurs été observée au cours d'essais de traction sur des alliages β -métastables à l'interface macle/matrice pour les systèmes de macles $\{112\}\langle 111 \rangle_\beta$ [36,56–58] et $\{332\}\langle 113 \rangle_\beta$ [27,69,73,75,79].

Les relations d'orientations entre la phase β et la phase ω_s , dans ces cas-là, varient d'une étude à l'autre. De plus, les raisons précises conduisant à la formation de la phase ω_s aux interfaces font encore débat.

Comme pour Castany et *al.* (cf. I.3.2), Yang et *al.* [57] proposent que cette phase serait issue de la réversion de la phase α'' en β . Ils montrent en effet sur un alliage Ti-Nb superélastique, grâce à un essai de traction *in-situ* au synchrotron, que cette phase se forme au cours de la décharge à partir du domaine de déformation plastique de la phase α'' . Ils émettent alors l'hypothèse que cette interface ω est créée à la décharge lors de la réversion des macles $\{110\}\langle 110 \rangle_{\alpha''}$ en macles $\{112\}\langle 111 \rangle_\beta$ afin de minimiser l'énergie d'interface. Ces différentes phases ont les relations d'orientation suivantes :

$$\text{Plans : } (\bar{1}\bar{2}\bar{1})_\beta // (\bar{1}\bar{1}0)_{\alpha''} // (0\bar{1}10)_\omega$$

Directions : $[1\bar{1}1]_{\beta} // [\bar{1}11]_{\alpha''} // [000\bar{1}]_{\omega}$

A l'inverse, de nombreux auteurs lient la formation de plaquettes ω_s au cisaillement $\{211\}\langle 111 \rangle_{\beta}$ [36,56,78,80]. Selon Lai et *al.*, grâce à des calculs *ab initio*, la phase ω est plus stable à température ambiante que la phase β (pour des alliages avec des compositions comprises entre $e/a = 4,22$ et $4,25$). Une barrière énergétique empêche donc la transition spontanée de β en ω . Le cisaillement $\{211\}\langle 111 \rangle_{\beta}$ associé au maillage $\{211\}\langle 111 \rangle_{\beta}$ ou la transformation de phase α'' sert de force motrice et permet de franchir cette barrière énergétique. Le développement d'un variant préférentiel de ω est logiquement dû à sa croissance le long de $[0001]_{\omega} // [111]_{\beta}$ suite à l'effondrement des plans $\{111\}_{\beta}$.

Dans le cas des macles $\{332\}\langle 113 \rangle$, aucun mécanisme n'a aujourd'hui été proposé pour expliquer la formation de cette phase ω_s . Selon Hanada et *al.*, la formation de cette phase dépend, à nouveau, fortement de la stabilité de la phase β . Ainsi, lorsque la stabilité de β le permet, la création de macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ est accompagnée de la formation de la phase ω_s [69].

I.3.3.2. La phase martensitique α'' induite sous contrainte

A l'origine, l'appellation « transformation martensitique » correspond à la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers, découverte par Martens en 1879. Ce terme a été ensuite généralisé aux transitions se produisant dans un certain nombre d'alliages et présentant des caractéristiques analogues à la transformation ayant lieu dans les aciers.

Comme mentionné auparavant, parmi les alliages β -métastables, les alliages mécaniquement instables peuvent subir une transformation de phase martensitique sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure, et former la phase α'' . Cela se produit dans ces alliages car la température M_s (« martensite start » ou température de début de la transformation martensitique) est inférieure à la température ambiante. La transformation martensitique peut donc être uniquement déclenchée par une contrainte externe (avec l'existence d'une relation liant la contrainte de déclenchement et l'écart de la température de l'essai mécanique à la température M_s).

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 I-18.a, nous pouvons distinguer deux domaines : un domaine 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, 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 ($dW1$). 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 et 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 [81]. Ce phénomène peut également être observé sur le diagramme de phase de la loi Clausius-Clapeyron, Figure I-18.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 [82]. 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 (martensite déformation), 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.

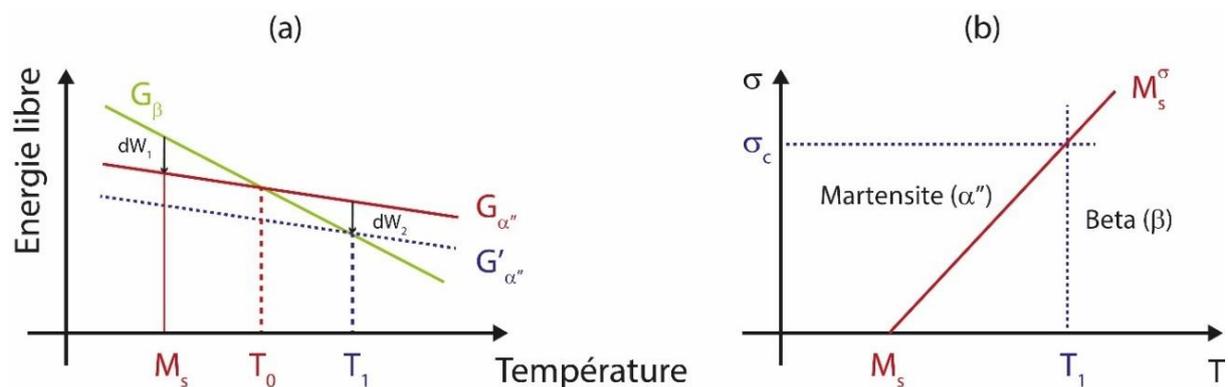


Figure I-18 : (a) Energie libre des phases α'' et β en fonction de la température et (b) diagramme de phase de la loi Clausius-Clapeyron

La martensite induite sous contrainte α'' ou « stress induced martensite » (SIM) a été largement étudiée pendant la déformation élastique des alliages de titane β -métastables et à mémoire de forme [15,24,83–88]. Ces alliages présentent un plateau de contrainte dans le domaine élastique caractéristique de la transformation SIM (Figure I-19).

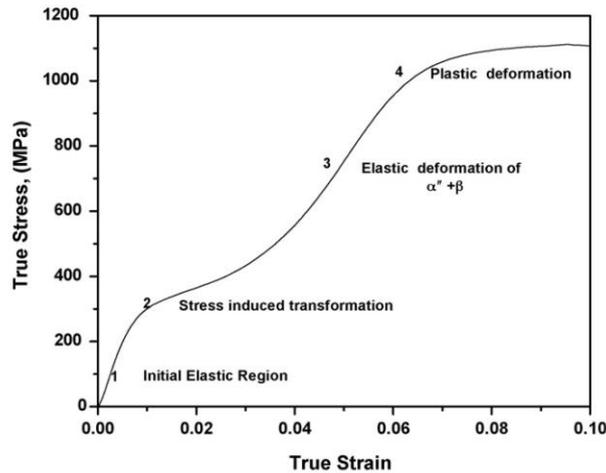


Figure I-19 : Courbe contrainte-déformation typique d'un alliage déformé par SIM (les numéros correspondent aux divers stades durant le test de traction) [83]

La courbe de contrainte-déformation ainsi tracée présente deux paliers de contrainte (aussi appelés « double yielding »), et peut être découpée en 4 étapes, chacune définie par un numéro sur la Figure I-19. L'étape 1 est la région linéaire élastique standard. Dans cette région, si la microstructure initiale est entièrement β , elle subit une déformation purement élastique, si elle est β avec de la phase α'' induite à la trempe, elle subit une déformation pseudo-élastique [85,89]. L'étape 2, c'est-à-dire le premier palier, correspond à la transformation sous contrainte de la phase parente β en martensite α'' et/ou à la réorientation de la martensite α'' présente initialement dans la microstructure [85,90]. Dans le cas d'une réorientation martensitique, ce palier est plat. On dit alors que la croissance de la martensite est assistée par la déformation. Dans le cas où la martensite est induite sous contrainte, ce palier présente une augmentation graduelle de contrainte avec une augmentation de la déformation [91]. Le mécanisme de déformation de l'étape 3 n'est pas bien défini. Certains auteurs [86,89,92] suggèrent que la déformation observée résulte de la déformation élastique de la martensite formée au stade 2. Miyazaki et *al.* [93] reportent dans un alliage de Ni-Ti 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 du système [martensite + matrice parente], où une importante densité de dislocations a pu être observée en microscopie électronique [86,94].

Le changement de forme qui résulte du cisaillement $\beta \rightarrow \alpha''$ engendre au sein de la matrice β environnante des déformations importantes qui seront accommodées plastiquement ou élastiquement. C'est ici que l'on peut distinguer deux familles de transformation martensitique : les transformations non-thermoélastiques et les transformations thermoélastiques [81]. Dans le premier cas, les interfaces sont rapidement ancrées par les dislocations engendrées au cours de la

transformation pour relaxer les contraintes importantes induites dans la phase parente (cas des aciers, Figure I-20.b). En revanche, si la déformation lors du changement de phase est purement élastique, la transformation est réversible. Les interfaces sont parfaitement aptes au glissement cristallographique et l'énergie élastique stockée dans le matériau peut être restituée lors de la réversion (cas des alliages NiTi, CuZnAl, Figure I-20.a).

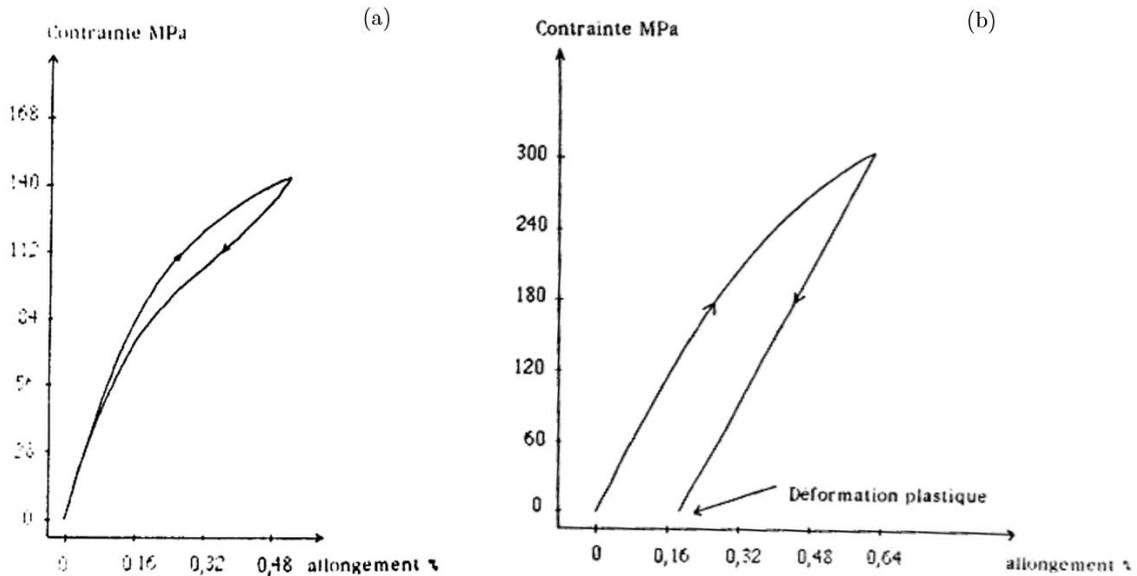


Figure I-20 : (a) Courbe contrainte-déformation du CuZnAl présentant une transformation thermoélastique et (b) courbe contrainte-déformation de l'acier XC18 présentant une transformation non-thermoélastique.

Cette martensite induite sous contrainte peut aussi apparaître dans le domaine plastique, ainsi la formation de plaquettes martensitiques devient un moyen supplémentaire pour accommoder la déformation macroscopique. Ce phénomène est alors appelé « transformation induced plasticity » (ou TRIP). Cet effet TRIP, commun dans les nuances d'aciers métastables, engendre des propriétés remarquables, telle qu'une haute résistance mécanique, une large ductilité et un écrouissage élevé [95–100]. 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 [27,101,102].

I.4. Synthèse des phases et des principaux systèmes de déformation présents dans les alliages de titane

Ci-dessous sont résumées les principales phases présentes dans les alliages de titane :

Phase	Structure	Caractéristiques
α	Hexagonale compacte	Phase stable à température ambiante, qui peut être issue d'une transformation dite martensitique à partir de la phase β
α_{WI}		Phase α sous forme d'aiguille, dite de Widmanstätten, qui précipite dans les grains
α_{GB}		Liseré de précipités aux joints de grains
α_{WGB}		Phase α de type Widmanstätten qui précipite à partir de α_{GB}
α_P		Phase α primaire intragranulaire (corroyage dans le domaine $\alpha + \beta$)
α_S		Phase α secondaire intragranulaire (transformation de la phase β au cours d'un revenu)
α'		Martensite de même composition que la phase mère β (issue d'une trempe d'alliages α et $\alpha + \beta$ faiblement stabilisés)
α''	Orthorhombique	Autre martensite (issue d'une trempe d'alliages $\alpha + \beta$ plus fortement stabilisés ou sous contrainte – SIM α'')
ω	Hexagonale simple	Phase métastable obtenue pour les alliages β et $\alpha + \beta$ fortement stabilisés
ω_{ath}		Phase athermique (issue d'une trempe depuis le domaine β)
ω_{iso}		Phase isotherme (revenu entre 200°C et 500°C) Précurseur de la phase α
ω_S		Phase induite sous contrainte
β	Cubique centrée	Phase stable à haute température
β'		Phase obtenue par décomposition spinodale de la phase β pour des alliages β -métastables – précurseur de la phase α

Tableau I-3 : Principales phases présentes dans les alliages de titane

Mécanismes de déformation	Plans de glissement	Directions de glissement
Glissement cristallographique	{110}	<111>
	{112}	
	{123}	
Maclage mécanique	{332}	<113>
	{112}	<111>
Transformation martensitique	{112}	<111>

Tableau I-4 : Principaux systèmes de glissement dans les alliages de titane β -métastables

L'ensemble des phases et des mécanismes de déformation, qui peut être généré dans les alliages de titane, confère à ces matériaux une large gamme de propriétés mécaniques. La métallurgie des alliages de titane est donc vaste et complexe.

I.5. Les applications des alliages de titane dans le secteur de l'aéronautique

L'enjeu majeur dans le secteur de l'aéronautique est le gain de masse. Le titane et ses alliages sont pour cela d'excellents candidats grâce à leur densité presque deux fois plus basse que celles des aciers et des alliages base nickel, ainsi que leur haute résistance spécifique et leur bonne résistance à la corrosion. Ces alliages proposent un bon compromis entre la résistance élevée des aciers et la faible densité des alliages d'aluminium. Depuis la première utilisation du TA6V dans les années 50, la quantité de titane utilisée dans les avions n'a fait qu'augmenter, comme le montre la Figure I-21 pour les avions Boeing. Les chiffres sont équivalents pour les avions Airbus [103].

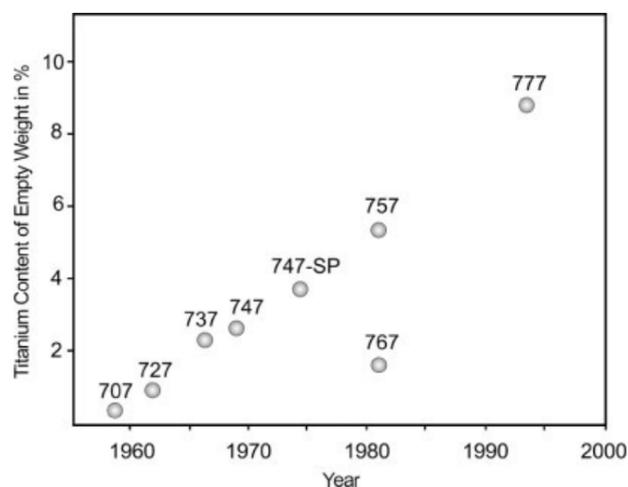


Figure I-21 : Evolution du pourcentage de titane utilisé dans les avions Boeing [103]

Cet essor est notamment dû à l'emploi du titane pour les pièces de structure, dans le but de limiter la propagation des fissures, et du Ti-1023 pour le train d'atterrissage dans le Boeing 777, qui a permis de doubler la quantité de titane utilisé. Par ailleurs les alliages de titane représentent un tiers des matériaux présents dans les moteurs (Figure I-22) et peuvent atteindre 35 à 50 % sur l'ensemble de l'avion pour les avions de chasse [103].

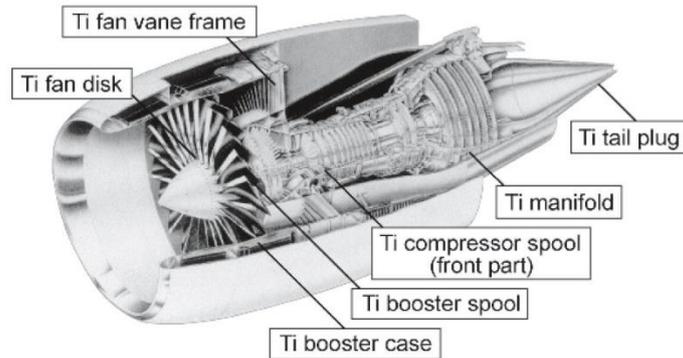


Figure I-22 : Turbomoteur GE-90 et les composants en titane [2]

Cependant une propriété mécanique fait encore défaut aux alliages de titane : l'érouissage. Cette lacune complexifie les étapes de mise en forme ainsi que leur champ d'application (manque de ténacité et de résilience). Il semble donc primordial de pouvoir développer des alliages de titane en rupture, présentant des nouvelles propriétés mécaniques innovantes combinant érouissage et ductilité.

Donc ce contexte, cette étude porte sur la famille des alliages de titane β -métastables dont le comportement est fortement lié à la chimie des alliages. Un intérêt particulier est porté sur les relations entre la stabilité de la phase β , induite par sa chimie, et les multiples mécanismes de déformation résultants, permettant une combinaison de propriétés mécaniques inédites dans les alliages de titane.

Références

- [1] De Gélas B, Armand M, Séraphin L, et al. Titane et alliages de titane. Tech. Ing. 1976;REF M557.
- [2] Lütjering G, Williams JC. Titanium. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2007.
- [3] Champin B, De Gélas B. Traitements thermiques des alliages de titane. Tech. Ing. 1983;REF M1335.
- [4] Burgers WG. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. Physica. 1934;1:561–586.
- [5] Newkirk JB, Geisler AH. Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium. Acta Metall. 1953;1:370–374.
- [6] Molinier R, Séraphin L, Tricot R, et al. Les alliages de titane alpha-bêta: traitements thermiques et propriétés comparées des alliages Ti-6 Al-4 V, Ti-6 Al-6 V-2 Sn et Ti-6 Al-6 V-2 Sn-6 Zr. Rev. Métallurgie. 1974;71:37–50.
- [7] Bania PJ. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. JOM. 1994;46:16–19.
- [8] Rosenberg HW. The Science, Technology, and Application of Titanium. Oxf. Pergamon Press. 1970;851–859.
- [9] Collings EW. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. 1994.
- [10] Furuhashi T, Takagi S, Watanabe H, et al. Crystallography of grain boundary α precipitates in a β titanium alloy. Metall. Mater. Trans. A. 1996;27:1635–1646.
- [11] Peters M, Kumpfert J, Ward CH, et al. Titanium Alloys for Aerospace Applications. Adv. Eng. Mater. 2003;5:419–427.
- [12] Laheurte P, Elmay W, Prima F, et al. Titane et alliages - Des matériaux de choix pour les applications médicales. Tech. Ing. 2014;REF M4781.
- [13] Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. Metall. Mater. Trans. A. 2002;33:477.
- [14] Duerig TW, Terlinde GT, Williams JC. Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al. Metall. Trans. A. 1980;11:1987–1998.
- [15] Duerig TW, Albrecht J, Richter D, et al. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al. Acta Metall. 1982;30:2161–2172.
- [16] Kim HY, Ikehara Y, Kim JI, et al. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. Acta Mater. 2006;54:2419–2429.
- [17] Weiss I, Semiatin SL. Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview. Mater. Sci. Eng. A. 1998;243:46–65.
- [18] Kolli R, Devaraj A, Kolli RP, et al. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. Metals. 2018;8:506.

- [19] Boyer RR. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Mater. Sci. Eng. A.* 1996;213:103–114.
- [20] Banerjee D, Williams JC. Perspectives on Titanium Science and Technology. *Acta Mater.* 2013;61:844–879.
- [21] Davis R, Flower HM, West DRF. The decomposition of Ti-Mo alloy martensites by nucleation and growth and spinodal mechanisms. *Acta Metall.* 1979;27:1041–1052.
- [22] Bagariatskii IuA, Nosova GI, Tagunova TV. Factors in the Formation of Metastable Phases in Titanium-Base Alloys. *Tech. Phys.* 1958;3:1014.
- [23] Morniroli JP, Gantois M. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1972.
- [24] Grosdidier T, Philippe MJ. Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000;291:218–223.
- [25] Grosdidier T, Combres Y, Gautier E, et al. Effect of microstructure variations on the formation of deformation-induced martensite and associated tensile properties in a β metastable Ti alloy. *Metall. Mater. Trans. A.* 2000;31:1095–1106.
- [26] Ohmori Y, Ogo T, Nakai K, et al. Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001;312:182–188.
- [27] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, 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 Mater.* 2013;61:6406–6417.
- [28] Kim HY, Hashimoto S, Kim JI, et al. Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006;417:120–128.
- [29] Campagnac M-H. Structures et propriétés mécaniques d'alliages de titane à bas transus Ti-10V-2Fe-3Al et Ti-10V-3Cu-3Al [Thèse de doctorat]. Université Pierre et Marie Curie; 1988.
- [30] Frost PD, Parris WM, Hirsch LL, et al. Isothermal transformation of Ti-Cr alloys. *Trans. Am. Soc. Met.* 1954;46:231–256.
- [31] Cremasco A, Andrade PN, Contieri RJ, et al. Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy. *Mater. Des.* 2011;32:2387–2390.
- [32] Prima F. Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable [Thèse de doctorat]. Université de Rennes; 2000.
- [33] De Fontaine D, Paton NE, Williams JC. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions. *Acta Metall.* 1971;19:1153–1162.
- [34] Duerig TW, Terlinde GT, Williams JC. The ω phase reaction in titanium alloys. *Titanium'80 Sci. Technol.* 1980;1299–1308.
- [35] Silcock JM. An X-ray examination of the ω phase in TiV, TiMo and TiCr alloys. *Acta Metall.* 1958;6:481–493.

- [36] Lai MJ, Tasan CC, Zhang J, et al. Origin of shear induced β to ω transition in Ti–Nb-based alloys. *Acta Mater.* 2015;92:55–63.
- [37] de Fontaine D. Simple models for the omega phase transformation. *Metall. Trans. A.* 1988;19:169–175.
- [38] Nejezchlebová J, Janovská M, Seiner H, et al. The effect of athermal and isothermal ω phase particles on elasticity of β -Ti single crystals. *Acta Mater.* 2016;110:185–191.
- [39] Hon Y-H, Wang J-Y, Pan Y-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. *Mater. Trans.* 2003;44:2384–2390.
- [40] Borie B, Sass SL, Andreassen A. The short-range structure of Ti and Zr b.c.c. solid solutions containing the ω phase. II. Solution of the structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1973;29:594–602.
- [41] Liu H, Niinomi M, Nakai M, et al. Athermal and deformation-induced ω -phase transformations in biomedical beta-type alloy Ti–9Cr–0.2O. *Acta Mater.* 2016;106:162–170.
- [42] Williams JC, Hickman BS, Leslie DH. The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys. *Metall. Trans.* 1971;2:477–484.
- [43] Hickman BS. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. *J. Mater. Sci.* 1969;4:554–563.
- [44] Sun F, Zhang JY, Vermaut P, et al. Strengthening strategy for a ductile metastable β -titanium alloy using low-temperature aging. *Mater. Res. Lett.* 2017;5:547–553.
- [45] Ahmed M, Wexler D, Casillas G, et al. The influence of β phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti–10V–3Fe–3Al alloy. *Acta Mater.* 2015;84:124–135.
- [46] Williams JC, Blackburn MJ. The influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium. *Trans Met Soc.* 1969;245:2352–2355.
- [47] Sanchez JM, de Fontaine D. Model for Anomalous Self-Diffusion in Group- IV B Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.* 1975;35:227–230.
- [48] Sanchez JM, De Fontaine D. Anomalous diffusion in omega forming systems. *Acta Metall.* 1978;26:1083–1095.
- [49] Sass SL. The structure and decomposition of Zr and Ti b.c.c. solid solutions. *J. Common Met.* 1972;28:157–173.
- [50] Kuan TS, Sass SL. The structure of a linear omega-like vacancy defect in Zr-Nb B.C.C. solid solutions. *Acta Metall.* 1976;24:1053–1059.
- [51] Zheng Y, Williams REA, Wang D, et al. Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β -titanium alloys. *Acta Mater.* 2016;103:850–858.
- [52] Li T, Kent D, Sha G, et al. New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys. *Acta Mater.* 2016;106:353–366.

- [53] Devaraj A, Williams REA, Nag S, et al. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy. *Scr. Mater.* 2009;61:701–704.
- [54] HANADA S, IZUMI O. Correlation of Tensile Properties, Deformation Modes, and Phase Stability in Commercial/3-Phase Titanium Alloys. *Metall. Trans. A.* :7.
- [55] Hanada IS. Effect of Zr, Sn and Al Additions on Deformation Mode and Beta Phase Stability of Metastable Beta Ti Alloys. *ISIJ Int.* 1991;31:7.
- [56] Xing H, Sun J. Mechanical twinning and omega transition by $\langle 111 \rangle \{112\}$ shear in a metastable β titanium alloy. *Appl. Phys. Lett.* 2008;93:031908.
- [57] Yang Y, Castany P, Bertrand E, et al. Stress release-induced interfacial twin boundary ω phase formation in a β type Ti-based single crystal displaying stress-induced α'' martensitic transformation. *Acta Mater.* 2018;149:97–107.
- [58] Wu SQ, Ping DH, Yamabe-Mitarai Y, et al. $\{112\} \langle 111 \rangle$ Twinning during ω to body-centered cubic transition. *Acta Mater.* 2014;62:122–128.
- [59] Cédrik Brozek. Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage [Thèse de doctorat]. Université Pierre et Marie Curie; 2017.
- [60] Taylor GI, Elam CF. The Distortion of Iron Crystals. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 1926;112:337–361.
- [61] Schmid E, Boas W. *Plasticity of Crystals.* F.A Hughes & Co. 1935.
- [62] Tobe H, Kim HY, Inamura T, et al. Origin of $\{332\}$ twinning in metastable β -Ti alloys. *Acta Mater.* 2014;64:345–355.
- [63] Christian W, Mahajan S. Deformation twinning. *Prog. Mater. Sci.* 1995;39:1–157.
- [64] Blackburn MJ, Feeney JA. Stress-induced transformations in Ti-Mo alloys. *J. Inst. Met.* 1971;99:132–134.
- [65] Kawabata T, Kawasaki S, Izumi O. Mechanical properties of TiNbTa single crystals at cryogenic temperatures. *Acta Mater.* 1998;46:2705–2715.
- [66] Oberson PG, Ankem S. Why Twins Do Not Grow at the Speed of Sound All the Time. *Phys. Rev. Lett.* 2005;95.
- [67] Rusakov GM, Litvinov AV, Litvinov VS. Deformation twinning of titanium β -alloys of transition class. *Met. Sci. Heat Treat.* 2006;48:244–251.
- [68] Crocker AG. Twinned martensite. *Acta Metall.* 1962;10:113–122.
- [69] Hanada S, Izumi O. Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys. *Metall. Trans. A.* 1986;17:1409–1420.
- [70] Fuhara T, Kishimoto K, Maki T. Transmission Electron Microscopy of $\{332\}\langle 113 \rangle$ Deformation Twin in Ti–15V–3Cr–3Sn–3Al Alloy. *Mater. Trans.* 1994;35:843–850.

- [71] Wasilewski RJ. On the origin of mechanical twinning—Deformation or transformation? *Metall. Trans. A.* 1977;8:391–396.
- [72] Lai MJ, Tasan CC, Raabe D. On the mechanism of {332} twinning in metastable β titanium alloys. *Acta Mater.* 2016;111:173–186.
- [73] Castany P, Yang Y, Bertrand E, et al. Reversion of a Parent {130}{310} α'' Martensitic Twinning System at the Origin of {332}{113} β Twins Observed in Metastable β Titanium Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 2016;117:245501.
- [74] Liliensten L, Danard Y, Brozek C, et al. On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy. *Acta Mater.* 2019;162:268–276.
- [75] Kuan TS, Ahrens RR, Sass SL. The Stress-induced omega phase transformation in Ti-V alloys. *Metall. Trans. A.* 1975;6:1767.
- [76] Hanada S, Izumi O. Deformation behaviour of retained β phase in β -eutectoid Ti-Cr alloys. *J. Mater. Sci.* 1986;21:4131–4139.
- [77] Hanada S, Ozeki M, Izumi O. Deformation characteristics in B phase Ti-Nb alloys. *Metall. Trans. A.* 1985;16:789–795.
- [78] Banerjee S, Tewari R, Dey GK. Omega phase transformation – morphologies and mechanisms. *Int. J. Mater. Res.* 2006;97:963–977.
- [79] Wang XL, Li L, Mei W, et al. Dependence of stress-induced omega transition and mechanical twinning on phase stability in metastable β Ti–V alloys. *Mater. Charact.* 2015;107:149–155.
- [80] Liu H, Niinomi M, Nakai M, et al. Deformation-induced ω -phase transformation in a β -type titanium alloy during tensile deformation. *Scr. Mater.* 2017;130:27–31.
- [81] Vermaut P, Portier R. Les alliages à mémoire de forme. *Microsc. Défauts Cristal.* 2001.
- [82] E. Patoor, M. Berveiller. *Technologie des alliages à mémoire de forme.* Hermès; 1994.
- [83] Paradkar AG, Kamat S V, Gogia AK, et al. Various stages in stress – strain curve of Ti – Al – Nb alloys undergoing SIMT. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007;456:292–299.
- [84] Paradkar A, Kamat S V, Gogia AK, et al. 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.* 2008;487:14–19.
- [85] Liu Y, Xiang H. Apparent modulus of elasticity of near-equiatomic NiTi. *J. Alloys Compd.* 1998;270:154–159.
- [86] Mohamed HA, Washburn J. Deformation behaviour and shape memory effect of near equi-atomic NiTi alloy. *J. Mater. Sci.* 1977;12:469.
- [87] Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel ? *Nature.* 1975;258:703.
- [88] Young M, Levine E, Margolin H. The Aging Behavior of Orthorhombic Martensite in Ti-6-2-4-6. *Metall. Trans.* 1974;5:1891.

- [89] Vaidyanathan R, Bourke MAM, Dunand DC. Analysis of neutron diffraction spectra acquired in situ during stress- induced transformations in superelastic NiTi. *J. Appl. Phys.* 1999;86:3020.
- [90] Abdel-Hady M, Fuwa H, Hinoshita K, et al. Phase stability change with Zr content in beta-type Ti-Nb alloys. *Scr. Mater.* 2007;57:1000–1003.
- [91] Liu Y, McCormick PG. Influence of Heat Treatment on the Mechanical Behaviour of a NiTi Alloy. *ISIJ Int.* 1989;29:417–422.
- [92] Perkins J. Residual stresses and the origin of reversible (two-way) shape memory effects. *Scr. Metall.* 1974;8:1469–1476.
- [93] Miyazaki S, Otsuka K, Suzuki Y. Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at%Ni alloy. *Scr. Metall.* 1981;15:287–292.
- [94] Tadaki T, Wayman CM. Crystal structure and microstructure of a cold worked NiTi alloy with unusual elastic behavior. *Scr. Metall.* 1980;9:911–914.
- [95] Jacques PJ, Furnémont Q, Lani F, et al. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels : I . Characterization and mechanical testing. *Acta Mater.* 2007;55:3681–3693.
- [96] Olson GB, Azrin M. Transformation behavior of TRIP steels. *Metall. Mater. Trans. A.* 1978;9A:713–721.
- [97] Dan WJ, Li SH, Zhang WG, et al. The effect of strain-induced martensitic transformation on mechanical properties of TRIP steel. *Mater. Des.* 2008;29:604–612.
- [98] Yu HY. Strain-hardening behaviors of TRIP-assisted steels during plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008;479:333–338.
- [99] Lani F, Furnémont Q, Van Rompaey T, et al. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: II. Micromechanical modelling. *Acta Mater.* 2007;55:3695–3705.
- [100] Grässel O, Krüger L, Frommeyer G, et al. High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application. *Int. J. Plast.* 2000;16:1391–1409.
- [101] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, 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 Mater.* 2013;61:6406–6417.
- [102] Min XH, Emura S, Tsuchiya K, et al. Transition of multi-deformation modes in Ti – 10Mo alloy with oxygen addition. *Mater. Sci. Eng. A.* 2014;590:88–96.
- [103] Peters M, Kumpfert J, Ward CH, et al. Titanium Alloys for Aerospace Applications. *Adv. Eng. Mater.* 2003;5:419–427.

Chapitre II : La genèse des alliages TRIP/TWIP

Dans ce **chapitre II**, une revue du développement des alliages de titane TRIP/TWIP au sein de l'équipe de métallurgie structurale de l'IRCP est proposée. Dans un premier temps les barrières affectant les alliages de titane, qui ont motivé le développement de cette nouvelle famille d'alliages, sont présentées. Comme cela est décrit dans le chapitre précédent, les mécanismes de déformation des alliages β -métastables sont étroitement liés à la stabilité de la phase β . Afin de pouvoir développer des alliages combinant le maclage mécanique et la transformation de phase, une méthode de conception basée sur le calcul de paramètres électroniques et l'utilisation d'une carte semi-empirique prédisant les mécanismes de déformation activables a été développée. La description de cette méthode de conception est donnée dans ce chapitre. Enfin une rapide revue des alliages de titane TRIP/TWIP déjà développés à ce jour au laboratoire est proposée en les divisant en « 1^{ère} génération » et « 2^{ème} génération » sur la base des principaux apports ajoutés à chacun des stades de développement. Les points essentiels sur les principales études déjà accomplies sur les mécanismes de déformation sont également repris dans ce chapitre.

Chapitre II : La genèse des alliages TRIP/TWIP	53
Introduction.....	55
II.1. Méthode de conception d'alliages de titane TRIP/TWIP	57
II.1.1. Paramètres empiriques classiques : e/a et $Mo_{\text{éq}}$	58
II.1.2. Méthode de conception électronique Bo-Md.....	59
II.2. Des alliages modèles aux premières compositions industrialisables.....	64
II.2.1. « 1 ^{ère} génération », des alliages modèles de base Ti-Mo	64
II.2.2. « 2 ^{ème} génération », vers des alliages industriels (Ti-Cr)	67
II.3. Une propriété limitant les applications des alliages TRIP/TWIP	70
Références.....	73

Introduction

Comme cela a été présenté dans le chapitre I, les alliages de titane permettent de générer un nombre important de microstructures et donc un très large panel de propriétés mécaniques. Cependant une revue de la littérature permet de montrer facilement que deux propriétés font défaut aux alliages de titane toutes familles confondues (sauf quelques rares exceptions) : la ductilité (en moyenne entre 15 % et 20 % de déformation totale à rupture) et l'écouissage (en moyenne une différence de 80 MPa entre la limite d'élasticité et la résistance mécanique). Les cartes d'Ashby, présentées sur les Figures II-1 et II-2, montrent en effet qu'aucune famille d'alliages de titane n'arrive à combiner une bonne résistance à rupture et une ductilité élevée. Cela s'explique notamment par leur écouissage très faible (Figure II-2), qui entraîne une localisation précoce de la déformation plastique et donc une rupture prématurée [1]. Ce manque d'écouissage, notamment pour les alliages β , est dû au nombre important de systèmes de glissement présents dans les structures cubiques centrées à l'origine du glissement dévié, comme cela a été décrit dans le chapitre I [2]. A ce phénomène s'ajoute une restauration dynamique importante au cours de la déformation [3,4]. Ces deux paramètres limitent l'accumulation de l'énergie élastique dans les structures cubiques centrées et donc leur écouissage.

L'objectif initial était donc de pallier ces deux principales limitations en développant une nouvelle famille d'alliages de titane en rupture avec celles déjà existantes et présentant des propriétés mécaniques innovantes.

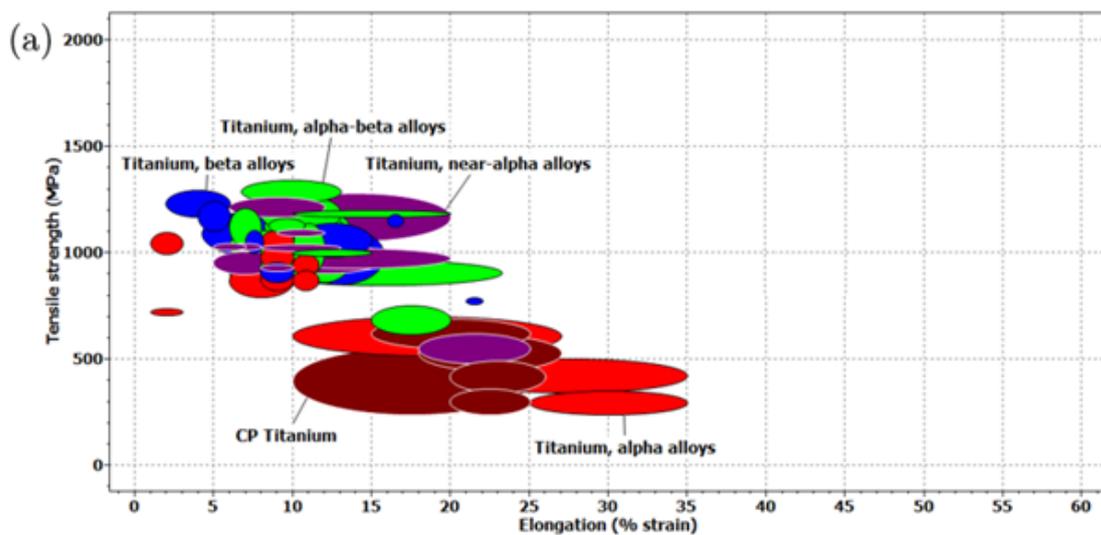


Figure II-1 : Carte d'Ashby des familles d'alliages de titane de la contrainte à rupture en fonction de l'allongement [5]

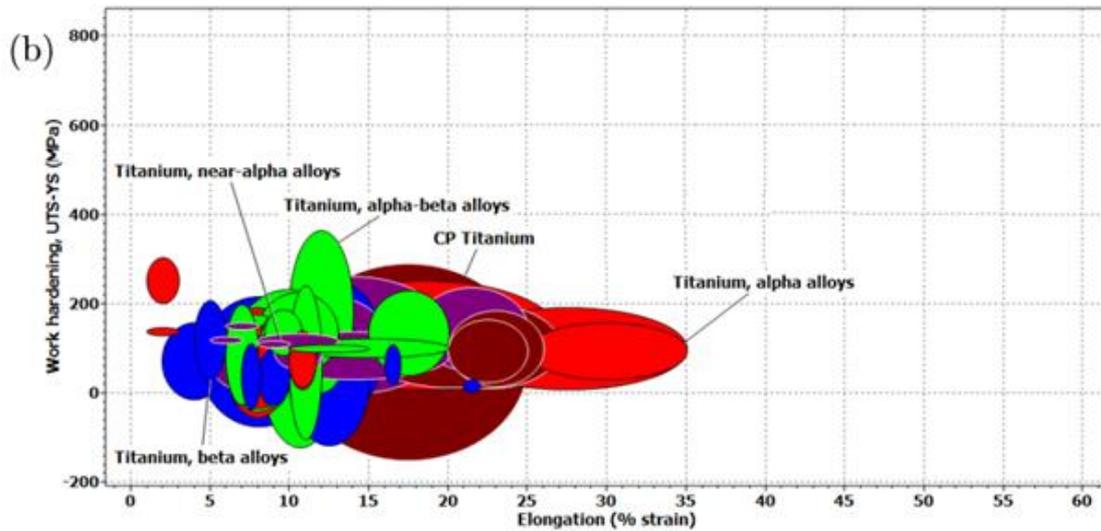


Figure II-2 : Carte d'Ashby des familles d'alliages de titane du taux d'érouissage en fonction de l'allongement [5]

C'est suite à ce constat et afin de combler le vide sur les cartes de propriétés mécaniques qu'une nouvelle famille d'alliages de titane a été développée : les alliages de titane dits TRIP (Transformation Induced Plasticity ou plasticité induite par transformation)/TWIP (TWinning Induced Plasticity ou plasticité induite par maillage). La combinaison de ces mécanismes de déformation induit, comme espéré, une excellente combinaison de propriétés mécaniques : un taux d'érouissage et une ductilité jamais atteints dans les alliages de titane, remplissant les zones vides des cartes d'Ashby (Figures II-3 et II-4).

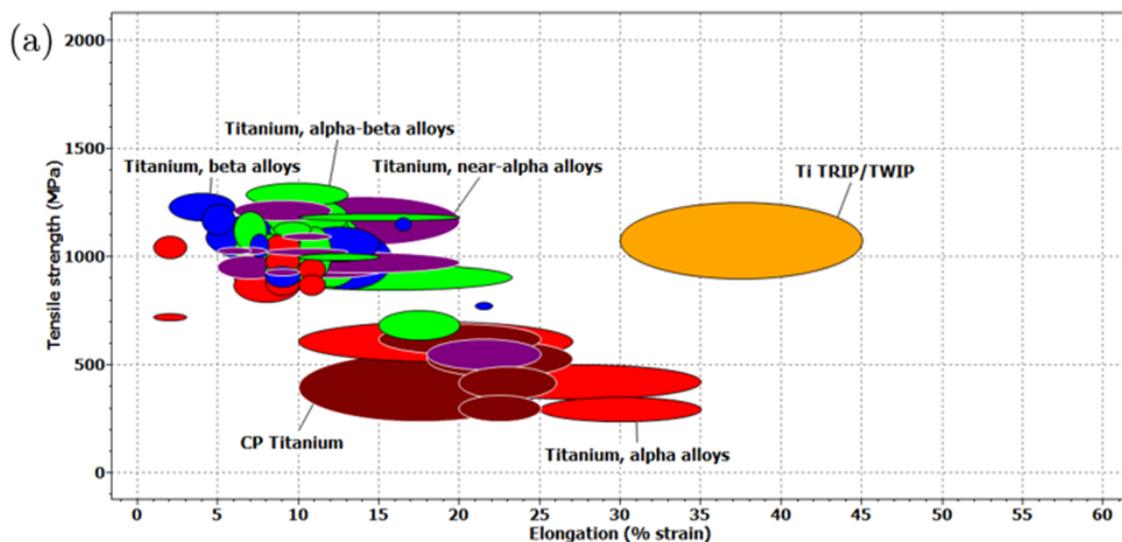


Figure II-3 : Carte d'Ashby des familles d'alliages de titane de la contrainte à rupture en fonction de l'allongement avec l'ajout de la famille des alliages de titane TRIP/TWIP [5]

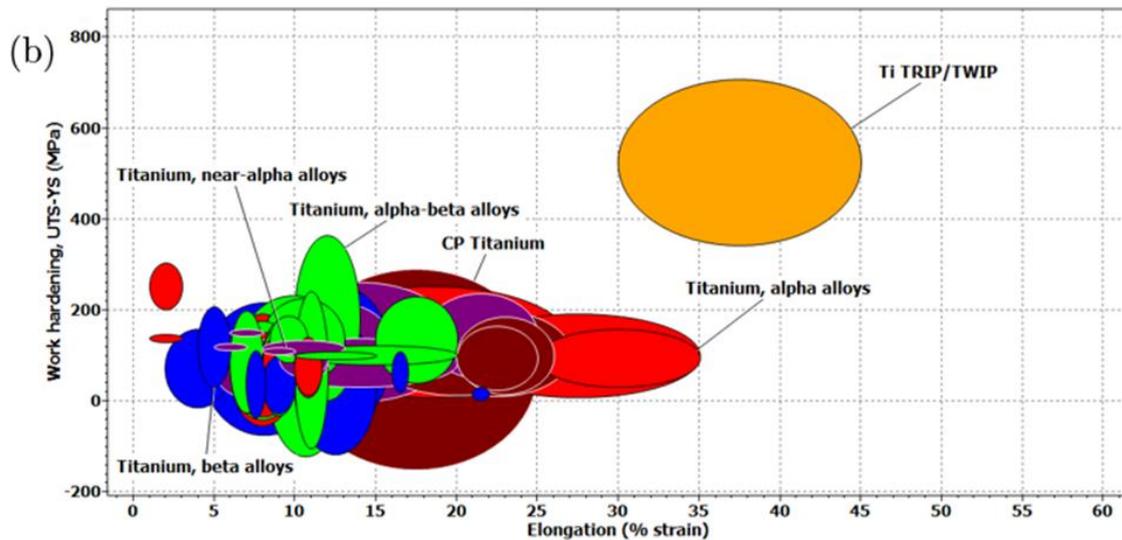


Figure II-4 : Carte d'Ashby des familles d'alliages de titane du taux d'écroissage en fonction de l'allongement avec l'ajout de la famille des alliages de titane TRIP/TWIP [5]

Le développement de cette nouvelle famille d'alliages trouve son origine dans les progrès faits, au cours des années 2000, sur les aciers pour lesquels les effets TRIP ou TWIP permettaient d'engendrer des combinaisons de propriétés mécaniques impressionnantes, à savoir une résistance à rupture, un écoulement et une ductilité très élevés [6–8]. L'idée initiale est donc de transposer cette approche aux alliages de titane.

Pour en arriver là, il a fallu développer des outils adéquats pour la conception de ces alliages et comprendre les séquences de déformation mises en jeu. Pour cela des alliages modèles ont d'abord été élaborés pour établir les preuves de concept puis celles-ci ont été transposées à des alliages plus complexes et mieux industrialisables.

II.1. Méthode de conception d'alliages de titane TRIP/TWIP

Comme son nom l'indique, cette famille d'alliages de titane β -métastable accommode la déformation grâce à la combinaison des effets TRIP et TWIP, présentés dans le chapitre I, en addition du glissement classique de dislocations. Alors que la conception des aciers TWIP et TRIP repose sur le calcul de l'énergie de faute d'empilement [9–11], il a fallu développer une nouvelle méthode de conception pour les alliages de titane permettant de prédire de manière robuste l'occurrence des effets TRIP et TWIP. Comme cela a été présenté dans le chapitre I, les mécanismes de déformation dans les alliages de titane β -métastables sont étroitement liés à la stabilité de la phase β . La transformation de phase puis le maillage et enfin le glissement des dislocations sont favorisés lorsque la stabilité de la phase β augmente. Afin de combiner les effets TRIP et TWIP, tout l'enjeu est donc de pouvoir prédire la stabilité

de la phase β pour être dans la zone de transition entre ces deux mécanismes. Il faut pour cela trouver une méthode permettant de concevoir des alliages avec le bon degré de stabilité. Nous proposons ci-après des paramètres pour aider à la définition de ces alliages.

II.1.1. Paramètres empiriques classiques : e/a et $Mo_{\text{éq}}$

Le premier paramètre tout indiqué pour prédire la stabilité de la phase β est le $Mo_{\text{éq}}$, présenté dans le chapitre I, défini par l'équation suivante [12] :

$$\%Mo_{\text{éq}} = [\text{Mo}] + 0,67[\text{V}] + 0,44 [\text{W}] + 0,28 [\text{Nb}] + 0,22 [\text{Ta}] + 2,9 [\text{Fe}] + 1,6 [\text{Cr}] + 0,77 [\text{Cu}] + 1,11 [\text{Ni}] + 1,43 [\text{Co}] + 1,54 [\text{Mn}] - 1,00 [\text{Al}]$$

Le deuxième paramètre pris en compte est le paramètre e/a , correspondant au ratio d'électrons de valence par atome, défini par l'équation suivante [13]:

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

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 [13], établies de façon empirique dans les années 1920-1930. Ce sont les travaux sur la théorie électronique de Mott et Jones [14], et plus tard de Mujibur-Rahman [15], qui montrent que ce ratio peut être utilisé pour mieux comprendre la stabilité des phases d'un alliage.

Les précédentes études sur les alliages de titane TRIP/TWIP ont permis de fixer des intervalles pour ces deux paramètres, afin de s'approcher de la bonne stabilité de la phase β , à savoir :

- $12 \leq Mo_{\text{éq}} \leq 15$
- $4,12 \leq e/a \leq 4,20$

Cependant ces gammes sont encore trop larges et ne permettent pas de prédire de manière assez précise les mécanismes de déformation qui seront déclenchés lors de la déformation. De plus, si le $Mo_{\text{éq}}$ se montre relativement robuste pour prévoir les évolutions de température de transus β (soit la stabilité haute température de la phase β), il est peu apte à prédire le niveau de stabilité de cette même phase β à basse température, ce qui est le paramètre pertinent pour le développement des alliages TRIP/TWIP. Un autre modèle empirique a donc été utilisé et optimisé afin de permettre une conception plus robuste des alliages de titane TRIP/TWIP : la méthode de conception électronique Bo-Md.

II.1.2. Méthode de conception électronique Bo-Md

Dans les années 80, une méthode de conception électronique appelée « d-electron alloy *design* », a été développée au Japon [16]. Cette méthode servait initialement au développement d'alliages de titane à bas module pour des applications dans le biomédical. Cette méthode, utilisant la notion de « cluster », est une représentation moléculaire hypothétique de la structure cristalline du matériau (cubique centrée pour la phase β du titane) (Figure II-5).

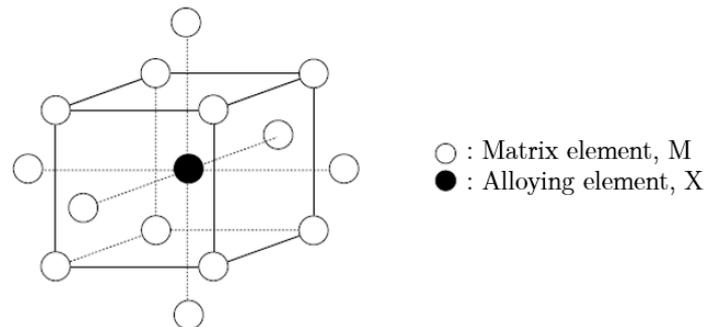


Figure II-5: Modèle de cluster d'un système cubique centré [16,17]

A partir de ce cluster, composé de 15 atomes (comprenant les 1^{er}s et 2nd voisins de l'atome central), deux paramètres électroniques sont calculés. Le premier correspond à la perturbation de l'énergie des orbitales moléculaires d du cluster du titane lorsque l'atome central de titane est remplacé par un élément d'alliage X (Figure II-6). Ce niveau d'énergie des orbitales d est appelé « d orbital energy level » ou « Md » et est exprimé en électron-volts (eV).

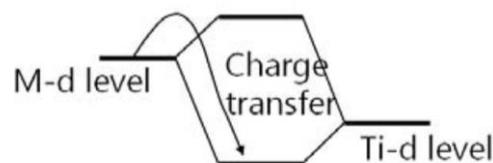


Figure II-6 : Illustration du paramètre de niveau d'énergie des orbitales d « Md » [18]

Il varie systématiquement en fonction du numéro atomique de l'élément X, car il est corrélé à l'électronégativité et au rayon atomique des éléments considérés. Plus les éléments d'alliage sont électronégatifs plus des valeurs de Md seront basses. A l'inverse lorsque le rayon atomique d'un élément augmente, le niveau d'énergie Md du cluster augmente.

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 X et M (M étant ici le titane) (Figure II-7) [19].

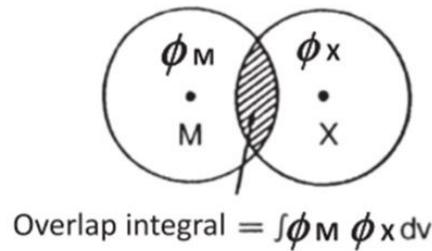


Figure II-7 : Illustration du paramètre B_o , avec ϕ_M et ϕ_X les orbitales atomiques de M et X. B_o est proportionnel à la population de recouvrement entre M et X [18]

Cette force de liaison B_o est calculée sur la base du recouvrement des orbitales entre deux atomes v et v' , selon l'équation suivante [19] :

$$B_o = \sum_l \sum_{ij} C_{il}^v C_{jl}^{v'} \int \psi_i^v \psi_j^{v'*} dv$$

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 B_o augmente, la force de la liaison chimique augmente entre les atomes M et X.

De nombreux autres paramètres ont été proposés pour prédire 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 traduire le comportement d'un alliage. A l'inverse, B_o et M_d proviennent du calcul d'un cluster allié, dans lequel les interactions M-X sont prises en compte. B_o et M_d ont été calculés pour divers systèmes métalliques tels que le Ni [20], Cr [21], Ti [22], Zr [23], Nb [24], Mo [24] et même pour des métaux lourds comme le W [25]. Dans le Tableau II-1 sont référencés les valeurs de B_o et M_d pour des éléments d'alliage X dans le cluster Ti-X.

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

$$\overline{B_o} = \sum X_i \cdot (B_o)_i \text{ et } \overline{M_d} = \sum X_i \cdot (M_d)_i$$

où X_i est la fraction atomique de l'élément i dans l'alliage, $(M_d)_i$ et $(B_o)_i$ 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 II-1 : Paramètres Bo et Md pour des éléments d'alliage dans le cluster (Ti-X) [22]

A partir de ces données, nous considérons dans un premier temps que tous les atomes du cluster de la Figure II-5 sont du titane. Nous calculons les valeurs de Bo et de Md et plaçons ainsi le point du titane pur sur la carte de la Figure II-8, à l'approximation près que les liaisons dans ce cas sont des liaisons métalliques et non purement covalentes comme il est normalement prévu dans le calcul du Bo. Cette approximation est raisonnable car la plupart des éléments d'alliage considérés sont des éléments de transition qui engendrent une hybridation des orbitales d.

Un des atomes du cluster (Figure II-5) est ensuite remplacé par un élément d'alliage M et la perturbation engendrée par cet élément sur les valeurs de Bo et Md du titane pur est ainsi calculée. Ceci permet d'obtenir pour chaque élément d'addition le vecteur de perturbation à partir du point du titane pur (Figure II-8.a). Nous pouvons également remarquer que l'orientation des vecteurs traduit l'effet des différents éléments sur la stabilité de la phase β . En effet en partant du titane pur, les vecteurs des éléments d'alliage dirigés vers la gauche de la carte sont des éléments β -gènes, tandis que les α -stabilisants sont orientés vers la partie en bas à droite. Enfin les éléments neutres pointent vers la droite en haut de la carte. Les différentes zones de la carte dépendent de la classe des alliages (β , $\beta+\alpha$, α) et donc de leur composition chimique, ce qui semble confirmer la validité du modèle de cluster utilisé. Le seul élément d'alliage qui ne respecte pas cette classification est l'étain, considéré comme neutre en termes d'influence sur la phase β à haute température, dont le vecteur a la même direction que celui de l'aluminium, un α -gène. Cependant cet élément d'alliage est connu pour avoir une forte influence sur la stabilité de la phase β à basse température, et donc sur ses mécanismes de déformation [26].

En 1992, Morinaga *et al.* proposent de superposer cette carte de paramètres électroniques (Figure II-8.a) avec les modes de déformation observés expérimentalement (Figure II-8.b) afin de cartographier différents domaines facilitant l'activation de tel ou tel mode de déformation [22]. Ces résultats donnent ainsi accès à la première méthode semi-empirique permettant la conception d'alliages de titane TRIP/TWIP.

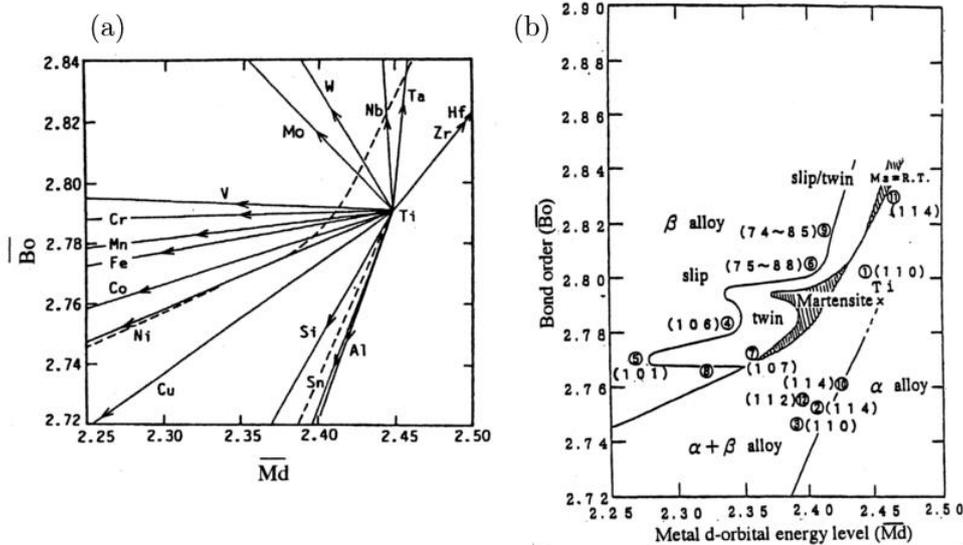


Figure II-8 : (a) Carte $\overline{Bo}-\overline{Md}$ avec les vecteurs d'éléments d'addition (b) Carte $\overline{Bo}-\overline{Md}$ avec les zones de stabilité des différentes phases et pour la phase β les différents mécanismes de déformation. Les valeurs de module d'Young pour chaque alliage représenté sont indiquées entre parenthèses [22]

Cette méthode présente cependant deux limites dues au modèle de cluster utilisé. En effet, dans le cluster seul un atome sur 15 est remplacé par un élément d'alliage. Le modèle est donc théoriquement fiable pour des alliages dilués et majoritairement composé de titane. Ensuite les vecteurs ont été calculés dans le cas d'alliages binaires Ti-X uniquement, l'interaction des éléments d'addition entre eux est donc négligée. Or cette méthode a permis de développer des alliages tertiaires voire quaternaires [5], mais également des alliages fortement alliés comme les alliages à haute entropie (HEA) [27]. Cela peut se comprendre dans le cas des alliages multi-élémentaires dilués dans lesquels l'interaction entre les différents éléments d'alliage peut être raisonnablement considérée comme peu probable. Dans le cas des HEA, le modèle de prédiction s'est montré, contre toute attente, extrêmement robuste dans la mesure où les interactions entre éléments d'alliage ne peuvent plus, dans ce cas, être considérées comme négligeables.

Ce modèle présente également une autre limite importante qui est l'influence des éléments interstitiels sur les mécanismes de déformation, tels que l'oxygène, le carbone ou l'azote. En effet, l'influence de ces éléments sur la stabilité de la phase β n'est pas prédite avec ce modèle. Dans notre étude, cela peut se montrer problématique concernant l'addition accidentelle d'oxygène par exemple, qui entraîne une forte baisse de la température M_s et peut donc conduire à la suppression de l'effet TRIP lorsqu'il est présent en forte quantité. Il est donc important de se montrer particulièrement attentif aux conditions d'élaboration de ces alliages.

Cette carte, bien que constituant un outil très efficace pour la conception d'alliages transformables par déformation, a été établie à partir de résultats de la littérature et comporte donc encore aujourd'hui

de nombreuses zones non explorées. Certains domaines découlent donc d'extrapolations, qu'il sera utile d'affiner au fur et à mesure de notre étude.

Dans cette logique, une carte des mécanismes de déformation plus affinée a été développée au sein du laboratoire, pour concevoir les alliages TRIP/TWIP industrialisables et en ciblant la zone d'instabilité de la phase β , avec comme bornes : $\overline{Bo} \sim 2.76-2.82$ et $\overline{Md} \sim 2.25-2.47$ (Figure II-9). Les microstructures de trempe sont indiquées en rouge, allant d'une phase β à α' lorsque la stabilité de la phase β diminue. La ligne orange ($M_d=RT$), ajoutée au cours de la thèse de Cédrik Brozek, est quant à elle purement empirique et représente le domaine dans lequel il est encore possible de former de la martensite sous contrainte à température ambiante. Elle a été tracée par extrapolation à partir de données expérimentales de la littérature sur différents alliages [5]. Ce domaine orange est donc la zone d'intérêt pour notre étude, puisque l'instabilité de la phase β permet de mettre en compétition ces deux modes de déformation, les effets TRIP et TWIP. L'idée principale qui a conduit au tracé de cette ligne était de retarder au maximum la contrainte de déclenchement associée à la formation de la martensite sous contrainte, afin d'optimiser le compromis entre résistance, écrouissage et ductilité de ces alliages.

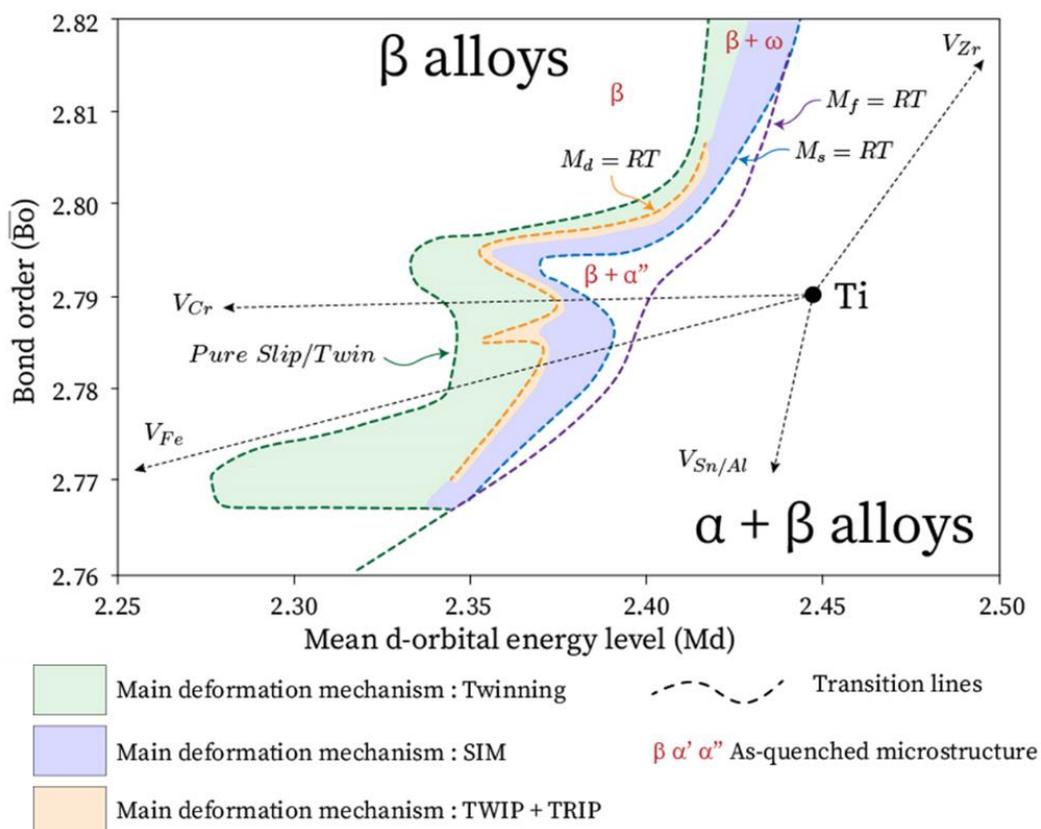


Figure II-9 : Carte \overline{Bo} - \overline{Md} remaniée indiquant les régions où les différents modes de déformation de la phase β sont favorisés et les vecteurs des éléments d'alliages utilisés dans l'étude [5]

II.2. Des alliages modèles aux premières compositions industrialisables

De nombreux alliages de titane TRIP/TWIP ont pu être développés successivement au cours de ces dernières années [28–35]. Dans cette partie, nous proposons une rapide revue des alliages TRIP/TWIP déjà étudiés par l'équipe de métallurgie structurale de l'IRCP et de l'avancée dans la compréhension des mécanismes de déformation. Il est important de noter que les résultats présentés ici ne sont pas une revue complète de la littérature mais un condensé de la façon dont a été abordée l'étude de ces alliages au sein du laboratoire. Nous proposons dans cette partie de présenter les connaissances dont nous disposons au début de notre étude afin de contextualiser ce projet de recherche.

Ces alliages peuvent être classés en deux groupes, les alliages dits de « 1^{ère} génération » correspondant aux alliages de base Ti-Mo, les premiers TRIP/TWIP développés dans la littérature ; puis les alliages dits de « 2^{ème} génération » correspondant aux alliages de base Ti-Cr, plus facilement industrialisables grâce à la suppression du molybdène qui est un élément lourd (densité égale à 10,2). Cette classification peut paraître arbitraire mais correspond, dans les faits, à l'avancée des réflexions vers une industrialisation future de ces alliages. Cette logique oblige bien entendu à une réflexion en profondeur de la nature et de la quantité des éléments d'alliage utilisés et recouvre également des problématiques de mise à l'échelle (« scale-up ») et donc d'élaboration de gros lingots.

II.2.1. « 1^{ère} génération », des alliages modèles de base Ti-Mo

Le premier alliage TRIP/TWIP étudié est le Ti-12Mo (wt%) [28,29]. Cet alliage présente la combinaison des propriétés mécaniques recherchées, à savoir un taux d'écrouissage ainsi qu'une ductilité très élevés, avec près de 50 % de déformation à rupture (Figure II-10). En 2015, le premier alliage ternaire TRIP/TWIP, le Ti-9Mo-6W (wt%), est étudié par Sun *et al.* [32]. A nouveau, cet alliage montre une excellente combinaison de ductilité et d'écrouissage (supérieure au Ti-12Mo) (Figure II-10).

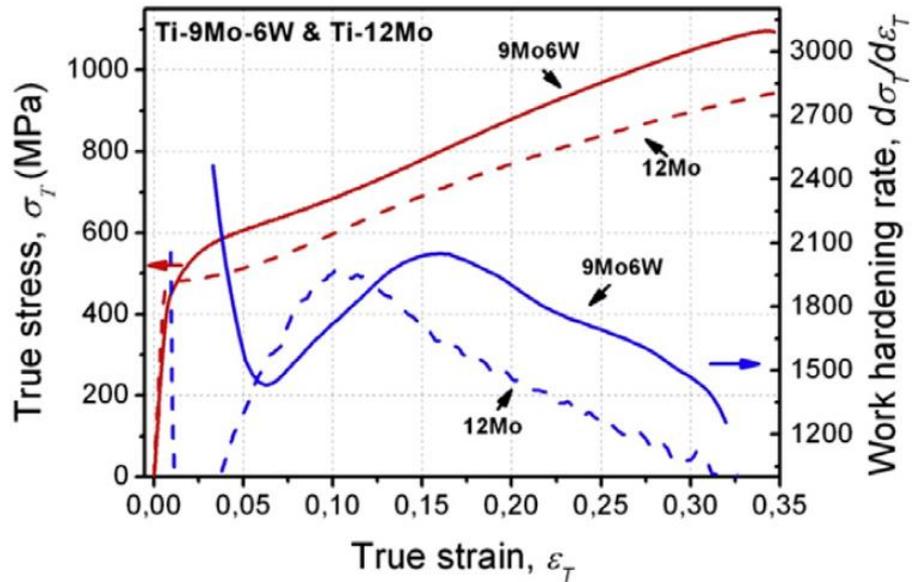


Figure II-10 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-9Mo-6W et du Ti-12Mo sur des états monophasés β après un traitement à 900°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau et (b) les courbes d'érouissage correspondantes en fonction de la déformation vraie [32]

Ces premières observations mettent en évidence la présence des effets TRIP et TWIP et valident la méthode de conception, même dans le cas d'un alliage ternaire, avec la présence d'un réseau dense de macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ (Figures II-11.b et II-12.b) et la présence de martensite induite sous contrainte α'' (Figures II-11.a, en rouge, et II-12.d).

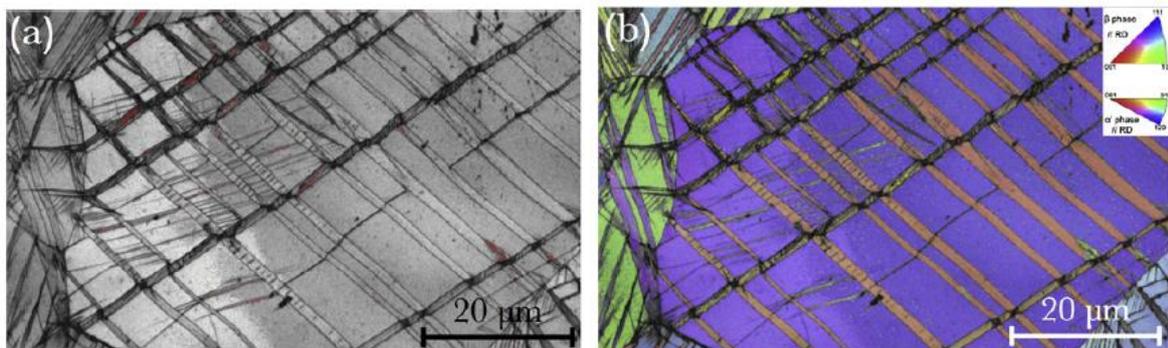


Figure II-11 : Cartographies EBSD d'un échantillon de Ti-12Mo déformé de 5%. (a) Indice de qualité avec la phase α'' indiquée en rouge et (b) cartographie des figures de pôle inverses pour la direction de laminage montrant la présence d'un réseau dense de macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ [28]

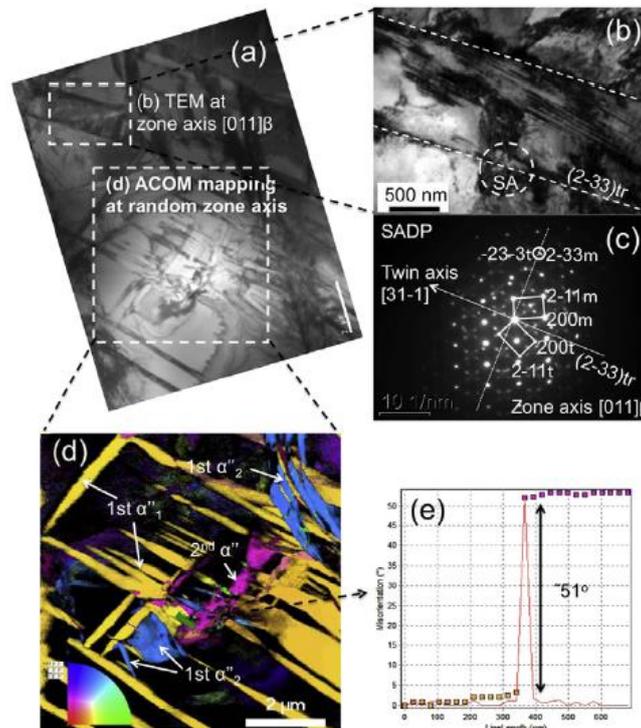


Figure II-12 : Observations des mécanismes de déformation au MET du Ti-9Mo-6W sur un échantillon déformé à 10% : (a) Champs clair, (b) interface d'une macle $\{332\}\langle 113\rangle$ identifiée avec (c) les clichés de diffraction de la zone sélectionnée (SA sur l'image (b)), (d) carte d'orientation obtenue par analyse PACOM-TEM (Precession-Assisted Crystal Orientation Mapping – Transmission Electron Microscopy) de la distribution et de l'orientation de la phase α'' (e) désorientation mesurée entre les phases α'' primaire et secondaire [32]

Malgré un état de départ uniquement monophasé β , les microstructures après déformation sont complexes et multi-échelles, comme le montrent les Figures II-11 et II-12. Ces études préliminaires permettent de proposer un premier schéma des séquences de transformation ayant lieu dans les alliages de titane TRIP/TWIP (Figure II-13). Dans les premiers stades de déformation, des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ majoritairement, et plus occasionnellement $\{112\}\langle 111\rangle$, ainsi que des précipités α'' induits sous contrainte apparaissent. A l'intérieur de ces bandes de déformation primaires, des macles et de la martensite secondaires voire tertiaires ont pu être identifiées. L'écroutissage élevé de ces alliages est alors attribué à ces mécanismes de déformation. En effet, la création de nombreuses interfaces macle/matrice est à l'origine d'un effet Hall-Petch dynamique au cours de la déformation, c'est-à-dire de la réduction du libre parcours moyen des dislocations. Ces interfaces induisent également un effet « composite » dynamique au sein du matériau, à l'origine de la création de nombreuses dislocations, qui contribue également au fort écroutissage de ces alliages [28]. Pour les interfaces matrice/phase α'' , cet effet s'explique par l'hétérogénéité générée par la différence de structure entre ces deux phases. Dans le cas des macles, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'hétérogénéité est induite par la forte anisotropie élastique du titane. En effet, alors que la macle et la matrice présente une même structure,

la forte anisotropie élastique du titane va générer une différence importante de module d'élasticité entre ces deux orientations et donc un contraste mécanique important, à l'origine de l'effet « composite ». Ces incompatibilités semblent être généralement accommodées par la génération de dislocations géométriquement nécessaires aux interfaces [5]. C'est une hypothèse qu'il nous faudra confirmer au cours de notre étude.

Cependant de nombreuses questions subsistent sur l'influence respective de chacun des mécanismes de déformation sur les propriétés mécaniques.

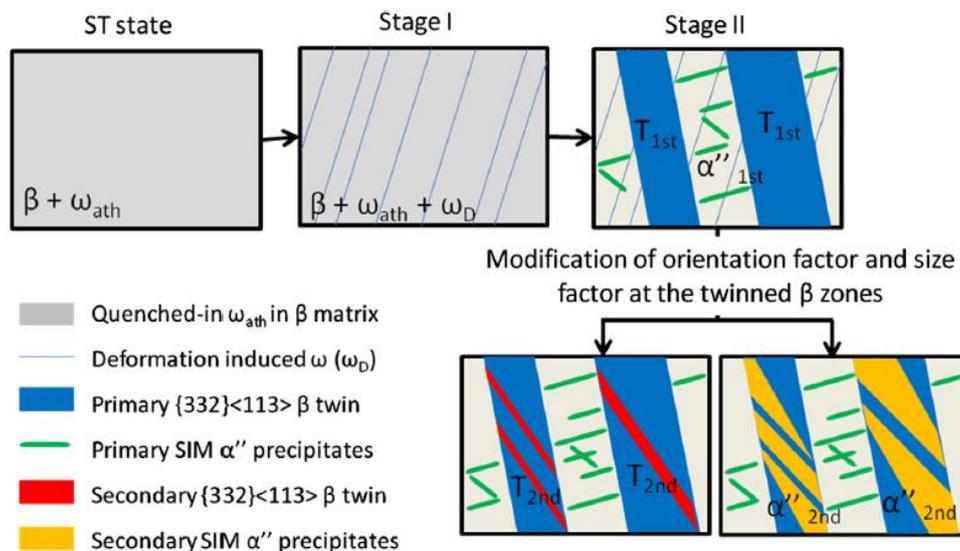


Figure II-13 : Illustration schématique des différentes séquences de transformation dans le Ti-12Mo partant de l'état initial avant déformation à un état déformé à environ 8 % [29]

Malgré leurs excellentes propriétés mécaniques, ces deux alliages présentent une limite majeure : ils sont difficilement industrialisables. En effet le molybdène et le tungstène sont des éléments d'alliage lourds et coûteux mais également très réfractaires, ce qui pose des problèmes au cours de la fusion lorsque la taille des lingots augmente. Ces alliages ne seront donc pas privilégiés pour le développement d'alliages dans le secteur de l'aéronautique.

II.2.2. « 2^{ème} génération », vers des alliages industriels (Ti-Cr)

Le souhait de développer des alliages de titane TRIP/TWIP pour le secteur de l'aéronautique a mené à l'élaboration d'une « 2^{ème} génération » d'alliages TRIP/TWIP, de base Ti-Cr, plus adaptée à l'industrialisation que les bases Ti-Mo. A nouveau, ces alliages sont conçus grâce à la méthode de conception Bo-Md. Au cours d'une précédente thèse (C. Brozek), trois compositions ont principalement été développées : le Ti-8,5Cr-1,5Sn, le Ti-8,5Cr-1,5Al et le Ti-10V-4Cr-1Al (en wt%) [5]. Cette étude a mené au dépôt d'un brevet international en 2016 [36].

Les courbes de traction et d'érouissage de ces alliages, présentées sur la Figure II-14, montrent à nouveau une excellente combinaison de propriétés mécaniques avec une ductilité très élevée, supérieure à 35 % de déformation uniforme, et un fort taux d'érouissage, supérieur à celui du Ti-12Mo. Ces taux d'érouissage, particulièrement élevés, permettent d'atteindre voire de surpasser la résistance mécanique à rupture du Ti-6Al-4V, l'alliage de titane le plus commercialisé aujourd'hui [5].

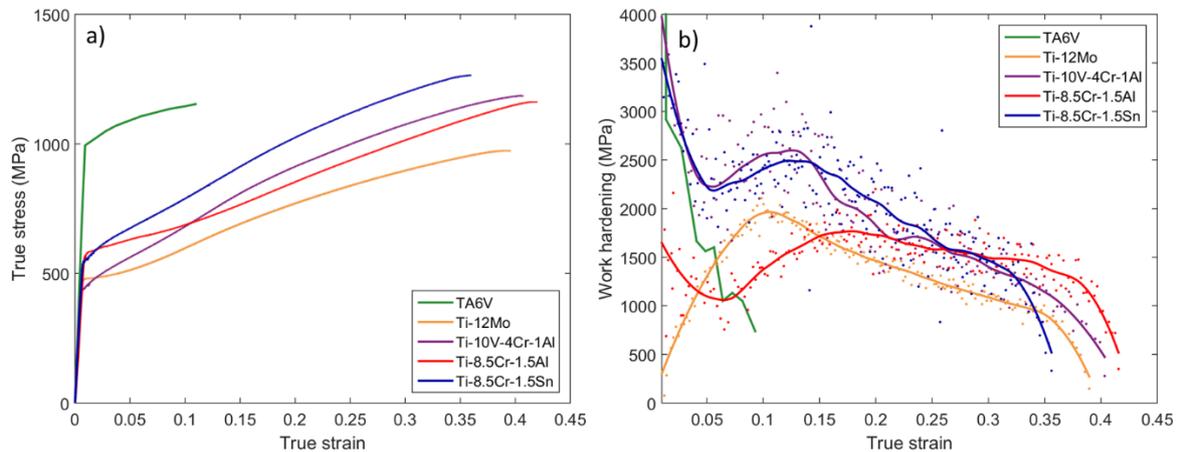


Figure II-14 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies des alliages de base Ti-Cr, du Ti-12Mo traités à 900°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau et du Ti-6Al-4V et (b) courbes d'érouissage correspondantes [5]

L'étude des mécanismes de déformation montre à nouveau la présence d'un réseau dense de macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ et de bandes de martensite α'' induites sous contrainte [5,30,31].

Les courbes de traction et d'érouissage des alliages TRIP/TWIP sont reconnaissables par leur profil qui peut être divisé en deux parties dans le domaine de déformation plastique (Figures II-15.a et b). La première, de la limite d'élasticité à environ 10% de déformation, montre un plateau plus ou moins marqué au cours duquel des macles et de la martensite se créent. Celui-ci est plus ou moins visible selon la dominance des effets TRIP ou TWIP. Ce plateau est généralement attribué à la transformation martensitique comme nous l'avons décrit dans le chapitre I. Pour un alliage présentant un effet TWIP majoritaire, le plateau sera donc moins marqué. La fin de ce plateau induit un saut sur la courbe d'érouissage, attribué au début de la déformation élastique de la martensite formée précédemment. La deuxième partie montre une décroissance linéaire de l'érouissage et est généralement identifiée comme la déformation plastique de la martensite. Le maillage mécanique, quant à lui, semble avoir lieu à tous les stades de la déformation.

Une étude *in-situ* sur le Ti-10V-4Cr-1Al, publiée par Lilensten *et al.*, permet l'observation des mécanismes au cours de la déformation [30]. L'évolution de la quantité de martensite α'' est mesurée grâce à un essai de traction *in-situ* réalisé au synchrotron et est corrélée au taux d'érouissage (Figures

II-15.c et d). L'évolution de la quantité de α'' (en vert sur la Figure II-15.d) peut être divisée en deux domaines, un premier où sa quantité augmente fortement ($\epsilon < 0,08$) et un second ($\epsilon > 0,08$) où la quantité créée est très faible. Ces deux domaines peuvent être corrélés aux deux étapes de déformation plastique repérées sur les courbes de traction et d'écroissage (Figures II-15.a et b). En effet la quantité de martensite α'' augmente dans la première partie de la déformation plastique où le taux d'écroissage croît fortement ($0,055 < \epsilon < 0,118$) et se stabilise lorsque le taux d'écroissage diminue ($\epsilon > 0,118$). Ces résultats confirment que la phase α'' est majoritairement créée dans le premier stade de la déformation plastique et que sa germination semble jouer un rôle important sur le saut d'écroissage observé sur la courbe de la Figure II-15.b. Cependant, à nouveau aucun mécanisme n'est proposé afin de comprendre clairement son influence sur l'écroissage, ainsi que pour le maillage mécanique.

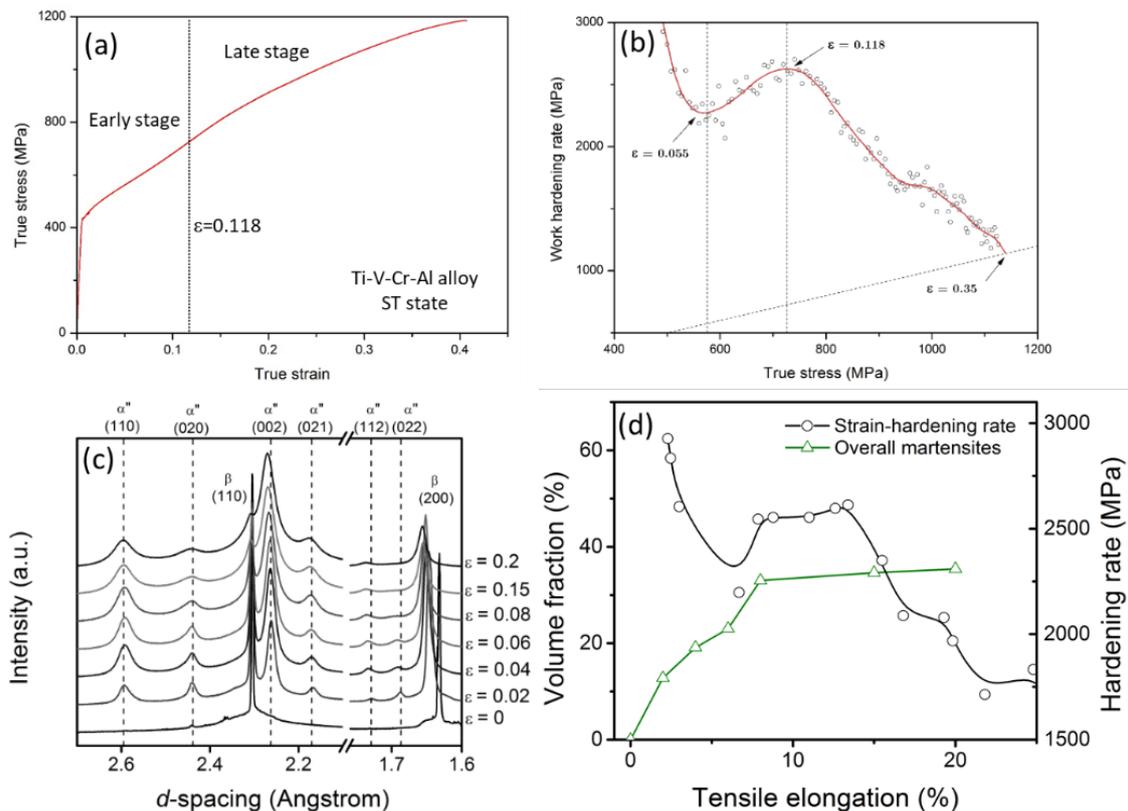


Figure II-15 : (a) Courbe contrainte-déformation vraies et (b) courbe d'écroissage correspondante, (c) diffraction des rayons X au synchrotron au cours d'un essai de traction entre 0 et 20% de déformation et (d) évolution de la quantité de α'' (en vert) quantifié par la méthode Rietveld à partir des données synchrotron et du taux d'écroissage en fonction de la déformation du Ti-10V-4Cr-1Al traité à 760°C 30 minutes et trempé à l'eau [30]

Ces résultats montrent que les propriétés mécaniques évoluent d'un alliage à l'autre, selon le degré de métastabilité de la phase β et donc selon la prédominance des mécanismes de déformation mis en jeu. Afin de prédire au mieux les propriétés mécaniques d'un alliage il semble donc primordial de

comprendre l'influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de déformation et l'influence de ces derniers sur les propriétés mécaniques.

De plus Lilensten *et al.* ont aussi montré que pour chaque grain, un des deux effets, TRIP ou TWIP, est prédominant. Le mécanisme majoritaire peut être prédit grâce au calcul des facteurs de Schmid [30]. Cette observation est particulièrement importante car elle indique que la déformation dans les alliages TRIP/TWIP se fait de manière hétérogène et dépend donc de l'orientation des grains par rapport à l'axe de sollicitation.

Ainsi les séquences de déformation des alliages de titane TRIP/TWIP dépendent de la chimie de l'alliage et évoluent d'un grain à l'autre selon leur orientation. L'hypothèse selon laquelle les alliages de titane TRIP/TWIP est une famille « unifiable », pour lesquels des séquences générales de déformation peuvent être proposées, semble donc particulièrement incorrecte. Il est nécessaire de traiter ces alliages à iso-stabilité et de regarder un ensemble de grains présentant des mécanismes de déformation différents pour comprendre la genèse des propriétés mécaniques d'une composition particulière.

II.3. Une propriété limitant les applications des alliages TRIP/TWIP

Malgré tous ces premiers résultats prometteurs en termes de propriétés mécaniques, un paramètre limite encore l'application des alliages de titane TRIP/TWIP : la limite d'élasticité qui reste inférieure à 600 MPa pour toutes les compositions développées. La limite d'élasticité d'un matériau isotrope dépend de l'ensemble des paramètres présentés dans l'équation suivante [37] :

$$\sigma_{YS} = \sigma_{\rho} + \sigma_{GB} + \sigma_p + \sigma_T + \sigma_{SSE}$$

où σ_{YS} correspond à la limite d'élasticité, σ_{ρ} à l'influence de la densité de dislocations présentes initialement, σ_{GB} (grain boundaries) à l'influence de la taille des grains, σ_p à l'effet de durcissement par la précipitation d'une seconde phase, σ_T (texture) à l'influence de l'orientation des grains et σ_{SSE} (solution strengthening element) au durcissement par solution solide. La somme de cette équation n'est pas à prendre au sens strict mais comme une indication de l'ensemble des paramètres pouvant influencer la limite d'élasticité finale d'un matériau.

Dans le cas où la plasticité est contrôlée par le glissement de dislocations, l'effet Hall-Petch suggère que la réduction de la taille des grains permet d'augmenter la limite d'élasticité. Ce phénomène a également pu être mis en évidence dans le cas d'alliages TRIP/TWIP, mais en dessous d'une taille critique la réduction de la taille des grains rend également le maillage plus compliqué et mène à une

chute de l'écrouissage et de la ductilité [38]. Ces deux paramètres chutent également lorsque le matériau est préalablement écroui afin d'induire des dislocations dans l'état initial. Les alliages de titane sont généralement très texturés, il est donc difficile de jouer sur le facteur σ_T . Il reste donc deux paramètres sur lesquels jouer afin d'augmenter la limite d'élasticité de cette famille d'alliages : le durcissement par solution solide ou par précipitation d'une seconde phase. Pour ce dernier, une étude a déjà montré que la précipitation de la phase ω_{iso} par des traitements flash à basse température permettait d'augmenter de manière significative la limite d'élasticité [39]. Cependant, toujours dans l'optique de tendre vers des alliages industrialisables, les traitements flash sont difficilement adaptables à des gammes industrielles. Cette méthode n'est donc pas retenue.

Le projet de thèse présenté dans ce manuscrit s'est donc porté sur les deux possibilités restantes, tout en cherchant des solutions industrialisables. L'effet de solution solide a tout d'abord été testé en développant de nouveaux alliages de base Ti-Cr auxquels du fer et de l'oxygène, connus pour être des éléments durcissant dans le titane, ont été ajoutés (chapitre III). Par ailleurs, une autre des possibilités visant à augmenter la limite d'élasticité consiste à limiter l'effet TRIP. Dans ces alliages, la transformation martensitique se déclenche au cours de la déformation, et la méthode de conception prédit une température M_d (borne supérieure du « *stress transformation range* ») égale à la température ambiante. Cela signifie que pour un système donné (par exemple Ti-Cr-Sn), la contrainte critique associée à cette transformation est supposément maximisée. Cependant cette approche n'a pas permis jusqu'ici d'obtenir des limites d'élasticité supérieures à 600 MPa. Partant de l'hypothèse qu'il était difficile, voire impossible, de déclencher la transformation martensite à des contraintes supérieures à 600 MPa, nous avons cherché à tendre vers des alliages majoritairement TWIP au cours de la conception, et cela grâce aux éléments d'alliage choisis (chapitre III). Il existe néanmoins de fortes interrogations sur la capacité des alliages à conserver un fort écrouissage sans les apports de l'effet TRIP (chapitre IV).

Le deuxième axe de recherche s'est porté sur une approche complémentaire reposant sur l'optimisation microstructurale. Nous avons donc cherché à transposer l'ensemble des approches à des états microstructuraux plus complexes et en particulier aux microstructures biphasées. Nous nous sommes plus spécialement intéressés à la précipitation de la phase α , en abordant les aspects liés à la conception « phase à phase » et aux propriétés des alliages sur la base des interactions entre les macles et les particules (chapitre V).

En parallèle, la compréhension des mécanismes de déformation est restée au cœur de l'étude afin de pouvoir notamment expliquer les différences d'écrouissage d'un alliage à l'autre et ainsi connaître et maîtriser les facteurs permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages de titane

TRIP/TWIP. Tirant profit des nouveaux alliages développés présentant un effet TRIP réduit, nous avons entrepris de décorrélérer l'influence des différents mécanismes de déformation sur les propriétés mécaniques. Enfin, afin de pouvoir transposer ces améliorations au développement de nouveaux alliages, nous avons cherché à rationaliser l'évolution des mécanismes de déformation, et donc des propriétés mécaniques macroscopiques, en proposant de nouveaux paramètres de conception pouvant être pris en compte en addition de la méthode Bo-Md, afin de prédire le comportement des alliages TRIP/TWIP au cours de la déformation selon leur composition chimique.

Références

- [1] Sarre B. Étude et simulation du comportement et de la rupture d'une liaison soudée autogène en TA6V [Thèse de doctorat]. Université de Technologie de Troyes; 2017.
- [2] Taylor GI, Elam CF. The Distortion of Iron Crystals. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 1926;112:337–361.
- [3] Sun D, Li M, Zou Y, et al. A model for dynamic recovery of bcc structure. *Chin. Sci. Bull.* 1997;42:1211–1215.
- [4] Zerilli FJ, Armstrong RW. Dislocation mechanics based constitutive equation incorporating dynamic recovery and applied to thermomechanical shear instability. *AIP Conf. Proc. Amherst, Massachusetts (USA): AIP;* 1998. p. 215–218.
- [5] Cédrik Brozek. Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage [Thèse de doctorat]. Université Pierre et Marie Curie; 2017.
- [6] Grässel O, Krüger L, Frommeyer G, et al. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application. *Int. J. Plast.* 2000;16:1391–1409.
- [7] Jacques PJ, Furnémont Q, Lani F, et al. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. Characterization and mechanical testing. *Acta Mater.* 2007;55:3681–3693.
- [8] Idrissi H, Renard K, Ryelandt L, et al. On the mechanism of twin formation in Fe–Mn–C TWIP steels. *Acta Mater.* 2010;58:2464–2476.
- [9] Grässel O, Krüger L, Frommeyer G, et al. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application. *Int. J. Plast.* 2000;16:1391–1409.
- [10] De Cooman BC, Estrin Y, Kim SK. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Mater.* 2018;142:283–362.
- [11] Gil Sevillano J, van Houtte P, Aernoudt E. Large strain work hardening and textures. *Prog. Mater. Sci.* 1980;25:69–134.
- [12] Bania PJ. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *JOM.* 1994;46:16–19.
- [13] Hum-Rothery, W. *Electrons, Atoms, Metals and Alloys.* Dover Publications. 1948.
- [14] Mott S NF, Jones H. *The theory of the properties of metals and alloys.* New York : Dover Publications; 1958.
- [15] Rahman SMM. The role of the electrons-per-atom ratio in the structural stability of certain binary alloys. *J. Phys. F Met. Phys.* 1983;13:303–309.
- [16] Morinaga M, Yukawa N, Adachi H. *New Phacomp and its Applications to Alloy Design. Superalloys.* 1984;523–532.
- [17] Morinaga M, Yukawa N, Maya T, et al. *Theoretical Design of Titanium Alloys. Sixth World Conf. Titan. III 1601.* 1988;

- [18] Morinaga M. Alloy Design Based on Molecular Orbital Method. *Mater. Trans.* 2016;57:213–226.
- [19] Mulliken RS. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* 1955;23:1833.
- [20] Morinaga M, Yukawa N, Adachi H. Alloying effect on the electronic structure of Ni₃Al. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1984;53:653.
- [21] Matsumoto Y, Morinaga M, Nambu T, et al. Alloying effects on the electronic structure of chromium. *J Phys Condens Matter.* 1996;8:3619.
- [22] Morinaga M, Kato M, Kamimura T, et al. Titanium '92, Science and Technology - Volume I. Froes FH, editor. TMS; 1992.
- [23] Shibutani H, Morinaga M, Kikuchi K. Alloying Effect on the Electronic Structure of Zirconium Alloys. *J At. Energy Soc Jpn.* 1998;40:70.
- [24] Inoue S, Saito J, Morinaga M, et al. Alloying effect on the electronic structures of Nb and Mo. *J Phys Condens Matter.* 1994;6:5081.
- [25] Yukawa H, Maeda M, Morinaga M, et al. No Title. *Bull Soc Discret Var. Xα.* 2000;13.
- [26] Bignon M, Bertrand E, Tancret F, et al. Modelling martensitic transformation in titanium alloys: The influence of temperature and deformation. *Materialia.* 2019;7:100382.
- [27] Lilensten L, Couzinié J-P, Bourgon J, et al. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity. *Mater. Res. Lett.* 2017;5:110–116.
- [28] Marteleur M, Sun F, Gloriant T, et al. On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scr. Mater.* 2012;66:749–752.
- [29] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, 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 Mater.* 2013;61:6406–6417.
- [30] Lilensten L, Danard Y, Brozek C, et al. On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy. *Acta Mater.* 2019;162:268–276.
- [31] Brozek C, Sun F, Vermaut P, et al. A β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical properties. *Scr. Mater.* 2016;114:60–64.
- [32] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, et al. A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility. *Scr. Mater.* 2015;94:17–20.
- [33] Sadeghpour S, Abbasi SM, Morakabati M, et al. A new multi-element beta titanium alloy with a high yield strength exhibiting transformation and twinning induced plasticity effects. *Scr. Mater.* 2018;145:104–108.
- [34] Ren L, Xiao W, Ma C, et al. Development of a high strength and high ductility near β -Ti alloy with twinning induced plasticity effect. *Scr. Mater.* 2018;156:47–50.

- [35] Gao J, Huang Y, Guan D, et al. Deformation mechanisms in a metastable beta titanium twinning induced plasticity alloy with high yield strength and high strain hardening rate. *Acta Mater.* 2018;152:301–314.
- [36] Peltier B, Brozek C, Millet Y, et al. Pièce de turbomachine comportant un alliage à base de titane. 2016.
- [37] Wu Z, Bei H, Pharr GM, et al. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Mater.* 2014;81:428–441.
- [38] Wang WL, Wang XL, Mei W, et al. Role of grain size in tensile behavior in twinning-induced plasticity β Ti-20V-2Nb-2Zr alloy. *Mater. Charact.* 2016;120:263–267.
- [39] Sun F, Nowak S, Gloriant T, et al. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy. *Scr. Mater.* 2010;63:1053–1056.

Chapitre III : Vers la « 3^{ème} génération » d'alliages TRIP/TWIP : la question de la limite d'élasticité

Dans le **chapitre III**, une nouvelle approche est proposée et discutée afin de pouvoir augmenter la limite d'élasticité des alliages de titane TRIP/TWIP. Celle-ci consiste à prendre en compte, en plus des effets électroniques, les effets de solution solide associés au choix des éléments d'alliage. En utilisant la méthode de conception Bo-Md décrite dans le chapitre précédent, de nouveaux alliages ont été développés en utilisant le fer et l'oxygène comme éléments d'alliages supplémentaires en raison de leur fort pouvoir durcissant. L'effet respectif de ces deux éléments particuliers a été testé sur la base d'un travail de criblage important (13 alliages). Ceci a permis de sélectionner deux nuances pour une étude plus approfondie de leurs propriétés mécaniques, afin d'expliquer les spécificités de cette « 3^{ème} génération » d'alliages de titane TRIP/TWIP.

Chapitre III : Vers la « 3^{ème} génération » d'alliages TRIP/TWIP : la question de la limite d'élasticité.....	77
Introduction.....	79
III.1. L'effet de solution solide : choix des éléments d'alliage et conception de nouveaux alliages .	80
III.1.1. Choix des éléments d'alliage pour l'effet de solution solide.....	81
III.1.1.1. Par ajout contrôlé d'oxygène	81
III.1.1.2. Par ajout contrôlé de fer	81
III.1.2. Conception de nouveaux alliages.....	82
III.2. Elaboration et caractérisation des états de référence.....	93
III.2.1. Détermination de la température de transus β	93
III.2.2. Mise en œuvre d'une gamme d'élaboration optimisée pour les alliages Ti-7Cr-1Al-1Fe et Ti-7Cr-1Sn-1Fe	95
III.3. Analyse des microstructures initiales « brutes de trempe ».....	96
III.3.1. Analyse des phases présentes après trempe et des paramètres de maille	96
III.3.2. Mesure de la taille des grains dans l'état β -métastable	97
III.3.3. Analyse de la texture cristallographique.....	98
III.4. Propriétés mécaniques en traction	101
III.5. Analyse des mécanismes de déformation impliqués.....	103
III.5.1. Analyse de l'effet TWIP par EBSD.....	104
III.5.2. Effet TRIP, un mécanisme de déformation secondaire.....	106
III.6. Un nouveau paramètre de conception	111
Conclusion	115
Références.....	117

Introduction

Dans ce chapitre nous avons travaillé sur un axe d'optimisation de la méthode de conception actuellement utilisée, qui ne s'appuie pour le moment que sur le calcul des paramètres électroniques B_0 et M_d . Dans cette logique, notre attention s'est plus particulièrement portée sur le durcissement par effet de solution solide. Pour cela, deux éléments d'alliage particuliers, connus pour induire un durcissement important de la phase β , ont été sélectionnés : le fer et l'oxygène. Le choix de ces deux éléments d'alliage n'est pas anodin puisqu'ils influencent fortement la stabilité de la phase β et de la température M_s (martensite start) respectivement. Ils sont donc potentiellement susceptibles d'induire une évolution importante des mécanismes de déformation. Par conséquent, leur ajout nécessite un très bon contrôle de leur teneur au cours de l'élaboration. Notons également que l'influence de l'oxygène ne peut pas être prédite par la méthode B_0 - M_d , et nécessite donc de s'appuyer sur des résultats purement empiriques.

L'ensemble de l'étude sur les différents matériaux a été effectuée à partir de barres forgées à chaud de 200g environ, élaborées et mises en forme par TIMET UK à Birmingham. Au total, un nombre conséquent d'alliages différents a été testé au cours de l'ensemble de ce travail ; tous n'ont néanmoins pas pu être analysés ici dans le détail. Ainsi, après une rapide présentation de l'ensemble des compositions développées au cours de cette thèse, les deux nuances présentant le meilleur compromis entre leur facilité d'élaboration et leurs propriétés mécaniques macroscopiques ont été retenues pour des études plus approfondies : le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1Al-1Fe (en %mass), tous deux avec 1100 ppm d'oxygène.

Avant d'étudier en détails les mécanismes de déformation, une caractérisation complète des états métallurgiques de nos alliages a été réalisée. Les états initiaux correspondent aux alliages considérés avant déformation. Dans cette partie du travail, les alliages ont tous été étudiés dans leur état microstructural β -métastable ; cela implique que la microstructure finale est issue d'une trempe rapide après un traitement dans le domaine β à haute température. La gamme d'élaboration ainsi que les microstructures initiales sont détaillées.

III.1. L'effet de solution solide : choix des éléments d'alliage et conception de nouveaux alliages

Dans le but d'améliorer la limite d'élasticité des alliages TRIP/TWIP, nous avons cherché à introduire un effet de solution solide supplémentaire à partir de systèmes pour lesquels nous disposons déjà de données expérimentales importantes. Pour cela, nous avons fait le choix de partir de deux nuances de la « 2^{ème} génération » développées au cours d'une précédente thèse : les alliages Ti-8,5Cr-1,5Sn et le Ti-8,5Cr-1,5Al (en %mass) [1]. Il est important de noter qu'à l'origine, au cours de l'élaboration de ces deux alliages particuliers (thèse de C. Brozek), la quantité d'oxygène avait été soigneusement contrôlée et volontairement maintenue à des valeurs qui n'excédaient pas 500 ppm. Cette précaution permettait, en outre, de se rapprocher au mieux des conditions prédites par la seule méthode Bo-Md, qui ne permet pas de prédire l'influence de la teneur en oxygène. Les propriétés mécaniques en traction de ces deux alliages sont données sur la Figure III-1. Nous pouvons noter qu'ils présentent déjà d'excellentes propriétés d'écroutissage, de résistance à la rupture et de déformation, cependant les limites d'élasticité observées se situent autour de 550 MPa, ce qui constitue des valeurs encore trop modestes pour envisager des applications dans le secteur de l'aéronautique.

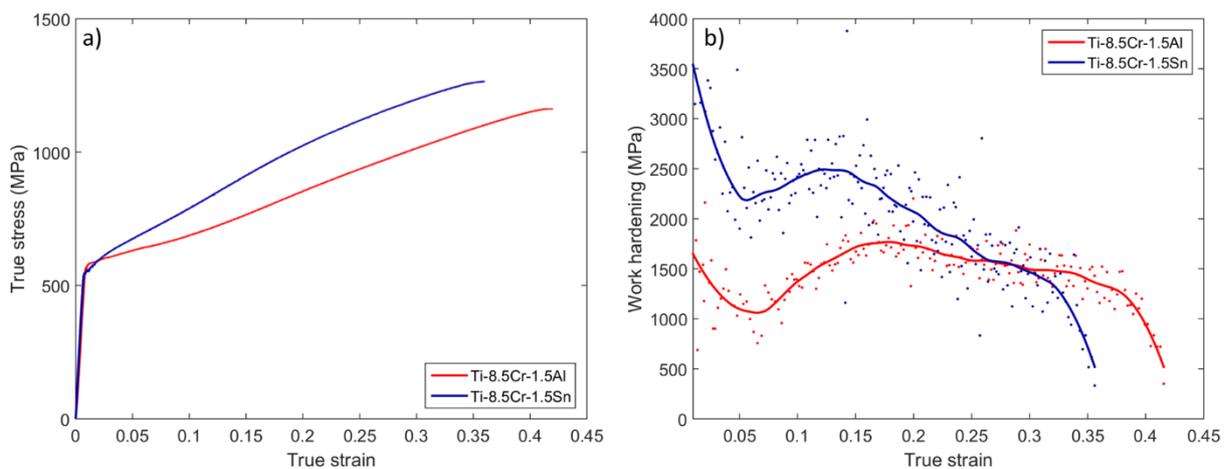


Figure III-1 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-8,5Cr-1,5Al et du Ti-8,5Cr-1,5Sn traités à 900°C 30min sous Ar trempés à l'eau, testés à $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante, et (b) les courbes d'écroutissage correspondantes [1]

Dans la mesure où nous disposons d'un nombre important d'informations, à la fois sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de déformation de ces deux différentes nuances industrialisables [1], nous nous sommes donc attachés ici à une approche spécifique visant à augmenter leur limite d'élasticité par un effet de solution solide supplémentaire. Nous avons choisi deux éléments d'alliages additionnels, le fer et l'oxygène, de manière à étudier l'influence de la forte distorsion élastique induite par ces deux éléments sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de

déformation. L'idée sous-jacente était de pouvoir compléter l'approche de conception Bo-Md par l'ajout éventuel de paramètres de conception supplémentaires plus spécifiquement liés avec des effets élastiques et en complément des effets chimiques.

III.1.1. Choix des éléments d'alliage pour l'effet de solution solide

III.1.1.1. Par ajout contrôlé d'oxygène

Le premier élément choisi afin d'augmenter la limite d'élasticité est l'oxygène. Le principal enjeu ici est de se rapprocher des taux d'industriels, puisque les lingots développés jusqu'à maintenant ne contenaient que 500 ppm d'oxygène, ce qui n'est pas viable pour l'élaboration de lingots de grande taille. A cela s'ajoute le fait que l'oxygène présente un double avantage : c'est un élément connu pour durcir fortement les alliages de titane, au prix de faibles ajouts, et qui permet d'augmenter la contrainte seuil de déclenchement de l'effet TRIP en abaissant la température M_s et donc, par conséquence, la température critique associée à la formation de martensite par déformation (M_d). Cependant, cet élément, qui se place dans les sites interstitiels, est également connu pour induire rapidement une fragilisation de la phase β lorsqu'il est utilisé en grande quantité [2]. De plus, nous savons que l'obtention des effets combinés TRIP et TWIP, requière une température M_d proche de la température ambiante afin de pouvoir déclencher la transformation martensitique. Or l'ajout d'une grande quantité d'oxygène déstabilise la phase α'' et diminue la température M_d , pouvant ainsi rapidement entraîner une suppression de l'effet TRIP [3]. Une précédente étude au sein du laboratoire sur des alliages de base Ti-Cr-Sn a, par ailleurs, permis d'établir qu'au-dessus de 2000 ppm d'oxygène l'effet TRIP était supprimé pour ces alliages. Sur cette base, la quantité de l'oxygène que nous avons ici ciblé dans les alliages développés est comprise entre 1000 ppm et 1100 ppm, afin de durcir la microstructure par effet de distorsion et d'induire une augmentation de la contrainte seuil de déclenchement de la transformation martensitique, tout en conservant une marge de sécurité en cas de prise d'oxygène au cours des différents traitements thermiques. Rappelons qu'une des difficultés repose sur le fait que l'influence de l'oxygène ne peut pas être prédite par la méthode Bo-Md et qu'il n'existe que très peu de résultats disponibles dans la littérature sur ce point précis.

III.1.1.2. Par ajout contrôlé de fer

Le second élément d'alliage sélectionné afin de durcir la phase β est le fer. Ce dernier est, à l'instar de l'oxygène, connu pour induire un effet important de solution solide sur la phase β du titane avec l'ajout de faibles quantités ; ce qui présente par ailleurs l'avantage de diminuer la quantité totale d'éléments d'alliage. Le fer présente cependant deux limites pour l'élaboration. C'est, tout d'abord, un élément qui influence fortement la stabilité de la phase β . Il pose donc un souci de robustesse lors de la

conception ; une faible erreur d'ajout ou un gradient de composition dans le lingot peut entraîner assez rapidement une grande différence de stabilité chimique de la phase β . Ensuite, au cours des étapes d'élaboration, le fer présente une forte tendance à ségréger chimiquement. Ce sont des données importantes à prendre en compte dans les problématiques de mise à l'échelle industrielle de nouveaux alliages. En effet, celles-ci reposent sur l'élaboration par fusion et la mise en forme de lingots de fort diamètre qui engendrent inévitablement des gradients de compositions chimiques dans le sens radial et longitudinal. La présence, dans la composition des alliages, d'éléments « critiques » (modifiant notablement la stabilité de la microstructure) pouvant possiblement ségréger doit donc faire partie, à part entière, de la réflexion préalable à la sélection d'un alliage particulier pour de potentielles applications industrielles. Afin de limiter ce phénomène au cours de l'élaboration à l'échelle industrielle, une limite de 1 %mass a été fixée, en accord avec TIMET, pour le développement des nouvelles nuances.

III.1.2. Conception de nouveaux alliages

A partir des deux alliages de référence, le Ti-8,5Cr-1,5Sn et le Ti-8,5Cr-1,5Al, de nouvelles compositions ont été développées, grâce à la méthode Bo-Md décrite dans le chapitre II. Nous cherchons ainsi à augmenter la limite d'élasticité de ces alliages en ajoutant du fer et de l'oxygène pour leurs effets décrits précédemment, en ajustant le pourcentage des autres éléments afin de conserver les effets TRIP et TWIP. L'ensemble des compositions testées au cours de cette thèse sont référencées en pourcentage massique dans le Tableau III-1 ci-dessous et placés sur la carte Bo-Md de la Figure III-2.

Dans le Tableau III-1, les alliages, identifiés par un numéro de lingot TIMET, sont classés selon leur composition chimique ou leur température de 2^{ème} laminage. Ce paramètre sera présenté plus en détail dans la partie III.2.2 lors de la présentation de la gamme de traitements thermomécaniques, mais il n'a pas montré d'influence sur les propriétés mécaniques finales. Il ne sera donc pas discuté dans la suite de cette partie. Les températures de transus β mesurées et les paramètres de conception (Mo_{eq} , e/a , valeurs de Bo et Md) sont également indiqués.

N° lingot Timet	Température du 2 ^{ème} laminage (°C)	Composition (%mass)						T _β (°C)	Mo _{eq}	e/a	Bo	Md
		Cr	Al	Sn	Fe	Zr	O					
3233	700	6.5	1.5	0	1	0	0.05	770	11.8	4.127	2.779	2.370
3233	900	6.5	1.5	0	1	0	0.05	770	11.8	4.127	2.779	2.370
3234	700	5.5	1.5	0	1.5	0	0.05	790	11.65	4.125	2.778	2.373
3234	900	5.5	1.5	0	1.5	0	0.05	790	11.65	4.125	2.778	2.373
3235	700	6.5	1	0	1	0	0.05	765	12.3	4.136	2.782	2.372
3235	900	6.5	1	0	1	0	0.05	765	12.3	4.136	2.782	2.372
3276	700	6.5	1	0	1	0	0.05	765	12.3	4.136	2.782	2.372
3277	900	6.5	1	0	1	0	0.05	765	12.3	4.136	2.782	2.372
3278	700	6.5	1	0	1	0	0.11	785	12.3	4.136	2.782	2.372
3279	900	6.5	1	0	1	0	0.11	785	12.3	4.136	2.782	2.372
3280/3297/3298	700	7	1	0	1	0	0.11	780	13.1	4.145	2.782	2.368
3295	700	7	0	1	1	0	0.11	745	14.1	4.165	2.786	2.369
3296/3311	700	7	0	1.5	1	0	0.11	745	14.1	4.166	2.785	2.369
3327	700	7	0.5	0.7	1	0	0.1	760	13.6	4.155	2.783	2.368
3328	700	7	0	1.5	0.8	0	0.1	750	13.52	4.159	2.785	2.371
3329	700	7	0	1.5	1.2	0	0.1	750	14.68	4.173	2.785	2.366
3367	700	7	0	0.5	1.2	0	0.1	*	14.68	4.172	2.787	2.368
3368	700	7	0	1	1.2	0	0.1	*	14.68	4.172	2.786	2.367
3369	700	7	0	1	1	0.5	0.1	*	14.1	4.166	2.787	2.371
3370	700	7	0	1	1	1	0.1	*	14.1	4.166	2.788	2.372

Tableau III-1 : Liste de l'ensemble des alliages développés par la méthode de conception Bo-Md en pourcentage massique, avec les températures de transus β mesurées et les paramètres électroniques correspondants. (Les températures de T_{β} signalées par une étoile n'ont pas été mesurées par faute de temps)

Dans cette partie, l'étude microstructurale complète réalisée sur chacun de ces alliages ne sera présentée ; celle-ci sera détaillée plus loin dans ce chapitre sur les deux compositions ciblées à la suite à cette étude. Nous détaillons principalement les propriétés mécaniques obtenues en traction pour l'ensemble de ces nuances sur des états monophasés β , présentant des tailles de grain identiques ($\sim 100 \mu\text{m}$), afin d'illustrer la démarche suivie pour arriver à la sélection des deux alliages qui ont semblés les plus prometteurs par leur compromis entre la robustesse du procédé d'élaboration par fusion et les propriétés mécaniques ciblées. Contenu du nombre d'alliages étudiés, certains de ces essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes droites, comme décrit dans l'Annexe 4, entraînant une rupture hors de l'extensomètre et donc une sous-estimation du taux de déformation. Néanmoins, la propriété ciblée dans cette partie du travail étant la limite d'élasticité, cela ne nous a pas paru pénalisant. Malgré tout, les taux de déformation sous-estimés sont indiqués par des étoiles dans la légende sur les courbes de traction et dans les tableaux de propriétés mécaniques. Au minimum, trois essais de traction concordants ont été réalisés.

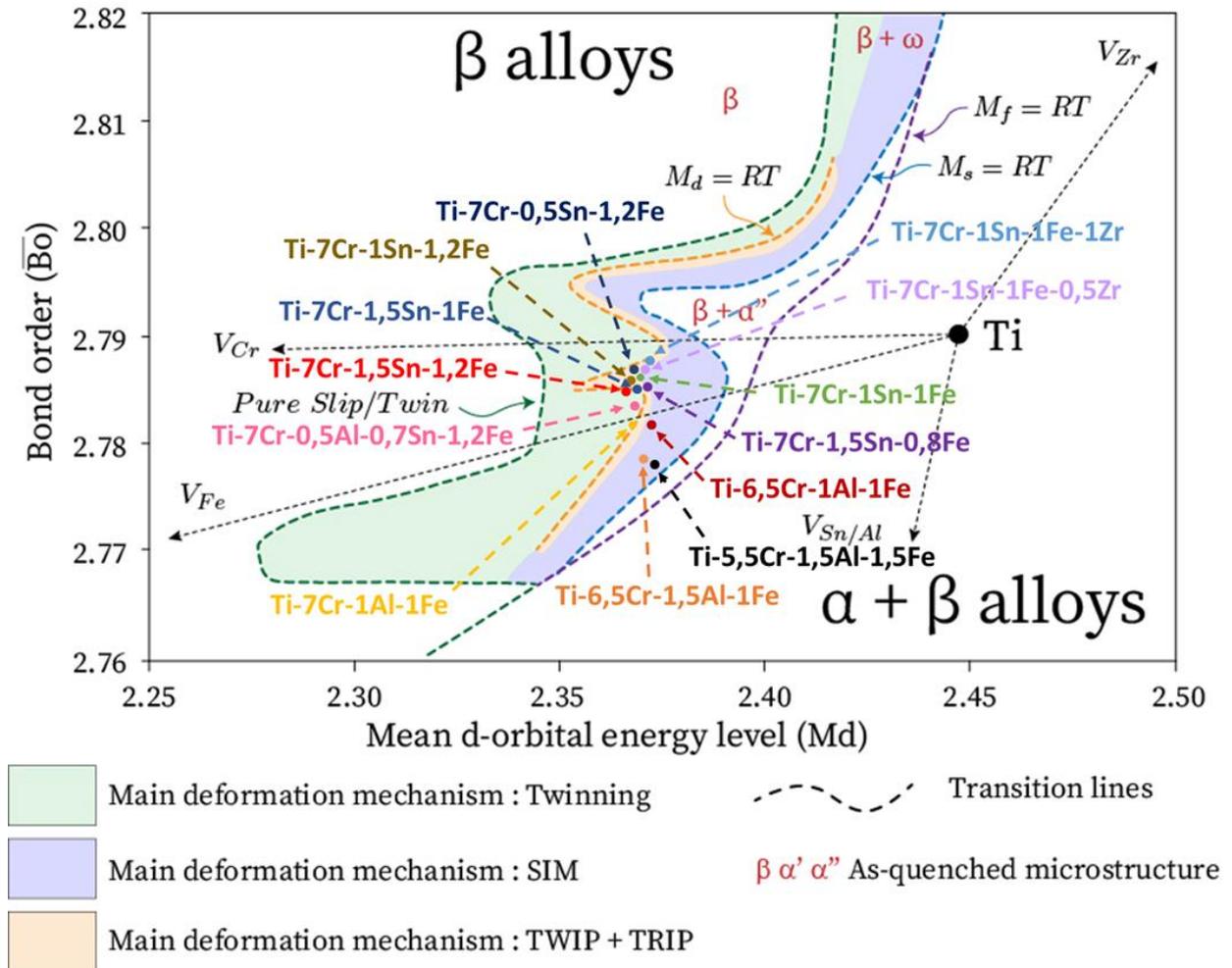


Figure III-2 : Carte Bo-Md avec les vecteurs des éléments d'alliage utilisés et la position des alliages développés

Tout d'abord, afin de tester l'influence de l'oxygène, une des nuances développée, le Ti-6,5Cr-1Al-1Fe, a été élaborée avec deux teneurs différentes, respectivement fixées à 500 ppm et 1100 ppm. La comparaison des courbes de traction est donnée sur la Figure III-3 et dans le Tableau III-2. Nous pouvons noter que l'ajout de 600 ppm d'oxygène entraîne une augmentation 80 MPa de la limite d'élasticité et que cet effet semble être corrélé à une disparition notable du plateau de contrainte associé à la présence de l'effet TRIP. Ceci semble confirmer le fait que l'oxygène agisse comme un inhibiteur de la transformation martensitique sous contrainte, de par sa grande capacité à abaisser la température M_s . Cela permet également de valider une des hypothèses initiale de notre étude, à savoir qu'en limitant l'effet TRIP il est possible d'augmenter la limite d'élasticité. Ces résultats ne permettent cependant pas d'évaluer l'influence propre de l'oxygène sur la contrainte de déclenchement liée au maillage mécanique. La littérature rapporte néanmoins que cet élément peut se comporter comme une barrière à la germination des macles mécaniques par effet de distorsion et ceci en raison de sa nature interstitielle [4,5]. C'est un effet qui peut possiblement expliquer la baisse

d'écroissage observée lorsque la teneur augmente. De fait, nous pouvons supposer que la fraction volumique de macles induite dans l'alliage Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0,11O est peut-être inférieure à celle observée dans l'alliage Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0,05O. En définitive, l'ajout de 600 ppm d'oxygène permet de se rapprocher des taux industriels et d'augmenter la limite d'élasticité en limitant la présence de l'effet TRIP. Il nous a cependant paru déraisonnable de pousser plus en avant les études systématiques sur les effets de cet élément d'addition pour une raison principale qui repose sur l'extrême difficulté de contrôler avec précision ses teneurs dans les différents alliages. La gamme thermomécanique utilisée, qui sera présentée dans la partie III.2.2, comprend des traitements thermiques à haute température qui engendrent des modifications insuffisamment contrôlées des teneurs en oxygène. Pour la suite de l'étude et malgré les faibles connaissances sur cet aspect, il nous est apparu raisonnable de fixer des teneurs en oxygène voisines de 1100 ppm pour les nuances développées, de manière à travailler le plus près possible des conditions d'élaboration à l'échelle industrielle.

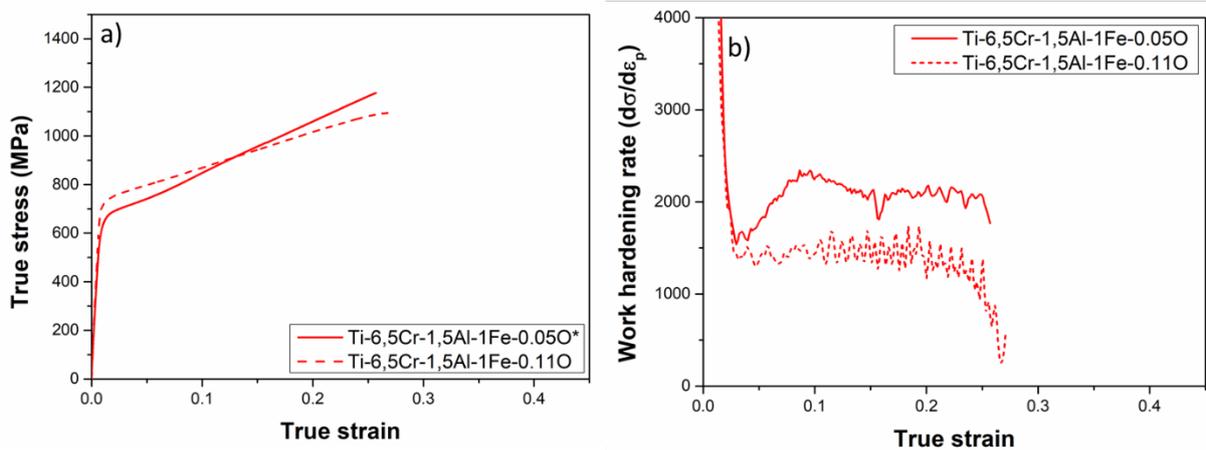


Figure III-3 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0,05O et du Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0,11O traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau, testés à $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante et (b) les courbes d'écrouissage correspondantes

Alliage (en %mass)	E (GPa)	R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	ε _{uniforme}
Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0.05O	80	630	1180	0.25*
Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0.11O	91	710	1095	0.27

Tableau III-2 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0,05O et du Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0,11O traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau (* : rupture hors de l'extensomètre)

Après cela, le Ti-7Cr-1Al-1Fe a été développé, à partir du Ti-8,5Cr-1,5Al, en rajoutant du fer en élément substitutionnel. Cela correspond à une substitution du chrome par le fer, soit une augmentation de la distorsion élastique de la phase β à iso-stabilité sur la carte Bo-Md (Figure III-2). Notons que la nouvelle nuance, Ti-7Cr-1Al-1Fe, présente, en plus de cet effet de substitution, une teneur en oxygène de 1100

ppm, au lieu de 500 ppm pour l'alliage de référence. Les propriétés mécaniques obtenues pour ces deux alliages sont données sur la Figure III-4 et dans le Tableau III-3.

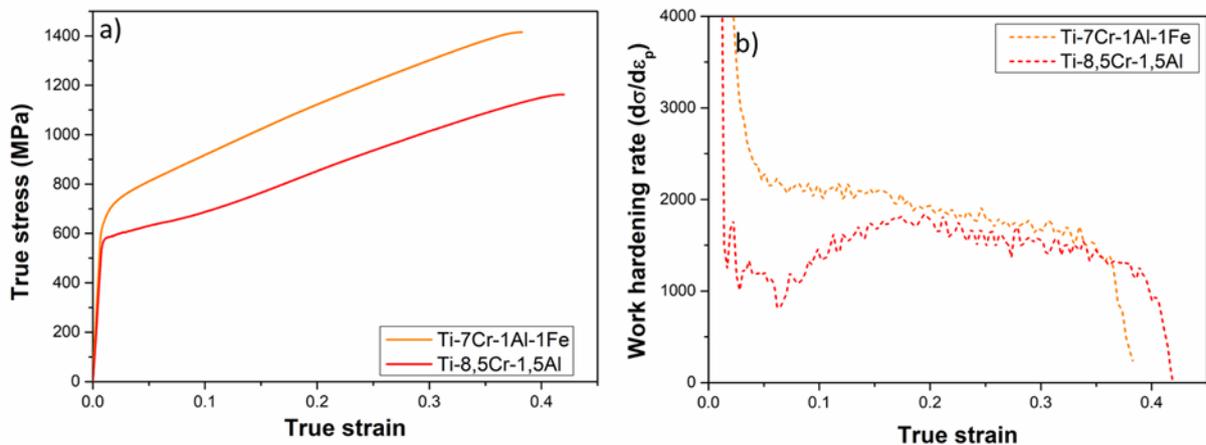


Figure III-4 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C 15 minutes sous Ar trempé à l'eau et du Ti-8,5Cr-1,5Al traité à 900°C 30 minutes sous Ar trempé à l'eau, testés à $1,7.10^{-3} s^{-1}$ à température ambiante et (b) les courbes d'écroissage correspondantes

Alliage (en %mass)	E (GPa)	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	ε _{uniforme}
Ti-8,5Cr-1,5Al	75	570	1150	0,41
Ti-7Cr-1Al-1Fe	83	645	1415	0,38

Tableau III-3 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7.10^{-3} s^{-1}$ du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C 15 minutes sous Ar trempé à l'eau et du Ti-8,5Cr-1,5Al traité à 900°C 30 minutes sous Ar trempé à l'eau

Le Ti-7Cr-1Al-1Fe présente une limite d'élasticité supérieure d'environ 70 MPa par rapport à celle du Ti-8,5Cr-1,5Al. Notons que pour la nouvelle nuance, le plateau de transformation martensitique n'est pas visible en début de déformation plastique. Cela peut être corrélé à l'ajout d'oxygène, comme il a été montré précédemment sur le Ti-6,5Cr-1Al-1Fe. Mais l'observation la plus importante porte sur le niveau remarquable d'écroissage observé sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe. Il s'écroit fortement dès le début du domaine plastique et présente un écroissage linéaire supérieur à l'alliage de référence. Cet écroissage est extrêmement stable sur une large plage de déformation et permet d'atteindre une résistance maximale d'environ 1400 MPa associée à un taux de déformation homogène très élevé ($\epsilon_{\text{uniforme}} = 0,4$). Le principal fait notable qui apparait ici est qu'il semble possible pour des compositions proches et de stabilité chimique similaire d'améliorer significativement et surtout simultanément la limite d'élasticité et la capacité d'écroissage.

En prenant soin de garder le bénéfice de cette partie de notre travail, correspondant à l'ajout simultané d'oxygène et de fer, il nous a paru important d'évaluer l'influence de faibles variations de composition en aluminium. Pour cela nous avons comparé deux alliages présentant une différence de teneur en

aluminium de 0,5 %mass, à iso-quantité d'oxygène (ici 500 ppm). Le diagramme Bo-Md prévoit un changement des mécanismes de déformation principaux pour une telle variation de composition (Figure III-2), puisque le Ti-6,5Cr-1,5Al-1Fe appartient au domaine TRIP alors que le Ti-6,5Cr-1Al-1Fe est, quant à lui, très proche du domaine TRIP/TWIP. Les courbes de traction obtenues pour ces deux alliages sont données sur la Figure III-5 et dans le Tableau III-4. Les courbes contrainte-déformation de ces deux alliages confirment, de façon cohérente, une évolution visible des mécanismes impliqués qui se traduit par une variation importante de limite d'élasticité. Ainsi, le Ti-6,5Cr-1,5Al-1Fe présente la même limite d'élasticité que l'alliage de référence, le Ti-8,5Cr-1,5Al, malgré l'ajout du fer. C'est également un signe fort du fait que la limite d'élasticité dépend fortement de l'occurrence ou pas du mécanisme TRIP en cours de déformation.

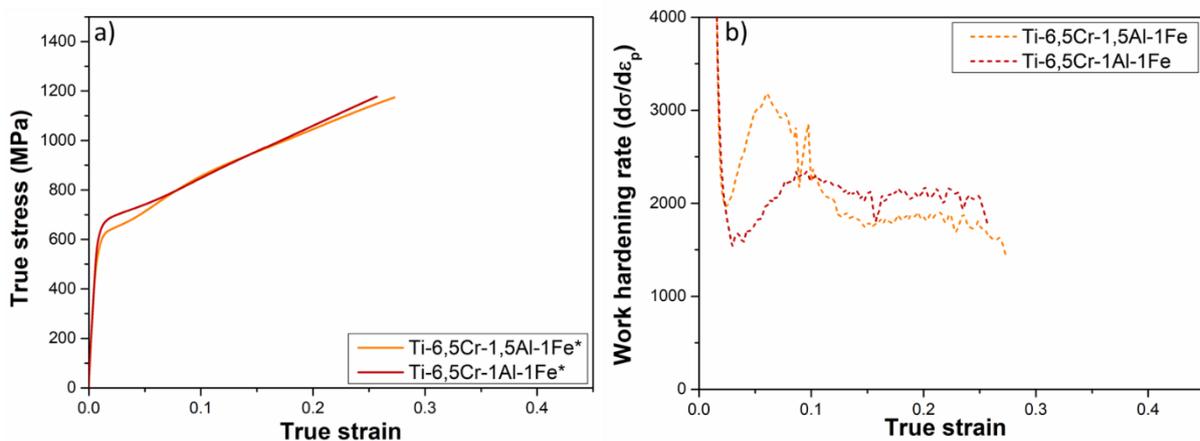


Figure III-5 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-6,5Cr-1Al-1Fe et du Ti-6,5Cr-1,5Al-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempé à l'eau testés à $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante et (b) les courbes d'écrouissage correspondantes

Alliage (en %mass)	E (GPa)	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	ε _{uniforme}
Ti-6,5Cr-1,5Al-1Fe	75	570	1175	0,27*
Ti-6,5Cr-1Al-1Fe	80	630	1180	0.25*

Tableau III-4 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-6,5Cr-1,5Al-1Fe et du Ti-6,5Cr-1Al-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau.
(* : rupture hors de l'extensomètre)

Ce dernier point peut être particulièrement problématique pour l'élaboration de lingots de plusieurs tonnes, pour lesquels il est plus difficile de contrôler la ségrégation de l'ensemble des éléments chimiques. Pour cette raison, de nouveaux alliages ont été développés à partir du Ti-8,5Cr-1,5Sn. En effet, l'étain présente l'avantage de moins influencer la stabilité de la phase β, rendant l'élaboration des alliages plus robuste.

Deux nouvelles compositions ont alors été élaborées, le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe, toutes deux situées dans le domaine TRIP/TWIP de la carte Bo-Md, avec 1100 ppm d'oxygène (Figure III-2). Les propriétés mécaniques obtenues sont données sur la Figure III-6 et dans le Tableau III-5 et comparées à l'alliage de référence. Ces deux alliages présentent des propriétés mécaniques similaires, avec une légère différence sur la limite d'élasticité et le taux d'écroissage. Ces résultats permettent de confirmer l'hypothèse initiale : l'étain permet une élaboration plus robuste. Comme pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe, les propriétés mécaniques de ces deux alliages remplissent le cahier des charges initiales, avec gain important sur la limite d'élasticité par rapport au Ti-8,5Cr-1,5Sn (> 100 MPa), et un écroissage qui reste suffisamment élevé. Nous ne pouvons pas conclure sur le taux de déformation du Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe qui est sous-estimé, cependant pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe il est légèrement plus bas que celui de l'alliage de référence et de manière plus générale aux alliages TRIP/TWIP conventionnels, tout en restant bien supérieur à celui des différentes familles d'alliages de titane ($\epsilon_{rupture} = 0,15$). Ces deux alliages semblent donc très prometteurs pour envisager l'élaboration d'un lingot de plusieurs kilogrammes.

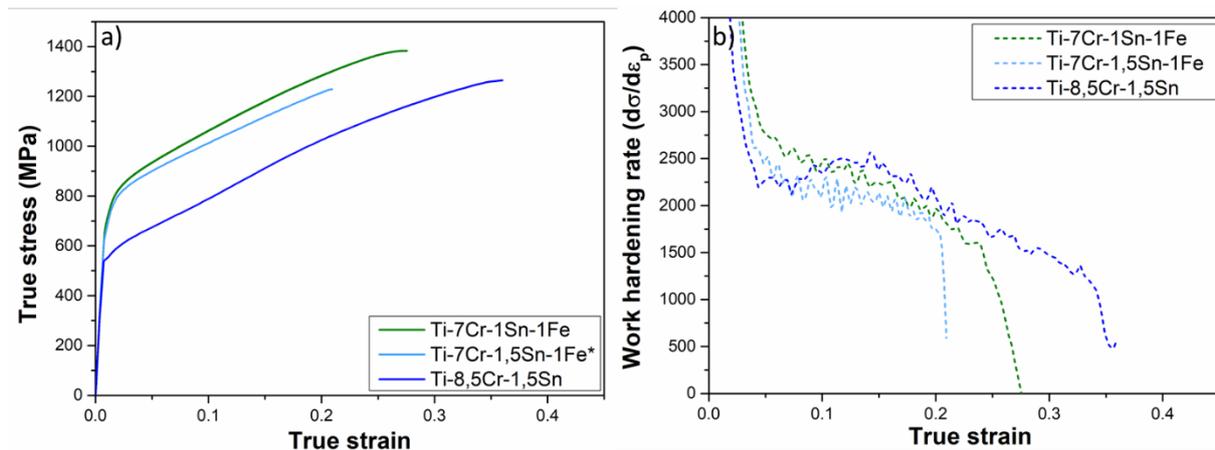


Figure III-6 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-7Cr-1Sn-1Fe et du Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau, testés à $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante et (b) les courbes d'écroissage correspondantes

Alliage (en %mass)	E (GPa)	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	$\epsilon_{uniforme}$
Ti-8,5Cr-1,5Sn	83	550	1265	0.36
Ti-7Cr-1Sn-1Fe	85	710	1380	0.28
Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe	85	670	1230	0.21*

Tableau III-5 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-7Cr-1Sn-1Fe et du Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau et du Ti-8,5Cr-1,5Sn traité à 900°C 30 minutes sous Ar trempé à l'eau. (* : rupture hors de l'extensomètre)

Afin de tester les limites dues aux variations possibles des éléments d'alliage lors de l'élaboration, plusieurs alliages ont ensuite été testés : le 7Cr-1,5Sn-0,8Fe, le Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe, le Ti-7Cr-0,5Sn-

1,2Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe. Les courbes de traction sont données sur la Figure III-7 et dans le Tableau III-6.

Nous pouvons voir à partir de ces résultats qu'une variation de 0,2 %mass de fer sur le Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe peut être critique. En effet, les propriétés mécaniques restent proches pour le Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe malgré une légère diminution de la limite d'élasticité, compensée par un gain en taux de déformation et donc en écrouissage. Cependant pour le Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe, celles-ci changent drastiquement. Cette nuance présente une limite d'élasticité très élevée (1100 MPa), mais une réduction importante de la ductilité et de l'écrouissage. Ces résultats sont en accord avec les prédictions Bo-Md, puisque le Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe se situe hors du domaine TRIP/TWIP (Figure III-2). Les propriétés mécaniques obtenues semblent indiquer une évolution importante des mécanismes de déformation. A nouveau, ces résultats confirment la robustesse de la méthode Bo-Md, mais mettent en avant la complexité de l'élaboration d'un tel alliage, inhérente à la forte influence du fer sur la stabilité de la phase β .

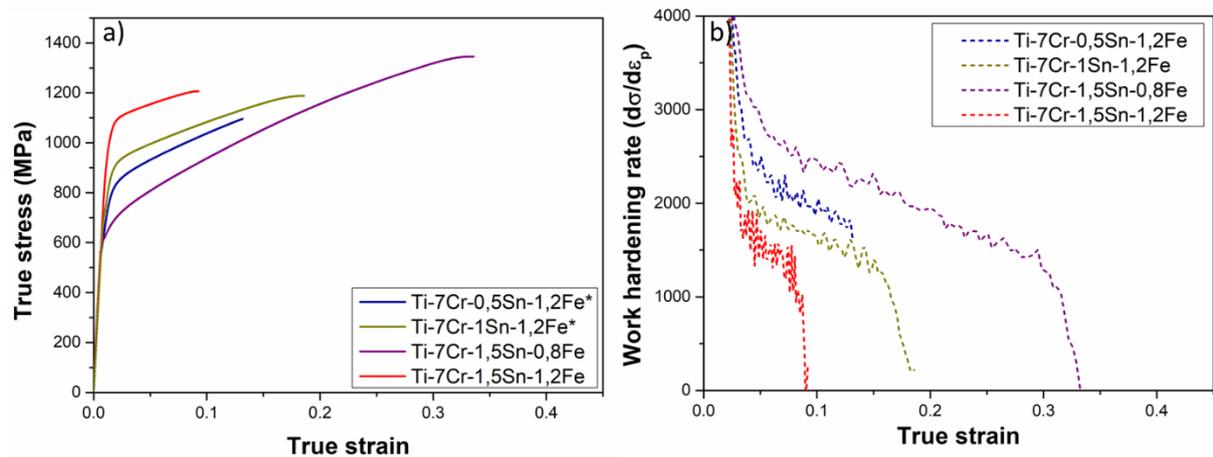


Figure III-7 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du 7Cr-1,5Sn-0,8Fe, du Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe, du Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau, testés à $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante et (b) les courbes d'écrouissage correspondantes

Alliage (en %mass)	E (GPa)	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	ε _{uniforme}
Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe	87	650	1100	0,13*
Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe	84	750	1190	0,19
Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe	86	610	1345	0,34
Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe	83	1010	1205	0,09

Tableau III-6 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe, du Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe, du Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau. (* : rupture hors de l'extensomètre)

Un essai similaire a été réalisé sur le Ti-7Cr-1Sn-1Fe en augmentant de 0,2 %mass la concentration en fer. Pour le Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe la limite d'élasticité augmente légèrement et le taux de déformation

diminue. Cependant ces évolutions sont beaucoup moins critiques que pour le Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe. A nouveau cela s'explique par la position dans le domaine TRIP/TWIP sur la carte Bo-Md du Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe (Figure III-2), contrairement au Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe. Enfin, le Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe semble présenter des propriétés proches du Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe. Il est en effet difficile de conclure sur le taux de déformation, mais la limite d'élasticité et le taux d'écrouissage sont similaires à ceux du Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe. Une diminution de 0,5 %mass en étain permet donc de compenser la possible ségrégation du fer.

À la suite de ces analyses, il nous a semblé plus fiable d'élaborer un lingot de plusieurs kilogrammes à partir du Ti-7Cr-1Sn-1Fe pour lequel les variations d'étain influencent moins les propriétés mécaniques que celles de l'aluminium, et où une ségrégation de 0,2 %mass de fer n'induit pas un changement drastique des propriétés mécaniques.

De manière exploratoire, d'autres compositions ont ensuite été testées afin d'évaluer l'influence d'un mélange Al-Sn et de l'addition du zirconium. Les courbes de traction sont données sur la Figure III-8 et dans le Tableau III-7. Les deux nuances contenant du zirconium se situent dans la zone TRIP/TWIP de la carte Bo-Md (Figure III-2). Le zirconium étant connu pour limiter la croissance de la taille des grains, nous voulions voir si cela pouvait influencer la limite d'élasticité. Ces alliages présentent des allures de courbes similaires à celles présentées précédemment, la méthode Bo-Md semble donc être valable même pour des alliages quinaires. Cependant une analyse complète des mécanismes de déformation serait nécessaire afin de pouvoir valider cette conclusion. Les courbes de traction ne présentent pas une quelconque amélioration de la limite d'élasticité par rapport à Ti-7Cr-1Sn-1Fe. Il serait également nécessaire d'analyser la taille des grains pour ces deux alliages afin de valider l'hypothèse initiale. Ces deux alliages, bien que présentant des propriétés mécaniques intéressantes, n'apportent pas un réel intérêt par rapport aux alliages quaternaires développés précédemment. Il ne semble donc pas pertinent de complexifier l'élaboration avec quatre éléments d'alliage.

Le mélange Al-Sn ne présente également pas une réelle amélioration des propriétés mécaniques par rapport aux nuances précédentes. A nouveau l'intérêt d'élaborer un alliage aussi complexe ne semble pas pertinent. Notons cependant que cet alliage ne se situe pas dans la zone TRIP/TWIP de la carte Bo-Md, or il présente un comportement mécanique similaire aux autres alliages. Il semblerait donc que la zone TRIP/TWIP devrait être élargie dans cette région.

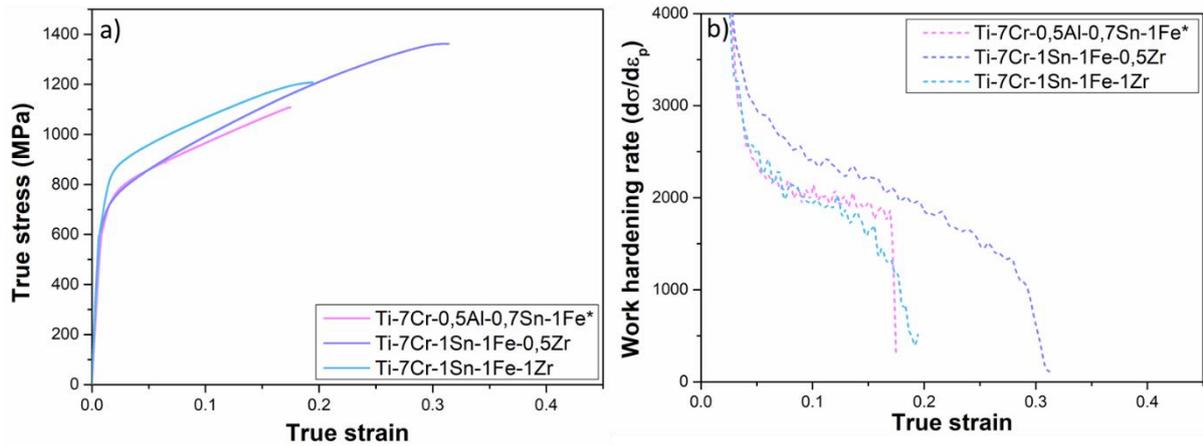


Figure III-8 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-7Cr-0,5Sn-0,7Al-1Fe, du Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau, testés à $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante et (b) les courbes d'écroissage correspondantes

Alliage (en %mass)	E (GPa)	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	ε _{uniforme}
Ti-7Cr-0,5Sn-0,7Al-1Fe	87	650	1100	0,13*
Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr	96	640	1360	0,31
Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr	85	700	1225	0,19

Tableau III-7 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-7Cr-0,5Sn-0,7Al-1Fe, du Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau. (* : rupture hors de l'extensomètre)

Ainsi, de nombreuses compositions ont été testées au cours de cette thèse, afin de comprendre l'influence de l'effet de solution solide induit par l'ajout du fer et de l'oxygène et des variations d'étain et d'aluminium lors de l'élaboration. L'ensemble des propriétés mécaniques obtenues sont redonnées dans le Tableau III-8. Pour la plupart de ces alliages, la méthode Bo-Md semble être une méthode robuste pour développer des alliages présentant un bon compromis écroissage/taux de déformation, lié à la présence des effets TRIP et TWIP. Cependant cette méthode ne permet pas de prédire les évolutions des limites d'élasticité et du taux d'écroissage entre les alliages et ne tient pas compte de l'influence de l'oxygène sur la transformation martensitique. Cette méthode est donc fiable mais nécessite d'être optimisée en proposant de nouveaux paramètres de conception additionnels.

Alliage (en %mass)	E (GPa)	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	ε _{uniforme}
Ti-8,5Cr-1,5Sn	83	550	1265	0.36
Ti-8,5Cr-1,5Al	75	570	1150	0,41
Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0.05O	80	630	1180	0.25*
Ti-6,5Cr-1Al-1Fe-0.11O	91	710	1095	0.27
Ti-7Cr-1Al-1Fe	83	645	1415	0,38
Ti-6,5Cr-1,5Al-1Fe	75	570	1175	0,27*
Ti-6,5Cr-1Al-1Fe	80	630	1180	0.25*
Ti-7Cr-1Sn-1Fe	85	710	1380	0.28
Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe	85	670	1230	0.21*
Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe	87	650	1100	0,13*
Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe	84	750	1190	0,19
Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe	86	610	1345	0,34
Ti-7Cr-1,5Sn-1,2Fe	83	1010	1205	0,09
Ti-7Cr-0,5Sn-0,7Al-1Fe	87	650	1100	0,13*
Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr	96	640	1360	0,31
Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr	85	700	1225	0,19

Tableau III-8 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ de l'ensemble des compositions testées et traitées à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau et des deux alliages de références (Ti-8,5Cr-1,5Sn et Ti-8,5Cr-1,5Sn) traités à 900°C 30 minutes sous Ar trempés à l'eau. (* : rupture hors de l'extensomètre)

Pour l'ensemble des raisons décrites dans cette partie, parmi tous les alliages développés, deux alliages présentant le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la criticité des variations de composition ont été sélectionnés pour la suite de l'étude : le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe (en %mass) avec environ 1100 ppm d'oxygène, dont les positions sur la carte Bo-Md sont rappelées sur la Figure III-9. Leurs propriétés mécaniques et leurs mécanismes de déformation seront décrits plus en détail dans la suite de ce chapitre.

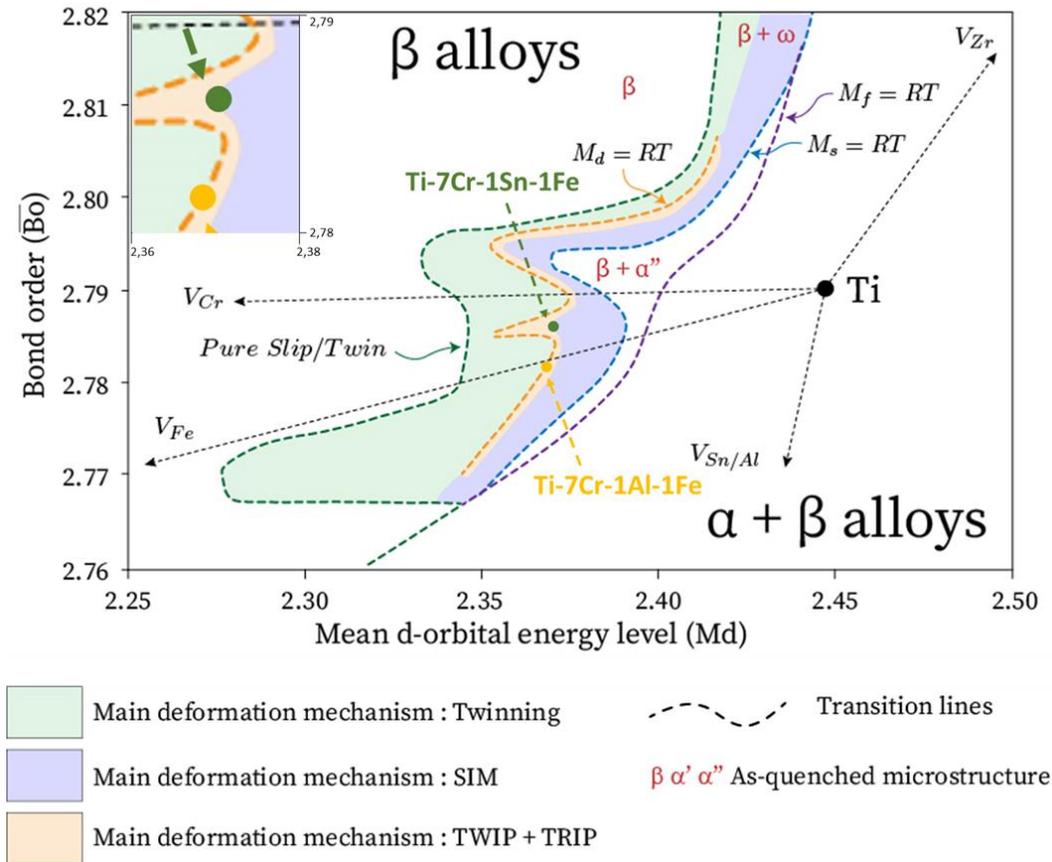


Figure III-9 : Carte Bo-Md avec les vecteurs des éléments d'alliage utilisés et la position des deux alliages étudiés : le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1Al-1Fe

Dans la suite de ce chapitre, la gamme d'élaboration, les microstructures avant déformation et les propriétés mécaniques sont décrites pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, ainsi que l'étude des microstructures déformées, principalement réalisée sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe, afin de comprendre l'évolution des propriétés mécaniques et l'influence de l'effet de solution solide sur les mécanismes de déformation.

III.2. Elaboration et caractérisation des états de référence

III.2.1. Détermination de la température de transus β

Afin de pouvoir établir une gamme d'élaboration permettant d'obtenir une microstructure finale monophasée β , il est nécessaire de connaître la température de transus β des deux alliages étudiés. Pour estimer cette température, des échantillons prélevés sur les lingots laminés à 700°C ont été traités à différentes températures dans un four à moufle pendant 30 minutes avant d'être trempés dans l'eau. Le cœur des échantillons est ensuite observé au MEB avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés afin de déterminer la température à partir de laquelle la phase α n'est plus visible. Les

résultats obtenus pour les alliages Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe sont présentés sur les Figures III-10 et III-11 respectivement. Les températures de transus β sont ainsi estimées à 780°C pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe et à 750°C pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe.

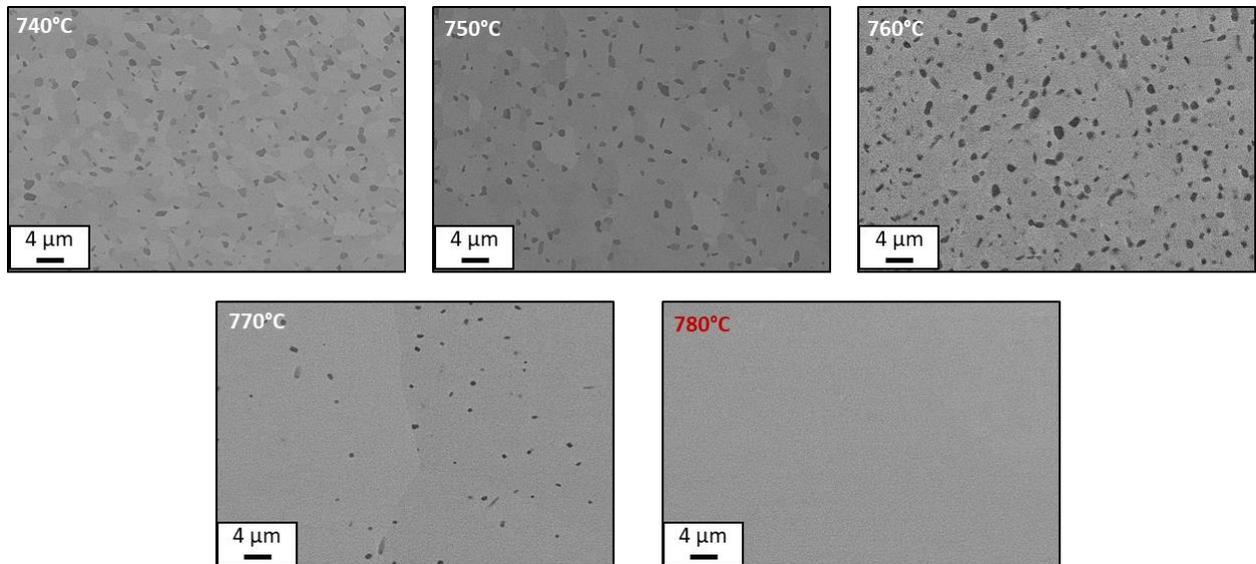


Figure III-10 : Estimation du transus β pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe, images MEB par électrons rétrodiffusés pour cinq températures de traitement thermique

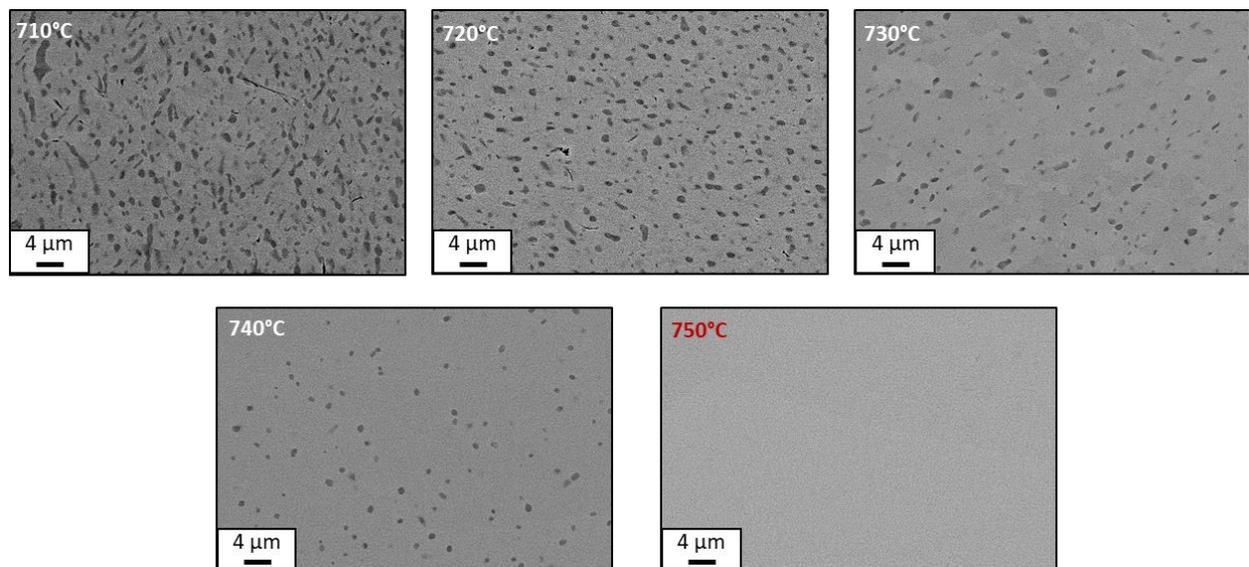


Figure III-11 : Estimation du transus β pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, images MEB par électrons rétrodiffusés pour cinq températures de traitement thermique

III.2.2. Mise en œuvre d'une gamme d'élaboration optimisée pour les alliages Ti-7Cr-1Al-1Fe et Ti-7Cr-1Sn-1Fe

L'ensemble de la gamme d'élaboration thermomécanique, développée pour ces alliages au cours cette thèse, est présenté sur la Figure III-12. Les lingots sont élaborés par fusion au four à arc électrique par TIMET à Birmingham. Les boutons ainsi obtenus, d'environ 200 g, sont forgés à 1125°C. Ils subissent ensuite un premier laminage à chaud à 900°C puis un deuxième à 700°C jusqu'à atteindre une épaisseur finale de 12 mm (section carrée) en début de thèse, puis de 18 mm afin de pouvoir usiner des éprouvettes de traction. Cette étape de laminage à chaud permet une réduction rapide de l'épaisseur. Comme indiqué dans le Tableau III-1, l'influence de la deuxième température finale de laminage a été étudiée sur les premiers alliages développés. Pour une même composition, un traitement de laminage à 900°C ou à 700°C a été appliqué. Cependant ce paramètre n'a montré aucune influence, notamment sur la taille des grains ou les propriétés mécaniques de l'alliage, en fin de gamme d'élaboration. Pour la suite de la thèse, un laminage final de 700°C a été fixé pour tous les alliages.

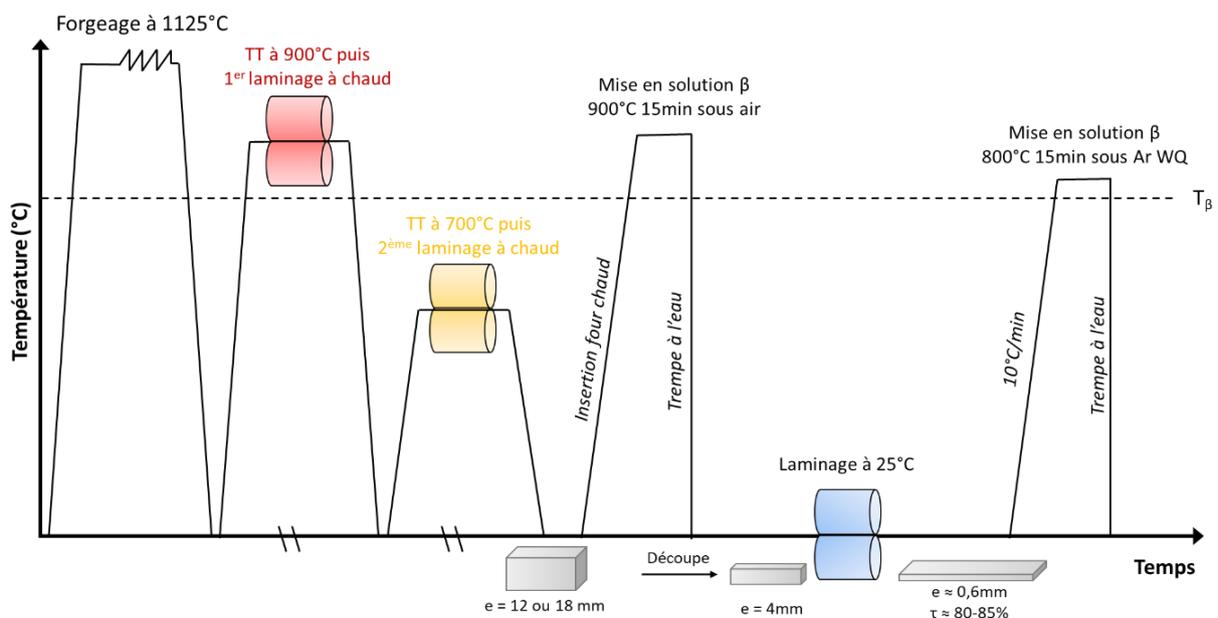


Figure III-12 : Représentation schématique de la gamme de traitements thermomécaniques

A réception, des échantillons de 4-5 cm de longueur sont découpés dans les barres laminées. La couche d'oxyde est polie à l'aide d'un papier abrasif SiC. Des tranches de 4 mm d'épaisseur sont ensuite découpées et traitées dans le domaine β à 900°C pendant 15 minutes sous air suivi d'une trempe à l'eau, afin de permettre une recristallisation de la phase β et de faciliter l'étape suivante de laminage à froid. Après avoir à nouveau poli la couche d'oxyde, les tranches sont laminées à froid jusqu'à environ 0,6 mm d'épaisseur, correspondant à une réduction d'épaisseur de 80-85 %. Afin d'optimiser le temps de préparation des échantillons pour ces deux alliages, une température commune de mise en

solution, supérieure aux transus β , a été utilisée. Un dernier traitement est réalisé dans le domaine β à 800°C pendant 15 minutes sous argon suivi d'une trempe à l'eau afin de permettre la dissolution complète de la phase α et la recristallisation de la phase β .

III.3. Analyse des microstructures initiales « brutes de trempe »

La trempe à l'eau à l'issue du dernier traitement de recristallisation au-dessus du transus β permet de maintenir, à température ambiante, une microstructure β (+ ω_{ath}) sous forme métastable. Il est important de noter que la température et la durée de ce traitement influencent fortement la taille des grains β qui présentent une tendance à grossir rapidement au-dessus de la température de transus β . Avant l'étude de la microstructure déformée, une étude complète de l'état initial est réalisée. Elle repose principalement sur la détermination du paramètre de maille de la phase β , la mesure de la taille des grains et l'étude de la texture.

III.3.1. Analyse des phases présentes après trempe et des paramètres de maille

Afin de vérifier que la microstructure est bien monophasée β après la trempe à l'eau, une analyse par diffraction des rayons X est réalisée. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés sur des échantillons de 1 cm² sur une gamme angulaire allant de 30 à 90°. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-13. Les microstructures des deux alliages sont bien monophasées β avec la présence des trois pics caractéristiques de cette phase ($2\theta = 39,2^\circ/56,6^\circ/71^\circ$), accompagnées de la présence de la phase ω_{ath} repérée par la présence d'un pic de diffraction de ses plans {022} à environ 84° pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe (Figure III-13.a). L'intensité relative des pics ne suit pas les rapports théoriques obtenus à partir des diagrammes de poudre. Le pic $(200)_\beta$ très peu intense pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le pic $(112)_\beta$ très intense pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe semblent indiquer une texture importante de la microstructure.

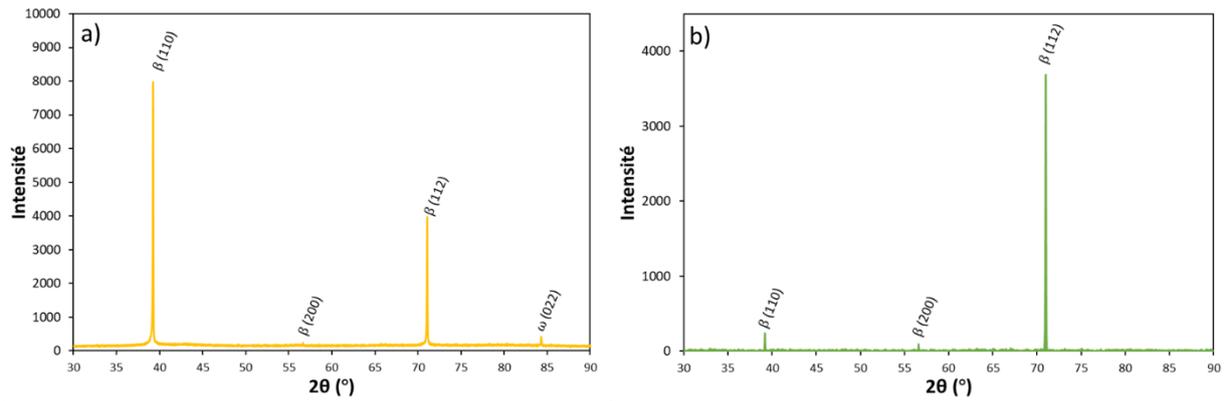


Figure III-13 : Diagrammes de diffraction aux rayons X (source cuivre) (a) du Ti-7Cr-1Al-1Fe et (b) du Ti-7Cr-1Sn-1Fe après une mise en solution à 800°C pendant 15 minutes sous Argon suivie d'une trempe à l'eau

Ces diagrammes de diffraction permettent de calculer les paramètres de maille β suivants : $a_{\beta} = 3,25 \pm 0,1 \text{ \AA}$ pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe et $a_{\beta} = 3,26 \pm 0,1 \text{ \AA}$ pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe. Ces valeurs sont inférieures au paramètre de maille du titane pur (3,32 Å). Cela s'explique par la présence d'éléments d'addition en solution solide avec un rayon atomique inférieur à celui du titane ($r = 147 \text{ pm}$), tels que le chrome ($r = 124,91 \text{ pm}$), l'oxygène ($r = 74 \text{ pm}$), le fer ($r = 124,91 \text{ pm}$) et l'aluminium ($r = 143,17 \text{ pm}$). L'étain, quant à lui, a un rayon atomique supérieur à celui du titane ($r = 162 \text{ pm}$), ce qui explique que le paramètre du Ti-7Cr-1Sn-1Fe soit plus proche de celui du titane pur. Cette variation de paramètre cristallin est retrouvée empiriquement par la loi de Vegard [6–8].

III.3.2. Mesure de la taille des grains dans l'état β -métastable

Le contrôle de la taille des grains est un paramètre important. En effet, il est connu que les contraintes de déclenchement des effets TRIP et TWIP dépendent de ce paramètre. Il a par exemple été montré qu'il était possible d'augmenter la limite d'élasticité des alliages TRIP/TWIP par réduction de la taille des grains jusqu'à une taille critique qui entraîne la suppression de l'effet TWIP [9]. Bien que la loi Hall-Petch s'applique initialement lorsque la plasticité est contrôlée par le glissement des dislocations, il n'y a pas de loi aussi précise pour le maclage, mais une dépendance similaire existe. Il est cependant difficile de freiner la croissance des grains β une fois la température de transus β dépassée. C'est pour cela qu'une température proche du transus β et un temps de traitement court (800°C pendant 15 minutes) ont été choisis pour l'étape de mise en solution, tout en restant adaptables lors de l'industrialisation. Les microstructures d'après trempe sont observées au microscope optique (Figure III-14) et présentent pour les deux alliages une taille de grains moyenne de 100 μm .

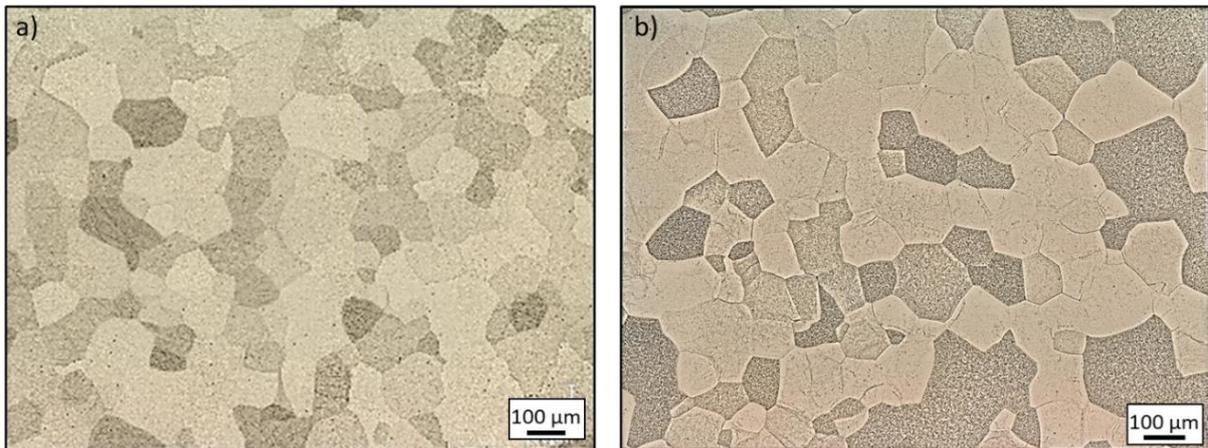


Figure III-14 : Micrographies optiques (a) du Ti-7Cr-1Al-1Fe et (b) du Ti-7Cr-1Sn-1Fe après une mise en solution à 800°C pendant 15 minutes sous Argon suivie d'une trempe à l'eau

III.3.3. Analyse de la texture cristallographique

L'étude de la texture cristallographique initiale revêt un intérêt particulièrement important. 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 une direction $\langle 110 \rangle_{\beta}$ parallèle à la direction de laminage et la fibre γ correspondant à une direction $\langle 111 \rangle_{\beta}$ parallèle à la direction normale) [10]. Elle est notamment visible sur les diagrammes de diffraction des rayons X de nos alliages où les intensités relatives des différents pics ne respectent pas les rapports d'intensité théoriques d'un diagramme de poudre. Il paraît logique de penser que la texture initiale des matériaux va jouer un rôle important sinon discriminant dans l'activation des différents mécanismes de déformation. En effet, l'activation de chacun d'entre eux dépend d'une valeur de scission critique résolue qui dépendra elle-même de l'orientation de chacun des grains par rapport à l'axe macroscopique d'application de la contrainte (normalement quantifiable par le calcul des facteurs de Schmid) [11–13]. L'analyse de la texture peut également fournir des données aidant à comprendre la possible anisotropie mécanique de nos matériaux [14,15]. Ce sont, *in fine*, 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.

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 (c'est-à-dire « Cold Rolling » ou CR) ou à chaud (c'est-à-dire « Warm Rolling » ou WR), et parfois après recristallisation [10,16–21]. La texture de ces matériaux est donc caractérisée par des fibres, dont le positionnement

dans l'espace d'Euler est rappelé sur la Figure III-15 et les composantes principales dans le Tableau III-9.

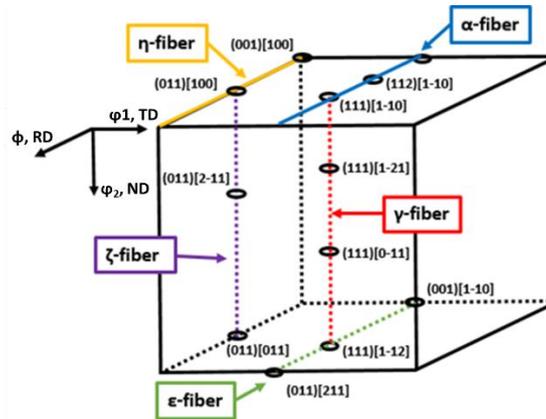


Figure III-15 : Représentation dans l'espace d'Euler des principales fibres dans les matériaux à maille cubique centrée [20]

Matériaux	Nom de la fibre	Axe de la fibre	Principales composantes de la fibre
Métal cubique centré	α	$\langle 110 \rangle // RD$	$\{001\}\langle 110 \rangle, \{112\}\langle 110 \rangle, \{111\}\langle 110 \rangle$
	γ	$\langle 111 \rangle // ND$	$\{111\}\langle 110 \rangle, \{111\}\langle 112 \rangle$
	η	$\langle 001 \rangle // RD$	$\{001\}\langle 100 \rangle, \{011\}\langle 100 \rangle$
	ζ	$\langle 011 \rangle // ND$	$\{011\}\langle 100 \rangle, \{011\}\langle 211 \rangle, \{011\}\langle 111 \rangle, \{011\}\langle 011 \rangle$
	ε	$\langle 011 \rangle // TD$	$\{001\}\langle 110 \rangle, \{112\}\langle 111 \rangle, \{4\ 4\ 11\}\langle 11\ 11\ 8 \rangle, \{111\}\langle 112 \rangle, \{11\ 11\ 8\}\langle 4\ 4\ 11 \rangle, \{011\}\langle 100 \rangle$

Tableau III-9 : Composantes des principales fibres responsables de la texture dans les matériaux cubiques centrés (RD : direction de laminage, ND : direction normale, TD : direction transverse) [19–21]

Afin d'étudier les textures cristallographiques de nos alliages, des cartographies EBSD sont réalisées sur les états « bruts de trempe » sur environ 80 grains présentant un diamètre moyen de 100 μm, soit un nombre de grains suffisant pour conclure sur la texture des alliages. Les cartographies et les figures de pôles (FDP) incomplètes, présentées sur les Figures III-16 et III-17 pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe respectivement, sont orientées selon la direction normale (ND) perpendiculaire à la surface du matériau. Les deux alliages présentent des textures similaires. Les grains ont une orientation majoritairement « bleue », correspondant à une direction $\langle 111 \rangle$ majoritairement parallèle à ND, ce qui équivaut à la fibre γ. Cette observation est confirmée avec la FDP selon le plan $\{111\}$ où l'on peut noter une présence marquée des plans $\{111\}$ dans la perpendiculaire à la direction normale, soit par équivalence $\langle 111 \rangle // ND$. Le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1Al-1Fe présentent également une fibre α visible sur la FDP selon $\{101\}$ où les plans $\{101\}$ du matériau sont perpendiculaires à la direction de laminage, soit par équivalence $\langle 110 \rangle // RD$, légèrement plus marqué pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe. Nous retrouvons donc bien dans ces deux compositions les fibres γ et α caractéristiques des matériaux cubiques centrés.

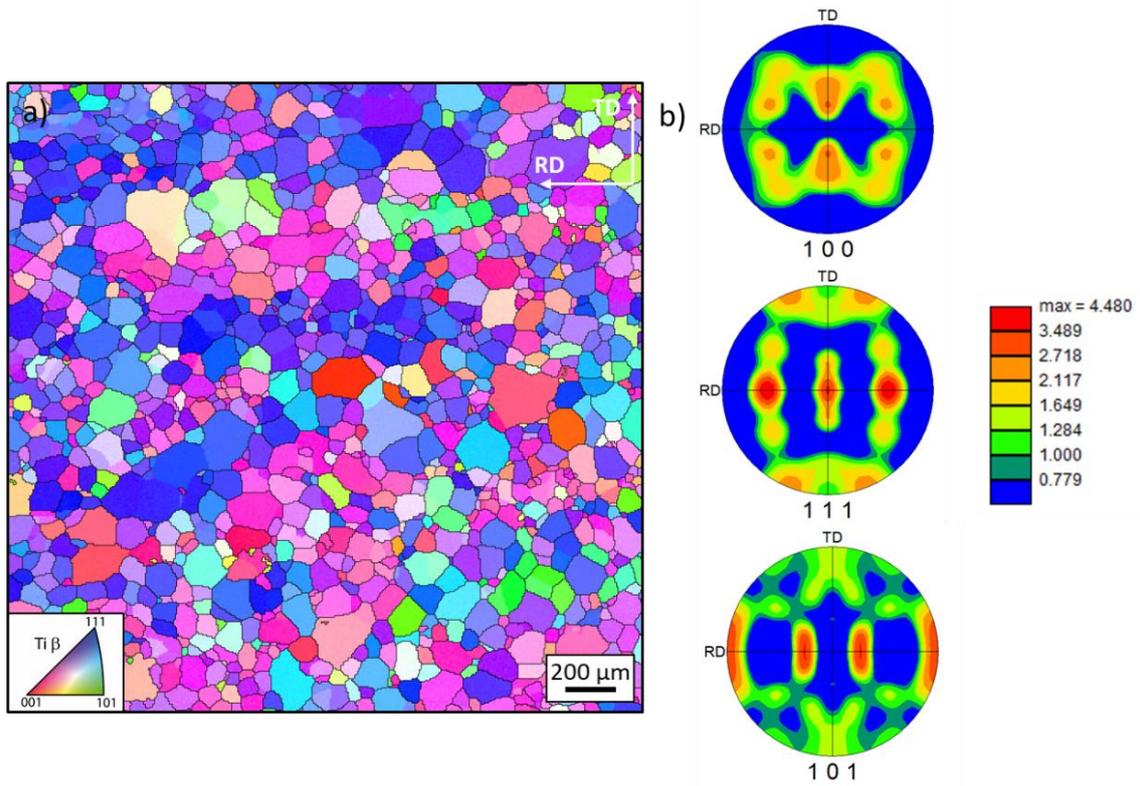


Figure III-16 : (a) Cartographie EBSD du Ti-7Cr-1Al-1Fe après une mise en solution à 800°C pendant 15 minutes sous Argon suivie d'une trempe à l'eau orientée selon la direction normale (ND) et (b) représentation associée de la texture par les figures de pôles incomplètes {001}, {101} et {111}

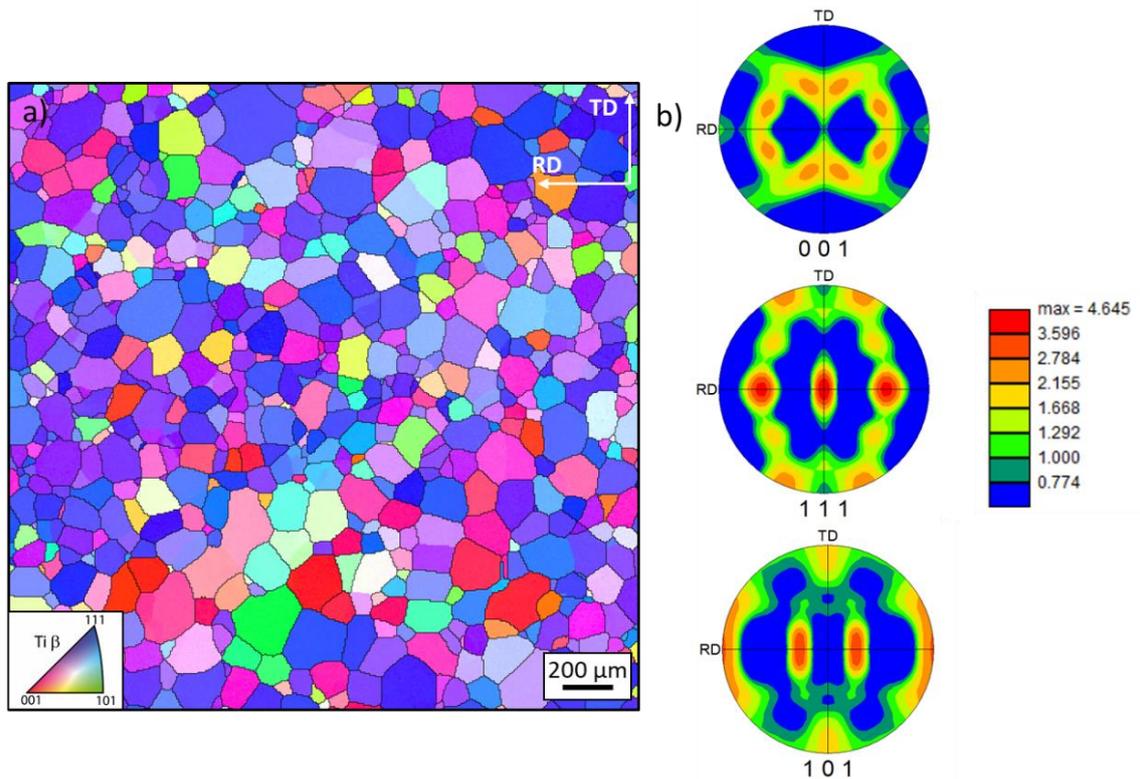


Figure III-17 : (a) Cartographie EBSD du Ti-7Cr-1Sn-1Fe après une mise en solution à 800°C pendant 15 minutes sous Argon suivie d'une trempe à l'eau orientée selon la direction normale (ND) et (b) représentation associée de la texture par les figures de pôles incomplètes {001}, {101} et {111}

III.4. Propriétés mécaniques en traction

Afin d'étudier les propriétés mécaniques macroscopiques en conditions quasi-statiques de nos matériaux, des essais de traction ont été réalisés sur les états « bruts de trempe » (monophasés β) à température ambiante à une vitesse de $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ sur des éprouvettes haltères selon les conditions décrites dans l'Annexe 4. Les courbes de contrainte/déformation obtenues pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe sont présentées sur la Figure III-18.a Nous avons fait le choix de représenter ici les courbes en déformation et contrainte vraies afin de nous focaliser sur le domaine de déformation plastique homogène, soit la déformation avant la striction. Sur la Figure III-18.b sont tracées les dérivées des courbes de traction ($d\sigma/d\epsilon$) donnant accès à l'évolution de l'écrouissage pour les deux alliages étudiés. Les propriétés mécaniques en traction du Ti-7Cr-1Al-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe sont résumées dans le Tableau III-10.

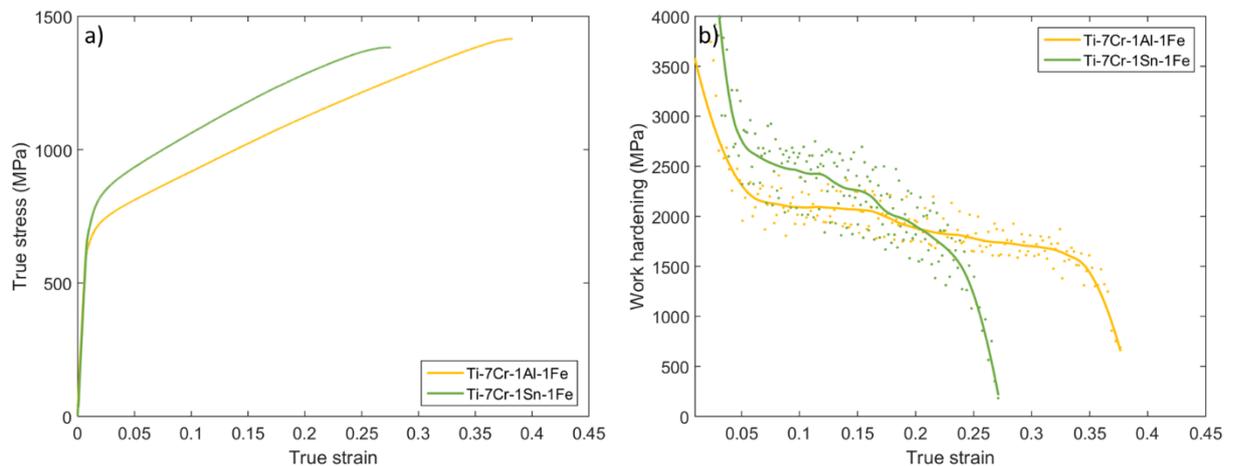


Figure III-18 : (a) Courbe contrainte-déformation vraies du Ti-7Cr-1Al-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau, testés à $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante et (b) courbes d'écrouissage correspondantes

Comme cela a été décrit au début du chapitre, ces résultats semblent valider la méthode d'amélioration des propriétés mécaniques par effet de solution solide. En effet, ces deux alliages présentent des limites d'élasticité supérieures à 600 MPa, voire supérieure à 700 MPa pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, soit un gain de plus de 100 MPa par rapport aux alliages de référence, le Ti-8,5Cr-1,5Sn et le Ti-8,5Cr-1,5Al, grâce à l'ajout combiné du fer et de l'oxygène (Figure III-19). Dans le cas du Ti-7Cr-1Sn-1Fe cela s'accompagne d'une légère diminution de la déformation uniforme ($\epsilon = 0,28$), mais qui reste bien supérieure à la déformation moyenne des différentes familles d'alliages de titane ($\epsilon_{\text{rupture}} = 0,15$). Nous pouvons relever également une importante augmentation de la résistance mécanique, proche des 1400 MPa pour les deux alliages. Cette valeur est bien supérieure à celle des précédents alliages

TRIP/TWIP et également à celle du TA6V ($R_m = 1100$ MPa), l'alliage de titane le plus utilisé dans l'industrie.

Alliage	E (GPa)	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	$\epsilon_{\text{uniforme}}$	Rm-Rp _{0,2} (MPa)
Ti-7Cr-1Al-1Fe	83	645	1415	0,38	770
Ti-7Cr-1Sn-1Fe	85	710	1380	0,28	670

Tableau III-10 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-7Cr-1Al-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau

La comparaison sur la Figure III-19 des propriétés mécaniques en traction de ces alliages avec les précédentes nuances montre une évolution de l'allure des courbes entre les deux nouveaux alliages développés et les deux générations précédentes. Les courbes de traction et d'érouissage du Ti-12Mo, du Ti-8,5Cr-1,5Sn et du Ti-8,5Cr-1,5Al présentent une allure non linéaire, comme il est classiquement observé sur les matériaux combinant plusieurs mécanismes de déformation. Sur ces courbes, caractéristiques des alliages TRIP/TWIP, comme présenté dans le chapitre II, nous retrouvons le plateau en début de domaine plastique connu pour être la signature de l'effet TRIP, ainsi que le saut sur les courbes d'érouissage. Pour le premier stade des courbes d'érouissage, de la limite d'élasticité au sommet du saut d'érouissage ($0 < \epsilon < 0.15$), l'augmentation de l'érouissage est attribuée à la combinaison de la transformation martensitique, de la germination et de la croissance des macles et au glissement des dislocations. La fin du plateau sur la courbe de traction, correspondant au sommet de la courbe d'érouissage, signe le début de la déformation plastique de la martensite créée au cours du premier stade. L'érouissage décroît ensuite de façon linéaire. Lilensten *et al.* ont suivi la déformation d'un alliage similaire avec la diffraction des rayons X au synchrotron et ont montré que la fraction volumique de α'' augmentait fortement au cours du premier stade puis très légèrement pendant le second stade. Ils montrent ainsi que la phase α'' se forme principalement pendant la première étape de déformation plastique [22].

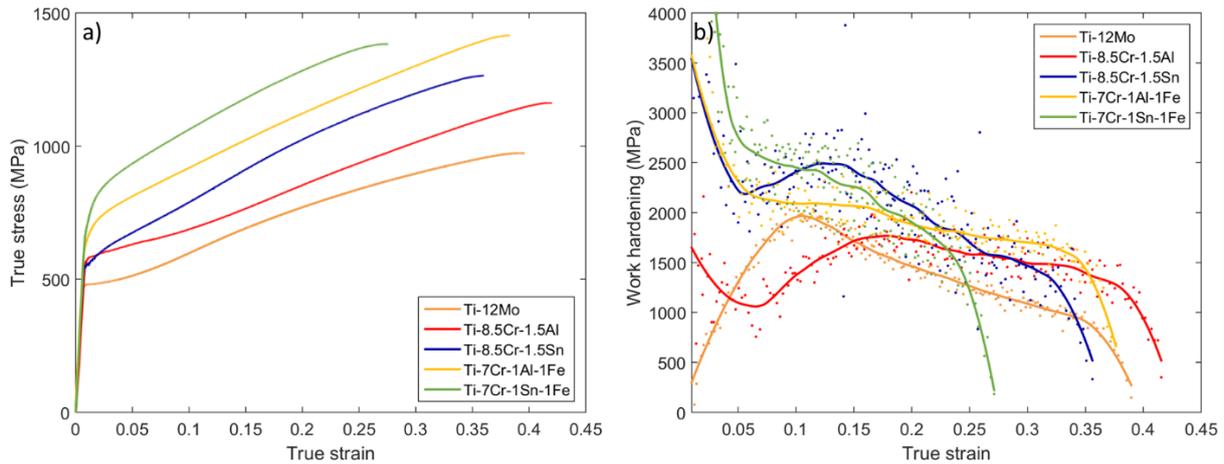


Figure III-19 : Comparaison des propriétés mécaniques en traction sur des états monophasés β des trois générations d'alliages TRIP/TWIP

Ce qu'il est important de remarquer ici, c'est que sur les courbes du Ti-7Cr-1Al-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe, à l'inverse, le plateau est absent en début de déformation plastique et l'écroutissage décroît de façon quasi linéaire sur l'ensemble du domaine plastique, comme dans le deuxième stade décrit précédemment. Ces observations semblent indiquer une évolution des mécanismes de déformation et notamment une suppression partielle ou totale de l'effet TRIP en tant que mécanisme de déformation primaire. Malgré ces différences, les courbes d'écroutissage du Ti-7Cr-1Al-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe restent bien supérieures à celle du Ti-12Mo. Nous pouvons également remarquer qu'elles présentent, respectivement, la même pente que celles du Ti-8,5Cr-1,5Al et du Ti-8,5Cr-1,5Sn dans le second domaine de déformation de l'essai de traction. Cela semble confirmer une évolution des mécanismes de déformation en début de déformation plastique, puis des similarités aux grandes déformations avec le Ti-8,5Cr-1,5Al et le Ti-8,5Cr-1,5Sn.

III.5. Analyse des mécanismes de déformation impliqués

Afin de comprendre l'évolution des courbes de traction, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de déformation de ces deux alliages. L'aspect microstructural des alliages TRIP/TWIP change fortement entre l'état initial non déformé, monophasé β , et les états déformés. Lors de l'application d'une contrainte, des bandes de déformation apparaissent dès le début du domaine de déformation plastique, soit juste après la limite d'élasticité. Ces bandes de déformation vont ensuite rapidement se multiplier, rendant la microstructure très complexe et donc difficile à analyser. Sur la Figure III-20, présentant l'évolution de la microstructure au cours d'un essai de traction *in-situ* sur le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, nous pouvons voir l'apparition d'une grande quantité de bandes de déformation

remplissant quasiment la totalité des grains β à seulement 15% de déformation, soit à la moitié de la déformation totale.

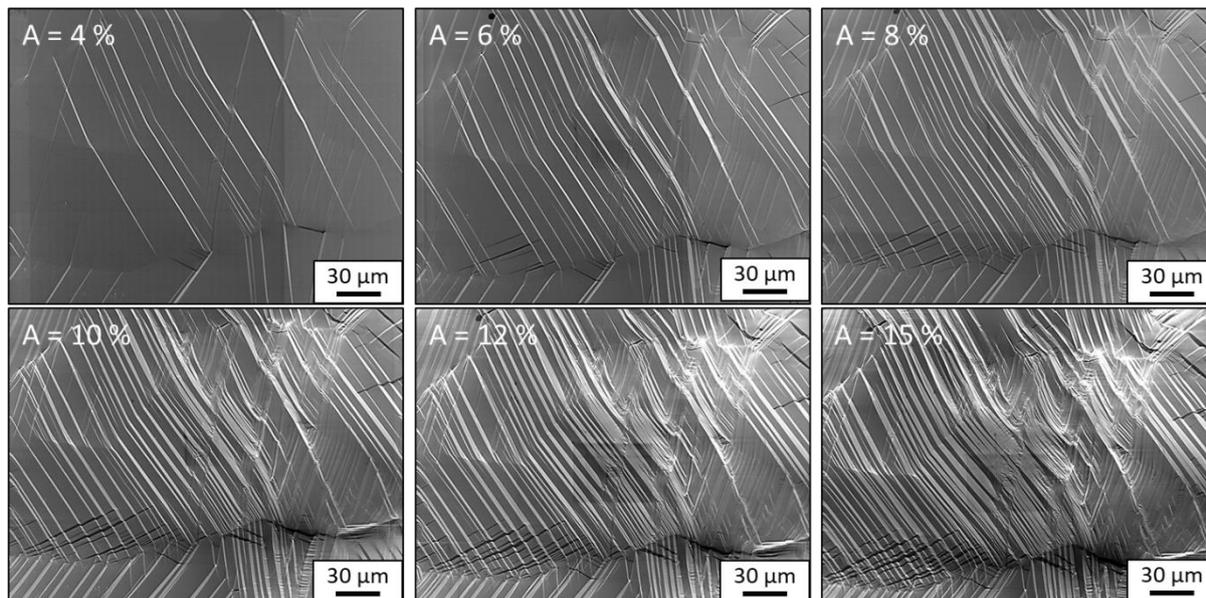


Figure III-20 : Evolution de la microstructure au cours d'un essai de traction in-situ au MEB sur le Ti-7Cr-1Sn-1Fe traité à 800°C 15 minutes sous Ar trempé à l'eau. Images en électrons secondaires à des taux de déformation de 4 %, 6 %, 8 %, 10 %, 12 % et 15 %

III.5.1. Analyse de l'effet TWIP par EBSD

Ces bandes de déformation ont été observées dans l'ensemble des alliages TRIP/TWIP et correspondent généralement au maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ [23–29]. Pour mettre en évidence la présence de l'effet TWIP, des éprouvettes de Ti-7Cr-1Al-1Fe et Ti-7Cr-1Sn-1Fe ont été déformées à $\epsilon = 0,05$ et analysées par EBSD. Les cartographies EBSD obtenues sont présentées sur la Figure III-21. La Figure III-21.a correspond aux figures de pôles inverses selon la direction normale (ND) et la Figure III-21.b montre la qualité de l'indexation sur laquelle sont superposées les lignes CSL (coincident site lattice) $\Sigma 11$ en rouge correspondant à une désorientation angulaire de $50,57^\circ$ autour de $\langle 110 \rangle$, équivalent au système de maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ [30].

Comme le montre la Figure III-21 Figure III-21.b, les deux alliages présentent un réseau important de macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ dès 5 % de déformation, permettant de confirmer la présence de l'effet TWIP dans ces deux compositions. Nous pouvons également noter que les macles se propagent facilement d'un grain à l'autre lorsque la désorientation entre les grains est faible. A l'inverse lorsque la désorientation est plus importante, par exemple aux joints des grains roses avec les grains voisins, les macles semblent se propager plus difficilement. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que ce phénomène induit un contraste mécanique important dans la microstructure, qui doit être à l'origine d'une partie de l'écroutissage. Nous étudierons ce point plus en détail dans le chapitre suivant.

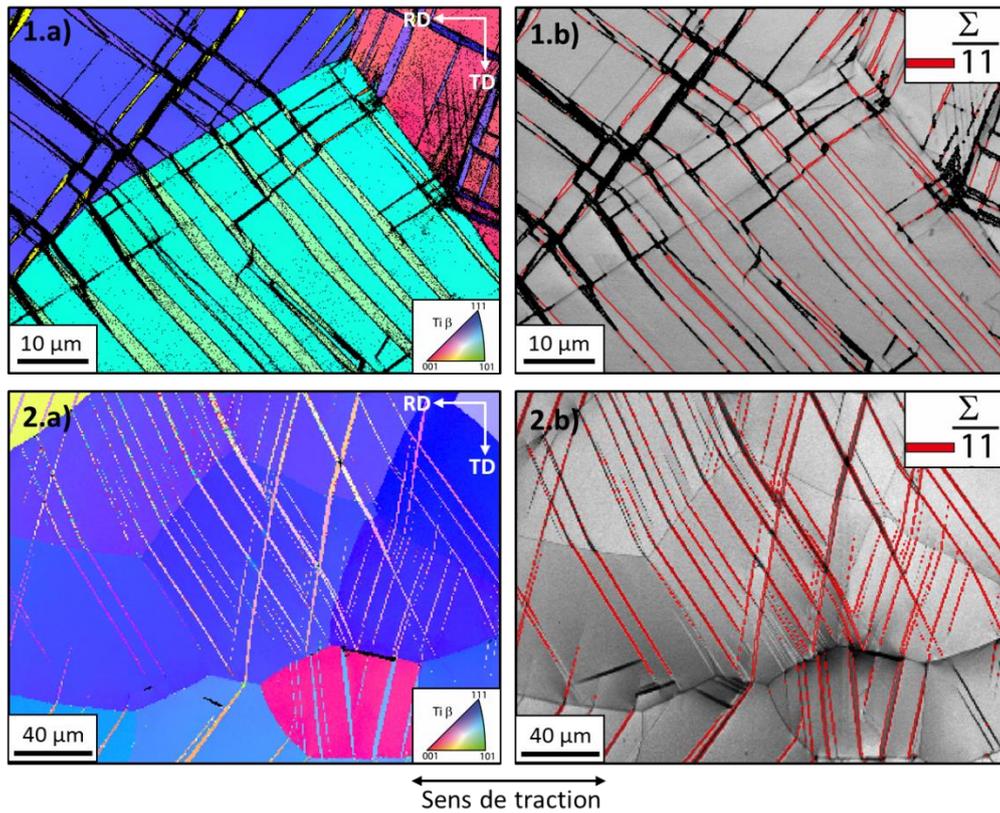


Figure III-21 : Cartographies EBSD du 1. Ti-7Cr-1Al-1Fe et du 2. Ti-7Cr-1Sn-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau et déformés à $\epsilon = 0,05$. a) Images des figures de pôles inverses selon la direction normale et b) images de la qualité d'indexation avec les désorientations $\Sigma 11$, correspondant aux macles $\{332\}\langle 113 \rangle$, représentées en rouge

Une analyse plus fine au microscope électronique à transmission sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe déformé à $\epsilon = 0,05$ (Figure III-22) permet de mettre en évidence la présence de mécanismes de déformation secondaires pour cet alliage, principalement identifiés comme du maillage mécanique ($\{112\}\langle 111 \rangle$ ou $\{332\}\langle 113 \rangle$). Cependant, ces mécanismes secondaires, n'étant pas au cœur de la problématique de ce projet, n'ont pas été étudiés plus en détail.

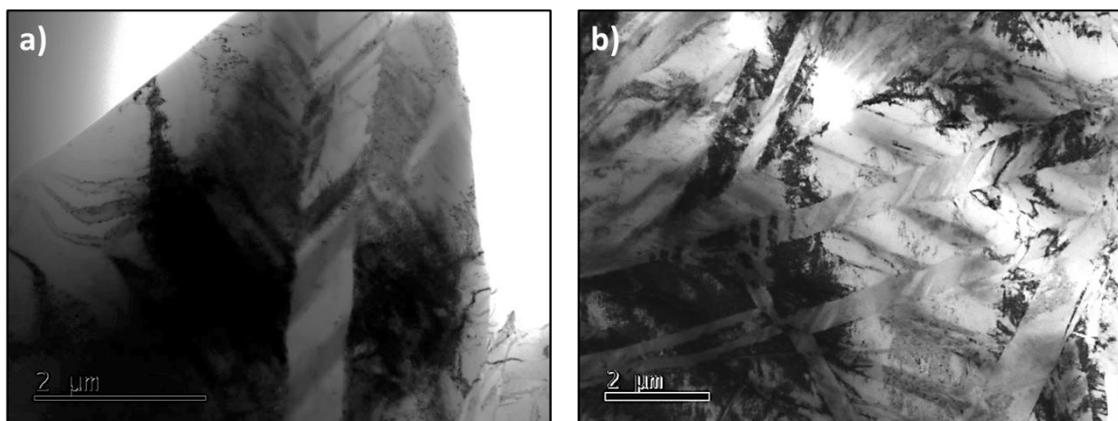


Figure III-22 : Champs clairs au microscope électronique à transmission du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau et déformé à $\epsilon = 0,05$

L'analyse microstructurale du Ti-7Cr-1Al-1Fe et du Ti-7Cr-1Sn-1Fe montre ainsi un réseau dense de macles {332}<113> primaires, et probablement secondaires, comme il a déjà été observé dans de nombreux alliages de titane TRIP/TWIP de base Ti-Mo [23,26,28,31], Ti-Cr [1,25], Ti-V [22,27,29,32] et Ti-Nb [33]. L'effet TWIP est donc commun à l'ensemble de ces alliages. Cet effet est considéré comme la source majoritaire d'écroissage dans les alliages TRIP/TWIP. Cependant ces premières observations ne permettent pas d'expliquer les évolutions des courbes de traction d'un alliage à l'autre.

III.5.2. Effet TRIP, un mécanisme de déformation secondaire

Du fait de la réversibilité partielle ou totale de la phase martensitique à la décharge, l'effet TRIP est, quant à lui, plus complexe à mettre en évidence. La première méthode indirecte pour démontrer la présence de la martensite induite sous contrainte consiste à réaliser un essai de traction cyclique. La martensite induite sous contrainte au cours de la charge est réversible, les courbes de traction cyclique des alliages TRIP/TWIP présentent donc un comportement pseudo-élastique. Cela se traduit par la non-linéarité de la déformation au cours de la décharge, lorsque la phase α'' se réverse en matrice β , et par la formation d'une hystérésis au cours des cycles de charge-décharge. L'amplitude de cette hystérésis dépend de la nature de l'alliage et de son caractère pseudo-élastique plus ou moins marqué [25,34,35]. Généralement la largeur de l'hystérésis décroît au fur et à mesure que la déformation augmente. Cela s'explique par la formation de dislocations au cours de la déformation qui viennent épinglez la phase α'' en empêchant sa complète réversion [1].

Des essais de traction cycliques ont été réalisés pour le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe avec des décharges tous les 2 % de déformation. Les courbes présentées sur la Figure III-23 montrent la présence d'une très légère hystérésis en début de déformation plastique. Sa largeur décroît cependant rapidement pour les deux nuances et la dernière boucle ne montre quasiment aucun effet pseudo-élastique. Ces résultats sont très différents des résultats obtenus sur les précédents alliages TRIP/TWIP. Un essai similaire sur le Ti-8,5Cr-1,5Sn montrait, par exemple, une très large hystérésis avec presque 2 % de déformation réversible par transformation inverse [25]. Deux hypothèses peuvent être proposées afin d'expliquer ces différences :

- la martensite dans le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1Al-1Fe se forme en très faible quantité au cours de la déformation et n'induit donc pas de larges boucles pseudo-élastiques,
- la martensite créée est bloquée dès le début de l'écoulement plastique et une très faible quantité de cette phase est donc réversée au cours de la décharge.

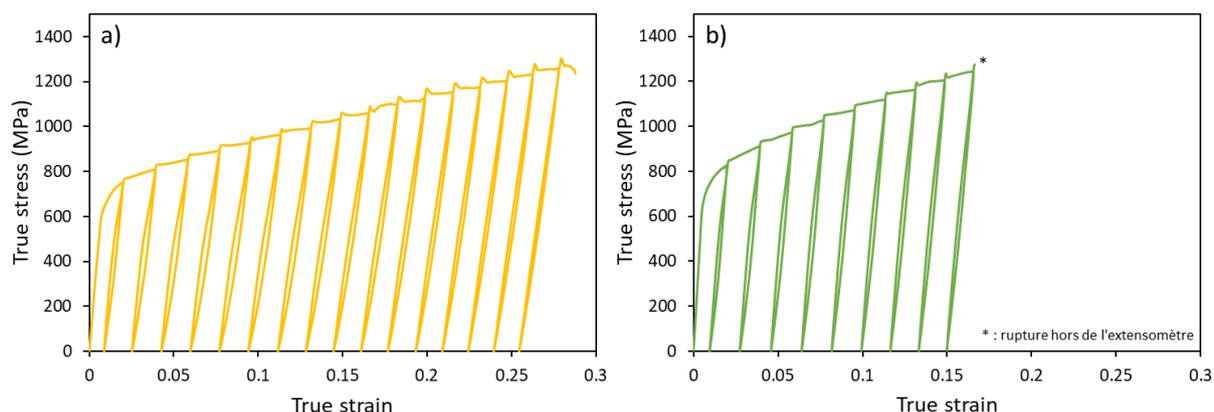


Figure III-23 : Essais de traction cyclique sur (a) le Ti-7Cr-1Al-1Fe et (b) le Ti-7Cr-1Sn-1Fe traités à 800°C 15 minutes sous Ar trempés à l'eau, testés à température ambiante à une vitesse de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, cycles de charge-décharge tous les 2 % de déformation

Afin de trancher entre ces deux hypothèses, des essais de diffraction des rayons X ont été réalisés au synchrotron au cours d'un essai de traction sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe. La Figure III-24 montre l'évolution des diagrammes de diffraction lorsque l'éprouvette est déformée jusqu'à 5 % puis déchargée et à nouveau déformée jusqu'à rupture. L'ensemble de la méthode expérimentale est décrit dans l'Annexe 6. L'intensité des pics n'est pas représentative de la quantité de chaque phase. En effet, les grains sont très larges ($\sim 100 \mu\text{m}$) par rapport à la taille du faisceau incident, entraînant un fort effet de la texture, ce qui explique notamment le dédoublement du pic (011) de β à l'état initial. Au cours de la charge, ce pic s'élargit. Cela s'explique par l'apparition d'une grande quantité de macles et par la distorsion de la phase β induite par la forte densité de dislocations générées. Nous pouvons également noter l'apparition des pics (111) et (021) de la phase α'' dès 5 % de déformation et leur réversion complète à la décharge. A la rupture, la forte quantité de dislocations doit limiter la transformation inverse de la martensite, ce qui explique que le pic (111) ne disparaît pas complètement, il présente cependant une très faible intensité. Le pic (002) de la phase α'' apparaît seulement à 15 % de déformation et se réverse complètement à la rupture. Ces observations montrent tout d'abord que la transformation martensitique apparaît bien dans ces alliages à la charge et non à la décharge, confirmant ainsi la présence de l'effet TRIP. Ces résultats nous permettent également de valider la première hypothèse faite à partir des essais cycliques. La phase α'' n'est pas formée en grande quantité puis piégée au début de la déformation plastique, auquel cas les pics ne se seraient pas réversés lors des mesures au synchrotron. Nous pouvons donc conclure que la phase α'' se forme ici au cours de la déformation mais en faible quantité, limitant l'amplitude de l'hystérésis lors des essais cycliques. Son caractère réversible prouve également qu'il est difficile d'observer cette phase lors d'analyses post-mortem.

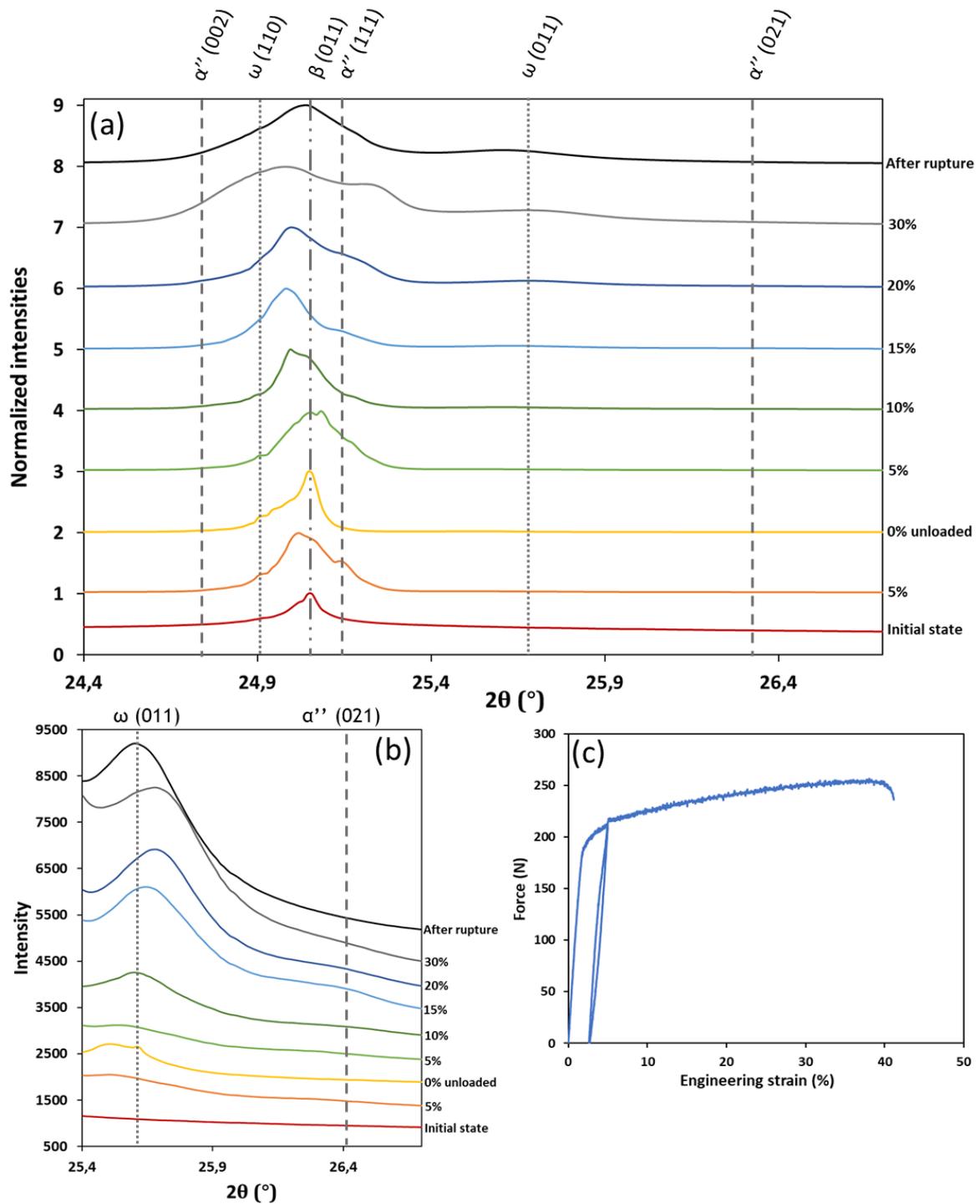


Figure III-24 : a) Diagrammes de diffraction au synchrotron du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau au cours d'un essai de traction de l'état initial jusqu'à la rupture, avec une décharge à 5 %, b) zoom sur les pics (011) $_{\omega}$ et (021) $_{\alpha''}$ et c) courbe de traction correspondante

Le diagramme de diffraction montre également un pic à 24,9° indexé comme le plan (110) de ω , qui va ensuite légèrement croître au cours de la déformation. A l'état initial, ce pic correspond certainement à la phase ω_{ath} engendrée au cours de la trempe à l'eau, depuis le domaine haute température. Lors

de la charge, la croissance de ce pic peut être attribuée à la formation de ω_s . Cette phase a déjà été observée à l'interface entre la macle et la matrice et est généralement associée à la formation de macles $\{112\}\langle 111\rangle$ [36–39]. Il serait nécessaire de réaliser des observations au microscope électronique à transmission afin de confirmer la présence de ces macles et de la phase ω_s dans nos alliages, trop fines pour être visibles par EBSD. Enfin, le pic (011) de ω , qui apparaît dès 5 % de déformation lors de la charge, peut également être associé à la phase ω_s ; cependant celui-ci présente un comportement différent du pic (110) de ω . En effet il apparaît à la charge à 5 % de déformation, mais le pic croît davantage lors de la décharge. Son intensité diminue ensuite lors de la remise en charge, avant d'augmenter à nouveau à partir de 10 %. La phase ω n'est pas visible en EBSD, il est donc difficile de conclure sur son rôle précis au cours d'un essai de traction. Ces observations semblent cependant indiquer que la phase ω_s joue un rôle lors de la décharge pour accommoder les contraintes internes. Cette hypothèse serait en adéquation avec les publications de Castany et *al.* et de Yang et *al.* décrites dans le chapitre I (cf. I.3.2 et I.3.3.1) [38,40] où, selon eux, la phase ω_s serait issue de la réversion de la phase α'' en β . De manière similaire à notre essai, Yang et *al.* avaient observé lors d'un essai de traction *in-situ* au synchrotron, que cette phase se formait au cours de la décharge. Ils émettaient alors l'hypothèse que cette interface ω était créée lors de la réversion des macles $\{110\}\langle 110\rangle_{\alpha''}$ en macles $\{112\}\langle 111\rangle_{\beta}$ afin de minimiser l'énergie d'interface. Cependant ces observations avaient été faites sur un alliage Ti-Nb superélastique, où seule la transformation martensitique avait été observée au cours de la charge. Il est possible d'imaginer ici que la phase ω_s joue un double rôle : elle accommode la réversion de la phase α'' en phase β lors de la décharge et elle apparaît aux interfaces entre la matrice β et les macles $\{112\}\langle 111\rangle$ lors de la charge.

Afin de pouvoir visualiser la phase α'' dans nos alliages des essais avec un EBSD haute résolution ont été réalisés au laboratoire du CEMEF à Sophia-Antipolis. Comme indiqué par les résultats synchrotron, une partie de la phase α'' se réverse à la décharge, il peut être donc difficile de l'identifier sur des échantillons post-mortem. Malheureusement la technique de traction *in-situ* n'a pas pu être couplée aux analyses par EBSD haute résolution. Ces observations, réalisées après décharge sur une éprouvette de Ti-7Cr-1Al-1Fe déformée à $\epsilon = 0,05$, nous permettent cependant de localiser la phase α'' dans nos microstructures. Cette étude n'a pas pu être conduite sur le Ti-7Cr-1Sn-1Fe par faute de temps, mais la grande similarité entre leurs courbes de traction nous laisse supposer un comportement similaire pour les deux alliages. Les cartographies obtenues (Figure III-25) montrent à nouveau un réseau dense de bandes identifiées comme des macles $\{332\}\langle 113\rangle$. Aucune de ces bandes ne correspond à de la martensite, ce qui confirme à nouveau que la phase α'' n'apparaît pas en grande quantité dans ces alliages. Cette phase est cependant présente en mécanisme secondaire, à l'intérieur des macles, sous forme d'aiguilles (Figure III-25.1.b). Elles se forment généralement à partir du croisement des macles.

Nous pouvons noter également la présence d'une fine bande indexée comme de la martensite à l'interface macle/matrice sur la Figure III-25.2.b, indiquée par une flèche blanche.

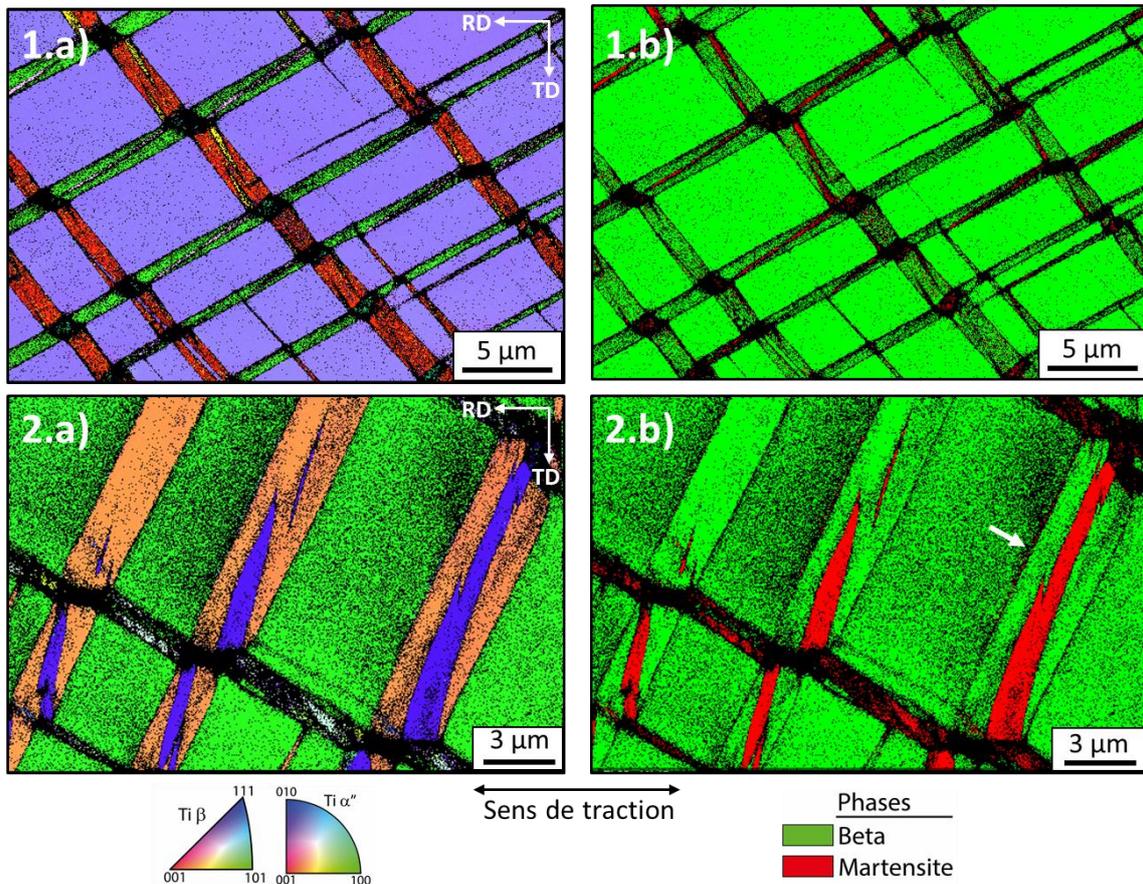


Figure III-25 : Cartographies EBSD du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C 15 minutes sous Ar trempé à l'eau et déformé à $\epsilon = 0,05$. a) images des figures de pôles inverses selon la direction de laminage et b) images des phases présentes avec la phase β en vert et la phase α'' en rouge

Ces observations confirment donc les conclusions faites à partir des essais synchrotron, à savoir que la phase α'' n'est présente qu'en très faible quantité dans ces deux alliages. En effet, l'effet TRIP semble être ici uniquement un mécanisme secondaire. Cela permet d'expliquer les très faibles amplitudes des hystérésis et l'absence du plateau sur les courbes de traction. L'effet TWIP étant le mécanisme de déformation principal, le plateau de la transformation martensitique, à supposer qu'il soit présent étant donné la quantité de martensite mise en jeu, est masqué par le maillage mécanique qui induit rapidement de l'écrouissage sur la courbe de traction.

Cela permet également d'expliquer les valeurs élevées de limite d'élasticité obtenues pour ces deux alliages. En effet, il semble difficile de déclencher la transformation martensitique en tant que mécanisme primaire à des contraintes supérieures à 600 MPa. A de telles contraintes, la valeur de M_d est très basse et généralement les mécanismes de déformation de la phase β évoluent rapidement vers l'effet TWIP et le glissement de dislocations. Dans le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, la

contrainte seuil de déclenchement de la transformation martensitique semble être supérieure à celle du maillage mécanique, permettant d'obtenir des limites d'élasticité supérieures à 600 MPa. La transformation martensitique apparaît donc dans un second temps aux zones de fortes concentrations de contraintes, telles que les croisements de macles et les interfaces macle/matrice. La martensite joue ici le rôle de mécanisme d'accommodation afin de relaxer les contraintes internes et non externes comme c'était le cas sur les alliages TRIP/TWIP développés précédemment. Ces observations permettent également d'expliquer les forts taux de déformation de ces alliages. En effet, alors que le maillage mécanique induit un durcissement au cours de la déformation, et donc de l'écroutissage, la transformation martensitique permet d'accommoder les distorsions aux interfaces et d'éviter une rupture prématurée de l'échantillon.

Ce résultat est inédit dans les alliages de titane TRIP/TWIP et permet d'expliquer l'allure différentes des courbes de traction des nouveaux alliages rapportés dans la littérature depuis quelques années. En effet, récemment de nombreux alliages aux limites d'élasticité améliorées et ne présentant pas de plateau de transformation martensitique ont été recensés dans la littérature. Cependant, à notre connaissance, très peu d'auteurs donne une explication à ces évolutions [29]. Sadeghpour et *al.* sont les seuls à corréliser la suppression du plateau de la transformation martensitique à la présence en très faible quantité de la phase α'' . Cependant le rôle de la martensite est très peu discuté et sa localisation n'est généralement pas clairement identifiée [27–29,41,42]. Nous proposons donc de regrouper l'ensemble des alliages présentant une limite d'élasticité améliorée par suppression de l'effet TRIP en tant que mécanisme primaire dans la catégorie des alliages TRIP/TWIP de « 3^{ème} génération ». Ces alliages se distinguent des précédentes générations par leur capacité à accommoder les contraintes externes par maillage mécanique uniquement. Les alliages développés au cours de cette thèse ont mené au dépôt d'un brevet (Annexe 9).

III.6. Un nouveau paramètre de conception

Ainsi cette « 3^{ème} génération » d'alliages de titane TRIP/TWIP présente un effet TRIP réduit, permettant d'améliorer principalement la limite d'élasticité tout en conservant un excellent, voire meilleur, taux d'écroutissage et un taux de déformation supérieur à 25 %. Cependant cela soulève une limite de la méthode Bo-Md. Bien que nous soyons capables de prévoir, avec une précision respectable, la présence des effets TRIP et TWIP en fonction de la composition des alliages, nous ne savons pas prédire leur limite d'élasticité, qui semblent être principalement liées à la réduction de l'effet TRIP. En effet, si nous plaçons les compositions des trois générations d'alliages présentées dans ce manuscrit sur la

carte Bo-Md (Figure III-26), nous pouvons voir que leur position ne peut pas être corrélée à la présence plus ou moins importante de l'effet TRIP et donc à leur limite d'élasticité plus ou moins élevée.

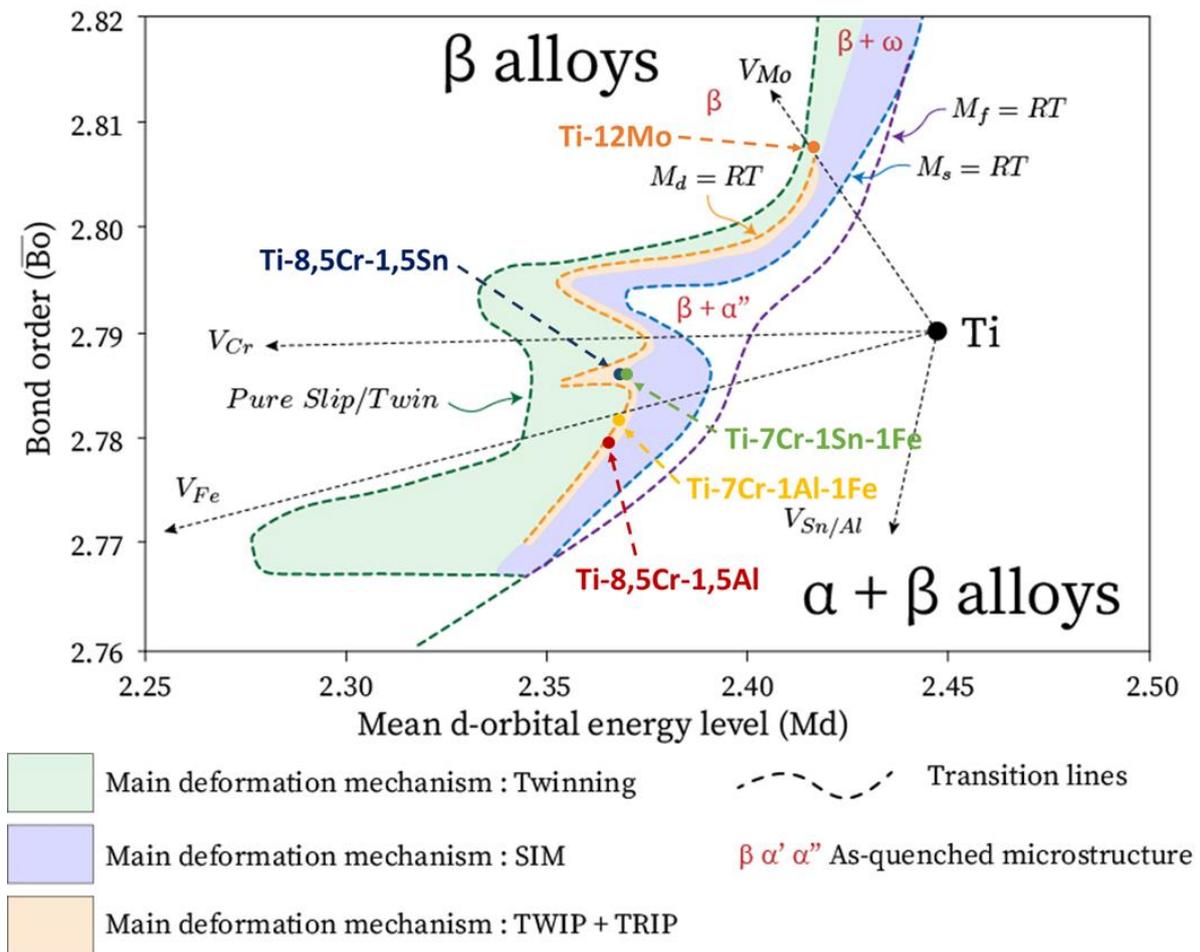


Figure III-26 : Carte Bo-Md avec la position des trois générations d'alliages TRIP/TWIP et les vecteurs des éléments d'alliages utilisés

Le Ti-7Cr-1Sn-1Fe par exemple se situe tout juste à la limite entre le domaine TRIP/TWIP et le domaine TRIP, or les observations faites sur cet alliage montrent un effet TRIP réduit et une limite d'élasticité très élevée. A l'inverse le Ti-12Mo et le Ti-8,5Cr-1,5Al se situent à la limite du domaine TWIP de la carte Bo-Md, or ce sont les deux alliages présentant les plateaux de transformation martensitique les plus marqués sur les courbes de traction (Figure III-27) et donc un effet TRIP important et des limites d'élasticité basses. Il semble donc nécessaire de définir un nouveau paramètre de conception, afin de pouvoir prédire avec plus d'acuité la dominance de l'effet TRIP et ainsi l'augmentation de la limite d'élasticité. La démarche initialement proposée dans ce chapitre reposait sur un effet de solution solide, nous pouvons donc supposer que les évolutions de la limite d'élasticité dépendent des éléments d'alliage présents et de leur influence sur la transformation martensitique.

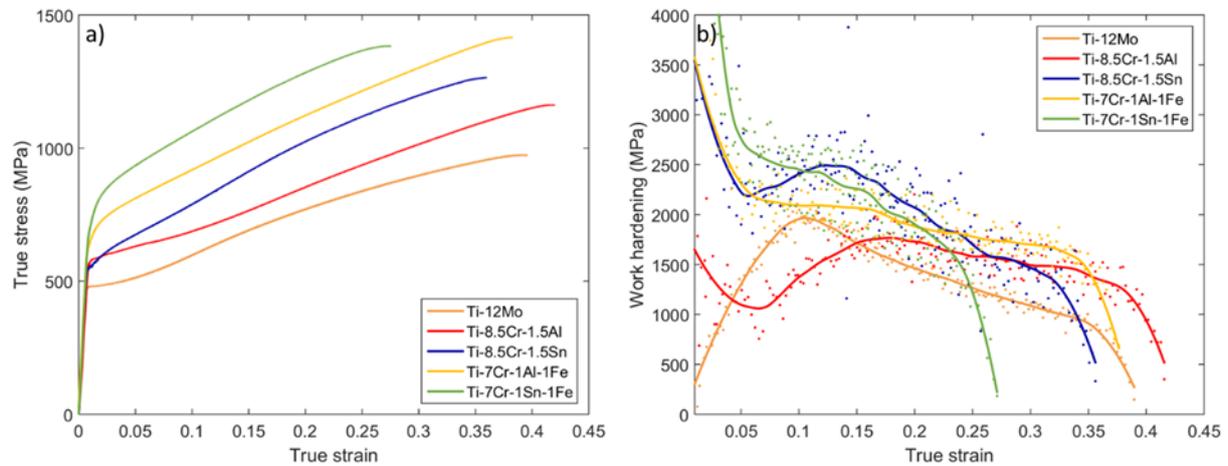


Figure III-27 : Comparaison des propriétés mécaniques en traction sur des états monophasés β des trois générations d'alliages TRIP/TWIP

Récemment Bignon *et al.* ont proposé un nouveau paramètre empirique permettant de prédire la présence de l'effet TRIP en tant que mécanisme primaire de déformation selon la composition des alliages, le $[Fe]_{\text{éq}}$ défini selon l'équation suivante [43] :

$$[Fe]_{\text{éq}} = 3,5 \times \left(\frac{[Fe]}{3,5} + \frac{[Cr]}{9} + \frac{[Mo]}{14} + \frac{[V]}{20} + \frac{[W]}{25} + \frac{[Sn]}{27} + \frac{[Nb]}{43} + \frac{[Ta]}{75} + \frac{[Zr]}{90} - \frac{[Al]}{18} \right) \text{ (en \%mass)}$$

Alors que le $[Mo]_{\text{éq}}$ traduit la capacité d'un alliage à retenir la phase β après une trempe, le $[Fe]_{\text{éq}}$, défini à partir de résultats expérimentaux, traduit la capacité à retenir la phase β pendant la déformation. Ce paramètre est défini à partir du fer, qui est l'élément présentant l'effet de stabilisation le plus important sur la phase β . Les coefficients de chaque terme sont obtenus en divisant la concentration critique en fer nécessaire pour retenir la phase β pendant la déformation dans un système Ti-Fe par la concentration critique nécessaire pour retenir la phase β pendant la déformation dans le système binaire Ti-X de l'élément d'intérêt. Lorsque la composition critique n'a pas pu être trouvée dans la littérature, elle a été extrapolée à partir de compositions multi-élémentaires. Pour le chrome et le fer, aucun alliage binaire de la littérature ne présente d'effet TRIP. Il a alors été conclu que la concentration nécessaire pour retenir la phase β au cours de la déformation était proche ou inférieure à celle nécessaire pour retenir la phase β après une trempe. La valeur de fer nécessaire pour conserver la phase β au cours de la déformation a ainsi été estimée à 3,5 %mass. Il a donc été conclu que la transformation martensitique était inhibée si le $[Fe]_{\text{éq}}$ était supérieur à 3,5 %mass.

Ce nouveau critère présente l'avantage de prendre en compte l'étain et le zirconium, considérés comme neutres dans le $[Mo]_{\text{éq}}$, compte tenu de leur influence sur la température de transus β . Or, nous savons que ces éléments d'alliage peuvent fortement influencer les mécanismes de déformation, ils ont donc une influence évidente sur le degré de stabilité « basse température » de la phase β .

Afin de tester ce paramètre, les calculs de $[Fe]_{\text{éq}}$ ont été faits pour l'ensemble des compositions présentées sur les Figures III-26 et Figure III-27. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-11.

Alliages (en %mass)	$[Fe]_{\text{éq}}$ (en %mass)
Ti-12Mo	3
Ti-8,5Cr-1,5Al	3,01
Ti-8,5Cr-1,5Sn	3,5
Ti-7Cr-1Al-1Fe	3,53
Ti-7Cr-1Sn-1Fe	3,85

Tableau III-11 : Calcul du $[Fe]_{\text{éq}}$ pour les trois générations d'alliages TRIP/TWIP

Ces résultats semblent en adéquation avec les observations faites à partir des courbes de traction (Figure III-27). En effet, si nous considérons la présence d'un plateau plus ou moins marqué sur les courbes de traction comme la signature d'un effet TRIP plus ou moins important, nous pouvons voir que les calculs de $[Fe]_{\text{éq}}$ permettent de prédire correctement l'importance de la transformation martensitique dans les mécanismes de déformation dans chacun des alliages. Par exemple, les alliages Ti-12Mo et le Ti-8,5Cr-1,5Al présentent des $[Fe]_{\text{éq}}$ très inférieurs à 3,5 %mass (correspondant aux niveaux de stabilisation les plus faibles de la phase β sous déformation) et ce sont les deux alliages, parmi ceux que nous avons étudiés, qui présentent sous contrainte les plateaux de transformation martensitique les plus marqués. A l'inverse le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, pour lesquels nous avons montré grâce à des analyses EBSD et lors d'un essai au synchrotron que l'effet TRIP était réduit à un mécanisme secondaire, présentent des valeurs de $[Fe]_{\text{éq}}$ supérieures à 3,5 %mass et ne présentent pas de plateaux au début du domaine plastique, ce qui permet de confirmer cette hypothèse. Enfin pour le Ti-8,5Cr-1,5Sn, la valeur de $[Fe]_{\text{éq}}$ se situe à la valeur limite. Or, cet alliage présente un plateau beaucoup moins marqué que le Ti-12Mo et le Ti-8,5Cr-1,5Al, nous laissant supposer un effet TRIP beaucoup moins important.

Ainsi le $[Fe]_{\text{éq}}$ semble être un paramètre intéressant pour prédire la présence de l'effet TRIP en tant que mécanisme primaire selon la composition de l'alliage, et donc la limite d'élasticité. Bien évidemment, de nombreuses questions sont encore ouvertes sur ce critère, notamment son sens physique. Nous pouvons en effet nous demander en quoi les éléments d'alliages influencent la transformation martensitique. Dans la publication de Bignon et *al.* ce paramètre est corrélé au paramètre M_s^* , qui correspond à une température M_s expérimentale [43]. Celui-ci dépend de l'influence des différents éléments d'alliage et de la distorsion élastique qu'ils génèrent dans la microstructure. Lorsque les paramètres M_s^* et $[Fe]_{\text{éq}}$ remplissent les conditions nécessaires ($M_s^* < -$

90°C et $[Fe]_{\text{éq}} < 3,5$), un effet TRIP est attendu. Un lien existe donc entre les éléments d'alliage et la présence de la transformation martensitique dans les alliages. Bignon et *al.* signalent également un lien entre la taille de grains et le paramètre M_s^* . Celui-ci varie fortement pour les grains de petites tailles ($< 20 \mu\text{m}$). La croissance de la phase α'' devient plus difficile lorsque la taille des grains diminue. Cette conclusion montre que le déclenchement des mécanismes de déformation est lié à la taille des grains, comme cela a été discuté plus haut dans ce chapitre. Dans des alliages présentant une combinaison des effets TRIP et TWIP cela peut grandement influencer les mécanismes de déformation d'un grain à l'autre. En effet pour un grain présentant un nombre important de macles, la taille de grains apparente diminue, rendant la transformation martensitique moins favorable. Ceci permet d'expliquer les observations faites par Lilensten et *al.* qui ont montré que les microstructures sont hétérogènes et que chaque grain présente un mode de déformation majoritaire, voire unique dans le cas du maillage mécanique [22]. De plus pour toutes aiguilles de martensite générées à l'intérieur ou entre les macles, leur valeur de M_s^* chutent. Celles-ci sont donc très peu stables et devraient se réverser lors de la décharge [43]. A nouveau, cela semble concorder avec nos résultats précédents, où nous avons montré par des essais de traction *in-situ* que la phase α'' , identifiée comme un mécanisme secondaire dans nos alliages, se réversait en grande partie au cours de la décharge. Un point qui reste également à éclaircir est le lien entre la phase ω_{ath} et les mécanismes de déformation. Bignon et *al.* montrent par des calculs thermodynamiques que cette phase n'influence pas la transformation martensitique [43], cependant un lien peut exister entre la phase ω_{ath} et le maillage mécanique. Celui-ci est très difficile à mettre en évidence puisque que la formation de la phase ω_{ath} , générée à la trempe, ne peut pas être contrôlée ou limitée. Enfin, le paramètre $[Fe]_{\text{éq}}$ présente une limite importante, il ne prend pas en compte l'influence de l'oxygène. Or, nous avons montré au début de ce chapitre que cet élément jouait fortement sur la transformation martensitique et donc sur la limite d'élasticité. Une amélioration du $[Fe]_{\text{éq}}$ en tenant compte de l'oxygène serait à envisager et permettrait un contrôle complet de l'effet TRIP au cours de la conception des alliages TRIP/TWIP ou superélastiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, la démarche suivie afin d'arriver à la conception de deux nouveaux alliages TRIP/TWIP, le Ti-7Cr-1Al-Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe (en %mass), a été présentée. Cette étude de nombreuses compositions, majoritairement exploratoire, a permis d'acquérir une meilleure connaissance de l'influence des différents éléments d'alliage, tout particulièrement du fer choisi afin d'augmenter la limite d'élasticité, et de connaître les limites pour faciliter l'élaboration à l'échelle industrielle. Sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, l'étude des propriétés mécaniques montre qu'il est pertinent d'essayer de compléter la méthode de conception Bo-Md par des paramètres tenant

compte des effets de solution solide, car cela permet d'accéder à des informations complémentaires liées à la limite d'élasticité. Pour pallier ce problème un nouveau paramètre, purement empirique et issu de la littérature, est proposé : le $[Fe]_{\text{éq}}$. Cependant ce paramètre ne tient toujours pas compte de l'effet de l'oxygène qui, comme nous l'avons montré, influence fortement la transformation martensitique. Il semble donc nécessaire dans la suite de cette étude d'adapter ce paramètre ou d'en définir un nouveau afin de pouvoir prédire l'influence de l'oxygène.

De plus, ces observations ne permettent pas d'expliquer l'évolution de l'écroissage entre l'ensemble des générations d'alliages TRIP/TWIP. Cette propriété est pour l'instant principalement associée à la présence de macles et à l'effet Hall-Petch dynamique qu'elles induisent. Comme le montrent les courbes de la Figure III-27.b, les taux d'écroissage ne sont pas constants d'un alliage à l'autre et ne peuvent pas être corrélés à l'évolution de la limite d'élasticité. Le chapitre suivant portera donc l'origine de cet écroissage en fonction des effets solution solide, en essayant d'évaluer leur influence sur le maillage mécanique. Mais également sur l'effet « composite » dynamique que ces macles peuvent induire dans la microstructure.

Références

- [1] Cédrik Brozek. Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage [Thèse de doctorat]. Université Pierre et Marie Curie; 2017.
- [2] Yan M, Xu W, Dargusch MS, et al. Review of effect of oxygen on room temperature ductility of titanium and titanium alloys. *Powder Metall.* 2014;57:251–257.
- [3] Tahara M, Inamura T, Kim HY, et al. Role of oxygen atoms in α'' martensite of Ti-20at.% Nb alloy. *Scr. Mater.* 2016;112:15–18.
- [4] Min XH, Emura S, Tsuchiya K, et al. Transition of multi-deformation modes in Ti–10Mo alloy with oxygen addition. *Mater. Sci. Eng. A.* 2014;590:88–96.
- [5] Beevers CJ, Robinson JL. Some observations on the influence of oxygen content on the fatigue behaviour of α -titanium. *J. Common Met.* 1969;17:345–352.
- [6] Fournet G. Étude de la loi de Vegard. *J Phys Radium.* 1953;14:374–380.
- [7] Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Für Phys.* 1921;5:17–26.
- [8] Denton AR, Ashcroft NW. Vegard's law. *Phys. Rev. A.* 1991;43:3161–3164.
- [9] Wang WL, Wang XL, Mei W, et al. Role of grain size in tensile behavior in twinning-induced plasticity β Ti-20V-2Nb-2Zr alloy. *Mater. Charact.* 2016;120:263–267.
- [10] Raabe D, Lücke K. Annealing textures of BCC metals. *Scr. Mater.* 1992;27:1533–1538.
- [11] Prima F. Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable [Thèse de doctorat]. Université de Rennes; 2000.
- [12] Bridier F, Villechaise P, Mendez J. Analysis of the different slip systems activated by tension in a α/β titanium alloy in relation with local crystallographic orientation. *Acta Mater.* 2005;53:555–567.
- [13] Bertrand E, Castany P, Péron I, et al. Twinning system selection in a metastable β -titanium alloy by Schmid factor analysis. *Scr. Mater.* 2011;64:1110–1113.
- [14] Inamura T, Kinoshita Y, Kim JI, et al. Effect of {001} $\langle 110 \rangle$ texture on superelastic strain of Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006;438–440:865–869.
- [15] Bache MR, Evans WJ. Impact of texture on mechanical properties in an advanced titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001;319–321:409–414.
- [16] Sander B, Raabe D. Texture inhomogeneity in a Ti–Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008;479:236–247.
- [17] Kou H, Chen Y, Tang B, et al. An experimental study on the mechanism of texture evolution during hot-rolling process in a β titanium alloy. *J. Alloys Compd.* 2014;603:23–27.

- [18] Chen Y, Li J, Tang B, et al. Texture evolution and dynamic recrystallization in a beta titanium alloy during hot-rolling process. *J. Alloys Compd.* 2015;618:146–152.
- [19] Raabe D. Textures of strip cast and hot rolled ferritic and austenitic stainless steel. *Mater. Sci. Technol.* 1995;11:461–468.
- [20] Raabe D, Lücke K. Textures of ferritic stainless steels. *Mater. Sci. Technol.* 1993;9:302–312.
- [21] Hölscher M, Raabe D, Lücke K. Relationship between rolling textures and shear textures in f.c.c. and b.c.c. metals. *Acta Metall. Mater.* 1994;42:879–886.
- [22] Lilensten L, Danard Y, Brozek C, et al. On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy. *Acta Mater.* 2019;162:268–276.
- [23] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, 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 Mater.* 2013;61:6406–6417.
- [24] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, et al. A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility. *Scr. Mater.* 2015;94:17–20.
- [25] Brozek C, Sun F, Vermaut P, et al. A β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical properties. *Scr. Mater.* 2016;114:60–64.
- [26] Marteleur M, Sun F, Gloriant T, et al. On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scr. Mater.* 2012;66:749–752.
- [27] Sadeghpour S, Abbasi SM, Morakabati M, et al. A new multi-element beta titanium alloy with a high yield strength exhibiting transformation and twinning induced plasticity effects. *Scr. Mater.* 2018;145:104–108.
- [28] Gao J, Huang Y, Guan D, et al. Deformation mechanisms in a metastable beta titanium twinning induced plasticity alloy with high yield strength and high strain hardening rate. *Acta Mater.* 2018;152:301–314.
- [29] Sadeghpour S, Abbasi SM, Morakabati M, et al. On the compressive deformation behavior of new beta titanium alloys designed by d-electron method. *J. Alloys Compd.* 2018;746:206–217.
- [30] Goux C. Structure des joints de grain : considération cristallographique et méthodes de calcul des structures. *Can. Metall. Q.* 1974;13:9–31.
- [31] Sun F, Zhang JY, Brozek C, et al. The Role of Stress Induced Martensite in Ductile Metastable Beta Ti-alloys Showing Combined TRIP/TWIP Effects. *Mater. Today Proc.* 2015;2:S505–S510.
- [32] Fuhara T, Kishimoto K, Maki T. Transmission Electron Microscopy of $\{332\}\{113\}$ Deformation Twin in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy. *Mater. Trans.* 1994;35:843–850.
- [33] Lai MJ, Tasan CC, Raabe D. On the mechanism of $\{332\}$ twinning in metastable β titanium alloys. *Acta Mater.* 2016;111:173–186.
- [34] Miyazaki S, Otsuka K, Suzuki Y. Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at%Ni alloy. *Scr. Metall.* 1981;15:287–292.

- [35] Laheurte P. Contribution à l'étude du comportement pseudo-élastique d'un alliage bêta métastable applications aux arcs orthodontiques: [Thèse de doctorat]. Université de Lorraine; 2003.
- [36] Lai MJ, Tasan CC, Zhang J, et al. Origin of shear induced β to ω transition in Ti–Nb-based alloys. *Acta Mater.* 2015;92:55–63.
- [37] Xing H, Sun J. Mechanical twinning and omega transition by $\langle 111 \rangle \{112\}$ shear in a metastable β titanium alloy. *Appl. Phys. Lett.* 2008;93:031908.
- [38] Yang Y, Castany P, Bertrand E, et al. Stress release-induced interfacial twin boundary ω phase formation in a β type Ti-based single crystal displaying stress-induced α'' martensitic transformation. *Acta Mater.* 2018;149:97–107.
- [39] Wu SQ, Ping DH, Yamabe-Mitarai Y, et al. $\{112\} \langle 111 \rangle$ Twinning during ω to body-centered cubic transition. *Acta Mater.* 2014;62:122–128.
- [40] Castany P, Yang Y, Bertrand E, et al. Reversion of a Parent $\{130\}\{310\}\alpha''$ Martensitic Twinning System at the Origin of $\{332\}\{113\}\beta$ Twins Observed in Metastable β Titanium Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 2016;117:245501.
- [41] Ren L, Xiao W, Ma C, et al. Development of a high strength and high ductility near β -Ti alloy with twinning induced plasticity effect. *Scr. Mater.* 2018;156:47–50.
- [42] Xue Q, Ma YJ, Lei JF, et al. Mechanical properties and deformation mechanisms of Ti-3Al-5Mo-4.5 V alloy with varied β phase stability. *J. Mater. Sci. Technol.* 2018;34:2507–2514.
- [43] Bignon M, Bertrand E, Tancret F, et al. Modelling martensitic transformation in titanium alloys: The influence of temperature and deformation. *Materialia.* 2019;7:100382.

Chapitre IV : Analyse des phénomènes d'écroissage aux différentes échelles

Dans ce **chapitre IV**, nous avons cherché à expliquer les différences de niveau d'écroissage d'un alliage TRIP/TWIP à l'autre. Pour cela, l'évolution des microstructures au cours de la déformation a été étudiée au cours d'essais de traction *in-situ* couplés à des analyses EBSD. Afin de bien comprendre l'origine de cet écroissage, les mécanismes de déformation sont analysés à différentes échelles : microscopique, soit à l'intérieur d'un grain, et mésoscopique, soit en considérant l'influence des grains voisins. Dans la suite logique du chapitre 3, nous avons également essayé d'évaluer l'influence de l'effet de solution solide sur cet écroissage, en relation avec les microstructures de déformation.

Chapitre IV : Analyse des phénomènes d'écroissage aux différentes échelles

.....	121
Introduction.....	123
IV.1. Contraste mécanique à l'échelle microscopique	125
IV.1.1. Le maillage mécanique.....	125
IV.1.1. Nouveau paramètre de conception : la distorsion de maille.....	130
IV.1.2. L'évolution des macles au cours de la déformation	137
IV.2. Contraste mécanique mésoscopique.....	147
IV.2.1. Une microstructure hétérogène	148
IV.2.2. Incompatibilité entre grains voisins	155
Conclusion	161
Références.....	163

Introduction

L'influence respective des effets TRIP et TWIP sur les propriétés d'écroissage a été largement étudiée dans le cas des aciers [1–6], mais de manière beaucoup plus partielle pour les alliages de titane TRIP/TWIP, sur lesquels nous ne disposons pour le moment que de peu de recul. Concernant ces derniers, la plupart des travaux publiés se limitent en effet à observer la présence d'un écroissage plus ou moins marqué dans les alliages qui forment des macles mécaniques sous l'effet d'une contrainte. L'ampleur de cet écroissage, par exemple, ou encore sa grande variabilité en fonction de la composition chimique ou de la microstructure, sont encore aujourd'hui peu questionnées dans la littérature. Ainsi, notre objectif ici est d'accéder à des connaissances plus quantitatives sur ces aspects particuliers, ce qui nous a amené à nous intéresser plus spécifiquement aux origines possibles de l'écroissage dans les alliages de titane TRIP/TWIP.

L'interprétation qui est aujourd'hui généralement reprise dans les différents travaux relève d'une simple extrapolation des résultats obtenus précédemment sur les aciers (base Fe-Mn, principalement), et repose sur l'idée que le fort écroissage observé dans les alliages TRIP/TWIP est dû à un phénomène appelé effet Hall-Petch dynamique [7–9]. Cet effet, qui se comprend intuitivement et a été relativement bien caractérisé dans les aciers, a été mis en équation pour le titane par Min *et al.* [10] qui exprime l'évolution dynamique de la contrainte par l'équation suivante :

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

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

Le terme $\frac{1}{\sqrt{\Lambda_{(\varepsilon)}}}$ est ici le terme le plus important et fait directement référence à l'effet Hall-Petch dynamique, initialement étudié sur les aciers TWIP [4,11–14]. Cet effet repose sur l'hypothèse que les joints de macles peuvent être considérés, avant tout, comme des obstacles infranchissables par les dislocations mobiles de la matrice. Ce caractère infranchissable a d'ailleurs été montré par Rusakov *et al.* pour le maillage de type le maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$, et s'agissant des dislocations de type $a/2\langle 111 \rangle$ dans les alliages de titane [4,11–14]. De fait, la germination d'une grande quantité de macles mécaniques en cours de déformation contribue très fortement à une diminution rapide du libre parcours moyen des dislocations mobiles, soit une forte diminution du terme Λ de l'équation ci-dessus.

En parallèle, le deuxième terme, $\sqrt{\rho_{(\varepsilon)}}$, dépend de l'augmentation du nombre de dislocation dans la matrice en cours de déformation et donc d'une densification rapide du réseau de dislocations mobiles.

Les deux effets se cumulent donc et conduisent à une augmentation rapide et extrêmement élevée de la contrainte, ce qui se traduit donc par un écrouissage prononcé.

Cette description de l'écrouissage dans les alliages de titane, qui est réaliste, est néanmoins très incomplète. Nous pensons, en effet, que dans le titane (et de manière différente au cas des aciers) de très forts effets de contraste mécanique prennent place à différentes échelles. Cet effet correspond, en plus de la quantité naturelle de dislocations statistiquement émises dans la matrice, à un écrouissage local de la microstructure par l'émission d'un réseau de dislocations servant à accommoder les incompatibilités microstructurales locales à l'origine de fortes contraintes internes. Cela repose principalement sur l'idée que les macles, en plus d'être considérées comme des obstacles infranchissables vis à vis d'un réseau de dislocations « incident », peuvent également être regardées comme des sources très actives d'un réseau additionnel de dislocations : les dislocations « géométriquement nécessaires » ou GND. Il est très important de noter que ce phénomène est, à ce stade, beaucoup moins bien démontré que l'effet Hall-Petch dynamique et qu'il n'existe que peu d'études reliées spécifiquement à ce point. Cependant, nous pensons qu'il joue pourtant un rôle significatif dans l'écrouissage des alliages.

Notre hypothèse est que l'origine de ce phénomène repose, dans le titane, sur la forte anisotropie élastique de la phase β . Les macles et la matrice présentent certes une structure β identique mais deux orientations très différentes vis-à-vis d'une contrainte externe donnée. En conséquence l'application d'une contrainte dans une direction aléatoire sur le système macle/matrice peut engendrer un fort contraste mécanique, d'origine élastique donc, entre la région maclée et la matrice β et donc des contraintes internes qui seront accommodées par la création de ce réseau spécifique de GND aux interfaces. A une échelle d'observation différente, il est logique de penser qu'il en est d'ailleurs de même s'agissant de deux grains voisins désorientés l'un par rapport à l'autre. Dans les alliages de titane TRIP/TWIP β métastables, les sources de dislocations sont donc potentiellement multiples au sein de la microstructure : les interfaces matrice/précipités α'' , les joints de grains ou encore les interfaces macles/matrice.

Notre hypothèse est donc que l'écrouissage dans les alliages TRIP/TWIP est principalement associé à ces deux effets dynamiques combinés, dont un fort effet de contraste mécanique prenant place à différentes échelles.

Ainsi, deux points particuliers méritent à ce jour d'être éclaircis :

- L'effet de contraste mécanique dans les alliages de titane est encore très peu documenté et l'effet Hall-Petch dynamique est encore le plus souvent présenté comme le phénomène unique à l'origine des propriétés d'écrouissage, à l'instar de ce qui est observé dans les aciers.

D'une manière générale l'écroissage dans les alliages de titane TRIP/TWIP a souvent été expliqué en ne considérant que les mécanismes d'accommodation associés à la contrainte externe. Il apparaît néanmoins, à partir du travail de Liliensten et *al.* [15], que les propriétés mécaniques macroscopiques des alliages sont également le résultat d'une très forte contribution de mécanismes engagés dans l'accommodation des fortes contraintes internes entre grains voisins (échelle mésoscopique) ou entre macles et matrice (échelle microscopique).

- Les paramètres, qui permettent d'expliquer les variations importantes d'écroissage d'un alliage à l'autre, ne sont aujourd'hui pas connus ; et ces évolutions ne peuvent, en tout cas, pas être prévues à priori par la seule méthode de conception Bo-Md.

Nous nous sommes donc intéressés ici à ces différents aspects qui permettent de mieux comprendre les niveaux d'écroissage macroscopiques observés et les différences observées entre alliages. Nous avons pour cela conduit une étude à différentes échelles (microscopique puis mésoscopique) et notre attention s'est portée sur les effets de la composition chimique sur l'évolution de ces effets (en nous focalisant, pour ce point, sur l'échelle microscopique).

IV.1. Contraste mécanique à l'échelle microscopique

IV.1.1. Le maclage mécanique

Le maclage mécanique est généralement considéré comme la principale source d'écroissage dans les alliages TRIP/TWIP. Nous avons entrepris ici d'analyser la présence éventuelle d'un effet que nous avons appelé « composite » dynamique et qui est intimement lié à la présence d'un fort contraste mécanique entre les macles et la matrice. Notre hypothèse est que ce mécanisme se traduit par un effet d'écroissage supplémentaire, à prendre en compte en plus de l'effet Hall-Petch dynamique.

Afin de tenter d'expliquer les éventuels effets de synergie entre les effets Hall-Petch et « composite » dynamiques, nous proposons sur la Figure IV-1, une illustration schématique de l'évolution microstructurale sous contrainte, telle que nous la voyons pour les alliages de titane.

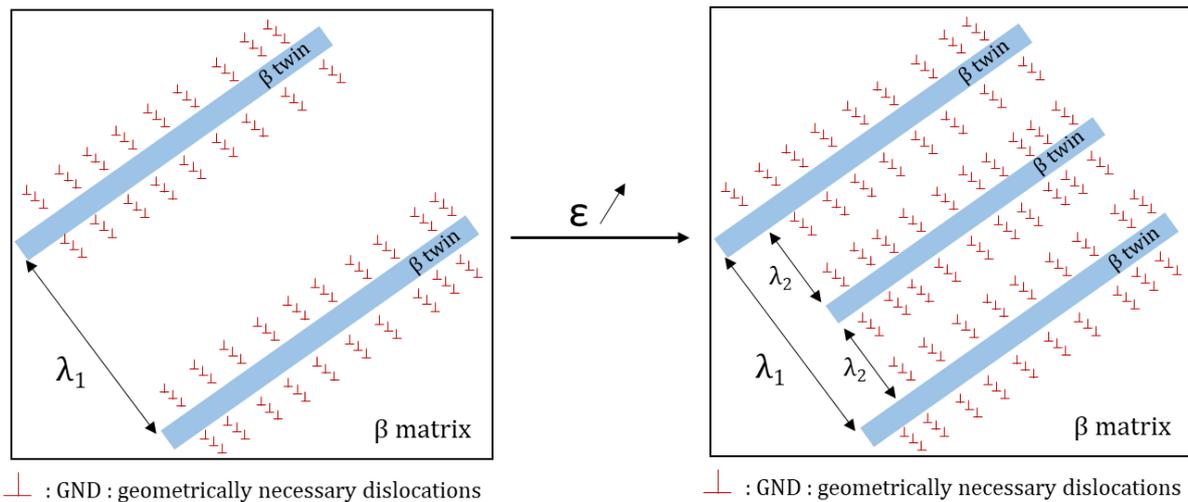


Figure IV-1 : Illustration schématique de l'écroissage par le maclage mécanique

Au cours des premiers stades de la déformation plastique, nous observons la germination de macles mécaniques dans la matrice β , afin d'accommoder principalement les contraintes externes. Il est à noter que pour des niveaux de déformation plus importants l'effet des contraintes internes devient significatif et que des macles peuvent également germer pour accommoder des incompatibilités internes, entre grains voisins par exemple. La germination de ces macles engendre rapidement une réduction du libre parcours moyen des dislocations de la matrice β à une distance moyenne λ_1 : c'est ce qui a été décrit comme l'effet Hall-Petch dynamique. Les interfaces macles/matrice nouvellement créées sont alors à l'origine de contraintes internes locales accommodées dans la matrice β par un empilement de dislocations géométriquement nécessaires, à l'origine d'un réseau de dislocations supplémentaires qui vient interagir avec les dislocations mobiles dans la matrice β . Ces dislocations, appelées GND, sont donc, par conséquent, à l'origine d'un écroissage supplémentaire et local de la matrice β autour des macles déjà présentes, c'est ce qu'on appelle l'effet « composite » dynamique, dont l'origine repose sur le contraste mécanique entre la macle et la matrice environnante. C'est un effet potentiellement très important car :

(1) la présence d'un écroissage local de forte intensité est de nature à empêcher ou ralentir la croissance potentielle des macles, qui est également un mécanisme d'accommodation potentiel de la contrainte externe.

(2) Cet écroissage local est également de nature à empêcher ou à retarder la germination d'une autre macle dans l'environnement direct de la première macle. Une nouvelle macle ne pourra donc germer, pour accommoder les contraintes externes, que dans une zone non écroûée, c'est-à-dire à une « certaine » distance de la première macle.

Nous ne disposons pas, à ce stade, d'informations quantitatives sur cette fameuse distance entre macles voisines mais nous pouvons raisonnablement faire l'hypothèse que celle-ci dépend de la distance couverte par les réseaux de GND et/ou des distorsions élastiques locales engendrées à partir de l'interface macle/matrice, qui s'étendent probablement bien au-delà du réseau de GND proprement dit (à noter que ces distorsions élastiques ne sont pas visibles sur les images EBSD prises « post-mortem » présentées dans la suite de ce chapitre). En tout état de cause, la germination de cette nouvelle macle va, à son tour, contribuer à diminuer le libre parcours moyen d'une distance λ_1 à une distance λ_2 plus petite et provoquer elle aussi un écroissage local dans son environnement direct.

Ces effets Hall-Petch et « composite » dynamiques, qui agissent donc en synergie, sont probablement à l'origine d'une grande partie de l'écroissage dans les alliages de titane TRIP/TWIP. Nous pouvons noter le double rôle des macles dans cette configuration : elles agissent comme une barrière infranchissable vis-à-vis des dislocations émises depuis la matrice β en les confinant dans des éléments de volumes de plus en plus petits entre les macles, et dans le même temps agissent comme des sources extrêmement actives de nouvelles dislocations capables d'interagir fortement avec les dislocations mobiles de la phase β . A noter également, puisque ces éléments ne sont pas présents sur l'illustration schématique de la Figure IV-1, que les propriétés intrinsèques de la macle changent également progressivement en cours de déformation dans la mesure où un grand nombre de mécanismes secondaires y prennent place (macles secondaires, formation de martensite, éventuellement glissement de dislocations), et qu'en tout état de cause, celles-ci deviennent progressivement de plus en plus dures au cours de la déformation.

Afin d'imager ces GND dans les alliages TRIP/TWIP, plusieurs techniques ont été envisagées. Les Figures IV-2 et IV-3 permettent une observation directe de ces dislocations par des analyses au MET sur un alliage TRIP/TWIP Ti-Mo-Zr (thèse B. Qian, en cours) ou bien par la méthode d'imagerie de contraste de canalisation des électrons (ECCI) au MEB sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe déformé à $\varepsilon = 0,05$.

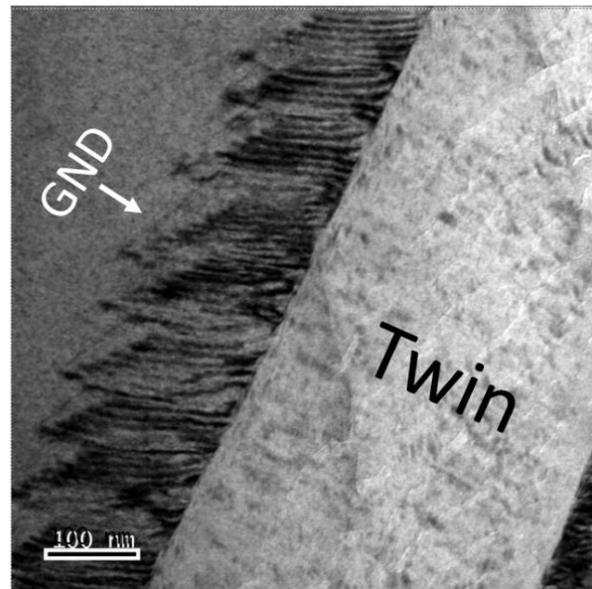


Figure IV-2 : Image MET des dislocations géométriquement nécessaires à l'interface macle/matrice d'un alliage Ti-Mo-Zr

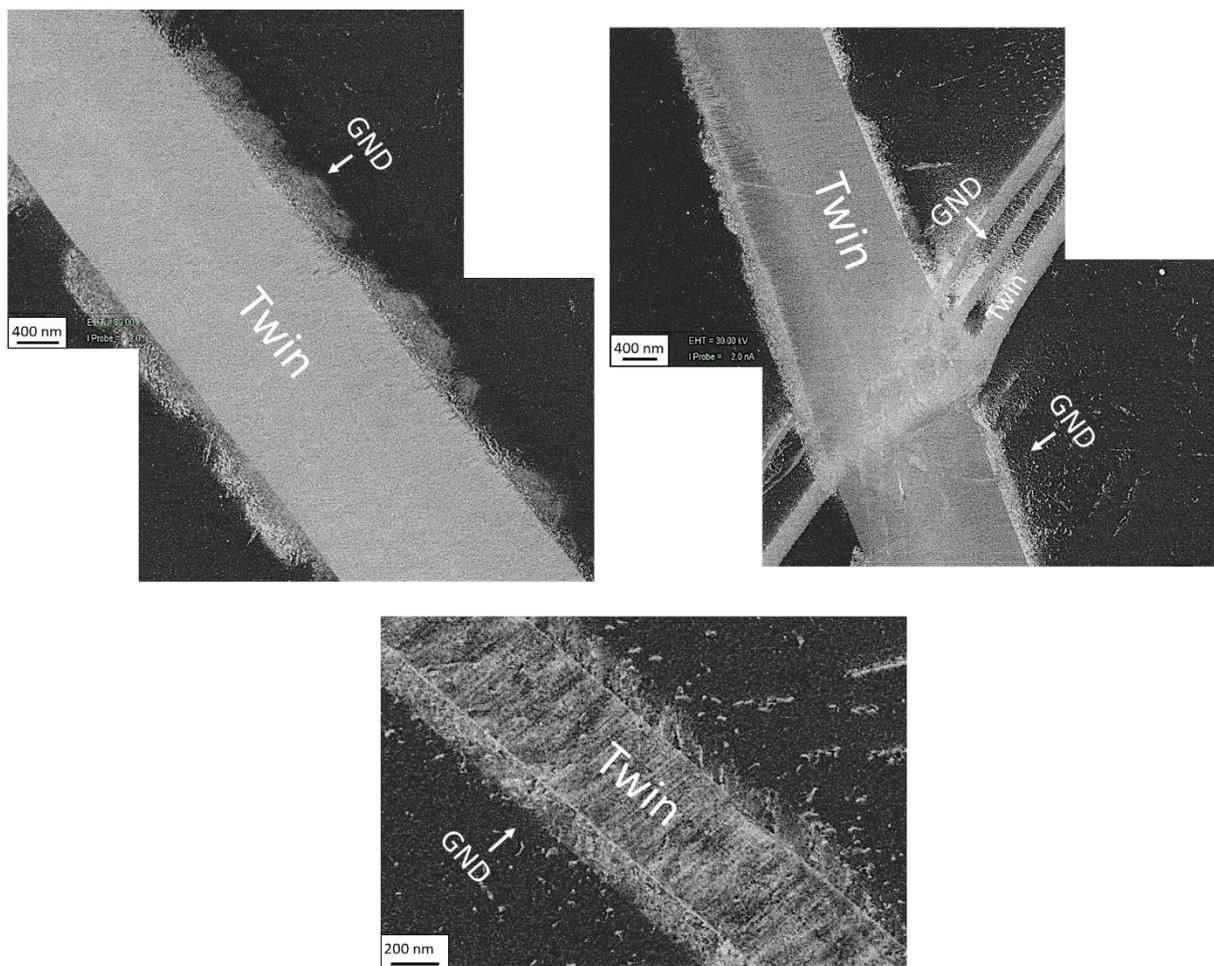


Figure IV-3 : Images par Contraste de Canalisation d'Electron (ECCI) au MEB sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau, déformé à $\epsilon = 0,05$ puis déchargé

Ces observations montrent, dans les deux cas, un réseau de dislocations supplémentaires à l'interface macle/matrice. Ce réseau qui correspond, en fait, à des empilements de dislocations polarisées, s'étend sur une distance d'environ 150 nm après décharge. Ces empilements viennent se superposer au réseau de dislocations statistiquement émises dans la matrice, occasionnant probablement un fort écroissage local. Ils sont aussi à l'origine d'un écroissage de nature cinématique, comme observé par C. Brozek [16] lors d'essais Bauschinger en cisaillement alterné. En effet, ces dislocations sont en général partiellement réversées lors d'une décharge ou de l'application d'une contrainte dans le sens opposée.

La deuxième méthode, cette fois-ci indirecte, pouvant permettre de mesurer la densité de ces GND, est l'utilisation de la technique EBSD. Celle-ci permet de mesurer l'orientation cristallographique en chaque point de la surface d'un échantillon. La désorientation θ_{ij} peut ainsi être calculée entre tous points i et j . La présence de dislocations dans un cristal déformé va induire une rotation très locale de la maille qui pourra être mesurée. Selon Wilkinson *et al.*, la contribution de la déformation élastique est négligeable [17]. Ainsi la désorientation locale peut directement être reliée à la densité locale de dislocations. Plus précisément, la désorientation mesurée peut être convertie en densité de GND, ρ_{GND} , nécessaire pour accommoder la rotation de la maille.

Enfin de déterminer la densité de dislocations en chaque point, la désorientation locale θ_{ij} est moyennée en fonction des pixels voisins à une distance x fixée. Cette désorientation locale moyenne $\langle\theta(x)\rangle$ est la valeur habituellement obtenue avec les cartographies de Kernel average misorientation (KAM) fournies par les logiciels EBSD. Cependant, dans ces cas-là, elle est calculée uniquement à partir des pixels périphériques. La méthode utilisée ici permet d'obtenir une meilleure précision dans la mesure de la densité de GND que par la cartographie KAM, en considérant la désorientation sur davantage de pixels qu'uniquement ceux en périphérie (à une distance x fixée).

Cette méthode, décrite par Moussa *et al.* [18], est utilisée à partir de l'équation suivante :

$$\rho_{GND} = \frac{\alpha}{b} * \frac{d \langle \theta \rangle}{dx}$$

Où ρ_{GND} correspond à la densité de GND, α à une constante qui dépend du type de dislocations et x à la distance selon laquelle la désorientation $\langle\theta(x)\rangle$ est calculée (l'angle Kernel dans le cas où les cartographies KAM sont utilisées). Partant des cartographies KAM, le filtre appliqué permet de réduire d'un rapport 3,5 le bruit de fond, et ainsi d'obtenir des valeurs de densité de GND beaucoup plus fiables. Sur l'ensemble des cartographies de densité de dislocations présentées dans le manuscrit, toutes les désorientations supérieures à 10° ne sont pas prises en compte afin d'exclure les joints de grains.

La Figure IV-4 montre une cartographie EBSD réalisée sur l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe déformé à $\epsilon = 0,05$. La cartographie de densité des GND est présentée sur la Figure IV-4.b en échelle logarithmique. Nous pouvons ainsi observer que les interfaces macles/matrice se présentent comme des zones de forte concentration de contraintes dans lesquelles une grande densité de dislocations est visible. Les deux autres faits notables reposent : (1) sur l'observation de fortes densités de dislocations aux croisements intervariants qui semblent correspondre à des zones de fortes distorsions ; et (2) sur l'observation de fortes perturbations à l'intérieur même des macles qui sont probablement le siège de mécanismes secondaires (d'ailleurs visibles sur certaines macles) qui tendent à consolider les macles elles-mêmes au cours de la déformation. Ceci semble donc indiquer la formation d'une microstructure « composite » évolutive, comprenant la matrice β et des renforts composés des macles β , à l'origine d'un effet composite important.

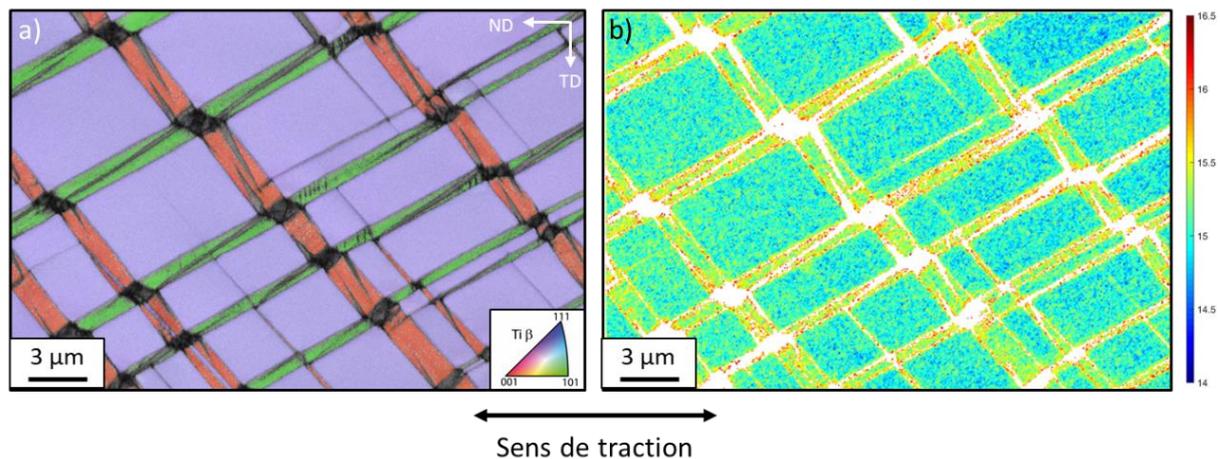


Figure IV-4 : Cartographie EBSD du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes sous Ar suivi d'une trempe à l'eau, puis déformé à $\epsilon = 0,05$. (a) Image des figures de pôles inverses selon la direction de laminage avec l'image de qualité d'indexation superposée et (b) cartographie de la densité de GND (ρ_{GND}) en échelle logarithmique

Dans la limite de la résolution permise par cette technique, nous pouvons observer que la densité de GND semble être plus importante aux différentes interfaces macle/matrice. Cela semble confirmer des effets liés à un contraste mécanique entre les macles et la matrice dans le Ti-7Cr-1Al-1Fe. Il convient néanmoins de rester prudent sur l'analyse de ces résultats car les mécanismes secondaires déclenchés à très petite échelle dans les macles peuvent perturber le signal.

IV.1.1. Nouveau paramètre de conception : la distorsion de maille

Ainsi, la mise en évidence de ces effets « composite » en plus des effets de type Hall-Petch dynamique permettent de donner une première explication qualitative des forts taux d'érouissage observés dans les alliages TRIP/TWIP, mais celle-ci ne suffit pas à comprendre les grandes variations d'érouissage

constatées d'un alliage à l'autre. En effet, l'ensemble des alliages, dont les propriétés mécaniques en traction sont rappelées sur la Figure IV-5, appartiennent au même domaine TRIP/TWIP des cartes Bo-Md, ce qui laisse prévoir l'activation de mécanismes similaires sous contrainte. Cependant les taux d'écroissage observés peuvent fortement varier d'une composition à l'autre (jusqu'à 30% d'écart) (Figure IV-5.b).

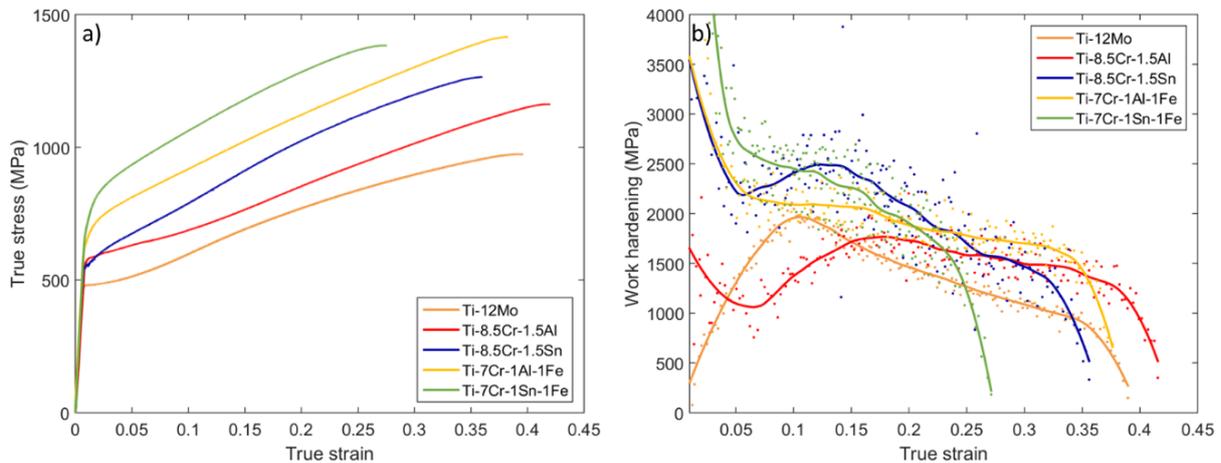


Figure IV-5 : Comparaison des propriétés mécaniques en traction sur des états monophasés β des trois générations d'alliages TRIP/TWIP

Ces résultats sont très intéressants car ils touchent à des informations que la méthode Bo-Md ne peut pas fournir sur la seule base des calculs électroniques. En effet ce modèle est efficace et même relativement robuste pour prévoir qualitativement l'occurrence d'un mécanisme de déformation ou d'un autre, qui sont des phénomènes intrinsèquement et étroitement liés à la stabilité et la cohésion de la maille β . De fait, après optimisation des cartes de stabilité, prévoir des effets TRIP ou TWIP n'est plus réellement un défi en soi. En revanche, le développement d'alliages transformables par déformation possédant à la fois une limite d'élasticité élevée et un fort écroissage semble devoir être plus complexe et ne peut pas être prévu dans le modèle actuel. Ainsi, nous avons entrepris d'étendre la portée de la méthode Bo-Md initiale en essayant d'introduire, dès l'étape de conception, un nouveau paramètre capable d'améliorer la capacité prédictive du modèle existant, vis-à-vis du niveau d'écroissage des alliages développés.

Partant de ce que nous savons déjà, le modèle Bo-Md peut prévoir l'occurrence d'un maillage mécanique à partir des seuls paramètres électroniques mais n'est pas capable de prévoir, même qualitativement, le taux d'écroissage associé à ce maillage. Si, comme nous l'avons expliqué (Figure IV-1), l'écroissage dépend de façon étroite de la périodicité entre macles (ce qui donne l'effet Hall-Petch dynamique), cela revient à dire qu'il existe une compétition interne entre une accommodation qui se ferait par croissance des macles existantes et une accommodation qui se ferait par germination de nouvelles macles. Cette compétition est visiblement contrôlée par la composition nominale de

l'alliage mais elle ne l'est pas, ou de façon incomplète, par les seuls paramètres électroniques, les différents alliages ayant un niveau de stabilité chimique similaire. L'objectif de notre travail est donc de proposer un paramètre de conception additionnel à la méthode Bo-Md. Notons que ce paramètre n'a pas vocation à remplacer le modèle existant, qui a montré son efficacité, mais à étendre sa portée pour le développement de nouveaux alliages à très fort écroissage parmi les alliages TRIP/TWIP. L'approche que nous avons choisie consiste à introduire, de façon simple d'abord, un paramètre lié à l'élasticité locale du réseau. L'hypothèse sous-jacente ici repose sur l'idée simple que les distorsions de réseau introduites par l'effet de durcissement par solution solide jouent présentement un rôle dans la germination et/ou dans la croissance des macles et par suite, dans la compétition entre ces deux mécanismes.

Les mécanismes de germination/croissance des macles est un phénomène extrêmement complexe et qui repose sur très peu d'évidences expérimentales concrètes. Ainsi, comme présenté dans le chapitre I, le mécanisme de germination des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ est encore aujourd'hui l'objet d'un débat dans la littérature [19–26]. Il semble donc complexe et prématuré, à ce stade, de proposer un mécanisme pour expliquer l'influence de la chimie sur leur mécanisme de germination et encore moins sur leur mode de croissance. De manière générale, les mécanismes de croissance des macles dans les structures cubiques centrées (maclage $\{112\}\langle 111\rangle$) sont peu décrits dans la littérature [27–29] et les paramètres limitant leur croissance quasiment inexistant. Cependant, il est admis que les macles germent généralement à partir de défauts dans la microstructure (joints de grains, interfaces macles/matrice, empilement de dislocations, etc) [27,30–32]. Une réaction convertit alors une dislocation de vecteur de Burgers b dans un plan n en deux ou plusieurs dislocations partielles de vecteur de Burgers b_1 à b_i tels que $b = \sum b_i$. Ces dislocations partielles peuvent ensuite se propager pour former la première bande de macle. La ligne de la dislocation de vecteur de Burgers b doit cependant coïncider avec la ligne d'intersection des plans n et n_T , le plan de macle [30]. Ce mécanisme sous-entend donc que c'est le mouvement des partielles de dislocations le long de l'interface macle/matrice qui va assurer la future croissance de la macle [27]. A partir de ce point, il est donc logique de considérer que la vitesse de migration de l'interface va dépendre étroitement de la mobilité de ces dislocations d'interface et par conséquent de la cission critique associée à cette mobilité. Ce constat nous amène naturellement à nous intéresser à l'action éventuelle des forces de Pierls, correspondant à la force de frottement du réseau cristallin, qui s'oppose au glissement des dislocations. Nous savons que cette force de frottement est significativement augmentée lorsque la maille cristalline est localement distordue élastiquement et que cela a une influence notable sur la mobilité des dislocations. Ce phénomène est d'ailleurs à l'origine du durcissement par solution solide dans les métaux [33].

En 1966, Sumino a proposé une explication à l'élargissement ou non des macles par croissance après leur formation [32]. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur une région maclée, une force agit sur l'interface dans la direction de maclage. La migration spontanée de l'interface peut être exprimée selon l'expression suivante :

$$\tau_0 = \frac{\alpha G' s}{2\pi}$$

Où τ_0 est la contrainte seuil de déclenchement de la croissance de la macle, α est une constante environ égale à 5/6, G' le module de cisaillement de la zone maclée et s la déformation due au cisaillement provoqué par la macle. Pour que la macle puisse croître il faut que la contrainte appliquée soit supérieure à τ_0 .

La déformation dans un matériau est généralement hétérogène. Les macles vont donc germer aux points de concentration de contrainte, tels que les joints de grains. Une fois cette zone maclée, la contrainte autour est plus élevée et entraîne une croissance rapide de la macle. Cependant cette contrainte est locale et va diminuer lorsque l'on s'éloigne du point de germination. La macle va donc croître jusqu'à ce que la contrainte locale soit inférieure à τ_0 . De plus, lorsque la macle croît dans la microstructure, elle peut rencontrer des défauts. Si les contraintes locales engendrées par ces défauts compensent la contrainte τ_0 , la macle ne pourra plus croître. Il existe alors dans la microstructure une compétition entre la germination de nouvelles macles et la croissance de celles-ci au cours de la déformation [32].

De fait, il est raisonnable de penser que la capacité d'écroissage, pour un alliage donné, puisse se jouer partiellement sur la compétition entre les mécanismes de germination et de croissance des macles, comme décrit dans la Figure IV-6. Dans les cas où le mécanisme de croissance des macles est très fortement pénalisé par une trop faible mobilité des dislocations d'interface, l'accommodation de la contrainte externe doit se faire plus favorablement par germination de nouvelles macles, ce qui est de nature à rendre le mécanisme de Hall-Petch dynamique beaucoup plus efficace. Ces hypothèses nous ramènent vers des considérations quelque peu simplifiées, malgré la grande complexité des mécanismes activés s'agissant des macles : pour obtenir un écroissage plus élevé, une des approches simples consiste à ralentir les conditions de leur croissance pour favoriser un mécanisme de déformation par multiplication de ces macles.

Ainsi, pour favoriser le phénomène de multiplication des macles dans un alliage donné, il apparaît nécessaire que les macles, une fois l'étape de germination passée, rencontrent d'avantages de défauts dans la microstructure, afin de limiter la mobilité de leurs interfaces et par suite leur vitesse de croissance. En prenant l'ensemble de ces considérations en compte, une des approches logique et

facilement accessible consiste à jouer sur l'effet de durcissement par solution solide des différents éléments d'alliage choisis. En effet, l'ensemble des compositions étudiées diffèrent principalement par la nature de leurs éléments d'alliage. Nous pouvons alors faire l'hypothèse que ce sont les éléments d'alliage engendrant la plus grande distorsion de la maille cristalline (par différence de rayons atomiques par rapport au titane) qui auront la propension la plus élevée à limiter la croissance des macles.

De manière à clarifier les choses nous avons reporté sur la Figure IV-6 les deux cas théoriques correspondant, dans un cas, à une déformation par croissance des macles (cas 1) et dans l'autre une déformation par multiplication des macles (cas 2)

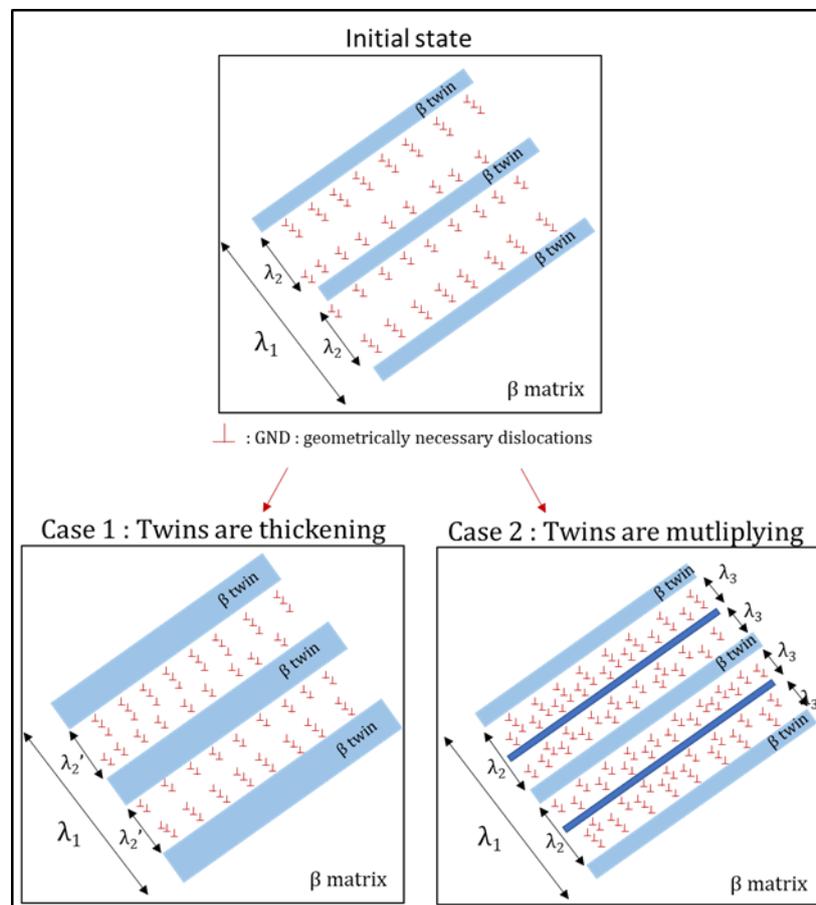


Figure IV-6 : Schéma des deux voies d'évolution de la taille des macles au cours de la déformation

De manière à quantifier cet effet de solution solide, nous avons pris le parti de calculer un paramètre de distorsion de maille « moyen » pour chacun des alliages étudiés. Nous proposons, pour cela, d'utiliser la formule utilisée par Zhang *et al.* pour les alliages à haute entropie [34] :

$$\delta r = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$$

Où c_i est la concentration atomique des éléments d'alliage de substitution et du titane, r_i les rayons atomiques des éléments d'alliage et du titane et \bar{r} le rayon atomique moyen des éléments d'alliage et du titane tel que :

$$\bar{r} = \sum c_i r_i$$

Les rayons atomiques utilisés dans nos calculs sont présentés dans le Tableau IV-1.

	Ti	Mo	Sn	Al	Fe	Cr
Atomic radius (pm)	146,15	136,26	162	143,17	124,12	124,91

Tableau IV-1 : Rayons atomiques des éléments d'alliages utilisés et du titane [35]

Les paramètres de distorsion calculés pour les alliages de la Figure IV-5 sont présentés dans le Tableau IV-2. Enfin de pouvoir comparer les paramètres de distorsion aux taux d'écroissage en s'affranchissant des variations de taux de déformation, nous calculons la différence entre la résistance mécanique (R_m) et la limite d'élasticité estimée à 0.2% de déformation ($R_{p0,2}$) divisée par le taux de déformation uniforme des différents alliages, ce qui permet de présenter un écroissage moyenné sur tout le domaine de plasticité des alliages. Cette moyenne surestime évidemment l'écroissage induit uniquement par le maillage mécanique, puisqu'il inclut le saut d'écroissage dû à la transformation martensitique. Cependant il donne une première indication de l'écroissage globale des différents alliages que nous pouvons ainsi comparer aux paramètres de distorsion. Les valeurs de $[Fe]_{\text{éq}}$, présentées dans le chapitre III, sont également rappelées dans le Tableau IV-2.

Alliages (mass%)	Paramètre de distorsion δr (%)	$(R_m - R_{p0,2})/\epsilon_{\text{uni}}$	$[Fe]_{\text{éq}}$
Ti-12Mo	1,66	1265	3,00
Ti-8,5Cr-1,5Al	3,94	1414	3,01
Ti-7Cr-1Al-1Fe	3,84	2013	3,53
Ti-7Cr-1Sn-1Fe	3,94	2137	3,85
Ti-8,5Cr-1,5Sn	4,09	1986	3,5

Tableau IV-2 : Paramètres de distorsion des différents alliages étudiés, leur taux d'écroissage pondéré par leur taux de déformation uniforme et les valeurs de Fe équivalent correspondantes.

A partir de la Figure IV-7 nous pouvons distinguer deux familles de comportements :

- (1) Celle représentée par le Ti-12Mo avec un taux d'écroissage et un paramètre de distorsion faibles
- (2) Celle regroupant le Ti-8,5Cr-1,5Sn, le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1Al-1Fe combinant un taux d'écroissage et un paramètre de distorsion élevés.

Seul le Ti-8,5Cr-1,5Al ne peut pas être classé dans une de ces deux familles puisqu'il présente un taux d'écrouissage faible malgré un paramètre de distorsion élevé. Cependant cet alliage présente un effet TRIP très marqué [16], (comme l'indique sa valeur de $[Fe]_{\text{éq}}$ faible), qui peut pénaliser l'écrouissage. En effet, en plus du plateau qui accompagne habituellement l'effet TRIP, Lai et *al.* ont montré que la phase α'' était un obstacle beaucoup moins efficace à la propagation des dislocations que les macles dans les alliages TRIP/TWIP [23]. Nous pouvons donc supposer que pour les matériaux présentant un effet TRIP plus marqué, l'écrouissage moyen observé sera moins fort. Notons d'ailleurs que l'écrouissage du Ti-8,5Cr-1,5Al est faible au début du domaine plastique, lors de la formation de la martensite, et qu'il tend ensuite à se rapprocher du Ti-7Cr-1Sn-1Fe et du Ti-8,5Cr-1,5Sn (Figure IV-5), lorsque la majorité de la martensite est formée et qu'elle commence à se déformer plastiquement engendrant un effet « composite » qui est possiblement important, même si nous ne possédons pas à l'heure actuelle de données quantitative sur cet aspect. Le Ti-12Mo présente, quant à lui, un paramètre de distorsion et un $[Fe]_{\text{éq}}$ faibles. Cela conduit à un effet TRIP très marqué et à une déformation qui devrait se faire par croissance des macles plutôt que par leur multiplication, si notre hypothèse est vérifiée. Normalement, ce sont ces deux effets combinés qui conduisent à un faible écrouissage pour le Ti-12Mo, comme confirmé sur la courbe d'écrouissage présentée sur la Figure IV-5.b.

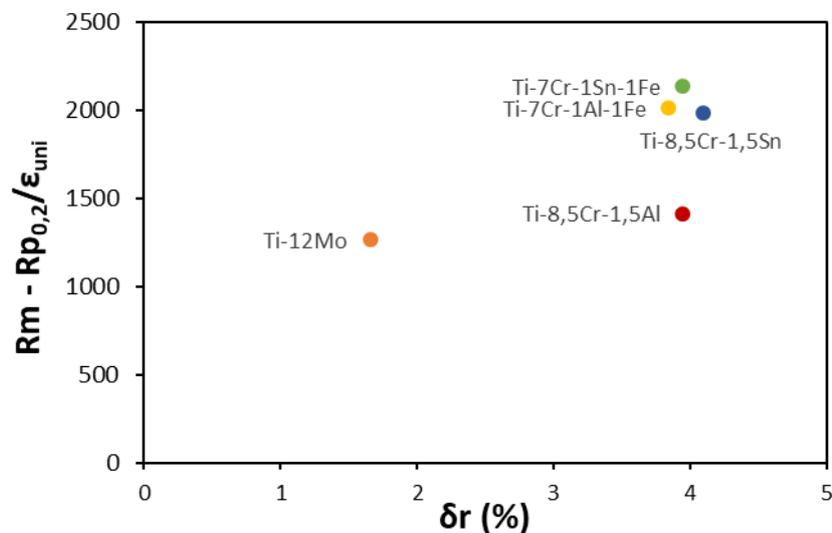


Figure IV-7 : Evolution du paramètre de distorsion en fonction leur taux d'écrouissage pondéré par leur taux de déformation uniforme

Pour le Ti-8,5Cr-1,5Sn, le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1Al-1Fe, le paramètre de distorsion ne permet pas de prédire de façon linéaire l'évolution de l'écrouissage entre ces trois alliages ; mais à nouveau nous pouvons supposer que des effets autres que l'effet TWIP peuvent venir influencer l'écrouissage global, qui ne sont pas pris en compte par le paramètre de distorsion. Malgré cela, ces trois alliages peuvent être regroupés dans une famille présentant un taux d'écrouissage important et un paramètre de

distorsion élevé qui devrait mener préférentiellement à un mécanisme de germination de nouvelles macles si nos hypothèses initiales sont vérifiées.

A partir de ces premiers résultats, nous pouvons raisonnablement penser que le paramètre de distorsion semble être un paramètre pertinent pour prédire la capacité d'écroissage des différents alliages lors des étapes de conception. Son influence sur l'écroissage n'est pas linéaire mais il est important de noter que l'effet d'écroissage induit par le maclage est en compétition avec celui induit par l'effet TRIP, voire avec d'autres mécanismes non décrits jusqu'à maintenant tels que le contraste mécanique entre grains voisins qui sera étudié dans la partie suivante. Bien qu'à l'origine d'un effet « composite » non négligeable et d'un saut important sur les courbes d'écroissage, l'effet TRIP semble induire beaucoup moins d'écroissage que l'effet TWIP. Ainsi le paramètre de distorsion paraît particulièrement valable lorsque la déformation est dominée par le maclage mécanique. Cependant, il est également pertinent pour un alliage tel que le Ti-12Mo, présentant une valeur de $[Fe]_{\text{éq}}$ et un paramètre de distorsion bas, où les deux conditions sont donc réunies pour induire un taux d'écroissage particulièrement faible.

Afin d'apporter un sens physique à ce paramètre et de vérifier notre hypothèse initiale selon laquelle la distorsion du réseau influence la taille des macles, leur évolution a été observée grâce à des essais de traction *in-situ* sur différentes compositions, avec des paramètres de distorsion variables.

IV.1.2. L'évolution des macles au cours de la déformation

A partir des hypothèses que nous avons proposées et afin de valider ce nouveau paramètre de conception et son influence sur la compétition entre germination et croissance des macles, nous avons conduit une étude *in-situ* par suivi EBSD sur deux alliages modèles présentant un paramètre de distorsion très différent :

- le Ti-12Mo qui présente un paramètre de distorsion faible (1,66) et pour lequel le phénomène de croissance des macles devrait être favorisé vis-à-vis du phénomène de multiplication par germination, si notre hypothèse de départ est cohérente.
- le Ti-8,5Cr-1,5Sn qui présente un paramètre de distorsion élevé (4,09), pour lequel le phénomène de multiplication des macles devrait normalement être favorisé vis-à-vis du phénomène de croissance.

L'étude est également réalisée sur le Ti-7Cr-1Sn-1Fe qui présente le taux d'écroissage le plus élevé malgré un paramètre de distorsion légèrement plus faible que le Ti-8,5Cr-1,5Sn. Cet alliage présente en outre un effet TRIP de plus faible amplitude, comme rapporté au cours du chapitre 3. La

comparaison entre le Ti-8,5Cr-1,5Sn et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe nous permettra de vérifier si la mauvaise corrélation entre le paramètre de distorsion et le taux d'écroissage est due à une erreur de prédiction du nouveau paramètre proposé ou à l'influence d'autres effets sur l'écroissage global.

Afin de conduire cette étude de la façon la plus cohérente possible, nous avons dû prendre un certain nombre de précautions. Ainsi, il est important de noter que différentes études rapportent que la largeur des macles dépend assez directement de la taille des grains [36–38]. De plus, l'analyse EBSD permet une observation en 2D du maillage mécanique qui est un phénomène en 3D. De fait, la largeur des macles mesurée dépend également de l'orientation des grains. Afin de s'affranchir de l'ensemble de ces paramètres et de pouvoir comparer les résultats entre les différents alliages, l'étude a été menée dans des conditions similaires pour les trois compositions, à savoir :

- Le traitement de recristallisation a été adapté à chaque alliage afin d'obtenir une taille de grains identique pour les trois alliages ($\sim 100 \mu\text{m}$) (Figure IV-8). Le Ti-12Mo a été traité à 900°C pendant 30 minutes, le Ti-8,5Cr-1,5Sn à 850°C pendant 15 minutes et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe à 800°C pendant 15 minutes. Chaque traitement de mise en solution est suivi d'une trempe à l'eau.
- Les grains étudiés présentent une orientation similaire correspondant à des orientations proches de (111) (couleur bleue sur les cartographies IPF selon la direction normale).
- Les cartes EBSD sont réalisées aux mêmes stades de déformation : 5 %, 7 % et 10 % en charge et 15 % déchargé après un léger électropolissage afin de réduire le relief en surface et d'améliorer la qualité d'indexation.

Lilensten *et al.* ont montré que la déformation dans les alliages de titane TRIP/TWIP était hétérogène, dans certains grains la déformation est dominée par l'effet TRIP et dans d'autres par l'effet TWIP [15]. Nous pouvons observer que la chronologie des événements est relativement bien prédite grâce au calcul des facteurs de Schmid, spécialement aux faibles taux de déformation pour lesquels les mécanismes de déformation accommodent essentiellement la contrainte externe [15,39]. Ceci est surtout nécessaire pour le Ti-12Mo et le Ti-8,5Cr-1,5Sn, qui sont des alliages avec un effet TRIP présent en tant que mécanisme de déformation primaire. En revanche, cela n'est pas exactement le cas pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe qui se déforme principalement par effet TWIP. Nous verrons plus tard dans ce chapitre que le calcul des facteurs de Schmid ne permet pas toujours de prédire la chronologie des événements de maillage dans une population de grains.

Sur la Figure IV-8 sont présentées les cartographies des microstructures initiales pour les trois alliages étudiés. Les Figures IV-8.b montrent les facteurs de Schmid, pour le système de maillage $\{332\}\langle 113\rangle$, associés à chaque grain. L'ensemble de ces valeurs sont comprises entre 0,38 et 0,5. Cette distribution assez étroite peut en parti s'expliquer par les effets de texture importants dans ces matériaux. Les

zones sélectionnées pour étudier l'évolution du maillage lors d'un essai de traction *in-situ* sont indiquées par des pointillés. Pour le Ti-12Mo et le Ti-8,5Cr-1,5Sn, les zones sélectionnées présentent des facteurs de Schmid élevés, proches de 0,5, afin de s'assurer que le mécanisme principal de déformation théoriquement favorisé sera l'effet TWIP, puisque nous nous intéressons ici principalement à l'évolution des macles.

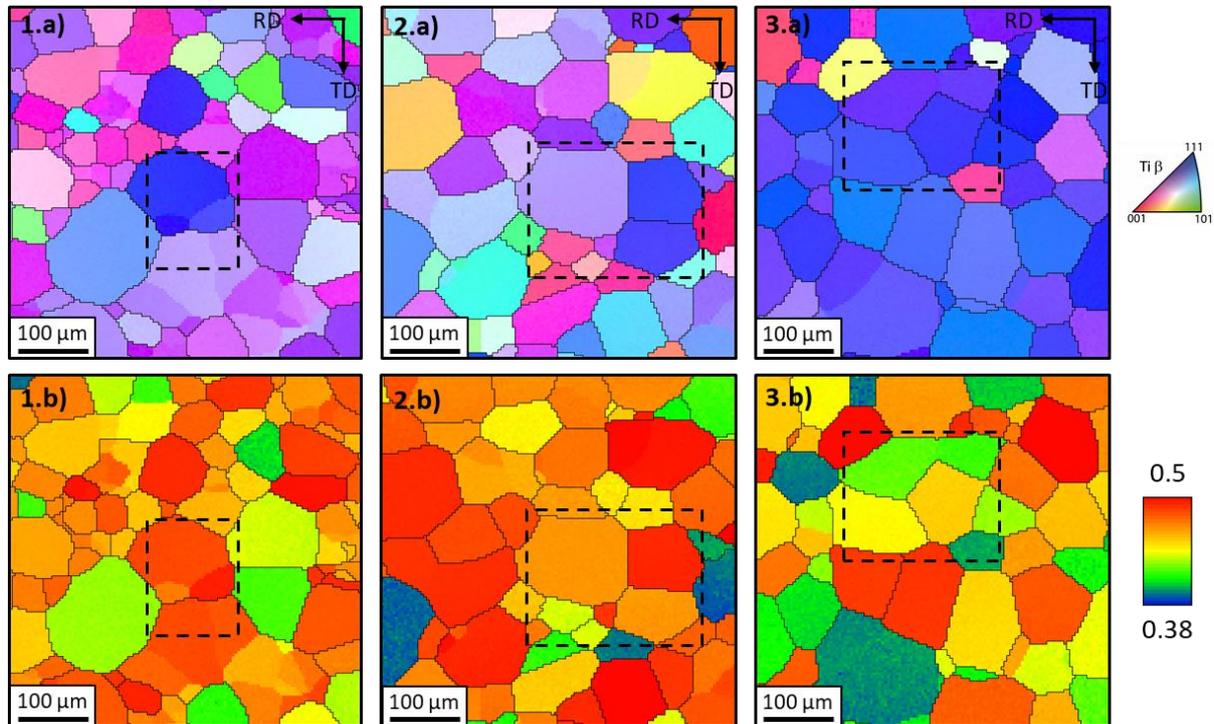


Figure IV-8 : Cartographies EBSD des états initiaux (1) du Ti-12Mo traité à 900°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau, (2) du Ti-8,5Cr-1,5Sn traité à 850°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau et (3) du Ti-7Cr-1Sn-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau. (a) Cartographies des figures de pôles inverses selon la direction normale et (b) cartographies des facteurs de Schmid pour le système de maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$. Les zones sélectionnées pour l'étude *in-situ* sont indiquées en pointillés.

Les résultats des essais de traction *in-situ* sur les trois différents alliages sont présentés sur les Figures IV-9, IV-10 et IV-11 pour le Ti-12Mo, le Ti-8,5Cr-1,5Sn et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, respectivement. Les images a) à d) correspondent aux cartographies des figures de pôles inverses selon la direction normale (ND) à 5 %, 7 %, 10 % et 15 % de déformation respectivement. A noter que le relief engendré en surface au cours de la déformation entraîne une dégradation progressive de la qualité de l'indexation. A 15 % la déformation est trop importante pour pouvoir réaliser un EBSD de bonne qualité en charge. Les cartographies ont donc été réalisées sur des états déchargés après un léger électropolissage afin de réduire le relief en surface. Les images e) à h) présentent les cartographies de qualité d'indexation sur lesquelles sont superposées les lignes CSL $\Sigma 11$, correspondant aux macles de type $\{332\}\langle 113 \rangle$. Dans le cas du Ti-12Mo, présentant un effet TRIP plus fort que les deux autres alliages, de la martensite

apparaît en faible quantité dans les grains observés. Ces bandes de martensite sont celles pour lesquelles les interfaces bandes/matrice ne correspondent pas à une désorientation de $50,5^\circ$ (CSL $\Sigma 11$) sur les cartographies de qualité d'indexation.

Comme correctement prédit par le calcul des facteurs de Schmid, nous pouvons voir qu'un réseau important de macles $\{332\}\langle 113\rangle$ apparaît au cours de la déformation pour les trois alliages, cependant ces macles évoluent de façon notablement différente d'une composition à l'autre. L'effet n'est pas tant visible sur la distribution initiale des macles à faible niveau de déformation (5%) que sur l'évolution ultérieure de cette distribution lorsque la déformation est supérieure. Le Ti-12Mo se distingue du Ti-7Cr-1Sn-1Fe et du Ti-8,5Cr-1,5Sn, pour lesquels nous pouvons voir au cours de la déformation une augmentation rapide du nombre de macles associée à une faible augmentation de leur largeur. A l'inverse, dans le Ti-12Mo la déformation est principalement accommodée par une croissance marquée des macles. Cela constitue un premier indice positif quant à la cohérence de nos hypothèses sur l'influence éventuelle d'un effet de distorsion par solution solide sur les phénomènes de croissance ou de multiplication des macles.

Afin d'essayer de quantifier ces évolutions de manière plus précise, nous avons mesuré un certain nombre de grandeurs associées aux macles sur ces images EBSD. A noter qu'il semble relativement compliqué de mesurer une largeur de macles à partir de ces résultats, sans entacher les résultats d'une forte erreur. En effet, sur les premiers stades de déformation les macles sont très fines par rapport à l'échelle d'étude, et aux déformations plus élevées, leur largeur n'est pas homogène sur toute la longueur du grain. Nous avons donc préféré mesurer trois paramètres indirects à partir des cartographies EBSD pour chaque taux de déformation afin de traduire quantitativement l'évolution de la taille des macles. Ces trois paramètres sont :

- La longueur des interfaces macles/matrice par unité de surface en μm^{-1} , estimée à partir de la longueur des bandes CSL $\Sigma 11$ donnée par le logiciel OIM,
- Le pourcentage moyen de surface maclée par grain, mesuré par analyse d'images grâce au logiciel ImageJ,
- Le nombre moyen de macles par grain à volume équivalent.

Les résultats sont présentés sur la Figure IV-12. La mauvaise indexation de certaines zones conduit évidemment à une erreur importante lors du calcul de ces paramètres, cependant ceux-ci permettent de donner des tendances sur l'évolution des macles au cours de la déformation.

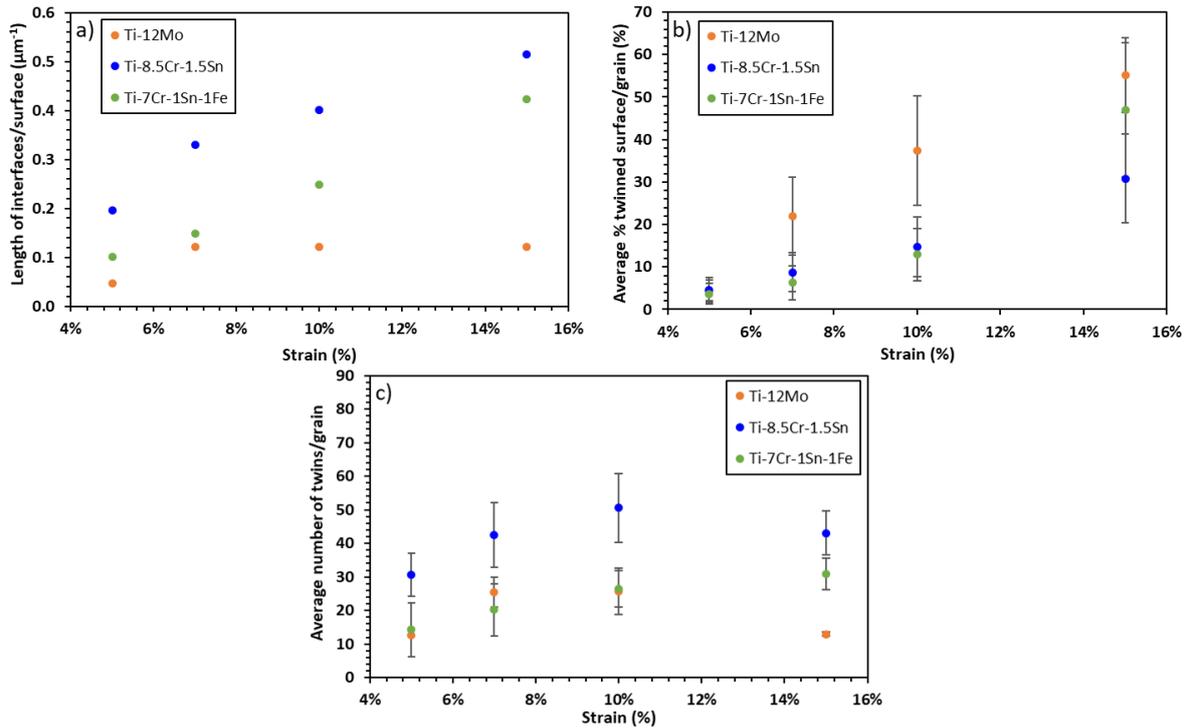


Figure IV-12 : Evolution a) de la longueur d'interfaces par unité de surface, b) du pourcentage moyen de surface maclé par grain et c) du nombre moyen de macles par grain en fonction du taux de déformation pour le Ti-12Mo (en orange) le Ti-8,5Cr-1,5Sn (en bleu) et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe (en vert).

Sur la Figure IV-12.a, nous pouvons voir que la longueur d'interfaces par unité de surface est beaucoup plus importante pour le Ti-8,5Cr-1,5Sn et ceci sur l'ensemble du domaine de déformation étudié. Celle-ci croit fortement au début de la déformation avant de commencer à se stabiliser à partir de 10 %. Pour le Ti-12Mo, la longueur d'interfaces par unité de surface croit jusqu'à 7 % puis décroît. A 15 % elle est cinq fois moins importante que celle du Ti-8,5Cr-1,5Sn. Cela peut s'expliquer par le fait que dans le Ti-12Mo les macles se rejoignent et fusionnent rapidement au cours de la déformation, par un phénomène de coalescence, comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-9. Dans le Ti-12Mo, il est même raisonnable de penser que pour des déformations supérieures à 15%, le grain principal observé sera entièrement maclé. Un phénomène similaire est visible sur le Ti-8,5Cr-1,5Sn (Figure IV-10.d) mais seulement à partir de 15 % de déformation. Ceci permet d'expliquer les évolutions sur la Figure IV-12.c où le nombre de macles par grain diminue dès 7% de déformation pour le Ti-12Mo et à partir de 15 % pour le Ti-8,5Cr-1,5Sn. Sur la Figure IV-12.b, nous pouvons voir qu'à 5 % de déformation la même quantité de surface est maclée pour les trois alliages. Elle augmente fortement pour le Ti-12Mo dès 7 % de déformation, jusqu'à atteindre 50 % du grain à 15 %, alors que la quantité d'interfaces diminue. Cela signifie, que dans le Ti-12Mo les macles ont tendance à s'élargir, jusqu'à fusionner, ce qui est également clair à l'observation des images EBSD. A l'inverse pour le Ti-8,5Cr-1,5Sn, les macles ont une

forte tendance à se multiplier, entraînant une quantité plus importante de macles (en nombre) et donc d'interfaces macles/matrice par grain.

Le Ti-7Cr-1Sn-1Fe présente, quant à lui, des valeurs intermédiaires. La longueur d'interface par unité de surface est proche de celle du Ti-12Mo sur les premiers pourcentages de déformation, mais croît de façon linéaire jusqu'à 15 % de déformation, où elle tend ainsi à se rapprocher de la valeur du Ti-8,5Cr-1,5Sn. Il en est de même pour le nombre de macles par grain mais, contrairement aux deux autres alliages, celui-ci ne décroît pas dans la gamme de déformation choisie. Nous pouvons cependant voir sur la Figure IV-11.d que certaines macles commencent à se rejoindre au centre du grain de droite ; nous pouvons donc supposer qu'elles vont également fusionner par coalescence et par conséquent entraîner une diminution de la quantité de macles par grain mais pour des taux de déformation plus élevés. Ainsi, nous pouvons nous attendre à avoir pour cet alliage un taux d'écroissage intermédiaire. Or celui-ci présente le taux d'écroissage global le plus élevé (Tableau IV-2). Cette observation permet de confirmer l'hypothèse faite précédemment, à savoir que son taux d'écroissage global plus élevé que le Ti-8,5Cr-1,5Sn est dû à d'autres effets que l'évolution de la taille des macles, qui ne peuvent donc pas être prédits par le paramètre de distorsion. Ceci peut notamment s'expliquer par l'absence d'effet TRIP comme mécanisme de déformation primaire dans les grains voisins, qui viendrait contrebalancer l'écroissage induit par les grains fortement maclés.

Dans l'ensemble, l'analyse comparée de ces expériences EBSD semble appuyer nos hypothèses sur l'influence de l'effet de solution solide sur la compétition entre germination et croissance des macles au cours de la déformation. Dans le Ti-12Mo (qui présente un faible paramètre de distorsion), l'effet favorisé semble bien être la croissance des macles, et la contrainte externe semble être majoritairement accommodée par ce mécanisme. La déformation n'est donc accompagnée que par une faible densité de germination de macles supplémentaires. Dans les alliages Ti-8,5Cr-1,5Sn et Ti-7Cr-1Sn-1Fe (présentant cette fois-ci de forts paramètres de distorsion), la large des macles observées reste faible en cours de déformation, ce qui semble démontrer que la croissance de ces macles est, dans ce cas, très largement défavorisée. La contrainte externe est alors plutôt accommodée par une forte tendance à la germination de macles supplémentaires.

Ces premiers résultats, sans être strictement quantitatifs, sont encourageants et semblent valider nos hypothèses sur le comportement des macles pendant la déformation, s'agissant de leur dépendance à la composition chimique et à l'effet de durcissement par solution solide. Ainsi, le paramètre de distorsion que nous avons proposé semble constituer un paramètre de conception relativement pertinent pour prédire le comportement de la population de macles observée vis-à-vis de la compétition entre les phénomènes de croissance et de germination. L'intérêt direct, dans le cadre

général de notre travail, est bien sûr que la famille de comportement observée pour chacun des alliages puisse être mise en relation étroite avec sa capacité d'écroissage propre. Bien évidemment, ce paramètre n'est pas en soi suffisant et doit permettre avant tout de mieux prédire une « famille » de comportement en complément de la méthode Bo-Md et éventuellement du nouveau paramètre $[Fe]_{\text{éq}}$, qui semble se montrer pertinent pour l'occurrence potentielle de l'effet TRIP associé. Une des difficultés principales concernant l'analyse fine des relations entre les propriétés mécaniques macroscopiques et l'évolution des microstructures tient dans le fait qu'il est difficile de déconvoluer les effets respectivement associés aux mécanismes TRIP et TWIP, intimement combinés dans la plupart des alliages. Ainsi, bien que le paramètre de distorsion semble pouvoir prédire un type de comportement des macles au cours de la déformation, nous n'avons pas étudié en détail son rôle potentiel sur l'effet TRIP. Il est donc important de garder en tête que les alliages TRIP/TWIP restent des matériaux très complexes où les différents mécanismes de déformation agissent en synergie et influencent fortement la capacité d'écroissage. Selon leur degré de métastabilité et leur composition, les alliages peuvent présenter des effets TRIP, TWIP ou du glissement de dislocations plus ou moins marqués. Lorsque l'effet TRIP est dominant, nous pouvons supposer que le rôle de la taille des macles sur l'écroissage peut être réduit, rendant les prédictions du paramètre de distorsion moins pertinentes, comme par exemple pour le Ti-8,5Cr-1,5Al. A l'inverse lorsque cet effet se présente uniquement comme un mécanisme secondaire, le rôle du maillage sur l'écroissage est amplifié, comme pour le Ti-7Cr-1Sn-1Fe. De plus, il est important de rappeler que l'évolution de la taille des macles (ou plutôt leur capacité à se multiplier, qui constitue ici le paramètre pertinent) est à l'origine d'un écroissage essentiellement interne à chaque grain. Or, comme décrit par Liliensten *et al.*, ces alliages présentent des microstructures extrêmement hétérogènes à l'issue de la déformation, chaque grain pouvant présenter un mode de déformation différent [15]. Afin de mieux comprendre l'origine de l'écroissage à l'échelle macroscopique, il est nécessaire de considérer en plus des effets locaux que nous venons d'étudier, les mécanismes à une échelle mésoscopique (sur une population de plusieurs grains) et de porter un intérêt tout particulier aux incompatibilités que cela entraîne entre les grains voisins.

IV.2. Contraste mécanique mésoscopique

Depuis le début du travail sur les alliages de titane TRIP/TWIP, les mécanismes de déformation actifs ont été observés sur un grand nombre d'alliages et à des échelles très fines, afin de pouvoir analyser les séquences de déformation complexes prenant place dans cette nouvelle famille d'alliages. Des schémas de déformation « modèles » ont ensuite pu être généralisés à l'ensemble des alliages de

titane TRIP/TWIP à partir d'analyses généralement très locales, conduites par des analyses EBSD dans un seul grain ou sur la base d'observations très fines faites au MET. Ces analyses ont permis jusqu'à aujourd'hui d'accéder à des informations multiples et précieuses sur le comportement de ces alliages à la déformation, en particulier sur les mécanismes élémentaires. Il reste néanmoins un aspect qui, à ce jour, a été laissé de côté par l'ensemble de ces études. Cet aspect touche au fait que les alliages TRIP/TWIP sont des matériaux polycristallins possédant une texture propre à chaque alliage. Mais également que, dans la mesure où leur méthode de conception repose sur le déclenchement simultané de plusieurs mécanismes de déformation, chaque grain est capable d'adopter (en fonction de son orientation, de sa taille, etc) un comportement qui lui est propre vis-à-vis de la contrainte externe. Sur cette base, et puisqu'un grain donné se situe de fait dans un agrégat polycristallin, son comportement sera assez rapidement modifié par son environnement direct (c'est-à-dire les grains voisins). Nous savons aujourd'hui que les microstructures de déformation des alliages TRIP/TWIP sont fondamentalement hétérogènes par nature et que leur comportement macroscopique ne peut se comprendre qu'en considérant la nature « collective » des mécanismes de déformation sous-jacents [15]. De plus, selon le degré de métastabilité de la phase β des alliages, ceux-ci présenteront des effets TRIP ou TWIP plus ou moins dominants et donc des séquences de déformation qui peuvent varier d'un alliage à l'autre mais surtout d'un grain à l'autre. Par conséquent, il est en réalité difficile de proposer un schéma général et commun de la séquence de déformation pour l'ensemble des alliages TRIP/TWIP à partir des observations locales. Afin de bien comprendre les propriétés de ces alliages, il est nécessaire d'observer la microstructure dans sa globalité, tout en gardant à l'esprit que chaque composition peut être différente et posséder son propre comportement.

IV.2.1. Une microstructure hétérogène

Pour comprendre l'influence de l'hétérogénéité de déformation d'un ensemble de grains sur l'écrouissage nous proposons d'étudier deux alliages par analyse EBSD : le Ti-12Mo et le Ti-7Cr-1Al-1Fe. Le premier présente, d'après nos connaissances [9,40] et les résultats précédents, une microstructure très hétérogène puisque les effets TRIP et TWIP sont tous les deux fortement présents et agissent donc en synergie. A l'inverse, le Ti-7Cr-1Al-1Fe se déforme majoritairement par l'effet TWIP. Cet alliage, et par équivalence le Ti-7Cr-1Sn-1Fe, possède un écrouissage particulièrement élevé que le paramètre de distorsion ne suffit pas à l'expliquer. Nous cherchons donc, dans cette partie, à comprendre comment les contraintes internes engendrées par les hétérogénéités de déformation entre différents grains voisins peuvent influencer le taux d'écrouissage de ces différents alliages.

Dans le cas d'un alliage présentant les effets TRIP et TWIP comme mécanismes de déformation primaires, tel que le Ti-12Mo, l'activation de l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend de l'orientation du grain et devrait donc pouvoir être prédite par le calcul des facteurs de Schmid [15].

Un essai de traction *in-situ* est réalisé sur le Ti-12Mo traité à 900°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau (Figure IV-13). Les facteurs de Schmid sont calculés pour la microstructure initiale en utilisant le cisaillement associé au système de maclage $\{332\}\langle 113 \rangle$ (Figure IV-13.b) et au plan d'habitat $\{755\}\langle 1077 \rangle$ pour la martensite (Figure IV-13.c). Sur les Figures IV-13.b et c, nous pouvons voir que certains grains sont favorablement orientés pour la transformation martensitique (par exemple les grains 1,4 et 5 sur la Figure IV-13.a) et d'autres pour le maclage (par exemple les grains 2 et 3 sur la Figure IV-13.a). L'échantillon est ensuite déformé jusqu'à 5 %. Les cartographies de figures de pôles inverses selon la direction normale (ND) et de qualité d'indexation sont présentées sur les Figures IV-13Figure IV-13.d et e. Les lignes de désorientation CSL $\Sigma 11$ en rouge, superposées sur la cartographie de qualité d'indexation (Figure IV-13.e), nous permettent de différencier les bandes correspondant à de la martensite et celles correspondant aux macles de type $\{332\}\langle 113 \rangle$. Dans l'ensemble, les mécanismes de déformation sont en accord avec les prévisions des facteurs de Schmid. En effet les grains 1 et 5 présentent uniquement des bandes de martensite et les grains 2 et 3 principalement des macles $\{332\}\langle 113 \rangle$. Seul le grain 4 ne respecte pas les prédictions faites par le facteur de Schmid. Bien que la qualité de l'indexation ne soit pas excellente, l'analyse semble indiquer la présence d'un mode mixte de déformation avec la présence de macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ et de martensite, comme déjà observé dans la littérature [15]. Il est difficile de dire si la martensite présente ici est uniquement un mécanisme secondaire qui apparaît à l'intérieur des macles primaires, cependant les variants de macle et de martensite présentent des facteurs de Schmid bas (0,187 pour la phase α'' et 0,297 pour la macle). Nous pouvons alors supposer que ces mécanismes de déformation apparaissent pour accommoder les contraintes internes générées par les grains voisins. En effet, les bandes de déformation du grain 4 se propagent dans la continuité des macles provenant des grains voisins. Elles ne respectent alors plus les prédictions faites par les facteurs de Schmid, et leur présence est uniquement due aux contraintes internes imposées par les grains voisins. Ces observations permettent de confirmer une partie des hypothèses faites plus haut :

- Les mécanismes de déformation des alliages TRIP/TWIP ne sont pas homogènes sur l'ensemble de la microstructure. Les séquences de déformation proposées à partir des analyses d'un seul grain, voire d'une seule bande de déformation, ne reflètent pas les schémas de déformation de l'ensemble de la microstructure
- Dans certains grains, les bandes de déformation dépendent principalement des contraintes internes, et non plus directement des contraintes externes appliquées au

matériau. Les propriétés mécaniques macroscopiques des alliages semblent donc être étroitement liées de la capacité de la microstructure à accommoder ces contraintes internes.

Nous pouvons voir dans les grains 2 et 3, que des fines bandes de martensite sont visibles (flèches rouges sur la Figure IV-13.e), cependant celles-ci ne semblent pas induites par les contraintes externes. Par exemple, l'aiguille de martensite au niveau de la flèche 1 présente un facteur de Schmid de 0,093 seulement. Cela semble indiquer que dans les grains présentant du maillage mécanique, des bandes de martensite apparaissent dès 5 % de déformation pour accommoder les contraintes internes. Ainsi nous avons dans ces grains un transfert progressif entre l'accommodation des contraintes externes seules, vers l'accommodation des fortes contraintes internes, engendrées lors des premiers stades de déformation. A l'inverse, le grain 2 présentant uniquement des bandes de martensite. Nous retrouvons donc une configuration avec des grains « durs » maillés (et donc le siège d'un fort écroissage local) et des grains « mous » avec des bandes de martensite, à l'origine, en théorie, un écroissage local moins important. La différence de propriétés entre ces grains, par exemple entre le grain 1 et les grains 2 et 3, engendre une forte localisation de la déformation aux joints de grains. Cela est visible par les zones non indexées à ces interfaces et par la génération d'aiguilles de martensite partant des joints de grains vers les grains maillés (flèches rouges).

Ainsi, il existe bien des incompatibilités entre des grains voisins présentant des mécanismes de déformation différents et donc des propriétés intrinsèques différentes. Dans le cas du Ti-12Mo cela semble être en partie accommodé par la formation de martensite aux joints de grains qui vient relaxer les concentrations de contraintes locales.

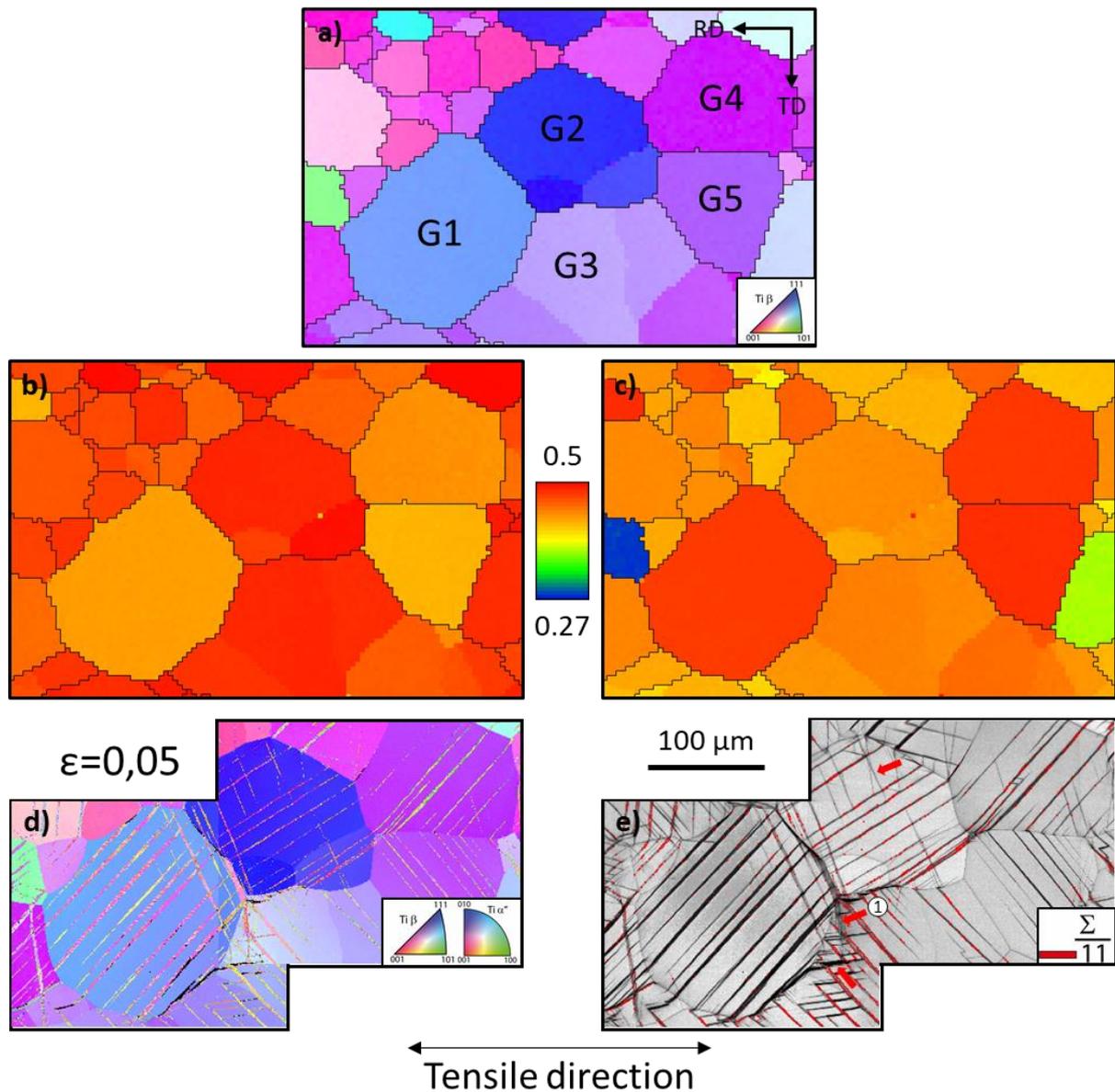


Figure IV-13 : Etude EBSD *in-situ* du Ti-12Mo traité à 900°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau. (a) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale de l'état initial, (b) et (c) cartographies des facteurs de Schmid pour respectivement le système de maclage $\{332\}\langle 113\rangle$ et le plan d'habitat $\{755\}\langle 1077\rangle$ de la martensite. (d) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale déformé à 5 % et (e) cartographie de la qualité d'indexation correspondante avec en rouge les lignes de désorientations $\Sigma 11$, correspondant aux macles $\{332\}\langle 113\rangle$

A partir de ce point, il est intéressant d'analyser comment cette incompatibilité entre grains voisins est accommodée pour un alliage présentant l'effet TWIP en mécanisme de déformation majoritaire. Pour cela, une étude similaire a été réalisée sur le Ti-7Cr-1Al-1Fe (dont les propriétés sont analysées au chapitre 3). Un essai de traction *in-situ* est réalisé sur une éprouvette traitée à 800°C pendant 15 minutes puis trempée à l'eau. Sur les Figures IV-14.a, b et c sont présentées, respectivement, la cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale de l'état initial, le calcul des facteurs de Schmid pour le système de maclage $\{332\}\langle 113\rangle$ et la cartographie de qualité d'indexation

avec la désorientation entre les grains. Les faibles désorientations, comprises entre 2° et 5° , sont représentées par des lignes rouges, les désorientations intermédiaires, de 5° à 15° , en vert et celles supérieures à 15° en bleu. L'éprouvette est ensuite déformée jusqu'à l'apparition des macles dans la zone étudiée (3%) puis jusqu'à 3,6 %. Les cartographies de figures de pôles inverses selon la direction normale et les images de qualité d'indexation avec les CSL $\Sigma 11$ superposées sont présentées sur les Figures IV-14.d, e, f et g. Sur la Figure IV-14.f est indiquée par des flèches blanches la direction de propagation supposée des macles.

Si nous comparons les premiers grains maclés de la Figure IV-14.f aux prédictions des facteurs de Schmid (Figure IV-14.b), nous pouvons voir que ces derniers ne sont pas correctement respectés vis-à-vis de la chronologie d'apparition des macles. En effet certains grains présentent des facteurs de Schmid bas, tels que le grain 1, sont parmi les premiers à macler ; à l'inverse des grains avec des facteurs de Schmid élevés, comme le grain 4, ne présentent pas de macles en début de déformation plastique. Une étude similaire a été réalisée par un groupe du laboratoire national de Los Alamos sur plusieurs métaux de système hexagonal compact tels que le magnésium [38], le titane α [41] ou encore le zirconium [42]. Malgré la différence de structure cristallographique, ils ont montré que des macles apparaissaient dans des grains avec une large gamme de valeurs de facteurs de Schmid et que certains grains avec des facteurs de Schmid très élevés ne maclaient pas au début de la déformation plastique. De plus les variants activés n'étaient pas toujours ceux présentant les facteurs de Schmid les plus élevés. Ils avaient alors conclu que l'activation du maclage dépendait également des contraintes internes. Bien qu'il soit compliqué de vérifier les variants activés dans notre étude étant donné la finesse des macles et la mauvaise qualité d'indexation de celles-ci, nous pouvons émettre l'hypothèse que les mêmes conclusions peuvent être appliquées à cet alliage. En effet, dans la faible gamme de facteurs de Schmid présente (0,39 à 0,5) tous les grains sont susceptibles de macler. Ce paramètre ne semble donc pas être pertinent pour prédire la séquence de déformation de cet alliage.

Si nous nous intéressons sur la Figure IV-14.f aux points de germination des macles (début des flèches blanches sur la Figure IV-14.f), nous pouvons constater qu'ils coïncident systématiquement avec un joint de grains présentant un degré de désorientation très élevé (supérieur à 15°), comme par exemple pour les grains 2 et 3. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que ce sont les contraintes internes et notamment celles entre deux grains fortement désorientés qui vont induire la germination de macles. Cela concorde avec les hypothèses faites par Sumino [32] sur la germination des macles à partir des zones de fortes concentration de défauts.

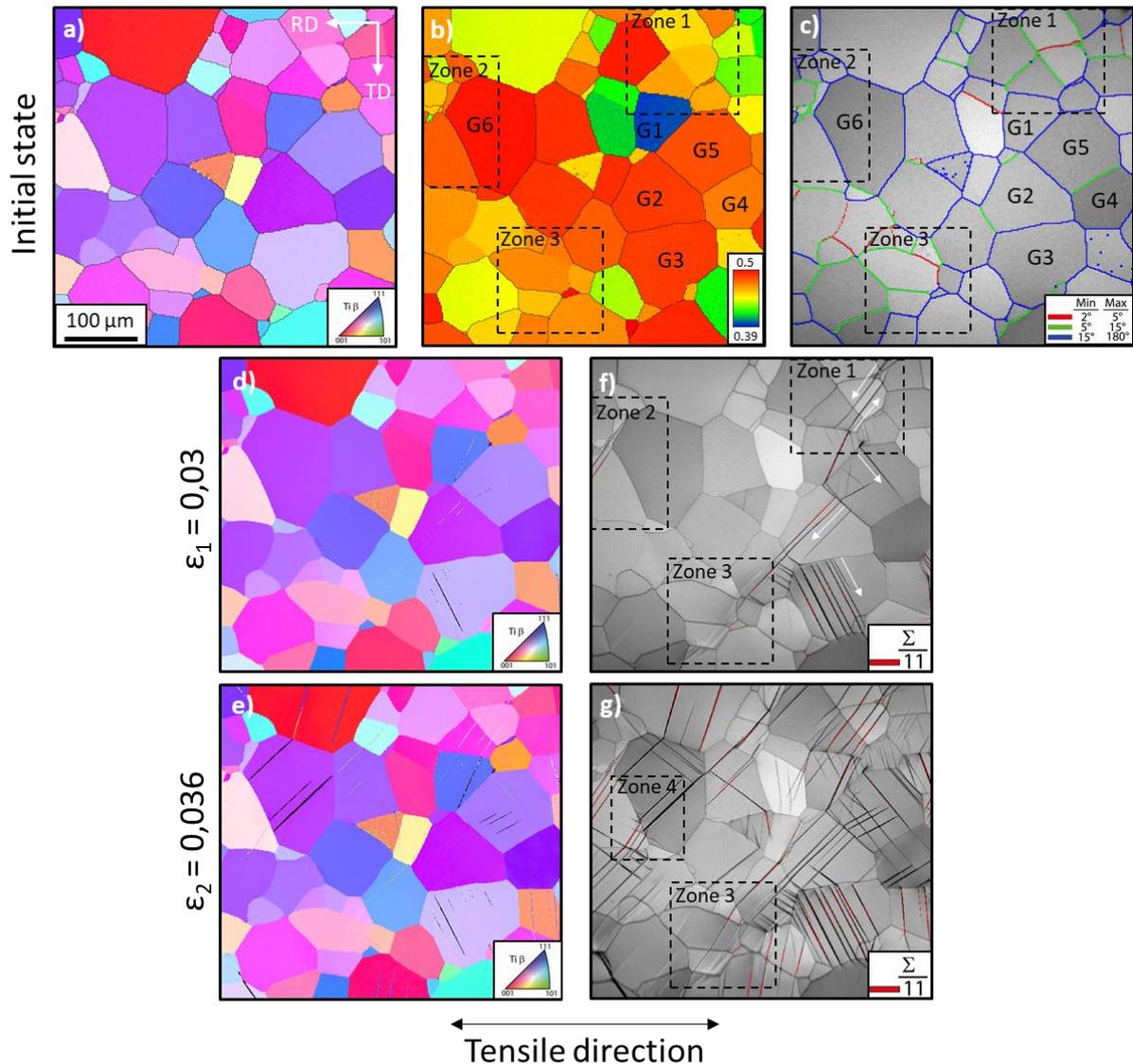


Figure IV-14 : Etude EBSD in-situ du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau. (a) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale de l'état initial, (b) cartographie des facteurs de Schmid pour le système de maclage $\{332\}\langle 113\rangle$, (c) cartographie de la qualité d'indexation avec les lignes de désorientation entre les grains comprises entre 2° et 5° en rouge, 5° et 10° en vert, 10° et 15° en bleu et 45° et 180° en noir. (d) et (e) Cartographies des figures de pôles inverses selon la direction normale à respectivement 3 % et 3,6 % de déformation. (f) et (g) cartographies de qualité d'indexation correspondantes avec en rouge les lignes de désorientations $\Sigma 11$, correspondant aux macles $\{332\}\langle 113\rangle$

Après germination des macles, celles-ci vont se propager dans le grain jusqu'au joint de grains voisin.

Deux cas peuvent alors être observés :

- Dans le cas où elles rencontrent des joints de grain faiblement désorientés, comme dans les zones 1 et 2 de la Figure IV-14.f ou entre les grains 4 et 5 sur la Figure IV-14.g, les macles ont tendance à se propager facilement dans le grain voisin. Nous pouvons identifier

cela comme un phénomène en cascade qui permet d'expliquer pourquoi les facteurs de Schmid ne sont pas toujours respectés.

- A l'inverse, dans le cas où elles rencontrent un joint de grains fortement désorienté, nous observons qu'elles sont généralement stoppées à l'interface, comme pour le grain 3 sur la Figure IV-14.f. Lorsque la déformation augmente une forte incompatibilité semble être produite aux niveaux de ces joints de grains comme nous pouvons le voir dans la zone 4, où de nombreuses bandes de déformation germent à partir du joint de grains, et autour du grain 3 sur la Figure IV-14.g, où la qualité d'indexation diminue au niveau des joints de grains et où nous pouvons voir des bandes ou des champs de dislocations apparaître dans les grains voisins.

Ces résultats sont à nouveau cohérents avec l'étude réalisée par le laboratoire de Los Alamos [38,41,42].

Cependant des exceptions semblent exister. En effet, dans la zone 3 sur les Figures IV-14.f et g, malgré la faible désorientation entre les grains, les macles se propagent difficilement d'un grain à l'autre. Les images de qualité d'indexation semblent indiquer que des champs de dislocations sont générés dans ces grains plutôt que des macles.

Notons également qu'à seulement 3,6 % de déformation, la quasi-totalité des grains est déjà maclée dans le Ti-7Cr-1Al-1Fe, alors que dans le Ti-12Mo certains grains ne présentaient encore que des bandes de martensite à 5 % de déformation. Cela peut être dû à la différence de niveau de contrainte entre ces deux alliages. En effet, à seulement 3 % de déformation la contrainte externe appliquée au Ti-7Cr-1Al-1Fe est presque deux fois supérieure à celle du Ti-12Mo. Nous pouvons donc supposer que les contraintes internes sont beaucoup plus importantes, ce qui peut contribuer à expliquer pourquoi, à seulement 3,6 %, presque la totalité des grains sont déformés.

Ainsi, le calcul des facteurs de Schmid ne semble pas être le paramètre le plus adapté pour prédire les séquences de déformation dans les alliages principalement TWIP. A nouveau la déformation est hétérogène, cependant elle repose uniquement sur la formation d'une plus ou moins grande quantité de macles et sur leur capacité à se propager dans la microstructure. Dans certaines conditions, la déformation semble se concentrer aux joints de grains. Dans ces cas-là, les contraintes internes ne semblent pas être accommodées par la formation d'aiguilles de martensite à chaque point de concentration de contraintes, contrairement au Ti-12Mo. Or un mécanisme différent doit relaxer les contraintes internes afin d'éviter une localisation précoce de la déformation.

IV.2.2. Incompatibilité entre grains voisins

Dans les alliages du type Ti-7Cr-1Al-1Fe, l'effet TRIP n'est pas un mécanisme de déformation primaire. Contrairement au Ti-12Mo, dans les premiers stades de déformation la contrainte interne n'est pas relaxée par la présence de grains se déformant par l'apparition de bandes de martensite. Les contraintes appliquées étant beaucoup plus importantes, la microstructure du Ti-7Cr-1Al-1Fe présente normalement un niveau de contraintes internes également beaucoup plus important que dans le Ti-12Mo. Nous avons montré dans la partie précédente, qu'elles étaient à l'origine de la formation d'un nombre important de macles dès les premiers stades de déformation. La propagation d'une macle au grain voisin ne semble pas se faire facilement dans tous les cas. Afin de comprendre ce qui se passe au niveau des joints de grains lors de la transmission d'une macle au grain voisin, nous avons réalisé des analyses par EBSD haute résolution, sur lesquelles nous appliquons ensuite les filtres présentés au début de ce chapitre, afin d'imager la distorsion de la maille cristalline induite par ces macles incidentes dans les grains voisins.

Les analyses EBSD sont réalisées, après décharge, sur des éprouvettes déformées à $\epsilon = 0,02$ ou $0,05$. Des joints de grains particuliers, présentant des fortes désorientations, sont ciblés.

Les images EBSD présentées sur les Figures IV-15 et IV-16 sont réalisées sur des éprouvettes déformées à $\epsilon = 0,02$. Sur la Figure IV-15.a nous pouvons voir un grain (G1), pour lequel, toutes les macles ne se propagent pas dans le grain voisin. Des profils de désorientation sont mesurés entre le grain G1 et les grains voisins G2, G3 et G4 (le long des traits rouges 1, 2 et 3) (Figure IV-15.c). Pour ces trois joints de grains, les désorientations entre le grain G1 et ses grains voisins sont supérieures à 40° . La cartographie de densité de GND sur la Figure IV-15.d montre que chaque macle stoppée aux joints de grains engendre dans le grain voisin un champ dense de dislocations, jusqu'à cinq fois plus important que dans le reste de la microstructure.

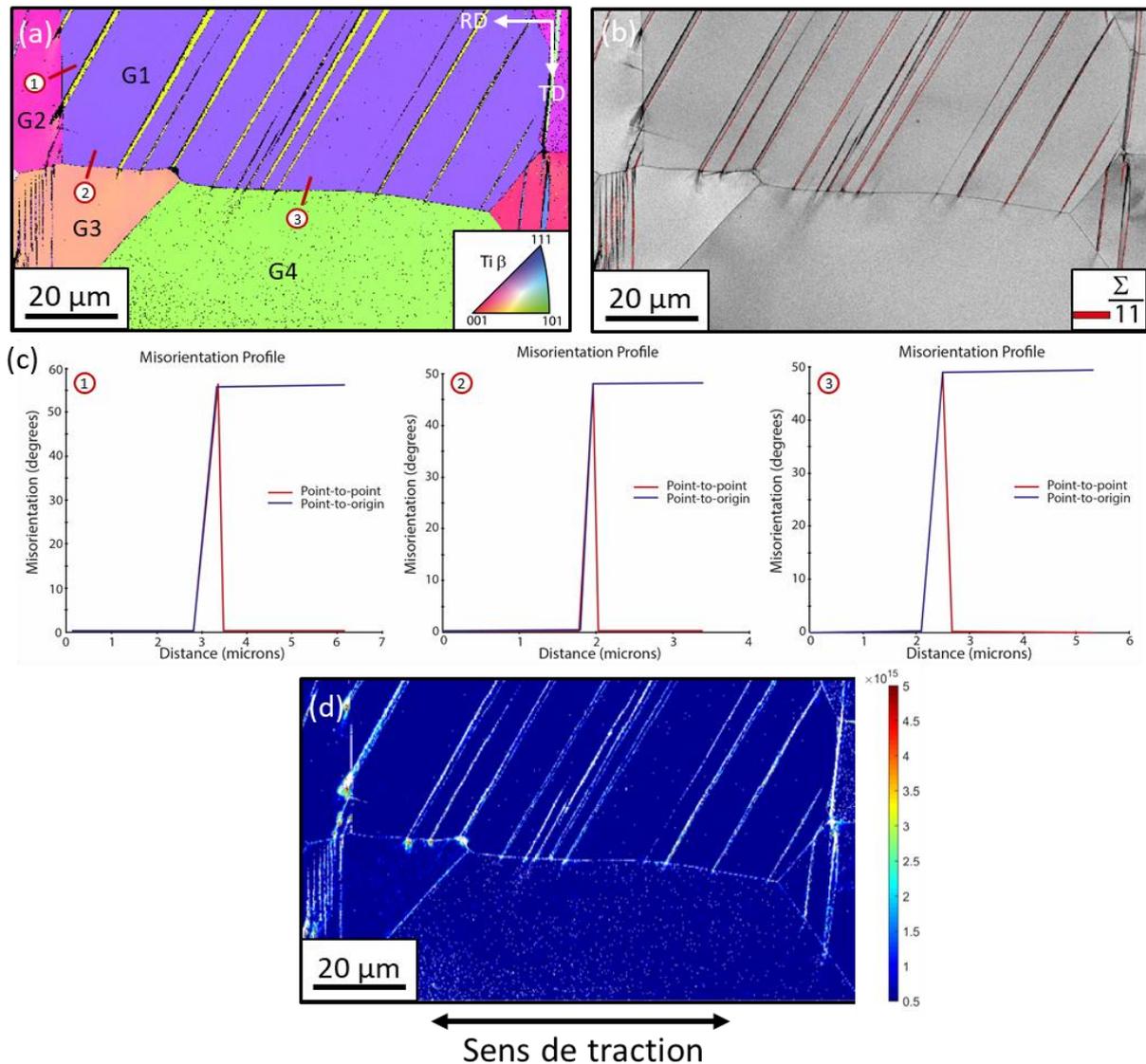


Figure IV-15 : Etude EBSD du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau, déformé à $\epsilon = 0,02$ puis déchargé. (a) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale et (b) cartographie de qualité d'indexation correspondante avec en rouge les lignes de désorientations $\Sigma 11$, correspondant aux macles $\{332\}\langle 113 \rangle$. (c) Profils de désorientation le long des lignes rouges 1,2 et 3 sur la cartographie (a). (d) Cartographie de la densité de GND (ρ_{GND}).

Sur la Figure IV-16, un phénomène identique peut être observé ; les deux grains présentent une désorientation importante, d'environ 35°, et les macles des grains voisins engendrent la propagation de champs de dislocations importants dans le grain du haut. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que lorsque des macles rencontrent des joints de grains fortement désorientés, celles-ci vont générer dans le grain voisin des champs de dislocations qui vont augmenter fortement les contraintes locales. Si la contrainte est suffisamment importante, le grain voisin va alors pouvoir macler à partir de ces empilements de dislocations (si la concentration de contrainte en tête d'empilement se trouve être supérieure à la cission critique de germination des macles), comme cela est visible sur la Figure IV-16.

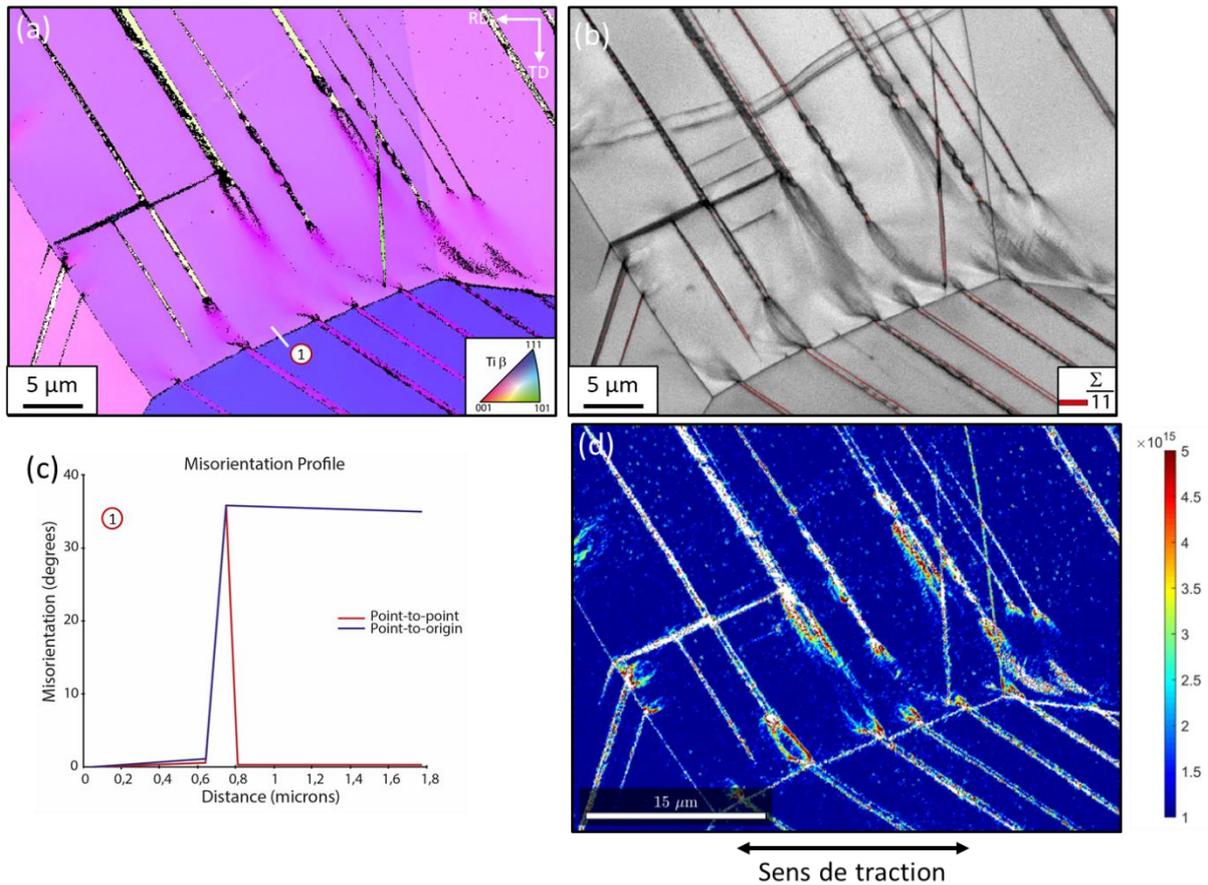


Figure IV-16 : Etude EBSD du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau, déformé à $\epsilon = 0,02$ puis déchargé. (a) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale et (b) cartographie de qualité d'indexation correspondante avec en rouge les lignes de désorientations $\Sigma 11$, correspondant aux macles $\{332\}\langle 113 \rangle$. (c) Profil de désorientation le long de ligne blanche (point 1) sur la cartographie (a). (d) Cartographie de la densité de GND (ρ_{GND}).

Des observations identiques ont été faites sur le Ti-7Cr-1Sn-1Fe déformé à $\epsilon = 0,07$ par imagerie de contraste de canalisation des électrons (ECCI) au MEB. La Figure IV-17 montre, dans un grain, l'alternance entre la propagation des macles et la génération d'un champ de dislocations. Un tel phénomène a déjà été observé par Gutierrez *et al.* sur un alliage Ti-10Mo-xFe avec $x = 1$ à 3 (en %mass) [43]. Cependant, selon leurs hypothèses, le changement de mécanisme de déformation pourrait correspondre aux variations chimiques locales en fer. En effet, le fer étant un fort stabilisateur de la phase β , une augmentation de 2 %mass engendre inévitablement une évolution du mécanisme de déformation du maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ vers du glissement de dislocations. Dans notre cas, la concentration massique en fer n'est que de 1 %mass, une telle ségrégation est difficilement envisageable. Nous n'avons, pour l'instant, pas pu expliquer ce phénomène, cependant des analyses EDX supplémentaires seraient nécessaires afin d'exclure une possible ségrégation du fer. Ainsi, le Ti-7Cr-1Al-1Fe et le Ti-7Cr-1Sn-1Fe tiennent leur écroissage d'une taille de macles fines qui ont une forte tendance à la multiplication mais également d'une forte incompatibilité entre les grains voisins. Par

analogie avec les conclusions faites sur le Ti-12Mo, ces alliages présentent uniquement des grains « durs », puisqu'aucun n'est relaxé par la présence de martensite en tant que mécanisme primaire. De manière logique, l'écroissage généré à l'échelle mésoscopique est donc plus important dans cette famille d'alliages.

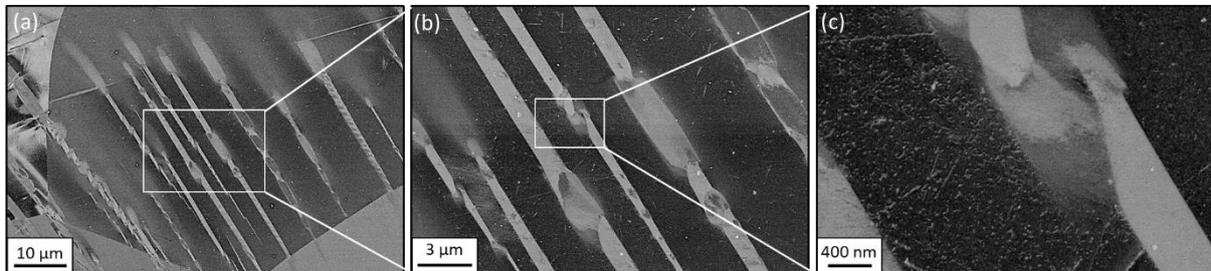


Figure IV-17 : Images par Contraste de Canalisation d'Electron (ECCI) au MEB sur le Ti-7Cr-1Sn-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau, déformé à $\epsilon = 0,07$ puis déchargé

La Figure IV-18 présente une carte EBSD sur une éprouvette déformée à $\epsilon = 0,05$. A nouveau nous pouvons observer des macles stoppées à un joint de grains entre deux grains fortement désorientés. Contrairement aux deux cas précédents, un champ limité de dislocations est généré dans le grain non maclé (indiqué par une flèche rouge sur la Figure IV-18.d). Cependant une densité importante de GND apparaît au niveau du joint de grains dans le grain maclé (Figure IV-18.e). Cela peut être dû au niveau de contrainte externe auquel se forme la macle. En effet, nous pouvons supposer que lorsqu'une macle est formée au début de la déformation plastique, l'énergie avec laquelle elle vient « frapper » le joint de grains est beaucoup moins importante que celle engendrée par une macle formée à plus forte contrainte. Cela signifie que la chronologie semble jouer un rôle important sur les mécanismes d'accommodation des contraintes, mais pour confirmer cette hypothèse il serait nécessaire de réaliser des analyses par EBSD haute résolution lors d'essais *in-situ*. La cartographie de phases sur la Figure IV-18.b montre cependant que cette concentration de contrainte est accommodée par la génération d'aiguilles de martensite dans les macles (flèche blanche) et dans le grain non maclé (flèche rouge) partant du joint de grains.

Ainsi, lorsque la microstructure est suffisamment déformée et que les contraintes internes ne peuvent pas être accommodées par la création de champs de dislocations ou par le maclage mécanique, des aiguilles de martensite apparaissent aux points de concentration de contrainte pour relaxer la microstructure. A nouveau, la transformation martensitique apparaît dans cet alliage pour relaxer les contraintes internes, mais cette fois-ci entre deux grains voisins et non uniquement à l'intérieur des macles comme nous l'avons observé dans le chapitre 3.

Ces observations montrent que dans un alliage tel que le Ti-7Cr-1Al-1Fe, où l'effet TRIP est un mécanisme secondaire, les mécanismes de déformation dépendent fortement des contraintes

internes générées au cours de la déformation, et donc des incompatibilités entre les différents grains. Alors que l'ensemble des grains doivent, en théorie, se déformer par du maillage mécanique, nous avons pu voir que cela n'était pas forcément le cas. Selon le degré de désorientation entre deux grains, et éventuellement selon la chronologie d'apparition des macles, la déformation d'un grain dépend fortement de son environnement et donc de la capacité de déformation des grains voisins.

Lorsque la propagation d'une macle se limite à un seul grain, elle engendre dans les grains voisins des champs de dislocations importants, où la concentration en tête d'empilement peut permettre la germination d'une nouvelle macle si la cission critique est atteinte. Si ces champs de dislocations n'apparaissent pas, les contraintes internes peuvent également être relaxées par la germination de bandes de martensite.

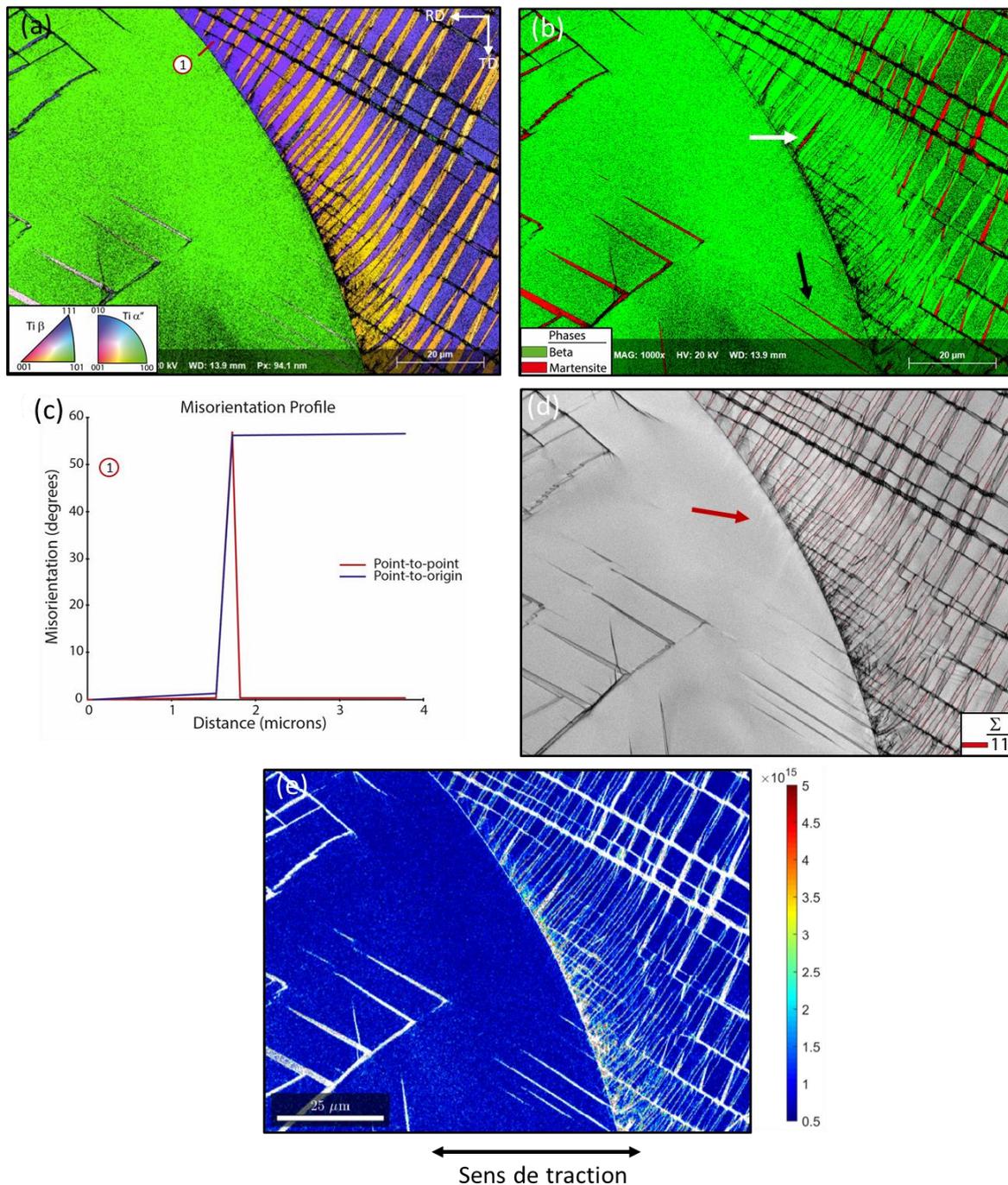


Figure IV-18 : Etude EBSD du Ti-7Cr-1Al-1Fe traité à 800°C pendant 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau, déformé à $\epsilon = 0,05$ puis déchargé. (a) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale, (b) cartographie de phases avec en vert la phase β et en rouge la phase α'' , (c) profil de désorientation le long de ligne rouge (point 1) sur la cartographie (a), (d) cartographie de qualité d'indexation correspondante avec en rouge les lignes de désorientations $\Sigma 11$, correspondant aux macles $\{332\}\langle 113\rangle$ et (e) Cartographie de la densité de GND (ρ_{GND}).

Conclusion

Dans ce chapitre un intérêt tout particulier a été porté aux origines de l'écroissage dans les alliages de titane TRIP/TWIP monophasés β . Nous avons pu montrer que cet écroissage est complexe et que la description qui en était faite jusqu'à présent était très incomplète. Nous avons pu observer que cet écroissage tient son origine dans la présence de contrastes mécaniques à différentes échelles. Ces résultats montrent également qu'il n'est pas possible de transposer une séquence de déformation identique à l'ensemble des grains et à tous les alliages TRIP/TWIP. Selon leur degré de métastabilité et l'orientation des grains, les mécanismes de déformation peuvent varier considérablement localement, ce qui peut avoir une forte influence sur les niveaux d'écroissage observés.

Nous pouvons cependant conclure que l'écroissage global des alliages TRIP/TWIP est issu d'une compétition entre l'influence du durcissement par le maillage mécanique et de la relaxation par la transformation martensitique. Nous avons pu montrer pour le premier qu'il dépendait principalement de la taille des macles et plus précisément de leur propension à se multiplier. Dans le cas où les macles présentent une forte tendance à la germination plutôt qu'à la croissance, les effets Hall-Petch et « composite » dynamiques sont amplifiés et l'écroissage observé est alors plus fort. A l'inverse, lorsque les macles croissent plus qu'elles ne se multiplient, cela se traduit par une diminution des effets Hall-Petch et « composite » dynamiques et donc par une réduction de l'écroissage. Afin de prédire ce phénomène nous avons proposé un nouveau paramètre de conception qui repose sur une mesure de la distorsion élastique de la maille β . L'hypothèse, qui est proposée ici, est que les éléments d'alliage présentant un rayon atomique très éloignés de celui du titane vont engendrer une distorsion du réseau et créer des défauts limitant la croissance des macles. Ceci engendre une accommodation par multiplication du nombre de macle dans la matrice qui conduit alors à une augmentation de l'écroissage. Nous avons ainsi pu mettre en relation ce paramètre avec des « familles » de comportement qui permettent de prévoir les niveaux d'écroissage observés.

Ce paramètre semble pertinent pour presque la totalité des alliages étudiés à l'exception du Ti-8,5Cr-1,5Al. Cependant cet alliage présente un effet TRIP très marqué, avec une valeur de $[Fe]_{eq}$ basse, qui vient fortement relaxer la microstructure et donc réduire l'effet de la taille des macles sur l'écroissage. Il serait intéressant de réaliser sur cet alliage un essai de traction *in-situ* similaire à ceux présentés dans ce chapitre, afin de confirmer que les tailles de macles restent fines malgré un écroissage global relativement modeste.

Nous montrons également dans ce chapitre que les alliages TRIP/TWIP présentent des microstructures hétérogènes et qu'il est nécessaire de les observer à l'échelle mésoscopique afin de comprendre

l'origine complète de l'écroissage. En effet dans le cas par du Ti-12Mo, présentant un $[Fe]_{\text{éq}}$ faible, nous avons montré que les facteurs de Schmid permettaient de prédire généralement les mécanismes activés dans chacun des grains. Certains grains sont alors moins écrouis grâce à la présence d'un effet TRIP dominant et d'autres sont durcis par la présence majoritaire de l'effet TWIP. Pour ces derniers, des aiguilles de martensite apparaissent dans les premiers pourcentages de déformation plastique afin d'accommoder les contraintes internes.

Dans le cas d'un alliage avec un $[Fe]_{\text{éq}}$ élevé et donc un effet TRIP réduit, les facteurs de Schmid ne permettent pas de prédire l'ordre d'activation du maclage dans chaque grain. De plus, les grains se déforment tous par effet TWIP et, à l'inverse d'un alliage TRIP/TWIP, ceci n'est pas accommodé par des grains voisins présentant des bandes martensites. Lorsqu'une macle rencontre un joint de grains, deux situations ont alors été observées :

- Si la désorientation est faible entre les grains, les macles vont facilement se propager dans les grains voisins. Par un effet cascade, ces grains vont macler afin d'accommoder les contraintes internes, indépendamment de leur facteur de Schmid.
- Si les macles arrivent sur des joints de grains fortement désorientés, elles sont alors stoppées. Cet effet entraîne généralement dans le grain voisin la génération d'un champ de dislocations, qui pourra ensuite permettre la génération d'une macle. A des taux de déformation plus élevés, les contraintes internes générées par l'arrêt des macles aux joints de grains peuvent être accommodés par la formation d'aiguilles de martensite.

Pour ces alliages majoritairement TWIP, la difficulté de certaines macles à se propager dans la microstructure peut être une nouvelle origine de l'écroissage. Les contraintes internes doivent être plus importantes pour générer de nouvelles macles et les champs de dislocations générés sont de nouvelles sources de dislocations mais agissent également comme des obstacles leur propagation.

Grâce à cette étude, nous pouvons donc proposer une méthode de conception plus complète afin de contrôler au mieux les propriétés mécaniques des alliages TRIP/TWIP. En effet, la combinaison de la méthode Bo-Md, du paramètre de distorsion et du calcul du $[Fe]_{\text{éq}}$ semble permettre de prédire l'influence de l'ensemble des mécanismes de déformation sur les propriétés mécaniques. Le seul paramètre qui n'est toujours pas pris en compte pour le moment est l'influence de l'oxygène sur la transformation martensitique. Or nous savons que cet élément d'alliage joue fortement sur la température M_s et donc sur la présence ou non de l'effet TRIP. Une étude supplémentaire sera nécessaire afin d'avoir une meilleure maîtrise de son influence.

Références

- [1] Grässel O, Krüger L, Frommeyer G, et al. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application. *Int. J. Plast.* 2000;16:1391–1409.
- [2] Jacques PJ, Furnémont Q, Lani F, et al. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. Characterization and mechanical testing. *Acta Mater.* 2007;55:3681–3693.
- [3] Lani F, Furnémont Q, Van Rompaey T, et al. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: II. Micromechanical modelling. *Acta Mater.* 2007;55:3695–3705.
- [4] Bouaziz O, Allain S, Scott C. Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* 2008;58:484–487.
- [5] Renard K, Jacques PJ. On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012;542:8–14.
- [6] Bouaziz O, Guelton N. Modelling of TWIP effect on work-hardening. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001;319–321:246–249.
- [7] Gutierrez-Urrutia I, Raabe D. Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe–22wt.% Mn–0.6wt.% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging. *Acta Mater.* 2011;59:6449–6462.
- [8] Bouaziz O, Guelton N. Modelling of TWIP effect on work-hardening. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001;319–321:246–249.
- [9] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, 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 Mater.* 2013;61:6406–6417.
- [10] Min X, Chen X, Emura S, et al. Mechanism of twinning-induced plasticity in β -type Ti–15Mo alloy. *Scr. Mater.* 2013;69:393–396.
- [11] Renard K, Jacques PJ. On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012;542:8–14.
- [12] Bintu A, Vincze G, Picu CR, et al. Strain hardening rate sensitivity and strain rate sensitivity in TWIP steels. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015;629:54–59.
- [13] Allain S, Bouaziz O. Microstructure based modeling for the mechanical behavior of ferrite–pearlite steels suitable to capture isotropic and kinematic hardening. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008;496:329–336.
- [14] Dini G, Najafizadeh A, Ueji R, et al. Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size. *Mater. Des.* 2010;31:3395–3402.
- [15] Lilensten L, Danard Y, Brozek C, et al. On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti–V–Cr–Al alloy. *Acta Mater.* 2019;162:268–276.
- [16] Cédrik Brozek. Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort érouissage [Thèse de doctorat]. Université Pierre et Marie Curie; 2017.

- [17] Wilkinson AJ, Randman D. Determination of elastic strain fields and geometrically necessary dislocation distributions near nanoindents using electron back scatter diffraction. *Philos. Mag.* 2010;90:1159–1177.
- [18] Moussa C, Bernacki M, Besnard R, et al. Statistical analysis of dislocations and dislocation boundaries from EBSD data. *Ultramicroscopy.* 2017;179:63–72.
- [19] Kawabata T, Kawasaki S, Izumi O. Mechanical properties of TiNbTa single crystals at cryogenic temperatures. *Acta Mater.* 1998;46:2705–2715.
- [20] Oberson PG, Ankem S. Why Twins Do Not Grow at the Speed of Sound All the Time. *Phys. Rev. Lett.* 2005;95.
- [21] Rusakov GM, Litvinov AV, Litvinov VS. Deformation twinning of titanium β -alloys of transition class. *Met. Sci. Heat Treat.* 2006;48:244–251.
- [22] Crocker AG. Twinned martensite. *Acta Metall.* 1962;10:113–122.
- [23] Lai MJ, Tasan CC, Raabe D. On the mechanism of $\{332\}$ twinning in metastable β titanium alloys. *Acta Mater.* 2016;111:173–186.
- [24] Wasilewski RJ. On the origin of mechanical twinning—Deformation or transformation? *Metall. Trans. A.* 1977;8:391–396.
- [25] Hanada S, Izumi O. Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys. *Metall. Trans. A.* 1986;17:1409–1420.
- [26] Castany P, Yang Y, Bertrand E, et al. Reversion of a Parent $\{130\}\{310\}\alpha''$ Martensitic Twinning System at the Origin of $\{332\}\{113\}\beta$ Twins Observed in Metastable β Titanium Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 2016;117:245501.
- [27] Cottrell AH, Bilby BA. LX. A mechanism for the growth of deformation twins in crystals. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 1951;42:573–581.
- [28] Sleswyk AW. $\frac{1}{2}$ screw dislocations and the nucleation of $\{112\}$ twins in the b.c.c. lattice. *Philos. Mag.* 1963;8:1467–1486.
- [29] Sleswyk AW. Emissary dislocations: Theory and experiments on the propagation of deformation twins in α -iron. *Acta Metall.* 1962;10:705–725.
- [30] Beyerlein IJ, Zhang X, Misra A. Growth Twins and Deformation Twins in Metals. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2014;44:329–363.
- [31] Mahajan S. Deformation Twinning. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* Elsevier; 2002. p. 1–14.
- [32] Sumino K. Process controlling the growth of deformation twins. 1248th Rep. Res. Inst. Iron Steel Met. 1966;
- [33] Chandrasekaran D. Grain Size and Solid Solution Strengthening in Metals A Theoretical and Experimental Study [Thèse de doctorat]. [Stockholm]: Royal Institut of Technology; 2003.
- [34] Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, et al. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Adv. Eng. Mater.* 2008;10:534–538.

- [35] Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014;61:1–93.
- [36] Li Y, Dai L, Cao Y, et al. Grain size effect on deformation twin thickness in a nanocrystalline metal with low stacking-fault energy. *J. Mater. Res.* 2019;34:2398–2405.
- [37] Ghaderi A, Barnett MR. Sensitivity of deformation twinning to grain size in titanium and magnesium. *Acta Mater.* 2011;59:7824–7839.
- [38] Beyerlein IJ, Capolungo L, Marshall PE, et al. Statistical analyses of deformation twinning in magnesium. *Philos. Mag.* 2010;90:2161–2190.
- [39] Bertrand E, Castany P, Péron I, et al. Twinning system selection in a metastable β -titanium alloy by Schmid factor analysis. *Scr. Mater.* 2011;64:1110–1113.
- [40] Marteleur M, Sun F, Gloriant T, et al. On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scr. Mater.* 2012;66:749–752.
- [41] Arul Kumar M, Wroński M, McCabe RJ, et al. Role of microstructure on twin nucleation and growth in HCP titanium: A statistical study. *Acta Mater.* 2018;148:123–132.
- [42] Capolungo L, Marshall PE, McCabe RJ, et al. Nucleation and growth of twins in Zr: A statistical study. *Acta Mater.* 2009;57:6047–6056.
- [43] Gutierrez-Urrutia I, Li C-L, Emura S, et al. Study of $\{332\}\langle 113 \rangle$ twinning in a multilayered Ti-10Mo-xFe ($x = 1-3$) alloy by ECCI and EBSD. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2016;17:220–228.

Chapitre V : Transposition des approches aux alliages biphasés

Ce **chapitre V** propose une approche visant à l'amélioration de la limite d'élasticité des alliages par précipitation de la phase α . Pour cela deux méthodes de conception sont proposées. Dans un premier temps, une nouvelle composition nominale est développée sur le principe d'une conception « phase à phase » afin de prédire la métastabilité de la phase β après précipitation de la phase α en utilisant de façon couplée les méthodes CALPHAD et Bo-Md. Dans un second temps, l'approche utilisée est adaptée à l'étude d'un alliage industriel, le Ti-10V-2Fe-3Al, afin d'amener la matrice β au bon degré de métastabilité pour présenter les effets TRIP et TWIP après précipitation de phase α . L'interaction entre les macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ et les précipités α sera discutée, ainsi que l'influence de la morphologie de la phase α sur les propriétés mécaniques.

Chapitre V : Transposition des approches aux alliages biphasés	167
Introduction.....	169
V.1. Conception par combinaison des méthodes CALPHAD et Bo-Md	170
V.1.1. Méthode de conception.....	170
V.1.2. Optimisation de la microstructure et des propriétés mécaniques	172
V.1.2.1. Gamme d'élaboration et microstructure initiale	172
V.1.2.2. Propriétés mécaniques en traction.....	174
V.1.3. Etude des mécanismes de déformation.....	176
V.1.3.1. Effet TRIP	176
V.1.3.2. Effet TWIP.....	178
V.1.3.3. Interactions entre les macles et les précipités α	182
V.1.3.4. Influence des précipités sur les propriétés mécaniques.....	188
V.2. Application à un alliage industriel : Ti-10V-2Fe-3Al	189
V.2.1. Choix de l'alliage et conception	189
V.2.2. Optimisation de la microstructure et propriétés mécaniques.....	190
V.2.3. Etudes des mécanismes de déformation	194
V.2.3.1. Etude <i>in-situ</i> des mécanismes de déformation.....	194
V.2.3.2. Etude au MET des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ et de leur interaction avec les précipités α_p	198
Conclusion	203
Références.....	204

Introduction

Dans le chapitre III, nous avons montré qu'il était possible d'augmenter la limite d'élasticité par effet de solution solide et en augmentant la contrainte seuil de déclenchement de la transformation martensitique. De manière complémentaire, nous nous intéressons ici au durcissement de la microstructure par précipitation de la phase α . Cette approche, déjà bien connue pour renforcer les alliages de titane proche β [1–3], a très peu été exploitée pour les alliages de titane TRIP-TWIP [4,5]. Certaines considérations doivent cependant être prises en compte afin de pouvoir transposer cette stratégie à cette famille d'alliages. En effet, la précipitation de la phase α entraîne une modification de la composition chimique de la matrice β et par conséquent un changement de sa stabilité. Comme cela a été présenté dans les chapitres précédents, les mécanismes de déformation de la phase β sont principalement contrôlés par la composition chimique de cette phase et par sa stabilité/métastabilité [1,6–8]. Afin de conserver les effets TRIP et TWIP, la composition nominale ainsi que les variations de composition de la matrice, selon la quantité de phase α précipitée, doivent être prises en compte au cours de la conception. Enfin, la précipitation de la phase α doit être contrôlée et homogène afin d'éviter toutes localisations précoces de la contrainte.

Considérant ces différents points, deux méthodes de conception « phase à phase » d'alliages de titane TRIP/TWIP $\alpha+\beta$ sont proposées dans ce chapitre :

- Le développement d'une nouvelle composition nominale grâce à l'utilisation combinée des méthodes CALPHAD et Bo-Md. Le but est d'anticiper les variations de composition de la phase β afin, qu'après la précipitation de la phase α , celle-ci présente le bon degré de métastabilité pour se déformer par les effets TRIP et TWIP.
- Le contrôle de la précipitation de la phase α dans le Ti-10V-2Fe-3Al (en %mass) (Ti-1023), un alliage de titane déjà industrialisé. Dans son état monophasé β le Ti-1023 se déforme par effet TRIP ; la précipitation de la bonne quantité de phase α doit donc permettre de stabiliser la phase β afin d'activer conjointement les effets TRIP et TWIP.

Un autre paramètre, qui peut fortement influencer les propriétés mécaniques et tout particulièrement l'écroutissage avec l'interaction macle/précipités, est la morphologie de la phase α . En effet, comme décrit dans le chapitre I, différentes morphologies peuvent être engendrées en fonction de la gamme d'élaboration choisie. Dans ce chapitre, deux cas différents seront étudiés :

- Pour la partie de développement de la nouvelle nuance basée sur l'utilisation de la méthode CALPHAD, la phase α est précipitée à partir d'un état métastable β menant à la formation de précipités α intragranulaires sous forme d'aiguilles (α_w), d'un liseré le long des joints de grain

(α_{GB}) et sous forme d'aiguilles partant des joints de grain (α_{WGB}). Ces précipités sont en relation d'orientation de Burgers avec la matrice β .

- Pour le Ti-1023, le traitement de précipitation est réalisé à partir d'un état forgé sous le transus β menant à la précipitation de la phase α primaire de morphologie globulaire et présentant des écarts aux relations de Burgers.

V.1. Conception par combinaison des méthodes CALPHAD et Bo-Md

V.1.1. Méthode de conception

Dans cette première partie, l'objectif initial était de développer un nouvel alliage TRIP/TWIP présentant une dispersion homogène de précipités α afin de durcir la microstructure et d'augmenter la limite d'élasticité tout en conservant les effets TRIP et TWIP. Pour déterminer la composition nominale de l'alliage il a été décidé que la microstructure avant déformation serait composée de 20 % de phase α . Une telle fraction volumique permet de disposer de suffisamment de précipités α pour durcir le matériau et de conserver la phase β comme phase majoritaire, ce qui nous apparaît nécessaire pour induire les mécanismes de déformation. La contrainte initiale est donc qu'après précipitation de 20 % de phase α , la phase β doit présenter une composition chimique correspondant à des paramètres Bo-Md compris dans la zone ciblée de la carte Bo-Md, pour l'obtention de propriétés TRIP/TWIP.

Pour établir la composition nominale de l'alliage deux approches complémentaires sont couplées :

- La méthode CALPHAD est utilisée pour calculer la composition des phases α et β pour une composition nominale et une microstructure fixées (20 % de phase α).
- La méthode Bo-Md permet de prédire les modes de déformation de la phase β , dont la composition est donnée par CALPHAD, et donc l'activation combinée des effets TRIP et TWIP.

Dans cette étude, l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Sn est utilisé comme alliage de référence [5,9]. Ce choix repose sur le fait que nous disposons déjà de nombreux résultats sur cet alliage, dans son état monophasé β . Cet alliage présente d'excellentes propriétés mécaniques, comme décrites dans les chapitres précédents. De plus, les propriétés thermodynamiques du système Ti-Cr-Sn ont déjà été publiées et peuvent être utilisées pour les calculs sur CALPHAD [10]. Les résultats de la conception sont présentés sur la Figure V-1.

Deux paramètres ont donc été fixés afin de remonter à la composition nominale avec CALPHAD :

déformation déclenchés dans la phase β avec les précipités α dispersés dans la matrice devraient induire, selon nos hypothèses, un effet de durcissement de la microstructure. Afin de pouvoir évaluer les propriétés mécaniques de ce nouvel alliage $\alpha+\beta$ et d'étudier l'évolution de la microstructure au cours de la déformation, il est nécessaire d'optimiser au préalable la gamme des traitements thermomécaniques pour obtenir une microstructure contenant les 20 % de phase α précipités fixés initialement. Il est également nécessaire que cette phase α soit précipitée de façon homogène afin d'éviter toute localisation précoce de la déformation et donc une rupture prématurée.

V.1.2. Optimisation de la microstructure et des propriétés mécaniques

V.1.2.1. Gamme d'élaboration et microstructure initiale

Un lingot de 200 g est élaboré par TIMET à Birmingham par fusion au four à arc électrique. La gamme d'élaboration de cet alliage a été développée spécifiquement pour cet alliage. Les premières étapes d'élaboration, présentées sur la Figure V-2, sont identiques à celles décrites dans le chapitre III. Après un forgeage à chaud, l'alliage est recristallisé à 900°C puis laminé à froid. Une température de transus β de 800°C a été estimée pour cette composition.

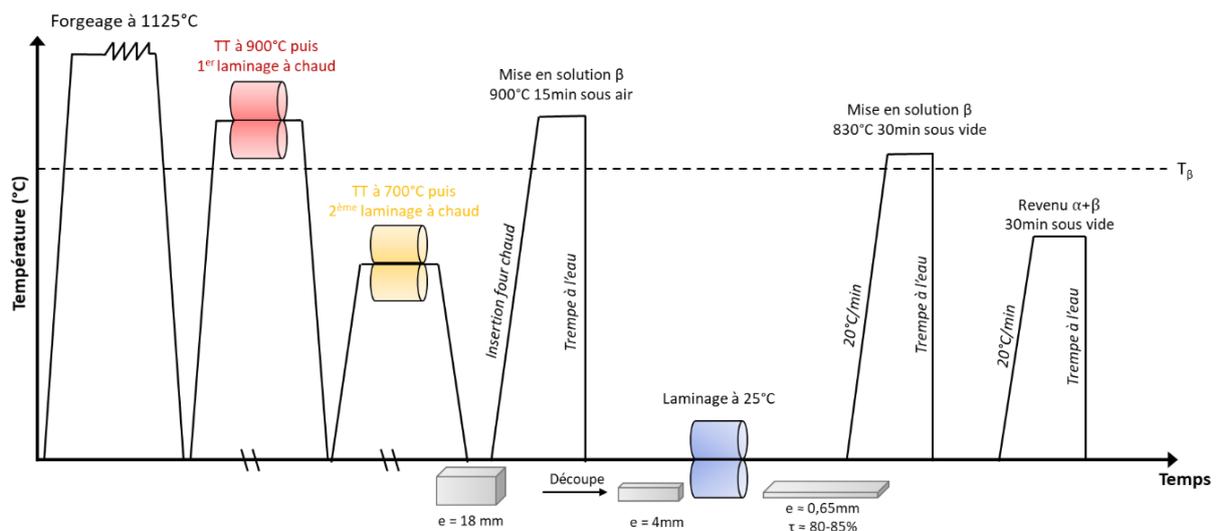


Figure V-2 : Gamme des traitements thermomécaniques du Ti-7Cr-1,5Sn (%mass)

L'étape de mise en solution dans le domaine β est ensuite réalisée à 830°C pendant 30 minutes suivie d'une trempe à l'eau afin de permettre la recristallisation de la microstructure. L'observation de la microstructure (Figure V-3) montre une taille de grains de 120 μm en moyenne.

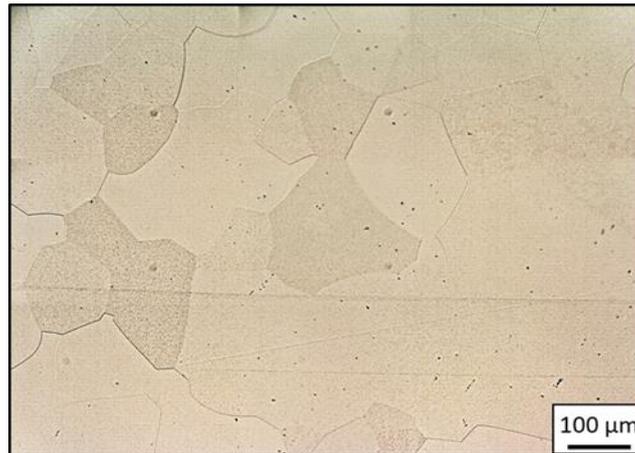


Figure V-3 : Micrographie optique du Ti-7Cr-1,5Sn après une mise en solution à 830°C pendant 30min sous vide suivie d'une trempe à l'eau

Afin d'obtenir une fraction de phase α , d'environ 20%, trois revenus de précipitation sont successivement testés : 720°C, 745°C et à 760°C pendant 30 minutes, après une montée en température de 20°C/min, suivis d'une trempe à l'eau. Les microstructures obtenues sont présentées sur la Figure V-4. Sur ces images obtenues par électrons rétrodiffusés, la phase α apparaît sous forme d'aiguilles à l'intérieur des grains (α_{intra}) réparties de manière homogène et d'un liseré le long des joints de grain (α_{GB}). L'analyse d'images par ImageJ permet de mesurer une fraction de 38 % de phase α après le traitement à 720°C, de 20 % après le traitement à 745°C, et 16 % après le traitement à 760°C. Le traitement à 745°C semble donc être le plus favorable vis-à-vis de la fraction de phase α visée dans ce travail.

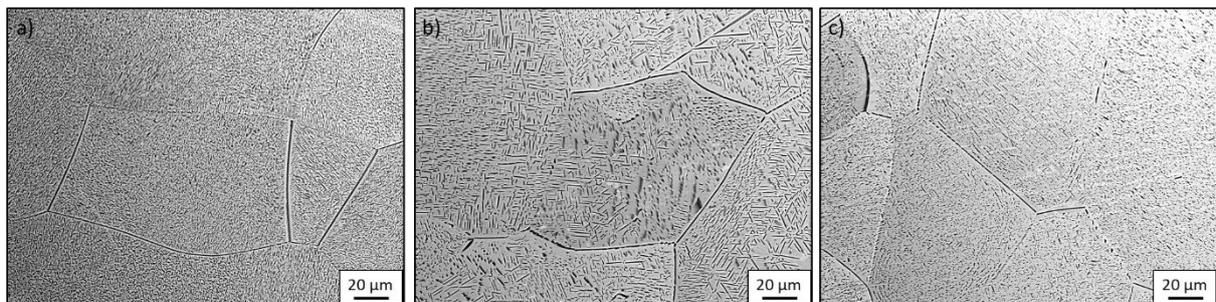


Figure V-4 : Imagerie par électrons rétrodiffusés de la microstructure du Ti-7Cr-1,5Sn après un traitement de précipitation de la phase α à (a) 720°C (b) 745°C et (c) 760°C pendant 30 minutes suivie d'une trempe à l'eau.

Les analyses EDX conduites sur l'échantillon traité à 745°C (Figure V-5) confirme la déplétion du chrome et l'enrichissement du titane dans les précipités α . La répartition de l'étain semble, quant à elle, homogène le long du profil, indiquant, à priori, qu'il ne se ségrège pas entre la phase α et la phase β .

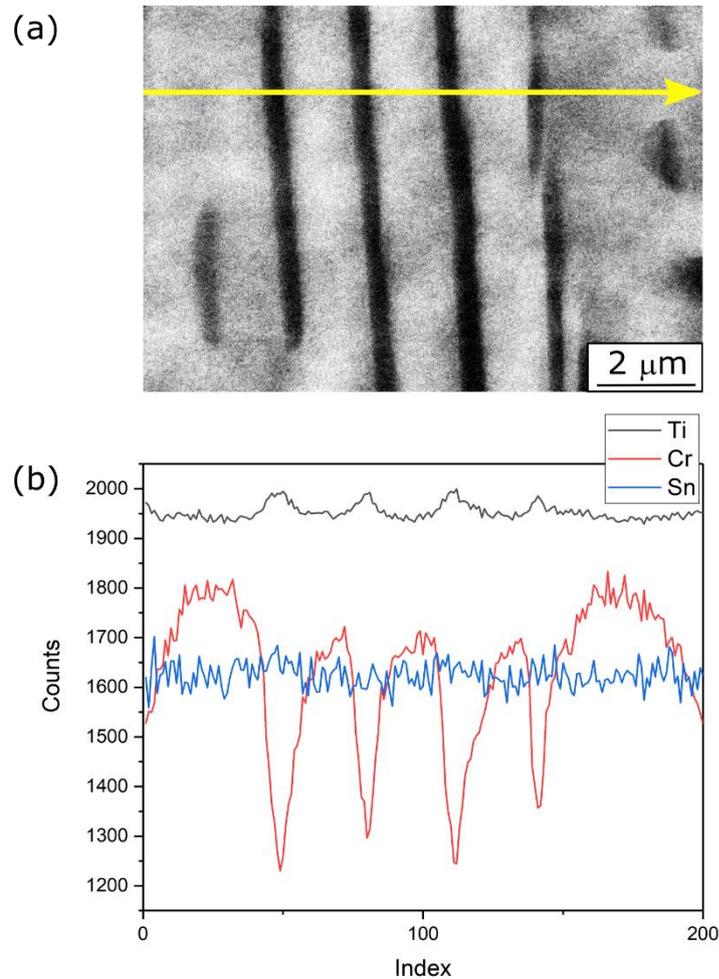


Figure V-5 : (a) Image par électron rétrodiffusés de la microstructure de Ti-7Cr-1,5Sn après un traitement de précipitation de la phase α à 745°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau, avec les précipités α en noirs. (b) Analyse de la composition en Ti, Cr et Sn le long de la flèche jaune sur l'image (a).

V.1.2.2. Propriétés mécaniques en traction

Afin d'étudier les propriétés mécaniques macroscopiques en conditions quasi-statiques, des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes haltères à température ambiante et à une vitesse de $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Annexe 4). Les courbes de contrainte/déformation obtenues sont présentées sur la Figure V-6.a. A nouveau, nous avons fait le choix de représenter ici les courbes en déformation et contrainte vraies afin de nous focaliser sur le domaine de déformation plastique homogène, soit la déformation avant la striction. Sur la Figure V-6.b sont tracées les dérivées des courbes de traction ($d\sigma/d\epsilon$) donnant accès à l'évolution de l'écrouissage. Les courbes de traction et d'écrouissage de l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Sn (en bleu) sont également données sur la Figure V-6 afin de pouvoir les comparer aux différents alliages biphasés. Les propriétés mécaniques en traction des deux alliages et des différents traitements thermiques sont résumées dans le Tableau V-1.

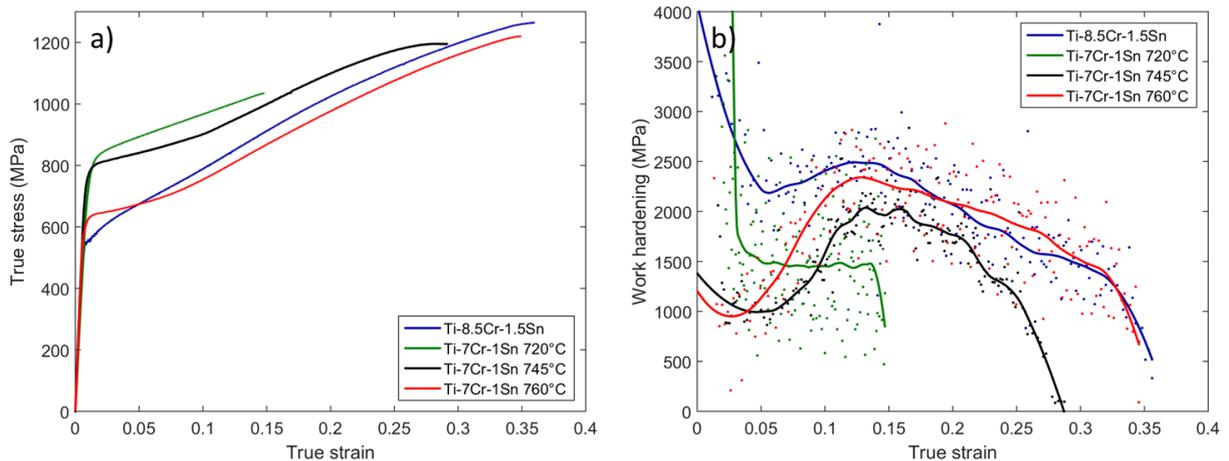


Figure V-6 : (a) Courbes contrainte-déformation vraies du Ti-7Cr-1,5Sn traité à 720°C (en vert), 745°C (en noir) et 760°C (en rouge) pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau et (b) courbes d'écrouissage correspondantes. Les courbes contrainte-déformation et d'écrouissage de l'alliage Ti-8,5Cr-1,5Sn de référence sont présentées en bleu.

Alliage	E (GPa)	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	ε _{uniforme}	Rm-Rp _{0.2} (MPa)
Ti-7Cr-1,5Sn 720°C	80	765	1035	0,15	270
Ti-7Cr-1,5Sn 745°C	95	760	1200	0,29	440
Ti-7Cr-1,5Sn 760°C	84	620	1220	0,35	600
Ti-8,5Cr-1,5Sn	85	550	1265	0,36	715

Tableau V-1: Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-7Cr-1,5Sn traité à 720°C, 745°C et 760°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau et du Ti-8,5Cr-1,5Sn monophasé β

Les propriétés mécaniques en traction montrent que lorsque la température de traitement diminue, et donc que la quantité de phase α augmente, la limite d'élasticité augmente. Cependant l'augmentation de la quantité de phase α entraîne aussi une diminution du taux d'écrouissage et du taux de déformation, menant à une chute importante de la ductilité pour l'alliage traité à 720°C. Ainsi un compromis est à trouver entre la limite d'élasticité et les taux d'écrouissage et de déformation.

Nous pouvons également noter que, de manière logique, plus la quantité de phase α augmente plus le plateau en début de déformation plastique diminue, induisant une augmentation de la limite d'élasticité. En effet à partir de notre cible (l'échantillon traité à 745°C appartenant normalement au domaine TRIP/TWIP), nous pouvons supposer que l'échantillon traité à 760°C n'est pas assez stabilisé et présente donc un plateau de transformation martensitique très marqué. A l'inverse l'échantillon traité à 720°C est trop stabilisé, le plateau de l'effet TRIP n'est alors plus visible sur la courbe de traction.

De manière cohérente avec la cible visée ici, l'alliage $\alpha+\beta$ Ti-7Cr-1,5Sn traité à 745°C semble présenter le meilleur compromis de propriétés mécaniques avec une limite d'élasticité de 760 MPa, tout en conservant un taux de déformation homogène élevé de 0,29, et une résistance mécanique maximale de 1200 MPa. Malgré la légère perte de ductilité et d'écroissage par rapport à l'alliage de référence, une augmentation de 200 MPa est obtenue pour la limite d'élasticité. Ce résultat valide également la méthode de conception qui permet d'augmenter de manière importante la limite d'élasticité par précipitation de 20 % de phase α . Nous pouvons aussi noter la présence d'un plateau très marqué au début du domaine de plasticité et un saut sur la courbe d'écroissage à environ 15 % de déformation, qui semblent indiquer la présence d'un fort effet TRIP pour le Ti-7Cr-1,5Sn traité à 745°C. Trois points importants sont à noter à partir de ces résultats :

- La limite d'élasticité obtenue pour cet alliage est parmi les valeurs les plus élevées obtenues dans les alliages TRIP/TWIP aujourd'hui [9,11–13].
- Le plateau, qui est la signature de l'effet TRIP, est obtenu à des valeurs de contrainte supérieures à 700 MPa, ce qui n'a jamais été observé sur les alliages de titane TRIP/TWIP de microstructure monophasée β . Cela semble indiquer que la présence de précipités α dans la microstructure permet de retarder le déclenchement de la transformation martensitique et d'atteindre des valeurs de limite d'élasticité particulièrement élevées.
- La présence d'un plateau très marqué à 745 MPa peut aussi être due aux contraintes internes engendrées pour les nombreuses interfaces α/β , par rapport aux alliages monophasés β . Ces incompatibilités peuvent générer plus de martensite d'accommodation ou au contraire retarder l'écroissage par maclage mécanique qui n'agit plus alors comme un masque au plateau de transformation martensitique.

V.1.3. Etude des mécanismes de déformation

V.1.3.1. Effet TRIP

Afin de mettre en évidence l'effet TRIP, un essai de traction *in-situ* au synchrotron par diffraction des rayons X est réalisé sur un état initial traité à 745°C. La méthode expérimentale est décrite dans l'Annexe 6. La Figure V-7 présente l'évolution des diagrammes de diffraction au cours de la déformation entre 0% et 16% et à 16% après décharge. Le diagramme de diffraction à l'état initial montre la présence des phases α et β et nous permet de mesurer les paramètres de maille suivants pour chaque phase : $a_\beta = 3,231 \text{ \AA}$, $a_\alpha = 2,933 \text{ \AA}$ et $c_\alpha = 4,669 \text{ \AA}$. Du fait de la taille importante des grains par rapport à la taille du faisceau, un dédoublement du pic (002) à $\sim 36^\circ$ est observé sur le diffractogramme de l'état initial. Cet effet disparaît dès le début de la déformation avec la division des grains grâce à l'apparition de bandes de déformation. Cet effet de la taille de grains conduit aussi à un

effet de texture très marqué. L'intensité des pics observés ne peut donc pas être directement corrélée à la quantité de chaque phase.

Dès 4% de déformation, des pics, attribués aux plans (112) et (022) à la phase martensitique α'' , apparaissent. Ceci confirme la présence de l'effet TRIP, comme le prédisait la présence d'un plateau marqué sur la courbe de traction. L'intensité des pics de la phase α'' augmente avec le taux de déformation, tout particulièrement le pic (130). Cependant, la forte quantité de déformation accumulée dans la microstructure entraîne un élargissement progressif de l'ensemble des pics, ce qui rend complexe une analyse fine des évolutions de fraction volumique de martensite sous la contrainte.

Au cours de la décharge, une partie de la phase martensitique α'' induite sous contrainte semble se réverser, comme le montre la nette diminution en intensité du pic $(130)_{\alpha''}$. Cependant, un nouveau pic correspondant au plan (200) de la phase α'' apparaît. Ce pic, non présent au cours de la déformation, semble indiquer que la phase α'' est également formée à la décharge pour accommoder les incompatibilités internes telles que les interfaces macles/matrice ou précipités/matrice.

Nous pouvons également noter qu'un pic à $\sim 41,5^\circ$ apparaît au cours de la déformation. Ce pic ne correspond à aucune des positions connues des phases α , β ou α'' . Il peut cependant être indexé comme le plan (002) de la phase ω si nous considérons que cette phase tient son origine de la phase β et respecte les relations suivantes pour ses paramètres de maille : $a(\omega) = \sqrt{2}a_\beta$ et $c(\omega) = \frac{\sqrt{3}}{2}a_\beta$ [14,15]. La formation de la phase ω au cours de la charge peut être corrélée à la formation des macles $\{112\}\langle 111\rangle$, pour lesquelles un liseré de phase ω à l'interface macle/matrice a déjà été rapporté dans la littérature [14,16–18].

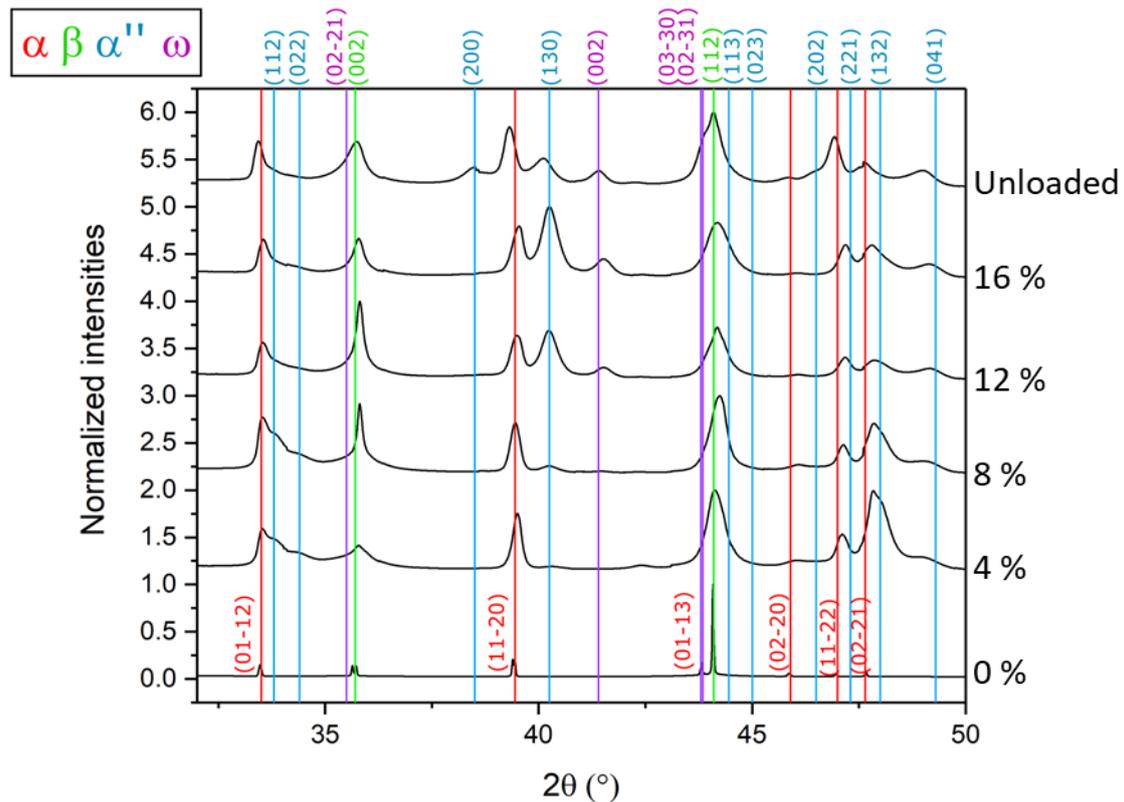


Figure V-7 : Diagrammes de diffraction au synchrotron du Ti-7Cr-1,5Sn traité 745°C entre 0 % et 16 % de déformation et après décharge à 16 %. Les pics sont indiqués en rouge pour la phase α , en vert pour la phase β , en bleu pour la phase α'' et en violet pour la phase ω . La barre verticale du plan $(03\bar{3}0)_\omega$ cache le pic $(01\bar{1}3)_\alpha$

Ces résultats permettent de confirmer la présence de l'effet TRIP dans l'alliage Ti-7Cr-1,5Sn biphasé. La phase α'' semble cependant jouer ici un double rôle ; elle apparaît à la charge en grande quantité, comme l'indique le plateau très marqué sur la courbe de traction, pour accommoder la contrainte lors de la déformation, mais également lors de la décharge pour accommoder cette fois-ci les incompatibilités de déformation au sein de la microstructure.

V.1.3.2. Effet TWIP

Les mécanismes de déformation sont ensuite étudiés sur des échantillons déformés à 5%, après décharge, par EBSD. L'ensemble des EBSD présentés dans cette partie ont été réalisés au Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (Annexe 5). Ici, la proximité des clichés de diffraction de la phase α hexagonale et de la phase α'' orthorhombique ne permet pas de les différencier sur les cartes EBSD. L'indexation est donc réalisée seulement avec les phases α et β . Les résultats sont présentés sur la Figure V-8.

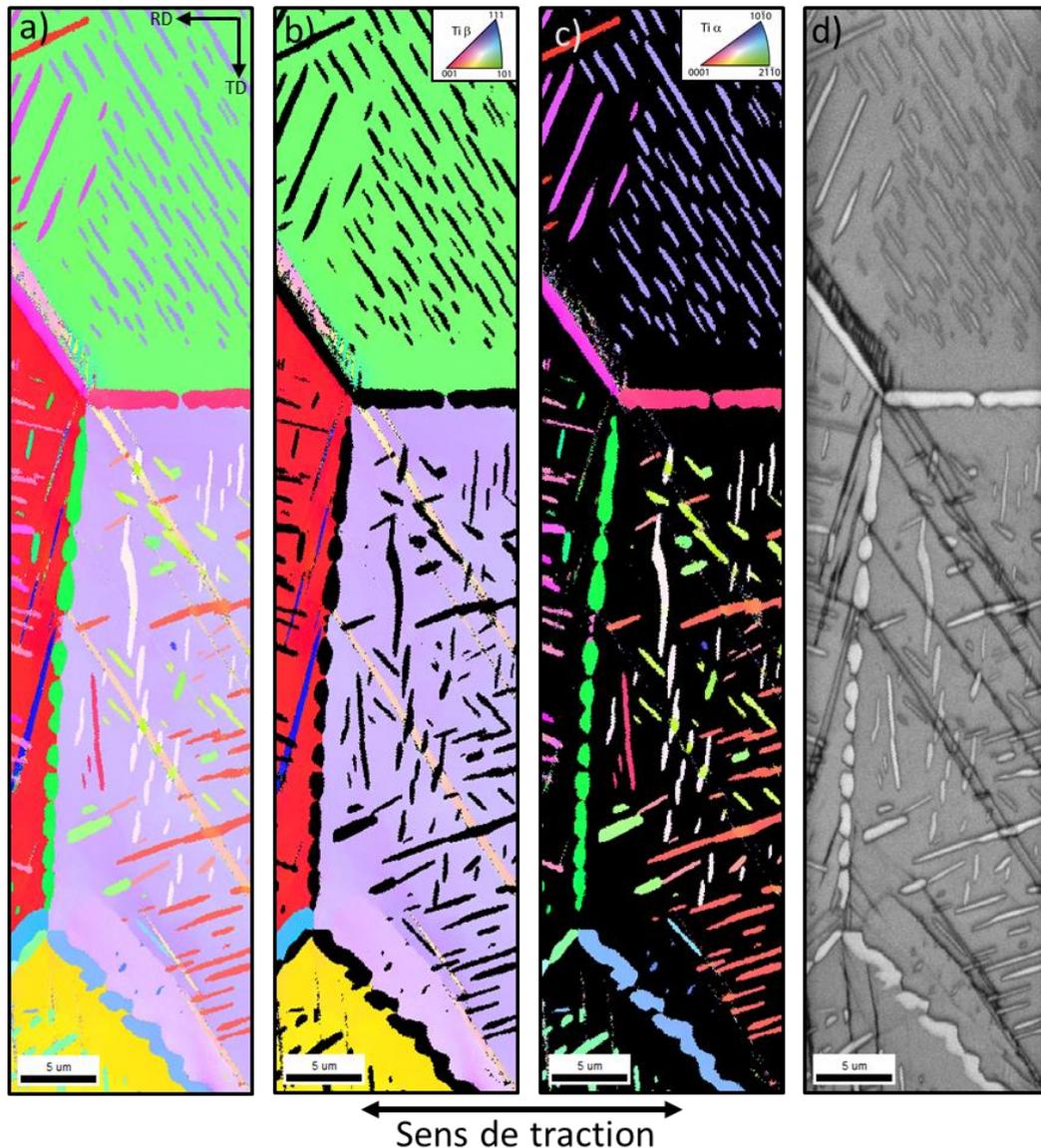


Figure V-8 : Analyses EBSD du Ti-7Cr-1,5Sn traité à 745°C, déformé à $\epsilon = 0,05$, après décharge. Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale (a) des phases β et α , (b) de la phase β et (c) de la phase α . (d) Image de la qualité d'indexation.

L'analyse de la cartographie IPF de la phase α sur la Figure V-8.c confirme la présence d'une fraction de 20 % de phase α . L'image de qualité d'indexation (Figure V-8.d) montre, avec une qualité d'indexation plus basse, des bandes de déformation dans les grains. Un zoom (Figure V-9) permet de vérifier que la majorité de ces bandes présentent une désorientation d'environ $50,5^\circ$ (CSL $\Sigma 11$) correspondant au maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ [19].

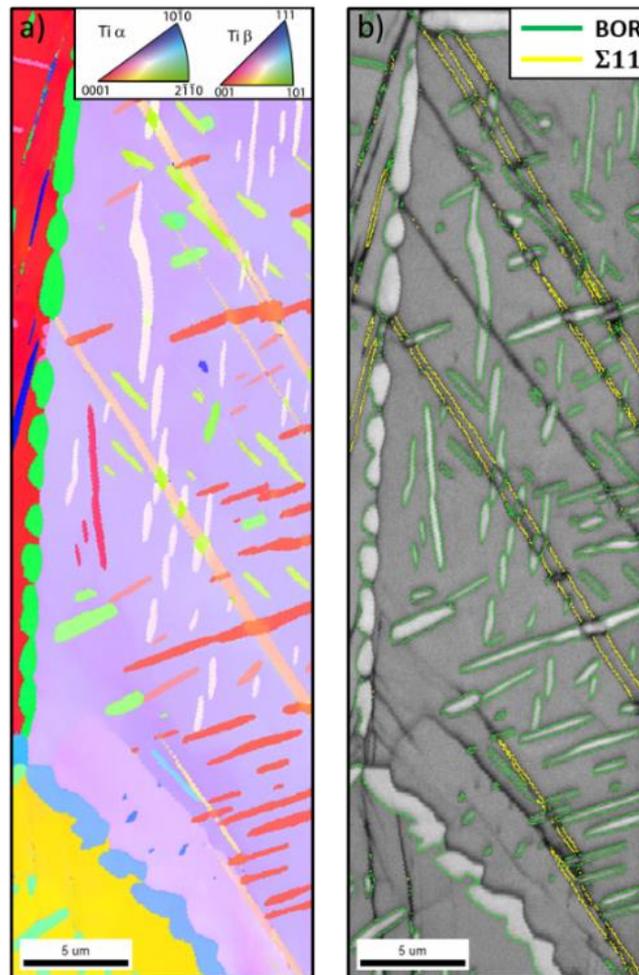


Figure V-9 : (a) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale du Ti-7Cr-1,5Sn traité à 745°C, déformé à $\epsilon = 0,05$, et (b) cartographie de la qualité d'indexation avec en vert les relations d'orientation de Burgers et en jaune les désorientations Σ 11 correspondant aux macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ [19]

Un deuxième zoom, présenté sur la Figure V-10, montre une bande avec une ligne CSL Σ 3, correspondant à une désorientation de 60° soit aux macles $\{112\}\langle 111 \rangle$ [19]. Cette macle est observée à l'interface entre la phase α_{GB} et la matrice β . Les analyses des orientations (Figure V-10.b) montrent que dans ce grain les relations d'orientation de Burgers ne sont pas respectées entre la phase α_{GB} et la matrice. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que cette macle $\{112\}\langle 111 \rangle$ germe à l'interface afin d'accommoder les incompatibilités entre la matrice et la phase α_{GB} . Bien qu'à cette échelle il n'est pas possible de mettre en évidence la présence d'une phase ω aux interfaces de la macle observée avec la matrice, la présence de macles $\{112\}\langle 111 \rangle$ est en accord avec l'hypothèse faite à partir de l'apparition du pic $(002)_{\omega}$ au cours de la déformation sur les résultats du synchrotron (Figure V-7).

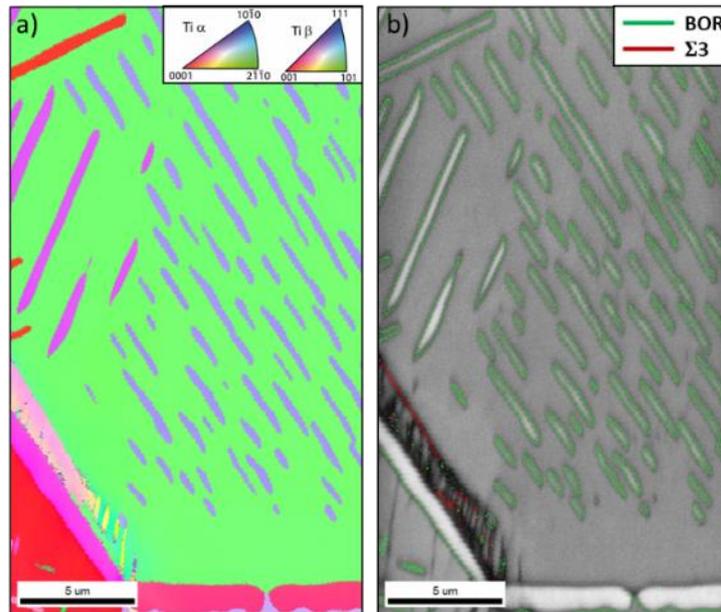


Figure V-10 : (a) Cartographie des figures de pôles inverses selon la direction normale du Ti-7Cr-1,5Sn déformé à $\epsilon = 0,05$ et (b) cartographie de la qualité d'indexation avec en vert les relations d'orientation de Burgers et en rouge les désorientations $\Sigma 3$ correspondant aux macles $\{112\}\langle 111 \rangle$ [19]

Ainsi l'étude des microstructures déformées confirme la présence des effets TWIP et TRIP dans le Ti-7Cr-1,5Sn contenant 20 % de phase α aciculaire, et confirme donc la pertinence de la méthode de conception.

Les analyses au synchrotron ont permis de mettre en évidence le double rôle de la phase α'' dans cet alliage. Elle apparaît à la fois à la charge pour accommoder la déformation et à la décharge pour accommoder les incompatibilités au sein de la microstructure. Il est cependant compliqué d'en dire plus sur le rôle de la martensite dans cet alliage, puisqu'elle n'a pas pu être imagée par les analyses EBSD. La présence d'un grand nombre d'interfaces α/β rend certainement les contraintes internes beaucoup plus importantes que dans un alliage monophasé β . Nous pouvons alors supposer que la phase α'' apparaît en grande quantité afin de possiblement relaxer ces contraintes internes. Cependant une étude supplémentaire sera nécessaire afin de bien comprendre le rôle de l'effet TRIP dans cet alliage.

Deux systèmes de maillage mécanique ont également pu être identifiés, le maillage $\{332\}\langle 113 \rangle$ majoritairement et le maillage $\{112\}\langle 111 \rangle$. Celui-ci, présent en très faible quantité, a été observé au niveau d'un joint de grains. Nous avons alors émis l'hypothèse, qu'il permettait d'accommoder les contraintes internes entre la phase α_{GB} et la matrice β . Sa présence peut également être corrélée à la formation d'une phase ω_s au cours de la déformation, que nous avons pu mettre en évidence par l'analyse synchrotron. Les macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ sont plus nombreuses dans la microstructure, bien que

leur quantité semble inférieure à celle trouvée dans un alliage monophasé β , au même taux de déformation. Lors de leur propagation ces macles interagissent avec les précipités α aciculaires dispersés dans les grains. En nous focalisant sur une zone de l'ensemble des cartographies EBSD obtenues nous avons essayé de comprendre les mécanismes d'interaction mis en jeu.

V.1.3.3. Interactions entre les macles et les précipités α

Sur la Figure V-8, nous pouvons observer qu'au cours de leur propagation les macles présentent une forte tendance à cisailer les précipités α qu'elles rencontrent. De façon surprenante, les macles ne sont pas ni déviées ni stoppées, même après plusieurs interactions avec des précipités α . Cela peut être une piste afin d'expliquer le fait que l'écrouissage n'augmente pas par rapport à l'alliage de référence monophasé β , le Ti-8,5Cr-1,5Sn. Cependant, même si elles ne sont pas stoppées, leur propagation est probablement ralentie, comme le montre le cisaillement présent dans chaque précipité. Ces derniers absorbent donc une partie de l'énergie mécanique.

Lorsqu'une macle rencontre un précipité P_i , trois situations différentes peuvent être envisagées, en théorie :

- Un système de glissement peut être activé dans le précipité P_i , qui se déforme alors par le glissement de dislocations. Les dislocations ainsi accumulées peuvent engendrer un champ de déformation important, à l'origine d'un gradient d'orientation entre la zone cisailée et le reste du précipité.
- Le précipité possède un système de maclage proche du plan de maclage $\{332\}$. Sur la projection stéréographique, un plan $\{332\}$ est donc théoriquement proche du plan de maclage K1 de la phase α . Le plan miroir $\{332\}$ de la matrice et de la macle devrait donc être parallèle au plan miroir pour P_i et P_i' .
- Le précipité ne présente pas de système de déformation (dislocations ou maclage) proche pour transférer la déformation induite par la macle dans le précipité. Dans ce cas-là la particule est alors considérée comme indéformable et un fort champ de déformation élastique est engendré à l'interface, du côté de la matrice β (back-stress).

Les plans de glissement recensés pour la phase α hcp sont les suivants : $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{10\bar{1}0\}$, et les plans de macles sont les suivants : $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}4\}$ [20,21].

L'interaction entre les macles β et les précipités α peut être réduite à l'étude d'un précipité α respectant les conditions de Burgers avec la matrice et les 12 systèmes de maclage $\{332\}\langle 113 \rangle$. La projection stéréographique de la Figure V-11 montre qu'un seul plan (332) est proche du plan de

glissement prismatique ($\bar{1}2\bar{1}0$) de la phase α hcp (cercle vert). Aucun plan de maclage de la phase α ne se superpose parfaitement avec un plan de maclage $\{332\}$.

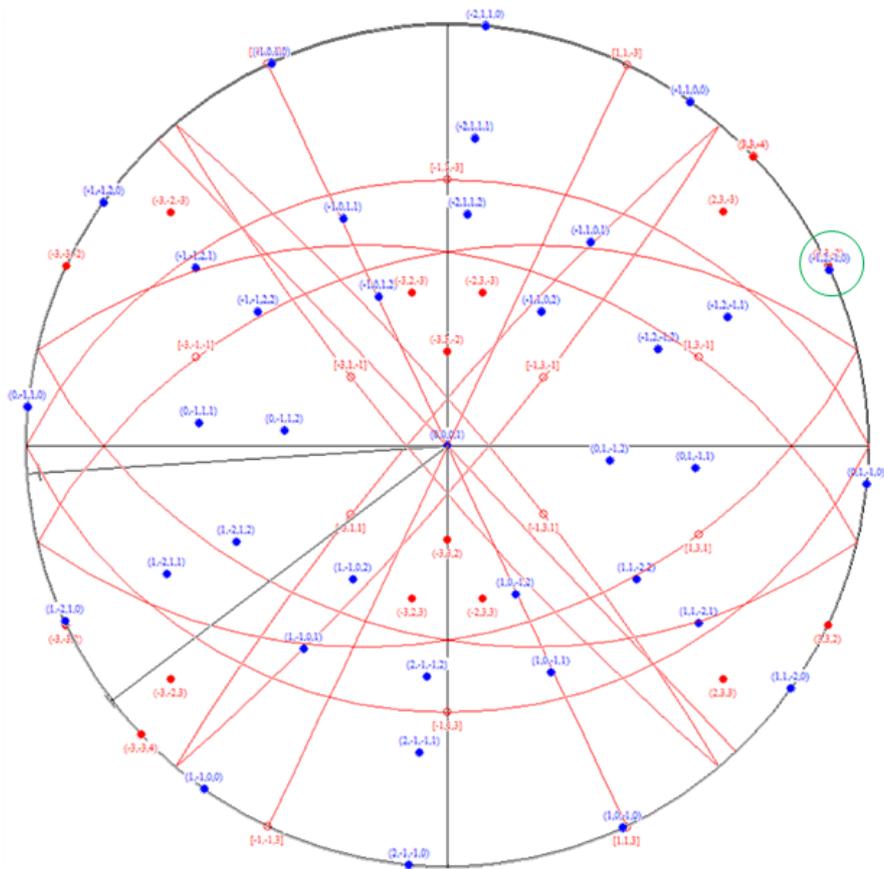


Figure V-11 : Projection stéréographique du précipité α (en bleu) et des 12 systèmes possibles de macles β $\{332\}\langle 113 \rangle$ pour une matrice où les relations de Burgers sont respectées avec le précipité. Les plans $\{332\}$ sont indiqués par des cercles rouges pleins et les traces de ces plans par des lignes rouges. Les directions $\langle 113 \rangle$ sont indiquées par des cercles rouges vides.

Une étude plus poussée de l'interaction entre les précipités α et les macles est réalisée sur une zone zoomée qui présente les différents cas d'interactions observés sur l'ensemble de la microstructure (Figure V-12). Afin d'avoir un meilleur contraste de couleur, la carte EBSD est présentée selon la direction de laminage.

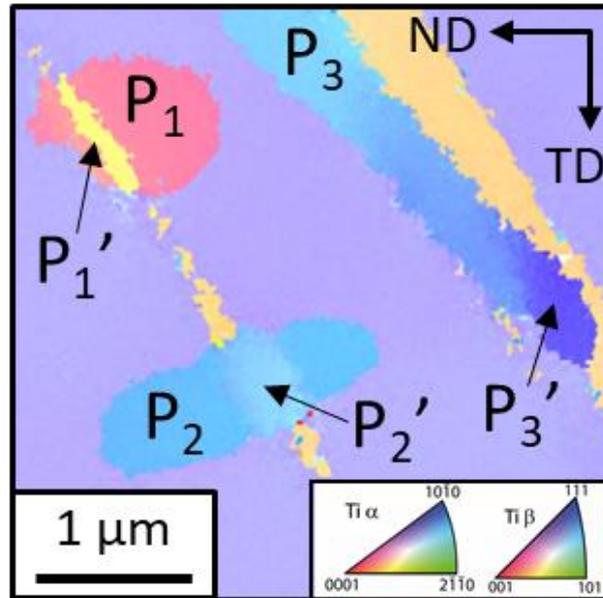


Figure V-12 : Cartographie EBSD selon la direction de laminage du Ti-7Cr-1,5Sn après un traitement de précipitation à 745°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau, déformé à $\epsilon = 0,05$

Des gradients d'orientation sont visibles dans les précipités, ce qui tend à confirmer qu'ils sont bien cisailés par la macle incidente. Comme le montre les profils de désorientation entre P_i et P_i' de la Figure V-13, nous avons bien différentes configurations en ce qui concerne l'interaction entre la macle et les différents précipités. Cela produit plusieurs types de gradients de désorientation. La désorientation observée est par exemple relativement faible entre P_2 et P_2' (5°) et plus élevée pour P_1 et P_1' (15°) et P_3 et P_3' (10°). Nous pouvons également noter que le profil de désorientation, sur la Figure V-12, est abrupte dans les précipités P_1 et P_2 , alors qu'elle présente un profil plus graduel pour le précipité P_3 . Ces observations sont communes à l'ensemble des précipités observés au cours de cette étude : si le plan d'habitat du précipité est perpendiculaire au plan de la macle, la désorientation obtenue au sein du précipité est abrupte, à l'inverse s'il est parallèle (ou très proche) du plan de macle, la désorientation observée est graduelle.

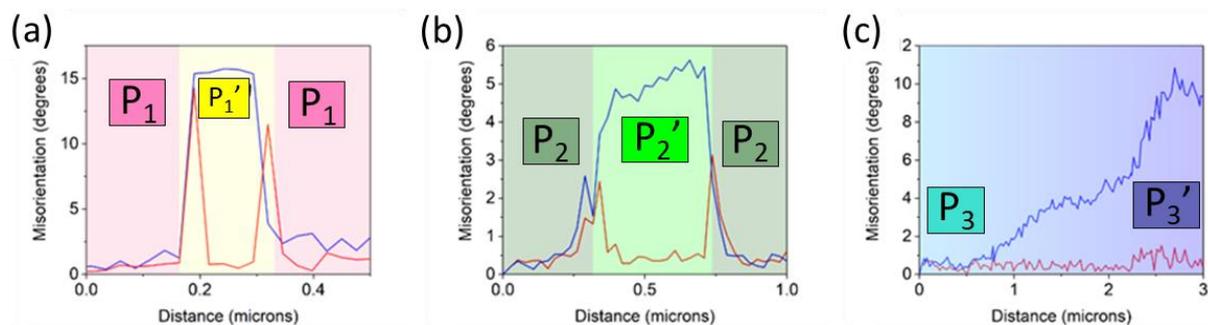


Figure V-13 : Profils de désorientations entre (a) P_1 - P_1' , (b) P_2 - P_2' et (c) P_3 - P_3' de la cartographie EBSD de la Figure V-12.

Les relations d'orientation selon les plans $\{110\}_\beta$ et $\{0001\}_\alpha$ et selon les directions $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ sont considérées sur la Figure V-14. La figure de pôle selon le pôle 110 pour la matrice et la macle est donnée sur la Figure V-14.a et leur pôle commun est indiqué par un cercle noir. Les précipités P_1 , P_2 et P_3 ont tous leur plan (0001) parallèle aux plans $\{110\}$ de la matrice (Figure V-14.b) et leur direction $[11\bar{2}0]$ parallèle aux directions $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ de β (Figure V-14.d), confirmant que ces trois précipités respectent les relations d'orientation de Burgers.

A partir de ces résultats les trois cas rencontrés pour la partie P_i' cisailée peuvent être décrits comme suit :

- Le précipité P_1' a son plan (0001) proche du plan $\{110\}$ de la macle (Figure V-14.c), et sa direction $[11\bar{2}0]$ proche de la $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ de la macle (Figure V-14.e), respectant quasiment les relations de Burgers avec la macle.
- Le précipité P_2' ne présente aucune relation d'orientation avec la macle. Les relations de Burgers ne sont pas respectées (Figures V-1.b et e).
- Les plans (0001) de P_3 et P_3' sont communs aux plans $\{110\}$ de la macle et de la matrice. P_3' respecte parfaitement les relations d'orientation de Burgers avec la macle (Figures V-14.c et e).

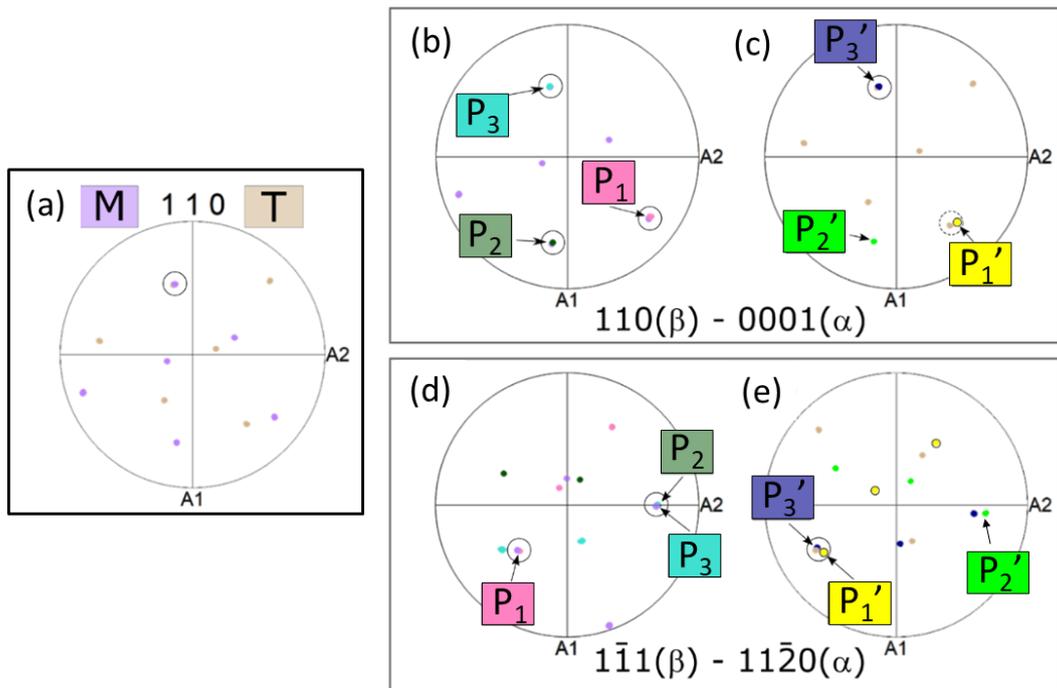


Figure V-14 : (a) Figure de pôle selon 110 avec la matrice lilas et la macle en beige, le pôle 110 commun est indiqué par un cercle noir. (b) et (c) les figures de pôles selon 110 (β) et 0001 (α) pour la matrice, P_1 (en rose), P_2 (en vert sombre), P_3 (en bleu clair) et pour la macle, P_1' (en jaune), P_2' (en vert clair), P_3' (en bleu foncé) respectivement. (d) et (e) les figures de pôles selon $1\bar{1}1$ (β) et $11\bar{2}0$ (α) pour la matrice, P_1 , P_2 , P_3 et la macle P_1' , P_2' , P_3' respectivement. (b) à (e) : les points communs entre les

pôles 110 (β) et 0001 (α), ou les pôles $\bar{1}\bar{1}1$ (β) et $11\bar{2}0$ (α) sont indiqués par un cercle noir (où un cercle en pointillés lorsque le recouvrement n'est pas parfait).

Pour mieux comprendre le cisaillement dans les précipités, les projections stéréographiques de la macle et de la matrice, et des précipités P_i et P_i' sont données sur la Figure V-15, où l'échantillon est virtuellement tourné afin d'amener le plan 110 commun à la macle et à la matrice au centre de la projection stéréographique. Ainsi le plan de maclage (332) est sur l'axe horizontal de la projection. Les projections stéréographiques permettent de montrer les relations d'orientations

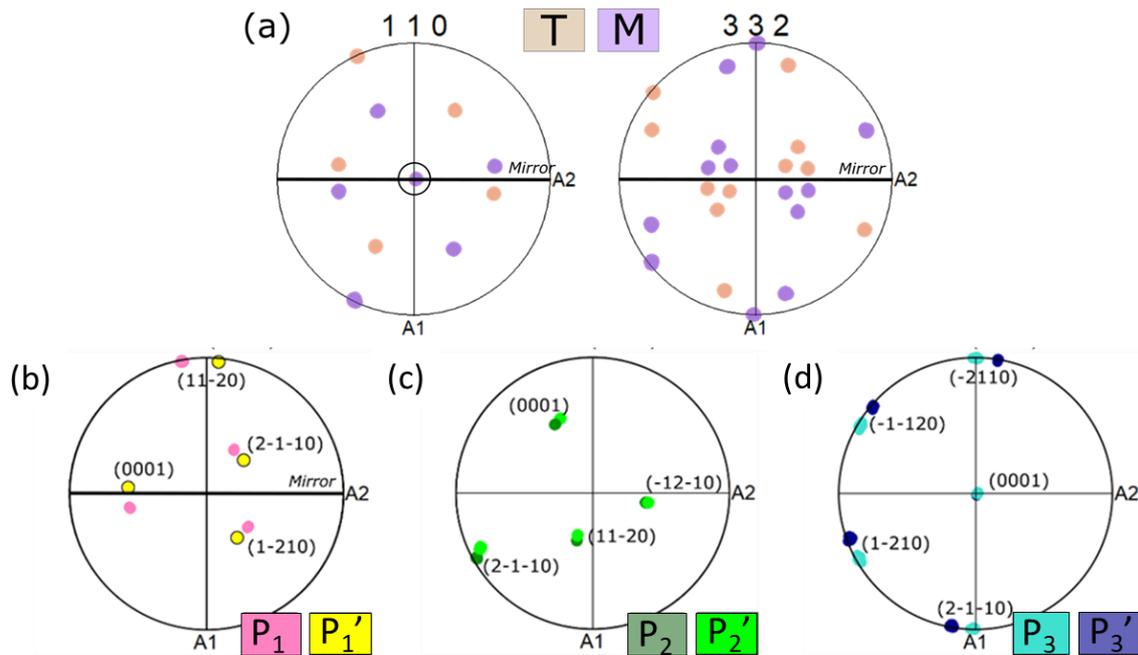


Figure V-15 : Projections stéréographiques montrant (a) les pôles 110 et 332 pour la matrice en lilas et la macle en beige et le pôle (0001) et les pôles $\{11\bar{2}0\}$ de (b) P_1 et P_1' , (c) P_2 et P_2' et (d) P_3 et P_3' , après une rotation virtuelle afin d'amener le plan 110 au centre de la projection stéréographique

La relation miroir entre la macle et la matrice est ainsi facilement visible sur la Figure V-15.a. Pour les précipités, un plan miroir apparaît uniquement pour le précipité P_1 - P_1' , mettant en évidence une probable relation de maclage (Figure V-15.b). Pour le précipité P_3 - P_3' aucun plan miroir n'est visible mais cela peut être dû au fait que P_3' respecte les relations d'orientation de Burgers avec la macle (Figure V-14.e).

En fonction de l'orientation du plan (0001) de P_i avec les pôles $\{110\}$ de la matrice, trois constatations peuvent donc être faites :

- Si (0001) de P_i est parallèle à un pôle (110) mais loin du plan 332 miroir (comme pour P_2), l'amplitude du cisaillement pour amener P_i' en relation d'orientation avec la macle est trop importante, le précipité est alors cisailé par mouvement de dislocations ce qui provoque l'apparition d'une bande de cisaillement.

- Si (0001) de P_i est parallèle à un pôle (110) et proche du plan 332 miroir (comme pour P_1), alors il est possible par cisaillement d'amener le plan (0001) de P_i' parallèle au plan (001) de la macle. P_i' respecte alors les relations d'orientation de Burgers avec la macle et P_i et P_i' sont en relation de maclage. Cependant, nous n'avons pas ici pu remonter à une identification précise du système de maclage activé dans la phase α dans la mesure où les relations de maclage observées ne correspondent pas à un système classique de maclage dans les structures hcp.
- Enfin si (0001) de P_i est parallèle au plan (110) qui appartient à la matrice et à la macle (comme pour P_3), alors par rotation le long de l'axe (0001) il est possible d'amener P_i' en relation d'orientation de Burgers avec la macle. Une rotation importante permet de respecter à la fois les relations de Burgers de la matrice et celles du maclage entre P_i et P_i' . Cette rotation dépend de la capacité de cisaillement de la macle, et donc du taux de déformation. Cependant sur l'ensemble des précipités étudiés, certains, cisailés par la même macle, ne présentaient pas le même degré de désorientation. Nous pouvons alors supposer que le taux de cisaillement ne dépend pas uniquement de la macle et du taux de déformation mais également du volume de précipité à cisailier.

Onze précipités au total ont été analysés individuellement au cours de cette étude, tous cisailés par une macle. Les relations d'orientation observées pour ces onze précipités sont résumées dans le Tableau V-2.

P_i' respectent les conditions de Burgers avec la macle	Plan miroir	Désorientation entre P_i et P_i'	Occurrence sur les 11 précipités α étudiés
Non	Non	5 à 10°	5
Oui	Non	10 à 13°	3
Oui	Oui	13 à 18°	3

Tableau V-2 : Résumé des différents scénarios observés lors de l'interaction entre une macle et un précipité selon l'orientation du précipité

Le mécanisme exact d'interaction entre les précipités et les macles n'est donc pas encore clairement compris et celui-ci devrait donner lieu à des études supplémentaires afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu et leur dépendance à l'orientation, à la largeur des précipités ou encore au taux de déformation. Cependant ces premières analyses nous fournissent un certain nombre de clés afin de pouvoir corréler les propriétés mécaniques obtenues en traction à la présence de précipités α dans la microstructure.

V.1.3.4. Influence des précipités sur les propriétés mécaniques

Pour expliquer l'augmentation de la limite d'élasticité plusieurs paramètres peuvent être considérés. Le premier est l'effet Hall-Petch avec la réduction de la taille des grains. En effet, l'alliage de référence possède des grains de 200 μm alors que le Ti-7Cr-1,5Sn a des grains de 120 μm . Cependant la différence est mineure et ne suffit pas à expliquer un gain de 200 MPa.

Une augmentation par le mécanisme d'Ashby-Orowan, décrivant l'interaction entre les dislocations mobiles et les précipités, peut également être exclue. En effet, son influence sur la limite d'élasticité peut être estimée par l'équation suivante [22]:

$$\Delta\sigma_y = \left(\frac{0,538Gb f^{1/2}}{X} \right) \times \ln\left(\frac{X}{2b}\right)$$

Où G est le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers, f la fraction volumique et X le diamètre des précipités. G peut être estimé à partir du module d'Young E selon le ratio suivant généralement utilisé pour les matériaux polycristallins : $G/E = 3/8$ [23]. Le vecteur de Burgers est considéré comme étant donné par l'équation $b=1/2\langle 111 \rangle$ dans les matériaux cubiques centrés et donc estimé à 2,80 Å à partir des paramètres de maille obtenus sur la DRX de l'état initial. La fraction volume f est considérée comme étant égale à 0,2 et le diamètre des précipités égal à 1 μm . L'augmentation de la limite d'élasticité est ainsi estimée à 18 MPa. Bien que très approximatif, ce calcul donne une valeur bien loin de celle obtenue expérimentalement. Cela permet donc d'exclure l'interaction entre les dislocations et les précipités comme l'origine de l'amélioration de la limite d'élasticité.

Enfin, l'augmentation de la limite d'élasticité peut être liée à la contrainte seuil de déclenchement du maclage ou de la transformation martensitique. Il est généralement admis que le maclage mécanique est amorcé à partir des joints de grains puis se propage à l'intérieur des grains. Nous pouvons imaginer ici que la présence d'un liseré de précipité α_{GB} aux joints de grains puisse contribuer à augmenter significativement la contrainte seuil locale pour déclencher l'effet TWIP et expliquer l'augmentation de la limite d'élasticité. Pour l'effet TRIP il est plus difficile de conclure. Si un mécanisme similaire au maclage mécanique a lieu les mêmes conclusions peuvent être faites. Cependant, si la transformation martensitique sous contrainte est ici uniquement un mécanisme secondaire qui apparaît pour accommoder les contraintes internes, celle-ci influence moins la limite d'élasticité. Pour conclure, il sera nécessaire d'imager la phase α'' par des analyses EBSD et de calculer les facteurs de Schmid.

Dans l'alliage $\alpha+\beta$, la transformation martensitique semble être un mécanisme très marqué, et/ou le maclage ne pas être pas un mécanisme très présent dans le premier stade de la déformation, il ne masque donc pas le plateau de la transformation martensitique. En effet, en comparant la

microstructure déformée à 5 % à celle de l'alliage de référence [5,9], la quantité de macles semble beaucoup plus faible dans l'alliage $\alpha+\beta$. Cela peut également expliquer la légèrement diminution de l'écroissage par rapport au Ti-8,5Cr-1,5Sn. A l'inverse la présence d'une grande quantité d'interfaces α/β doit amplifier l'effet de contraste mécanique. L'étude de l'interaction macle/précipité a montré que les macles n'étaient pas stoppées par la présence de précipités α . Comme cela avait été conclu à partir de l'évolution des courbes de traction en fonction du pourcentage de phase α (Figure V-6), la phase α aciculaire précipitée dans cet alliage semble permettre d'augmenter la limite d'élasticité mais ne permet pas d'améliorer l'écroissage, voire le diminue. Cela peut s'expliquer par la forte cohérence entre les précipités α et la matrice β , pour lesquels les relations d'orientation de Burgers sont respectées. Pour cette raison, dans la prochaine étude la phase α sera précipitée sous forme de nodules en partant d'une microstructure brute de forge. Dans ce dernier cas, l'interface présente un degré de cohérence moindre qui est de nature à modifier le mode d'interaction avec les macles.

V.2. Application à un alliage industriel : Ti-10V-2Fe-3Al

V.2.1. Choix de l'alliage et conception

Dans cette partie, nous transposons l'idée de conception « phase à phase », décrite dans la partie précédente, à un alliage déjà employé dans l'industrie : le Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023) (en %mass). L'objectif est alors de précipiter la bonne quantité de phase α , afin que la matrice β présente le bon niveau de stabilité chimique permettant la combinaison des effets TRIP et TWIP. Le Ti-1023 brut de forge est fourni par TIMET et présente un transus β égal à 800°C. Les avantages sont alors multiples :

- Le Ti-1023 est un alliage de titane de la famille des proches β largement commercialisé, dont les gammes d'élaboration sont déjà bien maîtrisées par l'industrie.
- Cet alliage est déjà utilisé dans le secteur de l'aéronautique notamment pour les trains d'atterrissage [24].
- Une grande gamme de propriétés peuvent être obtenues à partir d'un même alliage, de la superélasticité dans l'état monophasé β métastable [25] à des matériaux très résistants lorsqu'ils présentent une microstructure bimodale de précipités α_p primaires et α_s secondaires [1–3].

Dans son état monophasé β , le Ti-1023 se situe dans la zone TRIP de la carte Bo-Md (Figure V-16). La précipitation de la bonne quantité de phase α devrait alors logiquement permettre de stabiliser la phase β pour l'amener dans le domaine TRIP/TWIP de la carte Bo-Md, à l'instar de l'approche développé plus avant dans ce chapitre. Comme indiqué dans le chapitre II, le degré de stabilité

créée, en même temps que la globularisation de la phase α_p , lors de la dernière étape de forgeage à chaud dans le domaine $\alpha+\beta$.

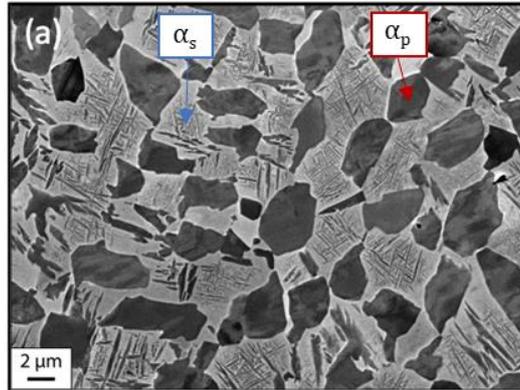


Figure V-17 : Image par électrons rétrodiffusés de la microstructure brute de forge [26]

A partir de cet état forgé, un unique traitement de mise en solution est réalisé dans le domaine $\alpha+\beta$ afin de dissoudre la phase α_s , de terminer la globularisation de la phase α_p et surtout de manière à retenir une quantité de phase α_p qui soit bien contrôlée. Pour déterminer la température permettant de conserver la bonne quantité de phase α , trois différentes températures de traitement sont testées : 750°C, 760°C et 770°C. Les traitements sont réalisés sur des blocs de dimensions 55 x 18 x 10 mm³ pendant 4 heures sous air suivis d'une trempe à l'eau. Des éprouvettes haltères sont ensuite prélevées au cœur des blocs afin de s'affranchir des problèmes de contamination par l'oxygène en surface. Les essais sont réalisés à température ambiante à une vitesse de 10⁻³ s⁻¹ (Annexes 1 et 4). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-18 et les propriétés mécaniques associées à chacune des microstructures sont résumées dans le Tableau V-3.

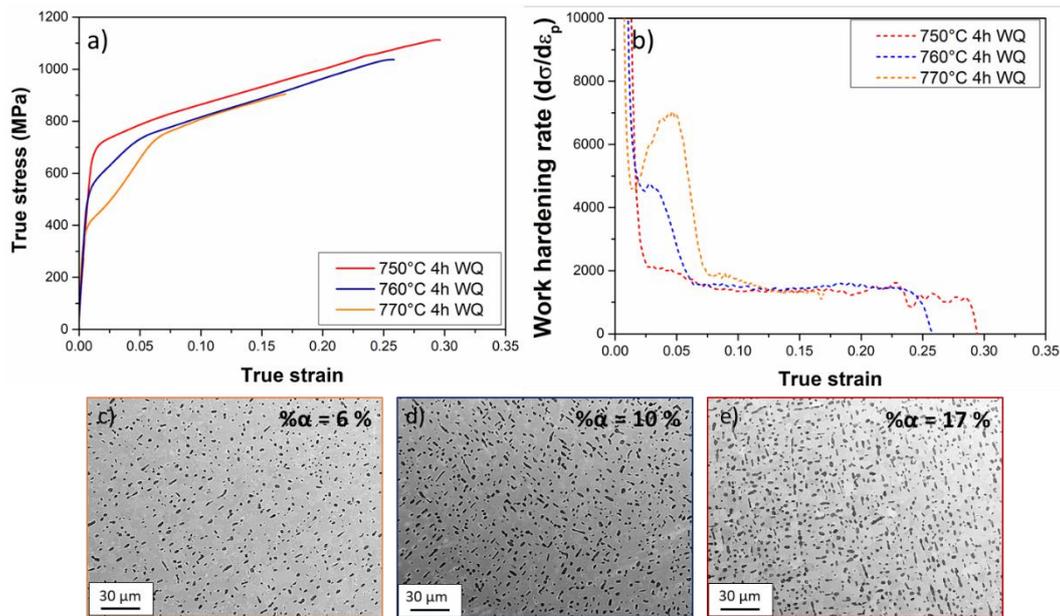


Figure V-18 : (a) Courbes de traction du Ti-1023 pour un traitement dans le domaine $\alpha+\beta$ à 750°C (en rouge), à 760°C (en bleu) et à 770°C (en jaune), (b) courbes d'écroissage correspondantes et (c), (d) et (e) les microstructures respectives par imagerie en électrons rétrodiffusés.

Traitement	Rp _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	$\epsilon_{\text{uniforme}}$	Rm-Rp _{0.2} (MPa)	% α
750°C 4h	670	1110	0,3	440	17 %
760°C 4h	530	1040	0,26	510	10 %
770°C 4h	370	900	0,17*	530	6 %

Tableau V-3 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante à une vitesse de $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ du Ti-1023 traité à 750°C, 760°C et 770°C pendant 4 heures suivi d'une trempe à l'eau (*rupture hors de l'extensomètre)

De manière logique, lorsque la température diminue, la quantité de phase α augmente, entraînant une stabilisation chimique progressive de la phase β . Cela se traduit par une diminution de l'ampleur du plateau de la transformation martensitique et par une augmentation de la limite d'élasticité. Cependant ce phénomène ne conduit pas à une perte de ductilité, voire à une légère augmentation (notons que la rupture a eu lieu hors de l'extensomètre pour le traitement à 770°C, le taux de déformation est donc sous-estimé). De plus, à l'exception du saut dû à une transformation martensitique plus ou moins marquée, l'écroissage ne varie pas d'une microstructure à l'autre. La précipitation de la phase α primaire entraîne donc essentiellement une augmentation de la limite d'élasticité liée à une augmentation de la contrainte seuil de déclenchement de la transformation martensitique, mais ne réduit pas le taux d'écroissage contrairement à l'étude précédente sur le Ti-7Cr-1,5Sn.

Le traitement à 750°C est celui pour lequel le pourcentage de phase α est le plus proche des 20 % visés et donnant le meilleur compromis de propriétés mécaniques avec une limite d'élasticité à 670 MPa,

une résistance mécanique à 1110 MPa. Un taux de déformation homogène de 0,3 est associé à un écrouissage extrêmement stable avec un plateau autour de 1400 MPa. Un très léger saut, visible au début du domaine plastique sur la courbe d'écrouissage (Figure V-18.b), semble cependant indiquer la présence de l'effet TRIP. A noter que ces propriétés mécaniques sont similaires, voire meilleures, que celles déjà obtenues sur des alliages de titane TRIP/TWIP monophasés β [9,11–13,27–30].

La microstructure après la mise en solution à 750°C est donnée sur la Figure V-19. La cartographie EBSD (Figure V-19.a) montre une répartition homogène de précipités α_p globulaires dans des grains β de 300 μm . Les précipités α_p sont principalement localisés sur les sous-joints des grains β . Sur la Figure V-19.b, les interfaces α/β respectant les relations d'orientation de Burgers sont indiquées en noires. Nous pouvons observer que la plupart des précipités α_p présents dans la microstructure ne respectent, en réalité, pas ces relations de Burgers. Cela est dû à l'étape de forgeage à chaud, qui produit des rotations entre phases au cours de la déformation et engendre des interfaces incohérentes entre la matrice β et les précipités α . La fraction de phase α est estimée à 19,2 % par analyse EBSD (Figure V-19.b).

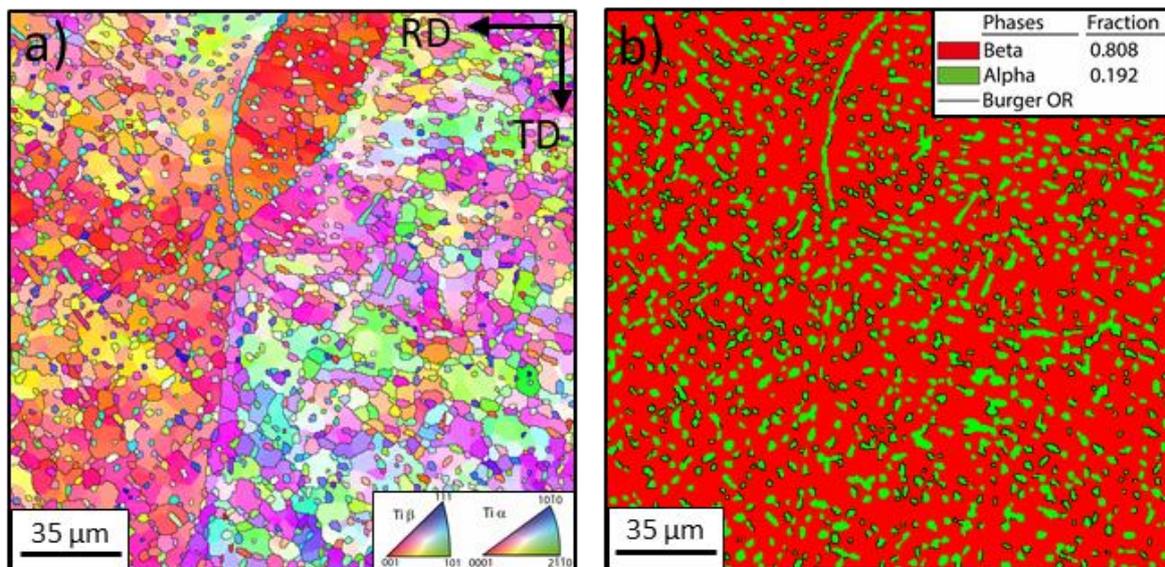


Figure V-19 : Cartographie EBSD de l'état initial du Ti-1023 traité à 750°C pendant 4 heures suivi d'une trempe à l'eau. (a) Carte des figures de pôles inverses selon la direction normale, (b) Carte des phases présentes avec la phase β en rouge et la phase α en vert. Les lignes noires représentent les interfaces où les relations d'orientation de Burgers sont respectées entre les phases α et β .

Le traitement à 750°C pendant 4 heures suivi d'une trempe à l'eau permet donc d'engendrer la microstructure souhaitée avec environ 20 % de phase α globulaire répartis de manière homogène. Si la méthode de conception est correcte, nous devrions donc pouvoir mettre en évidence les effets TRIP et TWIP lors de l'analyse des échantillons déformés.

V.2.3. Etudes des mécanismes de déformation

V.2.3.1. Etude *in-situ* des mécanismes de déformation

Les mécanismes de déformation, et tout particulièrement l'effet TRIP, ont été caractérisés au cours de la déformation lors d'un essai de traction *in-situ* par diffraction des rayons x au synchrotron (conditions de l'essai décrites en Annexe 6). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-20 avec l'évolution des diagrammes de diffraction entre 0 et 8 % de déformation et à 8 % après décharge. Notons que l'intervalle angulaire choisi au synchrotron [$37,3^\circ$ - 41°] ne contient pas de pics β (Figure V-20.c) ; cependant les pics de la phase β sont visibles sur le diffractogramme complet de l'état initial réalisé sur une DRX conventionnelle (Figure V-20.a) (Annexe 6). A l'état initial (0 % de déformation), le diagramme de diffraction montre la présence de la phase α_p avec le pic ($11\bar{2}0$) à $39,7^\circ$. Comme montré par l'analyse EBSD (Figure V-19), aucune phase α'' n'est visible après le traitement de mise en solution. A 2 % et 4 % de déformation, des pics de diffraction correspondant aux plans (200) et (130) de la phase α'' croient progressivement, confirmant la présence de l'effet TRIP. Cette observation est conforme avec la présence du saut au début du domaine plastique sur la courbe d'écrouissage (Figure V-18.b). Lorsque la déformation augmente, les pics de la phase α'' , et tout particulièrement le plan (200), croissent de manière continue. Deux points importants sont à relever à partir de ces résultats :

- La martensite induite sous contrainte se reverse entièrement lors de la décharge à 8 %. Dans cet alliage, le degré de réversibilité de la phase α'' est donc comparable, voire supérieur à celui des alliages superélastiques [31].
- Le pic ($11\bar{2}0$) de la phase α se déplace vers des angles plus élevés lors de la déformation et revient à sa position initiale à la décharge. Cela indique une déformation élastique importante de la phase α lors de la charge.

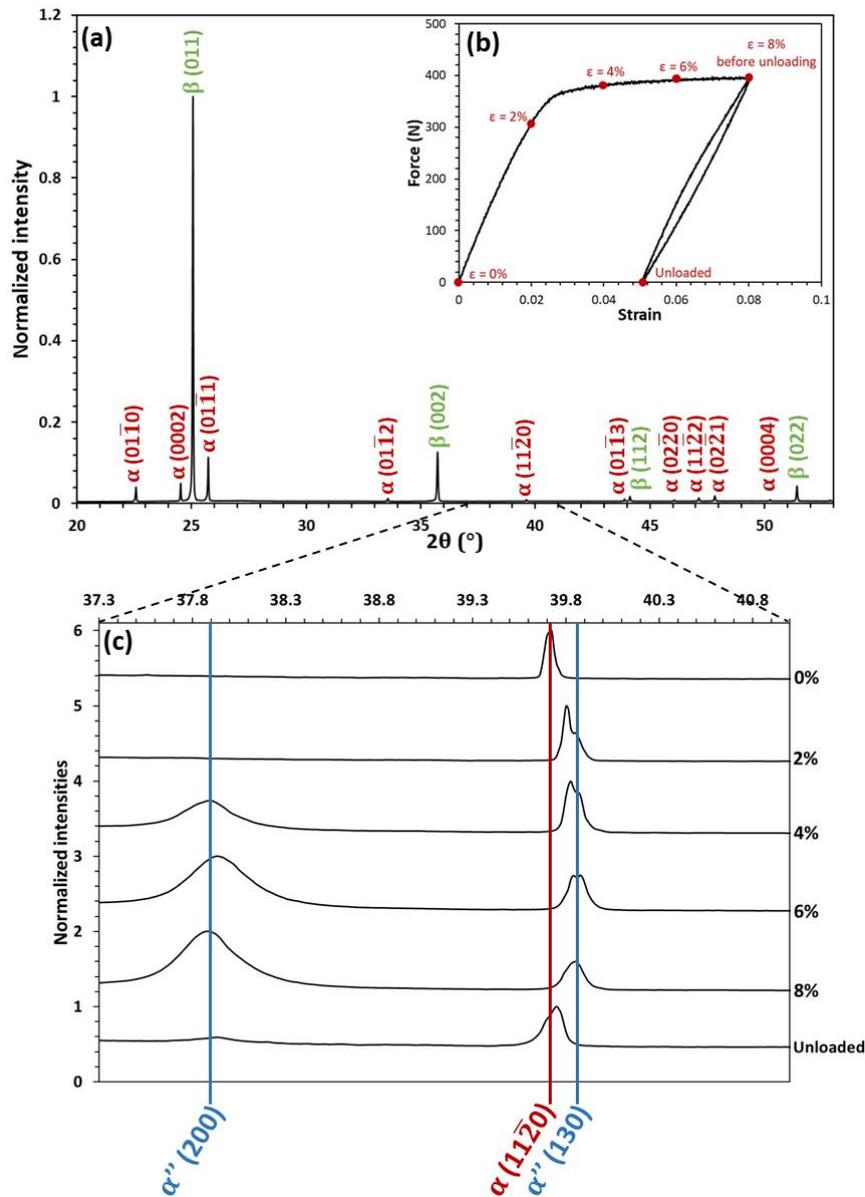


Figure V-20 : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de l'état initial, (b) courbe de traction de l'essai *in-situ* au synchrotron et (c) diagrammes entre 37,3° et 41° du Ti-1023 traité à 750°C 4 heures entre 0 et 8 % de déformation et après décharge à 8 %. Les pics sont indexés en vert pour la phase β, en rouge pour la phase α et en bleu pour la phase α''

Les mécanismes de déformation ont ensuite été étudiés lors d'un essai de traction *in-situ* au MEB par analyses EBSD. Les échantillons ont été déformés à 5 % puis déchargés. Les cartographies EBSD, enregistrées sur deux zones présentant des textures différentes, sont présentées sur la Figure V-21. Certaines zones non indexées, dues à des effets d'ombrage, sont visibles autour des précipités α_p . Ce relief est dû à un électropolissage non homogène entre les phases β et α.

Les analyses EBSD permettent de mettre en évidence la formation de martensite α'' induite sous contrainte, dans les deux zones observées, dès 5 % de déformation (Figure V-21.a). Un point important est la localisation de cette phase α''. En effet, elle semble être localisée, dans les deux cas, sur ou près

des interfaces α_p/β . Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que cette phase α'' est créée au cours de la déformation pour accommoder le contraste mécanique entre la phase α et la phase β plutôt que la contrainte externe, comme observé habituellement. Cette hypothèse est renforcée par les calculs de facteur de Schmid selon lesquels les valeurs associées aux variants de martensite présents sont faibles vis-à-vis de la contrainte externe. Par exemple, dans la zone A (Figure V-21), les facteurs de Schmid de la phase α'' , calculés à partir de son plan d'habitat avec la phase β , sont compris entre 0,2 et 0,3. Les variants présents ne sont donc pas ceux qui présentent les facteurs de Schmid les plus élevés vis-à-vis des contraintes externes. Ce résultat est compatible avec le fait que de fortes contraintes internes puissent prendre place au cours de la déformation et que celles-ci puissent être en fait accommodées par la formation de la phase α'' dans les zones fortement contraintes, c'est-à-dire au niveau des interfaces α_p/β dans les alliages $\alpha+\beta$.

Sur les cartographies EBSD nous pouvons également observer des larges bandes de déformation difficilement indexées. Sur la Figure V-21.a dans la zone A, une partie de ces bandes peut être indexée comme une macle $\{332\}\langle 113\rangle$ (flèche rouge), montrant une désorientation d'environ $50,5^\circ$. Ces bandes sont cependant fortement distordues. Cela peut s'expliquer par l'influence éventuelle des sous-grains β , du même ordre de grandeur que celle des macles, qui induisent possiblement des changements d'orientation des macles sur de très courtes distances.

Dans la zone A sur la Figure V-21.a, un cas d'interaction entre une macle et un précipité α_p (flèche noire) est visible. La macle, stoppée à l'interface, génère un champ de distorsion dans le précipité α_p . Nous pouvons observer des cas où la macle est stoppée à une certaine distance de l'interface α_p , indiquant la présence éventuelle de nombreux champs de contraintes internes pouvant influencer la propagation des macles. Cela semble signifier aussi que la phase α_p constitue un obstacle important à la propagation des macles contrairement à la phase α_s de précipitation comme étudié plus avant dans ce chapitre.

Comme décrit plus haut, beaucoup de précipités α_p ne respectent pas parfaitement les relations d'orientations de Burgers avec la matrice β . Ces désorientations peuvent être à l'origine de contraintes internes supplémentaires au cours de la déformation et d'un champ de distorsion élastique autour des précipités α_p . Ce champ de distorsion est de nature à agir fortement sur la propagation des macles au cours de la déformation. Contrairement à l'étude précédente sur le Ti-7Cr-1,5Sn, le cisaillement des précipités α_p dans cette microstructure sont normalement moins simples par un effet de désalignement des systèmes de glissement faciles, entre les deux phases.

En accord avec les résultats obtenus au synchrotron, les analyses EBSD après décharge (Figure V-21.b) montrent que les bandes de martensite α'' se sont presque entièrement réversées en matrice β ,

Ces premières analyses *in-situ* permettent de mettre en évidence la présence de l'effet TRIP, qui se forme à la charge et se réverse quasiment entièrement à la décharge. La phase α'' apparaît dans cet alliage principalement, voire uniquement, comme un mécanisme de relaxation des contraintes internes engendrées aux interfaces α_p/β au cours de la déformation. Cela s'explique par l'incohérence de ces interfaces, puisque les précipités α_p ne sont pas complètement en relation de Burgers avec la matrice. L'analyse au synchrotron appuie cette hypothèse, car nous pouvons voir que le pic $(11\bar{2}0)$ de la phase α se déplace vers des angles plus élevés au cours de la déformation, indiquant une forte déformation élastique de cette phase. Des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ sont également visibles sur les cartographies EBSD, bien que la qualité d'indexation de ces bandes de déformation soit très faible. Cela laisse supposer une forte déformation interne ou la présence de mécanismes de déformation secondaires. Nous pouvons cependant voir que les macles sont ralenties aux sous-joints de grains et stoppées à l'interface des précipités α_p . Ces derniers semblent donc être des obstacles efficaces à la propagation des macles dans la microstructure. Cette observation permet de valider l'hypothèse initiale de la méthode de conception. Par comparaison avec notre étude précédente, afin de limiter la propagation des macles, il est donc préférable d'avoir une microstructure composée de précipités α_p globulaires ne respectant pas complètement les relations de Burgers avec la matrice. Contrairement à l'étude précédente, les analyses par EBSD ne sont pas suffisantes pour étudier l'interaction entre les précipités α_p et le maillage mécanique. Afin de mieux comprendre ces phénomènes d'interaction et d'observer avec une meilleure résolution les macles, il semble nécessaire de pousser l'analyse à une échelle plus fine grâce à une étude par microscope électronique à transmission.

V.2.3.2. Etude au MET des macles $\{332\}\langle 113\rangle$ et de leur interaction avec les précipités α_p

Les macles $\{332\}\langle 113\rangle$ ont ensuite été étudiées plus en détails au microscope électronique à transmission (MET) sur des échantillons déformés à 5 % puis déchargés. La Figure V-22 montre une macle $\{332\}\langle 113\rangle$, d'environ 150 nm de large, dans la matrice β loin des précipités α_p . Sur le champ clair (Figure V-22.a) la macle et la matrice respectent une relation $[3\bar{3}\bar{2}]\langle 1\bar{3}3\rangle$. La trace entre la bande et la matrice, déterminée à partir du cliché de diffraction selon l'axe de zone 110 de β de la zone sélectionnée (SA1 sur la Figure V-22.a), est parallèle à l'interface de macle. Cette morphologie de macle, visible sur le champ sombre de la Figure V-22.b, est similaire à celle observée généralement dans les alliages TRIP/TWIP monophasés β tels que les bases Ti-Mo et Ti-Cr [9,27]. Le cliché de diffraction réalisé à l'intérieur de la macle (NBD1) montre qu'aucun maillage secondaire ou phase α'' n'est visible à l'intérieur de la macle après 5 % de déformation. Cependant un fin liseré de martensite α'' , respectant les relations d'orientation de Burgers avec la matrice, est présent à l'interface macle/matrice (Figure V-22.c). De même que la phase α'' présente aux interfaces α_p/β ,

cette martensite peut apparaître ici, à la charge ou à la décharge, pour accommoder les incompatibilités aux interfaces macle/matrice [32]. Ces observations semblent indiquer que, dans cet alliage, la martensite α'' joue le rôle de mécanisme de relaxation aux interfaces, plutôt qu'un rôle de mécanisme primaire d'accommodation des contraintes externes comme le maillage mécanique.

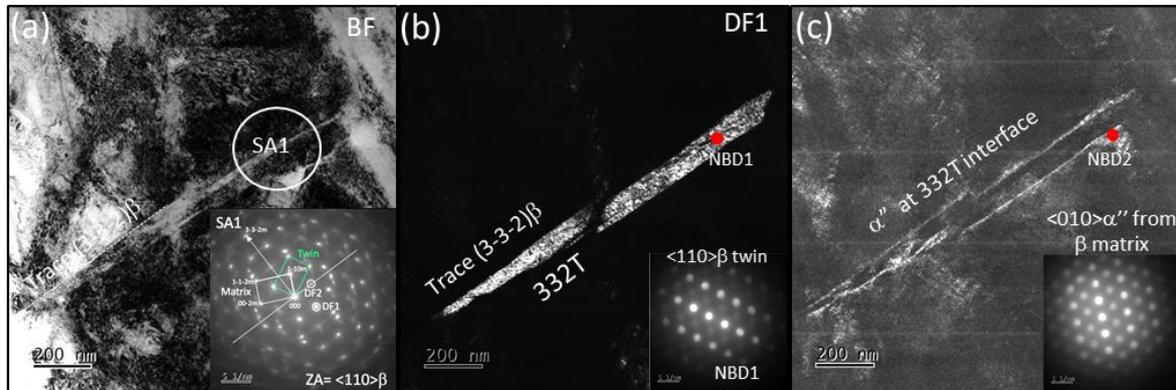


Figure V-22 : Observations au MET d'un échantillon de Ti-1023 traité à 750°C pendant 4 heures suivi d'une trempe à l'eau, déformé à $\epsilon=0,05$. (a) champ clair d'une macle $\{332\}\langle 113\rangle$, (b) champ sombre de la macle $\{332\}\langle 113\rangle$ et (c) champ sombre de la phase α'' à l'interface macle/matrice.

A l'inverse, lorsque les macles sont proches des précipités α_p , elles sont fortement perturbées d'un point de vue morphologique et cristallographique, comme nous avons pu le voir sur les cartographies EBSD de la Figure V-21. La Figure V-23 montre une macle qui se divise en deux branches en approchant d'un précipité α_p , certainement lorsqu'elle rencontre le champ de déformation élastique engendré par l'incompatibilité entre le précipité α_p et la matrice β . Avant même de se diviser, la macle incidente $\{332\}\langle 113\rangle$ (arrivant du côté gauche de l'image) subit une torsion le long de la direction $[1\bar{1}2]_\beta$. Des phénomènes similaires ont déjà été observés à l'intersection de deux macles $\{332\}\langle 113\rangle$ [33]. Pour illustrer ce phénomène, deux clichés de diffraction sont pris dans la matrice (SA1) et dans la macle (SA2) (Figure V-23.b). Sur les deux clichés les plans $\{332\}$ sont parallèles, ce qui correspond bien à la signature des macles $\{332\}\langle 113\rangle$. Cependant, en appliquant une torsion le long de l'axe $[1\bar{1}2]_\beta$ (flèche noire sur la Figure V-23), une forte désorientation ($\sim 31^\circ$) peut être mesurée entre les deux axes de zone $\langle 110\rangle$. Cela indique une forte interaction entre la macle $\{332\}\langle 113\rangle$ incidente et le domaine de distorsion élastique autour des interfaces α_p/β .

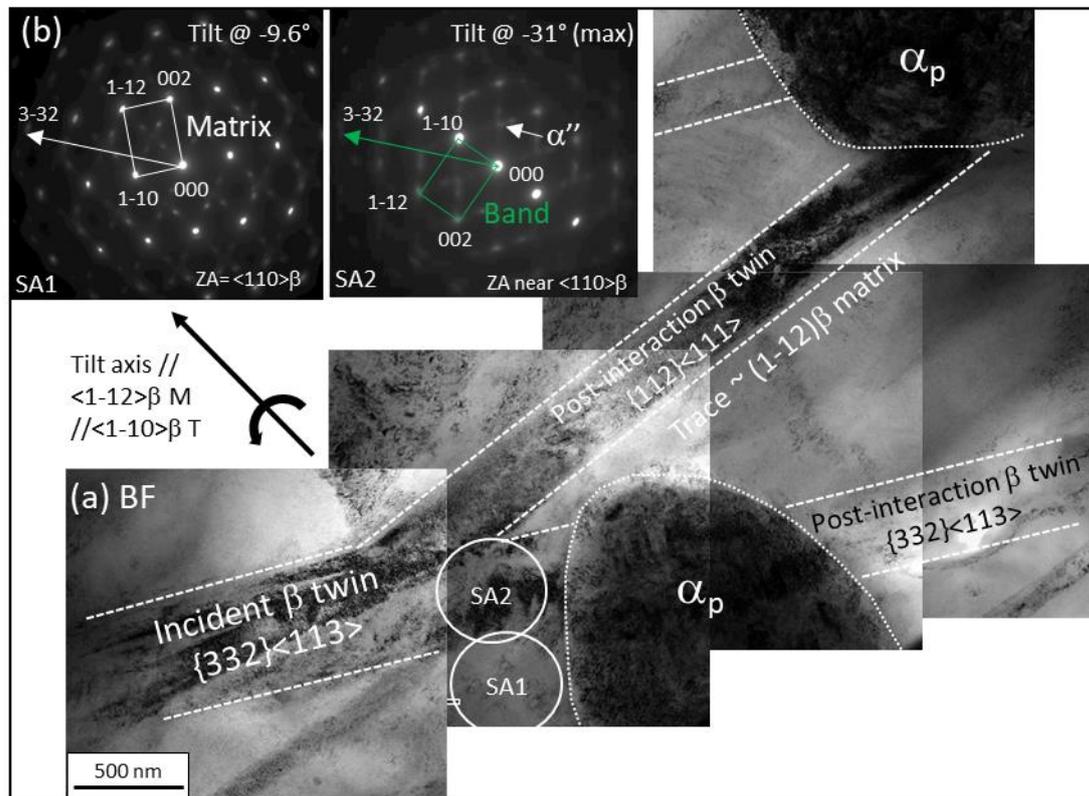


Figure V-23 : Observations au MET d'un échantillon post-mortem après un essai de traction à $\epsilon=0,05$: (a) Champ clair de bandes de déformation en interaction avec un précipité α_p , (b) clichés de diffraction montrant les relations d'orientation (par rotation) entre la bande de déformation et la matrice.

De plus, au lieu de cisailer directement le précipité α_p , une partie de la macle de départ voit son plan de maillage évoluer vers un plan $(1\bar{1}2)_\beta$ menant à la formation d'une macle $\{112\}\langle 111\rangle$. Le précipité α_p interagit avec le reste de la macle $\{332\}\langle 113\rangle$ incidente. La macle traverse alors le précipité, laissant derrière une bande de cisaillement. Des désorientations internes ont pu être observées lors des observations au MET, de même que sur les images EBSD (Figure V-21) mais n'ont pas été étudiées en détail dans cette partie du travail.

Sur le champ sombre de la Figure V-24, nous pouvons également noter que de la martensite α'' résiduelle est visible à l'intérieur de la macle. Cette phase α'' secondaire n'était pas visible dans les macles isolées des précipités α_p (Figure V-22). Cela semble confirmer que la martensite α'' joue bien un rôle dans l'accommodation des contraintes internes dues aux interactions élastiques entre la propagation des macles et des précipités α_p .

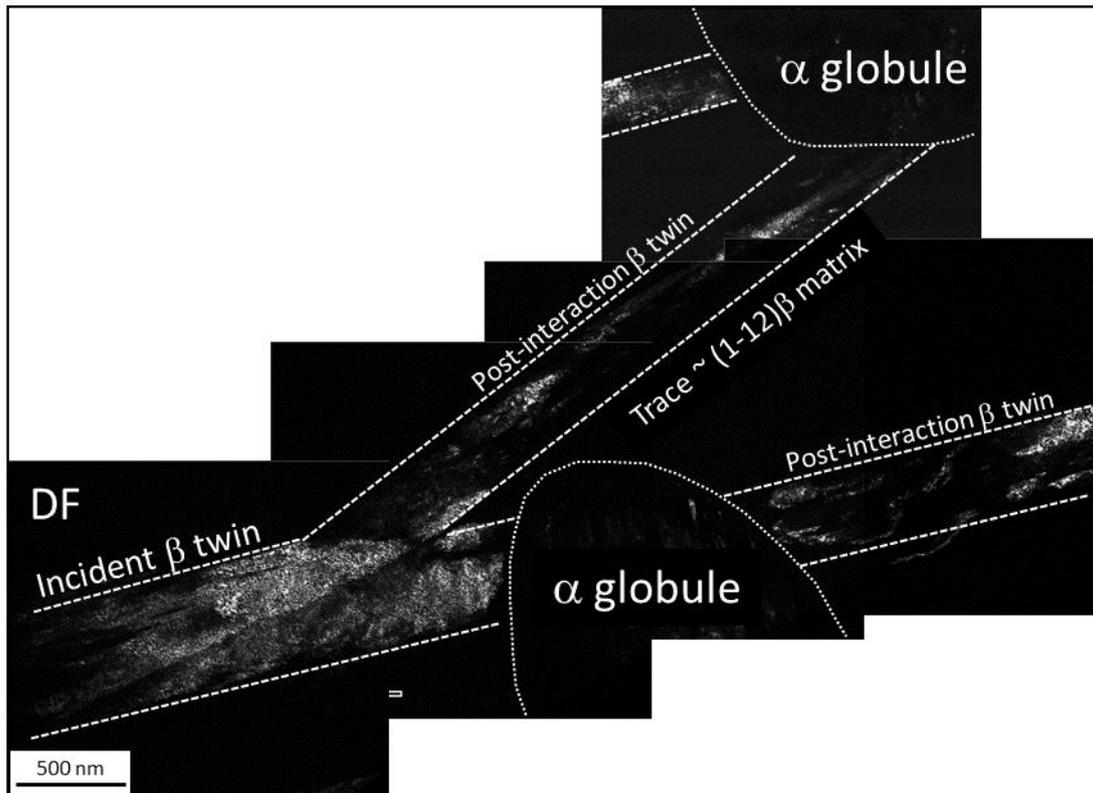


Figure V-24 : Observations au MET d'un échantillon post-mortem après un essai de traction à $\epsilon=0,05$: champ sombre de la phase α'' dans les bandes de déformation en interaction avec un précipité α_p .

En combinant l'ensemble de ces résultats, deux points importants peuvent être soulignés sur les mécanismes de déformation du Ti-1023 $\alpha+\beta$:

- L'interaction entre les macles $\{332\}\langle 113 \rangle$ et les précipités α_p est complexe. Pour certains précipités, lorsqu'une macle vient les heurter des bandes de cisaillement apparaissent. Dans la plupart des cas, les macles incidentes interagissent fortement avec la zone de distorsion élastique autour des précipités α_p . Ce résultat est en accord avec les observations faites au synchrotron où le déplacement des pics α lors de la charge et de la décharge semblait indiquer une forte déformation élastique de cette phase (Figure V-20). Une importante répartition de la déformation entre les phases α et β apparaît lors de la charge. Elle peut être due au contraste mécanique entre les deux phases, qui génère des contraintes internes croissantes au cours de la déformation.
- La phase α'' joue un rôle particulier dans cet alliage. En effet, la formation de la martensite n'est pas associée à l'accommodation des contraintes externes, mais, comme dans le chapitre III, à la relaxation des contraintes internes. Les zones de concentration des contraintes sont multiples dans cette microstructure et plusieurs cas ont pu être mis en évidence dans cette étude. La phase α'' précipite (a) autour des précipités α_p malgré un facteur de Schmid

bas par rapport aux contraintes externes, (b) aux interfaces macles/matrice, probablement à la décharge, pour accommoder les incompatibilités entre la matrice et les macles $\{332\}\langle 113\rangle$ et (c) à l'intérieur des macles lorsque celles-ci sont en interaction avec les précipités α_p ou la zone de déformation élastique autour. La transformation martensitique est issue, dans le Ti-1023 $\alpha+\beta$, des points de déformation hétérogène plutôt que la contrainte externe. Par simple analogie, la martensite joue ici un rôle similaire à celui des dislocations géométriquement nécessaires (GND) dans de nombreux autres systèmes hétérogènes.

Ces résultats permettent d'expliquer également la constance du taux d'écroissage entre les différents traitements de revenu alors que la quantité de précipités α_p augmente. En effet, la quantité de macles semble inférieure à celle observée généralement dans les alliages de titane TRIP/TWIP monophasés β . Cependant, et contrairement au Ti-7Cr-1,5Sn, les précipités α_p vont ici générer de l'écroissage en limitant la propagation des macles. Ainsi, nous pouvons éventuellement supposer qu'une balance se crée, lorsque la quantité de précipités α_p varie, entre l'écroissage généré par la quantité de macle et celui généré par présence des précipités α_p gênant de façon significative la propagation de ces macles. Les propriétés prometteuses du Ti-1023 $\alpha+\beta$ peuvent donc être expliquées par la combinaison de plusieurs effets :

- Un écroissage efficace dû à la propagation des macles (effet Hall-Petch dynamique),
- L'interaction complexe entre les macles et les précipités α_p ,
- La présence d'un mécanisme de relaxation avec la précipitation de la phase α'' aux points de concentration de contraintes qui évite une rupture prématurée du matériau, malgré la nature hétérogène de la déformation.

Conclusion

Dans ce chapitre une nouvelle voie d'amélioration de la limite d'élasticité des alliages de titane TRIP/TWIP est explorée. Ces résultats préliminaires montrent qu'il est possible de concevoir des alliages de titane TRIP/TWIP avec des microstructures $\alpha+\beta$ par conception « phase à phase » soit de nouvelles nuances soit en utilisant des alliages déjà utilisés dans l'industrie avec le bon degré de métastabilité. La présence de la phase α engendre une amélioration notable de la limite d'élasticité mais joue également sur l'érouissage selon sa morphologie. Cette première étude des interactions macle/précipité montre que celles-ci sont complexes, mais que les précipités α_p globulaires, incohérents avec la matrice, sont à privilégier pour engendrer de l'érouissage.

Cependant de nombreux points restent à étudier. En effet il serait intéressant de générer sur un même alliage des précipités α globulaires ou aciculaires dans les mêmes quantités. Cela permettrait d'identifier clairement le rôle de chacune des morphologies sur les propriétés mécaniques. Ces essais pourraient être couplés à des mesures de corrélation d'image digitale (DIC) afin de pouvoir observer la répartition de la déformation dans les deux microstructures. Ces essais permettraient également d'imager le champ de distorsion élastique autour des précipités α_p et de localiser les points où se concentre la déformation au cours de l'essai de traction.

Enfin, le Ti-1023 présente l'avantage d'être déjà industrialisé et peut donc être utilisé pour élaborer des échantillons de taille plus importante. Il serait alors intéressant de tester les propriétés d'endommagement de cet alliage sous sa forme $\alpha+\beta$ TRIP/TWIP, afin de les comparer aux alliages de titane TRIP/TWIP monophasés β .

Les résultats de ce chapitre ouvrent sur une nouvelle voie d'étude dans les alliages de titane TRIP/TWIP, à la fois grâce aux méthodes de conception facilement transposables à d'autres alliages et par l'intérêt de la précipitation de la phase α qui donne accès à des propriétés mécaniques très élevées.

Références

- [1] Li C, Wu X, Chen JH, et al. Influence of α morphology and volume fraction on the stress-induced martensitic transformation in Ti–10V–2Fe–3Al. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011;528:5854–5860.
- [2] Qi L, Qiao X, Huang L, et al. Effect of structural stability on the stress induced martensitic transformation in Ti-10V-2Fe-3Al alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019;756:381–388.
- [3] Li C, Chen J, Li W, et al. Study on the relationship between microstructure and mechanical property in a metastable β titanium alloy. *J. Alloys Compd.* 2015;627:222–230.
- [4] Ahmed M, Wexler D, Casillas G, et al. The influence of β phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti–10V–3Fe–3Al alloy. *Acta Mater.* 2015;84:124–135.
- [5] Cédrik Brozek. Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage [Thèse de doctorat]. Université Pierre et Marie Curie; 2017.
- [6] Wang W, Zhang X, Sun J. Phase stability and tensile behavior of metastable β Ti-V-Fe and Ti-V-Fe-Al alloys. *Mater. Charact.* 2018;142:398–405.
- [7] Xue Q, Ma YJ, Lei JF, et al. Mechanical properties and deformation mechanisms of Ti-3Al-5Mo-4.5 V alloy with varied β phase stability. *J. Mater. Sci. Technol.* 2018;34:2507–2514.
- [8] Gutierrez-Urrutia I, Li C-L, Emura S, et al. Study of $\{332\}\langle 113\rangle$ twinning in a multilayered Ti-10Mo-xFe ($x = 1-3$) alloy by ECCI and EBSD. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2016;17:220–228.
- [9] Brozek C, Sun F, Vermaut P, et al. A β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical properties. *Scr. Mater.* 2016;114:60–64.
- [10] Gao Y, Guo C, Li C, et al. Thermodynamic description of the Cr–Sn–Ti system. *J. Alloys Compd.* 2010;498:130–138.
- [11] Sadeghpour S, Abbasi SM, Morakabati M, et al. A new multi-element beta titanium alloy with a high yield strength exhibiting transformation and twinning induced plasticity effects. *Scr. Mater.* 2018;145:104–108.
- [12] Ren L, Xiao W, Ma C, et al. Development of a high strength and high ductility near β -Ti alloy with twinning induced plasticity effect. *Scr. Mater.* 2018;156:47–50.
- [13] Gao J, Huang Y, Guan D, et al. Deformation mechanisms in a metastable beta titanium twinning induced plasticity alloy with high yield strength and high strain hardening rate. *Acta Mater.* 2018;152:301–314.
- [14] Lai MJ, Tasan CC, Zhang J, et al. Origin of shear induced β to ω transition in Ti–Nb-based alloys. *Acta Mater.* 2015;92:55–63.
- [15] Silcock JM. An X-ray examination of the ω phase in TiV, TiMo and TiCr alloys. *Acta Metall.* 1958;6:481–493.
- [16] Xing H, Sun J. Mechanical twinning and omega transition by $\langle 111\rangle$ $\{112\}$ shear in a metastable β titanium alloy. *Appl. Phys. Lett.* 2008;93:031908.

- [17] Yang Y, Castany P, Bertrand E, et al. Stress release-induced interfacial twin boundary ω phase formation in a β type Ti-based single crystal displaying stress-induced α'' martensitic transformation. *Acta Mater.* 2018;149:97–107.
- [18] Wu SQ, Ping DH, Yamabe-Mitarai Y, et al. $\{112\} \langle 111 \rangle$ Twinning during ω to body-centered cubic transition. *Acta Mater.* 2014;62:122–128.
- [19] Goux C. Structure des joints de grain : considération cristallographique et méthodes de calcul des structures. *Can. Metall. Q.* 1974;13:9–31.
- [20] Barkia B. Viscoplasticité à l'ambiante du titane en relation avec ses teneurs en oxygène et hydrogène [Thèse de doctorat]. Palaiseau, Ecole polytechnique; 2014.
- [21] Lainé SJ, Knowles KM. $\{11\bar{2}4\}$ deformation twinning in commercial purity titanium at room temperature. *Philos. Mag.* 2015;95:2153–2166.
- [22] Gladman T. Precipitation hardening in metals. *Mater. Sci. Technol.* 1999;15:30–36.
- [23] Zwikker C. Physical Properties of Solid Materials. *Science.* 1954;120:1065–1066.
- [24] Peters M, Kumpfert J, Ward CH, et al. Titanium Alloys for Aerospace Applications. *Adv. Eng. Mater.* 2003;5:419–427.
- [25] Ma X, Li F, Cao J, et al. Strain rate effects on tensile deformation behaviors of Ti-10V-2Fe-3Al alloy undergoing stress-induced martensitic transformation. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018;710:1–9.
- [26] Garcia M. Etude de la formation des microstructures au cours de l'étape de revenu dans les alliages de titane proche-beta [Thèse de doctorat]. PSL Université; 2019.
- [27] Sun F, Zhang JY, Marteleur M, 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 Mater.* 2013;61:6406–6417.
- [28] Marteleur M, Sun F, Gloriant T, et al. On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scr. Mater.* 2012;66:749–752.
- [29] Lilensten L, Danard Y, Brozek C, et al. On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy. *Acta Mater.* 2019;162:268–276.
- [30] Zhang JY, Li JS, Chen Z, et al. Microstructural evolution of a ductile metastable β titanium alloy with combined TRIP/TWIP effects. *J. Alloys Compd.* 2017;699:775–782.
- [31] Sun F, Hao YL, Nowak S, et al. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2011;4:1864–1872.
- [32] Mantri SA, Sun F, Choudhuri D, et al. Deformation Induced Hierarchical Twinning Coupled with Omega Transformation in a Metastable β -Ti Alloy. *Sci. Rep.* 2019;9:1334.
- [33] Zhang J, Sun F, Chen Z, et al. Strong and ductile beta Ti-18Zr-13Mo alloy with multimodal twinning. *Mater. Res. Lett.* 2019;7:251–257.

Conclusions générales et perspectives

Le développement de nouveaux alliages de titane aux propriétés mécaniques innovantes revêt un intérêt important du fait des enjeux actuels du secteur de l'aéronautique. Ces besoins font écho aux cahiers des charges de plus en plus exigeants et notamment à la nécessité d'alléger les structures. Dans ce contexte, une nouvelle famille d'alliages de titane « transformables par déformation » a progressivement été développée depuis plusieurs années. Dans ces alliages, la combinaison des effets TRIP et TWIP permet d'atteindre des valeurs d'écrouissage et des taux de déformation inédits pour les alliages de titane. Cependant, les perspectives d'amélioration restent encore nombreuses, notamment concernant leur limite d'élasticité ; et de nombreuses questions sur les critères de conception et les relations entre les mécanismes de déformation et les propriétés mécaniques subsistent. Dans ce contexte, l'ensemble de ce travail a porté sur le développement de nouveaux alliages de titane TRIP/TWIP présentant un meilleur compromis entre limite d'élasticité et écrouissage. Nous avons pour cela cherché à approfondir les connaissances sur l'origine de l'écrouissage, en relation avec la composition chimique des alliages. Par suite, nous avons pu proposer de nouveaux paramètres de conception permettant de compléter la méthode Bo-Md actuellement utilisée ; ceci afin de pouvoir prédire, avec plus d'acuité, les propriétés mécaniques associées à cette famille d'alliages.

Dans cette thèse une « 3^{ème} génération » d'alliages de titane a ainsi été développée par la méthode Bo-Md. Ces alliages présentent une limite d'élasticité améliorée (> 600 MPa), par la prise en compte d'un effet de solution solide avec l'ajout du fer et de l'oxygène, menant à une réduction de l'effet TRIP, tout en conservant des taux d'écrouissage et de déformation élevés. Dans ce manuscrit deux compositions différentes ont principalement été étudiées : le Ti-7Cr-1Sn-1Fe et le Ti-7Cr-1Al-1Fe. Après une caractérisation complète des microstructures initiales et des propriétés mécaniques, une étude poussée des mécanismes de déformation a été réalisée afin de mieux comprendre l'évolution des propriétés mécaniques en traction, notamment la disparition du plateau de transformation martensitique. L'observation des microstructures déformées permet de mettre en évidence la présence d'un effet TWIP très majoritaire conduisant à la formation d'un réseau dense de macles {332}<113>. L'effet TRIP apparaît alors dans ces alliages comme un mécanisme secondaire, essentiellement afin d'accommoder les contraintes internes et de relaxer les points de concentration de contrainte tels que les intersections de macles ou les interfaces macle/matrice. La disparition de l'effet TRIP en tant que mécanisme primaire permet notamment d'expliquer l'augmentation de la limite d'élasticité et la disparition du plateau sur les courbes de traction. De fait, il semble difficile d'augmenter la contrainte seuil de déclenchement de la transformation martensitique à des

contraintes supérieures à 600 MPa sans que le degré de métastabilité de la phase β n'évolue vers le déclenchement du maclage et du glissement de dislocations en tant que mécanismes primaires. Les résultats montrent que l'effet TRIP est en fait remarquablement efficace en tant que mécanisme de relaxation. En effet, la réduction de cet effet à un mécanisme secondaire permet d'éviter une localisation précoce de la déformation et donc de conserver des taux de déformation importants tout en augmentant la limite d'élasticité.

Ces résultats mettent également en évidence les limites de la méthode Bo-Md. En effet, bien que cette méthode permette de prédire la présence ou non des effets TRIP/TWIP avec une bonne robustesse, elle ne permet pas de prédire si l'effet TRIP sera en fait activé en tant que mécanisme primaire ou secondaire. Ainsi, alors que certains alliages se situent proches des domaines TRIP ou TWIP de la carte Bo-Md, leurs mécanismes primaires ne sont pas en adéquation avec ces prédictions. Afin de pallier ce problème, un nouveau paramètre de conception est proposé dans ce travail, le $[\text{Fe}]_{\text{éq}}$. Ce paramètre, purement empirique et issu de la littérature, donne une indication qui semble pour l'instant assez bonne sur la présence de l'effet TRIP, en tant que mécanisme primaire ou secondaire.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'origine de l'écrouissage dans les alliages TRIP/TWIP. Jusqu'à maintenant, celui-ci était principalement expliqué par l'occurrence d'un effet Hall-Petch dynamique où la formation progressive des macles en cours de déformation induisait une réduction du libre parcours moyen des dislocations. Nous avons ici complété cette vision de l'écrouissage en montrant le rôle des contraintes internes. Nous avons en particulier mis en évidence l'effet du contraste mécanique entre les macles et la matrice et nous avons montré que cet effet pouvait induire la formation d'un réseau de dislocations géométriquement nécessaires produisant un écrouissage local de la matrice. Nous avons également essayé de donner une explication à la variabilité des propriétés d'écrouissage d'un alliage à l'autre. En effet, jusqu'à aujourd'hui les alliages de titane TRIP/TWIP étaient traités comme une famille « unifiable » présentant un comportement modèle et transposable d'un alliage à l'autre. Or nous savons maintenant que les mécanismes de déformation varient fortement d'un alliage à l'autre et que cela se traduit par une forte variation des propriétés mécaniques. Dans ce travail, nous avons analysé les effets de contraste mécanique à deux échelles différentes.

- (1) A l'échelle microscopique, nous avons montré que les éléments d'alliage influençaient fortement l'évolution de la taille des macles en cours de déformation. Deux tendances générales peuvent être données : (1) soit les macles présentent une tendance à s'élargir au cours de la déformation (correspondant à un régime de croissance favorisé), induisant des effets Hall-Petch et « composite » dynamiques réduits et donc un écrouissage limité ; (2) soit les macles vont avoir tendance à se multiplier (correspondant alors à un régime de germination

favorisé), engendrant des effets Hall-Petch et « composites » dynamiques amplifiés et donc un écrouissage plus important. Nous avons mis en évidence qu'il y avait donc deux familles de comportements, correspondant à l'occurrence de l'un ou l'autre de ces régimes, et que l'appartenance d'un alliage donné à l'une ou l'autre de ces familles pouvait être prédite à partir des effets de durcissement par solution solide. Par suite, nous avons pu proposer un nouveau paramètre à intégrer dans l'approche de conception en plus des paramètres Bo et Md : le paramètre de distorsion δr . Celui-ci permet d'aider à prédire la distorsion de maille induite par les éléments d'alliages et donc l'évolution de la taille des macles au cours de la déformation. Cependant nous avons également montré que cet effet était en compétition avec la relaxation engendrée par la transformation martensitique au cours de la déformation. Ainsi, afin de pouvoir prédire de manière plus robuste les mécanismes de déformation et les propriétés mécaniques des alliages, cette étude montre que le paramètre $[Fe]_{\text{éq}}$ et le paramètre de distorsion doivent être pris en compte ensemble au cours de la conception, en plus de la méthode Bo-Md.

- (2) Nous avons considéré, en plus de l'échelle microscopique, les phénomènes induisant de l'écrouissage à l'échelle mésoscopique ce qui correspond à une nouvelle approche, non prise en compte dans les études précédentes. Ainsi, nous avons montré que l'écrouissage dépendait aussi fortement des incompatibilités entre les grains voisins présentant des orientations différentes. Les microstructures des alliages TRIP/TWIP sont hétérogènes, ainsi selon leur orientation, chaque grain peut présenter des mécanismes de déformation différents. Par exemple pour un alliage tel que le Ti-12Mo, certains grains se déforment majoritairement par l'effet TRIP et peuvent être alors considérés comme des grains « mous », alors que d'autres présentent majoritairement un effet TWIP et peuvent alors être assimilés à des grains « durs ». Ces mécanismes de déformation peuvent généralement être prédits par le calcul des facteurs de Schmid dans chacun des grains. Le contraste mécanique généré entre ces grains aux propriétés différentes est une source supplémentaire d'écrouissage dans les alliages TRIP/TWIP. Nous avons montré que dans le cas du Ti-12Mo, ces contraintes internes sont en parti accommodées par la génération d'aiguilles de martensite, présentant des facteurs de Schmid bas vis-à-vis de la contrainte externe. Pour les alliages majoritairement TWIP, tel que le Ti-7Cr-1Al-1Fe, l'ensemble des grains se déforme par maclage. Ces microstructures présentent donc, par analogie avec les alliages TRIP/TWIP, uniquement des grains « durs » qui permettent d'expliquer leur écrouissage plus important. Nous avons également montré que le calcul des facteurs de Schmid n'est plus pertinent pour prédire les séquences de déformation des grains. Dans la plupart des cas, les grains maclent sous l'effet des contraintes internes plus que de la contrainte externe. Deux situations différentes ont pu être mises en évidence.

Lorsque les grains sont faiblement désorientés, les macles vont facilement se propager d'un grain à l'autre par un « effet cascade », indépendamment de l'orientation des grains et donc de leur facteur de Schmid. A l'inverse lorsque deux grains voisins sont fortement désorientés (désorientation supérieure à 15°), les macles seront stoppées aux interfaces générant une forte localisation de la déformation. Dans ces cas-là, le contraste mécanique est généralement accommodé par la génération de champs de dislocations, et si cela n'est pas possible, par des bandes de martensite à plus forte déformation. La difficulté de certains grains à macler et les dislocations générées permettent d'expliquer en parti l'érouissage élevé de cette nouvelle génération d'alliages de titane TRIP/TWIP.

Finalement, nous avons cherché dans cette étude à comprendre les différents critères pouvant influencer les propriétés mécaniques dans les alliages de titane TRIP/TWIP, affinant les connaissances que nous avons déjà à notre disposition. Ces résultats montrent qu'un compromis existe entre la relaxation due à l'effet TRIP et le durcissement généré par le maclage et le contraste mécanique à différentes échelles. Il semble alors évident de conclure que les propriétés mécaniques de ces alliages dépendent de nombreux paramètres propres à chaque alliage et donc que les alliages TRIP/TWIP ne peuvent pas être traités comme une seule famille présentant un comportement unique. Les propriétés mécaniques dépendent de nombreux phénomènes multi-échelles qui varient d'une composition à l'autre, selon le degré de métastabilité de la phase β et la nature des éléments d'alliage, et d'un grain à l'autre, selon la distribution des orientations et leur environnement.

Pour l'ensemble de ce travail, les perspectives sont encore nombreuses :

- Bien que de nouveaux paramètres de conception aient été proposés, une étude plus systématique et portant sur davantage de compositions est nécessaire afin de valider cette méthode de conception multi-paramètres. De plus, le paramètre $[\text{Fe}]_{\text{éq}}$, bien que très prometteur, est pour l'instant purement empirique et n'a pas un réel sens physique. Il serait alors intéressant de comprendre en quoi les éléments d'alliages peuvent influencer l'effet TRIP. Nous pouvons par exemple envisager un rôle de la phase ω_{ath} . Il sera également nécessaire de réaliser une étude plus complète sur le rôle de l'oxygène et d'essayer de l'inclure lors de la conception.
- De nombreuses questions subsistent également sur le mécanisme de formation des macles $\{332\}\langle 113 \rangle$. Celui-ci semble être étroitement lié à la métastabilité de la phase β , puisque des observations différentes ont été faites dans la littérature en fonction de l'alliage.

- Afin d'envisager des applications dans le secteur de l'aéronautique, il est important de s'intéresser maintenant à la résistance à l'endommagement de ces alliages et à leurs propriétés lors d'essais dynamiques, et notamment à l'influence de chacun des mécanismes de déformation.

Dans une deuxième partie de l'étude, nous avons cherché à augmenter la limite d'élasticité d'alliages, déjà bien optimisés, par précipitation de la phase α . Pour cela deux méthodes sont proposées. Dans la première nous avons proposé une nouvelle approche reposant sur une conception « phase à phase » des alliages. Partant d'un alliage TRIP/TWIP déjà bien caractérisé, le Ti-8,5Cr-1,5Sn, une nouvelle composition a été développée grâce à la combinaison des méthodes CALPHAD et Bo-Md afin qu'après précipitation de la phase α , la matrice β présente la composition de l'alliage de référence et donc des mécanismes de déformation similaires. Les premiers résultats obtenus ici ont permis de valider cette méthode de conception, puisque la présence des effets TRIP et TWIP a pu être mise en évidence par EBSD et essais *in-situ* au synchrotron. Après précipitation de 20 % de phase α aciculaires et aux joints de grains, l'alliage présente une augmentation de la limite d'élasticité de presque 200 MPa par rapport à l'alliage de référence. Une étude préliminaire de l'interaction entre les précipités α et les macles a également été réalisée. Celle-ci est complexe et nécessite une étude plus poussée afin de pouvoir clairement comprendre ces mécanismes d'interaction. Nous pouvons cependant déjà conclure que ces précipités α influencent principalement la limite d'élasticité mais produisent au final peu d'effet sur l'écroutissage de l'alliage. Cela peut s'expliquer par la capacité des macles à se propager facilement à travers les précipités α aciculaires, en relation de Burgers avec la matrice, sans être stoppées ou déviées.

Dans un second temps, nous avons cherché à faire précipiter une phase α primaire de morphologie globulaire, ne respectant plus aussi parfaitement les relations de Burgers avec la matrice, à partir d'un alliage forgé et déjà industrialisé, le Ti-10V-2Fe-3Al. A nouveau des études *in-situ* par EBSD et au synchrotron ont permis de mettre en évidence la présence des effets TRIP et TWIP. Nos premières observations ont conduit à montrer que la perte de relations d'orientation entre les précipités α globulaires et la matrice semblait influencer la propagation des macles dans la microstructure. Nous avons également observé un fait nouveau correspondant à la création de bandes de martensite à partir des interfaces entre la phase α et la matrice. Nous avons interprété ce phénomène comme une accommodation du contraste mécanique entre deux phases. Au même titre que sur les alliages majoritairement TWIP étudiés précédemment, l'effet TRIP semble jouer ici un rôle de mécanisme secondaire, qui n'accommoder pas les contraintes externes mais internes, et qui limite la localisation précoce de la déformation.

Bien qu'une étude plus poussée des mécanismes d'interaction entre les précipités α aciculaires ou globulaires et les macles soit nécessaire, ces premiers résultats permettent de valider la méthode de durcissement par précipitation d'une seconde phase et ouvre un nouveau et large champ d'étude pour les alliages de titane TRIP/TWIP.

A nouveau les perspectives sont nombreuses :

- Ces études préliminaires ont montré que les interactions entre les macles et les précipités étaient complexes, mais une étude plus poussée sera nécessaire afin de bien comprendre ces mécanismes.
- Deux morphologies de précipités α ont été étudiées mais sur deux alliages différents. Les premiers résultats semblent indiquer que les précipités α globulaires sont à l'origine d'un plus grand contraste mécanique et donc davantage d'érouissage. Il serait intéressant d'étudier, sur une même composition, l'influence d'une même quantité de phase α mais dans deux morphologies différentes, afin de bien comprendre leur effet respectif sur les propriétés mécaniques.
- Par ailleurs, les deux grands axes d'étude visant à optimiser la limite d'élasticité ont été ici traités de façon indépendante. Il serait intéressant de combiner les deux méthodes de durcissement, à savoir l'effet de solution solide et la précipitation de la phase α , afin d'analyser l'influence sur les propriétés mécaniques résultantes. Une composition a pour cela déjà été définie, mais faute de temps elle n'a pas pu être étudiée au cours de cette thèse.
- Enfin, à nouveau des essais dynamiques et de résistance à l'endommagement devront être réalisés sur les alliages TRIP/TWIP $\alpha+\beta$ afin d'analyser l'influence spécifique de la précipitation par rapport aux résultats dont nous disposons déjà sur les alliages monophasés.

Annexes

Annexes	213
Annexe 1 : Préparation des échantillons.....	214
Annexe 2 : Traitements thermiques.....	217
Annexe 3 : Mise en forme	218
Annexe 4 : Essais mécaniques	219
Annexe 5 : Outils d'analyse microstructurale	221
Annexe 6 : Diffraction des rayons X	223
Annexe 7 : <i>“On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy”</i>	225
Annexe 8 : Proceeding Titanium 2019 – <i>“Strain-hardenability of new strengthened TRIP/TWIP titanium alloys”</i>	235
Annexe 9 : Alliages de titane ayant des propriétés mécaniques améliorées	241

Annexe 1 : Préparation des échantillons

Les gammes d'élaboration des alliages monophasés β et du biphasé Ti-7Cr-1,5Sn, détaillés dans le chapitre III et V respectivement, sont redonnées sur les Figure 1 et Figure 2.

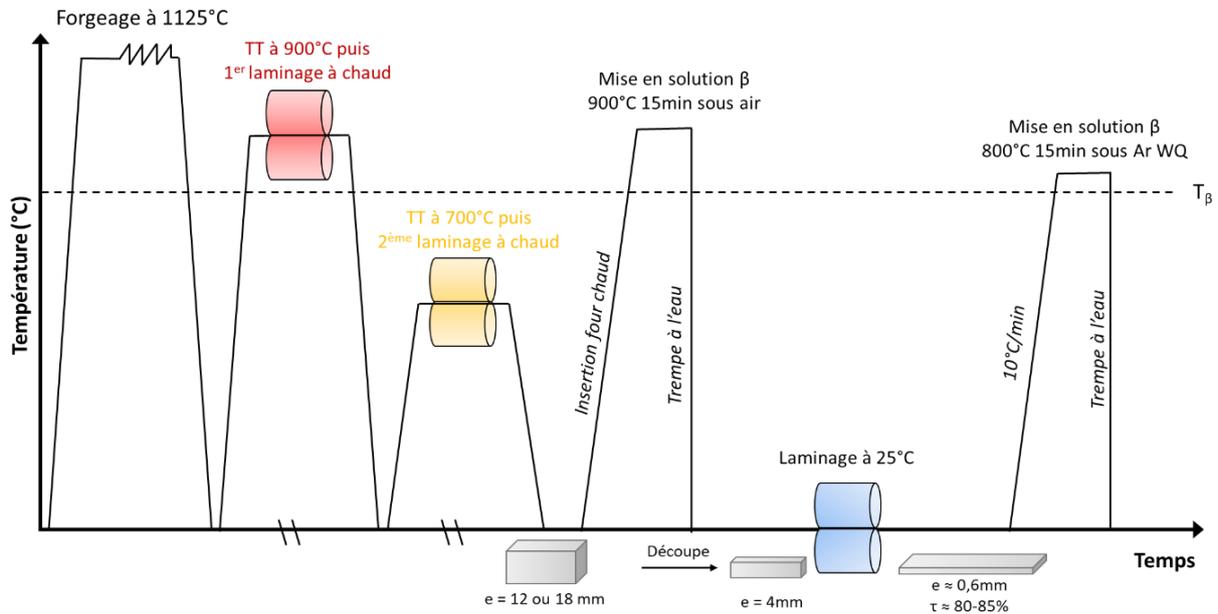


Figure 1 : Représentation schématique de la gamme de traitements thermomécaniques des alliages monophasés β

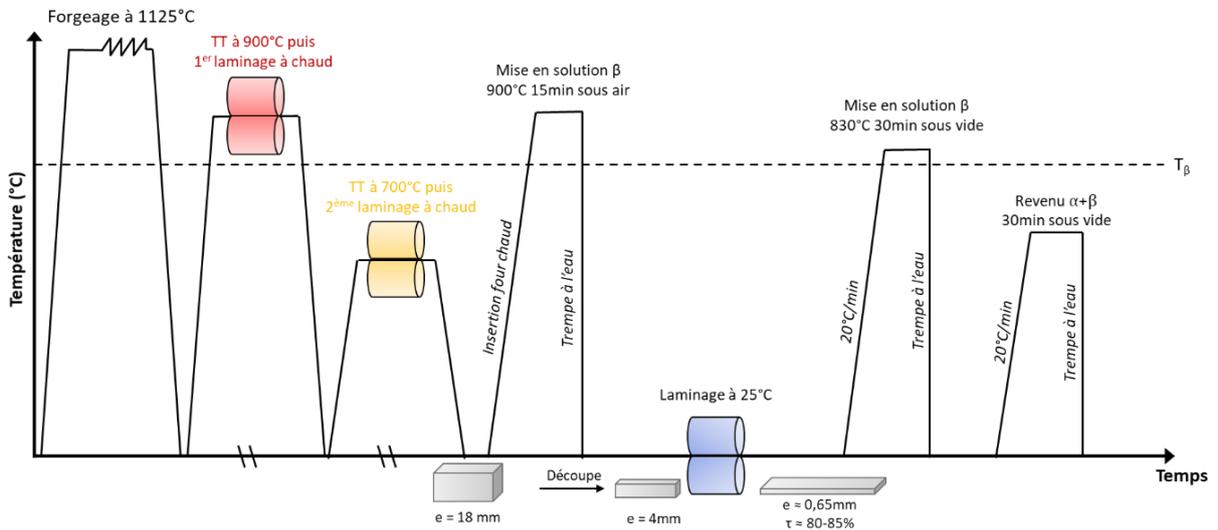


Figure 2 : Représentation schématique de la gamme de traitements thermomécaniques du Ti-7Cr-1,5Sn (mass%)

Après l'étape de laminage et avant le traitement de recristallisation, les éprouvettes sont découpées longitudinalement par tronçonnage sous l'eau à l'aide d'une micro-tronçonneuse PRESI, la vitesse de rotation du disque étant aux alentours de 2000 tours/min.

Le Ti-1023 industriel est reçu dans son état forgé sous forme de barreau. Des blocs de dimensions 55 x 18 x 10 mm³ sont traités directement au four à moufle. Afin de s'affranchir des problèmes de contamination par l'oxygène en surface, des éprouvettes sont prélevées au cœur du bloc.

Pour l'étude des éprouvettes déformées ou des essais *in-situ*, le polissage électrolytique est généralement favorisé afin de localiser la déformation. L'électrolyte utilisé a la composition chimique suivante :

- Acide perchlorique : 60 cm³
- Acide chlorhydrique : 40 cm³
- Méthanol : 600 cm³
- 2-Butoxyethanol : 360 cm³

La durée du polissage électrolytique est généralement de 120 secondes à 25V (~90mA), pour une température comprise entre 0 et 10°C. L'électropolissage sur les éprouvettes post essai *in-situ* respecte les mêmes conditions à l'exception de la durée qui est seulement de 15 secondes.

La préparation des échantillons non déformés pour l'étude microstructurale se fait selon les étapes suivantes :

- 1^{ère} étape : Si nécessaire, enrobage des échantillons dans une résine conductrice Polyfast
- 2^{ème} 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 à l'OPS (granulométrie 0,5 µm) sur drap en feutre, puis pendant une nuit à la VIBROMET. Afin de révéler la phase α sur les microstructures biphasées $\alpha+\beta$, la dernière étape de polissage est généralement réalisée en ajoutant de l'H₂O₂ afin de réaliser une très légère attaque en surface.

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

- 5% HNO₃
- 2% HF
- 93% H₂O

La préparation des lames pour les observations au microscope électronique à transmission suit la procédure 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 100 μm .
- 3^{ème} étape : Amincissement du centre de la lame par voie électrolytique par la méthode du double jet à l'aide d'un amincisseur Tenupol-5 de STRUERS. L'électrolyte utilisé a la composition suivante :
 - Butanol : 250 cm^3
 - Méthanol : 600 cm^3
 - Acide perchlorique : 60 cm^3

Les amincissements sont réalisés à une température comprise entre -20°C et -10°C , sous une tension de 20V ($\sim 80\text{mA}$) pendant environ 1 minute.

Annexe 2 : Traitements thermiques

Afin de limiter la contamination par l'oxygène, qui peut grandement nuire aux propriétés mécaniques, les traitements thermiques sont réalisés sous atmosphère contrôlée. 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 3 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'argon ultra-pur est mis en place pendant 30 minutes avant la mise en solution.

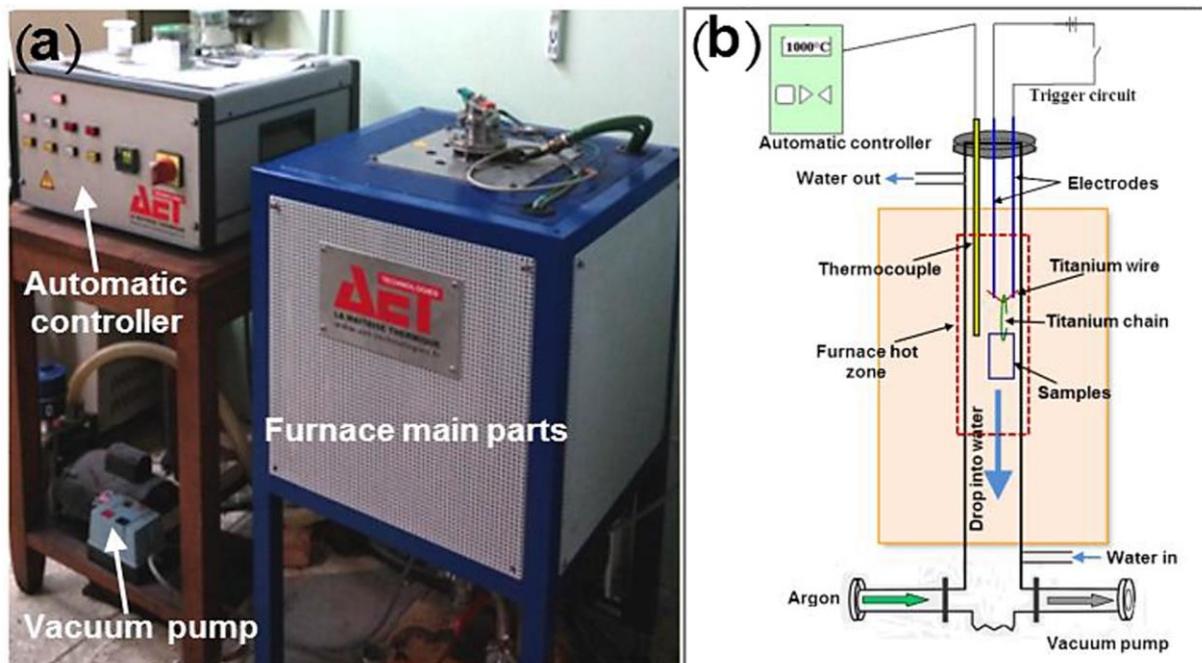


Figure 3 : (a) Photographie du four de trempe et (b) représentation schématique de son fonctionnement

Annexe 3 : Mise en forme

Nous avons réalisé des traitements de laminage à froid unidirectionnel. 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 :

$$\tau = \frac{e_{initiale} - e_{finale}}{e_{initiale}} \times 100$$

Les séquences de laminage ont été effectuées sur des plaquettes d'épaisseur initiale de 2-3 mm. Afin de limiter l'apparition de fissures, les arêtes de ses plaquettes sont préalablement arrondies par laminage sur du papier de granulométrie 80. Les taux de laminage utilisés se situe entre 70 et 85% au cours de cette étude.

Annexe 4 : Essais mécaniques

- Traction standard :

Les essais de traction uniaxiaux ont été effectués sur une machine INSTRON 5966 équipée d'une cellule de force de 10 kN et d'un extensomètre analogique de 10 mm, à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} . Pour l'étude du Ti1023, la taille des grains plus importante nécessite l'usinage d'éprouvettes plus épaisses et donc l'utilisation d'une machine avec une plus grande cellule de force. Les essais sont réalisés sur une machine Criterion 43 MTS équipée d'une cellule de force de 30 kN et d'un extensomètre analogique de 25 mm, à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} . Au moins trois essais concordants sont réalisés pour tous les alliages et microstructures étudiés.

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'écrouissage ($d\sigma/d\varepsilon$).

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 :

$$\sigma_v = \sigma \times (1 + \varepsilon) \text{ et } \varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon)$$

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.

Pour l'étude des microstructures déformées des plaquettes de dimensions $50 \times 5 \times 0,65$ sont préparées selon les indications de l'Annexe 1. Pour la caractérisation des propriétés mécaniques des éprouvettes en forme « d'os de chien » (soit dogbone en anglais) sont privilégiées. Elles sont usinées selon les dimensions suivantes en fonction de la machine de traction utilisée :

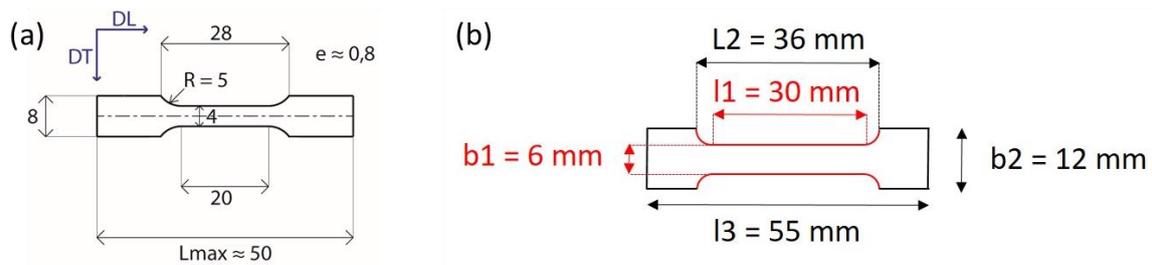


Figure 4 : Schéma des éprouvettes de traction pour (a) la machine de 10 kN et (b) la machine de 30 kN

- Traction *in-situ* :

Une machine de traction/compression Micromecha, développée par EDEN Instruments, est utilisée pour réaliser les essais mécaniques de traction *in-situ* au MEB (Figure 5).

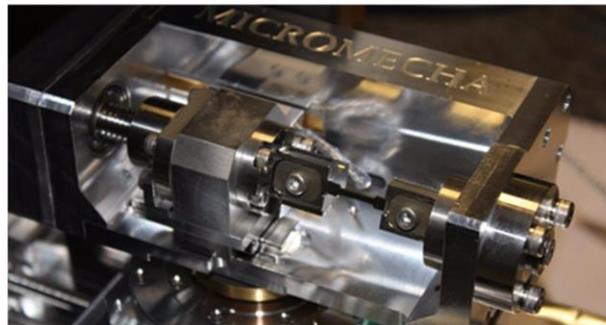


Figure 5 : Machine de traction *in-situ* Micromecha

Pour les essais de traction *in-situ* des éprouvettes droites de dimensions 50 x 5 x 0,65 sont préparées et électropolies au centre selon les indications de l'Annexe 1. Les essais sont réalisés à une vitesse de $3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à l'exception des essais au synchrotron et sur l'étude *in-situ* du Ti-1023, qui sont réalisés à une vitesse de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Annexe 5 : Outils d'analyse microstructurale

- Microscopie optique :

Les analyses de taille de grains sont réalisées sur un microscope optique numérique Keyence VHX-5000 (Figure 6) équipé d'un logiciel d'analyse d'images.



Figure 6 : Photographie du Keyence VHX-5000

- Microscope électronique à balayage :

Les microstructures déformées ou biphasées sont observées sur un microscope à balayage Zeiss LEO-1530 muni d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'un détecteur de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). 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. Les échantillons sont préparés selon les indications de l'Annexe 1.

Les analyses EBSD sont réalisées à une tension de 20 kV et pour une ouverture de faisceau de 240 μm . Les EBSD sont réalisées avec un pas compris entre 4 et 10 μm des microstructures initiales et entre 0.4 et 0.8 pour les microstructures initiales.

Pour traiter les données un logiciel OIM v7 (Orientation Imaging Map) est utilisé.

Les cartographies EBSD de l'étude sur le Ti-7Cr-1,5Sn ont été réalisés sur MEB-FIB Zeiss-Crossbeam XB 1540 Focus Ion Beam, au Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH.

Les images de contraste de canalisation d'électrons (ECCI) sont réalisées sur des échantillons enrobés et polis mécaniquement comme décrit dans l'Annexe 1, sur un MEB-FEG Zeiss, au Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, à une tension de 30 kV par électrons rétro-diffusés.

- Microscope électronique à transmission :

Les observations plus fines sont réalisées sur le microscope électronique à transmission (MET) JEOL 2100Plus à 200 kV de l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Les échantillons sont préparés selon les indications de l'Annexe 1.

Annexe 6 : Diffraction des rayons X

- Diffraction des rayons X standard

Les manipulations de diffraction des rayons X sont réalisées sur des échantillons plans possédant une surface d'environ $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Les diffractogrammes sont acquis sur la machine PANalytical modèle X'Pert PRO de l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), dont les raies sont isolées par un filtre de Nickel. Les caractéristiques d'alimentation du tube sont : $V = 45\text{kV}$ et $i = 40 \text{ mA}$.

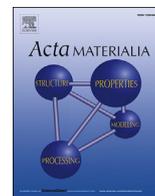
- Diffraction des rayons X au Synchrotron

Les mesures *in-situ* de diffraction des rayons X au Synchrotron sont réalisées sur la ligne DiffAbs (Diffraction and Absorption) à SOLEIL en France. Elles sont réalisées en mode réflexion avec une énergie du faisceau fixé à 12.475 keV ($\lambda=0,994 \text{ \AA}$). Cette énergie combinée à un angle incident de 9° permet d'obtenir une profondeur de pénétration d'environ $20 \text{ }\mu\text{m}$. Un faisceau de taille $600 \times 300 \text{ }\mu\text{m}^2$ (HxV fwhm) au centre d'un diffractomètre de 6 cercles a été utilisé afin d'obtenir une bonne statistique sur les grains pendant les mesures. Les diffractogrammes sont enregistrés avec un détecteur bi-dimensionnel XPAD-S140 detector (technologie de pixel hybride, avec une taille d'image de 560×240 pixels²) [1,2]. Ce détecteur est monté sur un goniomètre 2θ avec une distance de détection de 580 mm , octroyant une résolution d'angle de $0,0013^\circ$. Après enregistrement, chaque diffractogramme est converti en diagramme de diffraction (intégration radiale) avec une gamme angulaire adaptée selon l'analyse. Les essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes droites de dimensions $50 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$ avec à la machine de traction MicroMecha présentée dans l'Annexe 4.

- [1] Le Bourlot C, Landois P, Djaziri S, et al. Synchrotron X-ray diffraction experiments with a prototype hybrid pixel detector. *J Appl Cryst.* 2012;45:38–47.
- [2] Basolo S, Bézar JF, Boudet N, et al. A 20kpixels CdTe photon-counting imager using XPAD chip. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2008;589:268–274.

Annexe 7 : “On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy ”

Lilensten L., Danard Y., Brozek C., Mantri S. A., Castany P., Gloriant T., Vermaut P., Sun F., Banerjee R., Prima F., *Acta Materialia*, vol. 162, p. 268-276, janv.2019



Full length article

On the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable beta metastable Ti-V-Cr-Al alloy



L. Lilensten^{a,1}, Y. Danard^a, C. Brozek^{a,2}, S. Mantri^b, P. Castany^c, T. Gloriant^c,
P. Vermaut^a, F. Sun^{a,*}, R. Banerjee^b, F. Prima^a

^a PSL Research University, Chimie ParisTech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 PARIS, France

^b Department of Materials Science and Engineering, University of North Texas, Denton, TX, 76207, USA

^c Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 July 2018

Received in revised form

1 October 2018

Accepted 2 October 2018

Available online 6 October 2018

Keywords:

Titanium alloy

Deformation twinning

Martensitic phase transformation

Strain hardening

Deformation structures

ABSTRACT

Ti-10V-4Cr-1Al wt% (TVCA) is a new grade of titanium alloy, developed to combine twinning induced plasticity (TWIP) and transformation induced plasticity (TRIP) effects. The TVCA alloy exhibits a very high strain-hardening rate and an excellent balance between strength and ductility for great potential in aerospace applications. Deformation mechanisms are investigated using in-situ techniques as synchrotron X-ray diffraction (SXRD) and in-situ electron backscatter diffraction (EBSD) analysis during tensile strain, as well as transmission electron microscopy (TEM). The results reveal that permanent $\{332\}\langle 113 \rangle$ mechanical twinning and an unstable orthorhombic α'' martensite are the major deformation products. This study aims at unveiling the interaction and co-deformation of the various deformation features, that lead to the outstanding mechanical properties of the alloy. The very high strain hardening rate could be explained by the simultaneous activation of two different deformation modes, the primary TRIP mode on one side, and the hybrid TWIP and secondary TRIP mode on the other one, in different grains, resulting in in-grain dynamic hardening (Hall-Petch)/softening (α'' martensite) effects and meso-scale dynamic mechanical contrast. Selection of the deformation mechanism – TRIP or TWIP –, which seems to be inhomogeneous, at both the inter- and the intra-granular level, is investigated.

© 2018 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The development of β -titanium alloys has attracted an increasing attention over the last few years for fulfilling the growing demand from the aerospace industry. Until recently, the interest brought to this family of titanium alloys was limited because of their rather weak work hardening and ductility, specific to bcc structures. However, proof was given that triggering twinning and/or martensitic phase transformation in the β -phase under applied stress, even for dual-phase alloys, could greatly enhance both the work hardening capability as well as the elongation of the alloy, leading to materials with great potential for various applications [1–9]. It is now well known that the transformation

induced plasticity (TRIP) and the twinning induced plasticity (TWIP) effects are closely related to the chemical stability of the β -phase at room temperature [10]. The stability domains of the later can be predicted with good accuracy using the Bo-Md (where Bo stands for mean bond order and Md for mean d-orbital energy) design method [2,11], DFT [12], but also Calphad approach. They allow to target the boundaries of the stable β domains, where TRIP and TWIP are more likely to occur. The understanding of the deformation mechanisms, taken independently, benefits from several studies. Concerning the TRIP effect, a good understanding of the formation of stress induced martensite was reached with the study of shape memory alloys, superelastic alloys and gum-metals, used for biomedical applications [4,5,8,13,14]. As for the twinning effect, it has been investigated on various aspects, such as the influence of the grain orientation [15–17], deformation rate [18] and chemical homogeneity [19]. Twinning mechanisms for the bcc structure are still in hypotheses among various models, especially regarding the $\{332\}\langle 113 \rangle$ twinning, theoretically unfavorable yet widely observed in metastable β -Ti-alloys [20–23]. Recent

* Corresponding author.

E-mail address: fan.sun@chimieparitech.psl.eu (F. Sun).

¹ Present address: Department of Microstructure Physics and Alloy Design, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237, Düsseldorf, Germany.

² Present address: Eramet Research, 1 rue Albert Einstein, 78193 Trappes, France.

assumptions based on experimental observations suggest that the $\{332\}\langle 113 \rangle$ twinning process could be mediated by the formation of orthorhombic martensite, formed as a martensitic reversion product [23–25]. This shows the complexity of the interactions between the various phenomena, and how interdependent they could be.

Thus, even more complex than single TWIP or single TRIP effects, the interplay of the two deformation modes in TWIP/TRIP alloys, although leading to highly desirable mechanical properties, remains far from being well understood; even if some first attempts to describe the deformation sequence and the interactions between the various features (including the role of the stress induced ω -phase, not observed in this study) have been reported [1,26–28]. Yet, no agreement on the deformation sequence was found, and microstructural mechanisms are derived mainly based on post-mortem imaging, limiting the understanding of the complex interactions which are very sensitive to stress-strain environment [26,29,30]. This study focuses on the *in-situ* investigation of the deformation mechanisms at the various length scales, and their interaction, using a Ti-V-Cr-Al alloy designed from d-electron approach [2,11]. The composition is designed for the formation of TRIP and TWIP upon deformation, using Bo (mean bond order) and Md (mean *d*-orbital energy) parameters of 2.785 and 2.353 respectively [2,11,31]. *In-situ* analyses are of particular interest in this case, considering the partially reversible (when tensile stress is released) behavior of the martensite. A special focus is given to the understanding of the criteria ruling the selection of the deformation mechanisms, to try to add to the existing results on the “deformation sequence” in such alloys. The macro-scale data (*in-situ* synchrotron X ray diffraction SXR) and the microstructural analyses (*in-situ* SEM and EBSD, with supplementary TEM) are used to investigate the evolution of the martensitic and the β -twins fractions. The triggering of one and/or the other mechanism – among TRIP and TWIP – for the various grains, using a Schmid factor (SF) analysis, is used to explain the exceptional tensile properties of the material.

2. Experimental

Ti-10V-4Cr-1Al alloy (TVCA) in wt% is processed by arc melting under a high Ar purity atmosphere. A 200g ingot is melted using industrial purity Ti sponges, Cr granules, a master alloy of AlV and Al shots. Plates of 3 mm thickness are cut out, homogenized at 1173K under air for 900 s and then water quenched. Slice-cut samples are cold rolled down to 0.5 mm sheets, corresponding to a reduction level of 80%. To restore a fully β state, cold rolled sheets are finally solution treated (ST) under high purity Ar atmosphere at 1033 K for 900 s, and then water quenched. Tensile tests are performed at room temperature using an INSTRON5966 machine with an extensometer, on specimen with dimensions of 50 mm \times 5 mm \times 0.5 mm, at a strain rate of 10^{-3} s^{-1} . *In-situ* SEM tensile samples, with dimensions 35 mm \times 2 mm \times 0.5 mm, are prepared by electropolishing. Electron backscatter diffraction (EBSD) scans are collected using a field emission gun scanning electron microscope operating at 20 kV, with step size ranging from 0.5 to 0.01 μm . *In-situ* tensile tests are performed using a Proxima 100-Micromecha machine. Deformation is followed by secondary electron (SE) imaging during the loading state and EBSD scans are recorded at different strains. Because of some surface relief related to the activated deformation mechanisms, preventing indexation, a few microns of the surface at the rupture stage were electropolished before recording the last EBSD scan.

In situ SXR is conducted at the high resolution beam line ID22 of the European Synchrotron Radiation Source (ESRF), Grenoble, France, from a tensile sample with gauge width of 4 mm and

0.5 mm in thickness. The incident X-ray beam had a diameter of 1 mm and a wavelength of 0.040002106 nm. Data collection of transmitted diffracted beams was performed over the 2θ angular range 6–24°, with a step size of 0.005°. Six scanning stages are carried out at room temperature, starting from the unloaded state, and then for increasingly loaded states, up to a strain of 0.20 with a strain rate of 10^{-4} s^{-1} . Analysis of the diffraction patterns consists in identifying the phases corresponding to the different peaks, and then estimating the lattice parameters owing to Pawley refinement using the TOPAS software. Estimation of the intensity of specific peaks is also carried out. Site-specific samples for transmission electron microscopy (TEM) were prepared using a FEI Nova Nano-Lab 200™ focused ion beam (FIB) system. TEM studies were carried out using a FEI Tecnai F20-FEG operating at 200 kV and FEI Tecnai G2 30 TWIN operating at 300 kV.

3. Results

3.1. Mechanical performances of Ti-V-Cr-Al alloy

The mechanical behavior is shown in form of a uniaxial tensile curve in Fig. 1a, in which a stable plastic flow starts at about 420 MPa and is maintained until 1200 MPa. Initiation of localized necking is observed at about $\epsilon = 0.35$, yet the total engineering elongation exceeds 50%. Consistent with the Bo/Md design strategy,

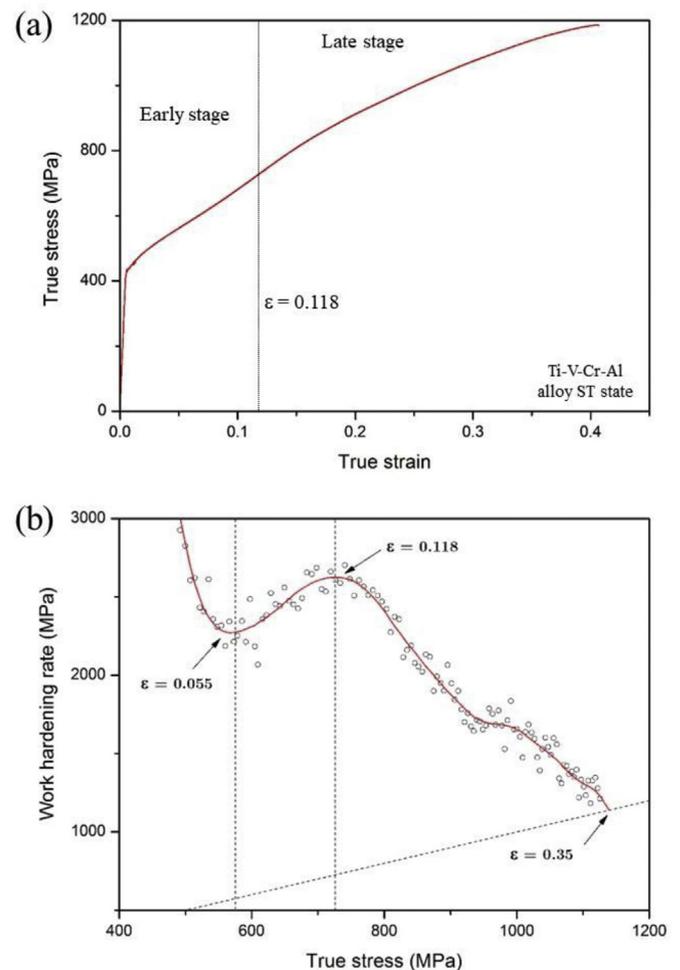


Fig. 1. Uniaxial mechanical properties of Ti-V-Cr-Al alloy in the ST state. (a) true stress-strain curve. (b) Work hardening rate as a function of the true stress.

the TVCA alloy displays a complex, non-monotonic, stress-strain profile previously observed in both Ti-12Mo and Ti-8.5Cr-1.5Sn alloys, especially due to the hump in the work-hardening rate curve (Fig. 1b). The work hardening rate of TVCA reaches a maximum of about 2.6 GPa at $\epsilon = 0.12$. The vertex divides the work hardening process into two stages: early stage - from yielding to $\epsilon = 0.12$ - and late stage from 0.12 to 0.35. The work hardening rate is characterized by an increase in the early stages before to slowly decrease during the late stage.

3.2. In situ SXR D investigation of deformation mechanisms

Before deformation ($\epsilon = 0$), the single β phase (body center cubic bcc) with cell parameter $a = 3.26 \text{ \AA}$ is confirmed by SXR D (Fig. 2). SIM is, as expected, triggered at the end of the elastic regime. The orthorhombic α'' martensitic phase is indeed detected by the first SXR D analysis in tension, for a deformation of $\epsilon = 0.02$ (Fig. 2a), with lattice parameters $a = 3.06 \text{ \AA}$, $b = 4.88 \text{ \AA}$ and $c = 4.62 \text{ \AA}$ determined by Rietveld refinement. The evolution of the volume fraction of α'' is estimated from the quantitative Rietveld refinement results for each diffraction diagram, assuming that the texture is random (Fig. 2b). Although this last hypothesis is a bit strong, it allows us to access approximately the amount of α'' , as well as to get the relative evolution of the α'' phase fraction with strain. The volume fraction increases rapidly to about 30 vol% at $\epsilon \approx 0.08$, and then reaches a plateau, during which the amount increases very little, to reach approximately 35 vol% at $\epsilon = 0.2$.

3.3. Local analysis of the deformation mechanisms: a heterogeneous behavior

At the macro-scale, an EBSD analysis of the microstructure (Fig. 3) reveals a 100% β structure prior deformation, consistently with the SXR D information, and an average grain size of 46 microns.

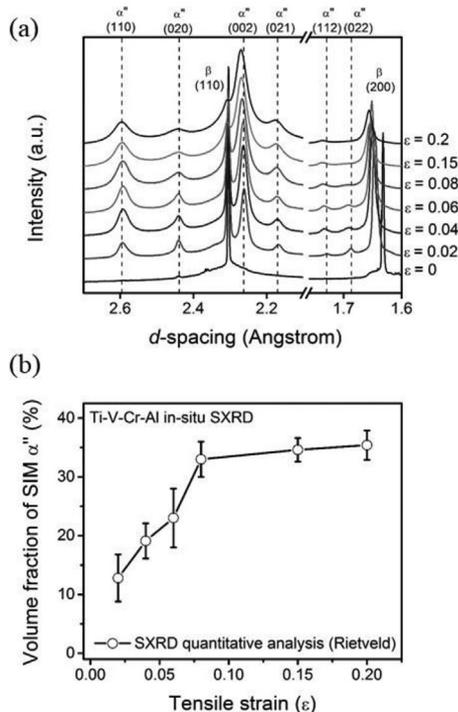


Fig. 2. In-situ synchrotron X-ray diffraction (SXR D) upon uniaxial tension. (a) Diffraction patterns for strains between 0 and 0.2. (b) Volume fraction of the α'' phase (quantified by Rietveld refinement) as a function of the tensile strain.

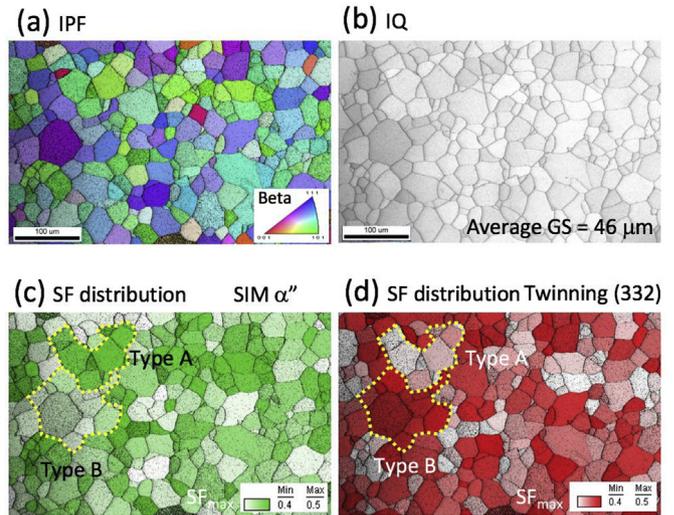


Fig. 3. EBSD mapping of the in-situ traction specimen before deformation. (a) Inversed pole figure, IPF. (b) Image quality, IQ. (c) Schmid factor ($0.4 < SF_{\text{max}} < 0.5$) distribution of SIM α'' along tensile direction. (d) Schmid factor ($0.4 < SF_{\text{max}} < 0.5$) distribution of $\{332\} < 113 >$ twinning system along tensile direction. Examples of groups of Type A grains and Type B are marked by yellow dash lines in (c) and (d). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

The color code refers to the calculated SF of the $\{332\} < 113 >$ twinning (in red) and to the one of the SIM formation, in green, calculated using the habit plane of the martensite. One can see that the grains are grouped, defining some zones that are more likely, based on the SF, to deform either by twinning or by formation of martensite. It can also be noted that when the grains are well oriented for one mechanism, the other mechanism is rather unlikely to occur. Therefore, further analyses were performed to identify the respective sequence of deformation mechanisms in the two populations of grains. The two populations are referred to in the following as “type A” grains, displaying high SF for SIM (TRIP), and “type B” grains displaying high SF for mechanical twinning (TWIP effect).

3.3.1. Deformation induced martensitic phase transformation (“Type A” grain)

For further investigation, a model “type A” grain is selected, and called grain A in the following. Plate-like deformation bands (Fig. 4a) are observed by SEI (secondary electron imaging) after *in-situ* tensile loading to $\epsilon = 0.03$. EBSD mapping identifies the nature of the bands as α'' martensite. It can be seen from Fig. 4a that one of the bands is composed of two orientations of α'' that are in twinning relationship. The orientation relationships between the α'' phase variants and β matrix are verified by pole figure projection (Fig. 4c and d). The classical Burgers relationship $(110)_{\alpha''} // (2-11)_{\beta}$ is found for the major SIM variant (green), but not found for purple one, confirming that the purple variant is obtained by twinning of the primary martensite (green variant). After releasing the tensile load, the martensite disappears (Fig. 4b), and a full β structure is restored, confirmed by EBSD mapping on the same zone. It shows that the martensitic phase transformation can be reversible in the early stage. In contrast, no mechanical twinning of beta phase was observed in the area for these deformation levels.

3.3.2. Stress induced twinning and secondary SIM (“Type B” grain)

In-situ SEM investigations are then performed to monitor the deformation of a grain, showing a high SF for mechanical twinning, denoted by Grain B hereafter.

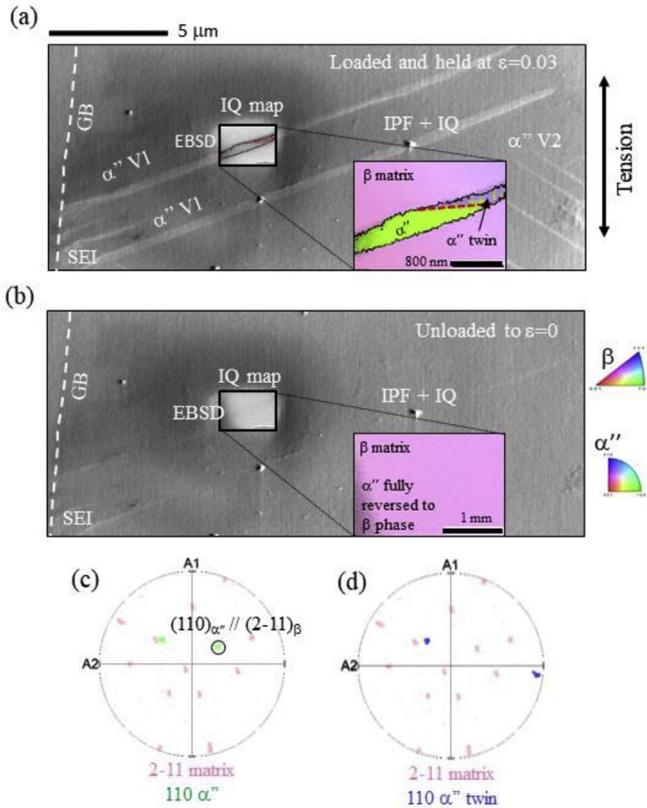


Fig. 4. Early stage in-situ investigation grain A. (a) SE imaging and IPF + image quality of the EBSD mapping at $\epsilon = 0.003$ (EBSD recorded in charge). (b) Sample unloaded to $\epsilon = 0$, SE image and EBSD mapping of the same zone. (c) Burgers classical relationship found between the matrix (pink) and the green α'' (marked by a black circle). (d) orientations of the α'' twin and the matrix, showing no Burgers relationship. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

SEI show that at yield (Fig. 5b), two straight parallel bands appear on the surface of Grain B, growing about 76° away from the tensile direction (vertical). At lower deformation (up to $\epsilon \approx 0.2$), deformation seems to proceed by band multiplication, before thickening of the bands takes over.

Deformation strain is held at $\epsilon \approx 0.1$ and $\epsilon \approx 0.2$ for EBSD mapping, and a final EBSD is performed on the fractured sample ($\epsilon \approx 0.35$). Phase maps are overlaid on the SE images (Fig. 5), and details of the orientation maps at the different stages can be found in the supplementary materials. Difficulties of indexation are noticed at the interfaces between bands and matrix, probably due to the shadow of the relief or to very fine and strained microstructures. The in-depth analysis of the nature of the deformation products, their orientation and surface fraction in the sample after rupture is then performed, and the results are given in Fig. 6a. For an easier identification, they are labelled T1 to T4 for the β -twins, and a1 to a3 for the martensitic variants.

As can be seen in Figs. 5 and 6, the strain-induced deformation bands are mainly identified as β twins belonging to the $\{332\}\langle 113\rangle$ twinning system (three twinning systems T1, T2 and T3, for a total surface fraction of 27.2%). A major twinning system T1 is observed, and one $\{112\}\langle 111\rangle$ twin (T4) is formed at the late stage of the deformation (Fig. 1 of supplementary material), with low surface fraction of 0.7%. Some martensite is detected too, mostly on the right side of the grain. Three α'' variants are found, with surface fractions of 2.3%, 1.3% and 6.7%. The a3 variant, it is the only one detected only after rupture (Fig. 1 of supplementary materials), unlike the other variants which are identified for lower strains.

Considering the indexed parts, the $\{332\}$ twins possess a higher volume fraction than the martensitic phase. The martensite surface area is also much lower than macroscopic SXR estimation (Fig. 2b). Yet, this is a local result, and an analysis of this zone with lower magnification leads to 22.9% (surface fraction) of martensite at failure, closer to the SXR results (Fig. 2 of supplementary material). By plotting the stereographic projections of the different features (Fig. 6c–e), classical crystallographic relationships are confirmed for the major T1 and the matrix, and for a1 variant and T1 but not for a1 and the matrix. This leads to the hypothesis that a1

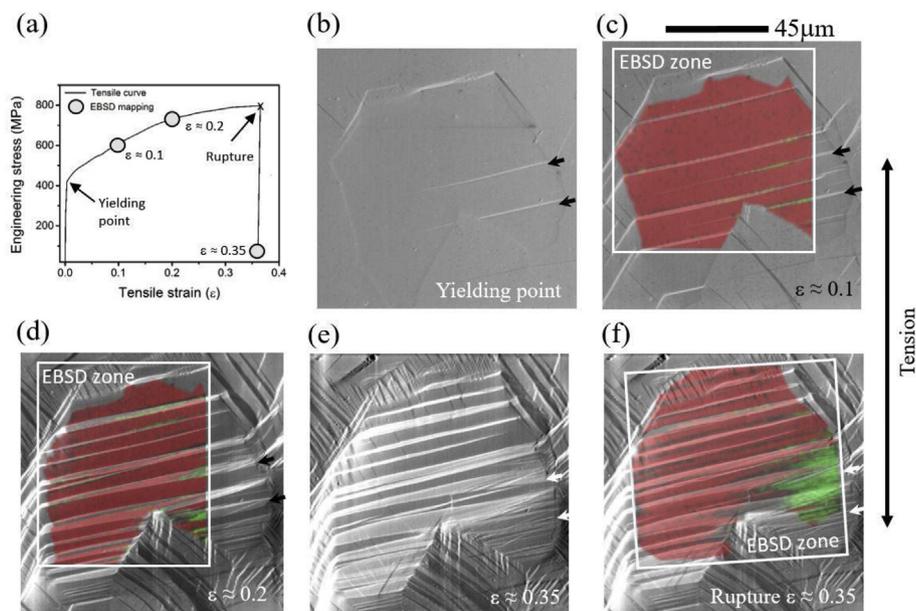


Fig. 5. In-situ investigation of the deformation in grain B. (a) corresponding in-situ stress/strain curve. (b–f) SE images at yielding, $\epsilon \approx 0.1$, $\epsilon \approx 0.2$, $\epsilon \approx 0.35$ and after rupture respectively (sample always under charge). The EBSD phase maps are superimposed to the SE images for (c), (d) and (f), with β in red and α'' in green. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

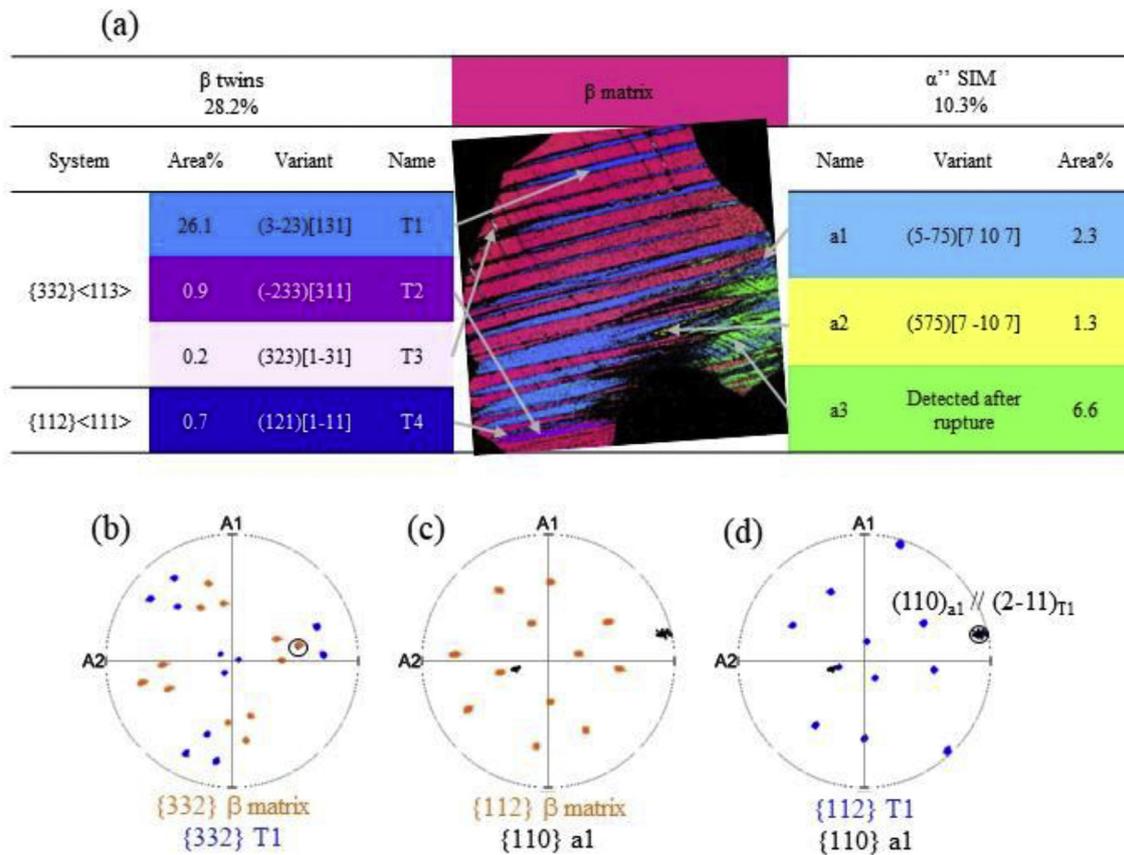


Fig. 6. Analysis of the twinning and martensite variants after rupture in grain B. (a) identification, distributions and area fractions of all the variants. (b) $\{332\}$ planes of the β matrix and T1 showing the twinning plan (black circle). (c) $\{211\}$ planes of the β matrix and $\{011\}$ planes of a1 showing no Burgers relationship. (d) $\{211\}$ planes T1 and $\{011\}$ planes of a1 displaying the Burgers relationship.

is a secondary deformation product obtained from the deformation of T1 and not the matrix. Similar results are found for a2, that does not fulfill the Burgers relationship with the matrix but with T1 (not displayed here).

3.3.3. Detailed microstructures of twins and martensite

An in-band microstructure is studied by TEM, to try to better understand the complexity of the secondary deformation mechanisms and the underlying phenomena. Grain B is selected, and the lift-out is performed after fracture, on a band with low confidence of index (black pixels in Fig. 7a). Fig. 7 shows the cross section of the band, where a step is observed at the surface. It is evidenced from the SAED patterns (Fig. 7b) that the microstructure is composed of a $\{332\}$ twin with internal secondary α'' phase. However, the α'' phase seems unstable, since SAED pattern on the left of Fig. 7b, taken on the same area after six months of “aging” at room temperature, shows that the α'' phase is actually reversed into its parent phase, the β $\{332\}$ twin.

3.3.4. Schmid factor analysis

Details of the SF, that led to the selection of grains A and B as model grains, are given in Fig. 8. It is completed with analysis of the experimentally observed deformation features (highlighted) and details of T1 are also given, as this system was shown to display internal secondary deformation features. The SF for the three best-oriented variants (highest SF) of $\{332\}$ twins, $\{112\}$ twins and α'' martensite are given. In all the cases, there is a $\{112\}$ twinning system which displays the highest SF of all systems. However, such twins are not observed, except in grain B, for large strains (detected

only in the last EBSD mapping). Apart from this twinning system, the mechanisms triggered in grains A and B fulfill the SF selection criterion: the formation of martensite is the favored mechanism in grain A and is indeed experimentally observed, similar to the $\{332\}$ twinning system for grain B, with the highest SF of 0.459 for the main variant T1 (3–23) [131]. The fact that the SF of martensite is not the highest one for the secondary deformation mechanism in T1, and yet it is the mechanism observed, may indicate that the SF rule is not respected for secondary deformation mechanisms. This is in line with the idea that secondary deformation mechanisms accommodate the mechanical contrast inside the grains, without any direct link with the macroscopic strain.

3.4. Correlation between the mechanical data and the analysis of the deformation mechanisms

Finally, the comparison between strain hardening rate and strain transforming products at two different scales is shown in Fig. 9. In Fig. 9a, results from macroscopic measurements, strain hardening from tensile test and α'' fraction from in-situ SXRD, are plotted as a function of tensile strain. The plateau reached by the martensitic fraction happens to correspond to the hump in the work-hardening rate. Microscopic evolutions of the area fractions of β twins and α'' martensite in grain B (TWIP/TRIP mode) are presented in Fig. 9b as a function of tensile strain. The increase in the twinned fraction is monotonic up to about 25 area% at rupture. In contrary the α'' fraction is very low and increases slowly until 20% and then strongly at the fractured stage. The difference between macroscopic and microscopic observations may confirm the

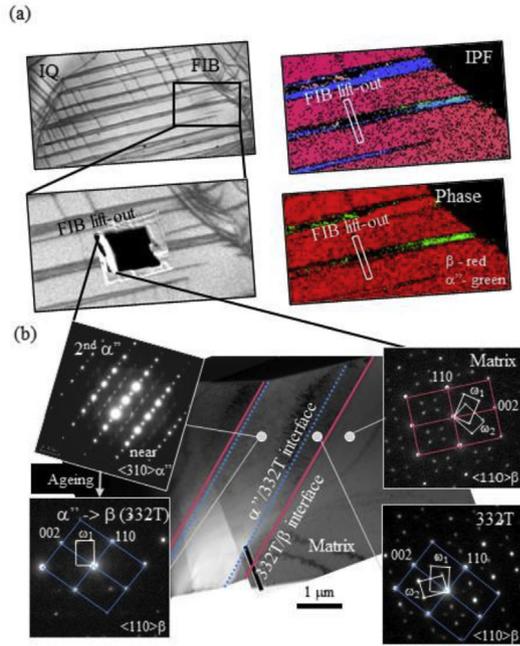


Fig. 7. TEM analysis of the profile of a deformation band in grain B. (a) EBSD IQ, IPF and phase map of the band before the liftout. (b) TEM bright field of the band, and diffraction patterns corresponding to the different zones of the band. Twinning interfaces are marked by a red line and interface between α'' and the β twin are marked by a blue line. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

preferential selection of local deformation mechanism according to the grain orientation.

4. Discussion

The tensile behavior coupled with *in-situ* analysis of the deformation mechanisms of a β -metastable Ti-alloy are reported in this paper. As expected from the shape of the tensile curve, a signature of strain transformable alloys with deformation processes related to TRIP and TWIP, stress induced martensite and twins are formed upon deformation, as indicated by the SXRD (Fig. 2), SEM (EBSD) (Figs. 4–6) and TEM analyses (Fig. 7). Yet, an EBSD analysis at the macro-scale prior deformation suggests that, depending on their orientation and so their Schmid factor, some grains may be more favorable for TRIP and some other for TWIP. This could indicate that, rather than the existence of a unique deformation sequence in

the alloy, each type of grain undergoes a different pattern. Therefore, the following discussion will focus on the “type A” and the “type B” ones. The different roles of the martensite, in the earlier deformation stage and in the late one, will be also discussed. Finally, the impact of this contrast, between the two populations of grains, will be discussed in the light of the mechanical properties and possible hardening mechanisms.

4.1. Investigation of the different behaviors observed in type A and type B grains

4.1.1. Selection of the primary deformation mechanism

The textural influence on mechanical twinning has been highlighted in several papers, through Schmid factor (SF) analysis [15–17]. However, this particular parameter has not been evaluated in case of potentially combined TRIP and TWIP effects, with subsequent questions on the twins/martensite interactions. As can be seen in Fig. 2, the β -grains at the initial state seem to be, based on the calculation of the SF, well oriented for one or the other mechanism, either TRIP or TWIP. Experimentally, it is confirmed that SF predicts with good accuracy which grain will TRIP or TWIP (at least as primary deformation mechanism). “Type A” grains, as the one investigated in Fig. 4, shows that the first deformation mechanism observed is TRIP, in good agreement with the calculation of the SF (Fig. 8). In this grain, up to $\epsilon = 0.03$, no twinning of the β -phase is found.

Similarly, in the grain investigated in Figs. 5–7 (“type B” grain), TWIP is the primary deformation mechanism, with the formation and multiplication of $\{332\}\langle 113 \rangle$ twins in the first stage. In grain B, the detected martensite is identified as a secondary deformation product (discussed later in section 4.1.2). At the end of the deformation process, up to 30% (surface fraction) of the grain is twinned, and less than 10% is indexed as martensite, well below the average value of 35% calculated on the macroscopic level by SXRD. This highlights the fact that different behaviors are found at the grain-size level, and the macroscopic data only cannot reflect on the variety and complexity of the local behaviors. Therefore, the history of the deformation, applying in every grain, cannot be treated as unique, but must be split into at least two stories, for the type A and type B grains in the alloy. The fact that both mechanisms can be triggered as primary deformation mechanisms also indicates that the critical resolved shear stresses (CRSS) required for TRIP and TWIP are similar, as is classically expected for TRIP/TWIP alloys. Indeed, if one of the mechanisms had a much lower CRSS, it would be triggered regardless of the grain orientation.

Products	Schmid factors							
	System Variant		Grain A		Grain B		T1	
			(hkl)[uvw]	SF	(hkl)[uvw]	SF	(hkl)[uvw]	SF
Twinning	332	1	(3 -2 3)[1 3 1]	0,429	(3 -2 3)[1 3 1]	0,457	(3 -2 3)[1 3 1]	0,453
		2	(3 2 3)[1 -3 1]	0,319	(-2 3 3)[3 1 1]	0,295	(-2 3 3)[3 1 1]	0,372
		3	(-2 3 3)[3 1 1]	0,243	(3 2 3)[1 -3 1]	0,271	(3 2 3)[1 -3 1]	0,177
	112	1	(1 2 1)[1 -1 1]	0,486	(1 2 1)[1 -1 1]	0,484	(1 2 1)[1 -1 1]	0,457
		2	(1 -2 1)[1 1 1]	0,428	(1 -2 1)[1 1 1]	0,392	(1 -2 1)[1 1 1]	0,312
		3	(1 -1 2)[1 -1 -1]	0,13	(2 -1 1)[-1 1 1]	0,191	(2 -1 1)[-1 1 1]	0,295
Martensite	1	(5 -7 5)[7 10 7]	0,486	(5 -7 5)[7 10 7]	0,452	(5 -7 5)[7 10 7]	0,41	
	2	(5 7 5)[7 -10 7]	0,484	(5 7 5)[7 -10 7]	0,452	(5 7 5)[7 -10 7]	0,406	
	3	(-5 5 7)[7 -7 10]	0,238	(-5 5 7)[7 -7 10]	0,283	(-5 5 7)[7 -7 10]	0,349	

Fig. 8. Schmid factors and variants of the deformation products of grain A and grain B. The colors correspond to the color-coded orientation of the features on the EBSD IPF images. The $\{3-23\}[131]$ twin (grey) is detected but not treated in a larger extent as its area fraction is very low. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

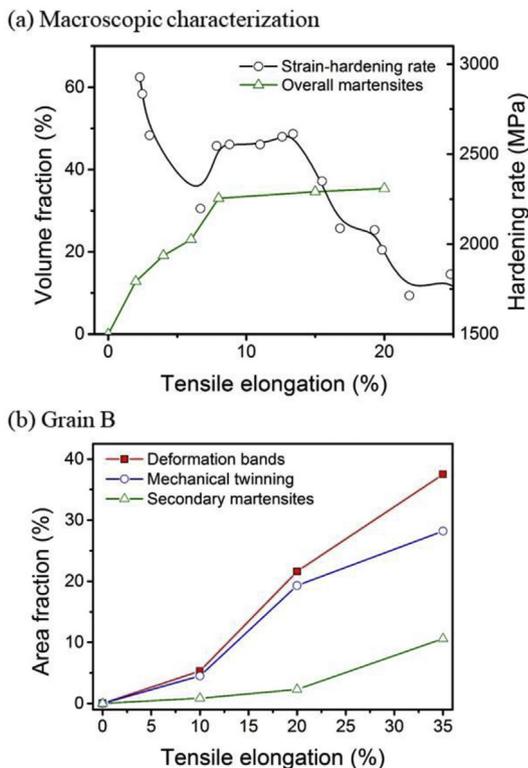


Fig. 9. (a) Evolution of the overall martensite volume fraction (SXR) and the work hardening rate as a function of strain. (b) Evolution of the various deformation features in grain B as a function of strain.

4.1.2. Formation of secondary deformation products

When increasing the strain in grain B (Figs. 5–7), deformation products other than $\{332\}\langle 113 \rangle$ twinning are observed: $\{112\}\langle 111 \rangle$ twinning is found, as well as martensite variants. The fact that $\{112\}\langle 111 \rangle$ twinning is not observed earlier in the alloy (see supplementary material for details), in spite of its high SF (Fig. 8) may be explained by a possible high CRSS, that prevented its earlier formation. Regarding the martensite, the indexed variants a1 and a2 do not fulfill the Burgers relationship with the matrix but with T1 (Fig. 7d), therefore they can be identified as a secondary deformation mechanism.

Taking a closer look at the location where the martensite is formed, it seems to mostly be coupled with other features, such as a grain boundary or a $\{332\}$ twin, with sometimes a very intricate structure for the latter case. This suggests that martensite is triggered at late deformation stages in the highly strained areas, to accommodate strong local strain fields.

Bands composed only of martensite (fully martensitic needles) are not found in this grain. Contrary to a1 and a2, detected at $\epsilon = 0.1$ and $\epsilon = 0.2$ in association with T1, a3 is observed in grain B only after rupture. This green variant, detected in several zones of grain B, has a twinning relationship with a1 and a2, and also a negative SF. This leads to the hypothesis that a3 is formed by twinning of a2 (previously indexed in the same zone in the grain), aiming at accommodating the backstress in the sample.

4.1.3. On the $\{332\}\langle 113 \rangle$ twinning

The formation of $\{332\}\langle 113 \rangle$ twins has been subjected to a lot of hypothesis, including shuffling, or martensitic mediation [23–25]. Yet, the controversy remains, as no “universal mechanism” is reached, each alloy presenting its own characteristic features. For this alloy, to get a better understanding of how the defects

form and interact together, one of the band, that is not easily indexed, of the fractured sample, was looked at by TEM. One deformation step before, parts on the right side of the band was indexed as martensite (a1), and the left side of the band was indexed as T1.

Bright field images show that the band is actually composed of several components stacked on top of each other. The central and largest band was unambiguously indexed as orthorhombic martensite in $\{310\}$ zone axis. It is surrounded by one band with $\{332\}\langle 113 \rangle$ twinning orientation relationship on each side, making the transition with the matrix.

This result is the opposite of what was observed in several papers [23–25], where the boundary between a $\{332\}\langle 113 \rangle$ twin and the matrix was made of orthorhombic martensite, more or less well defined. Results from the literature lead to the hypothesis that the formation of $\{332\}\langle 113 \rangle$ twins could be mediated by martensitic phase transformation. In the present case, several hints suggest that this scenario is not happening. First, the martensite is contained in the twin. Besides, the interface between the martensite and the twin is not parallel to the interface between the twin and the matrix. This indicates that the twin formed first, and that the martensite is a deformation sub-product, in good agreement with the EBSD data. Finally, the sample was analyzed again after 6 months at room temperature (“aged” diffraction pattern in Fig. 7). The new TEM analysis of the “aged” sample shows that the martensite needle has transformed back into a bcc structure, the latter having the same orientation as the neighboring twin, and not the matrix. The martensite therefore reverted into its parent structure: the $\{332\}\langle 113 \rangle$ twin.

The deformation sequence observed here does not aim at being universal, since it is important to keep in mind that all the Ti β -metastable alloys with different compositions have a different sensitivity for the TRIP and the TWIP mechanism. But it shows that the mechanisms suggested, the martensitic mediation of twinning, although undeniable in the reported cases, also cannot be extended to the $\{332\}\langle 113 \rangle$ in general.

4.2. Understanding the deformation mechanisms

4.2.1. Correlation between the microstructural investigations and the tensile testing curve

Fig. 1 shows that the tensile behavior can be seen as made of two different domains. The first one goes up to about $\epsilon \approx 0.12$, and the second one goes from that point on. In the first stage, the work-hardening rate increases a lot, and decreases in the second one.

The first deformation stage is also marked by a strong increase of the quantity of martensite, as indicated by the SXR data (Fig. 2), showing a raise from 0% (initial state, undeformed sample) to about 30%. The shape of the tensile curve is characteristic of alloys forming SIM with the double yielding, observed between $\epsilon \approx 0.055$ and $\epsilon \approx 0.12$. It is usually considered that the second yielding corresponds to the elastic deformation of the martensite that was formed during the first stage (here up to $\epsilon \approx 0.055$). This is in good agreement with the fact that according to SXR data, the fraction of martensite in the material reaches a plateau at about 10% of deformation, which corresponds to the beginning of the hump in the work-hardening rate. Yet, as the present alloy is not purely superelastic but TRIP/TWIP, the mechanisms associated with this step combines elastic deformation of the martensite, but also twinning and dislocation glide.

The first deformation domain therefore seems to be controlled by two “independent” primary deformation mechanisms, twinning and SIM, each of them occurring in different grains (type A and type B).

During the second deformation stage, the amount of martensite

increases very little. Considering this slight increase and the discussion of the previous part, it can be assumed that the martensite formed during that stage is a secondary deformation product, and is formed to accommodate local stress fields, explaining the much smaller quantity. This also explains the rather heterogeneous repartition of the martensite in the grain, mostly localized in the twins or at the grain boundaries, which are locations expected to be under higher strain levels.

4.2.2. Towards a two-levels composite effect

The study of the grains A and B brought a lot of information on the various behaviors observed in the grains. The first major point is that there is a heterogeneity between the grains depending on their orientation. Some of them are more favorably oriented for TRIP and some others for TWIP, therefore grains deforming by TWIP are lying next to grains deforming by TRIP. However, the consequence of one or the other mechanism is not the same from a mechanical point of view. In type-B grains, the refinement of the microstructure by twinning creates hardening via the dynamic Hall-Petch law [32]. Twin boundaries act as barriers to gliding dislocations, consequently reducing their mean free path, and these grains harden. In comparison, the role of martensite is still under discussion, as it is classically considered as a soft phase, with a modulus lower than the one of the bcc phase. Besides, as was shown in a recent study, martensite may not act as a strong barrier for gliding dislocations, in comparison with twin boundaries [33]. It could however participate in the hardening by acting as dislocation source, and still contribute to hindering the dislocation glide. Overall, the hardening is expected to be different in type-A grains and type-B grains, leading to a first grain-level type of heterogeneities. The second point is that in type B grains (favorable for TWIP), martensite can form to accommodate the strong local strain fields, at twins or at grain boundaries, that may otherwise lead to earlier failure of the sample. Therefore, heterogeneities are observed at two different levels. The first one is the level of individual grains or groups of grains, and the second one is the intragranular scale. Thus, the distinct yet complementary roles of the two main deformation mechanisms TRIP and TWIP in type A and B grains may be used to explain the outstanding ductility and UTS in this alloy. It is well known that both mechanisms, taken individually or together, allow the beta structures to reach better mechanical properties, compared to simple dislocation glide [7,14,16,17,34,35]. Two main effects are used to explain this improvement: the dynamic Hall-Petch effect and the composite effect, which relates to the co-deformation of the various phases. This second effect seems of particular interest in this case, considering the two levels of heterogeneities discussed before. There is therefore a two-level composite effect observed in this alloy. The first one is an intergranular mechanical contrast between harder grains and softer grains. The second one is the intragranular mechanical contrast, seen between the matrix and the deformation products – harder for twins, softer for martensite. This architectural strain distribution may explain the excellent work-hardening capability and ductility of the alloy.

5. Conclusion

In-situ studies on the heterogeneous nature of deformation in a strain-transformable Ti-V-Cr-Al alloy are reported. The multi-scale analysis of the deformation mechanisms occurring in this alloy allowed to confirm the deformation mechanisms TRIP and TWIP, and the focus is put on the heterogeneity of the different zones of the sample, which depends highly on the grain orientation with respect to the tensile axis. This heterogeneous microstructure results in complementary co-deformation of the material at two

different scales (intragranular and intergranular). Finally, with the help of *in-situ* techniques, the behavior of the martensite could be accurately investigated. An important result of this study is that, based on their orientation, grains seem to prefer one or the other deformation mechanism between TRIP and TWIP. Two different behaviors, twinning and martensitic transformation, are thus observed in the primary stages of the deformation, each of them for a different group of grains. This coincides well with a fast increase of the martensite fraction, found in the form of needles in the grains favorably oriented, that reaches about 30% for $\epsilon \approx 0.12$. In the latter stage of the deformation, the overall martensitic content stabilizes, even though it is still formed in small amounts in TWIP-favored grains as secondary mechanism, to accommodate the highly strained areas. These results suggest also that there is, for this alloy, no unique deformation path, but rather two parallel scenarios. It is suggested that the exceptional mechanical properties of this alloy, a yield strength of 420 MPa, a UTS of almost 1200 MPa and a uniform elongation of 35%, can be analyzed as the result of the multi-scale heterogeneities and co-deformation of the various deformation features of this material.

Acknowledgements

This work was supported by the French Agence Nationale de la Recherche, on the ANR TiTWIP. The authors acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for provision of synchrotron radiation facilities and would like to thank Andy Fitch for assistance in using the beam line ID22.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.003>.

References

- [1] F. Sun, J.Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E.F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P.J. Jacques, F. Prima, A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility, *Scr. Mater.* 94 (2015) 17–20, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.09.005>.
- [2] M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P.J. Jacques, 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.* 66 (2012) 749–752, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.049>.
- [3] C. Brozek, F. Sun, P. Vermaut, Y. Millet, A. Lenain, D. Embury, P.J. Jacques, F. Prima, A β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: design and mechanical properties, *Scr. Mater.* 114 (2016) 60–64, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.11.020>.
- [4] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys, *Acta Mater.* 54 (2006) 2419–2429, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.01.019>.
- [5] T. Grosdidier, M.J. Philippe, Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 291 (2000) 218–223, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00921-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00921-7).
- [6] X.H. Min, K. Tsuzaki, S. Emura, K. Tsuchiya, Enhancement of uniform elongation in high strength Ti–Mo based alloys by combination of deformation modes, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4569–4578, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.071>.
- [7] X. Min, X. Chen, S. Emura, K. Tsuchiya, Mechanism of twinning-induced plasticity in β -type Ti–15Mo alloy, *Scr. Mater.* 69 (2013) 393–396, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.027>.
- [8] R.J. Talling, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, On the mechanism of superelasticity in Gum metal, *Acta Mater.* 57 (2009) 1188–1198, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.013>.
- [9] M. Ahmed, D. Wexler, G. Casillas, O.M. Ivasishin, E.V. Pereloma, The influence of β phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti–10V–3Fe–3Al alloy, *Acta Mater.* 84 (2015) 124–135, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.043>.
- [10] R.P. Kollu, W.J. Joost, S. Ankem, Phase stability and stress-induced transformations in beta titanium alloys, *JOM* 67 (2015) 1273–1280, <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1411-y>.
- [11] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga, General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters,

- Scr. Mater. 55 (2006) 477–480. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.022>.
- [12] D. Raabe, B. Sander, M. Friák, D. Ma, J. Neugebauer, Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: theory and experiments, *Acta Mater.* 55 (2007) 4475–4487. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.04.024>.
- [13] M. Besse, P. Castany, T. Gloriant, Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: a comparative study on the oxygen influence, *Acta Mater.* 59 (2011) 5982–5988. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.006>.
- [14] P. Castany, A. Ramarolahy, F. Prima, P. Laheurte, C. Curfs, T. Gloriant, In situ synchrotron X-ray diffraction study of the martensitic transformation in superelastic Ti-24Nb-0.5N and Ti-24Nb-0.5O alloys, *Acta Mater.* 88 (2015) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.014>.
- [15] E. Bertrand, P. Castany, I. Péron, T. Gloriant, Twinning system selection in a metastable β -titanium alloy by Schmid factor analysis, *Scr. Mater.* 64 (2011) 1110–1113. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.02.033>.
- [16] X. Min, S. Emura, X. Chen, X. Zhou, K. Tsuzaki, K. Tsuchiya, Deformation microstructural evolution and strain hardening of differently oriented grains in twinning-induced plasticity β titanium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 659 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.105>.
- [17] X. Zhou, X. a Min, S. Emura, K. Tsuchiya, Accommodative 332(113) primary and secondary twinning in a slightly deformed β -type Ti-Mo titanium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 684 (2017) 456–465. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.025>.
- [18] X. Ji, S. Emura, X. Min, K. Tsuchiya, Strain-rate effect on work-hardening behavior in β -type Ti-10Mo-1Fe alloy with TWIP effect, *Mater. Sci. Eng. A.* 707 (2017) 701–707. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.055>.
- [19] X.H. Min, K. Tsuzaki, S. Emura, K. Tsuchiya, Heterogeneous twin formation and its effect on tensile properties in Ti–Mo based β titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 554 (2012) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.009>.
- [20] A.G. Crocker, Twinned martensite, *Acta Metall.* 10 (1962) 113–122. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90056-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90056-1).
- [21] H. Tobe, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Origin of 332 twinning in metastable β -Ti alloys, *Acta Mater.* 64 (2014) 345–355. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.048>.
- [22] T. Kawabata, S. Kawasaki, O. Izumi, Mechanical properties of TiNbTa single crystals at cryogenic temperatures, *Acta Mater.* 46 (1998) 2705–2715. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00475-8).
- [23] M.J. Lai, C.C. Tasan, D. Raabe, On the mechanism of 332 twinning in metastable β titanium alloys, *Acta Mater.* 111 (2016) 173–186. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.040>.
- [24] B. Chen, W. Sun, Transitional structure of 332(113) β twin boundary in a deformed metastable β -type Ti-Nb-based alloy, revealed by atomic resolution electron microscopy, *Scr. Mater.* 150 (2018) 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.009>.
- [25] P. Castany, Y. Yang, E. Bertrand, T. Gloriant, Reversion of a parent {130}(310) α' martensitic twinning system at the origin of {332}<113> β twins observed in metastable β titanium alloys, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 245501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.245501>.
- [26] F. Sun, J.Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Laillé, P. Castany, C. Curfs, P.J. Jacques, 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.* 61 (2013) 6406–6417. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.019>.
- [27] J. Zhang, C.C. Tasan, M.J. Lai, A.-C. Dippel, D. Raabe, Complexion-mediated martensitic phase transformation in Titanium, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14210.
- [28] M.J. Lai, C.C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L.F. Huang, D. Raabe, Origin of shear induced β to ω transition in Ti–Nb-based alloys, *Acta Mater.* 92 (2015) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.040>.
- [29] J.Y. Zhang, J.S. Li, Z. Chen, Q.K. Meng, F. Sun, B.L. Shen, Microstructural evolution of a ductile metastable β titanium alloy with combined TRIP/TWIP effects, *J. Alloy. Comp.* 699 (2017) 775–782. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.394>.
- [30] J. Gao, Y. Huang, D. Guan, A.J. Knowles, L. Ma, D. Dye, W.M. Rainforth, Deformation mechanisms in a metastable beta titanium twinning induced plasticity alloy with high yield strength and high strain hardening rate, *Acta Mater.* 152 (2018) 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.035>.
- [31] C. Brozek, F. Prima, Y. Millet, B. Peltier, Turbomachine Part Comprising an Alloy Based on Titanium, WO2016066955, n.d.
- [32] L. Remy, Kinetics of f.c.c. deformation twinning and its relationship to stress-strain behaviour, *Acta Metall.* 26 (1978) 443–451. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90170-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90170-0).
- [33] M.J. Lai, T. Li, D. Raabe, ω phase acts as a switch between dislocation channeling and joint twinning- and transformation-induced plasticity in a metastable β titanium alloy, *Acta Mater.* 151 (2018) 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.03.053>.
- [34] S. Hanada, T. Yoshio, O. Izumi, Effect of plastic deformation modes on tensile properties of beta titanium alloys, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 27 (1986) 496–503. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.27.496>.
- [35] Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, F. Prima, S.J. Li, Y.L. Hao, T. Gloriant, Characterization of the martensitic transformation in the superelastic Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy by in situ synchrotron X-ray diffraction and dynamic mechanical analysis, *Acta Mater.* 88 (2015) 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.039>.

Annexe 8 : Proceeding Titanium 2019 – “Strain-hardenability of new strengthened TRIP/TWIP titanium alloys”

Y. Danard, L. Liliensten, F. Sun, P. Vermaut, I. Freiherr Von Thüngen, G. Martin, N. Bozzolo, F. Prima

Strain-hardenability of new strengthened TRIP/TWIP titanium alloys

Y. Danard^{a,b}, L. Liliensten^{a,1}, F. Sun^a, P. Vermaut^a, I. Freiherr Von Thüngen^c, G. Martin^d, N. Bozzolo^e, F. Prima^a

^a PSL Research University, Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS UMR 8247, 75005 PARIS, France

^b TIMET Savoie, 62 Avenue Paul Girod, 73400 Ugine, France

^c SAFRAN TECH, Rue des Jeunes Bois, Châteaufort - CS 80112 - 78772 Magny-Les-Hameaux, France

^d Université Grenoble Alpes, CNRS UMR 5266, Grenoble INP, Laboratoire SIMaP, Grenoble, 38000, France

^e MINES ParisTech, PSL - Research University, CEMEF - Centre de mise en forme des matériaux, CNRS UMR 7635, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

¹ Present address: Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany

Abstract

A new Ti-Cr based alloy has been developed to reach a TWIP (Twinning Induced Plasticity) effect as the main deformation mechanism. This new composition, involving Fe addition, was derived from a classical TRIP/TWIP alloy Ti-8.5Cr-1.5Al (wt%) (TCA). The main objective is to achieve an optimized strength/hardenability combination by limiting the TRIP (TRansformation Induced Plasticity) effect whose critical resolved shear stress lowers the plasticity threshold. This new alloy Ti-7Cr-1Al-xFe (wt%) (TCAF) displays excellent mechanical properties, with an increased yield strength (with respect to TCA alloy), a very high work-hardening rate and an extremely high fracture strength (UTS=1415MPa), while maintaining an excellent ductility ($\epsilon=0.38$ at fracture). Both mechanical (tensile tests) and microstructural characterization at different scales (EBSD, XRD) have been performed, evidencing a dense network of fine $\{332\}\langle 113 \rangle$ mechanical twins as well as the presence of stress-induced martensite plates at twins intersections, as a secondary mechanism.

Introduction

Titanium alloys are increasingly attractive for industrial applications such as aerospace due to their specific properties [1]. However, to fully reach their potential for advanced applications, their ductility (typically below 15%) and their strain-hardening have to be significantly increased. Recently, a new family of β -metastable titanium alloys has been developed, where the combination of TRIP (TRansformation Induced Plasticity), TWIP (Twinning Induced Plasticity) and dislocation glide improve these mechanical properties (ductility around 40% and high work-hardening) [2-12]. Based on the "d-electron alloy design", initially developed by Morinaga et al. [13-15], the chemical stability of the β phase can be predicted and new "strain transformable" titanium alloys are designed [2]. These new mechanical properties provide a new area of applications for titanium alloys in aerospace, for instance for components with increased capability to endure damage. Over the last few years, several new TRIP/TWIP titanium alloys have been developed and reported in the literature [2-12]. However, their yield stress generally remains rather low (typically below 600MPa) [2-6,16]. As frequently reported before, the maximum stress required to trigger the martensitic transformation (orthorhombic martensite) is limited [17]. As a consequence, our approach consists in limiting the TRIP effect to improve the yield strength while preserving both strain-hardening rate and uniform ductility. A new alloy, with the following composition Ti-7Cr-1Al-xFe (TCAF)* (wt%), is thus derived from this design strategy, using Fe as a strong β stabilizer to delay the TRIP effect. In addition, Fe is well-known to be an efficient solute strengthening element in Ti-alloys, which can help to further improve the yield strength. The suggested composition is then compared in what follows with a reference alloy whose composition is Ti-8.5Cr-1.5Al (TCA) (wt%) to evaluate only the influence of Fe addition. TCA, reported in our previous studies, is known to be a conventional TRIP/TWIP titanium alloy [18].

Material and experiments

Lab-scale melted TCAF and TCA buttons (200g) were prepared using a tungsten arc-melting furnace under high-purity Ar atmosphere. Ingots were solution-treated at 1173 K for 30 minutes and then water quenched. Specimens were then cold rolled to manufacture sheets, 0.65mm thick, corresponding to a thickness reduction of 80%. Cold-rolled sheets were re-heat treated in the β domain at 1083 K under high purity Ar atmosphere and then water quenched. Thus, the specimens exhibited a fully β recrystallized microstructure with an average grain size of 100 μ m. Tensile specimens are then extracted from the metal-sheets with gauge dimensions of 50 x 5 x 0.65 mm³. Uniaxial tensile tests were carried out at room temperature using an INSTRON5966 machine with a 10kN load cell and an external extensometer with a gauge length of 10mm, at a strain rate of $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. X-ray diffraction measurements were collected on fractured specimens, using a Bruker Endeavor D8 X-ray diffractometer mounted in the Bragg-Brentano configuration with a Co anode (0.6 mm x 10.5 mm line focus, 35 kV, 28 mA). A TCAF 5% deformed sample was electropolished using a solution of 2-butoxyethanol (C₆H₁₄O₂), methanol (CH₃OH), perchloric acid (HClO₄) and hydrochloric acid (HCl), held at 278 K. Then, electron backscattered diffraction (EBSD) was

performed on the TCAF deformed specimen, using a Bruker Crystalign system mounted onto a Zeiss SUPRA40 field emission gun scanning electron microscope operating at 20kV, with a step size of 94 nm.

Results and discussion

Tensile true stress-true strain curves and the associated work-hardening rates as a function of strain of both TCA and TCAF are presented in Fig. 1. The mechanical properties extracted from Fig. 1 are summarized in Table 1. TCA alloy exhibits typical mechanical properties of TRIP/TWIP titanium alloys commonly found in the literature [2-4] with a combination of high strength (UTS=1100MPa) and high ductility (uniform deformation of 0.42) resulting from a large strain-hardening. TCA stress-strain and work-hardening rate curves show a non-monotonous evolution, involving a typical plateau, due to the activation of different deformation mechanisms, as classically observed in materials with multiple plasticity phenomena [19-21]. The work-hardening rate curve can be split into two domains. In the first stage, from the yield strength to the hump vertex ($\epsilon=0.15$), the work-hardening rate increases significantly and in the second stage, from the vertex to the fracture, it slowly decreases. The shape of the curve is characteristic of TRIP/TWIP titanium alloys, where the first stage corresponds to a combination of strain-induced α'' precipitation, nucleation/growth of twins and dislocation glide. The end of the plateau, corresponding to the vertex on the work-hardening curve, is considered to be the signature of the beginning of plastic deformation of the martensite created during the first stage [22-24]. Liliensten *et al.* followed the deformation of such an alloy with SXR (Synchrotron X-Ray diffraction) and, showed that the volume fraction of martensite strongly increases during the first stage and then exhibits a slight increase during the second stage. Thus it is assumed that the martensite is mainly formed during the first stage and its volume fraction does not change significantly in the following stage [6].

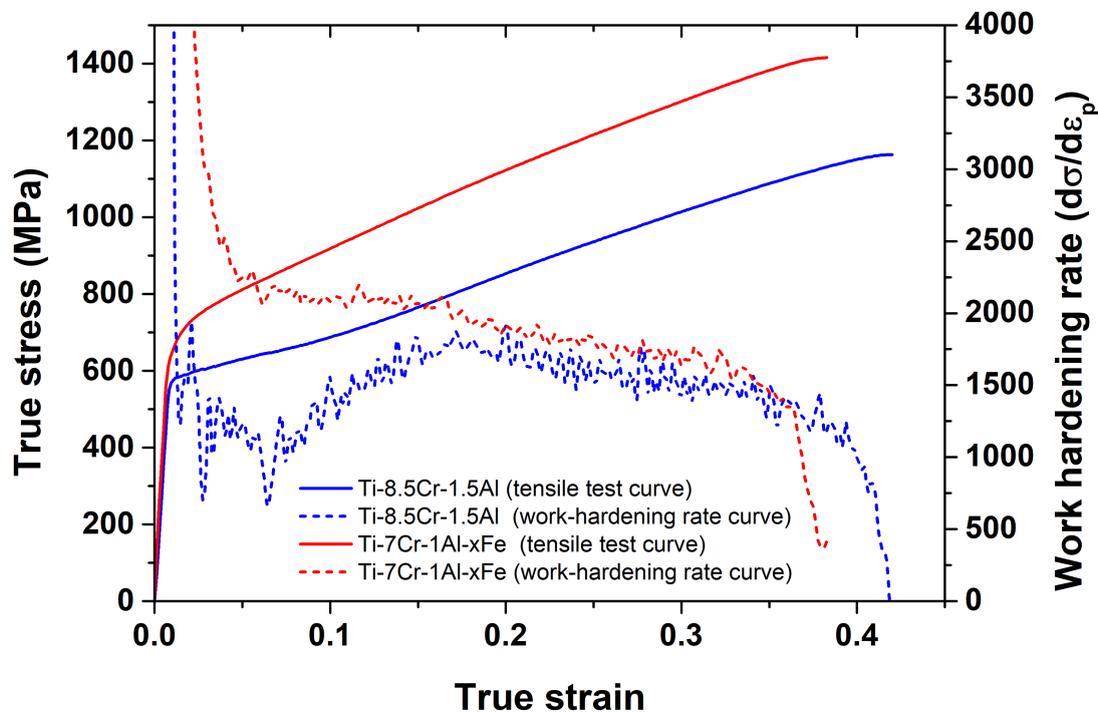


Figure 1 : Tensile true stress-true strain curve of Ti-8.5Cr-1.5Al (wt%) in blue and Ti-7Cr-1Al-xFe (wt%) in red, tested at room temperature at a strain rate of $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Corresponding work-hardening rate curves as a function of true strain are plotted with dashed lines.

The newly designed alloy, namely TCAF, exhibits excellent mechanical properties with an increase of the yield strength ($YS=650\text{MPa}$) of 80 MPa compared to TCA with same grain size for both alloys, a very high ultimate tensile strength (UTS=1415MPa) and a high work-hardening rate. The improvement of these mechanical properties does not lead to a large loss of ductility (0.38 in uniform deformation). In addition to the substantial yield strength increase, the main feature of this alloy appears to be its remarkable high strain-hardening. The difference between the ultimate tensile strength and the yield strength (expressed in true stress) for the TCAF is about 765 MPa compared to 590 MPa for the TCA. This value is one of the highest found in the literature in comparison with other β -metastable titanium alloys [2,3,6]. It is worth noting that the TCAF tensile curve shape significantly differs from that of the TCA alloy. Work-hardening rate as a function of strain shows a monotonous decrease, similar to the second stage of usual TRIP/TWIP titanium alloys curves as presented previously. Nevertheless, the work-hardening rate and the stress of TCAF remains larger than, or equal to, the TCA for a given strain value. The difference of shape between TCA and TCAF tensile curves, in particular the absence of plateau for TCAF, where the martensite is supposed to form in large amount, may indicate a difference of deformation mechanisms for TCAF compared to usual TRIP/TWIP titanium alloys such as TCA. These tensile curves suggest that the TRIP effect is no longer the main deformation mechanism in the TCAF, as purposely designed, leading to a yield strength improvement in comparison to TCA without too much impact on the elongation to fracture.

Tableau 1 : Summary of the room temperature tensile properties of Ti-8.5Cr-1.5Al and Ti-7Cr-1Al-xFe tested at a strain rate of $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Alloy (wt%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	UTS (MPa)	ϵ_{uni}	UTS-YS(MPa)
Ti-8.5Cr-1.5Al (TCA)	570	1160	0.42	590
Ti-7Cr-1Al-xFe (TCAF)	650	1415	0.38	765

XRD diffractograms, shown in Fig.2, are recorded on the surface of fractured tensile specimens for both alloys. Martensite (α'') is clearly detected for TCA but seems to provide much weaker diffracted intensities for TCAF, which confirms the hypothesis made when looking at the shape of the tensile curves, namely that the absence of the plateau indicates that the TRIP effect is not the main deformation mechanism for this alloy. These results also show that martensite transformation is not taking place in large proportions at later stages during the deformation of TCAF. If there is any strain-induced martensite in this alloy, the TRIP effect remains a minor deformation mechanism. It can also be noted that the $(200)_{\beta}$ peak, supposed to be at 66° , is not visible, probably because of the sample texture before and introduced during deformation.

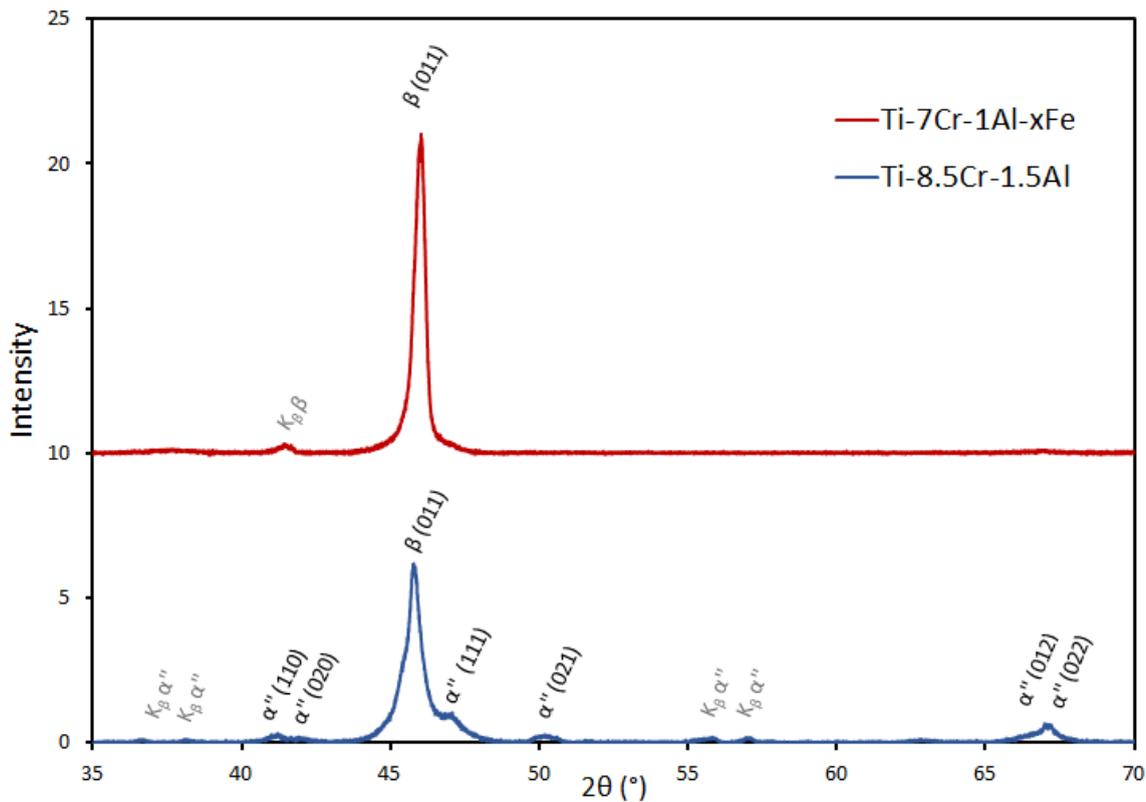


Figure 2 : XRD pattern of Ti-8.5Cr-1.5Al (wt%) in blue and Ti-7Cr-1Al-xFe (wt%) in red, recorded on fractured specimens

EBSM maps of TCAF specimen deformed to a tensile strain of 0.05 are presented in Fig.3. EBSD measurements show that the strain is accommodated by a dense network of twins indexed as $\{332\}\langle 113 \rangle$ in some of the β phase grains. It is admitted in the literature that this profuse twinning reduces the dislocations mean free path, leading to a dynamic Hall-Petch effect, which can account for the high work-hardening of TRIP/TWIP titanium alloys [25].

EBSM phase map seems to exhibit no bands of α'' in the β -matrix similar to the martensite needles of TRIP alloys but shows the presence of α'' within the twins, and especially at the intersection of twin variants. Therefore, in this alloy, α'' martensite, hardly visible on the XRD diffractogram because of its small size and low volume fraction, is not observed as a primary deformation mechanism but is revealed by EBSD as a secondary one. These observations confirm the hypothesis made from the tensile curves, namely, in TCAF, α'' appears only as a secondary deformation mechanism with a very limited volume fraction, typically like in the second stage of usual TRIP/TWIP titanium alloys.

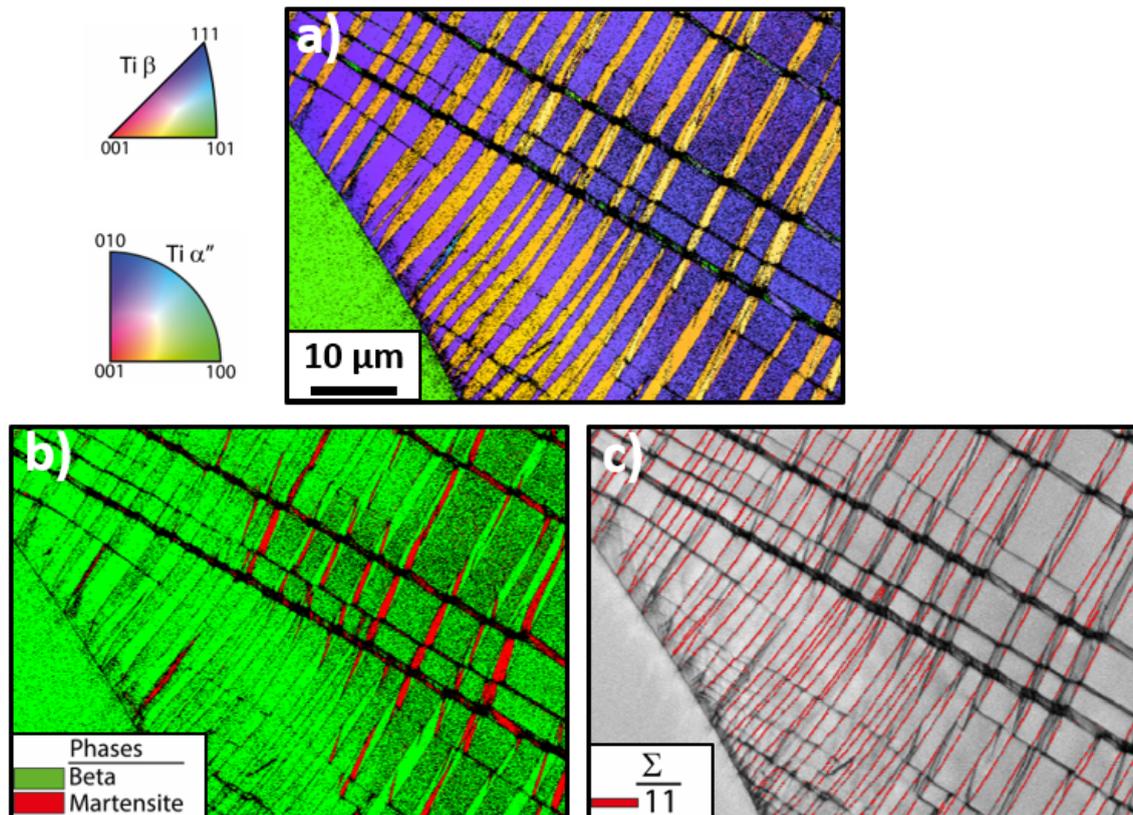


Figure 3 : EBSD analysis of Ti-7Cr-1Al-xFe (wt%) on 5% deformed sample. The tensile axis is horizontal (X axis of the X-Y map). (a) Orientation map with colors indicating the crystallographic direction parallel to the vertical Y axis, as defined onto the standard triangles. (b) Phase map, (c) map of the image quality index of Kikuchi patterns with $\{332\}\langle 113\rangle$ twin boundaries (CSL $\Sigma 11$) plotted red

The addition of Fe in the TCAF seems to have stabilized the β phase, leading to an increase of the critical shear stress required to form α'' and thus explains the delay of the TRIP effect. α'' appears as a secondary deformation mechanism and does not limit the yield strength improvement. Lai *et al.* showed that α'' may be the soft phase in these materials, where α'' plates can be cut through by dislocation moving and twin propagation [26]. Regarding the previous conclusion, martensite transformation appears to be an accommodation mechanism taking place at high stress concentration locations, which can contribute to explain the high ductility of TCAF combined with a very high stress level at fracture. These first results open new promising outcomes in the design strategy of TRIP/TWIP titanium alloys, involving fine tuning of mechanical twins as the main strengthening effect and martensitic transformation as an accommodation mechanism.

Conclusion

A new solid-solution strengthened TRIP/TWIP titanium alloy, Ti-7Cr-1Al-xFe, is proposed and the relationship between mechanical properties and deformation mechanisms is highlighted with reference to a conventional TRIP/TWIP alloy Ti-8.5Cr-1.5Al (TCA).

By stabilizing the β phase with Fe addition, it appears that the TRIP effect is triggered only as a secondary deformation mechanism. Combined with its strengthening behavior, the addition of Fe leads to an improvement of the yield strength by 80MPa and a higher work-hardening with a 765MPa difference between the yield strength and the ultimate tensile strength, compared to only 590MPa for TCA (expressed in true stress). The absence of TRIP effect as a primary deformation mechanism is clearly seen on the TCAF work-hardening curve with the suppression of the first stage, compared to the TCA curve. In this alloy, α'' , supposed to be the softer phase, is believed to act as an accommodation mechanism and helps to keep a good ductility, while the dense network of thin $\{332\}\langle 113\rangle$ twins produces a high work-hardening rate thanks to a dynamic Hall-Petch effect.

References

*patent pending

- [1] D. Banerjee, J.C. Williams, *Acta Materialia* 61 (2013) 844–879.
- [2] M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P.J. Jacques, F. Prima, *Scripta Materialia* 66 (2012) 749–752.
- [3] C. Brozek, F. Sun, P. Vermaut, Y. Millet, A. Lenain, D. Embury, P.J. Jacques, F. Prima, *Scripta Materialia* 114 (2016) 60–64.

- [4] F. Sun, J.Y. Zhang, M. Marteleur, C. Brozek, E.F. Rauch, M. Veron, P. Vermaut, P.J. Jacques, F. Prima, *Scripta Materialia* 94 (2015) 17–20.
- [5] F. Sun, J.Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Laillé, P. Castany, C. Curfs, P.J. Jacques, F. Prima, *Acta Materialia* 61 (2013) 6406–6417.
- [6] L. Liliensten, Y. Danard, C. Brozek, S. Mantri, P. Castany, T. Gloriant, P. Vermaut, F. Sun, R. Banerjee, F. Prima, *Acta Materialia* 162 (2019) 268–276.
- [7] J. Zhang, J. Li, G. Chen, L. Liu, Z. Chen, Q. Meng, B. Shen, F. Sun, F. Prima, *Materials Characterization* (n.d.).
- [8] L. Ren, W. Xiao, C. Ma, R. Zheng, L. Zhou, *Scripta Materialia* 156 (2018) 47–50.
- [9] S. Sadeghpour, S.M. Abbasi, M. Morakabati, A. Kisko, L.P. Karjalainen, D.A. Porter, *Scripta Materialia* 145 (2018) 104–108.
- [10] M. Ahmed, D. Wexler, G. Casillas, O.M. Ivasishin, E.V. Pereloma, *Acta Materialia* 84 (2015) 124–135.
- [11] X. Min, X. Chen, S. Emura, K. Tsuchiya, *Scripta Materialia* 69 (2013) 393–396.
- [12] P. Castany, T. Gloriant, F. Sun, F. Prima, *Comptes Rendus Physique* (2018).
- [13] M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga, *Scripta Materialia* 55 (2006) 477–480.
- [14] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, *Materials Science and Engineering: A* 243 (1998) 244–249.
- [15] M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone, H. Adachi, *Sixth World Conference on Titanium III* 1601 (1988).
- [16] Y.-D. Im, Y.-K. Lee, K.-H. Song, *Materials Science and Engineering: A* (2018).
- [17] F. Sun, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, A. Eberhardt, F. Prima, *Scripta Materialia* 63 (2010) 1053–1056.
- [18] Cédrik Brozek, *Conception et Développement de Nouveaux Alliages de Titane à Haute Ductilité et Fort Écrouissage*, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [19] P.J. Jacques, Q. Furnémont, F. Lani, T. Pardoën, F. Delannay, *Acta Materialia* 55 (2007) 3681–3693.
- [20] F. Lani, Q. Furnémont, T. Van Rompaey, F. Delannay, P.J. Jacques, T. Pardoën, *Acta Materialia* 55 (2007) 3695–3705.
- [21] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, L.W. Meyer, (n.d.).
- [22] H.A. Mohamed, J. Washburn, *J Mater Sci* 12 (1977) 469–480.
- [23] J. Perkins, *Scripta Metallurgica* 8 (1974) 1469–1476.
- [24] S. Miyazaki, K. Otsuka, Y. Suzuki, *Scripta Metallurgica* 15 (1981) 287–292.
- [25] B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, *Acta Materialia* 142 (2018) 283–362.
- [26] M.J. Lai, T. Li, D. Raabe, *Acta Materialia* 151 (2018) 67–77.

Annexe 9 : Alliages de titane ayant des propriétés mécaniques améliorées

Brevet, n° dépôt : FR1906257

Description

Titre de l'invention : Alliages de titane ayant des propriétés mécaniques améliorées

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne le domaine des alliages, plus particulièrement celui des alliages de titane.

Etat de la technique antérieur

[0002] Le titane et ses alliages sont très appréciés dans l'industrie du fait de leur haute résistance spécifique et leur faible masse volumique (environ 4,5 g/cm³), inférieure de presque 40% à celle de l'acier. Ces paramètres ainsi que d'autres propriétés (haute résistance spécifique, résistance à la corrosion, biocompatibilité) rendent le titane et ses alliages très attractifs pour diverses applications dans de nombreux domaines tels que le biomédical ou encore l'aéronautique. Bien que connus pour leur excellente combinaison de propriétés mécaniques (faible densité alliée à une résistance mécanique élevée), les applications des alliages de titane sont encore limitées dans le domaine de l'aéronautique à cause de leur faible ductilité (déformation plastique à rupture en moyenne égale à 15%) et leur consolidation par l'écrouissage faible voire nulle. Le manque de ductilité de ces matériaux constitue un problème récurrent qui limite leur application. Il complique également les procédés de mise en forme qui sont, par voie de conséquence, complexes, multi-étapes et coûteux.

[0003] Pour des pièces devant résister à de grandes déformations, par exemple des carters de turbomoteurs qui doivent assurer la rétention d'objets en cas d'ingestion de corps étrangers ou d'éclatement de pièces, les alliages de titane sont à privilégier par rapport aux aciers plus lourds et plus sensibles à la corrosion, par rapport aux alliages d'aluminium ayant une résistance spécifique inférieure et une tenue en température limitée, et par rapport aux composites à matrice organique ayant une tenue en température limitée, une mise en œuvre compliquée et n'étant pas recyclables. D'autres pièces déjà fabriquées en alliage de titane, comme par exemple les bords d'attaque des aubes en composite et les aubes du compresseur, profiteraient d'une mise en forme facilitée et de propriétés mécaniques améliorées. Il serait alors possible d'obtenir une géométrie plus complexe se traduisant par une amélioration des performances, une meilleure accroche entre les éléments en titane et les éléments en composite ou encore de réduire le poids des pièces.

[0004] Il existe donc un réel enjeu à développer de nouveaux alliages de titane présentant un écrouissage, ainsi qu'une ductilité élevés.

[0005] Récemment, une nouvelle famille d'alliages de titane, les alliages TRIP

(« Transformation Induced Plasticity » ou plasticité induite par transformation) et TWIP (« Twinning Induced Plasticity » ou plasticité induite par maclage) décrits dans le document FR 3027921, a été développée afin répondre à ce besoin, combinant une ductilité proche de 45% et un taux d'écrouissage élevé.

[0006] Toutefois, la faible limite d'élasticité (<600MPa) de ces alliages limite encore leur potentiel d'application dans l'industrie aéronautique.

[0007] Par ailleurs, il existe classiquement un compromis résistance/ductilité. Lorsque la résistance augmente, la ductilité diminue, et inversement. Il existe donc un enjeu de trouver le meilleur compromis possible.

Exposé de l'invention

[0008] La présente invention a pour but d'augmenter la limite d'élasticité des alliages de titane tout en gardant une ductilité élevée et un taux d'écrouissage important. La présente invention a également pour but d'obtenir un compromis résistance/ductilité amélioré.

[0009] La présente invention a pour objet un alliage comprenant des éléments d'addition en substitution et un ou plusieurs élément(s) d'addition en insertion, selon un pourcentage en poids par rapport au poids total de l'alliage :

- de 5 à 9% de chrome en substitution ;
- de 0,3 à 2% d'aluminium en substitution et/ou de 0,3 à 6% d'étain en substitution ;
- de 0,2 à 1,5% de fer en substitution ;
- de 0 à 1,5% de zirconium en substitution ;
- de 0,03 à 0,22% d'oxygène en insertion,

le reste de l'alliage étant complété par du titane et une ou plusieurs impuretés éventuelles.

[0010] Grâce à sa composition particulière, l'alliage selon l'invention présente des propriétés mécaniques améliorées, en particulier une limite d'élasticité élevée ainsi qu'une ductilité élevée et un taux d'écrouissage important.

[0011] De manière classique, il est entendu par « élément d'addition en substitution » au sens de la présente invention un élément chimique qui remplace un atome de titane dans le réseau cristallin d'un alliage de titane et par « élément d'addition en insertion » un élément chimique qui s'insère entre les atomes de titane dans le réseau cristallin d'un alliage de titane.

[0012] Pour les alliages de titane commerciaux, le pourcentage en poids d'un élément d'addition en substitution par rapport au poids total de l'alliage peut être élevé, pouvant aller jusqu'à 20% ; alors que le pourcentage en poids d'un élément d'addition en insertion, comme l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone est faible, est en général inférieur à 1%, voire inférieur à 0,5%, voire inférieur à 0,25%, par rapport au

poids total de l'alliage.

- [0013] Il est généralement connu que l'oxygène peut être utilisé comme un élément d'addition en insertion permettant d'augmenter les propriétés mécaniques, notamment pour les alliages de titane dits commercialement purs, c'est-à-dire les alliages contenant peu d'éléments d'addition, c'est-à-dire des alliages contenant typiquement 95% en poids de titane ou plus (référence : livre « Titanium » 2nde édition 2007, G. Lütjering et J.C. Williams, édition Springer). L'alliage de la présente invention contient un certain pourcentage en oxygène permettant d'augmenter la résistance en traction. Le pourcentage d'oxygène de l'alliage de la présente invention est de telle sorte qu'un compromis intéressant entre la résistance en traction, la ductilité et l'érouissage est atteint.
- [0014] Il est précisé que les expressions « de... à ... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.
- [0015] Il est entendu par « impureté » au sens de la présente invention, tout élément autre que le titane, le chrome, l'étain, l'aluminium, le fer, l'oxygène et le zirconium.
- [0016] Sauf mention contraire, dans les formules chimiques d'alliages utilisées dans la suite de la description, le nombre situé devant un élément chimique est la teneur massique en pourcentage (pourcentage en poids) de cet élément dans l'alliage. Par exemple, l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe est un alliage comportant 7% en poids de Cr, 1% en poids de Al, et 1% en poids de Fe, le reste de l'alliage étant complété par du titane, de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles.
- [0017] Selon un mode de réalisation préféré, l'alliage selon l'invention vérifie les conditions suivantes, déterminées avec le titane et les éléments d'addition en substitution uniquement :
- $13 \leq Mo_{eq} \leq 15$;
 - $4,12 \leq e/a \leq 4,20$;
 - $\delta r > 3,5$;
 - $2,77 \leq Bo \leq 2,80$; et
 - $2,34 \text{ eV} \leq Md \leq 2,38 \text{ eV}$,
- où
- Mo_{eq} désigne la teneur massique en éléments béta-gènes dans l'alliage en équivalent molybdène ;
- $e/a = \sum(e_i/a_i) * X_i$, où e_i/a_i désigne le nombre d'électrons de valence d'un élément i , et X_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage ;
- δr désigne le paramètre de distorsion de maille ;
- Bo désigne l'indice de liaison moyen des liaisons covalentes entre le titane et un ou plusieurs éléments d'addition en substitution ;
- Md désigne le niveau d'énergie moyen, en eV, des orbitales d correspondant aux

liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution.

[0018] De manière classique, deux phases principales des alliages de titane sont désignées par α et β . La phase α est de structure hexagonale compacte. La phase β est de structure cubique centrée.

[0019] Il est entendu par « martensite » la phase α' de structure orthorhombique. Lorsque cette phase se forme lors d'une déformation induite par contrainte externe, on parle de « martensite induite sous contrainte » ou de « transformation martensitique sous contrainte ».

[0020] Dans la présente invention, il est entendu par « transformation martensitique sous contrainte » le changement de phase de la phase β vers la phase α' sous l'effet d'une contrainte externe à l'alliage.

[0021] Dans ce qui suit, un élément i désigne le titane et tout élément d'addition en substitution, sauf indications contraires. Pour chacun des paramètres Mo_{eq} , e/a , δr , Bo , Md , aucun élément d'addition en insertion n'est à prendre en compte. En particulier, l'oxygène, qui est un élément d'addition en insertion n'est pas à prendre en compte.

[0022] La grandeur Mo_{eq} est donnée par l'équation suivante :

$$Mo_{eq} = \sum Mo_i * Z_i,$$

où Z_i désigne la fraction massique dans l'alliage de l'élément d'addition en substitution i ;

Mo_i correspond au rapport (Caractère bêtagène de l'élément d'addition en substitution) / (Caractère bêtagène de Mo),

la somme étant effectuée sur l'ensemble des éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage.

[0023] Ainsi, la somme porte à la fois sur les éléments d'addition en substitution bêtagènes mais aussi sur les éléments d'addition en substitution alphasènes éventuellement présents dans l'alliage, ces derniers ayant un coefficient Mo_i négatif. Ainsi, pour ce paramètre Mo_{eq} , l'élément i désigne tout élément d'addition en substitution uniquement.

[0024] Le paramètre e/a est donné par l'équation suivante : $e/a = \sum (e_i/a_i) * X_i$, où e_i/a_i désigne le nombre d'électrons de valence d'un élément i , et X_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme étant effectuée sur l'ensemble formé par le titane et les éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage. Le paramètre e/a traduit la stabilité de la phase β . Plus e/a augmente, plus la phase β est stable.

[0025] Le paramètre de distorsion de maille δr est donné par l'équation suivante :

$$\delta r = \sqrt{\sum C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \text{ avec } \bar{r} = \sum C_i r_i,$$

où C_i correspond au pourcentage atomique de l'élément i , r_i au rayon atomique de l'élément i , et \bar{r} à la moyenne des rayons atomiques des éléments d'addition en sub-

stitution et du titane présents dans l'alliage.

[0026] Pour le titane et chacun des éléments d'addition en substitution, les valeurs de Mo_i , de e/a et du rayon atomique r_i sont tabulées. Les valeurs de quelques éléments sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

[0027] [Tableaux1]

	Ti	Cr	Al	Sn	Fe	Zr
Mo_i		+ 1,60	-1	-0,33	+2,90	-0,17
e/a	4	6	3	4	8	4
r_i (pm)	146,15	124,91	143,17	162	124,12	160,5

[0028] Le paramètre Bo est donné par l'équation suivante :

$$Bo = \sum Bo_i x_i,$$

où x_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme portant sur l'ensemble formé par le titane et les éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage.

[0029] Le paramètre Bo quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution.

[0030] La grandeur Md est donnée par l'équation 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 formé par le titane et les éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage.

[0031] Le paramètre 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 en substitution.

[0032] Les valeurs de Bo et Md sont tabulées. Les valeurs de quelques éléments sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

[0033] [Tableaux2]

	Ti	Cr	Al	Sn	Fe	Zr
Bo	2,79	2,779	2,426	2,283	2,651	3,086
Md (eV)	2,447	1,478	2,2	2,1	0,969	2,934

[0034] Les paramètres Mo_{eq} , e/a , δr , Bo et Md sont bien connus de la littérature. En particulier, diverses publications détaillent le calcul des paramètres Bo et Md . A ce titre, la publication de 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 de 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 de 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, peuvent être citées.

- [0035] Avantagement, l'alliage comprend au moins 80% en poids, de préférence au moins 87% en poids, plus préférentiellement au moins 90% en poids de titane, par rapport au poids total de l'alliage.
- [0036] Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage comprend de 6 à 8% en poids de chrome, de préférence de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, par rapport au poids total de l'alliage. De manière particulière, l'alliage peut comprendre de 6,9 à 7,1% en poids de chrome par rapport au poids total de l'alliage.
- [0037] De préférence, l'alliage comprend de 0,3 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 1,5% en poids, plus préférentiellement encore de 0,5 à 1% en poids, encore plus préférentiellement de 0,7 à 1,3% en poids d'aluminium par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,3 à 0,8% en poids d'aluminium par rapport au poids total de l'alliage.
- [0038] De préférence, l'alliage comprend de 0,3 à 3% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 2% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 1% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,5 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,7 à 1,3% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 1 à 2% en poids, plus préférentiellement de 1,2 à 1,8% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage.
- [0039] Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage comprend de 0,5 à 1,5% en poids, de préférence de 0,7 à 1,3% en poids, plus préférentiellement de 0,8 à 1,2% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,5 à 1,1% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,9 à 1,5% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage.
- [0040] L'alliage peut comprendre de 0,2 à 1,5% en poids, de préférence de 0,2 à 1% en poids, plus préférentiellement de 0,2 à 0,8% en poids de zirconium par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,5 à 1,5% en poids, de préférence de 0,5 à 1% en poids de zirconium par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,7 à 1,3% en poids de zirconium par rapport au poids total de l'alliage.
- [0041] L'alliage peut comprendre de 0,05 à 0,22% en poids, de préférence de 0,08 à 0,22% en poids, plus préférentiellement de 0,08 à 0,20% en poids, plus préférentiellement encore de 0,08 à 0,15% en poids d'oxygène par rapport au poids total de l'alliage.
- [0042] De préférence, l'alliage comprend au moins 90% en poids de titane par rapport au poids total de l'alliage, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome par rapport au poids total de

l'alliage, et de 0,8 à 1,2% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage.

- [0043] Selon un mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium ou de 0,3 à 3% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.
- [0044] Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,1% en poids de fer ou de 0,7 à 1,3% en poids de fer, de 1 à 2% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.
- [0045] Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,7 à 1,3% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium, de 1 à 2% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.
- [0046] Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,9 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1% en poids d'étain ou de 0,5 à 1,5% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.
- [0047] Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium ou de 0,3 à 3% en poids d'étain, de 0,2 à 1,5% en poids de zirconium, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.
- [0048] Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium, de 0,3 à 3% en poids d'étain, de 0,2 à 1,5% en poids de zirconium, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.
- [0049] Préférentiellement, le pourcentage en poids de chaque impureté est inférieur ou égal à 0,2% en poids, de préférence inférieur ou égal à 0,1% en poids, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,05% en poids par rapport au poids total de l'alliage.
- [0050] L'alliage selon l'invention peut être choisi parmi les alliages suivants : Ti-7Cr-1Al-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe, Ti-7Cr-0,5Al-0,7Sn-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr, étant entendu que pour chacun des alliages, le reste est complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles.
- [0051] Avantageusement, l'alliage est choisi parmi un alliage Ti-Cr-Al-Fe et un alliage Ti-Cr-Sn-Fe, le reste étant complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles pour chacun des alliages.

[0052] De manière particulièrement préférée, l'alliage est choisi parmi Ti-7Cr-1Al-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe, le reste étant complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles pour chacun des alliages.

[0053] La présente invention porte également sur une pièce comprenant un alliage selon l'invention.

[0054] De manière préférée, la pièce est une pièce de turbomachine ou d'un train d'atterrissage ou d'une nacelle, de préférence une pièce de turbomachine telle qu'un carter de turbomachine, un bord d'attaque ou une aube.

[0055] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description suivante, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif, et faite en référence aux dessins annexés.

Breve description des dessins

[0056] [fig.1] représente un diagramme électronique sur lequel des exemples d'alliages selon l'invention sont positionnés ;

[0057] [fig.2] représente un graphe illustrant le résultat d'essais de traction d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[0058] [fig.3] représente un graphe illustrant le résultat d'essais de traction d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[0059] [fig.4] représente une photographie de la microstructure d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[0060] [fig.5] représente une photographie de la microstructure d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[0061] [fig.6] représente une photographie de la microstructure d'un exemple d'alliage selon l'invention.

Exposé détaillé d'au moins un mode de réalisation

[0062] La figure 1 est un diagramme électronique sur lequel trois exemples d'alliages de titane selon l'invention ont été positionnés. Le point A correspond à l'alliage Ti-7Cr-1Sn-1Fe (alliage A), le point B à l'alliage Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe (alliage B), et le point C à l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe (alliage C). Ce diagramme électronique indique les mécanismes de déformation mis en œuvre lorsque l'alliage est soumis à une contrainte.

[0063] Bo est représenté en ordonnée sur ce diagramme. Comme indiqué ci-avant, Bo quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution. Ainsi, pour l'alliage A, Bo quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments Cr, Sn et Fe.

[0064] Md est représenté en abscisse sur ce diagramme. Comme indiqué ci-avant, 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 en sub-

stitution.

- [0065] Dans le diagramme de la figure 1, diverses régions sont indiquées et correspondent aux différents mécanismes de déformation mis en jeu, à savoir le glissement des dislocations « slip », le maclage « twinning » et la transformation martensitique sous contrainte « SIM : stress induced martensite ».
- [0066] Des résultats d'essais de traction de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe sont représentés sur la figure 2. Ces essais ont été réalisés dans des conditions d'essai quasi-statiques, et le déplacement est mesuré grâce à un extensomètre. L'alliage présente une limite d'élasticité de 650MPa, une résistance mécanique de 1415MPa et une déformation uniforme de 38% en contrainte et déformation vraies.
- [0067] Des résultats d'essais de traction de l'alliage Ti-7Cr-1Sn-1Fe sont représentés sur la figure 3. Ces essais ont été réalisés dans des conditions d'essai quasi-statiques, et le déplacement est mesuré grâce à un extensomètre. L'alliage présente une limite d'élasticité de 710MPa, une résistance mécanique de 1380MPa et une déformation uniforme de 28% en contrainte et déformation vraies.
- [0068] Ainsi, l'alliage selon l'invention présente de très bonnes propriétés mécaniques, en particulier une limite d'élasticité élevée ainsi qu'une ductilité élevée et un taux d'écroutissage important. L'alliage selon l'invention présente des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux alliages décrits dans le document FR 3027921. En effet, la limite d'élasticité de ces alliages comparatifs est inférieure à 600 MPa.
- [0069] La microstructure de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe obtenue après 5% de déformation peut être observée sur la figure 4. Cette image illustre le réseau dense de macles fines présent dans l'alliage selon l'invention. Ce phénomène permet un « effet Hall-Petch dynamique » à l'origine de l'écroutissage important.
- [0070] La microstructure de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe obtenue après 5% de déformation peut être observée sur la figure 5. Cette image montre une matrice β (D), dans laquelle de fines macles (E) se sont formées dans deux directions dans le grain. A l'intersection des macles, il est possible de noter la présence d'aiguilles de martensite (F) induites sous contrainte. Cette martensite apparaît pour accommoder les contraintes internes et explique la ductilité élevée de ces alliages.
- [0071] La microstructure de l'alliage Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe obtenue après 5% de déformation peut être observée sur la figure 6. Cette photo illustre les fortes concentrations de déformation au niveau des joints de grains (zone G). La figure 6 prouve également le rôle que jouent les joints de grains comme obstacle à la propagation des macles (effet Hall-Petch). L'image montre les champs de désorientation engendrés par l'arrivée d'une macle au joint de grains dans le grain voisin, qui indique une génération importante de dislocations. Ces observations expliquent l'écroutissage élevé de ces alliages.
- [0072] Ainsi, dans les alliages de cette invention, un effet de maclage mécanique induisant

de la plasticité (effet « TWIP » : « TWinning Induced Plasticity ») est déclenché en mécanisme de déformation primaire, qui est à l'origine de l'écroutissage élevé de ces alliages grâce à un effet « Hall-Petch dynamique ».

[0073] Dans les zones de fortes concentrations de contrainte (croisement de macles, interface macle/matrice, joint de grains) apparaît de la martensite induite sous contrainte qui vient accommoder les contraintes internes. La transformation de phase sous contrainte apparaît dans ces alliages uniquement comme un mécanisme de déformation secondaire. Sa présence dans les zones de forte concentration de contrainte est à l'origine de la ductilité élevée de ces alliages.

[0074] Les performances de ces alliages, à savoir une amélioration de la limite d'élasticité (>600MPa) et de la résistance mécanique (>1300MPa) tout en conservant une ductilité élevée (déformation à rupture >30%) sont en rupture technologique par rapport aux performances des alliages de titane connus.

Exemple

[0075] Fabrication de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe

Un lingot d'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe a été fabriqué grâce à un four à arc sous atmosphère d'argon, à partir d'éponge de Ti de pureté industrielle et d'éléments d'additions industriels. L'alliage final respecte la composition suivante : 7% en poids de chrome, 1% en poids d'aluminium et 1% en poids de fer, le reste étant complété par du titane, de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles. Ce lingot a été laminé pour obtenir des plaques de 0,5 mm d'épaisseur, traitées ensuite dans le domaine β , suivi d'un refroidissement rapide. Des éprouvettes de traction plates ont ensuite été découpées afin de pouvoir réaliser les essais de traction (figures 2 et 3) et déformées à 5% pour les observations microstructurales (figures 4 à 6) présentés ci-dessus.

Revendications

- [Revendication 1] Alliage comprenant des éléments d'addition en substitution et un ou plusieurs élément(s) d'addition en insertion, selon un pourcentage en poids par rapport au poids total de l'alliage :
- de 5 à 9% de chrome en substitution ;
 - de 0,3 à 2% d'aluminium en substitution et/ou de 0,3 à 6% d'étain en substitution ;
 - de 0,2 à 1,5% de fer en substitution ;
 - de 0 à 1,5% de zirconium en substitution ;
 - de 0,03 à 0,22% d'oxygène en insertion ;
- le reste de l'alliage étant complété par du titane et une ou plusieurs impuretés éventuelles.
- [Revendication 2] Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il vérifie les conditions suivantes, déterminées avec le titane et les éléments d'addition en substitution uniquement :
- $13 \leq Mo_{eq} \leq 15$;
 - $4,12 \leq e/a \leq 4,20$;
 - $\delta r > 3,5$;
 - $2,77 \leq Bo \leq 2,80$; et
 - $2,34 \text{ eV} \leq Md \leq 2,38 \text{ eV}$,
- où
- Mo_{eq} désigne la teneur massique en éléments bêta-gènes dans l'alliage en équivalent molybdène ;
- $e/a = \sum(e_i/a_i) * X_i$, où e_i/a_i désigne le nombre d'électrons de valence d'un élément i , et X_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage ;
- δr désigne le paramètre de distorsion de maille ;
- Bo désigne l'indice de liaison moyen des liaisons covalentes entre le titane et un ou plusieurs éléments d'addition en substitution ;
- Md désigne le niveau d'énergie moyen, en eV, des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution.
- [Revendication 3] Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 80% en poids, de préférence au moins 87% en poids, plus préférentiellement au moins 90% en poids de titane, par rapport au poids total de l'alliage.
- [Revendication 4] Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 6 à 8% en poids, de préférence de 6,5

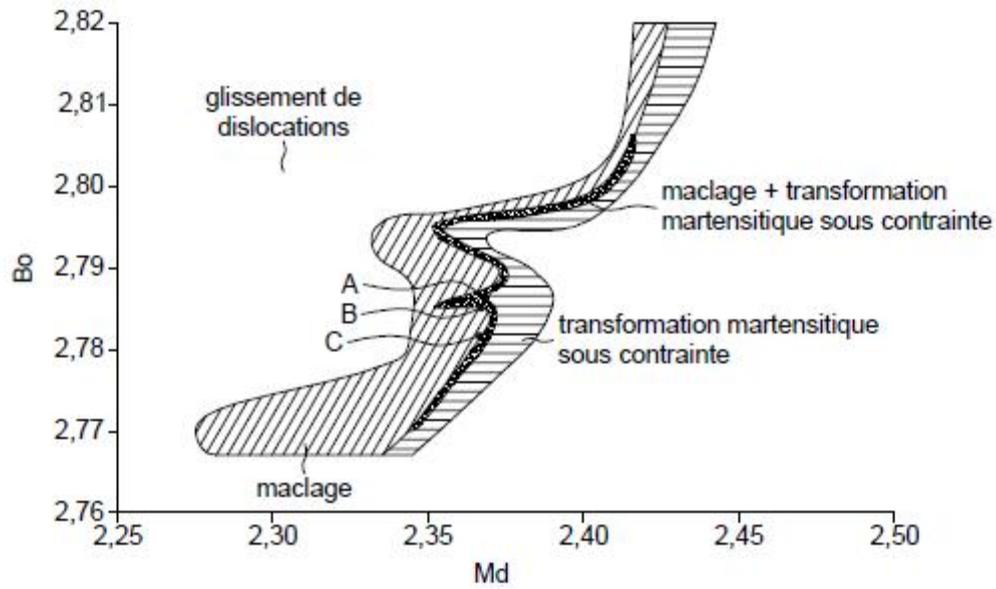
- à 7,5% en poids de chrome, par rapport au poids total de l'alliage.
- [Revendication 5] Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,3 à 1,5% en poids, de préférence de 0,5 à 1% en poids d'aluminium par rapport au poids total de l'alliage.
- [Revendication 6] Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,3 à 3% en poids, de préférence de 0,5 à 1,5% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage.
- [Revendication 7] Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,7 à 1,3% en poids, de préférence de 0,8 à 1,2% en poids de fer, par rapport au poids total de l'alliage.
- [Revendication 8] Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 90% en poids de titane par rapport au poids total de l'alliage, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome par rapport au poids total de l'alliage, et de 0,8 à 1,2% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage.
- [Revendication 9] Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pourcentage en poids de chaque impureté est inférieur ou égal à 0,2% en poids, de préférence inférieur ou égal à 0,1% en poids par rapport au poids total de l'alliage.
- [Revendication 10] Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les alliages suivants : Ti-7Cr-1Al-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe, Ti-7Cr-0,5Al-0,7Sn-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr, étant entendu que pour chacun des alliages, le reste est complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles.
- [Revendication 11] Pièce comprenant un alliage tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 12] Pièce selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle est une pièce de turbomachine ou d'un train d'atterrissage ou d'une nacelle, de préférence une pièce de turbomachine telle qu'un carter de turbomachine, un bord d'attaque ou une aube.

Abrégé

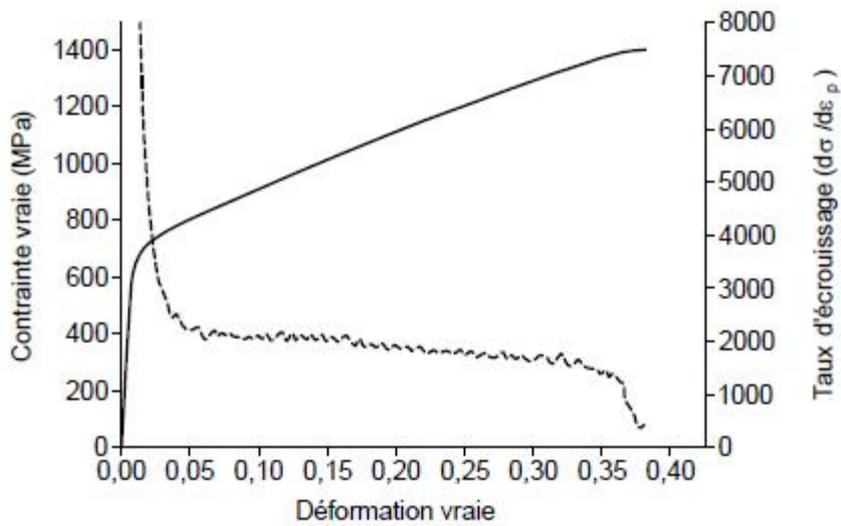
La présente invention concerne un alliage comprenant des éléments d'addition en substitution et un ou plusieurs éléments d'addition en insertion, selon un pourcentage en poids par rapport au poids total de l'alliage :

- de 5 à 9% de chrome en substitution ;
 - de 0,3 à 2% d'aluminium en substitution et/ou de 0,3 à 6% d'étain en substitution ;
 - de 0,2 à 1,5% de fer en substitution ;
 - de 0 à 1,5% de zirconium en substitution ;
 - de 0,03 à 0,22% en poids d'oxygène en insertion,
- le reste de l'alliage étant complété par du titane et une ou plusieurs impuretés éventuelles.

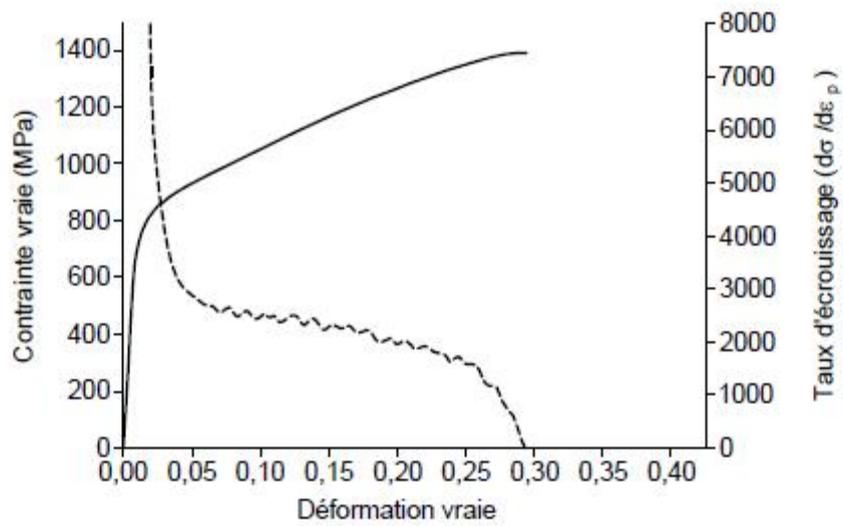
[Fig. 1]



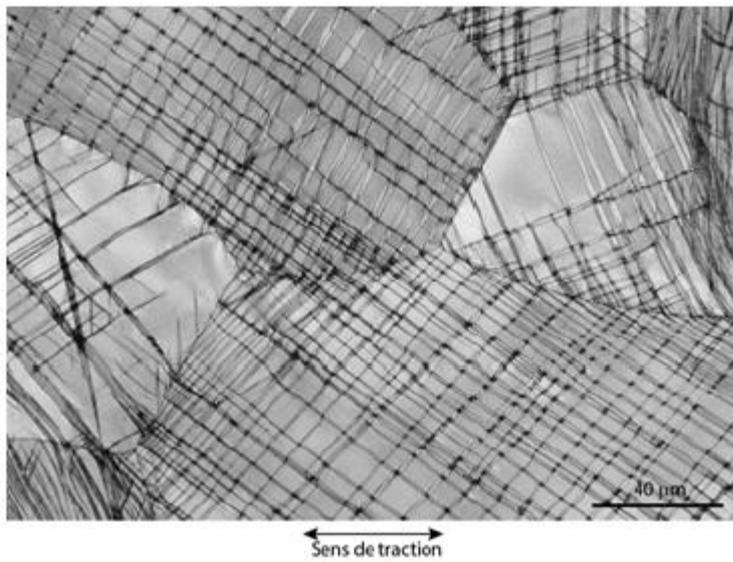
[Fig. 2]



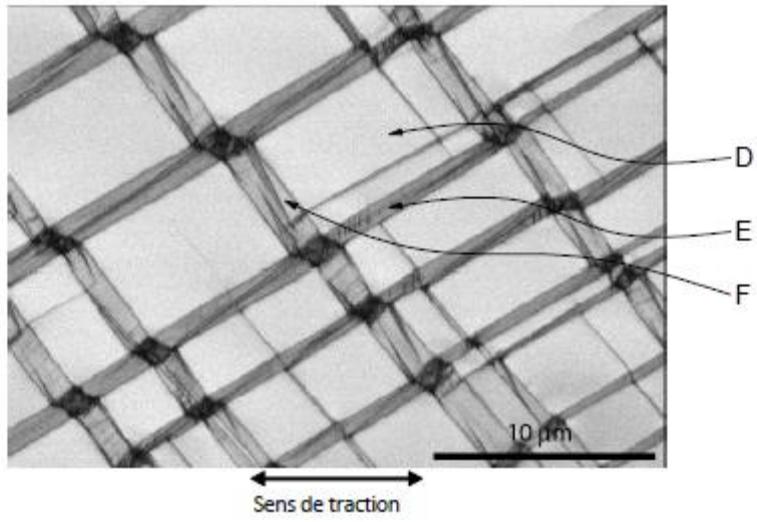
[Fig. 3]



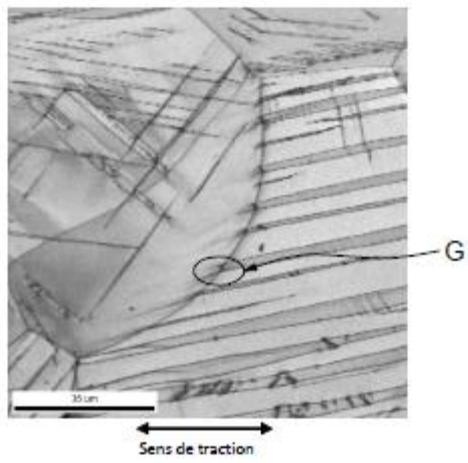
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



Bien que connus pour leurs excellentes propriétés spécifiques (faible densité allée à une haute résistance mécanique, une bonne résistance à la corrosion et une bonne biocompatibilité), les applications des alliages de titane sont encore limitées dans le domaine de l'aéronautique à cause de leur ductilité limitée (déformation plastique à rupture moyenne égale à 15 %) et de leur très faible écrouissage (< 100 MPa), rendant les étapes de mise en forme complexes. Afin de pallier ce problème, une nouvelle famille d'alliages de titane dite « transformable par déformation » a été développée, grâce à une méthode semi-empirique basée sur le calcul de paramètres électroniques, la méthode Bo-Md, afin de prédire la métastabilité de la phase β . L'activation combinée des effets TRIP (TRansformation Induced Plasticity) et TWIP (TWinning Induced Plasticity) au cours de la déformation permet d'atteindre des taux de déformation et d'écrouissage inédits pour les alliages de titane. Cependant cette nouvelle famille d'alliages présente des limites d'élasticité trop basses pour des applications dans le secteur de l'aéronautique. Au cours de ce projet, deux axes d'optimisation ont été envisagés afin d'augmenter cette limite d'élasticité : le durcissement par effet de solution solide et le durcissement par précipitation de la phase α .

Pour le premier cas, l'ajout du fer et de l'oxygène permet d'augmenter la limite d'élasticité de plus de 100 MPa. En plus de l'effet de solution solide, l'ajout d'oxygène mène à une réduction de l'effet TRIP à l'échelle de mécanisme de déformation secondaire, qui permet de relaxer les contraintes internes et de conserver des taux de déformation homogènes supérieurs à 30 %. En parallèle, une étude poussée des mécanismes de déformation est réalisée et permet de mettre en relation les microstructures déformées et les propriétés mécaniques. Nous montrons notamment que la taille des macles influence fortement le taux d'écrouissage des différents alliages TRIP/TWIP et qu'elle peut être prédite grâce à un nouveau paramètre de conception : le paramètre de distorsion.

Pour le durcissement par précipitation de la phase α deux méthodes de conception sont proposées. Dans la première, une nouvelle composition est développée grâce à la combinaison des méthodes Bo-Md et CALPHAD. Pour la seconde, dans un alliage déjà industrialisé, le Ti-10V-2Fe-3Al, la bonne quantité de phase α est précipitée afin de modifier la stabilité de la matrice β et d'activer les effets TRIP et TWIP. Dans les deux cas, les interactions des macles avec des précipités α globulaires ou aciculaires sont étudiées. Ces deux méthodes mènent au développement d'alliages avec d'excellentes propriétés mécaniques et ouvrent un nouvel axe de conception d'alliages de titane TRIP/TWIP très prometteur.

MOTS CLÉS

Métallurgie, titane, β -métastable, propriétés mécaniques, maclage mécanique, transformation de phase

ABSTRACT

Despite their excellent specific properties (low density associated with a high ultimate tensile strength, a good corrosion resistance and a good biocompatibility), industrial applications of titanium alloys have been limited by low ductility (typically < 15%) and a lack of work-hardening (< 100MPa), leading to complex forming processes. To overcome this limitation, a new family of "strain-transformable" titanium alloys has been developed using a semi-empirical method based on electronic parameter, the Bo-Md method, in order to predict the β phase metastability. The combined activation of the TRIP (TRansformation Induced Plasticity) effect and the TWIP (TWinning Induced Plasticity) effect during deformation leads to very high strain and working-hardening rate never reached in titanium alloys. However, this family of new alloys presents too low yield strength values for applications in the aerospace industry. During this project, two optimization axes have been considered to increase the yield strength: strengthening by solid solution effect and strengthening by α phase precipitation.

For the first axis, addition of iron and oxygen leads to an increase of the yield strength of more than 100MPa. In addition to the solid solution effect, oxygen addition induces a reduction of the TRIP effect into a secondary deformation mechanism that is present to accommodate internal stresses and to maintain a good ductility (> 30%). In parallel, an advanced study of deformation mechanisms is realized in order to understand the relationship between deformed microstructures and mechanical properties. We evidence, for example, that the work-hardening rate of each alloy depends on the twin size which can be predicted by a new design parameter: the crystal lattice distortion parameter.

Two methods have been investigated for the strengthening by α phase precipitation. In the first case, a new alloy is developed using Bo-Md and CALPHAD methods. In the second case, the good quantity of α phase is precipitated in an industrial alloy, Ti-10V-2Fe-3Al, in order to modify the β phase stability and to activate the TRIP and TWIP effects. For both methods, the interaction between twins and α primary or needle precipitates is studied. In both cases, it leads to excellent mechanical properties and opens a new and very promising way of design for TRIP/TWIP titanium alloys.

KEYWORDS

Métallurgie, titane, β -metastable, mechanical properties, mechanical twinning, phase transformation