Etude de la précipitation de la phase alpha dans les alliages proche-beta en fonction des conditions de forgeage antérieures

Romain Lambert

▶ **To cite this version:**

Romain Lambert. Etude de la précipitation de la phase alpha dans les alliages proche-beta en fonction des conditions de forgeage antérieures. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLC027 . tel-03956309

HAL Id: tel-03956309
https://pastel.hal.science/tel-03956309

Submitted on 25 Jan 2023

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris

Etude de la précipitation de la phase alpha dans les alliages proche-beta en fonction des conditions de forgeage antérieures

Soutenue par
Romain LAMBERT
Le 8 décembre 2021

Ecole doctorale n°388
Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité
Chimie Physique

Composition du jury :

Nathalie, BOZZOLO Professeur des universités, Mines ParisTech	*Présidente du jury*
Patrick, VILLECHAISE Directeur de recherche, Université de Poitiers	*Rapporteur*
Philippe, CASTANY Maître de conférences, INSA de Rennes	*Rapporteur*
Hugo, VAN LANDEGHEM Chargé de recherche, Grenoble INP	*Examinateur*
Frédéric, PRIMA Professeur des universités, Chimie ParisTech	*Directeur de thèse*

Chimie Paris ParisTech | PSL

Introduction générale

De nos jours, l'industrie aéronautique fait face à des contraintes de plus en plus exigeantes, tant au niveau économique qu'au niveau environnemental. Pour y répondre, les avionneurs visent un allègement des structures et le développement de moteurs de plus en plus performants (en augmentant leur température de fonctionnement). Ces défis poussent à développer de nouveaux matériaux aux propriétés mécaniques toujours plus attrayantes ou ayant des températures d'utilisation étendues. Les pièces de moteur, soumises à des hautes températures, sont aujourd'hui réalisées avec des alliages de nickel. Pour ce qui est des pièces structurales soumises à de fortes contraintes mécaniques, comme les trains d'atterrissage, ***les alliages de titane présentent des avantages non négligeables en termes de rapport résistance/densité***.

Aujourd'hui, les alliages utilisés pour les trains d'atterrissage font partie de la famille des alliages dits « proche-beta » (par exemple, les alliages Ti 10.2.3 ou Ti 555.3) et présentent potentiellement des caractéristiques mécaniques spécifiques très élevées. Toutefois, ***la recherche du compromis idéal entre ductilité et résistance à la traction exige une bonne compréhension des phénomènes de dissolution/précipitation qui interviennent lors de la mise en forme et lors des traitements thermiques***, ainsi qu'une caractérisation à plusieurs échelles de la microstructure induite par le procédé industriel. Ainsi, si ces alliages présentent une forte résistance mécanique, leur ductilité et leur ténacité restent, aujourd'hui, modestes pour des raisons qui sont encore mal comprises, ce qui représente actuellement un enjeu majeur pour la fiabilité des pièces.

De fait, la fabrication industrielle de pièces forgées aéronautiques en titane repose sur une métallurgie complexe et encore mal connue. En service, ces alliages sont utilisés dans des états microstructuraux « bimodaux », constitués de nodules de phase α primaire (de taille micrométrique) et de précipités de phase α secondaire très fins et dispersés dans une matrice β dont la taille de grains peut excéder le millimètre. Outre ces aspects, les alliages de titane « proche-beta » présentent, en particulier, une grande sensibilité aux variations de traitements thermomécaniques, c'est à dire que leur microstructure finale dépend étroitement de tout le « chemin thermomécanique » suivi par l'alliage au cours de sa mise en forme, et l'état des connaissances sur ce sujet, sans être embryonnaire nécessite encore une grande quantité de travail pour maîtriser complètement la fabrication des pièces. En effet, cette sensibilité est critique car elle est à l'origine de variations locales de microstructures qui sont, en fait, directement héritées de la gamme industrielle de forgeage des pièces massives. De même, la compréhension de leurs propriétés mécaniques, en relation avec le développement des microstructures au cours des séquences de forge, reste à ce jour incomplète. Il est donc fondamental de pouvoir disposer de connaissances nouvelles sur l'ensemble de la genèse microstructurale afin d'utiliser ces alliages avec une gamme de fabrication robuste assurant une fiabilité optimale.

Ce projet porte donc sur la compréhension des phénomènes liés aux évolutions microstructurales au cours des traitements thermiques finaux de fin de gamme d'un alliage de la famille des alliages de titane « proche-beta », l'alliage Ti 555.3. ***Cette étude sera conduite en prenant comme état de départ trois microstructures de forge « modèles »*** c'est à dire des microstructures forgées réelles différentes présentant différentes tailles et morphologies de grain β afin de prendre en compte l'histoire thermomécanique complète de l'alliage dans les évolutions microstructurales postérieures. Enfin, l'influence de microstructures modèles choisies sur la base de la première partie de l'étude sera finement étudiée vis à vis de la combinaison résistance/ductilité de l'alliage.

L'objectif industriel final est donc l'optimisation des gammes de mise en forme et de traitement thermique, pour l'obtention d'une combinaison optimisée de résistance mécanique/ductilité des pièces forgées. Cette finalité doit forcément s'accompagner d'un travail étendu sur la genèse et l'évolution des microstructures complexes se développant, d'abord, au cours des différentes étapes de forgeage puis lors des deux traitements thermiques finaux (mise en solution et revenu). C'est une brique sans laquelle les démarches d'optimisation des propriétés mécaniques peuvent se révéler hasardeuses sur des pièces massives, et c'est ce qui nous conduit aujourd'hui à une logique consistant à étudier, en tant qu'états initiaux, des microstructures forgées différentes.

Dans ce contexte, différents points seront plus particulièrement étudiés avec, comme fil conducteur principal, ***la formation et l'évolution de la phase α (formes primaire et secondaire) au cours des traitements thermiques « post-forgeage » et cela en relation constante avec la microstructure de forge initiale, héritée de l'étape de mise en forme***. Le travail de thèse sera conduit sur l'alliage Ti 555.3 et pour trois microstructures initiales, issues du forgeage et du matriçage, connues et différentes

Ce manuscrit présente l'ensemble de la démarche scientifique adoptée et est articulé de la façon suivante :

Le ***premier chapitre*** expose les bases de la métallurgie du titane qui sont nécessaires pour la compréhension des résultats de ce manuscrit.

Le ***deuxième chapitre*** introduit la méthode expérimentale de résistivité électrique pour comprendre son utilisation dans ce travail de thèse.

Le ***troisième chapitre*** présente tout d'abord une description complète des états initiaux modèles utilisés dans ce manuscrit, pour ensuite comprendre l'impact des paramètres de mise en forme, en particulier le taux de corroyage, sur les traitements thermiques.

Le ***quatrième chapitre*** a pour vocation de mettre en évidence l'interconnexion des paramètres du traitement de mise en solution et de revenu et leur impact sur la chronologie des séquences de remise à l'équilibre. Ces résultats fourniront les leviers disponibles pour modifier les microstructures finales à souhait.

Le ***cinquième chapitre*** aborde les aspects cinétiques des transformations se produisant lors de la remise à l'équilibre. Des diagrammes, s'apparentant aux diagrammes TTT, sont tracés pour obtenir une vision d'ensemble des phénomènes se produisant lors du traitement de revenu, selon les paramètres thermiques utilisés.

Le ***sixième chapitre*** utilise les connaissances acquises sur les séquences de remise à l'équilibre pour proposer une hypothèse nouvelle visant à améliorer la ductilité finale des alliages.

Finalement, la conclusion reprend les principaux résultats obtenus et propose des perspectives de recherche.

Les annexes regroupent les modes opératoires des techniques expérimentales employées ainsi que les logiciels utilisés pour l'obtention de certains résultats clés.

Table des matières

Chapitre 1 : Etat de l'art **1**

I. Le titane pur 2
II. Les alliages de titane 4
II.1. Classification des éléments d'addition 4
II.2. Les différents types d'alliages de titane 4
III. Les autres phases métastables rencontrées dans les alliages de titane 9
IV. Quelques éléments bibliographiques sur l'alliage Ti 555.3 14
IV.1. Origine de l'alliage 14
IV.2. Forgeage 15
IV.3. Genèse de la microstructure 18
V. Positionnement de la problématique 24

Chapitre 2 : Un point sur une méthode de suivi in situ des évolutions microstructurales : la résistivité électrique **29**

I. Théorie des bandes 30
II. Mesure expérimentale 31
III. Résistivité dynamique 32
IV. Résistivité isotherme 34
IV.1. Exemple de la détermination d'un diagramme TTT à partir de mesures de résistivité en traitement isotherme 35
IV.2. Modèle d'Avrami et coefficients de JMAK 36
IV.3. Signification physique des valeurs des coefficients cinétiques obtenus 37
IV.4. Quelques exemples d'études ayant établi des liens entre la valeur du paramètre d'Avrami et le type de précipitation 38

Chapitre 3 : Etude des états forgés et matricés : influence du taux de corroyage sur l'évolution postérieure des microstructures **44**

I. Caractérisation des états forgés et matricés initiaux 45
I.1. Composition chimique de l'alliage Ti 555.3 46
I.2. Quelques éléments sur la gamme de mise en forme 46
I.3. Taux de corroyage associés aux états forgés initiaux 47
I.4. Caractéristiques microstructurales des états forgés et matricés initiaux 51
II. Analyse des séquences de remise à l'équilibre des états forgés en fonction du taux de corroyage 61
II.1. Analyse des courbes de résistivité pour les états forgés initiaux 61
II.2. Comparaison de la résistivité avec les mesures en calorimétrie différentielle 67
II.3. Explication des différences de comportement entre états forgés et état matricé 69
III. Evolutions de la microstructure des états bruts de réception lors des traitements thermiques finaux 70
III.1. Evolution de la fraction surfacique $V_{\alpha p}$ avec les paramètres du traitement de mise en solution 70
III.2. Globularisation de la phase α_P lors du traitement de mise en solution 73
III.3. Evolution de la fragmentation du grain β en sous grains 78
IV. Influence de la désorientation des sous grains sur la précipitation des liserés α_{SGB} le long des sous joints de grains 80
IV.1. Evolution des statistiques d'angles de désorientation entre les sous grains avec la température du traitement de mise en solution 81

IV.2. Les sous joints de grains : des sites préférentiels pour la précipitation 82
IV.3. Influence de la statistique de désorientation sur la précipitation de la phase α_{SGB} au chauffage 83
V. Conclusion 87

Chapitre 4 : Analyse des séquences de retour à l'équilibre des états mis en solution 93

I. Etude des états mis en solution : influence du taux de corroyage initial 95
I.1. Etude de la séquence de précipitation selon le taux de corroyage pour un traitement de mise en solution industriel 95
I.2. Choix du type de refroidissement effectué à la fin du traitement de mise en solution 100
I.3. Analyse des microstructures à l'issue de la séquence de remise à l'équilibre 101
II. Etude de l'influence de la température du traitement de mise en solution sur les séquences de remise à l'équilibre 102
II.1. Etude de traitements de mise en solution dans le domaine α+β 102
II.2. Quantification de la métastabilité de la phase β 104
II.3. Changement de séquence pour un traitement de mise en solution dans le domaine β 108
II.4. Influence du degré de β-métastabilité des états mis en solution sur les microstructures finales 113
III. Etude de l'interdépendance entre les traitements de mise en solution et de revenu 115
III.1. Etude des évolutions microstructurales au revenu pour une vitesse de chauffage lente (1°C/min) 116
III.2. Influence de la vitesse de montée en température sur les séquences de précipitation 127
IV. Synthèse des paramètres pertinents pour l'évolution des microstructures finales 134
IV.1. Rappel des gammes de traitements thermiques industrielles 134
IV.2. Effets de la température du traitement de mise en solution 134
IV.3. Effets de la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu 135
IV.4. Effets de la vitesse de trempe lors du traitement de mise en solution 135
V. Conclusion 137

Chapitre 5 : Aspects cinétiques des séquences de remise à l'équilibre 142

I. Etablissement d'un « diagramme de revenu » pour le Ti-555.3 à partir du modèle de Johnson-Mehl- Avrami-Kolmogorov 144
II. Etude de l'influence du taux de corroyage sur les cinétiques de transformation 146
III. Etude de l'influence de la température de mise en solution sur les cinétiques de transformation 147
III.1. Les isothermes utilisés pour construire les diagrammes de revenu 147
III.2. Comparaison des diagrammes de revenu en fonction de la température de mise en solution 153
III.3. Influence des cinétiques de transformation sur les microstructures finales 157
IV. Etude de l'influence de la vitesse de montée en température sur les cinétiques de transformation 158
IV.1. Les isothermes utilisés pour construire le diagramme de revenu 159
IV.2. Comparaison des diagrammes de revenu en fonction de la vitesse de montée en température 161
V. Analyse des paramètres cinétiques pour les séquences de remise à l'équilibre 163
V.1. Cas du chemin de précipitation « haute » température 164
V.2. Cas du chemin de précipitation « basse » température 167
V.3. Cas de la compétition entre le chemin « basse » et « haute » température 168
VI. Conclusion 171

I. Effets de la précipitation de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques du Ti 555.3.... 171
I.1. Essais avec des températures de mise en solution variables 171
I.2. Essais avec des temps de mise en solution variables 176
II. Réalisation des mises en solution « basses » températures pour l'amélioration de la ductilité 178
II.1. La problématique de l'endommagement localisé dans le Ti 555.3 179
II.2. Validation de notre hypothèse pour améliorer le niveau de ductilité du Ti555.3 182
II.3. Optimisation du traitement de revenu pour améliorer la résistance mécanique des états mis en solution à « basses » températures 185
III. Etude sur l'amorçage et la propagation de l'endommagement via l'apparition des bandes de glissement 191
III.1. Essais sur l'état ST760 + R60 600 191
III.2. Essais sur l'état ST760 + R5 450 193
IV. Mise en œuvre de revenus étagés 194
IV.1. Première possibilité de revenu étagé 195
IV.2. Seconde possibilité de revenu étagé 196
V. Extension aux états mis en forme par matriçage 198
V.1. Essais de traction sur états matricés 198
V.2. Quelques pistes de modification de la gamme de forgeage pour améliorer la déformation à rupture 200
VI. Conclusion 202

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce travail de thèse porte sur un alliage de titane β-métastable et s'inscrit dans la continuité de nombreuses études sur la métallurgie complexe de cette famille d'alliages. Ainsi, des notions avancées seront progressivement utilisées dans les chapitres expérimentaux présentant les résultats de ce sujet. Afin que le lecteur puisse comprendre l'intégralité de ce qui sera présenté dans la suite, ce premier chapitre a pour but de rappeler de manière synthétique, en se basant sur la bibliographie, les notions scientifiques de base sur la métallurgie du titane et de ses alliages.

I. Le titane pur

Le titane pur peut exister sous deux formes allotropiques différentes, la phase α stable à basse température et la phase β stable à haute température. Dans les conditions classiques de température (25°C) et de pression(1atm) le titane est sous sa forme α. Cette phase α présente une structure cristalline hexagonale compacte (groupe d'espace P6/mmc) alors que la phase β a une structure cubique centrée (groupe d'espace $Im\bar{3}m$). Les paramètres de maille de ces deux phases sont rappelés dans la figure 1-1.

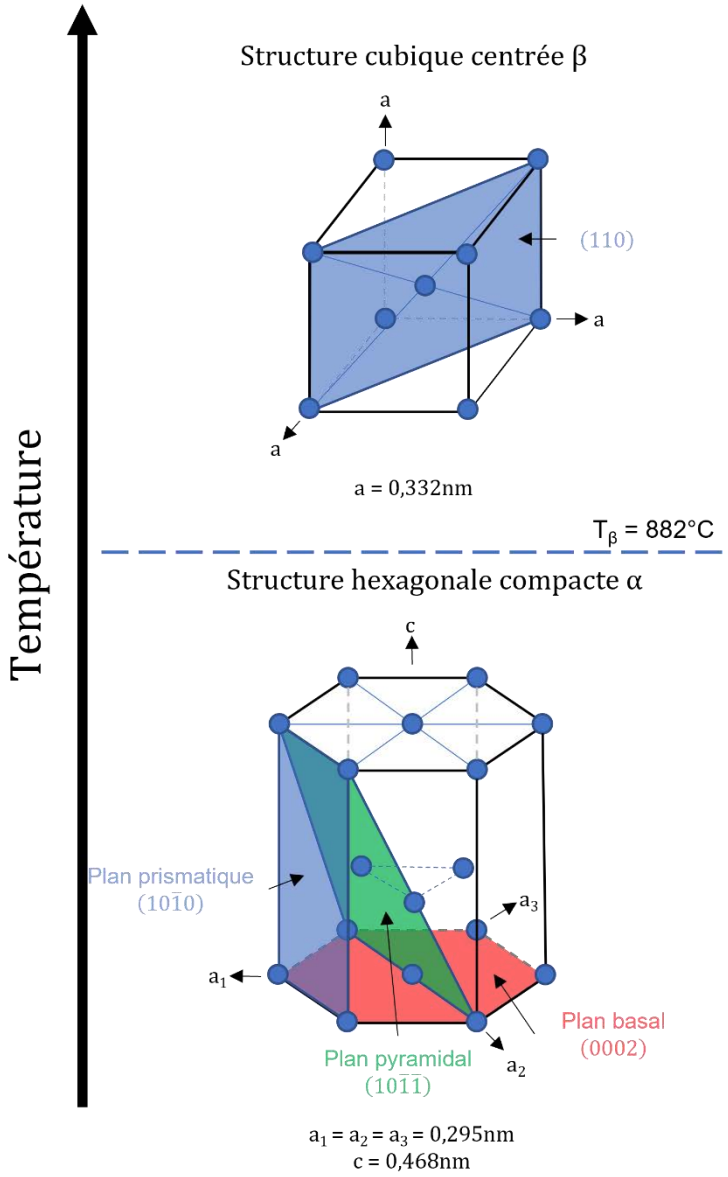


figure 1-1 : Les deux formes allotropiques du titane pur en fonction de la température [1]

Dans la structure cristalline idéale hexagonale compacte le rapport de compacité c/a est de 1.683 et les plans denses sont les plans basaux. La phase α du titane s'éloigne de cette compacité idéale puisque son rapport c_α/a_α est de 1.587. Du fait de cette diminution, les plans denses deviennent alors les plans prismatiques et pyramidaux. Le nombre de plans de glissement est donc augmenté par rapport aux autres structures hexagonales compactes classiques telles que

celles du zinc ou du magnésium. Ceci se traduit par une ductilité généralement plus importante du titane en comparaison de ces autres métaux [2].

La température à laquelle la transformation allotropique se produit est appelée température de transus β, notée T_β, avec pour le titane pur T_β = 882°C. Au-delà de cette température le titane est sous sa forme β jusqu'à 1670°C, température de fusion du titane pur. La phase β est de structure cubique centrée et son paramètre de maille, a, est égal à 0.332nm. Cette structure implique l'existence de six familles de plan dense de type (110) et de quatre directions denses de type <111> (figure 1-1).

Lors d'un refroidissement depuis le domaine d'existence de la phase β, la transformation allotropique inverse se produit (β→α) et la phase α précipite. En fonction de la vitesse de refroidissement le mécanisme de précipitation ne sera pas le même. Pour des refroidissements lents, c'est un mécanisme classique de germination / croissance qui conduit à la précipitation de la phase α. Pour des refroidissements rapides, la phase α précipite selon une transformation martensitique. Les détails de cette transformation ont été proposés par Bürgers [3]. Elle peut être décomposée en deux phénomènes : un cisaillement puis un déplacement atomique. La figure 1-2 illustre cette transformation allotropique particulière. Le cisaillement de la phase β dans le plan $\{11\bar{2}\}_\beta$ et dans la direction $<111>_\beta$ conduit à la formation d'une maille prismatique dont la base est un parallélogramme. Pour finir la transformation et obtenir une structure hexagonale compacte, l'atome central de la structure cubique centrée β se déplace selon la direction $< \bar{1}100 >$. Les déplacements atomiques se faisant uniquement sur de courtes distances, la phase martensitique α' conserve la même composition chimique que la phase β mère.

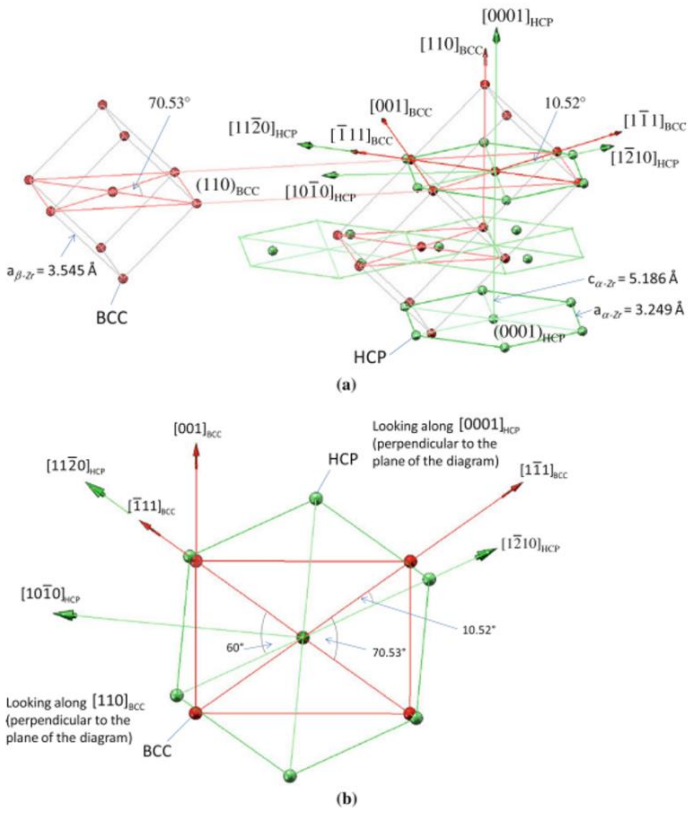


figure 1-2 : Schéma de la transformation martensitique β→α [4]

Cette transformation displacive (martensitique) conduit à des relations d'orientations cristallographiques particulières entre les plans et les directions des phases α et β : ce sont les relations de Bürgers [3] :

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

Direction : $< 111 >_\beta$ // $< 11\bar{2}0 >_\alpha$

La phase β contient six plans de type {110}, pour chaque plan, le cisaillement peut se faire dans le sens horaire ou anti-horaire. Il y a donc douze variants de la phase α qui peuvent précipiter à partir de la phase β.

II. Les alliages de titane

La structure électronique du titane [Ar]3d24s2 fait de lui un métal de transition. Cette propriété lui confère la particularité de former des solutions solides avec de nombreux éléments. En fonction de leur taille ces éléments peuvent se placer en insertion ou en substitution. En modifiant les microstructures du titane pur, l'ajout d'éléments d'alliage permet d'accéder à une vaste gamme de propriétés mécaniques en fonction de la nature et de la quantité des éléments ajoutés.

II.1. Classification des éléments d'addition

Les éléments chimiques introduits en tant qu'éléments d'alliage modifient le domaine de stabilité des phases α et β du titane. Ainsi, en fonction des éléments ajoutés et de leur quantité la température T_β est modifiée. En fonction de leur effet sur la stabilité relative des phases, les éléments d'addition peuvent être répartis en trois classes [1,2,5];

- Les éléments α-gènes : ils augmentent la stabilité de la phase α et augmentent donc la température T_β. Les éléments α-gènes les plus courants sont l'aluminium, l'oxygène, l'azote et le carbone. L'aluminium ayant un rayon atomique bien supérieur aux autres éléments α-gènes, il se place en substitution d'un atome de titane dans la solution solide.
- Les éléments β-gènes : ils augmentent la stabilité de la phase β et diminuent donc la température T_β. Les principaux éléments β-gènes sont le molybdène, le vanadium, le chrome, le fer, le magnésium et l'hydrogène. Seul l'hydrogène, de par son rayon atomique très faible, peut s'insérer dans un site d'insertion.
- Les éléments neutres : ils ne stabilisent préférentiellement aucune des deux phases α ou β et ne modifient donc pas la température T_β. C'est typiquement le cas du zirconium.

II.2. Les différents types d'alliages de titane

Les alliages de titane peuvent être regroupés en différentes classes, différenciées par la stabilité des phases α et β. Pour comparer chaque alliage et les regrouper, il est utile de faire appel à un paramètre empirique : l'équivalent molybdène, noté $\%Mo_{éq}$. Ce paramètre permet de traduire l'influence des différents éléments d'alliages sur la stabilité de la phase β. Le $\%Mo_{éq}$ est calculé à partir des pourcentages massiques de chaque élément dans l'alliage selon l'équation 1 [6,7]:

$$\%Mo_{éq} = [Mo] + 0.67[V] + 0.44[W] + 0.28[Nb] + 0.22[Ta] + 2.9[Fe] + 1.6[Cr] + 0.77[Cu] + 1.11[Ni] + 1.43[Co] + 1.54[Mn] - [Al]$$ *équation 1*

Le coefficient devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère β-gène de l'élément et le caractère β-gène du molybdène, servant de référence dans cette équation. Ce coefficient vaut -1 dans le cas de l'aluminium, traduisant son caractère α-gène.

Le $\%Mo_{éq}$ aide alors à classer les alliages de titane dans trois catégories selon la stabilité de la structure de trempe (figure 1-3) :

- Alliages α : seul la phase α peut exister à température ambiante
- Alliages α/β : les deux phases peuvent coexister à température ambiante. De la martensite (α' ou α'', selon la stabilité de l'alliage) est formée par trempe depuis le domaine β
- Alliages β : la phase β peut être retenue par trempe, dans un état métastable, à température ambiante

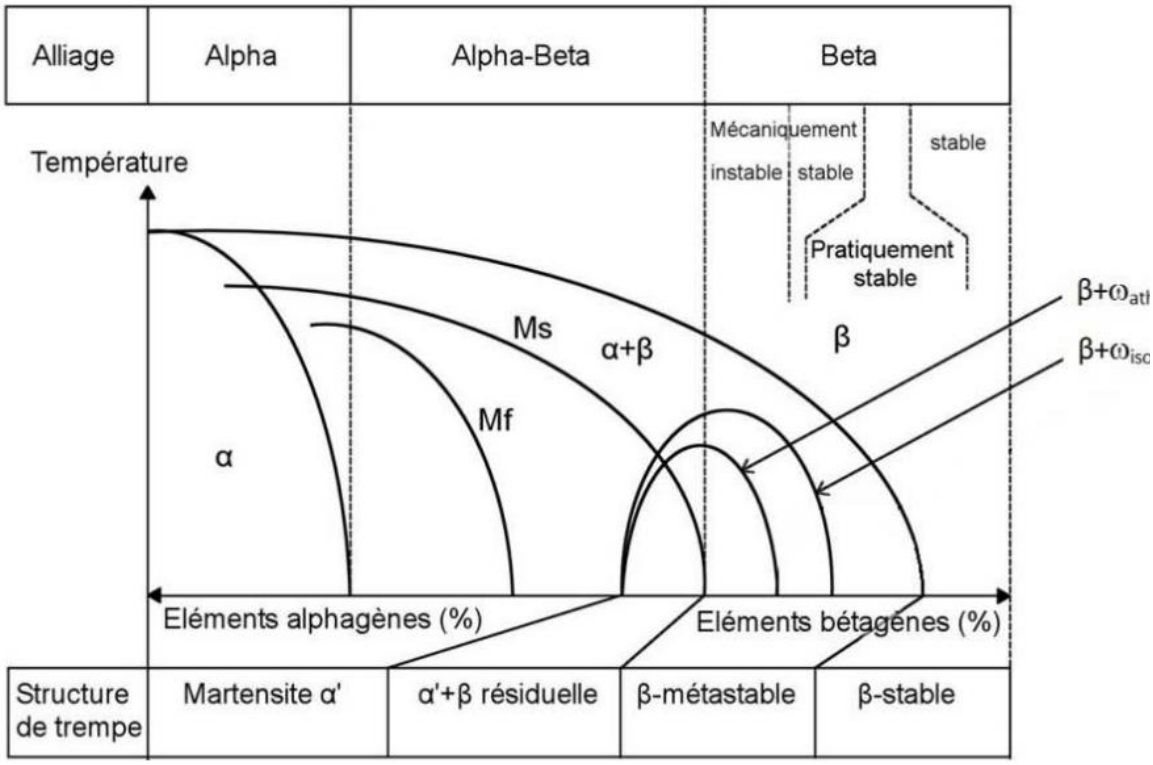


figure 1-3 : Diagramme pseudo-binaire avec les trois catégories des alliages de titane selon la teneur en éléments β-gènes [2]

II.2.a. Les alliages α

Comportant peu d'éléments d'addition ou uniquement des éléments α-gènes ou neutres les alliages α présentent des microstructures composées uniquement de phase α. Selon les traitements thermiques réalisés, différentes morphologies de phase α peuvent être obtenues. L'obtention de grains α équiaxes résulte d'un traitement thermique à une température inférieure à celle du transus β. La microstructure résultante d'un traitement dans le domaine β dépend de la vitesse de refroidissement. Un refroidissement rapide déclenche la transformation martensitique et induit la formation d'une phase martensitique, notée α', qui se présente sous la forme de fines

aiguilles. Lors d'un refroidissement lent, la phase α précipite préférentiellement aux joints de grains sous forme de lattes. La taille de ces lattes dépend de la vitesse de refroidissement : plus le refroidissement est lent, plus les aiguilles sont épaisses. Ces microstructures sont dites de Widmanstätten[1]. En ce qui concerne leurs propriétés mécaniques, ils ont généralement une résistance mécanique modérée due à l'absence d'interface α/β. Cette résistance peut être modelée en modifiant la taille des grains α et en jouant sur la texture du matériau.

La table 1-1 donne quelques exemples d'alliages de cette famille [8]:

Nom usuel	**Composition (% massique)**	**T_β (°C)**
Grade 3	Ti-0.3Fe-0.35O	920°C
Timetal® 1100	Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si	1015°C
TA3V	Ti-3Al-2.5V	935°C
Ti-5Al-2.5Sn	Ti-5Al-2.5Sn	1010°C
Ti-11	Ti-6Al-2Sn-1.5Zr-1Mo-0.35Bi-0.1Si	980°C

table 1-1 : Exemples d'alliages α [8]

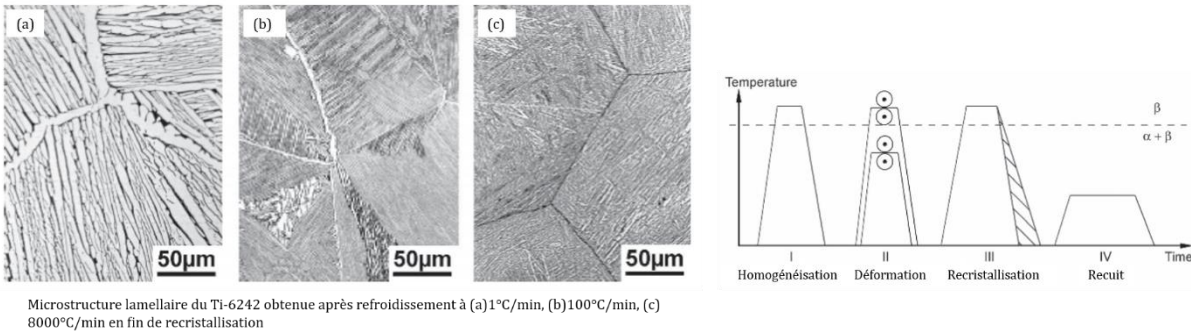
II.2.b. Les alliages α/β

Ces alliages sont composés de suffisamment d'éléments β-gènes pour retenir une proportion non négligeable (environ 10% massique) de phase β à température ambiante. Ils sont donc biphasés. Cette propriété permet d'obtenir une plus grande variété de microstructures après traitements thermomécaniques. Les différents éléments de la microstructure pouvant être modifiés sont : les phases en présence, leur morphologie, leur taille et leur proportion. Il existe trois grandes familles de microstructure pour les alliages α/β [1]:

- Les microstructures lamellaires
- Les microstructures équiaxes
- Les microstructures bimodales

(i) Les microstructures lamellaires

Cette microstructure peut être obtenue facilement industriellement car elle se forme lors d'un refroidissement, depuis une température supérieure au transus β. La figure 1-4 montre la gamme thermomécanique complète pour obtenir une telle microstructure.



Microstructure lamellaire du Ti-6242 obtenue après refroidissement à (a)1°C/min, (b)100°C/min, (c) 8000°C/min en fin de recristallisation

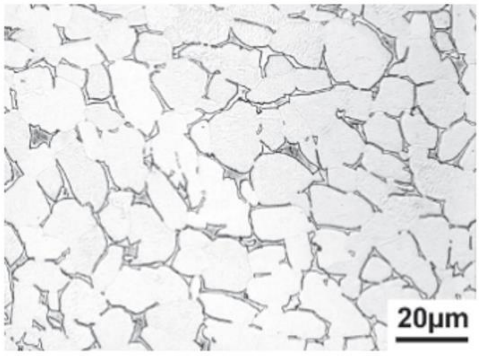
figure 1-4 : Microstructure lamellaire et gamme thermomécanique associée [1]

Celle-ci consiste, en général, en un premier traitement thermique d'homogénéisation dans le domaine β. L'alliage est ensuite déformé à chaud pour être mis en forme. Cette étape peut se faire soit au-dessus de la température de transus β soit en-dessous sans que cela n'influence la

microstructure finale. De manière générale, les industriels réalisent une première mise en forme dans le domaine β, car la déformation y est plus simple, puis la mise en forme est terminée sous la température de transus β pour éviter une croissance trop importante des grains β et pour amorcer la recristallisation de la phase β. La troisième étape consiste en une recristallisation dans le domaine β mais à une température proche du transus β (entre T_β+30°C et T_β+50°C) pour limiter le grossissement des grains β. Le refroidissement suivant la recristallisation est l'élément le plus important dans la gamme puisque c'est lui qui contrôle la microstructure finale. Les éléments microstructuraux contrôlés par ce refroidissement sont l'épaisseur des lamelles de phase α, la taille des colonies de phase α et l'épaisseur du liseré de phase α précipitant aux joints de grains β. La figure 1-4 donne trois microstructures lamellaires obtenues sur un même alliage mais pour des vitesses de refroidissement différentes (1°C/min, 100°C/min et 8000°C/min). Plus la vitesse de refroidissement est rapide plus les lamelles de phase α sont fines.

(ii) Les microstructures équiaxes

Ces microstructures, observables en particulier dans les alliages de type α/β, consistent en des grains équiaxes de phase α séparés par une phase β. La figure 1-5 donne un exemple de microstructure équiaxe et de la gamme thermomécanique permettant son obtention.



Microstructure équiaxe du Ti-6242 obtenue lors d'un refroidissement lent après recristallisation

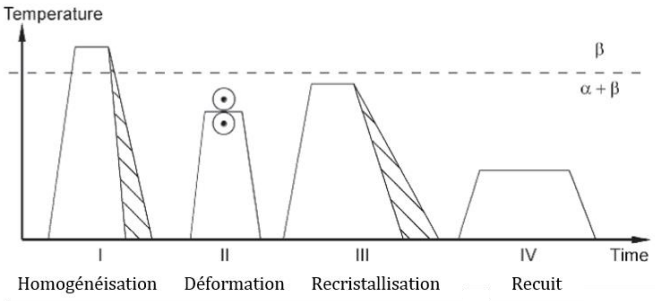


figure 1-5 : microstructure équiaxe et gamme thermomécanique associée [1]

Dès la première étape d'homogénéisation, la vitesse de refroidissement a une importance capitale sur la microstructure finale puisqu'elle détermine la taille des lamelles d'α. Or ce sont ces mêmes lamelles d'α qui donnent naissance à la phase globulaire α_p. La formation de la phase α_p résulte, lors de la deuxième étape, de la déformation plastique des lamelles d'α, qui stockent de l'énergie (via des dislocations et des désorientations au sein d'une même lamelle), puis de l'utilisation de cette énergie lors de la recristallisation pour déclencher la fragmentation des lamelles. Les fragments ainsi constitués peuvent alors globulariser en fin de traitement de recristallisation [9]. Ainsi l'épaisseur des lamelles α en fin d'homogénéisation détermine le diamètre de la phase α_p dans la microstructure finale. La fraction volumique de phase α_p peut être contrôlée par la température de recristallisation, en restant dans le domaine α/β pour éviter sa dissolution complète. La température de recristallisation n'est pas critique pour la taille des grains β puisque ces derniers sont épinglés par les précipités α_p ce qui ralentit grandement leur cinétique de croissance.

La vitesse de refroidissement lors de l'étape de recristallisation doit être très lente pour éviter la formation de lamelles de phase α au sein des grains β et pour favoriser la croissance des nodules α_p déjà présents dans la microstructure.

(iii) Les microstructures bimodales

Ces microstructures sont composées d'une première phase α globulaire, appelée primaire α_p, répartie dans une matrice composée d'une majorité de lamelles α dispersée dans une phase β résiduelle, notée $\beta_{transformée}$. Pour obtenir ces microstructures il est nécessaire de partir d'un état microstructural équiaxe, présenté précédemment, et d'appliquer le traitement thermique présenté dans la figure 1-6. Avec une vitesse de refroidissement rapide à l'issue de l'étape de recristallisation, la précipitation de lamelles de phase α dans la matrice β, pour obtenir la phase $\beta_{transformée}$, est favorisée devant la croissance des nodules α_p.

La vitesse de refroidissement après l'étape de recristallisation est le paramètre clé pour le contrôle de la taille des lamelles α_S précipitant à l'intérieur de la matrice β. La figure 1-6 présente des microstructures obtenues pour différentes vitesses de refroidissement lors de la recristallisation.

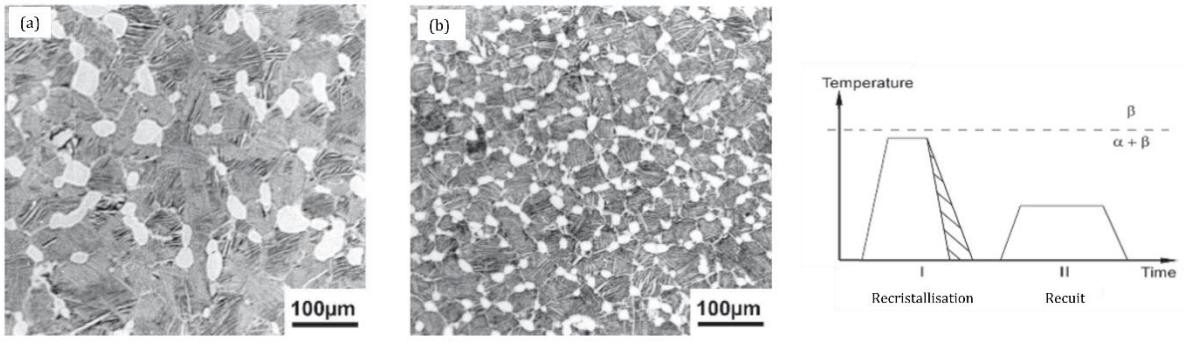


figure 1-6 : microstructures bimodales et gamme thermomécanique associée [1]

La diversité des microstructures des alliages de titane α/β permet d'obtenir une vaste gamme de propriétés mécaniques et notamment un bon compromis entre résistance et ductilité. Ainsi ces alliages sont retrouvés dans de nombreuses applications, comme l'aéronautique ou bien dans le biomédical. La table 1-1 donne des exemples des alliages α/β les plus couramment utilisés. Parmi ceux-ci le TA6V est l'alliage de titane le plus utilisé industriellement aujourd'hui.

Nom usuel	Composition (% massique)	T_β (°C)
TA6V	Ti-6Al-4V	995°C
Ti-7Al-4Mo	Ti-7Al-4Mo	1005°C
Ti-17	Ti-5AL-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890°C
Ti-6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	935°C

table 1-2 : exemples d'alliages α/β [8]

II.2.c. Les alliages β

Les alliages β sont composés majoritairement d'éléments β-gènes, leur phase β est donc fortement stabilisée. Cette famille d'alliages ne subit pas de transformation martensitique lors d'un refroidissement rapide (trempe) car la température caractéristique de début de cette

transformation (M_s) est inférieure à la température ambiante. Cette catégorie d'alliage de titane peut être séparée en deux : les alliages β-stables et les alliages β-métastables.

(i) Les alliages β-stables

Les alliages de la catégorie β-stable sont fortement alliés avec des éléments β-gènes. De fait, leur température T_β est abaissée à des températures inférieures à l'ambiante. Ainsi les alliages β-stables sont, à température ambiante, monophasés β et thermodynamiquement stables [7]. De fait ils ne sont donc pas durcissables par traitements thermiques ultérieurs, ils présentent pour l'industrie un intérêt limité.

(ii) Les alliages β-métastables

Les alliages β-métastables contiennent moins d'éléments β-gènes que les alliages β-stables. De fait, ils peuvent retenir une phase β dite métastable à température ambiante. La phase β-métastable est obtenue après une trempe rapide depuis le domaine β. Cette phase est dite métastable car elle n'est pas stable thermodynamiquement et l'apport d'énergie (mécanique ou thermique) peut induire son évolution vers l'équilibre, c'est-à-dire généralement une précipitation de la phase α, en cas de traitement thermique. Pour les alliages les moins stabilisés une déformation peut induire une précipitation d'une phase sous contrainte dans la phase métastable. Le caractère métastable de la phase β permet la précipitation de phases particulières comme la phase oméga athermique, notée ω_{ath}. Son apparition peut être intéressante pour l'amélioration des propriétés mécaniques car elle peut déclencher une précipitation très fine de la phase α (pour des températures de traitement thermique intermédiaires), conduisant à des résistances mécaniques très élevées [10].

Ces alliages β, et principalement les alliages β-métastables, permettent d'obtenir un large éventail de microstructures et donc de propriétés mécaniques. De très bons compromis entre résistance mécanique et ductilité peuvent être trouvés. De ce fait, ces alliages sont utilisés dans de nombreux domaines d'application comme l'aéronautique, le biomédical ou encore les articles de sport [11–14]. La table 1-3 donne quelques exemples d'alliages β. Parmi ces alliages, le Ti 10.2.3 et le Ti 5.5.5.3 sont actuellement utilisés pour la fabrication des trains d'atterrissage d'avion.

Nom usuel	Composition (%massique)	T_β (°C)
Ti 10.2.3	Ti-10V-2Fe-3Al	800°C
Ti 5.5.5.3	Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0.5Fe	860°C
Bêta-CEZ	Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	890°C
Ti-17	Ti-5Al-4Mo-4Cr-2Sn-2Zr	880°C

table 1-3 : Exemples d'alliages β [8]

III. Les autres phases métastables rencontrées dans les alliages de titane

Dans les alliages de titane, en fonction de la composition chimique, des phases métastables peuvent se former. Elles sont au nombre de cinq : α', α'', ω_{ath}, ω_{iso} et β'. La figure 1-7 donne un diagramme de ces phases métastables en fonction de la température et de la proportion d'éléments β-gènes.

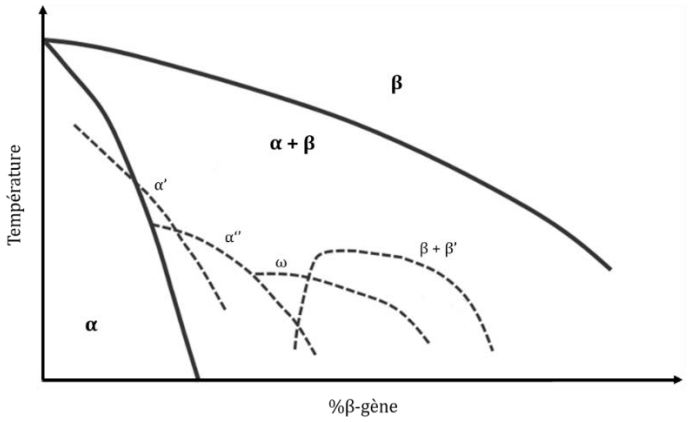


figure 1-7 : Diagramme des phases métastables des alliages de titane [15]

III.1.a. Les phases α' et α''

Les phases α' et α'' sont deux phases martensitiques qui se forment, dans les alliages α et α/β, lors d'une trempe depuis le domaine β et selon le mécanisme de transformation martensitique.

Comme expliqué précédemment, le mécanisme de la transformation martensitique conduisant à la formation de la phase α' impose que cette dernière ait la même composition chimique que la phase β dont elle est issue. La précipitation de la phase α' a lieu lors d'un refroidissement très rapide et entre deux températures caractéristiques d'une transformation martensitique les températures M_s et M_f, correspondant respectivement à la température de début (*Martensitic Starts)* et de fin de transformation (*Martensitic Finish*). La phase α' ne peut exister à température ambiante que dans les alliages α ou α/β. En effet, dans les alliages β, la température de M_s est inférieure à la température ambiante. Dans ces alliages, il faut réaliser des trempes à des températures négatives pour former la phase α'. La nature de la transformation martensitique impose que les relations de Bürgers soient vérifiées entre la phase α' et la phase β :

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

Direction : $< 111 >_\beta // < 11\bar{2}0 >_{\alpha'}$

La phase α'' fut observée en premier par Bagariatski en 1958[16]. Contrairement à la phase α', la phase α'' n'est pas hexagonale mais orthorhombique[15]. Sa formation résulte d'un cisaillement de faible amplitude de la phase β. La phase α'' suit des relations d'orientation particulières avec la phase β de laquelle elle est issue :

Plan : $\{110\}_\beta // \{001\}_{\alpha''}$

Direction : $< \bar{1}11 >_\beta // < 110 >_{\alpha''}$

La phase α'' est principalement observée dans les alliages α/β après une trempe rapide [17] ou bien suite à la décomposition de la phase α' [18]. Dans les alliages β-métastables, la concentration plus importante en éléments β-gènes induit une température M_s inférieure à la température ambiante rendant la précipitation de la phase α'' impossible lors d'une trempe. Cependant, des études sur divers alliages β-métastables ont montré que la phase α'' peut se former lors de l'application d'une contrainte à température ambiante [10,19–21].

III.1.b. Les phases oméga, ω_{ath}, ω_{iso} et ω_s

Les phases ω sont métastables et se forment dans les alliages riches en éléments β-gènes (alliages α/β et alliages β). Il existe trois formes de phase ω : la phase ω athermique, notée ω_{ath}, la phase ω isotherme, notée ω_{iso}, et la phase ω induite sous contrainte, notée ω_s. C'est en 1954que la phase ω est observée, par Frost et al., pour la première fois dans l'alliage Ti-8Cr[22]. Depuis, sa présence a été mise en évidence dans de nombreux autres alliages de titane[23–27].

(i) La phase ω athermique, ω_{ath}

La phase ω_{ath} apparait lors d'une trempe rapide depuis le domaine β[25,28]. Cette phase possède une structure cristalline de symétrie hexagonale (groupe d'espace P6/mmm) composée de trois atomes par maille aux positions (0,0,0),$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}\right)$ et $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}\right)$. Les paramètres de maille de la phase ω_{ath} sont en relation avec ceux de la phase β selon l'équation 2

$$a_{\omega_{ath}} = \sqrt{2} * a_\beta \qquad c_{\omega_{ath}} = \frac{\sqrt{3}}{2} * c_\beta \qquad \textit{équation 2}$$

Le rapport c/a de cette structure est de 0.613. Le mécanisme de la transformation β→ω_{ath} est décrit par De Fontaine [25] comme un « effondrement » des plans {111} de la phase β. Certains modes de propagation de phonons causent une instabilité de ces plans engendrant leur effondrement et la formation de la phase ω_{ath}. La figure 1-8 illustre cette transformation.

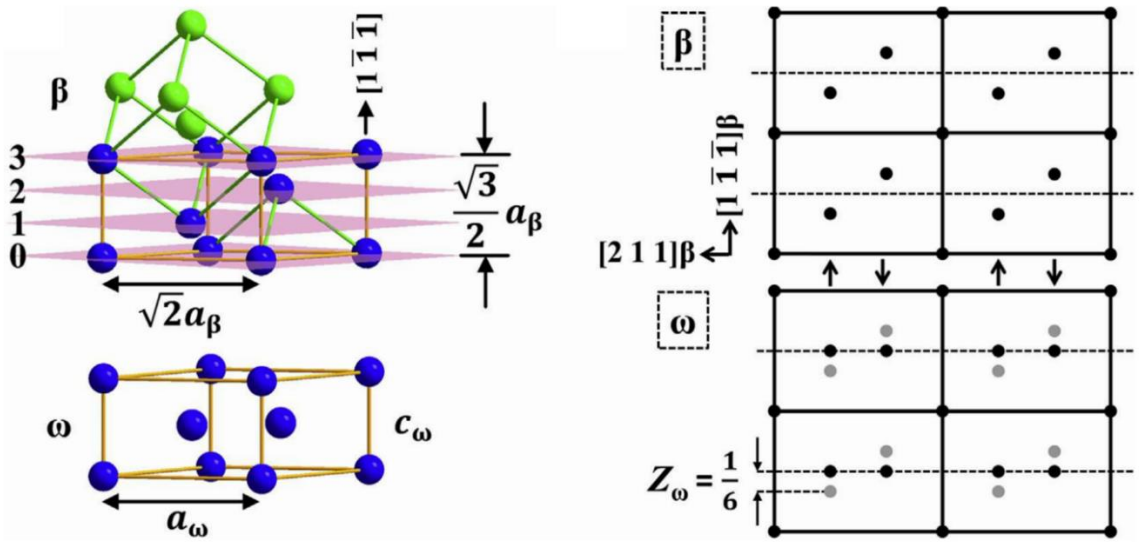


figure 1-8 : Mécanisme de la transformation β→ω [29]

Ce mécanisme de transformation particulier impose des relations d'orientation entre la phase ω_{ath} et la phase β dont elle est issue :

Plan : $\{0\bar{1}1\}_\beta$ // $\{11\bar{2}0\}_{\omega_{ath}}$

Direction : $< 1\bar{1}\bar{1} >_\beta$ // $< 0001 >_{\omega_{ath}}$

Quatre variants de la phase ω_{ath} peuvent précipiter à partir d'une orientation cristalline donnée de la phase β. Les dimensions des précipités ω_{ath} sont de l'ordre du nanomètre ce qui rend leur détection et leur caractérisation difficile. S'ils ne sont pas détectables en diffraction des

rayons X classique, la microscopie électronique en transmission (MET) permet de les mettre en évidence notamment grâce aux clichés de diffraction. De par ses faibles dimensions la phase ω_{ath} apparait, dans les clichés de diffraction, sous forme de taches diffuses, comme sur la figure 1-9.

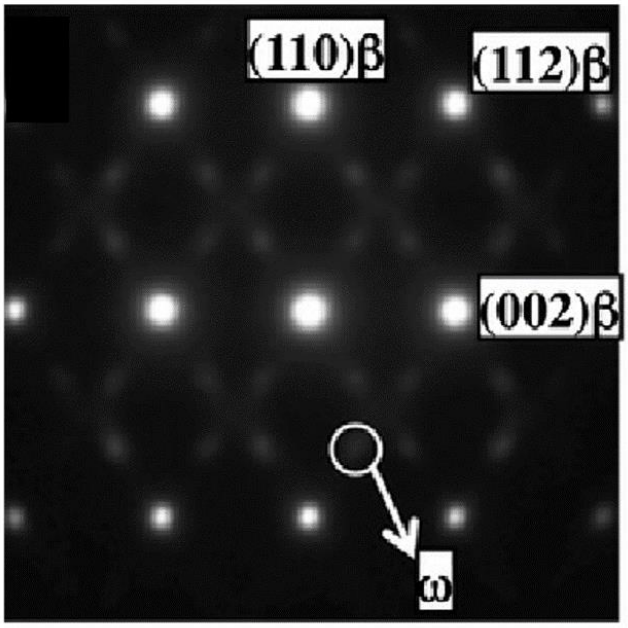


figure 1-9 : Exemple de cliché de diffraction réalisé au MET. La phase ω_{ath} apparait sous forme de taches diffuses[26].

(ii) La phase ω isotherme, ω_{iso}

La phase ω_{iso} a une structure cristallographique identique à celle de ω_{ath}, c'est-à-dire hexagonale. Elle précipite généralement lors d'un recuit dans la gamme de température 200°C-500°C dans une phase β-métastable. Les dimensions et la forme des précipités dépendent de la température de précipitation, de la durée du recuit et de la composition chimique. Williams et al. [30]ont observé des précipités ω_{iso} mesurant jusqu'à 0.2µm. La composition chimique de l'alliage influence notamment la forme des précipités. En effet, ω_{iso} peut précipiter selon une morphologie cubique ou ellipsoïdale. Dans le cas d'éléments d'alliages appartenant aux métaux de transition 3d, les précipités ω_{iso} adoptent une forme cubique pour minimiser l'énergie élastique induite pas des défauts de cohérence. Au contraire, quand les éléments d'alliages appartiennent aux métaux de transitions 4d (systèmes dits « à faible défaut de cohérence »), les précipités prennent alors une forme ellipsoïdale pour minimiser l'énergie d'interface.

Le mécanisme de précipitation de la phase ω_{iso} n'est pas encore élucidé mais il semble dépendre de la présence de la phase ω_{ath}. Selon F. Prima [23], ce sont les défauts induits par la réversion de la phase ω_{ath}, lorsqu'elle est présente, qui agissent comme sites de germination de la phase ω_{iso}. Germination qui se produit lors d'un traitement de revenu dans la gamme de températures d'existence de la phase ω_{iso}. T. Li et al. [31]proposent un mécanisme en deux étapes dans le cas de l'absence de phase ω_{ath}. Dans une première étape, une phase intermédiaire, appelée ω embryonnaire, précipite. Lorsque cette phase atteint une taille critique, la phase ω_{iso} précipite à son tour à partir de la phase ω embryonnaire.

La précipitation de la phase ω_{iso} n'est pas à négliger car elle influence la précipitation de la phase α. En effet, la phase ω_{iso} permet d'obtenir une précipitation fine et dense de la phase α [32], donnant des propriétés mécaniques élevées en terme de résistance [33]. Le mécanisme de

transformation $\omega_{iso} \rightarrow \alpha$ n'est toujours pas explicité et plusieurs hypothèses coexistent. Pour les uns, la précipitation de la phase α a lieu à proximité des interfaces ω_{iso}/β. En effet la précipitation de ω_{iso} entraine un rejet d'aluminium, élément α-gène, favorisant la précipitation de α [34]. D'autres auteurs avancent que la précipitation dans la matrice de phase α a lieu sur l'interface ω_{iso}/β et que la phase α croit ensuite rapidement dans ω_{iso}. Une fois celle-ci entièrement consommée la phase α croit alors dans la phase β[30,35]. Enfin, un dernier mécanisme repose sur une transformation displacive des précipités ω_{iso} conduisant à la formation de la phase α[36,37]. Dans tous les mécanismes proposés, la phase ω_{iso} assiste la précipitation de la phase α et conduit à une précipitation beaucoup plus fine et dense que ce qui est classiquement observé dans la précipitation intragranulaire « classique » de la phase α.

(iii) La phase ω induite sous contrainte, ω_s

La phase ω_s est une phase métastable apparaissant lors d'une déformation mécanique. Elle précipite dans les alliages β-métastables uniquement et sous forme de plaquettes. Selon Banerjee et al. [27], la phase ω_s se forme selon un mécanisme identique à celui de la phase ω_{ath}. La phase ω_s obéit aussi à des relations d'orientation particulières avec la phase β :

Plan : $\{3\bar{3}\bar{2}\}_\beta \,//\, \{\bar{5}052\}_{\omega_s}$ et $\{\bar{5}5\bar{4}\}_\beta \,//\, \{30\bar{3}1\}_{\omega_s}$

Direction : $< 110 >_\beta \,//\, < \bar{1}2\bar{1}0 >_{\omega_{ath}}$

III.1.c. La phase β'

Lorsque la proportion d'éléments β-gènes augmente, la phase ω ne précipite plus car elle devient trop instable[38]. Dans de tels alliages, riches en éléments β-gènes, il peut y avoir une décomposition spinodale de la phase β donnant une nouvelle phase β'[39]. La phase β' possède la même structure cristalline que la phase β. La formation de la phase β' provient de fluctuations de composition chimique modifiant la phase thermodynamiquement stable. La figure 1-10 illustre l'influence des modifications de composition chimique sur les énergies de Gibbs des phases α et β.

Lors d'une décomposition spinodale, de légères dérives de la composition chimique nominale de l'alliage (C_{alloy}) créent des régions pauvres en éléments β-gènes (C^{α}_{init}), considérées alors comme une nouvelle phase, la phase β'. Ces fluctuations de compositions chimiques, bien que très faibles, sont suffisantes pour que la phase thermodynamiquement stable, à cette composition (C^{α}_{init}), soit la phase α et non la phase β (figure 1-10.b). Ainsi la phase β' peut être considérée comme un précurseur de la précipitation de la phase α[40–44].

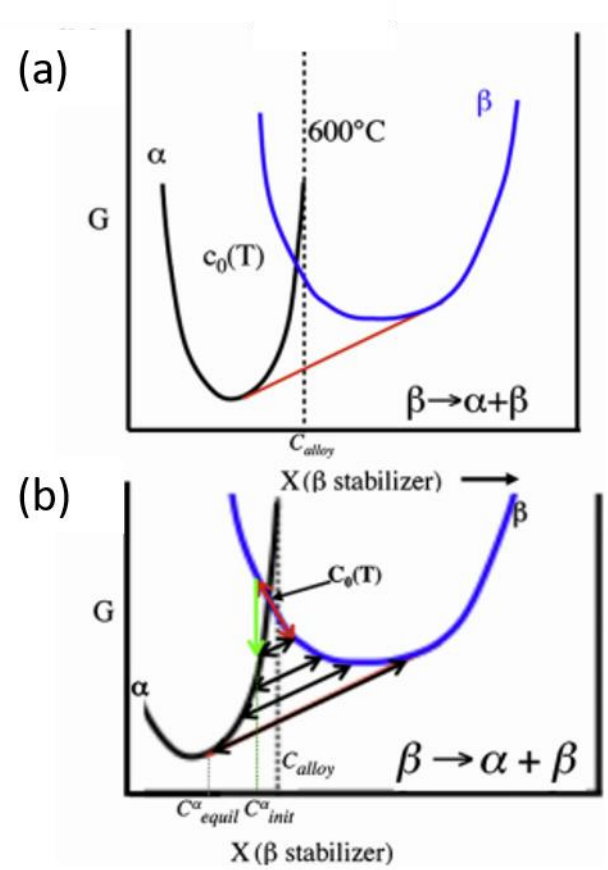


figure 1-10 : diagrammes d'énergie libre de Gibbs en fonction de la composition chimique (a) sans fluctuation de composition et (b) avec la fluctuation de composition entrainant la décomposition spinodale [45]

IV. Quelques éléments bibliographiques sur l'alliage Ti 555.3

L'intégralité des travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'alliage Ti 555.3. Cette partie est donc destinée à fournir une vue d'ensemble des travaux déjà réalisés sur cet alliage et qui seront utiles à la bonne compréhension des résultats obtenus.

IV.1. Origine de l'alliage

L'alliage Ti 555.3, dont la composition est rappelée dans la table 1-4, appartient à la famille des alliages de titane β-métastables. Cette nuance a été conçue comme une amélioration de l'alliage russe VT22 [46]. Le Ti 555.3 étant plus riche en éléments β-gènes, il offre donc théoriquement une meilleure trempabilité que ce dernier.

Alliage	**Composition (en %massique)**
Ti 555.3	Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr
VT22	Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr

table 1-4 : Composition des alliages Ti 555.3 et VT22

De plus, ses propriétés mécaniques (ductilité, résistance et ténacité) sont meilleures [46,47] comme le montre la table 1-5. C'est depuis le début des années 2000 que les propriétés mécaniques du Ti 555.3 ont commencé à attirer l'attention des industriels pour la réalisation de pièces de structure dans l'aéronautique [48–50].

Alliage	**Rm (MPa)**	**élongation à rupture (%)**
VT22	1290	6
Ti 555.3	1360	7
Ti 10.2.3	1270	6

table 1-5 : Comparaison des propriétés mécaniques des alliages VT22, Ti 555.3 et Ti 10.2.3

Depuis quelques années, le Ti 555.3 est vu comme un potentiel remplaçant de l'alliage Ti 10.2.3 pour la réalisation des trains d'atterrissage d'avions. Ces deux alliages ont des propriétés mécaniques proches et visent des applications à des températures inférieures à 315°C[49]. Néanmoins la présence de molybdène, élément lourd diffusant lentement, rend le Ti 555.3 moins sensible aux variations des paramètres de forge (température, contrainte et vitesse de déformation) [51]. De plus, sa meilleure trempabilité facilite son utilisation pour la réalisation de pièces massives de grandes tailles.

IV.2. Forgeage

L'étape de forgeage à chaud de l'alliage Ti 555.3 est une étape très sensible dans la chaine de production puisqu'elle va en effet fixer certains paramètres de la microstructure. De ce fait, de nombreuses études se sont attardées sur l'étude des paramètres de forge dans la formation de la microstructure lors du forgeage.

IV.2.a. Formation des nodules de phase α_P

L'alliage de titane Ti 555.3 est industriellement utilisé dans sa forme bimodale. Pour arriver à une telle microstructure il est nécessaire, lors de l'étape de forgeage, de former les nodules de phase α_P. Le modèle de globularisation par fragmentation de latte sous contrainte mécanique proposé par Seshacharyulu [52] et illustré en figure 1-11 décrit la formation des nodules α_P lors d'une étape de forgeage à chaud.

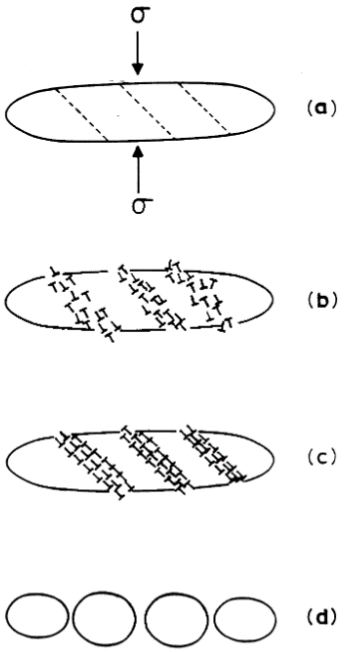


figure 1-11 : Etapes de la formation des nodules de phase α_P[52]

Pour former les nodules il est nécessaire de partir d'un état initial refroidi depuis le domaine β et ayant une microstructure constituée de lattes de phase α dans une matrice β. Lors de la déformation à chaud d'une telle microstructure les lattes de phase α sont cisaillées (figure 1-11.a). Le long de ces lignes de cisaillement des dislocations sont générées (figure 1-11.b). En même temps que cette étape de génération de dislocations se produit un phénomène de restauration par glissement dévié aboutissant à la germination d'interface le long des lignes de cisaillement (figure 1-11.c). Finalement il y a une migration des interfaces pour réduire l'énergie de surface, ce qui forme des nodules de phase α.

Ce mécanisme de formation des nodules montre l'importance de la vitesse de refroidissement depuis le domaine β, puisque celle-ci détermine l'épaisseur des lattes de phase α_P qui sont ensuite fragmentées en globules.

IV.2.b. Influence des paramètres de forge sur la formation de la phase α_P

Une fois le mécanisme de formation des nodules de phase α_P résolu, de nombreuses études se sont attardées sur l'étude de l'influence des paramètres de forge sur cette morphologie particulière de la phase α.

(i) La température

Une courbe d'approche de la température de transus-β du Ti555.3 a été réalisée par Jones et al. [53], celle-ci est présentée et comparée à celle du Ti10.2.3 en figure 1-12. Sur cette figure il apparait que lorsque la température augmente la proportion de phase α diminue. En comparaison avec le Ti10.2.3, le Ti555.3 est moins sensible aux variations de température puisque le gradient est moins prononcé. Cette observation s'explique par la présence de molybdène dans le Ti555.3 dont la diffusion est lente ce qui ralentit alors les cinétiques de dissolution.

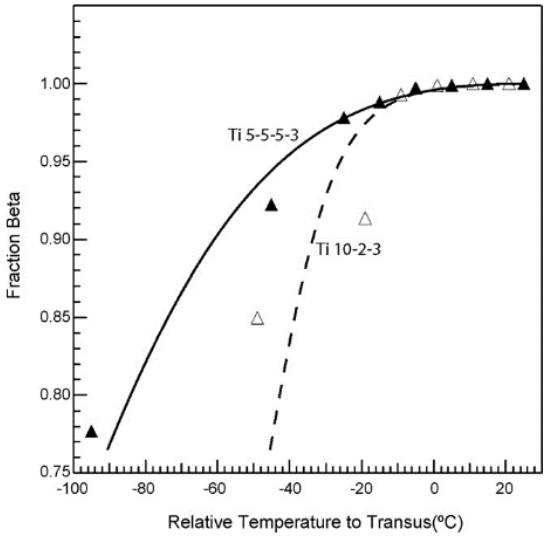


figure 1-12 : Courbe d'approche de la température de transus-β[53]

A partir de cette courbe d'approche il apparait alors qu'en augmentant la température de forgeage il y a une dissolution de plus en plus importante des lattes de phase α, ce qui induit, comme le montrent Qin et al. [54], une fraction volumique de phase α_P en fin de forgeage plus faible. En effet en réduisant le nombre de lattes, le nombre de nodules formés est réduit. Ces auteurs avancent alors une fenêtre de température idéale pour la mise en forme du Ti555.3, entre 750°C et 810°C.

Cependant Fan et al. [55] montrent qu'une augmentation de la température de forgeage permet une légère diminution du facteur de forme des nodules. Ils se rapprochent alors d'une sphère.

(ii) La déformation

La quantité de déformation appliquée lors de l'étape de forgeage est primordiale dans la formation de la microstructure. Elle doit être suffisante pour déclencher la fragmentation des lattes en nodules. Qin et al. [56] ont montré que la déformation seuil pour amorcer ce phénomène était faible et qu'en pratique des nodules étaient systématiquement obtenus quel que soit la déformation utilisée lors de la mise en forme.

Jones et al. [57] explique que l'écrouissage observé au début du forgeage provient de l'accumulation des dislocations dans les lattes de phase α (figure 1-11.b). Une fois les nodules formés figure 1-11.c, il y a un adoucissement de la contrainte nécessaire pour continuer la mise en forme.

La déformation lors du forgeage joue un rôle important dans la morphologie des nodules de phase α_P. Ceux-ci vont s'orienter selon le sens de la déformation subie par la phase β [53]. De ce fait, comme le montre la figure 1-13, des morphologies plus ou moins allongées sont obtenues selon l'emplacement au sein de la pièce.

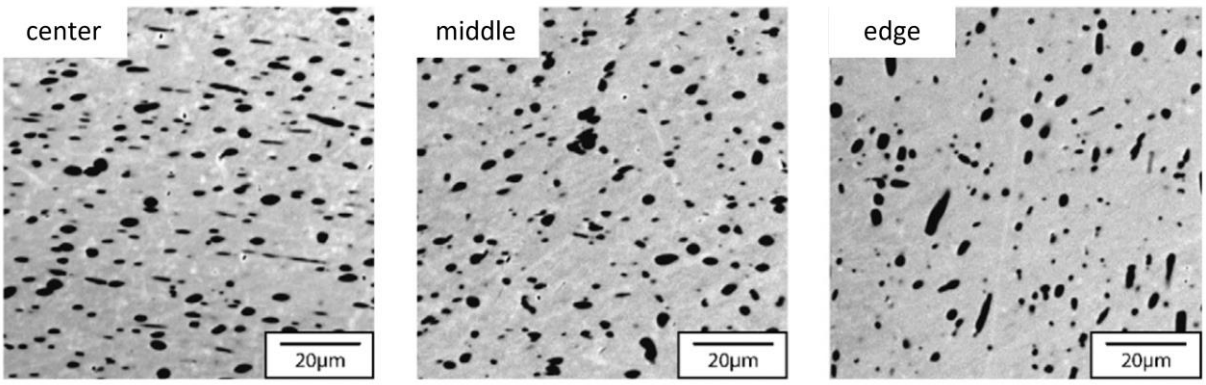


figure 1-13 : Différentes morphologies de phase α_P au sein d'une pièce selon la déformation subie [53]

(iii) La vitesse de déformation

Un des autres paramètres importants lors de l'étape de forge est la vitesse de déformation, puisqu'elle détermine la vitesse à laquelle sont introduites les dislocations du matériau. Jones et al. [53] ont montré que ce paramètre n'avait pas d'influence sur la fraction volumique de phase α_P obtenue après l'étape de mise en forme. Cependant Fan et al. [55] avancent une légère favorisation de phénomène de globularisation lorsque la vitesse de déformation diminue, rendant les nodules plus sphériques.

IV.2.c. Taille du grain β

C'est lors de la mise en forme à chaud que la taille des grains β est en partie fixée. En effet une fois les nodules de phase α_P formés ils épinglent le grain β limitant ainsi sa croissance lors du traitement de mise en solution dans le domaine α/β.

Une augmentation de la déformation appliquée lors de la mise en forme induit une augmentation de l'énergie mécanique stockée au sein des grains β [58], ce qui conduit à une diminution de la taille de grain obtenue après recristallisation. Augmenter la vitesse de déformation permet également de réduire la taille de grain selon ce qui est proposé par Fan et al. [55]. L'explication apportée repose sur une multiplication des empilements de dislocation représentant d'autant plus de sites de germination de nouveaux grains β. En revanche une augmentation de la température de forgeage entraine une augmentation de la taille des grains β[55].

IV.3. Genèse de la microstructure

Si les étapes et les paramètres du forgeage sont importants dans la formation de la microstructure, ce sont les traitements de mise en solution et de revenu qui déterminent la microstructure finale de l'alliage. Dans le cadre de ce travail de thèse, reposant sur la compréhension de la genèse de la microstructure pour proposer de nouvelles solutions de traitements thermiques, il est nécessaire de s'intéresser aux études ayant mis en avant l'influence des paramètres des traitements thermiques sur la formation de la microstructure du Ti555.3.

IV.3.a. Les paramètres des traitements thermiques à considérer

De nombreuses microstructures peuvent être obtenues dans le Ti 555.3 en fonction des traitements thermiques post-forge (mise en solution et revenu). Divers travaux sur cet alliage

montrent en particulier que ces traitements thermiques ne peuvent pas être considérés de façon indépendante. Ils sont, en effet, intimement liés par la quantité de force motrice (chimique et/ou mécanique) disponible à l'issue du traitement de mise en solution[59,60]. La figure 1-14 résume les paramètres importants des traitements thermiques à considérer dans l'étude de la genèse de la microstructure.

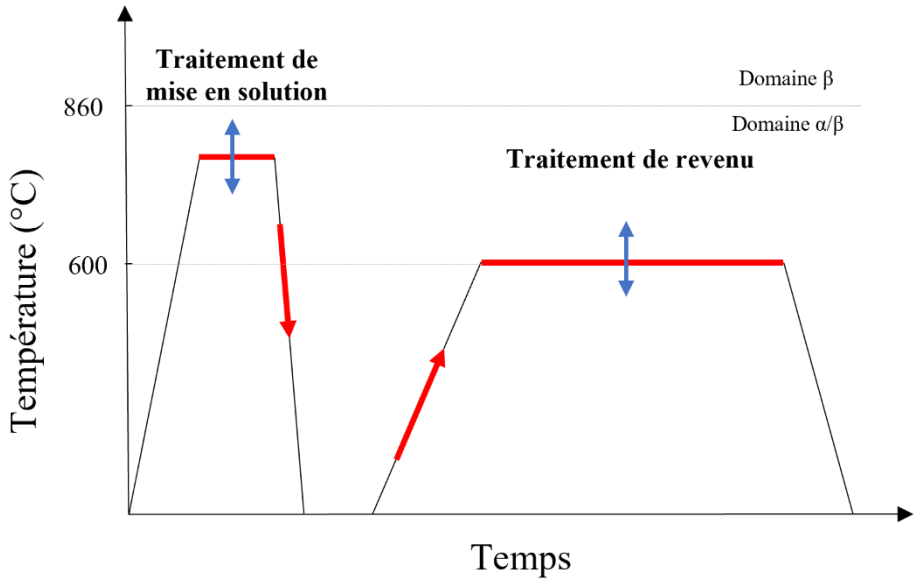


figure 1-14 : Les paramètres des traitements thermiques contrôlant la formation de la microstructure finale du Ti 555.3

(i) Le traitement de mise en solution

Le traitement de mise en solution permet de contrôler la fraction volumique d'α_p (essentiellement par le paramètre température de maintien et dans une moindre mesure par le paramètre temps) et de dissoudre l'intégralité de la phase α_s précipitant lors du refroidissement lent en fin de forgeage. Si la température de mise en solution est généralement comprise entre T_β-80°C et T_β, pour conserver la microstructure bimodale, une mise en solution au-dessus de T_β suivie d'une trempe rapide conduit à la formation d'une microstructure 100% β-métastable. Au cours d'une trempe, depuis le domaine β ou le domaine α+β, la phase ω_{ath} se forme. Cette dernière n'est observable qu'en microscopie électronique en transmission[61,62].

(ii) Le traitement de revenu

Le traitement de revenu qui suit le traitement de mise en solution permet la précipitation contrôlée de la phase intragranulaire α_s dans la phase β-métastable. Les paramètres du revenu (rampe de montée, température et durée du maintien, figure 1-14) contrôlent la morphologie de la phase α_s. Par exemple, si la vitesse de montée en température est suffisamment lente la phase ω_{iso} peut précipiter au chauffage à partir de la phase ω_{ath}. Dans ce cas, elle devient naturellement un site de germination préférentiel pour la phase α, apparaissant à plus haute température. La phase α précipitant ainsi à partir de la phase ω_{iso} est très fine et conduit à une résistance mécanique très élevée mais généralement une ductilité associée limitée.

Ces transitions de phase ω aux températures « intermédiaires » reposent sur des mécanismes très complexes et difficiles à analyser de par la taille des phases en jeu. M. Garcia a proposé l'existence d'une nouvelle phase orthorhombique, appelée O, dans le Ti 555.3 qui serait

une phase intermédiaire entre la phase ω_{iso} et la phase α[63]. La phase O apparait au revenu dans des échantillons dont la force motrice chimique (issu de la trempe lors de la mise en solution) est importante et à condition que la vitesse de montée soit suffisamment lente. Dans ce cas, la précipitation et la croissance de la phase ω_{iso}, au tout début de la montée en température, conduit à un rejet des éléments chimiques vers la phase β. La phase β se retrouve alors enrichie en éléments chimiques alors que la phase ω_{iso} est appauvrie. Lorsque la température dépasse la température de solvus des précipités ω_{iso} (T_ω) ces derniers peuvent se transformer en β ou en phase O en fonction de leur degré de maturité[64]. Les précipités les plus matures évolueront vers la phase O alors que les moins matures évolueront vers la phase β par dissolution. La maturité de la phase ω_{iso} augmente lorsque le temps de maintien en dessous de la température T_ω augmente cela permet d'expliquer ainsi le rôle fondamental de la vitesse de montée en température, comme illustré en figure 1-15.

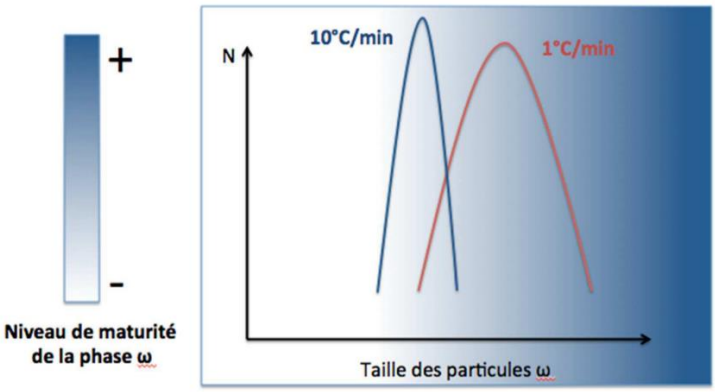


figure 1-15 : Distribution de la maturité des précipités ω_{iso} en fonction de la vitesse de montée en température [64]

Finalement c'est un processus de stabilisation chimique par diffusion des éléments qui entraine la transformation progressive et continue de la phase orthorhombique intermédiaire O en phase α. L'intervention de cette phase O, malgré sa coalescence, permet de réduire fortement l'échelle de précipitation de la phase α et permet d'obtenir une précipitation dense et fine.

Lorsque la force chimique à l'issue de la mise en solution est trop faible ou lorsque la vitesse de montée au revenu est trop rapide la maturation des précipités ω_{iso} n'est pas suffisante pour conduire à la formation de la phase O. Dans ce cas, la phase α précipite alors de manière classique à partir de la phase β conduisant à une microstructure plus grossière.

IV.3.b. Des éléments sur les cinétiques des transformations au cours du traitement de revenu

La bibliographie a montré que le Ti 555.3 pouvait présenter des microstructures diverses et variées, il est alors intéressant d'étudier les cinétiques de transformations conduisant à chacune de ses microstructures. De plus, certains paramètres des traitements thermiques, comme la vitesse de montée au revenu, sont critiques pour les cinétiques de transformations.

Un des premiers moyens d'étudier les cinétiques de transformations est de tracer le diagramme Température-Temps-Transformations (TTT) de l'alliage considéré. Ce diagramme permet de représenter les transformations pouvant se produire à partir d'un état donné. Deux études ont permis de tracer un diagramme TTT pour le Ti 555.3 exploitant chacune une méthode expérimentale différente, la dilatométrie [65] ou la résistivité électrique [66]. Dans les deux cas,

les auteurs partent d'un état 100% β-métastable à partir duquel ils réalisent des refroidissements pour atteindre des températures de maintien comprises entre T_β et 200°C. De par la nature quasiment isochore de la transformation β→α, les essais de dilatométrie sur le titane ne sont pas des plus précis. C'est pour cela que seul le diagramme TTT obtenu via la résistivité électrique par Settefrati A. [66] est présenté dans la suite de ce chapitre.

Le diagramme TTT établi par A. Settefrati sur le Ti 555.3 est ici présenté en figure 1-16. Ce diagramme a été obtenu en réalisant des isothermes à différentes températures directement après un traitement dans le domaine β. Il est important de noter qu'il n'y a pas eu de retour à la température ambiante entre le traitement thermique dans le domaine β et le début du maintien isotherme.

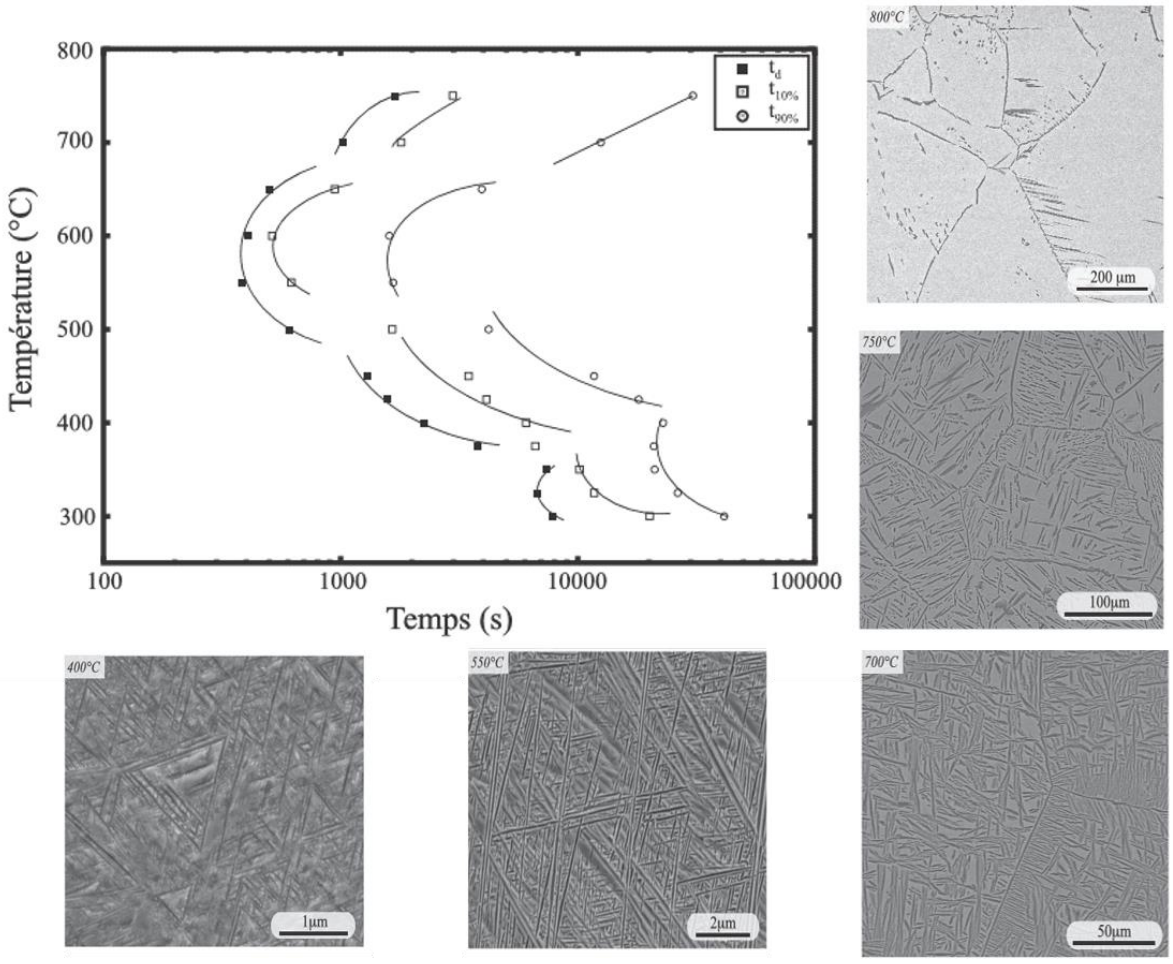


figure 1-16 : diagramme TTT expérimental de l'alliage Ti 5.5.5.3 obtenu à partir des courbes de résistivité lors d'isothermes et microstructures associées à différentes températures [66]

Sur ce diagramme, quatre courbes en C apparaissent, les nez de précipitation se trouvent aux températures suivantes : 700°C, 575°C, 425°C et 325°C. Chaque courbe en C correspond à une transformation reposant sur un mécanisme unique (transformation isocinétique). Sur le diagramme présenté sont également reportées les courbes d'iso-avancement à trois taux d'avancement différents : 0% (début de la transformation), 10% et 90%.

Des observations microstructurales complémentaires ont permis d'attribuer à chaque courbe en C une morphologie typique de la phase α qui précipite. En fonction des températures du nez de précipitation, on obtient :

- Entre 800°C et 700°C : α précipite aux joints de grains β, appelé α_{GB} dont la continuité diminue lorsque la température de précipitation augmente. A partir de ce liseré épais de phase α_{GB} des lamelles de phase α croissent à l'intérieur du grain β
- Entre 700°C et 500°C : formation de phase α_{GB} mais beaucoup plus fin que dans le domaine précédent. La précipitation intragranulaire de la phase α conduit à une densité de précipitation importante. La finesse des lamelles de phase α augmente lorsque la température de précipitation diminue.
- Inférieur à 450°C : précipitation aux abords des joints de grains et des défauts intragranulaires de la phase α sous forme de triangles enchevêtrés. C'est le domaine de précipitation où la microstructure est la plus fine.

Si le diagramme TTT permet d'obtenir des informations sur les transformations existantes dans l'alliage depuis un état donné, il ne donne pas d'éléments sur l'influence des paramètres de traitements thermiques sur les microstructures et leurs mécanismes de formation. Or de nombreuses études montrent que les microstructures du Ti 555.3 ne dépendent pas que de la température et de la durée de maintien. La vitesse de refroidissement lors de la mise en solution ainsi que la vitesse de montée lors du revenu peuvent fortement modifier les microstructures finales.

Settefrati A. propose dans son travail de thèse un diagramme TCC (Transformation Continue au Chauffage) du Ti 555.3 depuis un état 100%-β-métastable (figure 1-17). Ce type de diagramme permet d'identifier les séquences de précipitation aux cours d'une montée en température, en fonction de la vitesse de chauffage imposée.

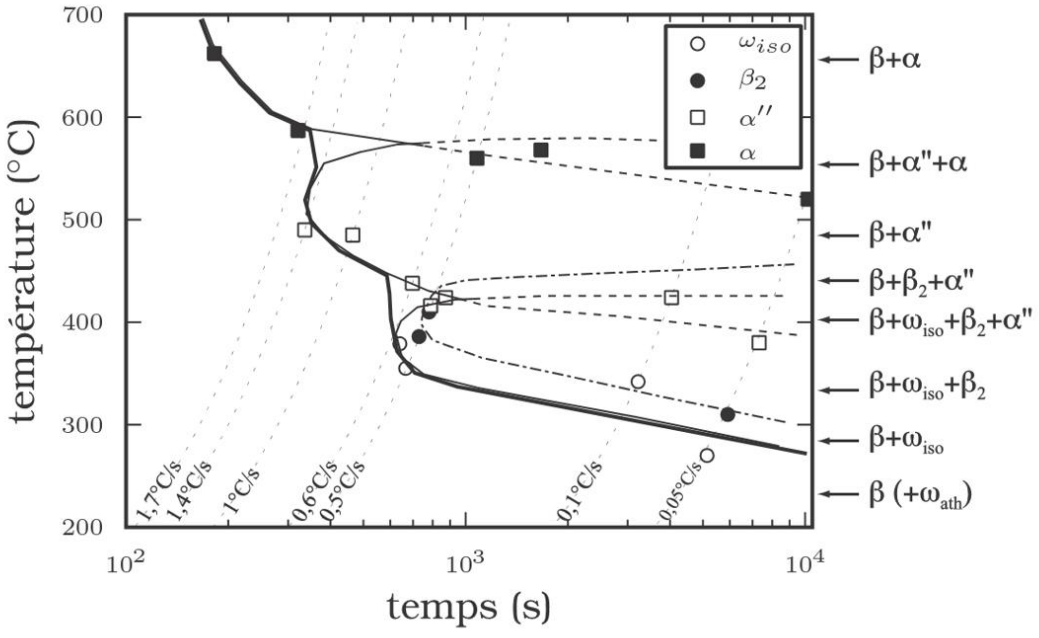


figure 1-17 : Diagramme TCC établi depuis un état 100%-β-métastable [66]

Sur ce diagramme, trois séquences de précipitation différentes sont identifiées en fonction de la vitesse de chauffage. Pour des rampes inférieures à 0,6°C/s, la séquence de précipitation fait intervenir successivement trois phases intermédiaires, respectivement ω_{iso}, β_2 et α'', avant d'aboutir à la formation de α. Lorsque la vitesse de chauffage est comprise entre 0,6°C/s et 1,4°C/s

on observe la formation de ω_{iso} mais β_2 est évitée. Pour les rampes les plus rapides, supérieures à 1,4°C/s, c'est une séquence de précipitation classique, sans recours à des phases intermédiaires, qui se produit. Contrepois et al. [67] montrent qu'une rampe de 2°C/min conduit à une précipitation de phase α passant uniquement par la phase ω_{iso}. Selon eux, lorsque la rampe est plus rapide (supérieure à 30°C/min) la précipitation de ω_{iso} est présente mais pas suffisante pour éviter une précipitation intragranulaire de la phase α selon un mécanisme direct depuis la phase β. Cette hypothèse est cohérente avec le mécanisme proposé par M. Garcia qui propose une séquence de précipitation impliquant une phase orthorhombique O intermédiaire lorsque la vitesse de chauffage est suffisamment lente pour permettre la maturation de la phase ω_{iso}.

Si les auteurs ne s'accordent pas tous sur les séquences de précipitation, il ressort néanmoins de l'ensemble des travaux qu'une vitesse de chauffage lente (de l'ordre de 1°C/min) lors du traitement de revenu forme une microstructure beaucoup plus fine que pour une montée en température plus rapide (10°C/min), comme le montre la figure 1-18.

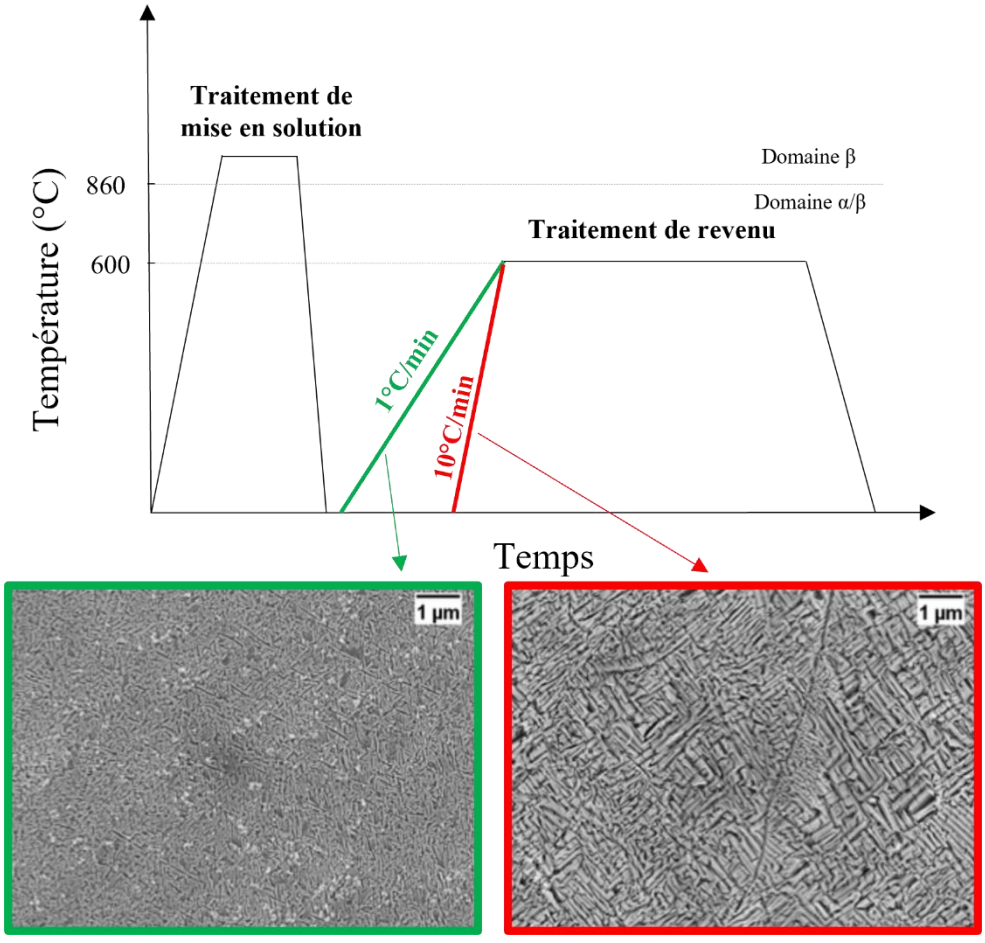


figure 1-18 : Influence de la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu sur la microstructure finale du Ti555.3 [64]

V. Positionnement de la problématique

Au vu de la problématique industrielle, reposant sur la compréhension de la genèse de la microstructure, l'étude de la bibliographie sur l'alliage de ce travail de thèse, le Ti 555.3, met en avant l'existence d'un manque d'informations sur un certain nombre de phénomènes.

Tout d'abord, comme cela vient d'être montré, des études ont étudié l'influence des paramètres de forge sur la microstructure obtenue à l'issue de cette étape. Cependant, aucun travail ne mentionne l'intégration de ces paramètres dans une considération plus globale de la chaine de production. Le titane est connu pour posséder une forte mémoire structurale, de ce fait, il est probable qu'un (ou plusieurs) paramètre de la mise en forme se révèle comme avoir une importance majeure dans une des étapes des traitements thermiques. De plus, les paramètres de forge (taux de corroyage, vitesse de déformation et température) fixent la quantité d'énergie mécanique stockée dans le matériau. L'utilisation de cette énergie est ensuite déterminante, lors des traitements thermiques, dans la formation de la microstructure. Ce travail de thèse intègre la prise en considération d'un des paramètres de forge, le taux de corroyage, dans l'étude de la genèse microstructurale. Pour ce faire, des microstructures modèles de forgeage, différant par leur taux de corroyage, sont comparées tout au long de ce travail.

La bibliographie sur l'influence des traitements thermiques dans la formation de la microstructure montre qu'il est possible, sur le Ti 555.3, d'obtenir une multitude de microstructures selon les paramètres utilisés. Ainsi un des points fondamentaux, dans l'étude de cet alliage, est l'interdépendance des paramètres des traitements de mise en solution et de revenu. Ces derniers ne peuvent pas être considérés indépendamment les uns des autres, puisqu'ils sont intimement liés par la quantité de force motrice disponible dans la phase β. C'est en faisant recours à une méthode expérimentale originale, la résistivité électrique, que ce travail de thèse apporte un éclairage nouveau sur la genèse de la microstructure, tout en prenant en compte l'intégralité des paramètres précédemment mentionnés.

Si un diagramme TTT a été obtenu par A.Settefrati [68], celui-ci n'est pas applicable dans un contexte industriel, puisqu'il a été réalisé au refroidissement depuis le domaine β. Or, industriellement, il est indispensable de rester dans le domaine α/β lors des traitements thermiques, pour conserver les nodules de phase α_P, assurant la ductilité nécessaire aux applications aéronautiques. Une partie de ce manuscrit est donc dédiée à l'obtention d'un type de diagramme original, le diagramme de revenu. La construction de ce diagramme permet d'étudier les cinétiques des remises à l'équilibre.

Les nouveaux éléments apportés par ce travail sur l'interdépendance des traitements thermiques, mais aussi sur l'étape de mise en forme seront mis à contribution pour envisager des nouvelles combinaisons de paramètres, pour aboutir à des compromis entre résistance et ductilité intéressant d'un point de vue industriel.

VI. Bibliographie

[1] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, 2nd éditio, Springer-Verlag Berlin Heideberg, 2007.

[2] Y. Combres, B.D. Gélas, Traitements thermiques des alliages de titane, Tech. l'ingénieur. (1983).

[3] W.G. Burgers, On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium, Physica. 1 (1934) 561–586.

[4] R.W.L. Fong, R. Miller, H.J. Saari, S.C. Vogel, Crystallographic Texture and Volume Fraction of a and b Phases in Zr-2 . 5Nb Pressure Tube Material During Heating and Cooling, Metall. Mater. Trans. A. 43A (2012) 806–821.

[5] B.D. Gélas, M. Armand, L. Séraphin, R. Tricot, Titane et alliages de titane, Tech. l'ingénieur. (1976).

[6] R. Molinier, L. Séraphin, R. Tricot, R. Castro, traitements thermiques et propriétés comparées des alliages, Rev. Métallurgie. (1974) 39–49.

[7] P.J. Bania, Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium Industry, JOM. 46 (1994) 16–19.

[8] R. Boyer, G. Welsch, Materials Properties Handbook : Titanium Alloys, ASM International, 1994.

[9] I. Weiss, F.H. Froes, D. Eylon, G.E. Welsch, Modification of Alpha Morphology in Ti-6AI-4V by Thermomechanical Processing, Metall. Trans. A. 17 (1986) 1935–1947.

[10] T.W. Duerig, G.T. Terlinde, J.C. Williams, Phase Transformations and Tensile Properties of Ti-10V-2Fe-3Al, Metall. Trans. A. 11 (1987) 1987–1998.

[11] P. Laheurte, W. Elmay, F. Prima, T. Gloriant, Titane et alliages des matériaux de choix pour les applications médicales, Tech. l'ingénieur. (2014).

[12] R.P. Kolli, A. Devaraj, A Review of Metastable Beta Titanium Alloys, Metals (Basel). 8 (2018) 1–41.

[13] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens, Titanium Alloys for Aerospace Applications, Adv. Eng. Mater. (2003) 419–427.

[14] R.R. Boyer, R.D. Briggs, The use of β titanium alloys in the aerospace industry, J. Mater. Eng. Perform. 22 (2013) 2916–2920.

[15] D. Banerjee, J.C. Williams, Perspectives on Titanium Science and Technology, Acta Mater. 61 (2013) 844–879.

[16] I.A. Bagariatskii, G.I. Nosova, T.V. Tagunova, Factors in the Formation of Metastable Phases in Titanium-Base Alloys, Sov. Phys. Dokl. (1958).

[17] Y.T. Lee, G. Welsch, Young ' s Modulus and Damping of Ti-6AI-4V Alloy as a Function of Heat Treatment and Oxygen Concentration, Mater. Sci. Eng. A. 128 (1990) 77–89.

[18] T. Vilaro, C. Colin, J.D. Bartout, As-Fabricated and Heat-Treated Microstructures of the Ti-6Al-4V Alloy Processed by Selective Laser Melting, Metall. Mater. Trans. A. 42A (2011) 3190–3199.

[19] T. Grosdidier, M.J. Philippe, Deformation induced martensite and superelasticity in a beta -

metastable titanium alloy, Mater. Sci. Eng. A. 291 (2000) 218–223.

[20] T. Grosdidier, Y. Combres, E. Gautier, M. Philippe, Effect of Microstructure Variations on the Formation of Deformation-Induced Martensite and Associated Tensile Properties in a Beta Metastable Ti Alloy, Metall. Mater. Trans. A Vol. 31 (2000).

[21] Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, S. Kobayashi, Effects of ω-phase precipitation on β to α, α'' transformations in a metastable beta titanium alloy, Mater. Sci. Eng. A. 312 (2001) 182–188.

[22] P.D. Frost, W.M. Parris, L.L. Hirsch, C.M. Doing, J.R. Schwartz, Isothermal transformation of Ti-Cr alloys, Trans. Am. Soc. Met. (1954).

[23] F. Prima, Etude méttalurgique d'un nouvel alliage de titane béta-métastable, INSA Rennes, 2000.

[24] N. American, R. Corporation, T. Oaks, The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys : A Review, J. Mater. Sci. 4 (1969) 554–563.

[25] D. De Fontaine, N.E. Paton, J.C. Williams, The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, Acta Metall. 19 (1971) 1153–1162.

[26] A. Devaraj, S. Nag, R. Srinivasan, R.E.A. Williams, S. Banerjee, R. Banerjee, H.L. Fraser, Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to ω precipitation in titanium–molybdenum alloys, Acta Mater. 60 (2012) 569–609.

[27] S. Banerjee, R. Tewari, G.K. Dey, Omega phase transformation – morphologies and mechanisms, Int. J. Mater. Res. 97 (2006) 963–977.

[28] T.W. Duerig, G.T. Terlinde, J.C. Williams, The omega - Phase Reaction in Titanium Alloy Titanium s, Titan. 1980 Sci. Technol. (1980).

[29] 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.

[30] J.C. Williams, M.J. Blackburn, Influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium-transition metal alloys, Met. Soc. AIME-Trans. 245 (1969) 2352–2355.

[31] T. Li, D. Kent, G. Sha, L.T. Stephenson, A. V. Ceguerra, S.P. Ringer, M.S. Dargusch, J.M. Cairney, New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω-assisted α in near β-Ti alloys, Acta Mater. 106 (2016) 353–366.

[32] Y. Zheng, R.E.A. Williams, D. Wang, R. Shi, S. Nag, P. Kami, J.M. Sosa, R. Banerjee, Y. Wang, H.L. Fraser, Acta Materialia Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β-titanium alloys, Acta Mater. 103 (2016) 850–858.

[33] T.W. Xu, S.S. Zhang, F.S. Zhang, H.C. Kou, J.S. Li, Effect of ω-assisted precipitation on β-α transformation and tensileproperties of Ti–15Mo–2.7Nb–3Al–0.2Si alloy, Mater. Sci. Eng. A. 654 (2016) 249–255.

[34] S. Azimzadeh, H.J. Rack, Phase Transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, Metall. Mater. Trans. A. 29 (1998) 2455–2467.

[35] T. Li, D. Kent, G. Sha, S. Dargusch, J.M. Cairney, The mechanism of ω-assisted α phase formation in near β-Ti alloys, Scr. Mater. 104 (2015) 75–78.

[36] F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant, Evidence of α-nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy, Scr. Mater. 54 (2006) 645–648.

[37] F. Langmayr, P. Fratzl, G. Vogl, Crossover from omega phase to alpha phase precipitation in bcc Ti-Mo, Phys. Rev. B. 49 (1994) 11759–11766.

[38] J.C. Williams, B.S. Hickman, D.H. Leslie, The Effect of Ternary Additions on the Decompositon of Metastable Beta-Phase Titanium Alloys, Metall. Trans. 2 (1971) 477–484.

[39] P. Barriobero-Vila, G. Requena, S. Schwarz, F. Warchomicka, T. Buslaps, Influence of phase transformation kinetics on the formation of α in a β-quenched Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy, Acta Mater. 95 (2015) 90–101.

[40] P. Barriobero-vila, G. Requena, S. Schwarz, F. Warchomicka, T. Buslaps, Influence of phase transformation kinetics on the formation of a in a b -quenched Ti – 5Al – 5Mo – 5V – 3Cr – 1Zr alloy, Acta Mater. 95 (2015) 90–101.

[41] A. Boyne, D. Wang, R.P. Shi, Y. Zheng, A. Behera, S. Nag, J.S. Tiley, Pseudospinodal mechanism for fine α/ β microstructures in β -Ti alloys, Acta Mater. 64 (2014) 188–197.

[42] C.R.M. Afonso, P.L. Ferrandini, A.J. Ramirez, R. Caram, High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β - Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta alloy for implant applications, Acta Biomater. 6 (2010) 1625–1629.

[43] S. Nag, Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys, The Ohio State University, 2008.

[44] Z. Fan, A.P. Miodownik, TEM study of metastable 13-phase decomposition in rapidly solidified Ti-6AI-4V alloy, J. Mater. Sci. 29 (1994) 6403–6412.

[45] S. Nag, Y. Zheng, R.E.A. Williams, A. Devaraj, A. Boyne, Y. Wang, P.C. Collins, G.B. Viswanathan, J.S. Tiley, B.C. Muddle, R. Banerjee, H.L. Fraser, Non-classical homogeneous precipitation mediated by compositional fluctuations in titanium alloys, Acta Mater. 60 (2012) 6247–6256.

[46] V.V. Tetyukhin, Current state of Russian Titanium Industry and VSMPO : Development of new high strength alloys for aircraft and civil engineering, Proc. 13th Annu. Titan. Conf. (1997) 37–54.

[47] J.C. Fanning, R.R. Boyer, Properties of TIMETAL 555-a new near-beta titanium alloy for airframe components, Ti-2003 Sci. Technol. (2004) 2643–2650.

[48] R.R. Boyer, R.D. Briggs, The Use of beta Titanium Alloys in the Aerospace Industry, J. Mater. Eng. Perform. 14 (2005) 681–685.

[49] S.L. Nyakana, J.C. Fanning, R.R. Boyer, Quick Reference Guide for β Titanium Alloys in the 00s, J. Mater. Eng. Perform. 14 (2005) 799–811.

[50] J.C. Fanning, Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0 . 6Fe), J. Mater. Eng. Perform. 14 (2005) 788–791.

[51] N.G. Jones, R.J. Dashwood, D. Dye, M. Jackson, Thermomechanical processing of Ti – 5Al – 5Mo – 5V – 3Cr, Mater. Sci. Eng. A. 490 (2008) 369–377.

[52] T. Seshacharyulu, S.C. Medeiros, J.T. Morgan, J.C. Malas, W.G. Frazier, Y.V.R.K. Prasad, Hot deformation and microstructural damage mechanisms in extra-low interstitial (ELI) grade Ti–6Al–4V, Mater. Sci. Eng. A. 279 (2000) 289–299.

[53] N.G. Jones, R.J. Dashwood, D. Dye, M. Jackson, Thermomechanical processing of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Mater. Sci. Eng. A. 490 (2008) 369–377.

[54] D. Qin, D. Guo, L. Zheng, Y. Li, Dynamic recrystallization of Ti-5553 alloy during sub-transus thermomechanical processing: Mechanisms and its role in formation of a bi-modal structure, J. Alloys Compd. 769 (2018) 725–731.

[55] J.K. Fan, H.C. Kou, M.J. Lai, B. Tang, H. Chang, J.S. Li, Hot Deformation Mechanism and Microstructure Evolution of a New Near β Titanium Alloy, Mater. Sci. Eng. A. 584 (2013) 121–132.

[56] D. Qin, Y. Lu, D. Guo, L. Zheng, Q. Liu, L. Zhou, On preparation of bimodal Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr–0.4Si (Ti-5553s) alloy: α+β forging and heat treatment, Mater. Sci. Eng. A. 609 (2014) 42–52.

[57] N.G. Jones, M. Jackson, On mechanism of flow softening in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr, Mater. Sci. Technol. 27 (2011) 1025–1032.

[58] M. Sen, S. Suman, M. Kumar, T. Banerjee, A. Bhattacharjee, S.K. Kar, Thermo-mechanical processing window for β phase recrystallization inTi-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy, Mater. Charact. 146 (2018) 55–70.

[59] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, Development of chevron-shaped a precipitates in Ti – 5Al – 5Mo – 5V – 3Cr, Scr. Mater. 60 (2009) 571–573.

[60] N. Clément, Phase transformations and mechanical properties of the Ti-5553 β-metastable titanium alloy, Ecole polytechnique de Louvain, 2010.

[61] S. Nag, R. Banerjee, J.Y. Hwang, M. Harper, H.L. Fraser, Elemental partitioning between α and β phases in the Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5Fe (Ti-5553) alloy, Philos. Mag. 89 (2009) 535–552.

[62] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, β Phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Acta Mater. 57 (2009) 3830–3839.

[63] M. Garcia, Etude de la formation des microstructures au cours du traitement de revenu dans les alliages de titane proche-beta, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2019.

[64] E. Lebrun, Microstructures et transformations de phases dans l ' alliage quasi beta Ti-18 pour applications aéronautiques, Université Pierre et Marie Curie, 2015.

[65] J.D. Cotton, R.R. Boyer, R.D. Briggs, R.G. Baggerly, C.A. Meyer, Phase transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe, Japan Inst. Met. (2007) 471–474.

[66] A. Settefrati, Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de alpha dans les alliages de titane béta metastable, Université de lorraine, 2012.

[67] Q. Contrepois, M. Carton, J. Lecomte-Beckers, Characterization of the β Phase Decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr at Slow Heating Rates, Open J. Met. 1 (2011) 1–11.

[68] A. Settefrati, Étude Expérimentale Et Modélisation Par Champ De Phase De La Formation De A Dans Les Alliages De Titane B-Métastable, 2012.

Chapitre 2 : Un point sur une méthode de suivi *in situ* des évolutions microstructurales : la résistivité électrique

Tout au long de ce travail de thèse, il a été fait appel à une technique expérimentale originale, la résistivité électrique, pour caractériser l'alliage. Cette méthode se révèle être riche d'informations dans l'étude des transformations de phases se produisant dans un alliage de titane β métastable lors des traitements thermiques.

Une présentation classique de la résistivité électrique avec les autres techniques expérimentales n'aurait pas permis de détailler suffisamment les prérequis nécessaires à sa compréhension. C'est pour cela que l'objectif de ce chapitre est de fournir une introduction à la technique expérimentale de la résistivité électrique en présentant, à partir d'éléments bibliographiques, les bases et les possibilités offertes par cette technique.

La résistivité est une grandeur physique, notée ρ, caractérisant la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique. Elle correspond à la résistance du matériau exprimée par unité de longueur et s'exprime donc en ohms.mètre (Ω.m). La loi de Pouillet (équation 1) donne la relation entre la résistance et la résistivité en fonction des paramètres géométriques de l'échantillon étudié, de longueur L et de section S.

$$R = \rho \frac{L}{S} \qquad \textit{équation 1}$$

Il est possible de classer les matériaux en trois catégories en fonction de leur capacité à conduire le courant :

- Les métaux, qui sont de très bons conducteurs et dont les résistivités sont de l'ordre de 10^{-9}Ω.cm
- Les isolants, qui au contraire sont de mauvais conducteurs avec des résistivités comprises entre 10^{9} et 10^{20} Ω.cm
- Les semi-conducteurs qui se trouvent entre les deux catégories précédentes et dont les résistivités sont comprises entre 10^{-3} – 10^{7} Ω.cm

La présente étude porte uniquement sur des métaux, tous les éléments présentés par la suite portent donc sur cette catégorie de matériaux. Leurs très bonnes propriétés conductrices proviennent de leur grand nombre d'électrons libres (porteurs de charges) qui assurent la propagation du courant. Un métal parfait qui ne contiendrait aucun défaut aurait une résistivité nulle, mais, en pratique, de nombreux éléments perturbent le parcours des électrons de conduction, conduisant à une augmentation de la résistivité. Ainsi la résistivité d'un métal dépend de la température, de la pression et des éléments de la microstructure (éléments d'alliages, phases, interfaces, joints de grains, dislocations, lacunes) [1]. C'est donc une grandeur qui est amenée à évoluer grandement au cours des changements microstructuraux éventuels qui accompagnent des phénomènes tels que la précipitation ou la dissolution d'une phase, la restauration à partir d'un état déformé, ou encore la recristallisation.

C'est donc potentiellement un outil de caractérisation puissant permettant de suivre les événements de transformation qui prennent place au cours d'un traitement thermique (isotherme ou anisotherme).

I. Théorie des bandes [1]–[3].

Les lois de la physique quantique affirment qu'un électron ne peut se trouver que dans certains niveaux d'énergie. Les énergies ne correspondant pas à ces niveaux sont dites interdites. Les écarts entre niveaux d'énergie sont variables mais lorsque plusieurs niveaux sont proches ils forment une bande d'énergie. L'existence et le nombre de bandes d'énergie dépendent des atomes constituant le matériau et de leur répartition dans la maille cristalline.

Les électrons d'un matériau cherchent à minimiser l'énergie totale et pour cela ils se positionnent dans les états de plus basse énergie. Néanmoins, le principe d'exclusion de Pauli impose que chaque niveau d'énergie ne contienne qu'un seul électron. De fait, les électrons remplissent les niveaux d'énergie successifs en partant du plus bas. Le niveau occupé de plus haute énergie est appelée niveau de Fermi, son énergie est notée E_F. Pour être considérés comme des porteurs de charge, les électrons doivent se trouver dans des états d'énergie dits libres, qui

sont situés au-dessus du niveau de Fermi. Pour passer au-dessus du niveau de Fermi les électrons doivent être excités. L'énergie thermique à température ambiante ($E_{thermique}$ (T_{amb})=k_BT) est suffisante pour que les électrons les plus proches du niveau de Fermi passent dans les niveaux supérieurs. Pour devenir porteur de charge, les électrons doivent donc avoir une énergie de l'ordre de E_F-k_BT. Ainsi la structure de bande d'un matériau conditionne sa conduction électrique. Dans le cas des métaux, il y a de très nombreux niveaux d'énergie proches du niveau de Fermi et donc de nombreux électrons potentiellement porteurs de charge, expliquant ainsi leurs très bonnes propriétés de conduction électrique.

Dans les métaux, à température ambiante, de nombreux électrons se trouvent dans des états excités (au-dessus du niveau de Fermi) ce qui forme une « mer » d'électrons libres. Ces électrons, délocalisés par rapport à leur noyau parent, peuvent se déplacer librement dans tout le réseau cristallin et se trouvent être à l'origine de la conduction électrique. La résistance électrique des métaux provient de l'interaction des électrons avec les multiples défauts du réseau. Le déplacement des électrons dans le réseau peut être associé à la propagation d'une onde plane progressive. Cette onde plane, en se déplaçant dans le réseau, entre en interactions avec le réseau de défauts, créant ainsi une résistance à la propagation du courant. De fait, plus le réseau est perturbé plus les interférences sont importantes et plus la résistivité du milieu augmente. Il existe deux types de perturbations. La première provient des vibrations du réseau cristallin causées par la température. Le deuxième type de perturbations trouve son origine dans les impuretés (atomes en insertion ou substitution, lacunes, …) ou dans les défauts structuraux présents dans le réseau.

II. Mesure expérimentale

Caractériser la résistivité d'un métal demande d'être capable de mesurer précisément des résistances très faibles, et donc des courants très faibles. La figure 2-1 schématise le montage utilisé pour déterminer la résistivité d'un barreau métallique. Avec l'appareil présent dans le laboratoire, la section du barreau est comprise entre 0.25mm² et 1mm² pour une longueur comprise entre 4cm et 6cm. Une source de courant (I) est connectée aux deux extrémités du barreau et les bornes d'un voltmètre (V) sont connectées à la surface de l'échantillon. Les connexions sont réalisées avec des fils de titane (grade 4) soudés sur l'échantillon.

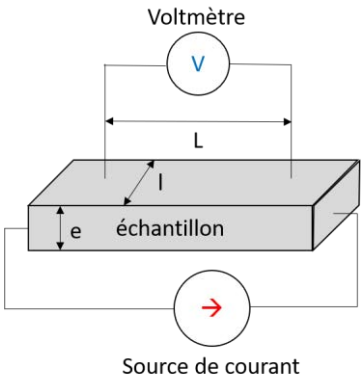


figure 2-1 : Montage pour déterminer la résistivité d'un barreau métallique

En appliquant un courant (I) constant dans l'échantillon la mesure de la tension (V), par un voltmètre, permet de remonter à la valeur de la résistivité avec l'équation 2.

$$\rho = \frac{V}{I}\frac{e * l}{L} \qquad \textit{équation 2}$$

Pour s'affranchir de la géométrie de l'échantillon utilisé une résistivité relative est calculée selon l'équation 3, où ρ_{amb} est la résistivité de l'échantillon considéré à 25°C.

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{\mathrm{amb}}} \qquad \textit{équation 3}$$

Avec l'équipement disponible au laboratoire, il est possible de réaliser des mesures de résistivité *in-situ* lors d'un traitement thermique. Cela permet d'obtenir la variation de la résistivité en fonction de la température, lors d'une rampe de chauffage, ou en fonction du temps, lors d'un maintien isotherme.

III. Résistivité dynamique

La résistivité, ρ, est généralement dépendante de la température mais à l'approche du zéro absolu elle devient constante et est notée ρ_0. Cette résistivité, au zéro absolu, est causée par les défauts du matériau (impuretés, contraintes, …) et dépend de leur concentration. Celle-ci contribue de manière insignifiante à la résistivité aux températures plus élevées. En soustrayant ρ_0 à la résistivité mesurée, la résistivité intrinsèque est obtenue, qui correspond à la résistivité d'un matériau pur, sans contraintes internes. Elle est notée ρ_{iT}. Cette dernière dépend de la température de mesure. Ainsi la résistivité, ρ, peut être séparée en deux composantes, l'une dépendante de la température (ρ_{iT}) et l'autre indépendante de la température mais dépendante de la concentration, C, de défauts (ρ_0), c'est la loi de Matthiessen (équation 4) [4]

$$\rho(T, C) = \rho_0(C) + \rho_{iT}(T) \qquad \textit{équation 4}$$

Pour un matériau ne présentant pas de transformation de phase, ρ_{iT} croit linéairement avec la température et sa contribution à ρ devient rapidement majoritaire devant ρ_0. L'augmentation de la résistivité avec la température est causée par la propagation de différents modes de phonons (vibrations de réseau) qui perturbe la propagation des électrons de conduction en diminuant leur libre parcours moyen. La figure 2-2 illustre parfaitement cette croissance linaire de la résistivité avec la température. Sur cette figure la valeur de ρ_0 est appréciable pour des températures proches de 0K [5].

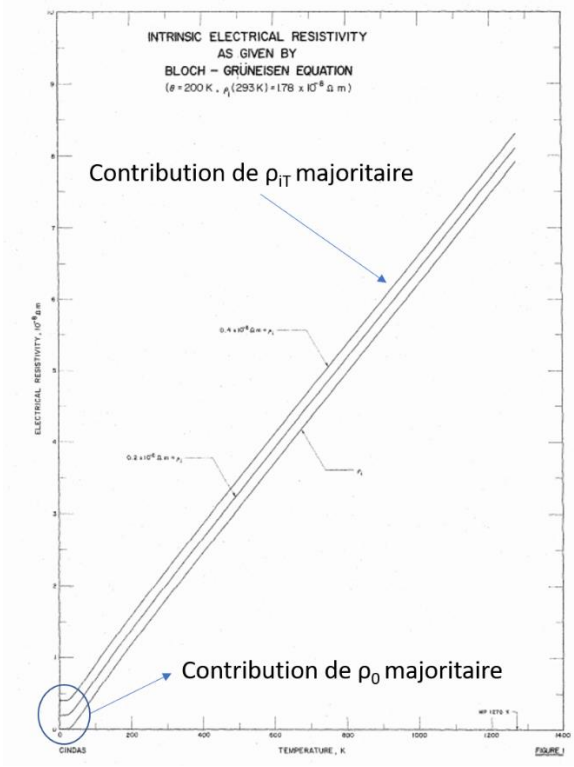


figure 2-2 : Résistivité en fonction de la température pour des matériaux sans transformation de phase [5]

Dans le cas des alliages de titane l'évolution de la résistivité avec la température dépend fortement de l'état et de la microstructure du matériau. Tout d'abord, pour le titane pur, on retrouve le comportement attendu des métaux purs en résistivité, c'est-à-dire une augmentation linéaire de cette propriété physique avec l'augmentation de la température, comme l'illustre la figure 2-3[6], [7].

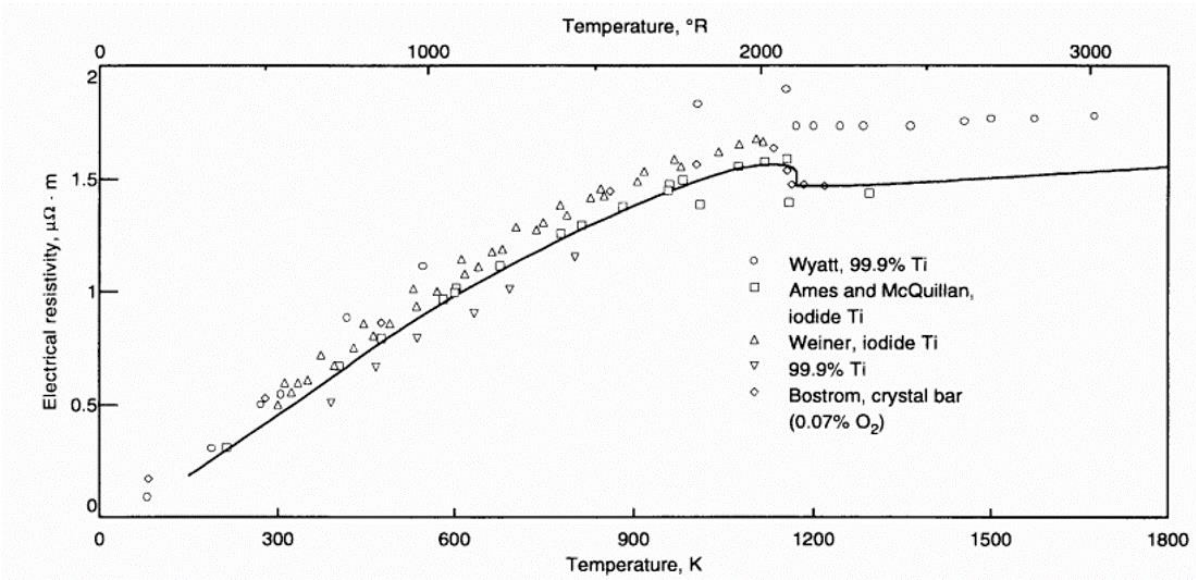


figure 2-3 : Résistivité en fonction de la température pour le titane pur lors d'un chauffage à rampe constante [6]

L'étude d'alliages, présentant des transformations structurales en résistivité conduit à des courbes bien différentes et généralement plus complexes à analyser. En effet, les phénomènes de précipitation, par exemple, perturbent ce comportement linéaire en y ajoutant une contribution

dépendant de la transformation impliquée. Ainsi, des plages de températures sur lesquelles la résistivité décroit peuvent être observées et peuvent être interprétées comme le signe de la présence de phénomènes physiques comme la dissolution d'une phase ou une restauration à partir d'un état initial déformé [6]. La figure 2-4 donne un exemple de l'influence d'une dissolution sur l'allure de la courbe de résistivité. La contribution de la dissolution s'ajoute à la contribution linéaire classique de la température pour donner une courbe sur laquelle un pic apparait. Après le pic, la transformation est terminée et le comportement linaire est retrouvé[8]. La présence de phénomènes physiques modifiant la résistivité se traduit donc par des ruptures de pentes plus ou moins marquées sur les courbes de résistivité.

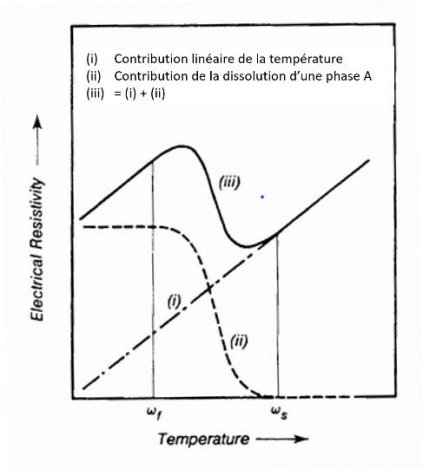


figure 2-4 : courbe de résistivité résultant de la contribution de la précipitation d 'une phase A et de la contribution linéaire de la température[8]

De manière plus générale, un phénomène de précipitation est ainsi souvent associé à une hausse de la résistivité, puisqu'il y a création et multiplication d'interfaces qui peuvent être vues comme autant d'obstacles à la propagation des électrons de conduction. Au contraire, une dissolution, produisant une diminution du nombre d'interfaces au sein du matériau, se traduira logiquement par une diminution de la résistivité.

IV. Résistivité isotherme

Une fois la chronologie des séquences de transformations structurales identifiées à l'aide de spectres de résistivité anisothermes (lors d'une rampe de chauffage continu, en général), il est également possible d'obtenir des informations supplémentaires (cinétiques de transformation, par exemple) sur chacune de ces séquences en réalisant des maintiens isothermes aux températures caractéristiques identifiées. En effet, lors d'un maintien isotherme à une température, correspondant à une transformation de phase, la microstructure du matériau évolue avec le temps selon une cinétique qui lui est propre et qui peut être caractéristique de sa nature intrinsèque (germination/croissance, etc...). Ces modifications de microstructures (précipitation, dissolution, recristallisation, restauration …) induisent des évolutions de la résistivité au cours du maintien isotherme. L'analyse de la courbe obtenue permet alors d'obtenir directement des données sur la cinétique de la réaction, qui peuvent être utilisées pour tracer, par exemple, un diagramme Temps Température Transformation (TTT).

IV.1. Exemple de la détermination d'un diagramme TTT à partir de mesures de résistivité en traitement isotherme

L'établissement d'un diagramme TTT peut s'avérer très utile en métallurgie, car ce dernier permet de regrouper l'intégralité des transformations pouvant se produire dans un alliage en fonction de la température et du temps de maintien.

A partir de mesures de résistivité en mode isotherme, il est possible de tracer ce diagramme [9] à condition de faire les hypothèses simplificatrices suivantes, dans le cas d'une phase A précipitant dans une phase B :

- Hypothèse 1 : les variations de résistivité lors d'un isotherme sont uniquement dues à la précipitation d'une unique phase
- Hypothèse 2 : avant le début du maintien, la phase A n'existe pas dans la microstructure
- Hypothèse 3 : la contribution de chaque phase à la résistivité ne dépend que de la température
- Hypothèse 4 : la résistivité de l'alliage obéit à une loi des mélanges

Ces hypothèses permettent de relier la valeur de la résistivité, ρ, avec la fraction volumique de la phase A, notée z(t), et avec la contribution à la résistivité des phases A et B. Cette relation est donnée par l'équation 5.

$$\rho(t) = z(t) * \rho_A + \big(1 - z(t)\big) * \rho_B \qquad \textit{équation 5}$$

Avec l'hypothèse 2, avant que la transformation ne commence (t=0s) :

$$\rho_0 = \rho_B = \rho(\mathrm{t} = 0) \qquad \textit{équation 6}$$

Et une fois la transformation terminée ($t=t_f$) :

$$\rho_f = z_f * \rho_A + \big(1 - z_f\big) * \rho_B = \rho\big(\mathrm{t} = t_f\big) \qquad \textit{équation 7}$$

Le taux d'avancement, X(t), de la réaction peut ainsi être calculé :

$$X(t) = \frac{z(t)}{z_f} = \frac{\rho(t) - \rho_0}{\rho_f - \rho_0} \qquad \textit{équation 8}$$

Pour tracer le diagramme TTT, il faut alors choisir une valeur du taux d'avancement de la réaction et pour chaque température de maintien, il faut remonter au temps nécessaire pour que la résistivité atteigne la valeur conduisant aux taux d'avancement, X, choisis. Le point (temps ; température) est alors positionné sur le graphique TTT. Un diagramme TTT se présente alors sous la forme d'une ou plusieurs courbes en C isocinétiques se succédant sur le domaine de température exploré. Il est également possible de tracer des courbes supplémentaires d'iso-avancement en choisissant d'autres taux d'avancement. Plusieurs auteurs se sont servi de cette méthode pour tracer ces diagrammes TTT pour différents alliages [9]–[11].

IV.2. Modèle d'Avrami et coefficients de JMAK

En faisant l'hypothèse que la transformation est terminée à la fin du maintien et que les paramètres physiques du matériau (résistivité, dureté, quantité de chaleur relâchée …) évoluent de façon linéaire avec le degré d'avancement de la réaction, X, celui-ci peut être donné par l'équation 9 :

$$X(t) = \frac{a(t) - a_0}{a_f - a_0}, 0 \leq X(t) \leq 1 \qquad \textit{équation 9}$$

Avec a(t) la valeur du paramètre physique étudié au temps t, a_0 et a_f, respectivement, la valeur du paramètre physique au début du maintien et à la fin du maintien.

En utilisant maintenant la loi de Johnson-Mehl- Avrami-Kohnogorov (JMAK, équation 10), le degré d'avancement de la transformation peut être exprimé en fonction de la température et de deux paramètres cinétiques, n et k [12]–[14].

$$X = 1 - \exp{(-kt)^n} \qquad \textit{équation 10}$$

Dans cette équation, n est appelé exposant d'Avrami. Il dépend du mécanisme de germination ou de croissance mis en jeu dans la transformation. Le paramètre k est la constante de vitesse de réaction et varie avec la température. D'après cette équation, le degré d'avancement de la réaction présente une forme sigmoïdale dont le paramètre n modifie l'allure et le paramètre k la translate sur l'axe du temps.

En reprenant l'équation 10 il est obtenu que :

$$\ln(1 - X) = (-kt)^n$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) = n * \ln{(kt)}$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) = n * \ln(k) + n * \ln{(t)} \qquad \textit{équation 11}$$

Ainsi, en traçant $A = \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right)$ en fonction de $B = ln\,(t)$, il est possible de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. L'allure de ce tracé permet alors d'obtenir des premières informations sur la transformation étudiée, à chaque portion de droite est associée une valeur de n et de k et donc un mécanisme particulier. Les deux paramètres donnent des informations sur la vitesse et le type de germination et de croissance associées à la transition de phase étudiée.

En pratique, le calcul du degré d'avancement, X, de la transformation peut être obtenu par diverses méthodes. Ainsi Bradai et al. [15] déterminent la valeur de X au cours d'un maintien par analyse d'images en supposant que X est égal à la fraction volumique de la phase précipitant au cours de ce traitement isotherme. Azzeddine et al. [16] utilisent l'intensité des pics de diffraction des rayons X ainsi que des mesures de dureté pour calculer le degré d'avancement de la réaction. Certains moyens de laboratoire permettent également d'obtenir des mesures in-situ lors d'un maintien isotherme en résistivité et en DSC. Colombo et al. [17] utilisent, par exemple, ces deux techniques pour étudier une cinétique de précipitation dans un alliage Ag-7wt.%Cu. Les formules

utilisées pour calculer X à partir de données de résistivité et de DSC sont données, respectivement, par l'équation 12 et l'équation 13.

$$X_{res}(t) = \frac{R(t) - R_i}{R_f - R_i} \qquad \textit{équation 12}$$

$$X_{DSC}(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{tot}} \qquad \textit{équation 13}$$

Avec R(t) la résistivité au temps t, R_i la résistivité au début du maintien, R_f la résistivité à la fin du maintien, ΔH(t) la quantité de chaleur relâchée entre t_0 (début du maintien) et t, $\Delta H_{tot}(t)$ la quantité de chaleur relâchée durant la totalité du maintien.

IV.3. Signification physique des valeurs des coefficients cinétiques obtenus

Une fois les diagrammes de JMAK tracés et les valeurs des paramètres cinétiques obtenues il est nécessaire de les attribuer à des mécanismes de précipitation. Le coefficient d'Avrami permet d'obtenir des informations sur le type de précipitation et les conditions de précipitation. Ce coefficient est généralement compris entre 0.5 et 4. Dans la littérature, de nombreuses interprétations des valeurs de n sont données. Le coefficient k, représentant la constante de vitesse de réaction, permet de remonter à l'énergie d'activation de la réaction en utilisant la loi d'Arrhenius (équation 14).

$$k(T) = \exp\left(-\frac{E_a}{R * T}\right) \qquad \textit{équation 14}$$

Où E_a est l'énergie d'activation de la transformation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

J. W. Christian [18] propose une table, dans laquelle il regroupe des valeurs de l'exposant d'Avrami en fonction du type de précipitation et des conditions dans lesquelles la précipitation se produit. Un résumé est proposé dans la table 2-1.

Précipitation discontinue, croissance contrôlée par l'interface, changement polymorphique	
Conditions	Valeur de n
Taux de germination augmentant	>4
Taux de germination constant	4
Taux de germination décroissant	3-4
Taux de germination nul (saturation des sites)	3
Germination aux joints de grains après saturation	1
Précipitation continue contrôlée par la diffusion	

Croissance depuis de petits germes + taux de germination augmentant	>2.5
Croissance depuis de petits germes + taux de germination constant	2.5
Croissance depuis de petits germes + taux de germination décroissant	1.5 – 2.5
Croissance depuis de petits germes + taux de germination nul	1.5
Croissance de particule depuis des germes de tailles appréciables	1 – 1.5
Aiguilles et plaquettes de dimensions finies et éloignées les unes des autres	1
Epaississement d'aiguilles après épinglement à leurs extrémités	1
Epaississement de plaquettes larges après épinglement à leurs bords	0.5
Précipitation sur des dislocations	0.6

table 2-1 : Valeurs du paramètre d'Avrami, n, en fonction de différents types de précipitation

IV.4. Quelques exemples d'études ayant établi des liens entre la valeur du paramètre d'Avrami et le type de précipitation

Royset et al. [19] ont réalisé des mesures de résistivité lors de maintiens isothermes à différentes températures sur des alliages Al-0.2wt.%Sc pour étudier la précipitation de la phase Al_3Sc. En appliquant le modèle de JMAK, ils aboutissent à deux comportements différents en fonction de la température (figure 2-5.a et figure 2-5.b). Au-dessous de 370°C, les diagrammes de JMAK conduisent à une unique valeur de n d'environ 1.5. Au-dessus de 370°C, les diagrammes de JMAK sont composés de deux portions de droites, la première de pente n=1,5 et la deuxième de pente n=0,5. Des analyses microscopiques au TEM recoupées avec le diagramme TTT de l'alliage permettent d'en déduire que pour les températures inférieures à 370°C, la valeur de n est associée à une précipitation continue. Pour la précipitation au-dessus de 370°C il y a d'abord de la précipitation discontinue correspondant au paramètre cinétique n=1,5, puis de la précipitation continue, n=0,5. Comme le montre la figure 2-5, le diagramme TTT est alors séparé en fonction du type de précipitation.

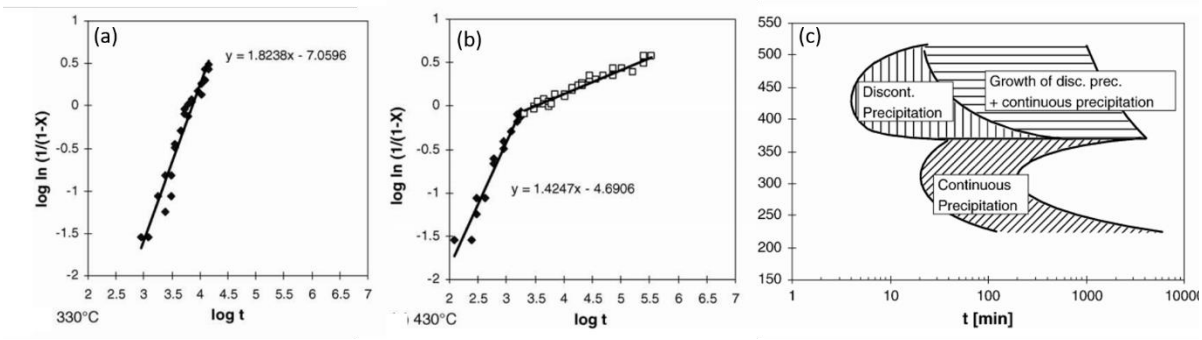


figure 2-5 : diagrammes JMAK pour un isotherme à (a) T=330°C, (b) T=430°C; (c) diagramme TTT d'Al-0.2wt.%Sc découpé selon le type de précipitation observé au MET [19]

Des études montrent que le modèle de JMAK, même s'il peut parfois apparaître simpliste, est approprié à l'étude de cinétiques de transformations isothermes dans le cas d'alliages de titane[20]–[23]. En effet ce modèle décrit correctement les cinétiques et ce, quel que soient les morphologies de la phase α qui précipite. Pour illustration, voici quelques exemples d'études des paramètres cinétiques de transformations se produisant dans des alliages de titane.

Bein et Béchet utilisent des mesures de résistivité lors de traitements isothermes afin de remonter aux paramètres cinétiques de trois alliages de titane différents : le β-CEZ, le Ti 10.2.3 et le Ti6.2.4.6[24]. En comparant les valeurs des coefficients d'Avrami ainsi obtenues sur la base des microstructures et des diagrammes TTT de chaque alliage, ils associent des mécanismes aux différentes valeurs de n obtenues. La figure 2-6 présente chaque nez de précipitation, auxquels sont ajoutées les valeurs de n associées aux mécanismes de croissance.

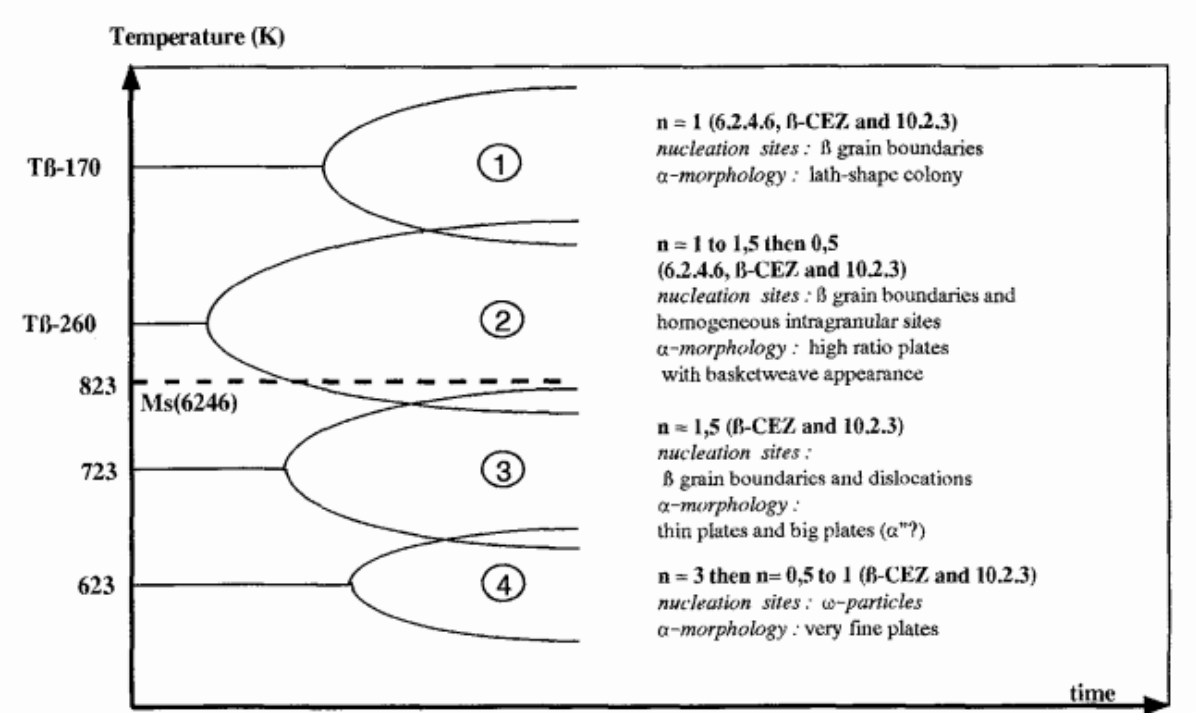


figure 2-6 : représentation du diagramme TTT pour les alliages β-CEZ, Ti 10.2.3 et Ti 6.2.4.6 auquel est associé les valeurs du coefficient d'Avrami pour chaque zone de précipitation [24]

Ainsi, dans le cas de ces alliages, un paramètre cinétique n égal à 1 correspond à une précipitation d'α contrôlée par la germination aux joints de grains.

IV.4.a. Domaine de température 1123K – 973K

Dans ce premier domaine de température, la germination se produit au niveau des joints de grains. Le diagramme de JMAK est donc constitué d'une unique droite de pente n=1.

IV.4.b. Domaine de température 973K – 823K

Dans un deuxième domaine de température (823K – 973K), les diagrammes de JMAK se décomposent en deux droites, la première de pente n=1 – 1,5 et la deuxième de pente n=0,5. Les

observations microstructurales montrent une germination homogène très rapide. Cette phase de germination forme la première portion de droite de pente n=1 – 1,5.

La transformation est ensuite limitée par la croissance de plaquettes de phase α, qui est contrôlée par la diffusion des différents éléments d'alliage. A force de croitre les précipités finissent par s'intercepter ce qui interrompt leur croissance. Ceci a pour effet de faire diminuer progressivement la pente du diagramme de JMAK pour aboutir à une valeur de n de 0,5.

IV.4.c. Domaine de température autour de 723K

Un domaine de température intermédiaire (autour de 723K) conduit à une droite unique de pente n =1. Cela correspond à une précipitation identique au domaine précédent mais sans la saturation, due à l'interception des précipités, en fin de transformation.

IV.4.d. Domaine de température autour de 623K

Finalement, un dernier domaine de température (autour de 673K) présente un comportement différent sur les diagrammes de JMAK. Une première droite de pente n=3 est suivie d'une portion de droite de pente n<1. Ici la valeur du premier coefficient d'Avrami (n=3) est attribuée à une croissance de phase α contrôlée par les interfaces avec β. Ce type de croissance n'est envisageable que pour de très petits germes. Une fois les germes ayant commencé à grossir, le mécanisme de croissance change : c'est la croissance par diffusion qui prend alors le relais. Ce mode de croissance conduit à la droite de pente n= 0.5.

De leur côté, Malinov et al. [20][21] ont étudié la décomposition de la phase β de plusieurs alliages de titane après un traitement dans le domaine β directement suivi d'un maintien isotherme, sans passer par la température ambiante. En traçant les diagrammes de JMAK (figure 2-7), ils déterminent deux domaines de températures avec des mécanismes de transformations différents.

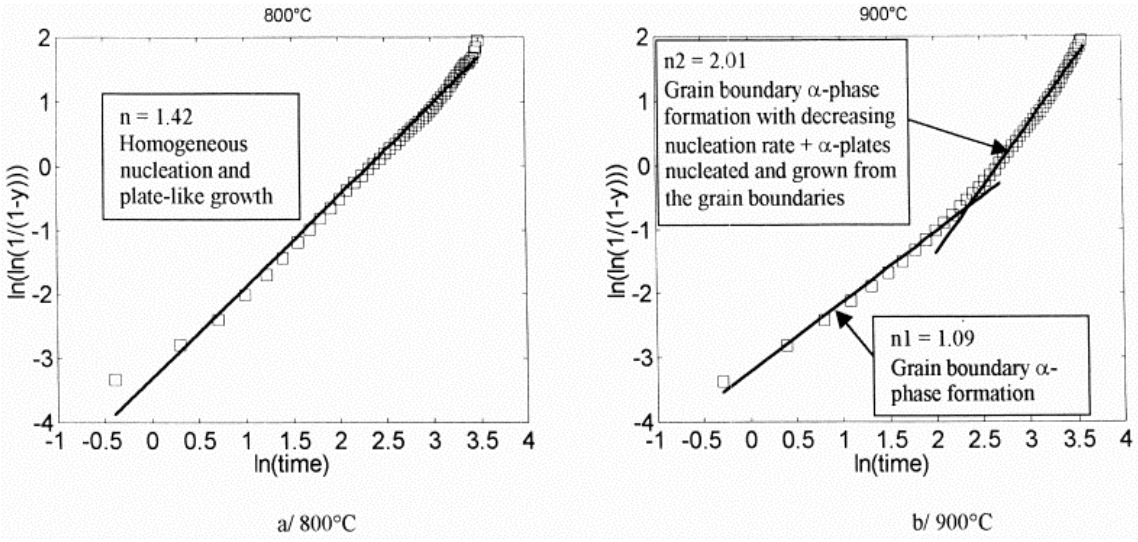


figure 2-7 : Diagrammes de JMAK illustrant les deux mécanismes de transformations β-->β+α aux températures (a) 800°C et (b) 900°C [20]

En dessous de 900°C le diagramme de JMAK est constitué d'une unique droite de pente n=1,5. Cette valeur de n est associée, dans le cas de la transformation β→β+α, à une germination homogène suivie d'une croissance en forme de plaquette. Dans ce domaine de température la constante de vitesse de réaction, k, augmente lorsque la température du maintien diminue. Cette observation est expliquée par une augmentation de la force motrice lorsque la température de maintien diminue, la trempe depuis le domaine β est en effet plus sévère.

A plus haute température de maintien, la force motrice est plus faible et la phase α précipite sur des sites préférentiels, c'est à dire les joints de grains, jusqu'à les saturer. Cette première étape se traduit, comme le présente J. W. Christian [18], par une droite de portion n=1 sur le diagramme de JMAK. Une fois que les joints de grains sont saturés, il y a croissance de la phase α. Expérimentalement, Malinov et al. montrent que cette croissance suit une droite de pente n=2 sur le diagramme de JMAK. La constante de vitesse de réaction dans cette deuxième partie du mécanisme augmente avec la température ce qui semble indiquer que la transformation est principalement contrôlée par la diffusion.

V. Bibliographie

[1] G. T. Meaden, *Electrical Resistance of Metals*. Springer US, 1965.

[2] P. Rossiter, *The electrical resistivity of metals and alloys*. Cambridge University Press, 1987.

[3] Z. Fisk and G. W. Webb, *Electrical Resistivity of Metals*. Academic Press, Inc., 1981.

[4] A. Matthiessen, "On the electrical conductivity of Alloys," *Ann. Phys. Chem*, vol. 110, p. 190, 1860.

[5] R. A. Matula, "Electrical resistivity of copper , gold , palladium , and silver," *J. Phys. Chem.*, vol. 8, no. 4, pp. 1147–1298, 1979.

[6] R. Boyer and G. Welsch, *Materials Properties Handbook : Titanium Alloys*. ASM International, 1994.

[7] L. Weiner, P. Chiotti, and H. A. Wilhelm, "Temperature dependence of electrical resistivity of metals," *Phisical Sci. Read. Room*, 1952.

[8] M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto, and K. Kamei, "Temperature Range of Formation of Athermal ω Phase in Quenched β Ti—Nb Alloys.pdf," *J. Japan Inst. Met.*, vol. 52, no. 12, pp. 1206–1211, 1988.

[9] A. Settefrati, "Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de alpha dans les alliages de titane béta metastable," Université de lorraine, 2012.

[10] E. Lebrun, "Microstructures et transformations de phases dans l ' alliage quasi beta Ti-18 pour applications aéronautiques," Université Pierre et Marie Curie, 2015.

[11] J. Da Costa Teixeira, "Étude expérimentale et modélisation des évolutions microstructurales au cours des traitements thermiques post forgeage dans l ' alliage de titane Ti17," Institut national Polytechnique de Lorraine, 2008.

[12] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *J. Chem. Phys.*, no. 7, p. 1103, 1939.

[13] W. A. Johnson and R. F. Mehl, "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth," *Trans. Am. Inst. Min. Mettal. Eng.*, no. 135, p. 416, 1939.

[14] A. N. Kolmogorov, "On the Statistical Theory of Crystallization of Metals," *Ser. Matem.*, no. 3, pp. 355–359, 1937.

[15] D. Bradai, "The kinetics of the discontinuous precipitation and dissolution in Mg-rich Al alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 5331–5336, 1999.

[16] H. Azzedine, S. Abdessameud, A. Sari, B. Alili, and D. Bradai, "Kinetics of the precipitation in AZ91 alloy through in situ X-Ray diffraction," *Phys. Chem. News*, vol. 49, no. October, pp. 109–113, 2009.

[17] S. Colombo, P. Battaini, and G. Airoldi, "Precipitation kinetics in Ag – 7 . 5 wt .% Cu alloy studied by isothermal DSC and electrical-resistance measurements," *J. Alloys Compd.*, vol. 437, pp. 107–112, 2007.

[18] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*. Elsevier Science, 1965.

[19] J. Røyset and N. Ryum, "Kinetics and mechanisms of precipitation in an Al – 0 . 2 wt .% Sc alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 396, no. February, pp. 409–422, 2005.

[20] S. Malinov, P. Markovsky, and W. Sha, "Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti–8Al–1Mo–1V alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 333, pp. 122–132, 2002.

[21] S. Malinov, P. Markovsky, W. Sha, and Z. Guo, "Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo–0.08Si alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 314, pp. 181–192, 2001.

[22] E. Laude, E. Gautier, and S. Denis, "No Title," *Titan. 1995*, vol. 3, pp. 2330–2337, 1996.

[23] C. Angelier, S. Bein, and J. Be, "Building a Continuous Cooling Transformation Diagram of β-CEZ Alloy by Metallography and Electrical Resistivity Measurements," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 28A, pp. 2467–2475, 1997.

[24] S. Bein and J. Béchet, "Phase Transformation Kinetics and Mechanisms in Titanium Alloys Ti-6.2.4.6,ß-CEZ and Ti-10.2.3," *J. Phys. IV Colloq.*, no. 06, pp. 99–108, 1996.

Chapitre 3 : Etude des états forgés et matricés : influence du taux de corroyage sur l'évolution postérieure des microstructures

Pour produire une pièce de structure, par exemple un train d'atterrissage, la chaine de fabrication est longue et comprend une série d'étapes thermomécaniques complexes qui marquent durablement la microstructure du matériau. Dans ce cadre, les alliages de titane sont généralement reconnus comme présentant une forte « mémoire structurale » dans la mesure où ils ont tendance à garder une signature microstructurale durable de ces étapes. Le matériau peut alors conserver, pendant toute la chaine de transformation, une propriété héritée d'une étape située au début de la chaine. Néanmoins, la plupart des travaux portent sur les modifications des microstructures engendrées par les traitements thermiques sans prendre réellement en considération les différentes étapes de mise en forme qui précèdent. De fait, les traitements thermiques ne peuvent être envisagés qu'à la lumière de l'histoire préalable de l'alliage. Ainsi, dans ce chapitre, nous avons évalué l'influence du taux de corroyage sur les évolutions des microstructures au cours des traitements thermiques ultérieurs.

La chaine de transformation des alliages proche β est en général finalisée par la conduite de deux traitements thermiques finaux : la mise en solution et le revenu de précipitation. Ces deux traitements sont d'une importance capitale dans la mesure où ils fixent un certain nombre de grandeurs caractéristiques de la microstructure : taille et fraction volumique de phase α, taille des sous grains, etc. Ces traitements thermiques ont fait l'objet d'un certain nombre d'études spécifiques liant ces paramètres microstructuraux aux paramètres expérimentaux, temps et température de traitement en particulier.

Pour faire simple, la chaine de transformation d'une pièce forgée peut être décomposée en ***deux parties distinctes, les séquences de mise en forme proprement dites*** (étapes de déformation à chaud, par exemple) ***puis les traitements thermiques finaux*** qui fixent la microstructure finale. Pour atteindre un bon contrôle de la microstructure, il est donc nécessaire de considérer la chaine dans son ensemble, et de comprendre l'interdépendance qui existe entre les différents paramètres.

Notre travail repose sur le postulat suivant : ***les modifications microstructurales*** (chronologie et cinétiques) ***observées au cours des traitements thermiques finaux dépendent en fait intimement de la quantité d'énergie stockée à l'issue du processus de mise en forme***. De nombreux paramètres peuvent jouer sur cette énergie stockée, qui peut être d'origine chimique et/ou mécanique. Par exemple, le taux de corroyage, la vitesse et la température de déformation ainsi que la vitesse de refroidissement, à l'issue de la dernière passe de forge, sont autant de paramètres qui conditionnent cette quantité d'énergie. La littérature comprend de nombreuses études systématiques [1–5] portant sur la modification de la microstructure de l'alliage Ti 555.3 par modification des paramètres expérimentaux associés aux deux traitements thermiques finaux. Ces études sont pertinentes et se focalisent généralement sur les évolutions microstructurales au cours de l'un ou l'autre des traitements. Des études plus récentes [6], montrent pourtant qu'ils ne peuvent pas être considérés de façon indépendante dans la mesure où ils se trouvent intimement liés par la quantité de force motrice (chimique et/ou éventuellement mécanique) disponible à l'issue du traitement de mise en solution.

Sur cette base, nous nous proposons dans ce chapitre ***d'étudier plus particulièrement l'effet de la chaine de transformation antérieure, en particulier le taux de corroyage, sur l'ensemble des événements qui prennent place au cours des traitements thermiques finaux***. En effet, il existe un nombre beaucoup plus limité de travaux de recherche sur cet aspect particulier. Ce travail repose donc sur une démarche essentielle et incontournable pour accéder à un contrôle optimisé de la microstructure.

I. Caractérisation des états forgés et matricés initiaux

De manière à identifier les différences introduites par les étapes de forgeage sur les évolutions microstructurales ultérieures il est important de caractériser de la façon la plus complète possible les états initiaux. L'étude repose sur la comparaison entre trois taux de corroyage différents, K=2,7, K=3,8 et K=9. La caractérisation de ces états ne donne pas, en soit, une quantification de l'énergie stockée (qu'elle soit chimique ou mécanique), en revanche elle doit permettre d'évaluer ***les évolutions microstructurales comparées en fonction d'un état initial donné***, ce qui est la signature indirecte de la force motrice disponible.

I.1. Composition chimique de l'alliage Ti 555.3

La composition massique de l'alliage Ti 555.3 étudié a été fournie par Aubert et Duval et est donnée dans la table 3-1. La ***température de transus β de cet alliage est estimée à 860°C***. A noter que la composition mesurée est proche de la composition nominale désirée mais que l'alliage contient 0,37% de fer. Les éléments interstitiels tels que l'oxygène et le carbone sont maintenus à des niveaux faibles, et ne semblent donc pas pouvoir modifier ni la nature des transformations structurales ni leur cinétique dans le Ti 555.3.

	Al	Mo	V	Cr	Fe	O	C
Ti 555.3	5,56	4,96	4,94	2,98	0,37	0,13	0,008

table 3-1 : Composition chimique massique de l'alliage Ti 555.3 étudié

I.2. Quelques éléments sur la gamme de mise en forme

Pour être en mesure de comprendre les modifications apportées par les traitements thermiques finaux, il est nécessaire de préciser quelques éléments sur la gamme de mise en forme utilisée par Aubert&Duval pour aboutir aux états forgés et matricés initiaux, qui constituent nos états de référence. La figure 3-1 présente, de manière synthétique, les étapes mises en œuvre lors du procédé associé à la mise en forme de l'alliage Ti555.3.

Dans un premier temps, le lingot est ébauché par une succession de refoulage et d'étirement (R/E sur le schéma) au-dessus puis en dessous de la température de transus T_β. Cette première étape se termine par une recristallisation statique dans le domaine β. Ces étapes d'ébauchage peuvent être répétées plusieurs fois.

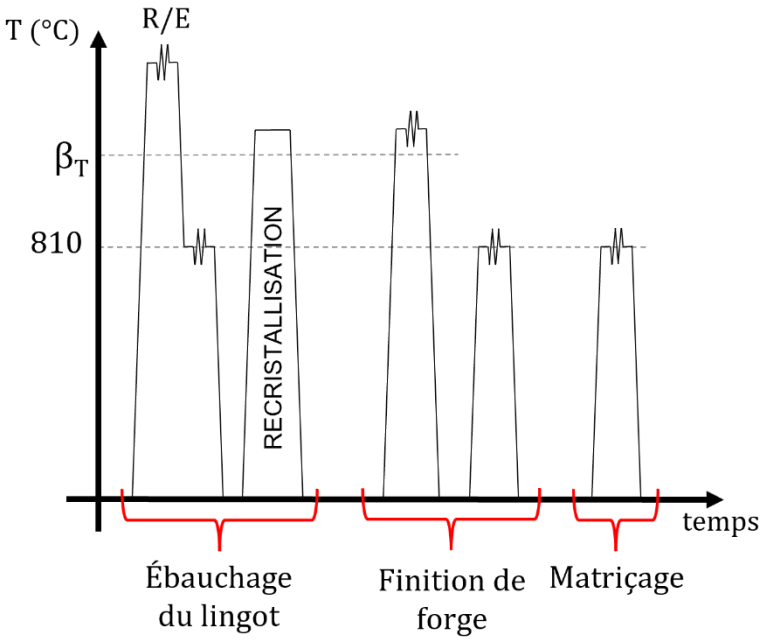


figure 3-1 : Schéma de la gamme de mise en forme de l'alliage Ti555.3

Viennent ensuite les étapes de finition de forge. Elles commencent par une déformation dans le domaine β pour activer le phénomène de recristallisation dynamique. C'est la dernière

étape de la gamme se réalisant dans le domaine β, elle génère donc les grains β équiaxes, de grandes tailles, que l'on retrouve dans la microstructure finale. A partir de là, des étapes successives de déformation à chaud, dans le domaine α/β, sont réalisées pour mettre en forme le lingot. Elles ***allongent alors les grains β*** et ***permettent de former les nodules α_P par le processus de globularisation***. La température utilisée pour ces étapes est cruciale dans la détermination de la fraction volumique et de taille des nodules α_P. Le dernier phénomène notable se déroulant au cours de la déformation à chaud est la ***fragmentation du grains β en sous-grains β***. La microstructure héritée de ces étapes de forgeage est donc complexe.

Les pièces matricées subissent une étape supplémentaire de déformation à chaud, dans le domaine α/β, pour aboutir à la géométrie finale désirée. Elles présentent donc généralement un taux de corroyage plus important.

I.3. Taux de corroyage associés aux états forgés initiaux

Le taux de corroyage, noté K, est une grandeur macroscopique décrivant la quantité de déformation subie par une pièce lors d'une séquence de mise en forme. Plus le taux de corroyage d'une pièce est élevé, plus cette pièce a subi de déformation lors de sa mise en forme. Le calcul du taux de corroyage obtenu après la dernière étape de recristallisation est donné par l'expression :

$$K = \frac{section\ initiale\ du\ produit}{section\ finale\ du\ produit} \qquad \text{équation 1}$$

La section initiale considérée correspond à celle du produit après la dernière étape de recristallisation dynamique, dans le domaine β, qui est effectué au début des finitions de forge (figure 3-1).

Afin d'évaluer l'influence du taux de corroyage sur les évolutions microstructurales ultérieures, trois états initiaux différents ont été considérés dans ce travail. Chaque état correspond à un taux de corroyage différent. Deux états sont issus d'une mise en forme basée sur des étapes de forgeage libre et le troisième état est obtenu par matriçage de la pièce. L'ensemble des pièces a été fourni par Aubert&Duval et elles ont été produites sur le site des Ancizes, pour les états forgés et sur le site de Pamiers, pour l'état matricé.

I.3.a. Etats corroyés issus d'une mise en forme par forgeage libre

Les deux états initiaux issus de la forge libre sont prélevés dans une barre à gradin. Une barre à gradin est une billette qui est mise en forme afin d'obtenir des portions de sections différentes. Ces sections présentent donc chacune un taux de corroyage qui leur est propre. Ces barres à gradin sont couramment utilisées lors du développement d'une gamme de forgeage particulière pour étudier l'influence du taux de corroyage. L'étude d'une telle barre permet d'avoir des états représentatifs de l'étape de finition de forge (figure 3-1). La figure 3-2 décrit les étapes de mise en forme utilisées pour produire une barre à gradin. Dans un premier temps, une billette est refoulée pour réduire sa hauteur d'un tiers. Un produit de section 540mm est alors obtenu. Ce produit est ensuite mis sous forme d'octogone puis étiré dans le sens de la longueur une première fois pour obtenir un premier étage de section octogonale de 320mm. Ainsi, en appliquant l'équation 1, le premier étage de la barre à gradin présente un taux de corroyage de 1,7. Ce premier

étage est ensuite étiré de nouveau pour aboutir à une section de 250mm, cette étape conduit alors à un taux de corroyage de 1,4. Au final, le taux de corroyage cumulé après n étapes de corroyage, chacune conduisant à un taux de corroyage K_i, est obtenu par :

$$K_{cumulé\ après\ n\ étapes} = \prod_{i=1}^{n} K_i \qquad \textit{équation 2}$$

Le deuxième étage de la barre à gradin présente donc un taux de corroyage cumulé de 2,7. Finalement, le deuxième étage est étiré une dernière fois pour donner un troisième étage de section de 210mm et un taux corroyage cumulé de 3,8.

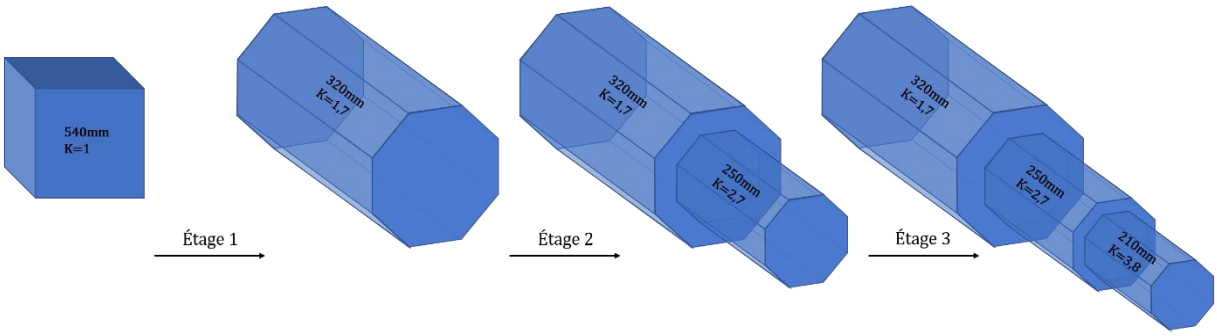


figure 3-2 : Etapes d'élaboration d'une barre à gradin par étirages successifs

La matière forgée utilisée dans la suite de ce travail provient de deux tranches prélevées dans les étages 2 et 3 de cette barre à gradin. Les photos avant prélèvement sont présentées en figure 3-3. Ainsi, les échantillons issus de la forge libre présentent des taux de corroyage finaux (cumulés) de 2,7 et 3,8, respectivement et seront différenciés par cette valeur dans la suite de ce travail (K= 2,7 et K=3,8).

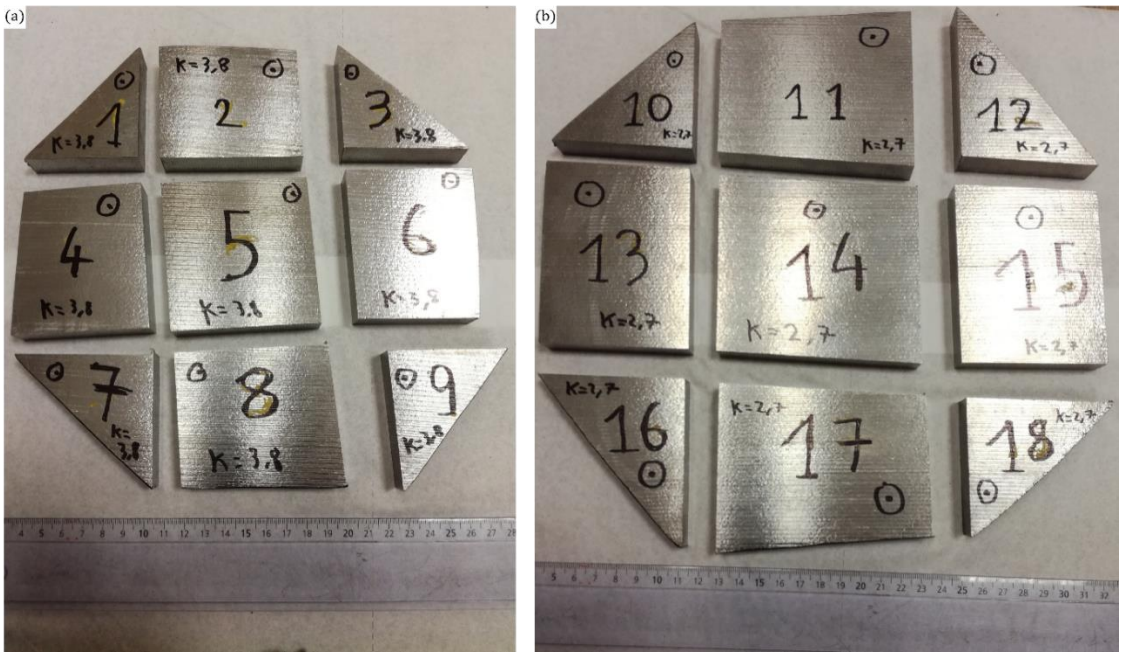


figure 3-3 : Tranches des barres à gradin (a) section 210mm K=3,8 et (b) section 250mm K=2,7 utilisées dans l'intégralité de cette étude

Il faut être vigilant sur le fait que le taux de corroyage est une grandeur empirique et qu'il peut y avoir de ***fortes hétérogénéités de déformations dans une barre*** à l'issue des étapes de

mise en forme. De façon à évaluer l'étendue de ces inhomogénéités, elles sont modélisées par Aubert&Duval à l'aide du logiciel Forge. Une telle modélisation est permise par l'instrumentation des différentes passes mises en œuvre lors du forgeage libre. La figure 3-4 présente les cartographies de déformation pour les tranches étudiées lors de ce travail de thèse (K= 2,7 et K=3,8).

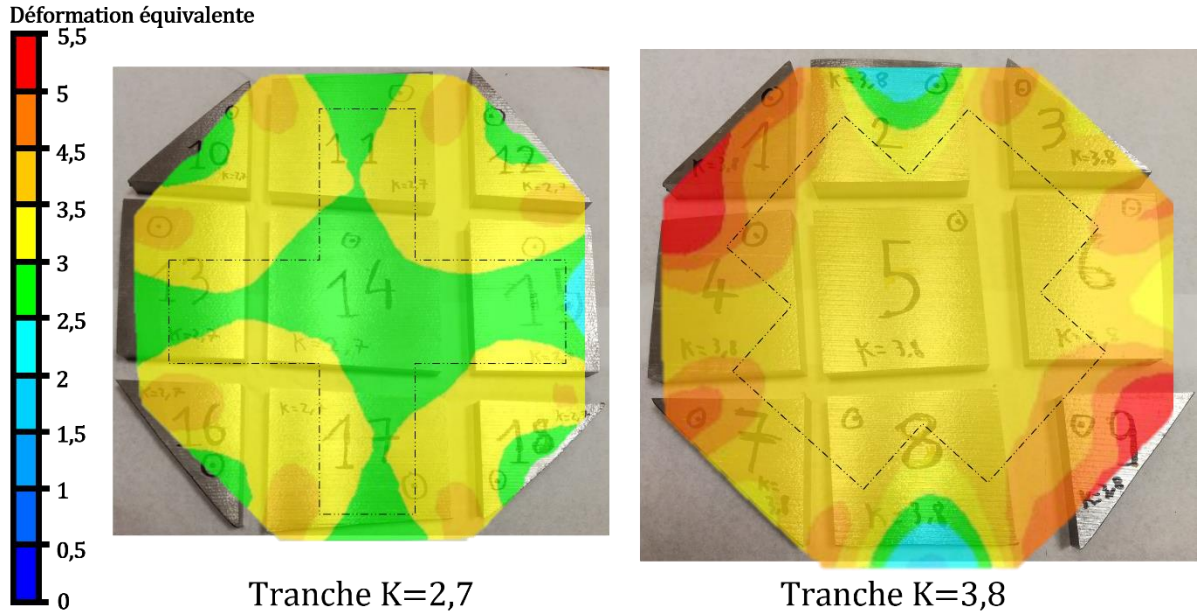


figure 3-4 : Cartographies de déformations équivalentes des tranches étudiées, calculées grâce au logiciel Forge

La figure ci-dessus met en avant l'existence de zones, en surface de la barre, avec des déformations plus fortes mais aussi plus basses que la déformation à cœur. Ces inhomogénéités sont bien connues dans le monde de la forge [7–10] et portent le nom de « croix du forgeron ». Elles proviennent de l'absence de lubrification entre l'outil et la pièce conduisant à l'apparition d'une force de friction au contact de la pièce avec l'outil, qui limite la déformation dans cette zone. Chaque coup de presse, lors du forgeage libre, participe à la formation de la « croix du forgeron » qui se retrouve alors sur le produit fini à l'issue du forgeage libre, processus multi coup.

Sur la figure 3-4 les pointillés noirs délimitent cette croix qui correspond à la zone homogène en déformation équivalente. Les taux de corroyage obtenus à l'aide de l'équation 1 sont légèrement inférieurs aux déformations équivalentes modélisées à l'aide des données d'instrumentation, cela montre bien que cette grandeur est empirique et ne rend pas compte de l'état réel de déformation du matériau. Par exemple pour la tranche K=2,7, les déformations dans la « croix du forgeron » se situent entre 2,5 et 3. Cependant pour éviter toute confusion, dans la suite de ce travail, les échantillons seront identifiés selon le taux de corroyage global, calculé à partir de l'équation 1, de la tranche étudiée, c'est-à-dire K=2,7 pour la tranche issue de l'étage de 250mm et K=3,8 pour la tranche issue de l'étage de 210mm.

Dans ce contexte, l'étape de prélèvement des échantillons est critique pour la reproductibilité des études. Ainsi, afin de garantir des états comparables tout au long de ce travail, ***les échantillons sont prélevés systématiquement au sein de la « croix du forgeron »*** (sauf mention contraire) pour assurer une reproductibilité de l'état de déformation à l'issue de la mise en forme.

I.3.b. Etat corroyé issu d'une mise en forme par matriçage

Pour obtenir des échantillons de référence avec un taux de corroyage plus important, une tranche provenant d'une pièce matricée est fournie par Aubert&Duval. La figure 3-5 résume les étapes pour aboutir à la pièce matricée dont est issue la tranche étudiée. Dans un premier temps, une billette de 260mm de diamètre est « préformée » pour faciliter l'étape de matriçage. La « préforme » est ensuite matricée pour obtenir une pièce industrielle. Dans le cas présent il s'agit d'un *brake rod*, c'est de celui-ci que provient la tranche étudiée.

figure 3-5 : Etapes d'élaboration d'une pièce matricée de type "brake rod"

Le moule de matriçage n'étant pas instrumenté il n'est pas possible d'obtenir des cartographies de déformations comme présentées en figure 3-4. Néanmoins, en simulant numériquement le passage de la « pré-forme » à la pièce finie il est possible de calculer le taux de corroyage en tout point. Ainsi, les mêmes inhomogénéités de déformations, en surface de la pièce, se retrouvent dans cette tranche avec des taux de corroyage allant de 7 à 11. Une fois encore, pour assurer des taux de corroyage similaires dans les échantillons étudiés la matière est prélevée au cœur de la tranche pour laquelle le taux de corroyage est d'environ 9. Une photo de la tranche issue de la pièce matricée est donnée dans la figure 3-6.

figure 3-6 : Tranche de pièce matricée de type "brake rod" utilisée dans l'intégralité de cette étude

Les échantillons issus de cette tranche de pièce matricée sont dans la suite de ce travail identifiés comme échantillons matricés plutôt que par une valeur de taux de corroyage. Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces échantillons présentent un taux de corroyage environ trois fois supérieur à ceux issus de la forge libre.

Au niveau de la nomenclature, il faut retenir pour la suite de ce travail :

- Un échantillon avec la mention « K=2,7 » correspond à un échantillon prélevé dans l'étage de hauteur 250mm de la barre à gradin.
- Un échantillon avec la mention « K=3,8 » correspond à un échantillon prélevé dans l'étage de hauteur 210mm de la barre à gradin.
- Un échantillon avec la mention « matricé » correspond à un échantillon prélevé dans la tranche issue du « brake rod » matricé et dont le taux de corroyage avoisine 9.

I.4. Caractéristiques microstructurales des états forgés et matricés initiaux

Pour être en mesure d'observer le plus finement possible les modifications induites par les traitements thermomécaniques sur les échantillons issus du forgeage et du matriçage, il est nécessaire de caractériser les microstructures initiales provenant des états bruts de forge et de matriçage (« bruts de réception »). Les appellations « brut de forge » et « brut de matriçage » indiquent que les échantillons n'ont subi aucune modification supplémentaire depuis la fin de leur traitement de mise en forme.

I.4.a. Caractérisation des phases présentes dans les états bruts de réception par diffraction des rayons X

L'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX) est un moyen simple pour identifier les phases présentes dans les échantillons initiaux. L'annexe F décrit plus précisément l'appareil utilisé ainsi que les principes fondamentaux de cette méthode de caractérisation.

Les diffractogrammes obtenus sur les états bruts de réception sont présentés sur la figure 3-7. Ces derniers mettent en évidence la présence de deux phases différentes dans les états bruts de réception, la phase α et la phase β.

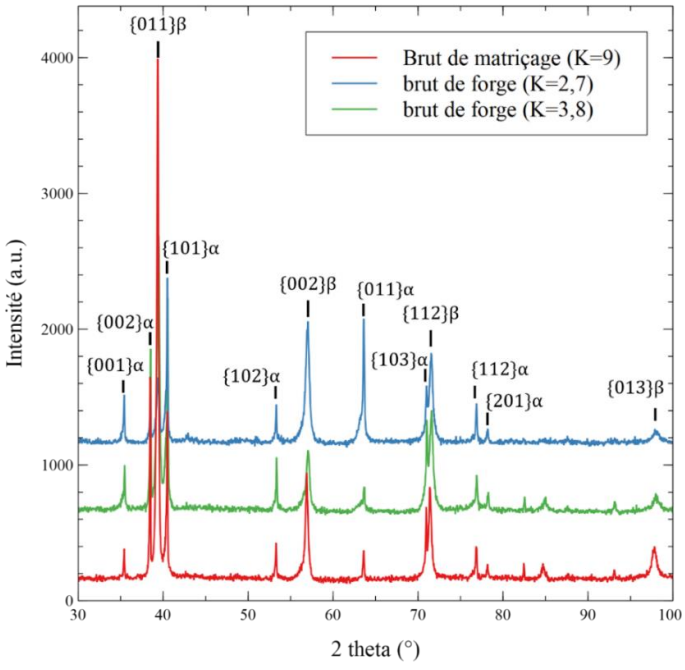


figure 3-7 : Diffractogrammes, obtenus par diffraction des rayons X, des états bruts de réception

En zoomant sur les pics de diffraction de la phase β, comme présenté en figure 3-8, un léger décalage des pics apparait. Plus le taux de corroyage est important plus les pics de diffractions de la phase β sont décalés vers la gauche. L'analyse de largeur des pics de diffraction ne permet pas à ce stade d'observer des différences notables d'énergie mécanique stockée (correspondant à une distorsion de la maille β). En revanche, il apparait clair que l'ensemble des pics est élargi par rapport à un état recristallisé classique. Cela semble signifier qu'une certaine quantité d'énergie mécanique est encore stockée dans les échantillons bruts de réception C'est une donnée intéressante car il semble probable que cette énergie soit de nature à induire des modifications microstructurales au cours du traitement de mise en solution. Le même type d'observation peut être fait sur l'ensemble des pics de diffraction associé à la phase α. Cela peut s'interpréter comme étant le signe que le processus de globularisation de la phase α_P n'est pas terminé à l'issue de la dernière étape de forgeage.

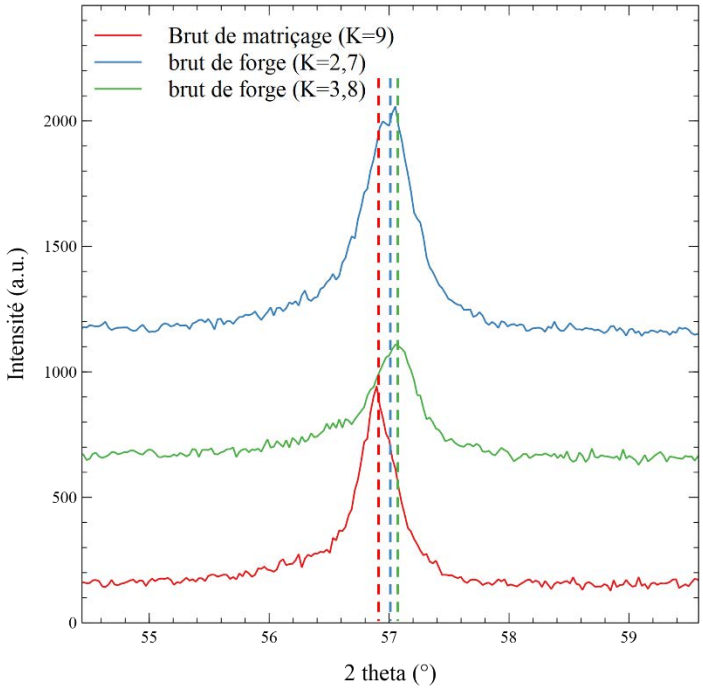


figure 3-8 : Zoom sur le pic de diffraction {002}$_\beta$ de la figure 3-7 pour mettre en évidence un décalage des pics selon le taux de corroyage

Le paramètre de maille de la phase β de chaque état est alors calculé à partir de ces diffractogrammes, les résultats sont donnés dans la table 3-2. Il apparait, de manière cohérente avec le décalage des pics vers la gauche, que lorsque le taux de corroyage augmente le paramètre de maille augmente légèrement. La différence de paramètre de maille est trop faible entre les états bruts de forge pour être analysée. En revanche, l'augmentation du paramètre de maille pour l'état brut de matriçage pourrait provenir d'une différence de composition chimique de la phase β. Cela peut correspondre indirectement à des différences de fraction volumique de phase α (partition des éléments d'alliages entre phases)

Etat	Paramètre de maille a_β (Å)
Brut de forge K=2,7	3,2273
Brut de forge K=3,8	3,2277
Brut de matriçage K=9	3,2334

table 3-2 : Paramètre de maille des états bruts de réception

I.4.b. Caractérisation de la taille de grains et de sous grains des états forgés initiaux

Afin de déterminer la taille des grains β, des observations au microscope optique après attaque chimique sont réalisées sur les différents échantillons. La figure 3-9 donne une image optique, dans le sens long de la matière, sur laquelle certains grains β sont redessinés par un contour en pointillés. La taille des grains β est comprise entre 500µm et 1,5mm, ces mesures sont réalisées à l'aide du logiciel ImageJ. Ces grains sont issus de la dernière étape de recristallisation.

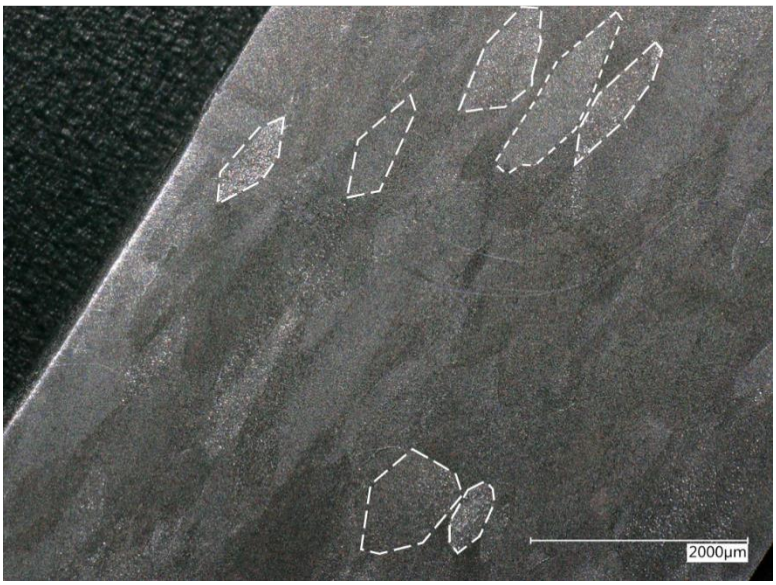


figure 3-9 : Microstructure, montrant les grains β, obtenue par microscopie optique après attaque chimique sur un état brut de forge K=2,7. L'observation est effectuée dans le sens « long » de l'échantillon.

Afin de compléter ces observations en microscopie optique, des cartographies d'orientation cristallographiques sont réalisées grâce à la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (*Electron Back Scattered Diffraction*, EBSD). La préparation métallographique associée et les paramètres d'acquisition sont décrits respectivement en annexe A et en annexe D. Les cartographies EBSD des trois états bruts de réception sont présentées en figure 3-10. Ces images apportent un élément supplémentaire, par rapport à la microscopie optique, puisqu'elles montrent que ***le grain β est fragmenté en de nombreux sous grains*** et cela quel que soit l'état considéré. La taille des sous grains est comprise entre 1µm et 10µm. Dans la suite de ce travail, la différence entre grains et sous grains se fera selon leurs angles de désorientation. Il est généralement admis que, dans le cas des grains, cet angle est supérieur à 15° alors que pour les sous grains il est inférieur à 15° [11]. Dans la suite du manuscrit, l'angle de désorientation entre deux sous grains est noté θ_{mis}.

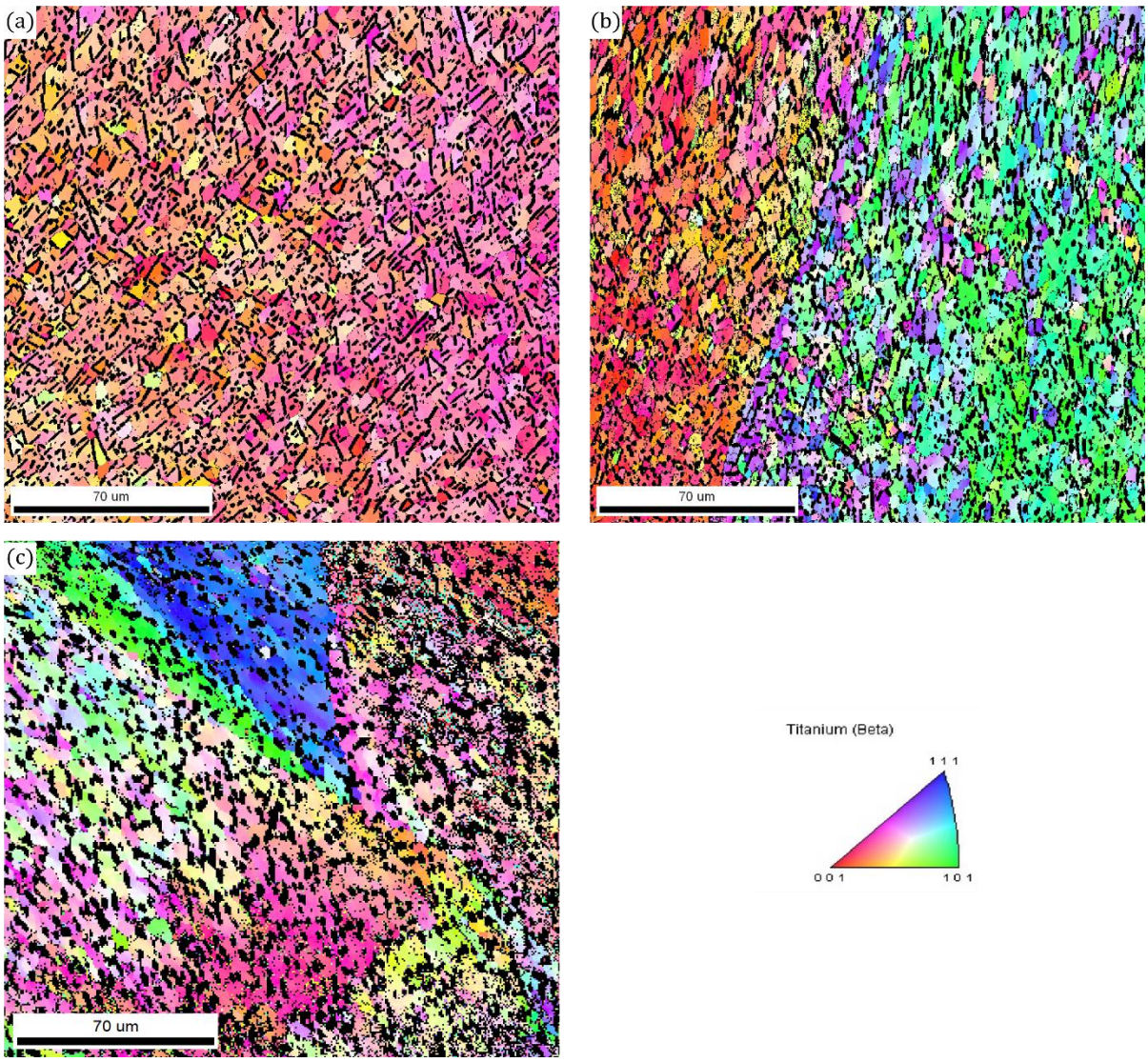


figure 3-10 : Cartographies EBSD mettant en évidence la fragmentation des grains β en sous grains.

A partir de ces cartographies, il est possible de tracer des statistiques de désorientation des sous-grains β. La méthode employée pour les obtenir est décrite en annexe E. Pour obtenir des résultats représentatifs chaque distribution est établie à partir de deux cartographies EBSD à faible grandissement (x500) ce qui représente un échantillonnage d'au minimum 2 000 sous joints de grains.

La figure 3-11 donne la proportion de sous grains β en fonction de leur angle θ_{mis} pour les états bruts de forge, K=2,7 et K=3,8, et pour l'état brut de matriçage.

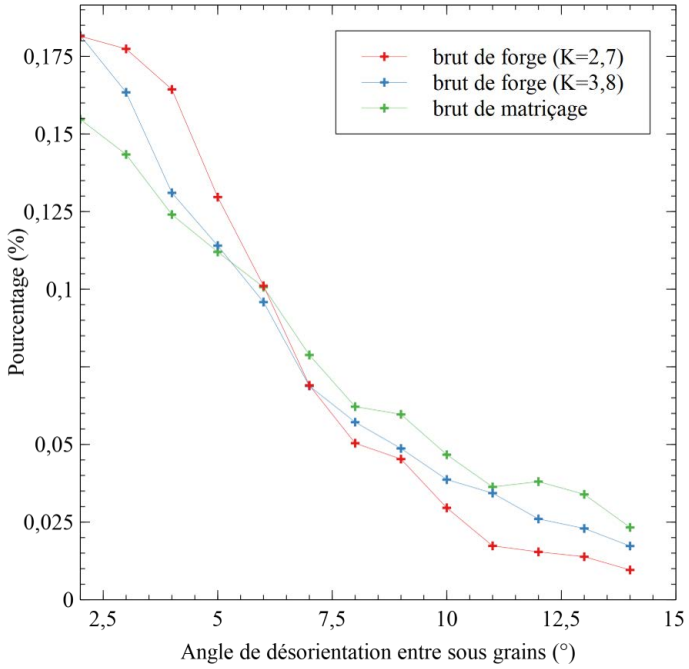


figure 3-11 : Statistiques de désorientation des sous-grains pour les trois états bruts de réception

Sur la figure ci-dessus, il apparait que les états bruts de mise en forme présentent des statistiques de désorientation des sous-grains différentes. Plus le taux de corroyage est important, plus la proportion de sous-grains avec un angle θ_{mis} supérieur à 7° est importante et plus la proportion de sous-grains avec un angle θ_{mis} inférieur à 7° est faible. Ainsi, ***la désorientation moyenne des sous-grains augmente avec le taux de corroyage***. La formation de ces sous grains se produit lors de la déformation à chaud, par un phénomène de recristallisation continue et dynamique [12,13]. Lors de cette étape des dislocations sont introduites dans le matériau et sont mises en mouvement, par la déformation et par la température. Des empilements de dislocations peuvent se former et sont à l'origine d'une concentration de contraintes, pour réduire le niveau de contrainte au sein de la microstructure des sous grains se forment. Les résultats de la figure 3-11 sont cohérents avec la bibliographie, puisque Warchomicka et al. [14] montrent, sur l'alliage Ti 55531, une augmentation de la désorientation moyenne des sous grains avec l'augmentation de la déformation appliquée lors de la mise en forme à chaud. Ce phénomène est attribué à une rotation des sous grains de plus en plus importante à mesure que la déformation imposée augmente. D'autres études [15,16], mettent également en avant la formation de plus en plus de sous grains lorsque la déformation, au cours de la mise en forme, augmente.

I.4.c. Observation des microstructures des états forgés initiaux

Les diffractogrammes montrent la présence de phase α et de phase β au sein des états bruts de réception. Pour identifier les morphologies de chacune des phases, des observations au microscope électronique à balayage sont réalisées sur les états initiaux. Les annexes A et D donnent respectivement la méthode employée pour la préparation métallographique et les conditions d'observation au MEB. La figure 3-12 présente des images obtenues en électrons rétrodiffusés pour les trois états bruts de réception.

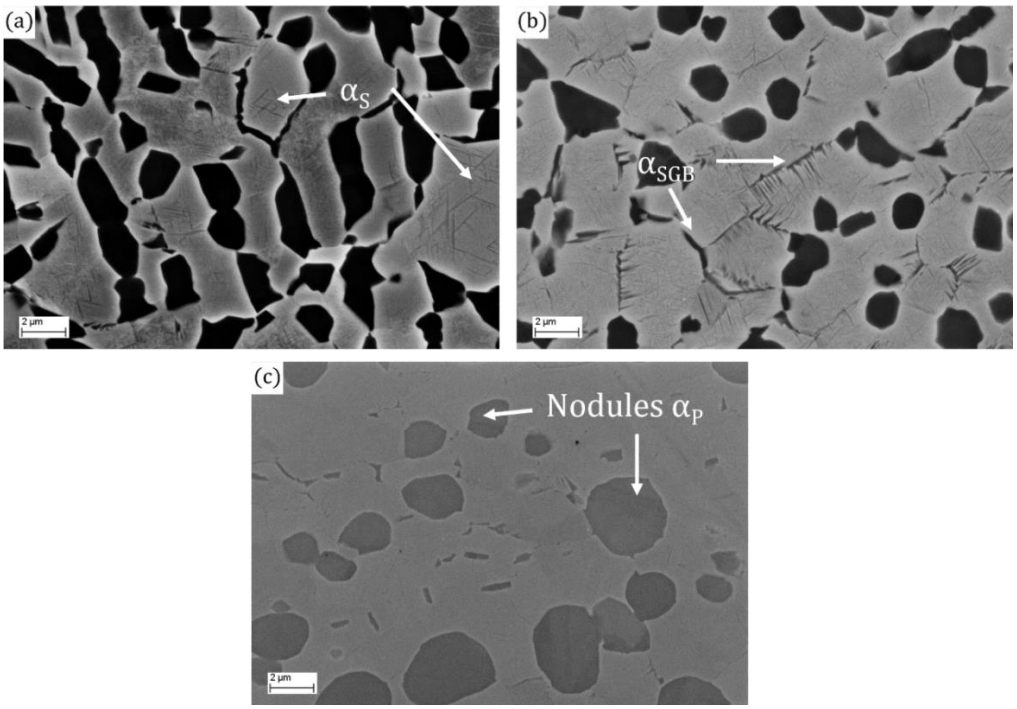


figure 3-12 : Microstructures des états bruts de forge (a et b) et bruts de matriçage (c) obtenues au MEB

Les microstructures sont en accord avec les diffractogrammes et montrent bien la présence d'une phase α (phase la plus sombre sur les images) et d'une phase β (phase la plus claire). La différence de contraste entre ces deux phases s'explique par l'utilisation du détecteur d'électrons rétrodiffusés. La proportion d'électrons rétrodiffusés est plus importante dans la phase β car elle plus riche en éléments lourds (Cr, V et Mo) que la phase α. Elle apparait donc plus claire sur les images BSE (*Back Scattering Electron*). La microstructure des états bruts de réception est composée d'une phase α répartie dans une matrice β. A ces grossissements les grains β ne sont pas visibles, puisque, comme montré en figure 3-9, leur taille est d'environ 1mm. Des images enregistrées à plus faible grossissement, présentées en figure 3-13, montre la présence d'un liseré de phase α le long des joints de grains (entourés en rouge). Cette morphologie particulière, notée α_{GB}, se retrouve au sein des trois états de réception.

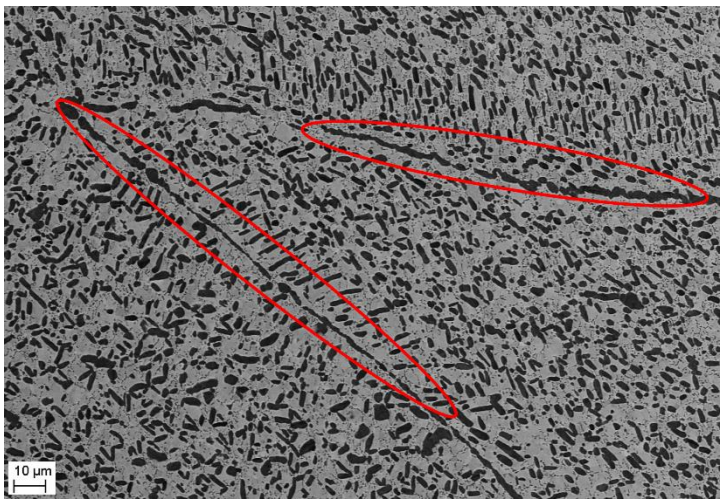


figure 3-13 : Microstructure d'un état brut de forge (K=3,8) montrant une précipitation de phase α le long d'un joint de grains

Sur la figure 3-12.b, des liserés de phase α sont également visibles le long d'entité de taille inférieure aux grains β. La taille de ces entités est comprise entre 1µm et 10µm, ce qui correspond aux sous grains identifiés sur les cartographies EBSD de la figure 3-10. Cette morphologie particulière de phase α est notée α_{SGB} et ne doit pas être confondue avec la phase α_{GB}, précipitant le long des joints de grains.

Pour résumer, la phase α est présente sous différentes morphologies dans les états bruts de réception :

- Sous forme de nodules, notés α_P
- Sous forme de liserés le long des joints de grains, notés α_{GB}
- Sous forme de liserés le long des sous joints de grains, notés α_{SGB}
- Sous forme d'aiguilles intragranulaires, notées α_S

Une étude complémentaire de ces états est réalisée au microscope électronique en transmission (MET). Les détails de la préparation des échantillons sont présentés en annexe A et les conditions d'observation au MET sont données dans l'annexe D. La figure 3-14 présente les observations réalisées sur l'état brut de matriçage.

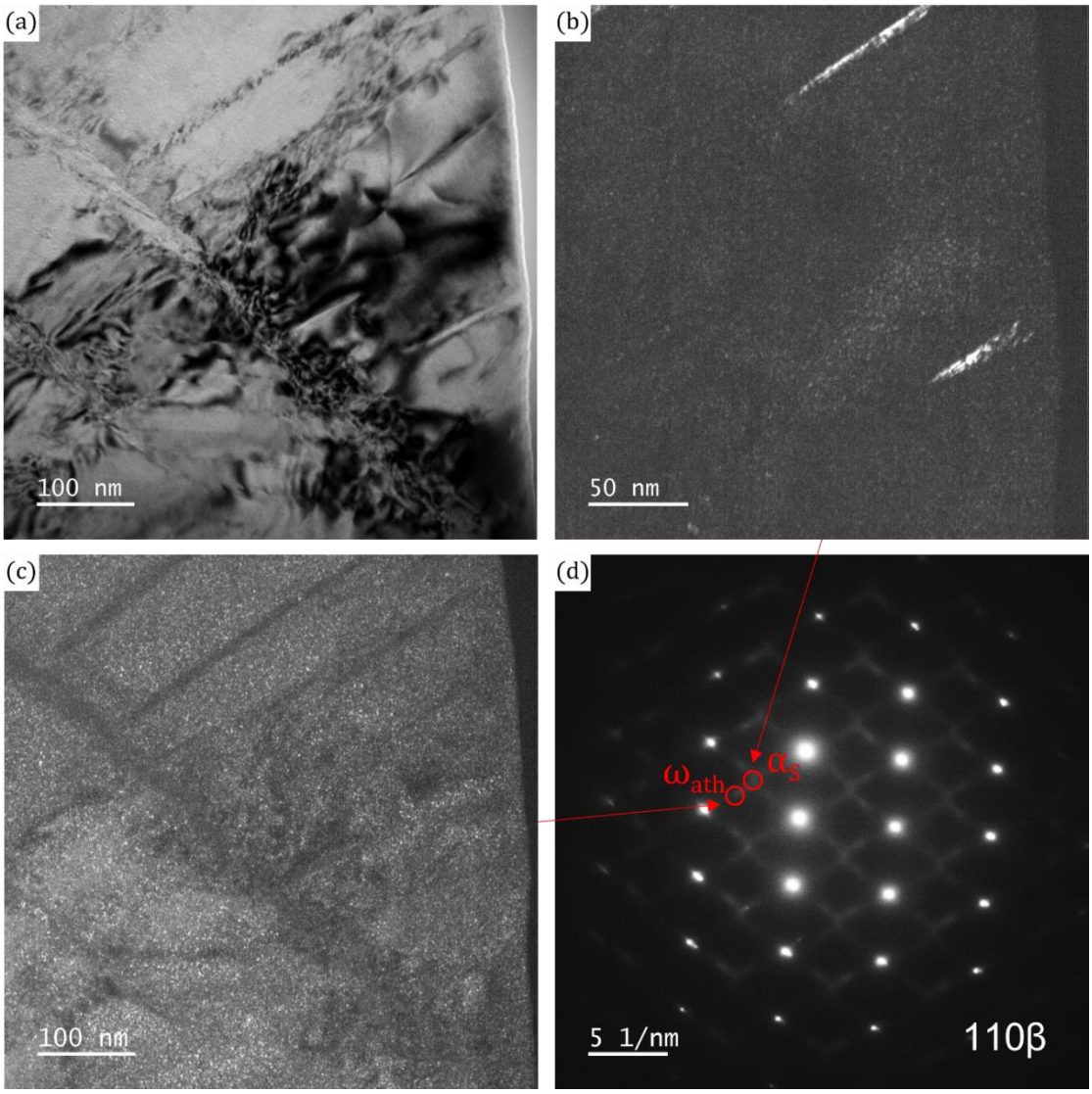


figure 3-14 : Observations au MET de l'état matricé. (a) champ clair, (b) champ sombre montrant la phase α, (c) champ sombre montrant la phase ω_{ath} et (d) clichés de diffraction

Une phase ω_{ath} est mise en avant par les zones de diffraction diffuses sur le cliché de diffraction de la figure 3-14.d, celles-ci sont typiques des précipités de type ω. En réalisant un champ sombre à partir de ces zones diffuses, une ***précipitation fine et homogène de phase ω_{ath}*** sphérique apparait. Le champ sombre de la figure 3-14.b montre également une précipitation extrêmement fine d'aiguilles de phase α_S.

La figure 3-15 présente les observations au MET réalisées sur l'état brut de forgeage, K=3,8. Elles montrent une diffraction diffuse typique de la phase ω sur un état brut de forge. Cependant cette diffraction est beaucoup plus faible que sur la figure 3-14 et le champ sombre, réalisé à partir de ces taches de diffraction, ne met pas en évidence de précipité ω. Nous pouvons faire l'hypothèse que cette faible diffraction diffuse provient de la présence de phase ω_{iso} de très petite taille. En effet, ***il est possible qu'en fin de refroidissement les pièces forgées traversent partiellement le domaine de précipitation de la phase ω_{iso}***. Une faible fraction volumique de cette phase pourrait alors expliquer la difficulté rencontrée dans sa mise en évidence au MET.

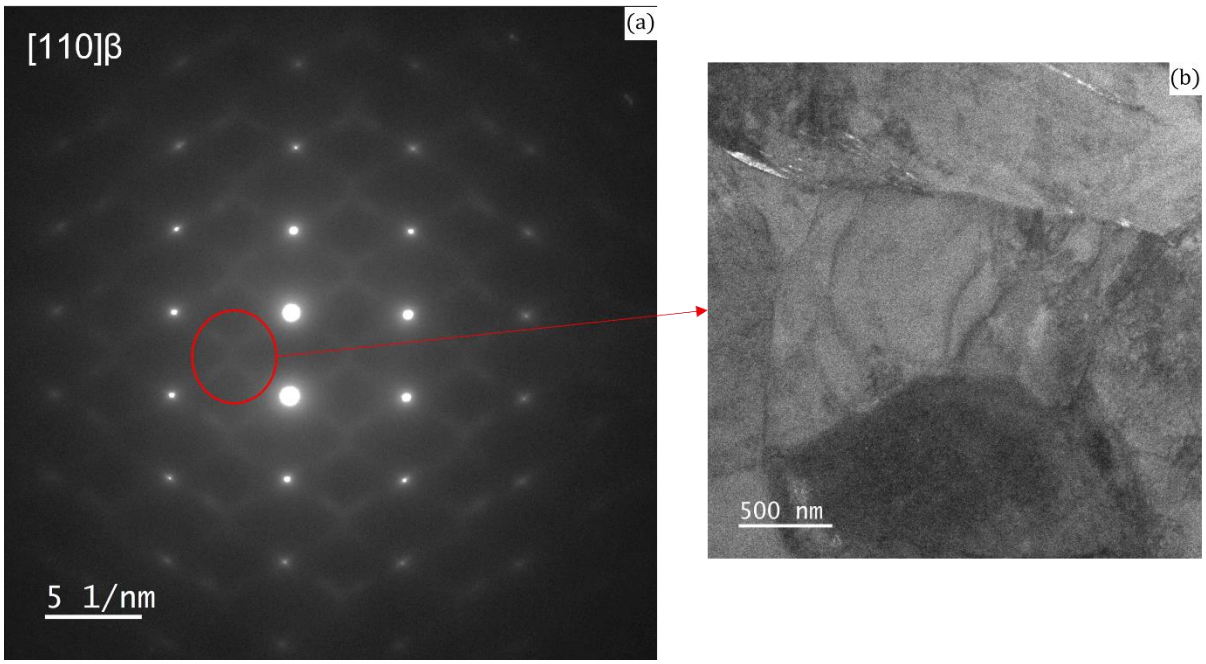


figure 3-15 : Observations au MET de l'état forgé K=3,8, (a) cliché de diffraction, (b) champ sombre

Les observations MEB de la figure 3-12 mettent en avant l'absence de phase α_S intragranulaire dans l'échantillon brut de matriçage alors que les échantillons bruts de forge en contiennent de manière visible. Néanmoins, l'étude plus approfondie de la microstructure au MET permet d'observer la présence d'une phase α_S de très petite taille sur les échantillons matricés (figure 3-14.b). Cette différence de taille provient probablement de la différence de vitesse de refroidissement, plus élevée après matriçage qu'après le forgeage.

Pour déterminer la quantité de phase α_P des images à faibles grossissements sont capturées puis analysées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images, comme décrit en annexe E, une fraction surfacique de phase α_P, notée $V_{\alpha p}$, est obtenue. La table 3-3 donne les valeurs de $V_{\alpha p}$ pour chaque état.

Etat	$V_{\alpha p}$ (%)
Brut de forge, K=2,7	27,2
Brut de forge, K=3,8	26,5
Brut de matriçage, K=9	22,3

table 3-3 : Fraction surfacique de phase α_P calculée pour chaque état brut de réception

Les fractions surfaciques de phase α_P sont similaires pour les deux états issus de la forge alors que cette fraction est plus faible dans les échantillons bruts de matriçage. Cela semble cohérent avec les différences de paramètres de maille, de la phase β, observée en DRX (figure 3-8). A l'échelle de notre étude (qui ne repose que sur des traitements thermiques), ces fractions surfaciques correspondent à des fractions maximales de phase α_p dans la mesure où les traitements thermiques post mise en forme ne produisent pas de phase α sous morphologie de nodule (ces nodules sont formés au cours des étapes de déformation à chaud sous le transus β).

Ces observations sont tout à fait en accord avec la bibliographie. Wu et al. [17] et Li et al. [18] ont, en effet, mis en évidence, dans deux alliages proches de l'alliage Ti555.3, ***une diminution de la fraction volumique de nodules α_P lorsque le taux de réduction augmente lors du forgeage*** dans le domaine α/β. Les premiers ont montré que $V_{\alpha p}$ passe de 35%, pour un taux de réduction nulle, à 23%, pour un taux de réduction de 60%, lors d'une déformation isotherme à 730°C. Ces deux études expliquent ce comportement par le phénomène de « transformation de phase dynamique », observé en premier dans les aciers au carbone [19] puis récemment dans les alliages de titane [20,21]. Dans le cas du forgeage à chaud d'une microstructure composée d'une dispersion de nodules α_P dans une matrice β, cette « transformation de phase dynamique » trouve sa force motrice dans la réduction du niveau de contrainte interne [18]. Lors de la déformation, à chaud, il y a concentration de contrainte, principalement au niveau des interfaces α_P/β, ce qui induit une modification de l'enthalpie libre. Il y a alors un ***déplacement de l'équilibre thermodynamique*** conduisant à la transformation $\alpha_P \rightarrow \beta$. Lorsque le taux de réduction augmente, il y a un apport supplémentaire d'énergie qui facilite la « transformation de phase dynamique », expliquant ainsi que la fraction $V_{\alpha p}$ diminue.

Des observations complémentaires des nodules de phase α_P sont réalisées au MET. Elles sont présentées en figure 3-16. Elles montrent la présence de nombreuses bandes de glissement (figure 3-16.c) et d'une densité de dislocation élevée (figure 3-16.d) au sein du nodule étudié. Cela se traduit par un nodule complètement fragmenté, comme le montre le cliché de diffraction de la figure 3-16.b. Ces observations mettent donc en lumière qu'à l'issue de la mise en forme les nodules de phase α_P stockent une certaine quantité d'énergie mécanique et que leur globularisation n'est pas terminée.

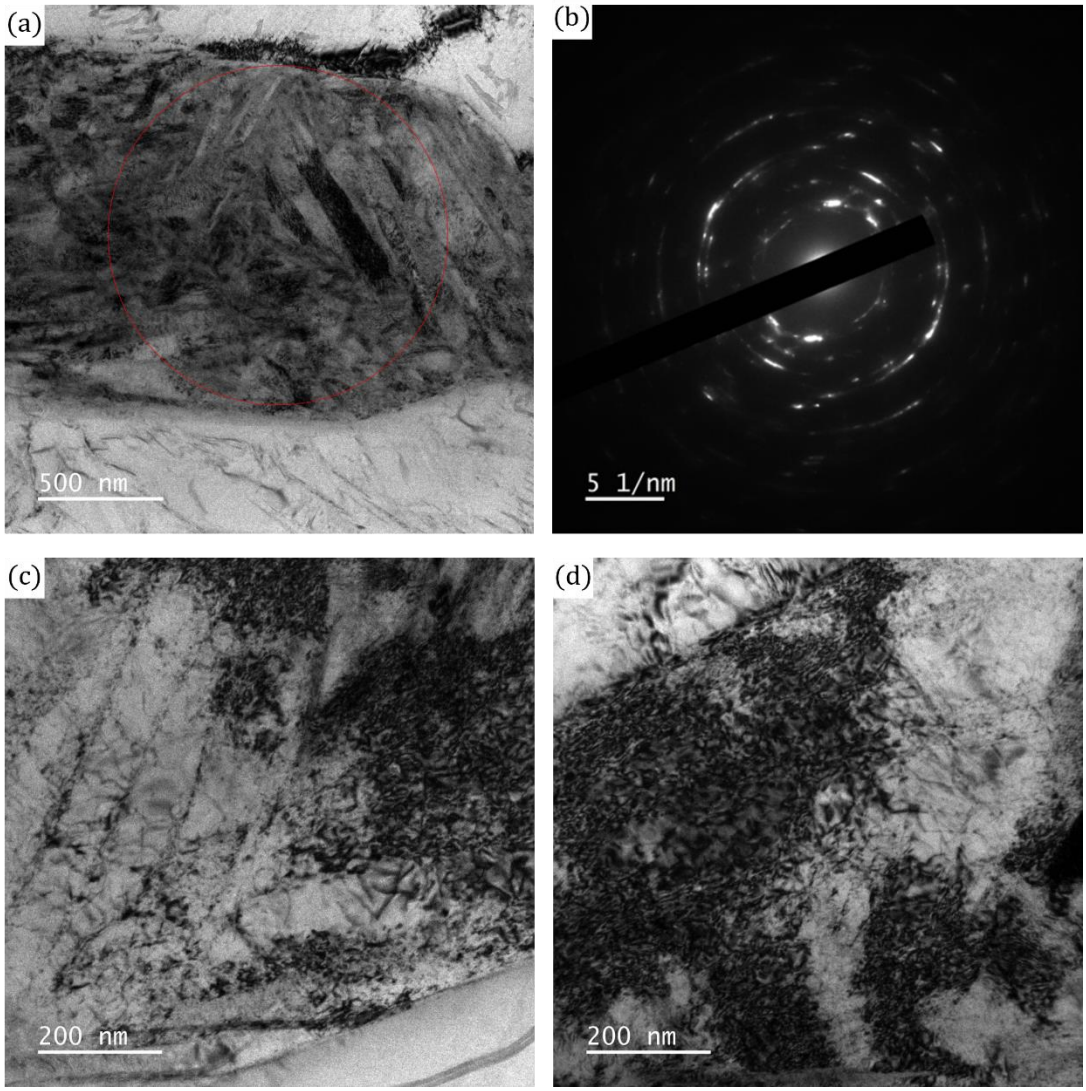


figure 3-16 : Observations au MET d'un nodule de phase α_P de l'état matricé. (a, b et c) champ clair, (b) cliché de de diffraction

Les différences de microstructures, entre états forgés et matricés, sont d'une importance majeure. En effet, elles peuvent engendrer des comportements différents lors des traitements thermiques, puisque la présence plus ou moins marquée de la phase α_S modifie la composition chimique de la phase β, par un effet de partition chimique des éléments entre les phases, et par conséquent l'état de métastabilité de cette phase β. Les images MEB semblent donc indiquer que ***la phase β issue du processus de mise en forme présente une différence de composition chimique sur l'état matricé par rapport aux états forgés***. Cette observation est en accord avec l'augmentation du paramètre de maille de la phase β, mise en évidence à partir des diffractogrammes de la figure 3-7. ***Les deux états forgés présentent en revanche***, à ce stade de l'étude, des microstructures proches et nous pouvons postuler que la ***composition chimique de la phase β y est relativement similaire***.

C'est une observation importante pour la suite de notre étude dans la mesure où cela signifie dans notre logique de travail une différence de β-métastabilité héritée de la mise en forme entre les états bruts de forge et bruts de matriçage. Ces différences de métastabilité de la phase β vont engendrer également des différences notables de forces motrices chimiques entre les échantillons. Cette observation peut donc engendrer des séquences de remise à l'équilibre différentes lors des traitements thermiques de mise en solution.

Au final, il s'avère donc que l'ensemble des trois états reçus (forgés et matricé) constitue un objet d'étude particulièrement pertinent pour étudier plus particulièrement l'influence des états microstructuraux obtenus après la mise en forme sur les séquences de remise à l'équilibre. En toute logique et si nos hypothèses initiales sont fondées, l'état matricé devrait présenter des séquences de remise à l'équilibre sensiblement différentes comparées aux deux états forgés.

II. Analyse des séquences de remise à l'équilibre des états forgés en fonction du taux de corroyage

L'idée centrale dans cette partie du travail est d'essayer ***d'évaluer les différences de β métastabilité héritées des séquences de mise en forme***, ainsi que leur ***influence sur la séquence de remise à l'équilibre*** qui se produit au cours du chauffage.

La résistivité électrique permet de suivre in-situ les séquences de transformations subies par le matériau lors d'une montée en température. Néanmoins, les évolutions de la résistivité doivent être analysées avec précaution puisque c'est une mesure globale. Il est donc possible que des phénomènes, ayant des contributions opposées sur la résistivité, comme une précipitation et une dissolution, se superposent et conduisent à des évolutions complexes. L'utilisation de cette méthode pour étudier les séquences de remise à l'équilibre est complémentaire de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) ou bien de la dilatométrie qui sont généralement utilisées pour ce type d'études [1,22].

II.1. Analyse des courbes de résistivité pour les états forgés initiaux

Les évolutions de résistivité obtenues lors d'une montée en température sur des états bruts de forge et de matriçage sont présentées en figure 3-17. La vitesse de montée en température est fixée à 1°C/min afin de faciliter le suivi de la rampe par le four et d'obtenir la rampe de température la plus linéaire possible. Le premier fait important qui peut être clairement observé ici repose sur les différences observées entre les deux échantillons forgés et l'échantillon matricé. Les échantillons forgés qui ont un taux de corroyage faible présentent un comportement similaire tandis que l'échantillon matricé, dont le taux de corroyage est beaucoup plus important (K=9), montre un comportement différent au début de la séquence de remise à l'équilibre. A ce stade, les observations sont parfaitement cohérentes avec l'analyse des états microstructuraux de référence qui a permis de mettre en évidence une différence probable de force motrice chimique initiale entre l'échantillon matricé et les états forgés. Afin d'expliquer en détail les évolutions de la résistivité avec la température, les courbes sont séparées en cinq sections qui correspondent chacune à un phénomène identifiable. Les courbes sont alors analysées section par section.

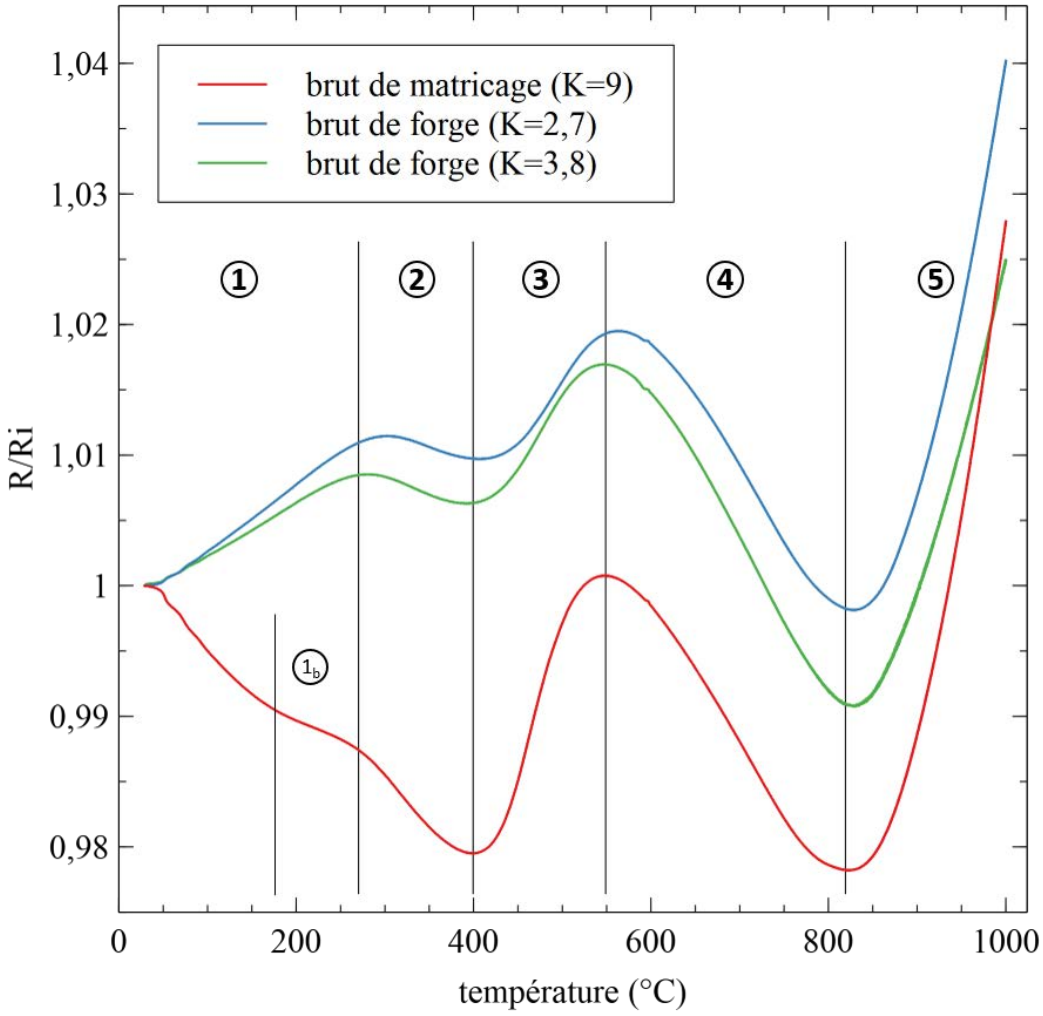


figure 3-17 : Evolution de la résistivité électrique au cours d'un chauffage continu entre 25°C et 1000°C pour les trois états bruts de réception

II.1.a. Section 1 : entre 25°C et 270°C

C'est dans ce domaine de température que le degré de métastabilité de la phase β, et donc la force motrice chimique associée, peut être déterminé avec le plus de précision. Dans ce domaine de température, les échantillons matricés et forgés présentent un comportement extrêmement différent indiquant ainsi, comme supposé à partir des images de la figure 3-12, que l'état brut de matriçage se trouve dans un état de métastabilité différent des états bruts de forge. La résistivité augmente pour les échantillons forgés (courbes verte et bleu) alors qu'elle présente une décroissance très marquée pour l'échantillon matricé (courbe rouge). Cette différence d'évolution de la résistivité au cours du chauffage traduit une différence de comportement qui tient à la différence de composition chimique de la phase β entre l'état matricé et les deux états forgés. Pour les échantillons forgés, l'augmentation de la résistivité dans la section 1 est associée à ***l'augmentation « naturelle » de la résistivité avec la température***. Au contraire, la forte diminution de la résistivité dans le cas de l'échantillon matricé est la signature d'un comportement bien connu dans les alliages de titane β : l'effet « Negative Temperature Dependance » (NTD). La littérature montre que ***cette dépendance négative de la résistivité avec la température est liée à la réversion de la phase ω_{ath} dans le matériau*** [23–26]. Ce qu'il faut retenir de ce phénomène, outre son mécanisme, c'est qu'il ne se produit que lorsque la phase β présente un haut degré de métastabilité. Cet effet peut donc être considéré comme un marqueur d'une grande force motrice

chimique. Il est d'ailleurs possible de quantifier ce degré de métastabilité en comparant la pente négative associée à cet effet. La présence de phase ω_{ath} dans l'état matricé est confirmée par les observations au MET, présentées en figure 3-14.

La section 1 de l'échantillon matricé est subdivisée en une seconde section 1bis entre les températures 175°C et 270°C. En effet à 175°C, nous pouvons observer une rupture de pente dans la diminution de la résistivité, qui devient plus faible au-delà de cette température. La littérature montre que le phénomène NTD est visible jusqu'à des températures d'environ 250°C et que sa pente est assez constante [26–28]. Dans le cas des échantillons matricés, il y a donc superposition du phénomène NTD avec un autre phénomène, qui doit faire augmenter la résistivité pour que la superposition des deux phénomènes conduise à la rupture de pente observée. La présence de l'effet NTD dans le domaine 25°C – 175°C révèle que l'échantillon matricé contient une phase ω_{ath}, qui subit une transition vers la phase ω_{iso} au cours du chauffage. La littérature montre que dans le cas de l'alliage Ti 555.3, la transformation de la phase ω_{ath} vers ω_{iso} se produit dans le domaine de température situé entre 250°C et 350°C [3,22,29,30]. Le phénomène à l'origine de la rupture de pente faisant la transition entre la section 1 et la section 1bis est donc ***la superposition de l'effet NTD***, faisant baisser la résistivité, ***et de la formation de ω_{iso}***, qui contribue lui à augmenter la résistivité. La contribution de la formation de ω_{iso} à la résistivité est plus faible que l'effet NTD ce qui explique la rupture de pente observée.

Les échantillons forgés, eux, ne montrent pas d'effet NTD, preuve qu'ils ne contiennent pas de phase ω_{ath}. Par conséquent, les évolutions de la résistivité de ces échantillons ne montrent pas de rupture de pente, entre 175°C et 270°C, attribuée à la formation de la phase ω_{iso}, comme c'est le cas pour les échantillons matricés. Il n'y a aucune transformation possible pouvant modifier la résistivité dans ce domaine des basses températures.

L'étude de la résistivité dans ce premier domaine de température valide l'hypothèse selon laquelle ***la phase β de l'état matricé est plus métastable que celle des états forgés et qu'elle présente donc une force motrice plus forte*** que les autres états. L'effet NTD est l'indicateur de l'état de métastabilité de la phase β. Dans le cas des états forgés cet effet n'est pas présent prouvant que la phase β de ces échantillons est très peu métastable. Ce dernier point est corroboré par les images BSE qui montrent une précipitation de α_S intragranulaire, enrichissant la phase β en éléments β -gènes, dans les échantillons forgés ce qui réduit fortement la métastabilité de la phase β.

II.1.b. Section 2 : entre 270°C et 400°C

Au-delà de 270°C, les échantillons forgés et l'échantillon matricé retrouvent des évolutions assez similaires de la résistivité avec la température et cela jusqu'à la température de 1 000°C. Dans la plage de température de la section 2, la résistivité diminue avec l'augmentation de la température. Cela peut être associé à la disparition d'interfaces et donc à la dissolution d'une phase. ***Ce domaine correspond à celui de la dissolution de la phase ω_{iso}*** dans l'alliage Ti 555.3, d'après des études déjà menées sur cet alliage [3,22,29,30]. Dans le cas de l'état matricé, la phase ω_{iso} se forme lors de la montée en température, comme expliqué précédemment. Dans le cas des état forgés, la phase ω_{iso} est déjà présente dans les états bruts de réception, comme montré sur la figure 3-15.

II.1.c. Section 3 : entre 400°C et 550°C

Dans le domaine de température 400°C - 550°C la résistivité des trois échantillons augmente très fortement. La pente de chaque courbe est trop importante pour être attribuée à une simple augmentation de la résistivité avec l'agitation thermique. De plus, cette plage de température correspond exactement au domaine de précipitation de la phase α_S intragranulaire dans l'alliage Ti 555.3 [1,2,10,31]. ***Ce pic de résistivité correspond donc au pic de précipitation de la phase α*** dans l'alliage Ti 555.3. Cette observation est cohérente avec les études passées de la littérature. L'état matricé présente une augmentation plus importante de la résistivité que les états forgés. Ceci s'explique par une précipitation plus importante de phase α_S, en accord avec les microstructures de la figure 3-12, montrant l'absence de phase α_S dans la matrice β. Ainsi, dans les états matricés, une plus quantité de phase α précipite au chauffage pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Nous pouvons observer un léger décalage en température entre les échantillons forgés ce qui montre une légère différence de stabilité chimique entre les deux échantillons forgés.

II.1.d. Section 4 : entre 550°C et 825°C

Au-delà de 550°C la résistivité commence à décroitre et cela jusqu'à 825°C. Cette baisse de la résistivité à haute température est attribuée à la ***dissolution de la phase α au fur et à mesure que la température se rapproche de T_β.*** Cette observation est cohérente dans le cas du Ti 555.3 puisque le sommet du pic, autour de 600°C, marque le pic de précipitation de la phase α dans l'alliage Ti-555.3, donnée qui est cohérente avec la littérature. Au-delà de cette température l'alliage rentre donc dans un domaine pour lequel la dissolution de la phase α commence. Nous observons donc une décroissance de la résistivité associée à ce phénomène.

II.1.e. Section 5 : entre 825°C et 1 000°C

La température T_β du Ti 555.3 étant de 860°C c'est, a priori, une diminution de la résistivité qui est attendue jusqu'à cette température. En effet, tant que cette température caractéristique n'est pas atteinte, nous observons une dissolution continue de la phase α et donc diminution du nombre d'interfaces. Au-dessus de la température T_β, l'alliage est monophasé sans transition structurale et il est attendu une ***augmentation linéaire de la résistivité avec la température du fait de l'agitation thermique au sein du matériau***. Or la figure 3-17 montre une augmentation de la résistivité avec la température dès 825°C et jusqu'à la fin de la mesure (section 5). Pour expliquer cette différence, entre l'évolution attendue et l'évolution enregistrée expérimentalement, la figure 3-18 montre un zoom de la figure 3-17 sur la plage de température 775°C-950°C.

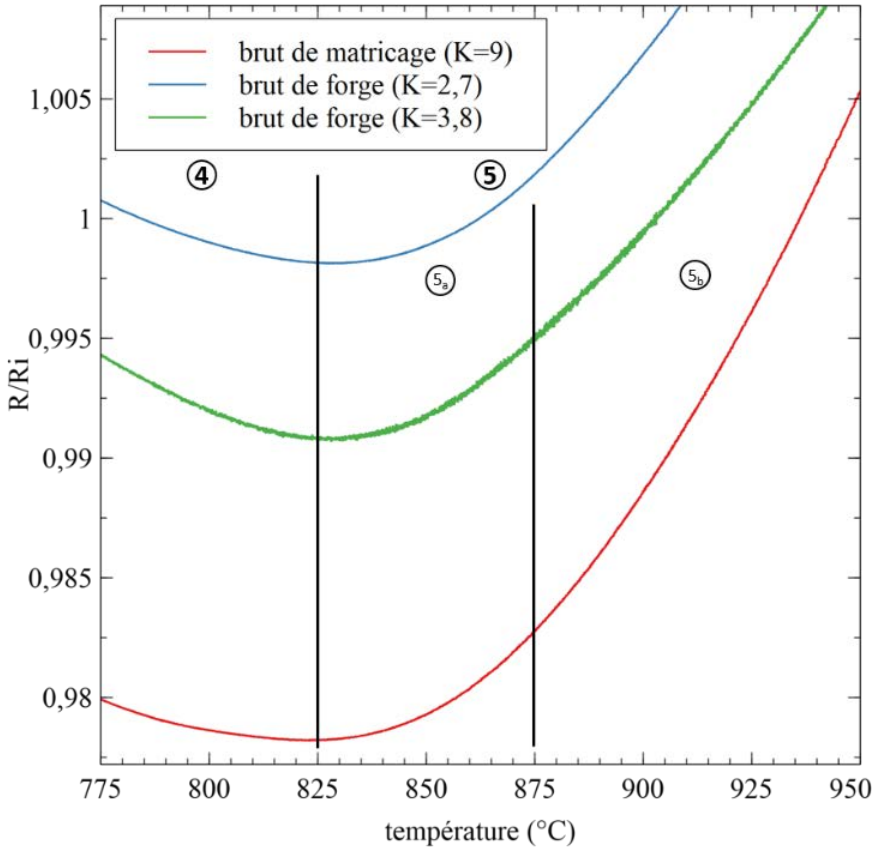


figure 3-18 : Evolution de la résistivité électrique au cours d'un chauffage continu entre 775°C et 950°C pour les trois états bruts de réception (zoom de la figure 3-13)

Sur cette figure, la section 5 est séparée en deux sous-domaines de température. Le premier entre 825°C et 875°C où la résistivité augmente de façon non linéaire avec la température alors que dans le second sous domaine (875°C - 1000°C) celle-ci augmente linéairement avec la température. Pour comprendre la différence entre ce qui est mesuré et ce qui est attendu, il faut garder à l'esprit que la résistivité reste une mesure globale et que plusieurs phénomènes peuvent être convolués en apportant des contributions qui se voient cumulées sur le signal de la résistivité. La résistivité croit linéairement avec la température quelle que soit la plage de température étudiée. Si des écarts à ce comportement sont observés dans les sections 2, 3, et 4 c'est alors logiquement que d'autres phénomènes, ayant des contributions majoritaires sur la résistivité, se superposent et le masquent. Ainsi dans le sous-domaine 5a, nous observons probablement une superposition de deux phénomènes :

- La fin de la dissolution de la phase α, tendant à faire décroitre la résistivité.
- L'augmentation de la résistivité liée à l'augmentation de la température.

Entre 825°C et 875°C (section 5a) la baisse de la résistivité liée à la dissolution de la phase α est minime, car la température est proche de la température T_{β}. Il reste donc peu de phase α à dissoudre. La contribution de cette dissolution sur la résistivité devient négligeable devant l'augmentation de la résistivité avec la température, ce qui conduit à l'augmentation non linéaire observée dans le sous domaine 5a de la figure 3-18. A partir de 875°C, la dissolution de la phase α est terminée, car la température du transus β est franchie, et l'évolution linéaire de la résistivité avec la température réapparait.

La figure 3-19 illustre ce phénomène d'addition des contributions des différents phénomènes en se basant sur l'évolution de la résistivité de l'échantillon K=2,7. Dans la section 4 (entre 550°C et 825°C) la baisse de la résistivité associée à la dissolution de la phase α est modélisée grâce à une sigmoïde, de type fonction de Boltzmann :

$$f(x) = A + \frac{(B-A)}{\left(1 + e^{\frac{x-C}{D}}\right)} \qquad \textit{équation 3}$$

Les paramètres de cette fonction de Boltzmann sont ajustés par régression à partir des courbes expérimentales réalisées avec le logiciel OriginPro®. Le coefficient de régression obtenu (R^2=0.99958= prouve qu'une fonction de Boltzmann modélise correctement l'évolution de la résistivité lors d'une dissolution. La fonction est alors tracée, respectivement en bleu, sur un même graphique que la courbe expérimentale, respectivement en rouge. Sur ce graphique, nous avons également reporté l'augmentation linaire de la résistivité (en vert) en l'absence de tout autre phénomène. L'équation de cette droite est déterminée à partir des données expérimentales de résistivité entre 950°C et 1000°C, plage de température où aucune transformation ne se produit dans le Ti 555.3. L'allure de l'augmentation de la résistivité dans le sous domaine 5a correspond bien à l'addition d'une sigmoïde décroissante et d'une droite de pente positive. La température de transition entre les sous domaines 5a et 5b marque donc la température de transus de l'alliage. Ainsi les courbes de résistivité donnent une température de transus d'environ 875°C. Malgré les 15°C d'écart avec la température annoncée par Aubert&Duval cette valeur reste cohérente puisque très dépendante de la méthode utilisée. Industriellement, la température de transus β est déterminée à partir de cubes traités avec un pas de 5°C. C'est la disparation de la phase α_P et le début de l'évolution du grain β qui fixe la valeur retenue.

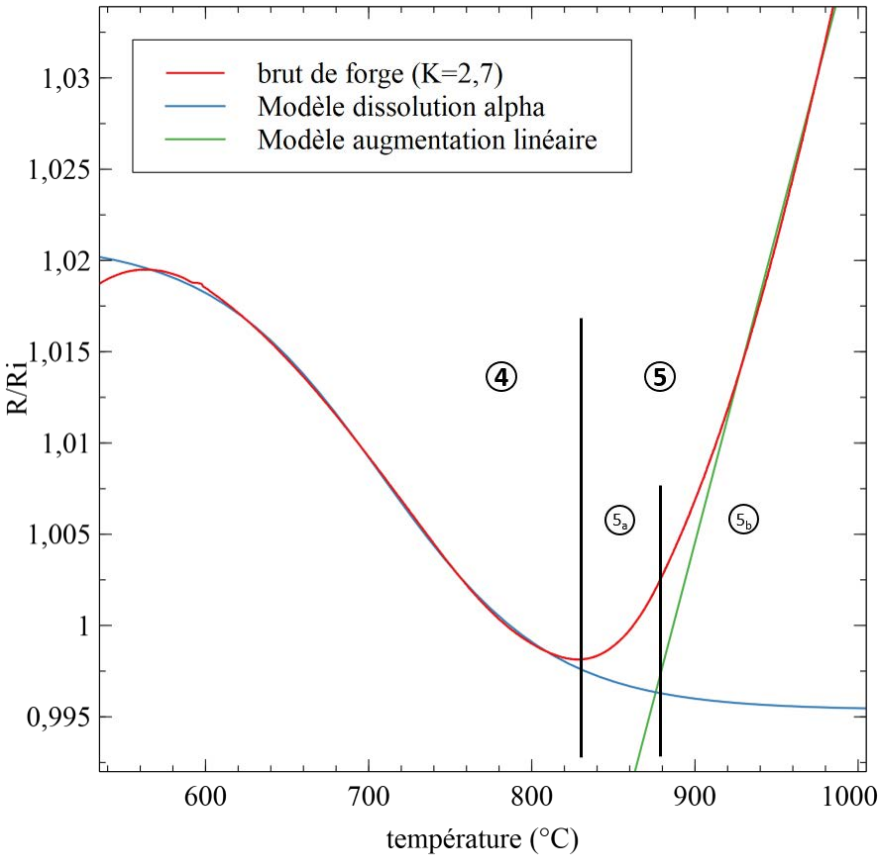


figure 3-19 : Modélisation des évolutions de la résistivité autour de la température T_β

II.2. Comparaison de la résistivité avec les mesures en calorimétrie différentielle

La résistivité permet de déterminer la nature des transformations. Cette méthode peut être complétée par l'emploi de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*), qui donne des informations sur la nature thermique des transformations se produisant au cours d'une montée en température. En effet, une transformation peut être caractérisée par sa propension à absorber de la chaleur (endothermique) ou à en dégager (exothermique). En métallurgie, il est généralement admis qu'une précipitation est généralement un phénomène exothermique et qu'une dissolution s'assimile à un phénomène endothermique. L'analyse des thermogrammes obtenus par DSC permet de confirmer les séquences de transformations observées en résistivité, en confirmant qu'il s'agit bien d'une succession de précipitations et dissolutions. Des détails sur cette méthode sont données dans l'annexe H.

La figure 3-20 compare les courbes issues de la DSC et de la résistivité dans le cas des échantillons bruts de forge K=2,7. La vitesse de montée en température est de 5°C/min dans les deux méthodes. Le thermogramme de l'état brut de forge K=3,8 n'est ici pas présenté car identique à celui de l'état brut de forge K=2,7. Au cours d'une mesure en DSC, les échantillons sont chauffés par contact avec un élément chauffant : le mode de chauffage est la conduction thermique. Lors d'une mesure de résistivité les échantillons sont chauffés dans un four sous vide : le mode de chauffage est produit par le rayonnement thermique. Les modes de chauffage de l'échantillon n'étant pas identiques entre la mesure de DSC et la mesure de résistivité, il est compliqué de comparer les températures auxquelles apparaissent les phénomènes. Seul l'ordre d'apparition des phénomènes est considéré.

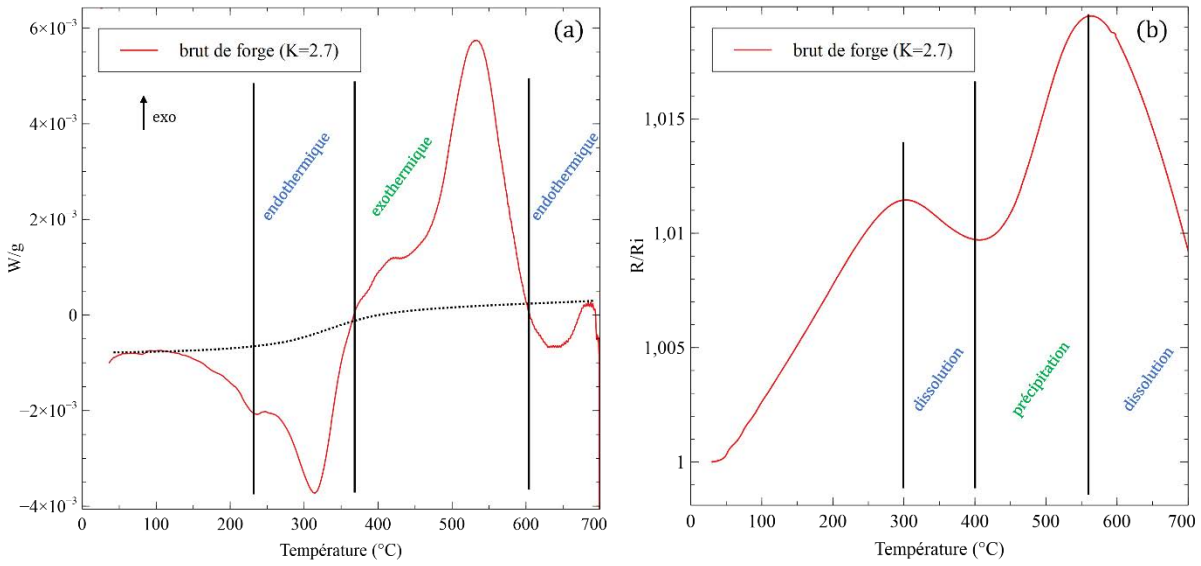


figure 3-20 : Comparaison (a) d'une expérience de DSC et (b) d'une expérience de résistivité sur un échantillon brut de forge K=2,7

Sur la figure 3-20.a, la nature endothermique ou exothermique d'un phénomène est déterminée à partir de sa position par rapport à la ligne de base, qui est tracée en pointillé sur le thermogramme. Si le flux de chaleur est positif, c'est-à-dire au-dessus de la ligne de base, le phénomène est exothermique et inversement, si le flux de chaleur est négatif, c'est-à-dire en dessous de la ligne de base, le phénomène est endothermique. En mesure de résistivité, le premier

phénomène est associé à la dissolution de la phase ω_{iso}. La mesure DSC semble ici confirmer l'existence d'une dissolution en premier phénomène car un pic endothermique est enregistré. Pour ce qui est du deuxième phénomène, la mesure DSC montre qu'il est de nature exothermique, ce qui est en accord avec la conclusion tirée de la résistivité sur la précipitation de la phase α_S. Finalement, le dernier phénomène correspond à la dissolution de la phase α : il est donc cohérent d'observer un phénomène endothermique sur les thermogrammes.

Les courbes de résistivité de la figure 3-17 ont montré une différence de comportement, dans le domaine des basses températures, entre les états bruts de forge et l'état brut de matriçage. Cette différence se retrouve également en DSC. La comparaison de la figure 3-21.a, présentant un thermogramme de l'état brut de matriçage, avec la figure 3-20.a montre que le thermogramme de l'état brut de matriçage (figure 3-21.a) présente un pic exothermique supplémentaire, dans le domaine des basses températures. Cette observation est cohérente avec la séquence de précipitation proposée précédemment, puisque dans le cas de l'état brut de matriçage le premier phénomène présent est la précipitation de la phase ω_{iso}, qui est un phénomène exothermique. Une fois cette précipitation finie, l'état brut de matriçage retrouve un comportement similaire à l'état brut de forge, comme le montrent les thermogrammes de la figure 3-20 et de la figure 3-21.

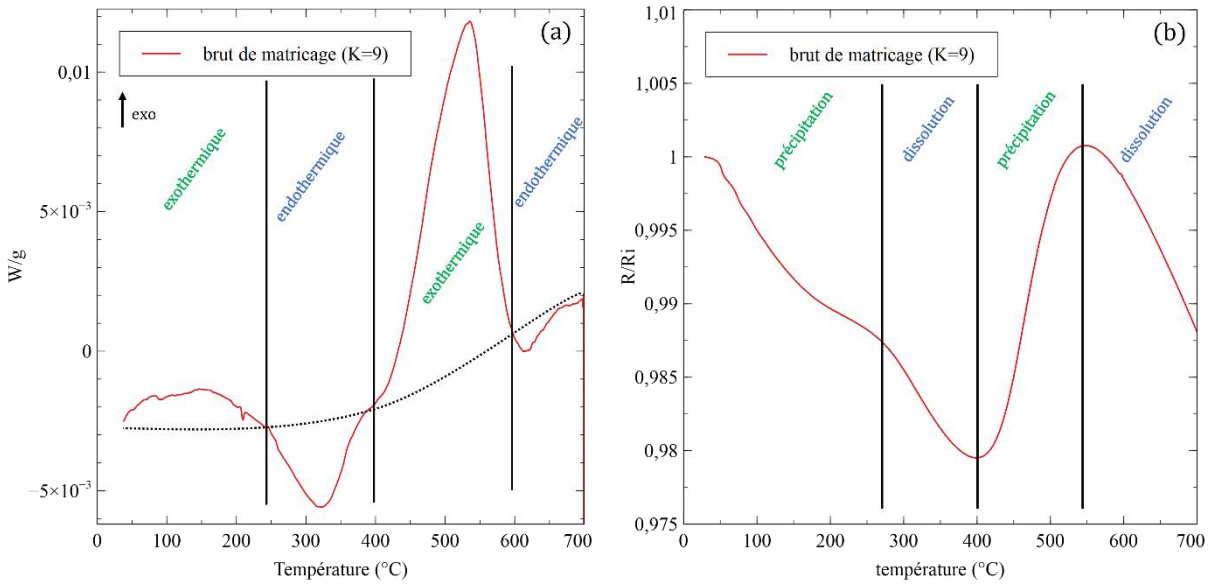


figure 3-21 : Comparaison (a) d'une expérience de DSC et (b) d'une expérience de résistivité sur un échantillon brut de matriçage

La corrélation des informations obtenues en DSC et en résistivité permet donc de déterminer les séquences de transformation prenant place dans des échantillons bruts de forge et bruts de matriçage au cours d'un chauffage continu. Cette montée en température permet de simuler le comportement des échantillons lors du premier traitement thermique après la mise en forme, c'est à dire l'étape de mise en solution. Il permet en particulier de remonter à la chronologie des séquences de transformation au chauffage. L'information principale est que la résistivité met en évidence une différence de comportement entre les échantillons bruts de forge et l'échantillon matricé dans le domaine de température 25°C – 270°C, puisque les échantillons forgés contiennent probablement déjà la phase ω_{iso} (dont on observe la dissolution vers 350°C) alors que les échantillons matricés contiennent la phase ω_{ath}, dont la présence est signée par l'existence d'un effet NTD marqué. De plus, les courbes de résistivité montrent ***une importante différence de métastabilité de la phase β entre les états forgés et l'état matricé***, puisque sur les premiers

l'effet NTD est absent alors qu'il est visible sur le second. Une explication à ces différences va maintenant être apportée au regard des différences de taux de corroyage de ces échantillons.

II.3. Explication des différences de comportement entre états forgés et état matricé

La principale différence entre les pièces forgées et les pièces matricées réside dans leur taux de corroyage. En effet, comme présenté en I.3 de ce chapitre, les pièces forgées présentent un taux de corroyage situé entre 2,7 et 3,8, ce qui est largement inférieur à celui d'une pièce matricée, situé lui aux alentours de 9. Ces pièces ayant des diamètres bien différents leur vitesse de refroidissement n'est pas identique. Des calculs réalisés par Aubert&Duval montrent une vitesse de refroidissement environ 2,5 fois plus rapide pour la pièce matricée.

Les différences d'évolution observées en résistivité résultent de la présence de phase ω_{ath} dans les pièces matricées et de la présence de phase ω_{iso} dans les pièces forgées. Cette explication est cohérente avec les temps de refroidissement qui viennent d'être calculés.

L'étude des microstructures des états bruts de forge et bruts de matriçage appuie ces explications. En effet, l'échantillon matricé présente une très légère précipitation de phase α_S intra granulaire, visible uniquement au MET (figure 3-14), c'est le signe d'une trempe rapide. Au contraire, les échantillons forgés présentent une précipitation relativement importante de cette même phase α_S (figure 3-12.a et b) montrant un refroidissement bien plus lent laissant le temps à l'alliage de traverser les différents domaines de précipitation. La métastabilité de la phase β est également modifiée par la vitesse de refroidissement puisque la précipitation de la phase α_S dans le cas des échantillons forgés la réduit considérablement.

S'il vient d'être montré, grâce à la résistivité, que les états bruts de forges et de matriçage ont une microstructure différente, basée sur la présence, respectivement, de ω_{iso} ou de ω_{ath}, les courbes de résistivité semblent montrer un retour à un comportement similaire entre ces états lors d'une montée en température au-delà de 400°C. Cependant, la mesure de résistivité reste une mesure globale, dans laquelle participent toutes les contributions de la microstructure. De ce fait, un simple cycle anisotherme suivi par la mesure de la résistivité électrique ne fournit pas, quantitativement, toutes les informations. L'objectif de la partie suivante est donc de réaliser des investigations complémentaires à la résistivité, pour mieux appréhender les effets du traitement de mise en solution, ou encore les différences microstructurales entre états forgés et matricés induites par le corroyage. Cette connaissance est importante d'un point de vue industriel, car elle conditionne la formation des microstructures finales lors du traitement de revenu. De plus, il est nécessaire de connaitre les éventuelles différences causées par la mise en forme qui peuvent être conservées à l'issue des traitements thermiques. L'objectif est d'être capable d'appréhender ces différences et d'aboutir à des états finaux identiques malgré des différences inhérentes à la mise en forme des pièces.

III. Evolutions de la microstructure des états bruts de réception lors des traitements thermiques finaux

La température du traitement de mise en solution permet de contrôler la fraction volumique de nodules α_P. La vitesse de refroidissement utilisée à l'issue de ce traitement permet, elle, couplée à cette température, de modifier la quantité de force motrice stockée dans l'alliage. Cette quantité est une grandeur importante car elle pourra modifier la séquence de retour à l'équilibre (cinétiques, échelles de précipitation) au cours du traitement de revenu. ***La force motrice chimique dont l'échantillon dispose est donc directement issue de la trempe réalisée en fin de traitement de mise en solution***. Ainsi, en refroidissant suffisamment rapidement l'échantillon, la précipitation intragranulaire de la phase α_S peut être inhibée et la phase β est retenue à température ambiante sous une forme plus ou moins métastable. L'absence de précipitation de la phase α_S au refroidissement induit une forte concentration en aluminium, élément α-gène, et une faible teneur en éléments β-gènes dans la phase β, qui n'est donc pas dans son état d'équilibre thermodynamique et on parle alors de phase β métastable.

Afin de déterminer l'influence de taux de corroyage sur les évolutions microstructurales lors des traitements thermiques, avons conduit différentes caractérisations des états mis en solution.

III.1. Evolution de la fraction surfacique $V_{\alpha p}$ avec les paramètres du traitement de mise en solution

Puisque le traitement de mise en solution se place dans le domaine de température correspondant à la dissolution de la phase α, celui-ci permet de contrôler la fraction volumique de phase α_P présente dans la microstructure finale. En effet, dans la mesure où le revenu est réalisé à plus basse température, il ne peut modifier ni la morphologie ni la quantité de nodules α_P présents dans la microstructure. Pour nos essais, à l'issue du traitement de mise en solution, une trempe à l'eau est réalisée afin d'obtenir une microstructure composée de nodules α_P dans une matrice β métastable, exempte de toute précipitation d'α_S intragranulaire.

N'ayant pas de moyens expérimentaux pour calculer une fraction volumique, la quantification des nodules α_P est réalisée à partir d'images BSE. A partir de ces images, une fraction surfacique de nodules α_P est mesurée et pourra raisonnablement être considérée comme la quantité volumique de nodules α_P dans l'échantillon si nous faisons l'hypothèse d'une morphologie quasi isotrope des nodules. Le contraste chimique obtenu en imagerie BSE permet de différencier la phase α de la phase β, plus facilement que sur une image obtenue avec le détecteur d'électrons secondaires. Le calcul de la fraction surfacique est ainsi simplifié. Pour obtenir une statistique correcte trois images sont enregistrées à faible grandissement (x500) pour chaque état considéré. Une fraction surfacique de nodules α_P, notée $V_{\alpha p}$, est ensuite mesurée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image, selon la méthode décrite en annexe E.

La figure 3-22 présente les microstructures pour des échantillons ayant subi un traitement de mise en solution à différentes températures ainsi qu'un graphique donnant la fraction surfacique de nodules α_P en fonction de la température du traitement. Le temps du traitement est

fixé à deux heures pour tous les échantillons de façon à correspondre aux traitements de mise en solution industriels.

Dans la suite de ce travail, une nomenclature spécifique est utilisée pour décrire les traitements thermiques subis par les échantillons. Un traitement de mise en solution à XXX°C est désigné par la notation STXXX. Le temps de maintien en température est fixé à deux heures sauf mention contraire. Dans le cas d'un temps de maintien en température pendant Y heures, la notation est complétée pour devenir STXXX-Yh. En fin de traitement les échantillons sont trempés dans l'eau sauf mention contraire. Pour le traitement de revenu, la notation utilisée inclut la température du traitement (XXX°C), la vitesse de montée en température (ZZ°C/min) et le temps de maintien en température (Yh), ce qui donne RZZ-XXX-Yh. Ces notations sont combinées aux taux de corroyage pour obtenir une nomenclature prenant en compte l'intégralité des paramètres étudiés.

Par exemple la notation « K=2,7 ST800-4h R5-600-8h » renvoie à un échantillon issu de la tranche de 250mm (K=2,7) ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C pendant 4 heures puis un traitement de revenu à 600°C pendant 8 heures avec une vitesse de montée en température de 5°C/min.

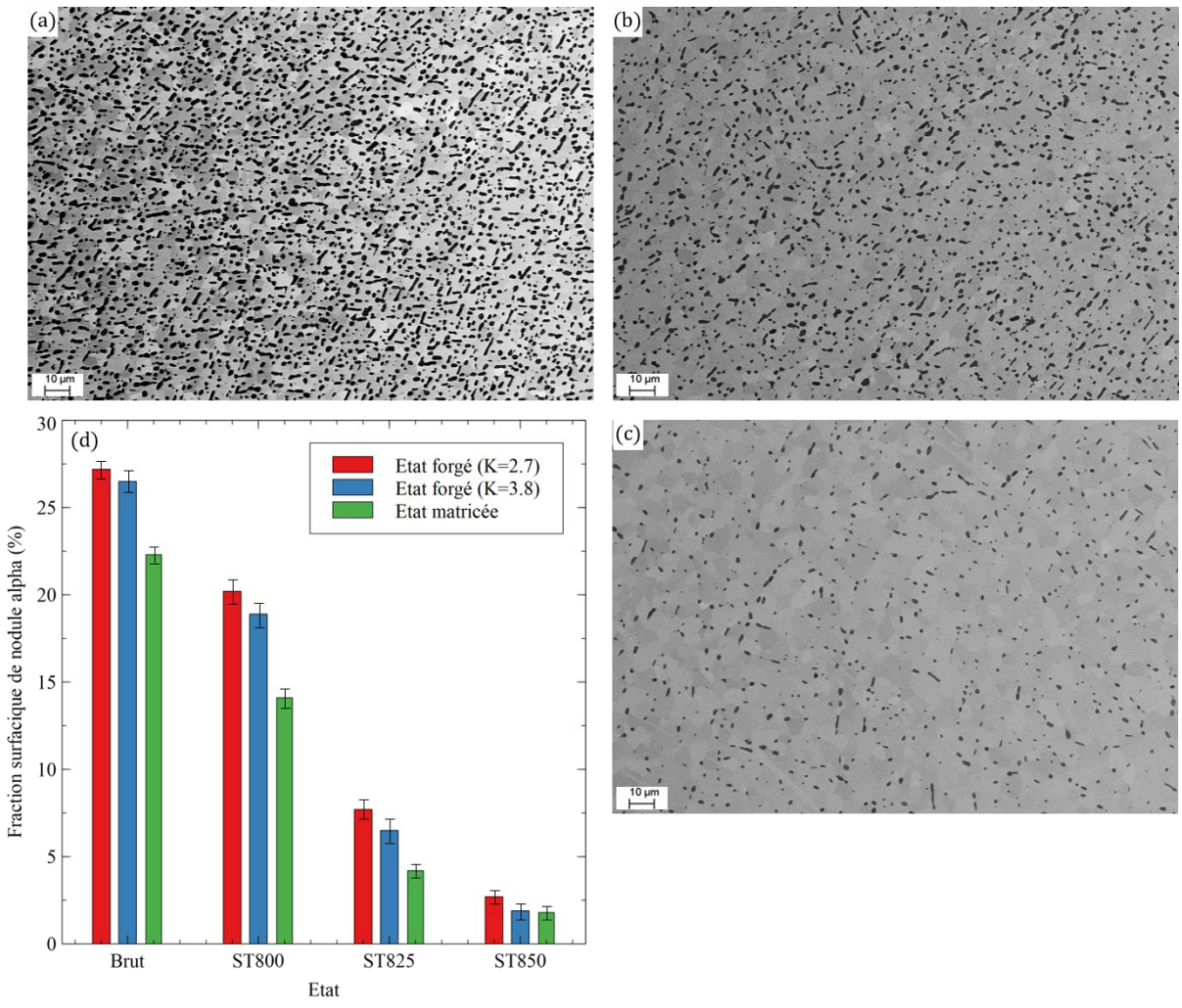


figure 3-22 : Images BSE d'échantillons issus de la pièce forgée K=2,7 et ayant subi un traitement de mise en solution pendant 2h à (a) 800°C, (b) 825°C et (c) 850°C ; (d) évolution de la fraction surfacique d'α_P pour différents états

Les microstructures (figure 3-22.a, b et c) et le graphique (figure 3-22.d) montrent qu'une ***augmentation de la température du traitement de mise en solution induit une diminution de la fraction surfacique d'α_P***. Cette observation est cohérente avec le fait qu'en se rapprochant de la température du transus $T_{\beta,}$ la dissolution de la phase α est de plus en plus importante. En considérant les barres d'erreurs, les échantillons issus des pièces forgées présentent une fraction surfacique d'α_P identique, quelle que soit la température du traitement thermique. En revanche, les échantillons issus de la pièce matricée montrent des fractions surfaciques d'α_P systématiquement inférieures. ***La différence initiale de fraction surfacique d'α_P dans les états bruts de forgeage et de matriçage est donc conservée*** pour les mises en solution considérées.

Un traitement de mise en solution à une température donnée, entre 800°C et 850°C, ne ramène donc pas les fractions surfaciques d'α_P à des niveaux équivalents entre les états forgés et les états matricés. Cela montre l'importance capitale de la « transformation de phase dynamique » lors de la mise en forme à chaud, puisqu'elle détermine la quantité de nodules α_P obtenue et qu'un même traitement de mise en solution n'assure pas des fractions $V_{\alpha p}$ identiques entre différents taux de corroyage. Ainsi, ce paramètre devient crucial dans la formation de la microstructure, dans la mesure où il déplace plus ou moins l'équilibre thermodynamique, déterminant la fraction volumique de nodules α_P.

Cependant, à iso taux de corroyage, il est possible de contrôler la fraction d'α_P au sein du matériau par la température du traitement de mise en solution. Les nodules d'α_P sont une partie très importante de la microstructure du Ti 555.3 car leur fraction est directement corrélée à la ductilité. Lorsque la fraction volumique de nodules α_P diminue, la métastabilité de la phase β augmente, car elle s'enrichit en éléments α-gènes, ce qui conduit à une précipitation plus intense lors du traitement de revenu, néfaste pour la ductilité. Ces nodules permettent d'atteindre des niveaux de ductilité qu'il est difficile d'obtenir dans des états traités dans le domaine β puisque la phase α ne se présente alors que sous sa forme aciculaire.

A noter que pour chaque température du traitement de mise en solution, des maintiens de 4h et de 8h ont été mis en œuvre et montrent que le temps de maintien n'a aucune influence sur la fraction surfacique d'α_P, comme le montre la figure 3-23.

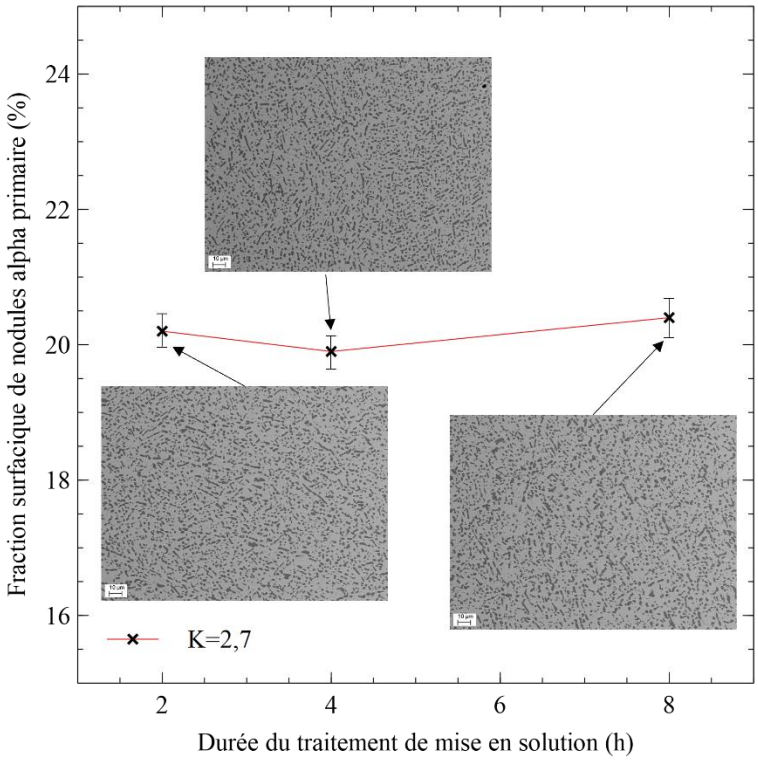


figure 3-23 : Evolution de la fraction surfacique d'α_P en fonction du temps de traitement de mise en solution. La température du traitement de mise en solution est de 800°C. Les échantillons sont issus de l'état forgé K=2,7.

III.2. Globularisation de la phase α_P lors du traitement de mise en solution

La température du traitement de mise en solution contrôle de la quantité de nodules α_P, comme le montre la figure 3-22. De plus, en apportant une énergie thermique, ***ce traitement termine le phénomène de globularisation des nodules d'α_P***, initié lors de la mise en forme à chaud. La figure 3-24 compare, par exemple, un état brut de forge (K=3,8) avec un état ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C, pour un taux de corroyage identique.

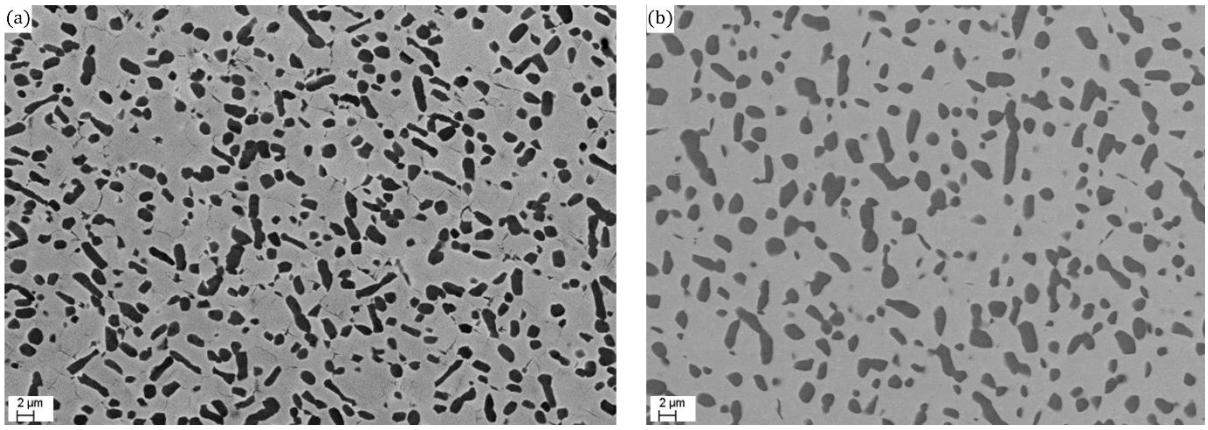


figure 3-24 : Micrographies MEB (a) d'un état brut de forge K=3,8 et (b) d'un état K=3,8 ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C pendant 2h

Sans même réaliser de calcul de facteur de forme, il apparait sur les images ci-dessus que le traitement de mise en solution rend les nodules plus sphériques ce qui sous-entend qu'il permet de terminer le phénomène de globularisation. Dans le cas d'un état brut de forge, il est possible de

trouver des nodules d'α_P ayant un aspect très polyédrique avec des angles très prononcés, presque à angle droit comme visible sur la figure 3-25, alors que les nodules observés sur un état mis en solution se rapprochent en moyenne d'une morphologie en sphère.

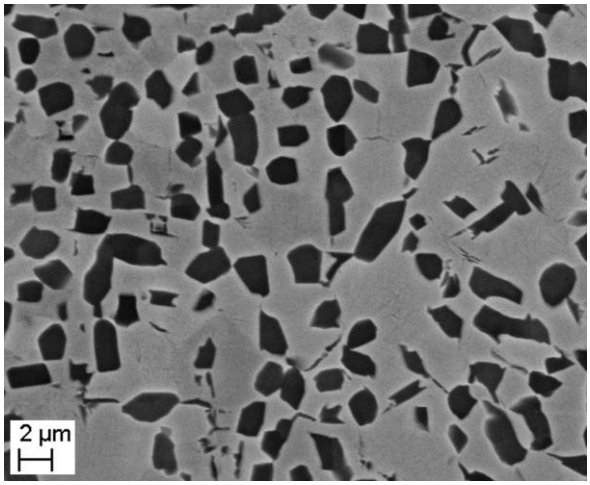


figure 3-25 : Micrographies MEB d'un état brut de forge K=3,8 présentant des nodules aux facettes prononcées

Le fait que ce processus de globularisation se poursuive lors du traitement de mise en solution indique qu'à l'issue de la mise en forme une certaine quantité d'énergie mécanique est stockée dans les nodules. Lors du traitement de mise en solution, cette énergie est alors utilisée pour terminer la globularisation des nodules de phase α_P.

Il est possible de quantifier l'état d'avancement de la globularisation, en étudiant la statistique du facteur de forme associé à ces nodules. Pour mettre en œuvre cette étude, les images à faibles grandissements utilisées pour le calcul de la fraction surfacique d'α_P sont reprises pour calculer le facteur de forme de chaque nodule α_P, à l'aide du logiciel ImageJ. Pour assurer la représentativité des résultats obtenus, un minimum de 1 000 nodules est analysé pour chaque état. Plusieurs définitions du facteur de forme, noté f, existent. Celle que nous avons choisie ici repose sur le calcul suivant :

$$f = \frac{diamètre\ de\ Féret\ maximal}{diamètre\ de\ Féret\ minimal} \qquad \textit{équation 4}$$

Le diamètre de Féret correspond à la distance comprise entre une droite D tangente à la particule et sa parallèle de telle sorte que l'intégralité de la particule soit comprise entre ces deux droites. Ce diamètre dépendant de la position initiale de la droite D il existe un diamètre de Féret maximal et un diamètre de Féret minimal. Le rapport de ces deux diamètres donne le facteur de forme pour la particule considérée.

Le facteur de forme calculé à partir de l'équation 4 est supérieur ou égal à 1. Dans le cas d'une particule parfaitement circulaire, les diamètres de Féret maximal et minimal sont égaux et le facteur de forme vaut 1. Ainsi, plus le facteur de forme d'une particule est proche de 1 et plus elle se rapproche d'une sphère parfaite. La figure 3-26 présente les statistiques de facteur de forme obtenues pour différents états correspondant aux différentes températures de mise en solution, d'une part, et à différents taux de corroyage, d'autre part.

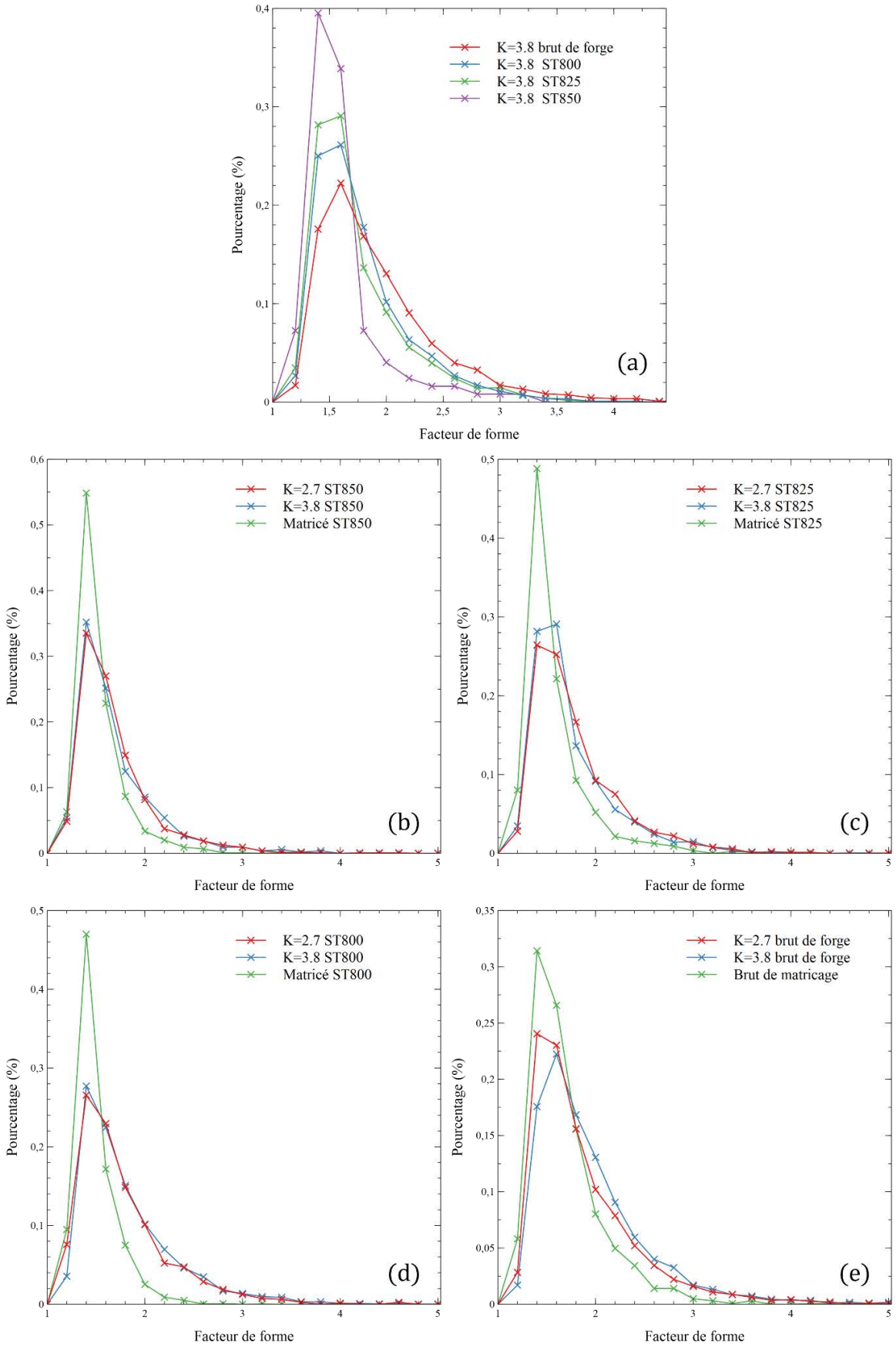


figure 3-26 : Statistiques de facteur de forme (a) en fonction de la température du traitement de mise en solution pour l'état K=3,8, (b, c, d, e) comparées entre les états K=2,7, K=3,8 et matricés à iso traitement de mise en solution

Toutes ces distributions présentent une forme de type gaussienne, dont l'étalement, au niveau du facteur de forme des nodules α_p, est plus ou moins important selon les états considérés.

La figure 3-26.a montre tout d'abord que le traitement de mise en solution conduit à une globularisation des nodules α_P, c'est-à-dire qu'ils se rapprochent d'une sphère. En effet, après le traitement de mise en solution, la gaussienne s'affine, c'est-à-dire que la proportion de particules ayant un facteur de forme supérieur à 1,7 diminue. De plus, cette figure montre qu'***une augmentation de la température du traitement de mise en solution favorise la globularisation*** des nodules puisque les distributions se resserrent autour de valeur plus faible de facteur de forme.

J.K Fan et al. [32]ont montré, sur l'alliage Ti7333, qu'une augmentation de la température de forgeage induisait une réduction du facteur de forme des nodules de phase α_P. Nos observations sont accord avec cette étude et apportent deux informations supplémentaires : le processus de globularisation se termine lors du traitement de mise en solution et une augmentation de la température de ce dernier entraine une réduction du facteur de forme des nodules.

En ce qui concerne l'influence du taux de corroyage, la figure 3-26.e met en évidence que les pièces issues du forgeage ont des distributions de facteurs de forme quasiment identiques alors que la pièce matricée présente des nodules dont le stade de globularisation est bien plus avancé dès la fin de la mise en forme. Les figure 3-26.(b, c, et d) montrent que cette différence persiste après le traitement de mise en solution, puisque les distributions de facteurs de forme des échantillons matricés sont toujours plus proches de la valeur minimale de 1. La figure 3-27 illustre que la globularisation des nodules α_p est plus avancée, à iso traitement de mise en solution, pour l'état matricé.

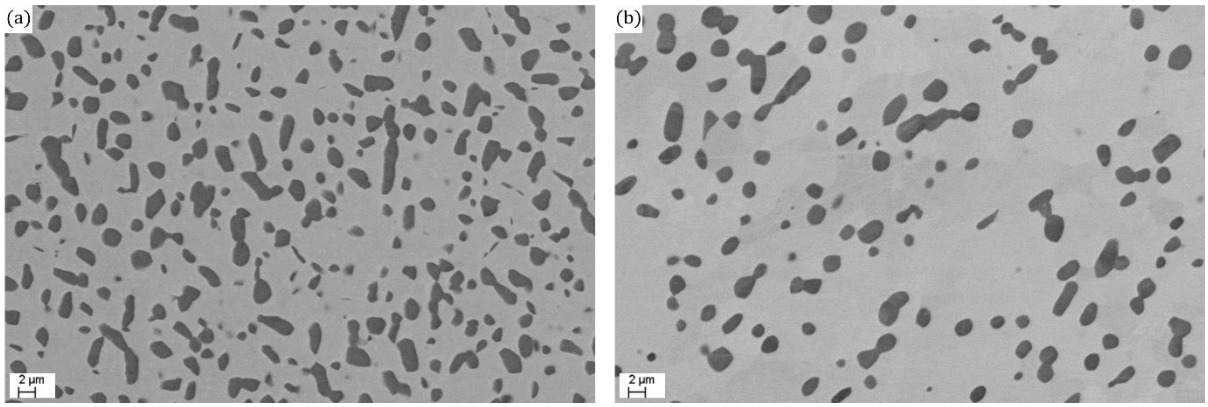


figure 3-27 : Micrographies MEB (a) d'un état brut de forge K=3,8 et (b) d'un état matricé. Les deux états ont subi un traitement de mise en solution à 800°C pendant 2h

La poursuite de la globularisation lors du traitement de mise en solution semble montrer que lors de ce traitement thermique il y a évacuation de l'énergie mécanique, stockée dans les nodules α_P lors de la mise en forme. La comparaison des diffractogrammes d'un état brut de matriçage et d'un état matricé ST800, présentés en figure 3-28, montre que les pics de diffraction de la phase α s'affine avec le traitement de mise en solution.

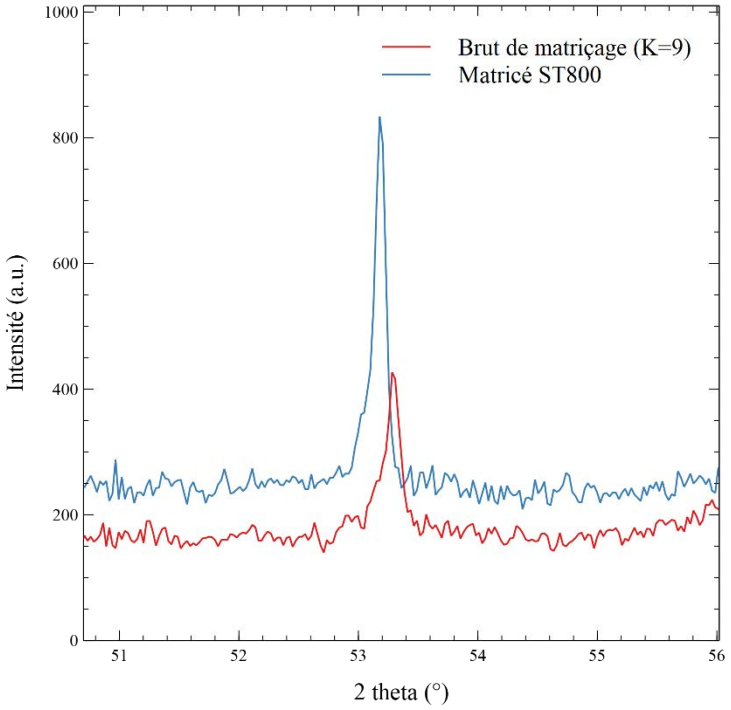


figure 3-28 : Diffractogramme d'un état brut de matriçage et d'un état matricé ST800 (zoom sur le pic de diffraction $\{102\}_\alpha$)

L'étude de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, présentée en table 3-4, confirme ce qui est observé sur les diffractogrammes, c'est-à-dire un affinement des pics après le traitement de mise en solution.

Etat	FWHM $\{101\}_\alpha$	FWHM $\{102\}_\alpha$	FWHM $\{011\}_\alpha$	FWHM $\{103\}_\alpha$
Brut de matriçage	0,1698	0,2004	0,1909	0,2387
Matricé ST800-2h	0,1160	0,1065	0,1136	0,1377

table 3-4 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) de différents pics de diffraction de la phase α_P

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer un élargissement des pics de diffraction :

- La présence de défauts, comme des dislocations ou des lacunes
- La taille des cristallites
- La température

Dans notre cas, la taille des cristallites est constante et la température aussi. Ainsi, l'explication la plus probable à l'affinement des pics de diffraction réside dans la suppression de défauts lors du traitement de mise en solution. L'observation au MET des nodules (figure 3-16) a effectivement montré une quantité importante de défauts (bandes de glissement et dislocations) au sein des nodules dans les états bruts de réception. Cette observation est cohérente avec la ***réduction de l'énergie mécanique stockée au sein des nodules α_P, par un phénomène de globularisation***, proposé précédemment.

Peu d'études portent sur l'influence du taux de corroyage sur le traitement de mise en solution, et notamment sur le phénomène de globularisation. Cependant deux études, une sur l'alliage Ti7333 [32] et une sur l'alliage Ti53331 [14], montrent qu'une augmentation de la déformation lors de la mise en forme à chaud de ces alliages favorise le processus de globularisation, et conduit à la réduction du facteur de formes des nodules. Nos résultats sont accord avec ces deux études et mettent en évidence que les nodules n'évacuent pas la totalité de

leur énergie mécanique lors de la mise en forme. Cette énergie est alors utilisée lors du traitement de mise en solution pour terminer le processus de globularisation. Le matériau réduit alors une partie de son énergie interne. Une autre ***force motrice pour la globularisation peut également provenir de la réduction de l'énergie d'interface entre la phase α_P et la phase β***. Cette interface possède, en effet, une certaine énergie E, contribuant à l'énergie interne, dont une des composantes dépend de l'aire d'interface entre ces deux phases. La sphère étant la forme minimisant la surface enveloppant un volume donné, se rapprocher d'une forme sphérique permet aux nodules α_P de réduire leur énergie d'interface avec la matrice β. Lorsque la température du traitement de mise en solution augmente, l'énergie thermique apportée au matériau augmente, ce qui facilite son évolution vers un état de plus basse énergie et donc accentue le phénomène de globularisation.

III.3. Evolution de la fragmentation du grain β en sous grains

La caractérisation des états bruts de forge et de matriçage révèle que les grains β sont fragmentés en une multitude de sous-grains β (figure 3-10). De plus, plus le taux de corroyage est élevé plus les sous-grains β sont désorientés les uns par rapport aux autres, comme le montre la figure 3-11. Pour étudier l'évolution de la fragmentation en sous-grains, des distributions de désorientation entre sous grains sont évaluées après le traitement de mise en solution. Nous cherchons avec cela un éventuel phénomène de restauration ou de recristallisation conduisant à une modification des désorientations.

Dans la mesure où le traitement de mise en solution se conduit à des hautes températures (entre 800°C et 850°C pour l'alliage Ti-555.3), une modification notable de ces distributions de désorientation est donc attendue au cours du maintien en température. Sur cette base, la figure 3-29 montre l'évolution de la distribution des désorientations des sous-grains β avant et après le traitement de mise en solution industriel (800°C pendant 2h) pour un échantillon issu d'une pièce forgée de taux de corroyage K=2,7.

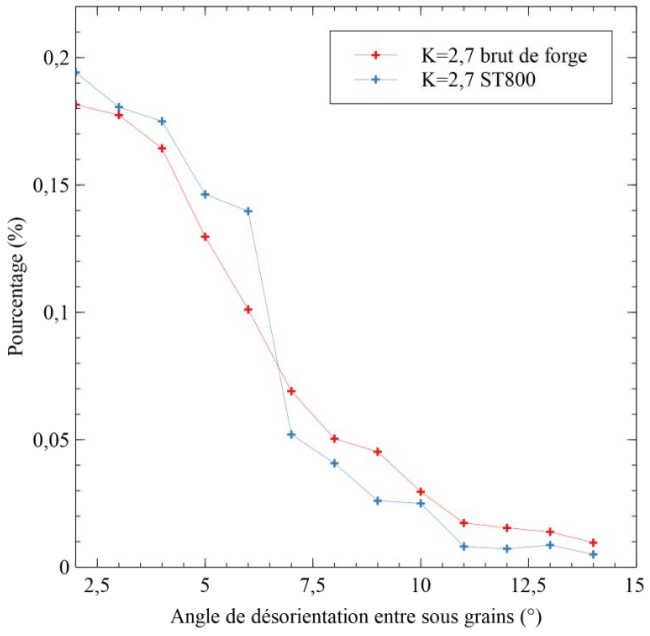


figure 3-29 : Evolution de la distribution des désorientations des sous-grains avec le traitement de mise en solution industriel sur un échantillon issu de la pièce forgée K=2,7

La figure ci-dessus montre que le traitement de mise en solution réduit la proportion de sous-grains dont l'angle θ_{mis} est supérieur à 7° et augmente celle dont l'angle θ_{mis} est inférieur à 7°, la désorientation moyenne diminue donc. A partir des cartographies EBSD, il est également possible de déterminer la taille moyenne des sous grains de l'état brut de réception (K=2,7) et de l'état mis en solution. Ces résultats sont présentés dans la table 3-5, et ils montrent que le traitement de mise en solution induit une légère augmentation de la taille des sous grains. Ainsi l'évolution de la distribution des désorientations, avec le traitement de mise en solution, s'accompagne d'une augmentation de la taille des sous-grains.

Etat	Diamètre moyen des sous-grains (µm)
Brut de forge (K=2,7)	2,2
K=2,7 ST800	3,8

table 3-5 : Diamètre moyen des sous-grains en fonction de l'état considéré

La plupart des études portant sur les sous-grains dans les alliages de titane s'attardent sur leur formation durant l'étape de mise en forme à chaud et sur l'impact des paramètres de forgeage, comme la température, la déformation ou la vitesse de déformation. Cependant, peu d'entre elles s'intéressent à l'évolution de ces sous-grains lors du traitement de mise en solution. Or, avec les résultats de la table 3-5 et de la figure 3-29, il apparait que le traitement de mise en solution engendre une modification des sous-grains. Des travaux menés sur des alliages d'aluminium [33,34], montrent qu'un traitement thermique, sur une microstructure contenant des sous-grains, cause une croissance des sous-grains lors d'un traitement thermique, par un phénomène de type restauration. La force motrice de cette croissance réside dans la réduction de l'énergie stockée dans les sous joints de grains. Deux mécanismes sont proposés pour cette croissance [34], la migration des sous-joints de grains et la coalescence, par rotation, des sous-grains. Dans les deux cas, la croissance des sous-joints de grains s'accompagne de réduction de la désorientation moyenne des sous-grains, de manière à réduire l'énergie interne[34,35]. L'évolution des sous-grains dans le cas des alliages d'aluminium, lors d'un traitement thermique, est similaire à ce qui est observé sur le Ti555.3 et peut donc expliquer la modification de la distribution des désorientations de la figure 3-29.

La figure 3-30 compare la distribution des désorientations après le traitement de mise en solution industriel d'échantillons issus du forgeage (K=2,7 et K=3,8) et du matriçage. Cette figure montre que ***le traitement de mise en solution permet, quelque soit le taux de corroyage, de réduire la proportion de sous-grains fortement désorienté***. En revanche, il apparait que ce traitement n'efface pas les différences présentes à l'issue de la mise en forme, puisque ***les échantillons les plus corroyés, issus du matriçage, conservent une proportion plus importante de sous-grains β fortement désorientés***. Cela signifie que l'état des sous grains à l'issue des traitements de mise en forme conditionne la microstructure finale puisqu'un même traitement de mise en solution, appliqué sur deux états avec des distributions de désorientations différentes, n'est pas capable de conduire à une distribution identique. La microstructure garde, après le traitement de mise en solution, partiellement en mémoire l'état de ses désorientations entre sous grains à l'issue de la mise en forme. Ainsi, le taux de corroyage, en plus d'induire des différences dans la fraction volumique de nodules α_P, est à l'origine de distributions des désorientations des sous grains différentes à l'issue du traitement de mise en solution. Il est alors crucial de prendre en compte ce paramètre dans la genèse de la microstructure.

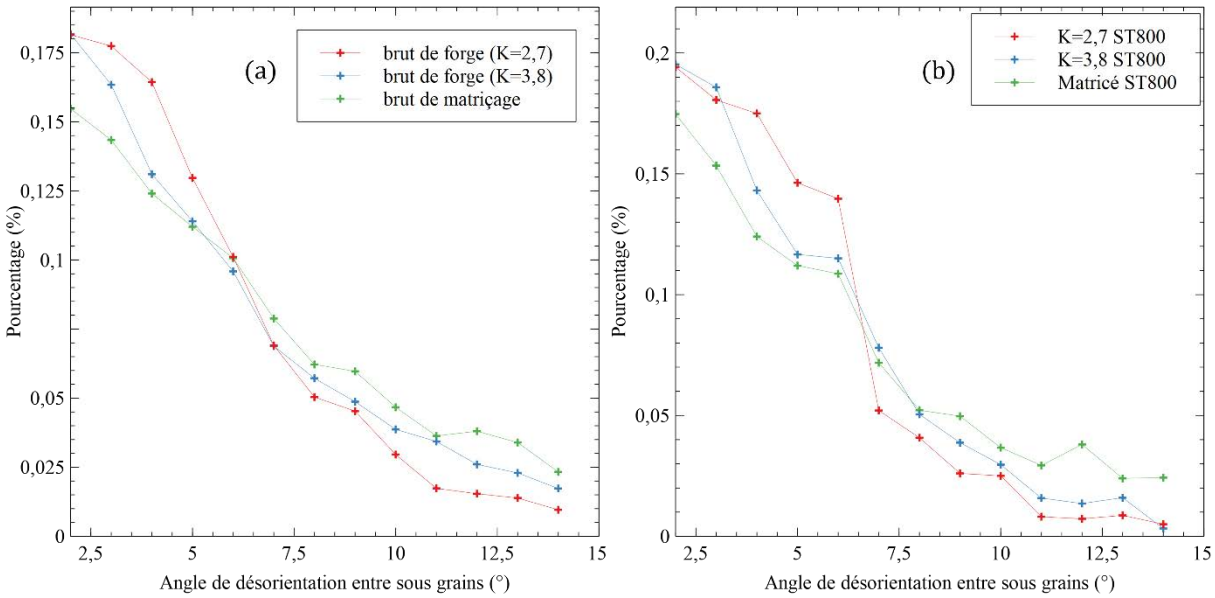


figure 3-30 : distributions des désorientations des sous grains pour les trois taux de corroyage étudiés (a) avant et (b) après un traitement de mise en solution industriel

D'après la théorie de Read et Shockley [36], les joints de grains possèdent une énergie d'interface dont une des composantes est dépendante de l'angle de désorientation θ_{mis} séparant les deux entités. Les joints de grains sont généralement considérés comme des sites de précipitation préférentiels, puisque l'énergie d'activation de la précipitation est plus facilement atteinte grâce à l'apport de l'énergie d'interface du joint de grain. Dans le cas du Ti 555.3, les microstructures des états bruts de forge et de matriçage (figure 3-12) montrent que les sous-joints de grains peuvent être marqués par une précipitation d'un liseré de phase α, notée α_{SGB}. Afin de déterminer la participation de la composante désorientation dans l'énergie d'interface d'un sous-joint de grain, le lien entre θ_{mis} et la précipitation de la phase α_{SGB} est étudié dans la suite de ce chapitre.

IV. Influence de la désorientation des sous grains sur la précipitation des liserés α_{SGB} le long des sous joints de grains

L'étude EBSD conduite sur les échantillons avant et après mise en solution montre que la statistique de désorientation évolue lors du traitement de mise en solution, de manière à réduire la proportion de sous-grains β fortement désorientés, au profit des plus faibles désorientations. L'objectif de cette partie est de mettre en évidence le lien entre la désorientation des sous-grains et la précipitation de la phase α_{SGB}. Si la distribution des désorientations s'avère être contrôlable, elle pourrait constituer un levier pour la modification des propriétés mécaniques, notamment en fonction de l'influence éventuel de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques.

IV.1. Evolution des statistiques d'angles de désorientation entre les sous grains avec la température du traitement de mise en solution

Pour compléter les observations de la partie précédente les distributions de désorientations des sous-grains β sont calculées sur des prélèvements ayant subi un traitement de mise en solution à différentes températures. Ces statistiques sont présentées en figure 3-31 pour des échantillons issus de la pièce forgée K=2,7.

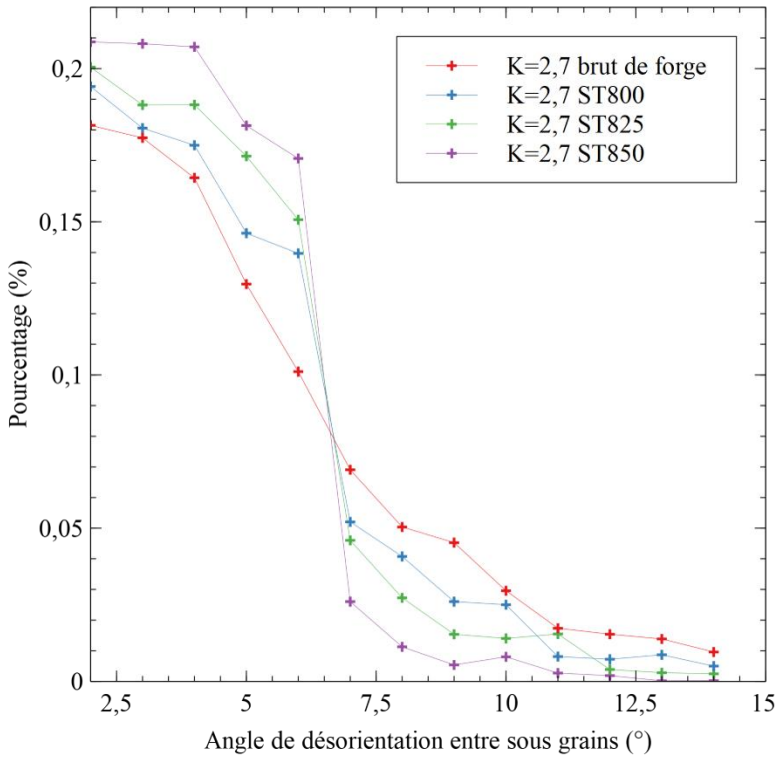


figure 3-31 : Evolution de statistique des désorientations des sous-grains avec la température du traitement de mise en solution pour des échantillons issus la pièce forgée avec K=2,7

Un effet de la température du traitement de mise en solution est mis en avant par la figure 3-31, puisque les distributions se déplacent vers les sous grains les plus faiblement désorientés lorsque la température du traitement augmente. En d'autres termes, ***la désorientation moyenne diminue lorsque la température du traitement de mise en solution augmente***. La figure 3-32 présente les diamètres moyens, de l'état K=2,7, pour différents traitements de mise en solution. Cette figure montre une croissance des sous-grains de plus importante au fur et à mesure que la température du traitement de mise en solution augmente.

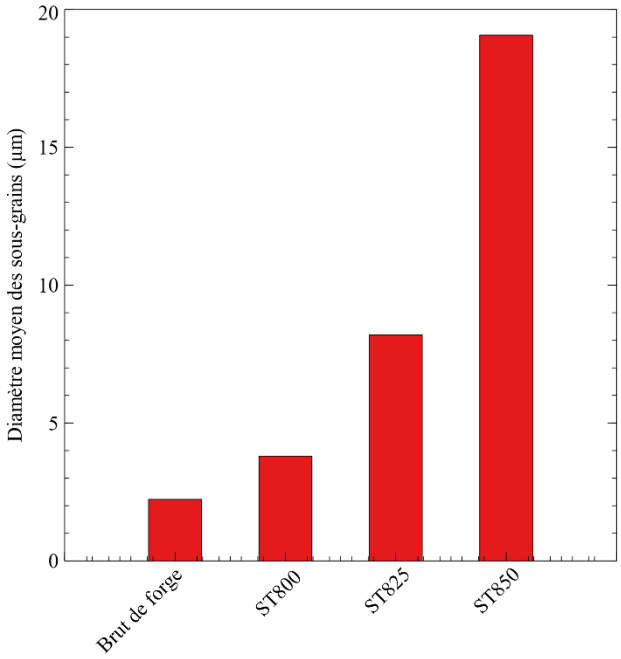


figure 3-32 : Diamètre moyen des sous-grains, de l'état K=2,7, en fonction de la température du traitement de mise en solution.

Ainsi, une augmentation de la température du traitement de mise en solution conduit à la fois à une augmentation de la taille des sous grains et à une diminution de leur désorientation moyenne. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [33–35] présentée récemment, sur les alliages d'aluminium, selon laquelle ***un traitement de mise en solution cause une croissance des sous grains, dont la force motrice est la réduction de l'énergie interne des sous-joints de grains par réduction de leur désorientation moyenne***. En augmentant la température du traitement de mise en solution, l'apport d'énergie thermique est plus important, ce qui facilite ainsi la restauration des sous-grains.

La température du traitement de mise en solution constitue donc un levier qu'il est possible d'ajuster pour contrôler la statistique de désorientations des sous-grains β. Pour qu'il se révèle pertinent dans la recherche du compromis entre résistance et ductilité, il faut mettre en évidence un lien entre la précipitation de la phase α_{SGB} et la statistique de désorientations des sous-grains β. Dans l'idéal, le traitement de mise en solution pourrait alors permettre de mieux contrôler la précipitation de la phase α_{SGB} dans la microstructure finale. En sachant que la phase α_{SGB} est généralement critique dans les propriétés mécaniques de l'alliage Ti 555.3 [4,37,38], ce levier représenterait un premier paramètre sur lequel il serait possible d'agir pour modifier le compromis entre résistance mécanique et ductilité.

IV.2. Les sous joints de grains : des sites préférentiels pour la précipitation

Selon la théorie de Read et Shockley, l'énergie d'un joint de grain dépend de la désorientation entre les grains qu'il sépare et de l'orientation cristallographique du joint de grain [36]. L'énergie du joint de grain, E_{GB}, est alors donnée par l'équation suivante :

$$E_{GB} = E_0 \theta_{mis}(A - \ln \theta_{mis}) \qquad \textit{équation 5}$$

Avec E_0 et A deux paramètres dépendant de l'orientation du joint de grain et θ_{mis} l'angle de désorientation entre les deux grains.

Cette théorie peut être étendue pour être appliquée aux sous joints de grain [39], dans le cas de l'aluminium pur. La figure 3-33 montre que l'énergie du sous joint de grain dépend bien de l'angle de désorientation θ_{mis}.

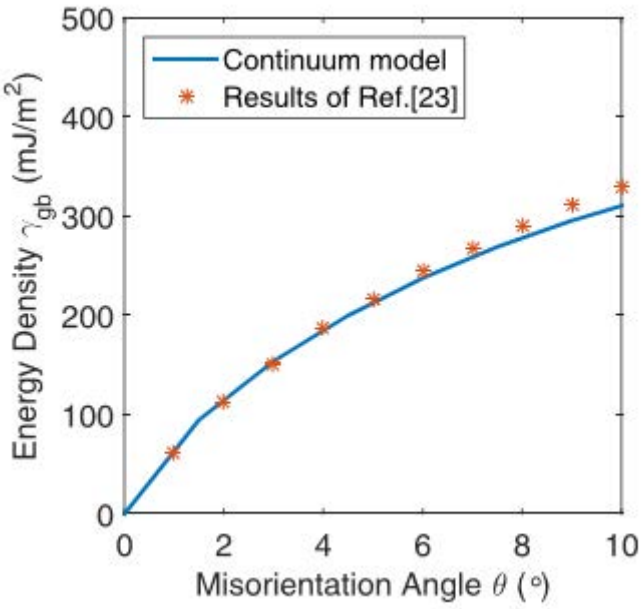


figure 3-33 : Evolution de l'énergie d'un sous-joint de grain en fonction de son angle de désorientation θ_{mis} [39]

Plus la désorientation entre sous-grains est importante, plus l'énergie du sous joint de grain est importante. Tous les sous-joints de grain ne possèdent pas la même énergie, il devient intéressant d'étudier le lien entre l'angle de désorientation θ_{mis} et la précipitation de la phase α_{SGB}. Pour cela, nous avons procédé à un suivi de la microstructure, à l'aide de cartographies EBSD et d'imagerie BSE, au cours des traitements thermiques. Ceci a été réalisé de manière à identifier les sites préférentiels de la précipitation de α_{SGB} lors du traitement de revenu.

IV.3. Influence de la statistique de désorientation sur la précipitation de la phase α_{SGB} au chauffage

Afin de suivre les évolutions de la microstructure au cours des traitements thermiques de mise en solution et de revenu, une zone précise est repérée à l'aide d'indents de microdureté, sur un échantillon brut de forge. Des cartographies EBSD et des images BSE de la zone repérée sont ensuite acquises avant le traitement de mise en solution, après ce dernier et enfin après le traitement de revenu ce qui permet d'assurer un filage précis des évolutions microstructurales induites par les traitements respectifs. De plus amples détails sur la méthode expérimentale employée pour réaliser ce suivi sont donnés dans l'annexe D. Les cartographies EBSD permettent de visualiser facilement les sous-grains β et d'obtenir l'angle θ_{mis} entre chaque sous-grain dans la zone repérée. Sur les images BSE, il est alors possible de délimiter les sous-grains avec un code couleur indiquant leur angle de désorientation.

La figure 3-34 présente le suivi microstructural d'une zone repérée sur un échantillon issu de la pièce forgée avec le taux de corroyage K=2,7 au cours des traitements thermiques. Dans un

premier temps, les résultats sont donnés pour la séquence de traitement thermique suivante : traitement de mise en solution de type industriel à 800°C pendant deux heures et traitement de revenu à 600°C pendant huit heures avec une vitesse de montée de 5°C/min. La précipitation de la phase α_S intra granulaire lors du traitement de revenu rend l'indexation des clichés de diffraction complexe expliquant la très faible qualité de la cartographie EBSD présentée en figure 3-34.e. La température du traitement de revenu étant trop faible pour induire un phénomène de restauration ou de recristallisation, les orientations cristallines des sous-grains β restent inchangées lors de ce traitement. Il est alors légitime de mesurer les angles θ_{mis} sur la cartographie EBSD (figure 3-34.d) après le traitement de mise en solution, puis de les reporter sur l'image BSE des états après le traitement de revenu (figure 3-34.f).

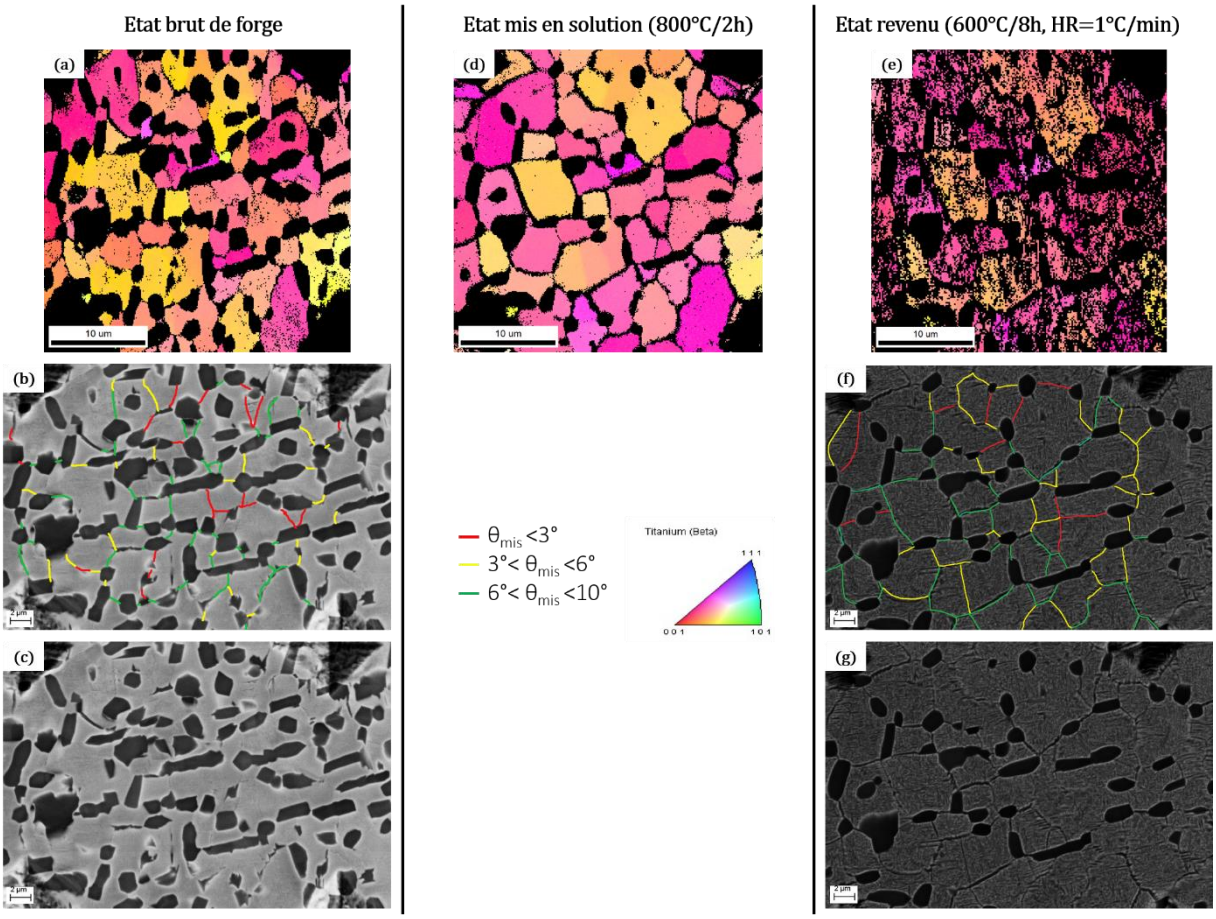


figure 3-34 : Suivi de l'évolution de la microstructure, d'une zone repérée, par EBSD et BSE ; (a, b, c) microstructures brutes de forge, (d) microstructure après traitement de mise en solution et (e, f, g) microstructures après traitement de revenu

En comparant l'image BSE classique (figure 3-34.f) à l'image BSE colorisée (figure 3-34.g) à l'issue du traitement de revenu, il apparait que la précipitation de la phase α_{SGB} est au final fortement dépendante de l'angle θ_{mis}. Ainsi, lorsque celui-ci est inférieur à 3° (sous joints rouges) nous n'observons pas de précipitation d'α_{SGB} alors qu'elle semble systématique si celui-ci est supérieur à 6° (sous-joints de couleur verte). Pour des angles θ_{mis} intermédiaires, c'est-à-dire entre 3° et 6° (sous-joints de couleur jaune), aucune conclusion définitive ne peut être tirée dans la mesure où nous n'observons pas systématiquement de précipitation mais qu'elle se produit en certains endroits seulement.

Au cours du chauffage associé au traitement de revenu, la première famille de phase α à précipiter correspond à la phase α_{SGB} car l'énergie d'interface des sous joints de grains facilite la

précipitation, c'est une précipitation hétérogène. La figure 3-35 vient appuyer ce dernier point en présentant des microstructures obtenues en interrompant à différentes températures le chauffage lors du traitement de revenu. Sur ces microstructures, il apparait que la phase α_{SGB} précipite dès 400°C alors que la précipitation intragranulaire ne survient qu'à plus haute température, aux alentours de 500°C.

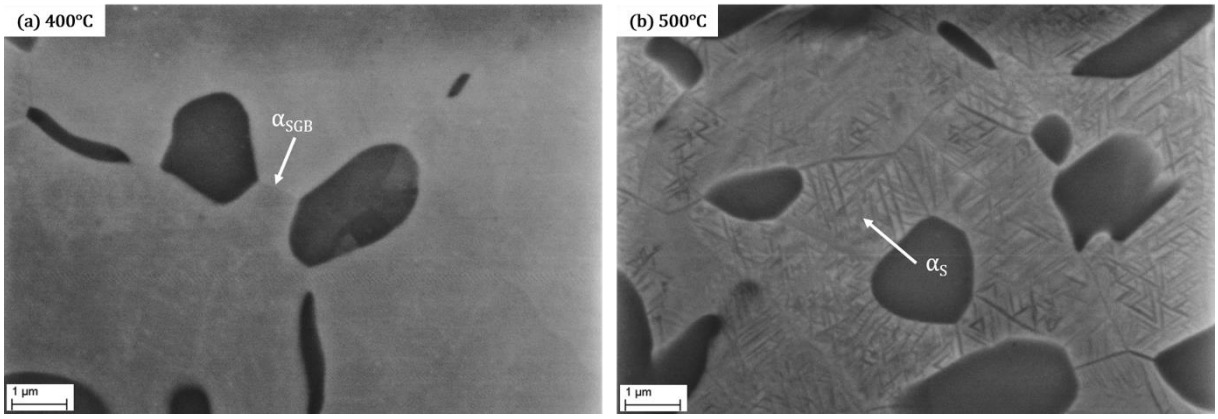


figure 3-35 : Microstructures d'états mis en solution à 800°C et suivi d'un traitement de revenu interrompu lors du chauffage (a) à 400°C et (b) à 500°C

Nous pouvons donc supposer que ***la phase α_{SGB} a tendance à précipiter préférentiellement le long des sous joints de grains possédant l'énergie d'interface la plus élevée***, c'est-à-dire l'angle θ_{mis} le plus élevé. Lors du chauffage, pour atteindre la température du traitement de revenu, la phase α_{SGB} précipite en priorité sur les sous joints de grains les plus désorientés. Cette hypothèse explique pourquoi la précipitation α_{SGB} est systématique sur les sous joints de grains avec un angle θ_{mis} supérieur à 6°. Pour des sous joints de grains dont l'angle θ_{mis} est inférieur à 6°, l'apport d'énergie est moins important, ce qui retarde la précipitation le long de ses sous joints car elle y est moins favorable. De ce fait, la précipitation non systématique de la phase α_{SGB}, pour des angles θ_{mis} compris entre 3° et 6°, peut s'expliquer par une compétition entre la précipitation de cette phase et celle de la phase α_S intragranulaire. Pour les angles θ_{mis} inférieur à 3°, l'apport d'énergie est quasiment négligeable expliquant ainsi que la phase α_{SGB} ne soit jamais observée sur de tels sous joints de grains.

Un suivi microstructural, identique à celui décrit ci-dessus, est réalisé sur des échantillons ayant subi des traitements de mise en solution à différentes températures, puis ayant subi un traitement de revenu identique. Il est conduit sur des échantillons issus de la pièce forgée avec le taux de corroyage K=2,7. La figure 3-36 présente, dans un souci de simplification, uniquement les images BSE, avec les sous-joints de grains colorisés, obtenues après chaque traitement thermique. Elles montrent que les liserés de α_{SGB} précipitant le long des sous-joints de grains sont de plus en plus discontinus lorsque la température du traitement de mise en solution augmente. De plus, les images BSE colorisées selon les angles θ_{mis} montrent qu'il y a de moins en moins de sous joints de grains colorisés en vert et bleu, c'est-à-dire avec des angles θ_{mis} élevés, lorsque la température du traitement augmente. En contrepartie, la proportion de joints de grains colorisés en rouge et jaune augmente lorsque la température du traitement de mise en solution augmente. Cette observation est en accord avec les statistiques de désorientations de la figure 3-31, qui montrent une disparition progressive des sous joints de grains les plus désorientés lorsque la température du traitement de mise en solution augmente. Il faut également noter que ces suivis microstructuraux confirment la conclusion sur le lien entre θ_{mis} et la précipitation de α_{SGB} tirée à partir de la figure 3-34 : la précipitation de α_{SGB} est systématique pour des angles θ_{mis} supérieurs à 6° mais inexistante pour des angles θ_{mis} inférieurs à 3°.

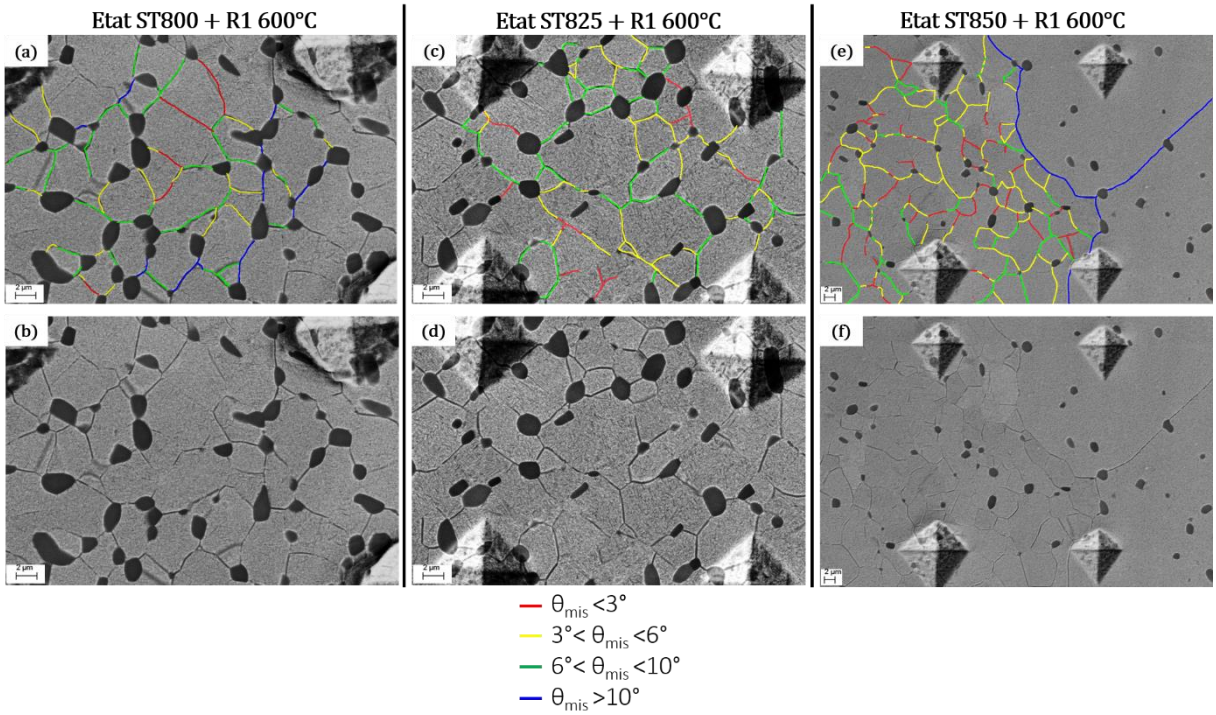


figure 3-36 : Suivi de l'évolution de la microstructure, d'une zone repérée, par EBSD et BSE d'états revenus après différents traitements de mise en solution ; (a, b) traitement de mise en solution réalisé à 800°C, (c, d) traitement de mise en solution réalisé à 825°C et (e, f, g) traitement de mise en solution réalisé à 850°C

Les zones repérées étant petites, l'influence du taux de corroyage sur la proportion d'angles θ_{mis} élevés n'a pas pu être mis en avant par ce suivi. Les images des autres taux de corroyage ne sont donc pas présentées ici car elles ne n'apportent pas de conclusions supplémentaires par rapport à ce qui vient d'être présenté.

La mise en évidence de ce lien entre l'angle θ_{mis} et la précipitation de la phase α_{SGB} couplée à la possibilité de contrôler la statistique de θ_{mis} par la température du traitement de mise en solution constituent un premier levier pour ajuster la microstructure finale et donc les propriétés mécaniques. Très peu d'études portent à ce jour sur le rôle de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques, ce point sera abordé au chapitre 6 de cette étude. Néanmoins, des études montrent que la phase α_{GB} précipitant le long des joints de grains peut se montrer néfaste vis à vis des propriétés de ductilité du matériau [37,38,40] car elle représente un site préférentiel de formation de microcavités qui se propagent rapidement le long du joint de grain, spécialement si le liseré est continu.

V. Conclusion

Ce chapitre apporte des premiers éléments sur les modifications des microstructures induites par des taux de corroyage différents, ainsi que sur leurs répercussions sur les évolutions microstructurales lors des traitements thermiques. Tout d'abord, la caractérisation des états bruts de mise en forme met en avant des ***différences sur les microstructures obtenues avant les traitements thermiques en fonction de leur taux de corroyage***. Les points importants à retenir sont les suivants :

- Les pièces présentant un taux de corroyage important (K=9) contiennent une phase ω_{ath} alors que leurs homologues moins corroyées présentent une phase ω_{iso}. Cette différence microstructurale provient d'une différence de vitesse de refroidissement inhérente à la taille des pièces. La pièce la plus corroyée est plus petite et sa vitesse de refroidissement est suffisamment rapide pour que la transformation $\omega_{ath} \rightarrow \omega_{iso}$ soit inhibée. Au contraire, les pièces les moins corroyées sont plus grosses et leur vitesse de refroidissement est plus lente. Il est donc possible qu'en fin de refroidissement, l'alliage pénètre partiellement dans le domaine de précipitation de la phase ω_{iso}.
- De ces vitesses de refroidissement, découle une deuxième différence : les états issus du matriçage sont β métastables alors que les états forgés ne le sont quasiment pas.
- La déformation à haute température semble introduire un déplacement d'équilibre thermodynamique qui modifie la fraction volumique de phase α_P à une température donnée fixée et en fonction du taux de corroyage.
- Les pièces les plus corroyées subissent des déformations plus importantes ce qui conduit à une proportion plus importante de sous grains ayant un angle θ_{mis} élevé.

Lors des traitements thermiques finaux, des évolutions microstructurales prennent place. Dans ce chapitre, elles ont été étudiées au regard du taux de corroyage pour déterminer son influence. Ces ***évolutions reposent sur des principes physiques identiques***, quel que soit le taux de corroyage, toutefois des ***différences sont conservées entre les taux de corroyage, à l'issue de ces traitements***. Les résultats importants, concernant les évolutions microstructurales induites par les traitements thermiques, sont les suivant :

- Le traitement de mise en solution permet de contrôler la fraction volumique de phase α_P en activant sa dissolution. Une augmentation de la température de mise en solution diminue la fraction volumique de phase α_P. Cependant, de façon surprenante, le déplacement d'équilibre, provoqué par le taux de corroyage, est conservé lors de ce traitement, au cours duquel l'énergie mécanique est relaxée.
- Ce traitement permet également de terminer le processus de globularisation des nodules α_P, ce qui montre que les états bruts de réception contiennent encore, au sein des nodules α_P, une certaine quantité d'énergie mécanique. Le traitement de mise en solution évacue alors cet excès d'énergie mécanique provenant de l'étape de mise en forme. De plus, en modifiant la température de ce traitement il est possible d'ajuster la distribution des facteurs de formes des nodules α_p.
- Le traitement de mise en solution resserre les statistiques de désorientations vers les angles θ_{mis} les plus faibles, grâce à un phénomène de restauration. En revanche, il ne comble pas les différences observées sur les échantillons bruts de mise en forme. Les échantillons les plus corroyés conservent, même après ce traitement, une part plus importante d'angles θ_{mis} élevés. Ce résultat montre qu'il est désormais possible, grâce à la

température du traitement de mise en solution, de contrôler la précipitation du liseré de phase α_{SGB}.

VI. Bibliographie

[1] N. Clément, Phase transformations and mechanical properties of the Ti-5553 β-metastable titanium alloy, Ecole polytechnique de Louvain, 2010.

[2] J.D. Cotton, R.R. Boyer, R.D. Briggs, R.G. Baggerly, C.A. Meyer, D. Matt, W. Wood, G. Tewksbury, V. Li, X. Yao, Phase Transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe, in: Ti-2007 Sci. Technol., 2007: pp. 0–4.

[3] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, β Phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Acta Mater. 57 (2009) 3830–3839.

[4] N.G. Jones, R.J. Dashwood, D. Dye, M. Jackson, Thermomechanical processing of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Mater. Sci. Eng. A. 490 (2008) 369–377.

[5] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, Development of chevron-shaped α precipitates in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Scr. Mater. 60 (2009) 571–573.

[6] E. Lebrun, Microstructures et transformations de phases dans l ' alliage quasi beta Ti-18 pour applications aéronautiques, Université Pierre et Marie Curie, 2015.

[7] E. Ghassemali, Forging of Metallic Parts and Structures, in: Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier, 2021.

[8] E. Felder, Plasticité en mise en forme - Comportement rigide-plastique, Tech. l'ingénieur. M3003 (2007) 1–18.

[9] D. Raabe, Deformation Processing, Encycl. Condens. Matter Phys. (2005) 387–395.

[10] S.L. Semiatin, G.D. Lahoti, The Forging of Metals, Sci. Am. 245 (1981) 98–106.

[11] G. Gottstein, Physical Foudations of Materials Science, Springer, 2004.

[12] J.K. Fan, H.C. Kou, M.J. Lai, B. Tang, H. Chang, J.S. Li, Hot Deformation Mechanism and Microstructure Evolution of a New Near β Titanium Alloy, Mater. Sci. Eng. A. 584 (2013) 121–132.

[13] Y. Sun, C. Zhang, H. Feng, S. Zhang, J. Han, W. Zhang, E. Zhao, H. Wang, Dynamic recrystallization mechanism and improved mechanical properties of a near α high temperature titanium alloy processed by severe plastic deformation, Mater. Charact. 163 (2020).

[14] F. Warchomicka, C. Poletti, M. Stockinger, Study of the hot deformation behaviour in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr, Mater. Sci. Eng. A. 528 (2011) 8277–8285.

[15] L. Li, M.Q. Li, J. Luo, Mechanism in the β phase evolution during hot deformation of Ti–5Al–2Sn–2Zr–4Mo–4Cr with a transformed microstructure, Acta Mater. 94 (2015) 36–45.

[16] R. Ullah, J. Lu, L. Sang, M. Rizwan, Y. Zhang, Z. Zhang, Investigating the microstructural evolution during deformation of laser additive manufactured Ti–6Al–4V at 400 °C using in-situ EBSD, Mater. Sci. Eng. A. 823 (2021) 141761.

[17] C. Wu, L. Huang, C.M. Li, Experimental investigation on dynamic phase transformation and texture evolution of Ti55531 high strength titanium alloy during hot compression in the α+β region, Mater. Sci. Eng. A. 773 (2020).

[18] K. Li, P. Yang, Strain-induced α-to-β phase transformation during hot compression in Ti–5Al–5Mo–5V–1Cr–1Fe alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 29 (2019) 296–304.

[19] H. Yada, C.M. Li, H. Yamagata, Dynamic γ→α transformation during hot deformation in iron-nickel-carbon alloys, ISIJ Int. 40 (2000) 200–206.

[20] J.J. Jonas, C. Aranas, A. Fall, M. Jahazi, Transformation softening in three titanium alloys, Mater. Des. 113 (2017) 305–310.

[21] A. Foul, C. Aranas, B. Guo, J.J. Jonas, Dynamic transformation of α → β titanium at temperatures below the β-transus in commercially pure titanium, Mater. Sci. Eng. A. 722 (2018) 156–159.

[22] Q. Contrepois, M. Carton, J. Lecomte-Beckers, Characterization of the β Phase Decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr at Slow Heating Rates, Open J. Met. 1 (2011) 1–11.

[23] E.W. Collings, Anomalous electrical resistivity, bcc phase stability, and superconductivity in titanium-vanadium alloys, Phys. Rev. B. 9 (1974) 3989–3999.

[24] J.C. Ho, E.W. Collings, Anomalous electrical resistivity in Titanium-Molybdenum alloys, Phys. Rev. B. 6 (1972) 3727–3738.

[25] T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo, T. Takeuchi, M. Honda, Y. Miyako, Negative temperature dependence of electrical resistivity in Ti-Ni alloys, Phys. B. 238 (1997) 609–611.

[26] F. Guillemot, F. Prima, R. Bareille, Design of new titanium alloys for orthopaedic applications, Med. Biol. Eng. Comput. 42 (2004) 137–141.

[27] F. Prima, P. Vermaut, D. Ansel, J. Debuigne, ω precipitation in a β-metastable ti alloy, resistometric study, Mater. Trans. 41 (2000) 1092–1097.

[28] M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei, Temperature Range of Formation of Athermal ω Phase in Quenched β Ti—Nb Alloys.pdf, J. Japan Inst. Met. 52 (1988) 1206–1211.

[29] S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J.Y. Hwang, M. Harper, H.L. Fraser, ω-Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy, Acta Mater. 57 (2009) 2136–2147.

[30] B. Tang, Y. Chu, M. Zhang, C. Meng, J. Fan, H. Kou, J. Li, The ω phase transformation during the low temperature aging and low rate heating process of metastable β titanium alloys, Mater. Chem. Phys. 239 (2020) 122125.

[31] J.C. Fanning, Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe), J. Mater. Eng. Perform. 14 (2005) 788–791.

[32] J.K. Fan, H.C. Kou, M.J. Lai, B. Tang, H. Chang, J.S. Li, Hot Deformation Mechanism and Microstructure Evolution of a New Near β Titanium Alloy, Mater. Sci. Eng. A. 584 (2013) 121–132.

[33] T.. Furu, R. Orsund, E. Nes, Subgrain Growth in Heavily Deformed Investigation and Modelling Treatment, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 2209–2232.

[34] F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recovery after deformation, in: Recryst. Relat. Annealing Phenom., 1963: pp. 211–213.

[35] Y. Huang, F.J. Humphreys, M. Ferry, The annealing behaviour of deformed cube-oriented aluminium single crystals, Acta Mater. 48 (2000) 2543–2556.

[36] W.T. Read, W. Shockley, Dislocation Models of crystal grain boundaries, Phys. Rev. 78 (1950) 275–289.

[37] S. Shekhar, R. Sarkar, S.K. Kar, A. Bhattacharjee, Effect of solution treatment and aging on microstructure and tensile properties of high strength β titanium alloy, Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, Mater. Des. 66 (2015) 596–610.

[38] G. Lütjering, J. Albrecht, C. Sauer, T. Krull, The influence of soft, precipitate-free zones at grain boundaries in Ti and Al alloys on their fatigue and fracture behavior, Mater. Sci. Eng. A. 468–470 (2007) 201–209.

[39] L. Zhang, Y. Gu, Y. Xiang, Energy of low angle grain boundaries based on continuum dislocation structure, Acta Mater. 126 (2017) 11–24.

[40] J.W. Foltz, B. Welk, P.C. Collins, H.L. Fraser, J.C. Williams, Formation of Grain Boundary α in β Ti Alloys: Its Role in Deformation and Fracture Behavior of These Alloys, Metall. Mater. Trans. A. 42 (2010) 645–650.

Chapitre 4 : Analyse des séquences de retour à l'équilibre des états mis en solution

A la suite du chapitre 3, qui portait sur les états forgés, ce chapitre se concentre sur les échantillons mis en solution. Le travail porte sur les liens existants entre le traitement de mise en solution et de revenu. Dans la continuité du chapitre précédent, les trois états initiaux (K=2,7, K=3,8 et K=9) sont considérés après des mises en solution, réalisées à différentes températures de façon à faire varier la quantité de force motrice chimique disponible. Les séquences de remise à l'équilibre au cours du revenu sont alors analysées et comparées. Pour acquérir un maximum d'informations, les gammes industrielles des traitements thermiques sont volontairement élargies (mise en solution entre 710°C et 900°C).

Le chapitre précédent à mis en évidence l'influence du taux de corroyage sur l'évolution de certains éléments microstructuraux, comme la taille ou la quantité de nodules de phase α_P, lors du traitement de mise en solution. Nous avons en particulier montré que l'état matricé possédait, avant traitement de mise en solution, un degré de β-métastabilité plus grand que les barres forgées. Une des questions qui se pose alors naturellement est de ***savoir si le traitement de mise en solution « efface » les différences microstructurales héritées du procédé de mise en forme*** lui-même. Nous avons donc réalisé des séries de mise en solution, dans un large domaine de température, sur les trois états corroyés pour analyser les différences éventuelles au cours de la remise à l'équilibre qui accompagne le traitement de revenu.

Nous avons pris le parti de suivre *in-situ*, par mesures combinées de résistivité et de calorimétrie différentielle, l'ensemble des évolutions microstructurales se déroulant au cours du revenu.

Notre travail porte également sur ***le lien d'interdépendance entre le traitement de mise en solution et de revenu***. C'est ce qui nous a conduit au choix d'un large spectre de températures de mise en solution. Le dernier paramètre étudié concerne l'influence de la vitesse de montée, à température de mise en solution fixée. Ce chapitre recouvre donc un ensemble d'informations relativement complet portant sur les séquences de remise à l'équilibre, quand on considère ensemble les deux traitements thermiques finaux.

I. Etude des états mis en solution : influence du taux de corroyage initial

Dans cette partie de l'étude, nous nous limitons à considérer une mise en solution dite industrielle, c'est-à-dire à 800°C pendant deux heures. Ce traitement est appliqué de manière similaire sur tous les échantillons corroyés. L'idée centrale est ***d'analyser si les échantillons conservent une mémoire structurale, héritée de la gamme de forge, à l'issue du traitement de mise en solution.***

Cette question est d'un grand intérêt d'un point de vue industriel, car elle permet d'évaluer l'importance du choix d'une gamme de forge, ou d'une autre, sur la variabilité microstructurale finalement obtenue à l'issue des deux traitements thermiques finaux.

I.1. Etude de la séquence de précipitation selon le taux de corroyage pour un traitement de mise en solution industriel

Pour caractériser la séquence de remise à l'équilibre, des essais de résistivité et de DSC sont conduits sur des échantillons ayant subi un traitement de mise en solution, à 800°C pendant deux heures. Il a été choisi de terminer ce traitement par une trempe à l'eau, alors qu'industriellement c'est une trempe sous air soufflé qui est réalisée. Ce choix sera justifié par la suite. La montée en température, lors de ces analyses *in-situ*, simule alors le traitement thermique de revenu. Cette approche nous permet de remonter aux séquences de remise à l'équilibre prenant place lors du traitement de revenu. De manière à étudier plus spécifiquement l'influence du taux de corroyage initial, des échantillons issus des barres forgées (K=2,7 et K=3,8) et de la pièce matricée (K=9) sont successivement analysés.

Les états initiaux que nous considérons ici sont donc les échantillons forgés et matricés puis mis en solution à une température unique de 800°C. Les microstructures obtenues à l'issue de ce traitement sont présentées en figure 4-1.

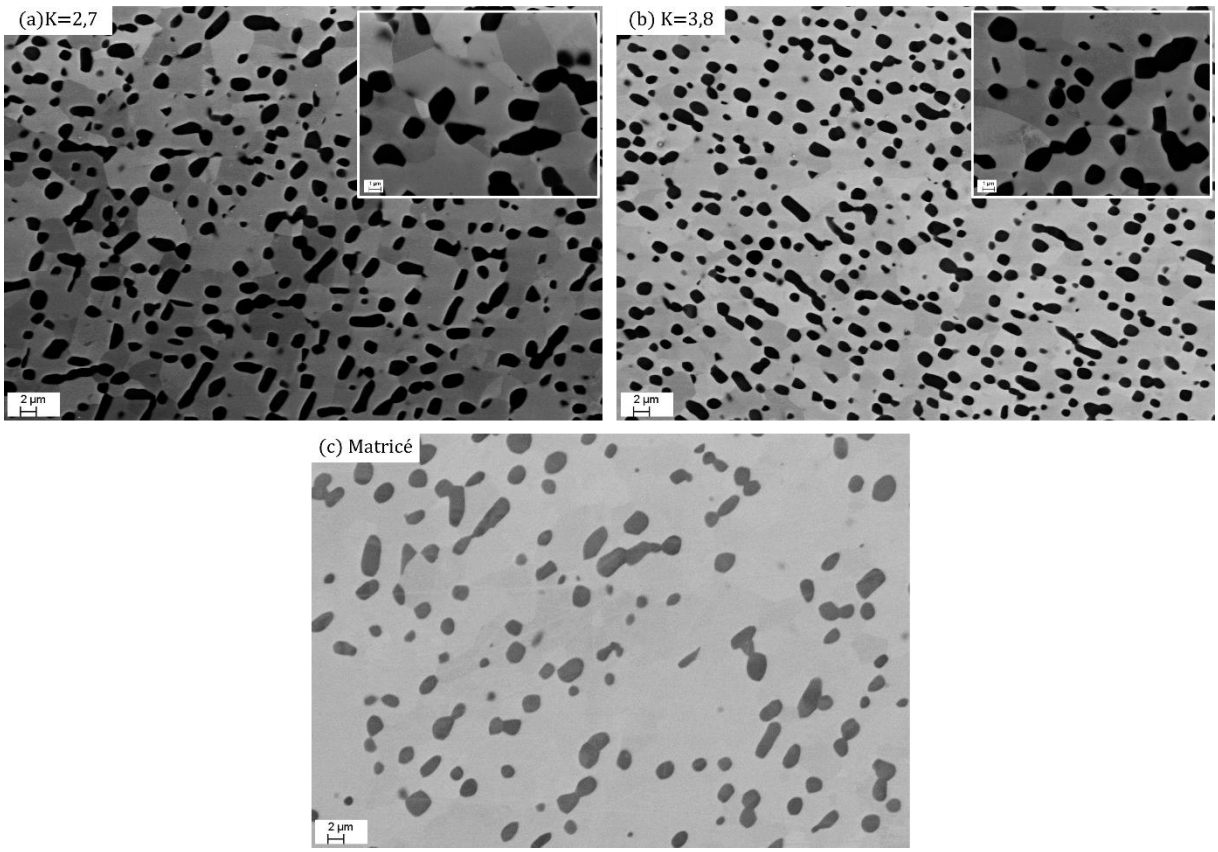


figure 4-1 : Microstructures après traitement de mise en solution industriel (800°C pendant deux heures) pour des échantillons (a) avec K=2,7, (b) avec K=3,8 et (c) matricé

Ce qu'il est important de noter, comme montré au chapitre 3, c'est que les différences initiales de taille et de fraction des nodules α_P sont conservées à l'issue de la mise en solution. Les échantillons étant trempés à l'eau, nous n'observons pas, de manière logique de précipitation de la phase α_S. C'est donc cette précipitation que nous suivons au cours de nos analyses *in-situ*.

La figure 4-2 présente les évolutions de résistivité et un thermogramme, obtenus lors d'une montée en température après le traitement décrit ci-dessus. Les trois taux de corroyage étudiés sont considérés sur cette figure. L'information la plus importante, qui ressort de la comparaison à la fois des courbes de résistivité et de DSC, est que ***les évolutions structurales postérieures au traitement de mise en solution sont quasi similaires en tout point***. Cela semble vouloir dire deux choses : (i) ***les séquences de remise à l'équilibre sont probablement identiques***, (ii) ***les différences microstructurales initiales, en particulier de la phase α_P, sont également probablement conservées au cours du traitement de revenu*** (puisqu'aucun signal supplémentaire ne vient s'ajouter).

Pour déterminer les transformations se produisant lors de cette montée en température les courbes de résistivité et le thermogramme sont découpés en sections de températures, correspondant chacune à un domaine de transformation. Les températures auxquelles se produisent les phénomènes ne peuvent pas être comparées entre les deux techniques, il est néanmoins possible de se baser sur leur ordre d'apparition pour établir des comparaisons entre ces deux méthodes. Nous choisissons de déterminer les bornes des sections à partir des courbes

de résistivité. Les lignes en pointillés sur les thermogrammes représentent les lignes de base de chaque courbe, afin de faciliter l'analyse des résultats. Elles dépendent de nombreux facteurs comme la position du creuset, la masse de l'échantillon ou encore la position du capuchon fermant le creuset.

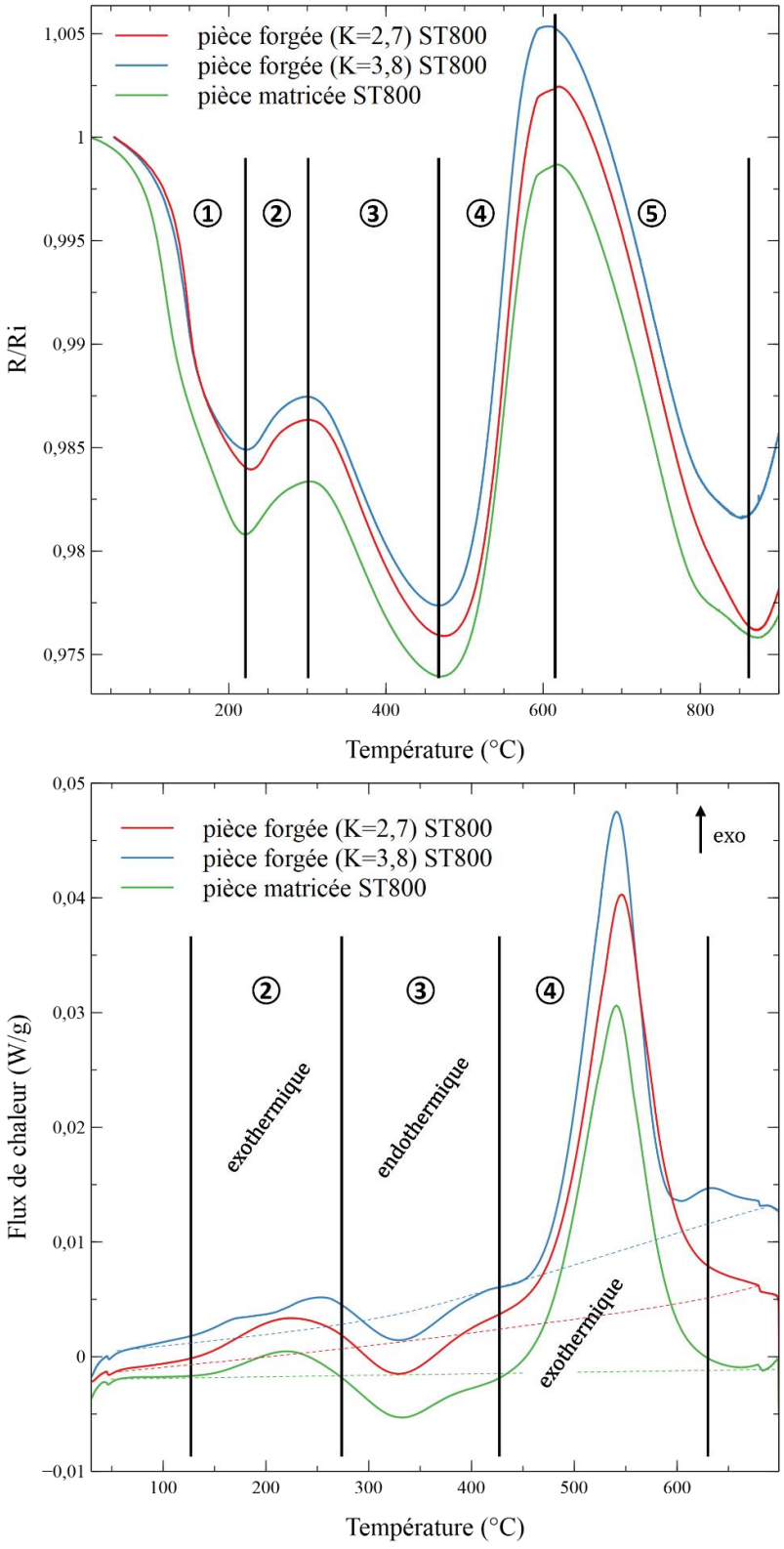


figure 4-2 : Evolution de la résistivité (entre 25°C et 900°C) et thermogramme (entre 25°C et 700°C) pour des échantillons, issus des trois taux de corroyage étudiés, ayant subi un traitement de mise en solution industriel à 800°C. La vitesse de montée en température est de 5°C/min.

I.1.a. Domaine des « basses » températures

Ce domaine regroupe les premières étapes de la remise à l'équilibre des échantillons mis en solution. Cela correspond aux domaines 1, 2 et 3 de la figure 4-2.

Entre 25°C et 225°C, la résistivité décroit, c'est l'effet NTD, signe de la présence d'une phase ω_{ath} dans la matrice β. Il est bien connu dans le cas des alliages de titane β-métastable, dont fait partie le Ti 555.3, qu'une trempe à l'eau après un maintien à haute température induit la formation de la phase ω_{ath} au sein de la matrice β [1–3]. Cette dernière est trop fine pour être observée au MEB : c'est pour cela qu'elle n'est pas visible sur les microstructures présentées en figure 4-1. Toutefois, son existence sera prouvée par des observations au MET plus tard dans ce chapitre.

La métastabilité de la phase β peut être déterminée à partir du calcul de la pente de décroissance de la résistivité dans ce domaine de température. Les pentes sont calculées pour chaque courbe entre 100°C et 150°C et sont données dans la table 4-1. Leurs valeurs sont considérées comme identiques, dans la mesure ou des variations de $0{,}05.10^{-4}$ sont obtenues par un changement minime du domaine de température utilisé pour les calculer. Ainsi, ***après le traitement de mise en solution industriel, les trois taux de corroyage conduisent à la rétention d'une phase β dont la métastabilité est similaire***.

Etat	Pente de l'effet NTD ($°C^{-1}$)
K=2,7 ST800-2h	$1{,}42.10^{-4}$
K=3,8 ST800-2h	$1{,}48.10^{-4}$
Matricé ST800-2h	$1{,}51.10^{-4}$

table 4-1 : Pentes des effets NTD, observés en résistivité, pour chaque taux de corroyage dans un état ST800-2h

Sur le thermogramme, aucun signal n'est détecté dans cette première section de température. Cela se justifie par la non-sensibilité de la DSC à la présence de phase ω_{ath}, contrairement à la résistivité.

Entre 225°C et 300°C, la résistivité augmente avec l'augmentation de la température. Ce domaine de température correspond à celui de la précipitation de la phase ω_{iso}. Le thermogramme de la figure 4-2 confirme l'existence de cette précipitation, puisqu'un signal exothermique est enregistré dans cette section. L'amplitude de l'augmentation de la résistivité électrique est identique, pour les trois courbes, ce qui indique que la quantité de phase ω_{iso} précipitant est similaire pour les trois taux de corroyage. Cette observation est cohérente avec le fait que ces trois échantillons aient une β-métastabilité similaire.

Entre 300°C et 460°C, la résistivité électrique décroit sur l'intégralité du domaine de température. Ce comportement est le signe de la dissolution de la phase ω_{iso}. Le thermogramme est en accord avec ce résultat, puisqu'un signal endothermique, typique d'une dissolution, est observé dans cette section. L'observation de ce phénomène dans ce domaine de température est en accord avec la littérature [4,5].

I.1.b. Domaine des « hautes » températures

Ce domaine regroupe les premières étapes de la remise à l'équilibre des échantillons mis en solution. Cela correspond aux domaines 4 et 5 de la figure 4-2.

A partir de 460°C, la résistivité électrique augmente jusqu'à 610°C. La dissolution de la phase ω_{iso} étant terminée, sa contribution à la résistivité devient nulle et la seule restante est celle de la précipitation de la phase α_S, qui conduit à l'augmentation de la résistivité électrique et à un pic exothermique sur le thermogramme.

Entre 610°C et 860°C, deux phénomènes peuvent être à l'origine de la baisse de la résistivité observée dans la section 5 de la figure 4-2 : la coalescence de la phase α_S puis la dissolution des phases α_S et α_P. Une fois la précipitation de la phase α_S terminée, vers 610°C, il y a d'abord coalescence des aiguilles d'α_S [6–8].

La coalescence est un mécanisme, qui diminue l'énergie interne de l'alliage en réduisant l'énergie d'interface α/β [9]. Pour cela, des aiguilles de phase α_S spatialement proches fusionnent pour donner une nouvelle aiguille réduisant ainsi la surface d'interface, et donc l'énergie d'interface. Lors de ce processus la fraction volumique de phase α_S est conservée. La figure 4-3 illustre ce phénomène de coalescence lors d'un maintien à 620°C pendant plusieurs heures.

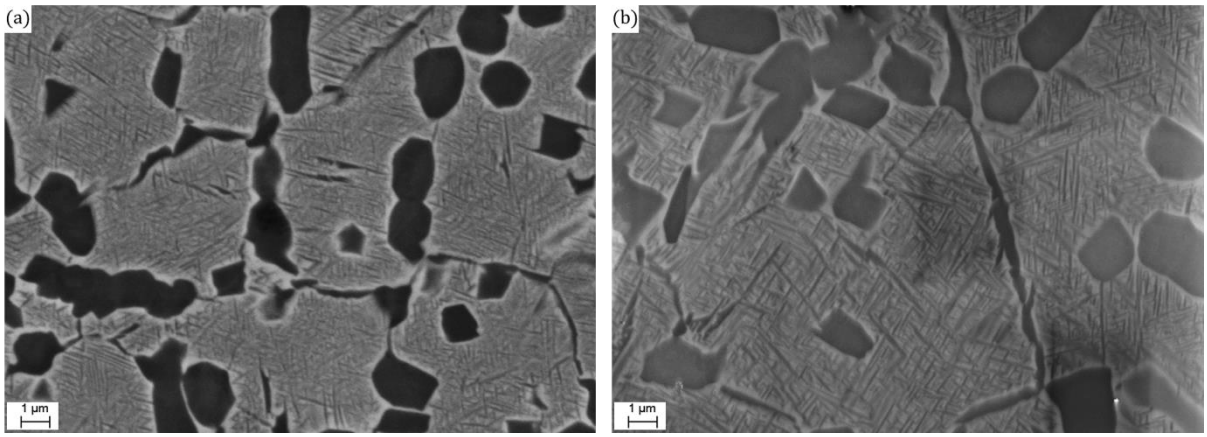


figure 4-3 : Microstructures BSE d'échantillons ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C puis (a) une montée en température jusqu'à 620°C, puis (b) un maintien complémentaire de 15h à 620°C

La figure 4-3.a correspond à la microstructure d'un échantillon ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C, puis une montée en température jusqu'à 620°C avant d'être immédiatement trempé dans l'eau. Pour cet état, les aiguilles intragranulaires de phase α_S sont tout juste distinguables les unes des autres car elles sont très fines et enchevêtrées. La figure 4-3.b donne la microstructure d'un échantillon ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C, puis un maintien de 15h à 620°C. Pour cet état thermique, les aiguilles de phase α_S sont plus longues et plus épaisses que dans l'état directement trempé après une montée à 620°C sans maintien. Ces microstructures montrent donc l'existence d'un phénomène de coalescence prenant place pour des températures avoisinant les 620°C. La coalescence des aiguilles de phase α_S se traduit par une diminution de la quantité d'interface α_S/β dans l'alliage, il est donc logique que ce phénomène entraine une diminution de la résistivité électrique.

A partir de 650°C, la phase α débute sa dissolution jusqu'à la température T_β [2,10]. Les aiguilles de phase α_S sont les premières à se dissoudre, car ce sont les morphologies les plus fines. Une fois l'intégralité des aiguilles α_S dissoutes, ce sont les nodules α_P qui sont dissous au fur et à

mesure que la température augmente. Cette dissolution progressive des nodules α_P contrôle la fraction volumique de cette phase via la température du traitement de mise en solution, comme montré dans le chapitre 3.

La mesure par DSC ne peut se faire que jusqu'à 700°C, il est donc difficile d'analyser la nature du flux de chaleur dans cette cinquième section.

Au-delà de la température T_β, il n'y a plus de transformations possibles dans l'alliage et la résistivité augmente alors linéairement avec la température à cause de l'augmentation de l'agitation thermique.

I.2. Choix du type de refroidissement effectué à la fin du traitement de mise en solution

Dans un souci de répétabilité du refroidissement à la fin du traitement de mise en solution, c'est une trempe à l'eau qui est réalisée. Ce point marque une différence majeure avec le traitement de mise en solution industriel, puisque lors de celui-ci c'est une trempe sous air soufflé qui est réalisée. La massivité des pièces traitées fixe la vitesse de refroidissement à environ 20°C/min avec une telle trempe. Afin de justifier le choix d'une trempe à l'eau, la figure 4-4 présente une comparaison des courbes de résistivité obtenues avec les deux types de refroidissement.

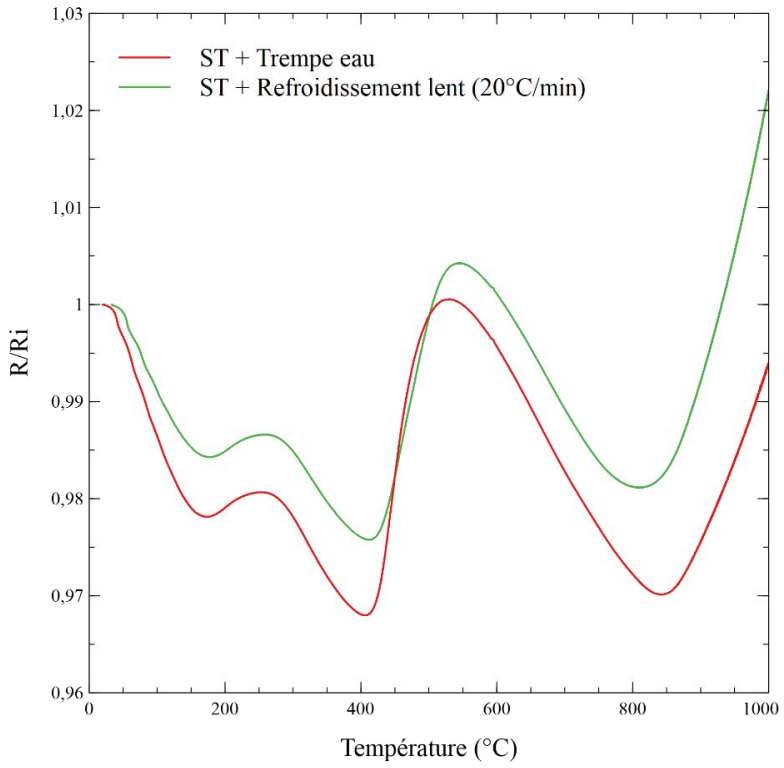


figure 4-4 : Evolution de la résistivité entre 25°C et 1000°C pour deux états (issus de la barre forgée K=3,8) ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C pendant 2h et deux refroidissements différents, une trempe à l'eau et un refroidissement contrôlé à 20°C/min

Les courbes de résistivité, présentées en figure 4-4, montrent que la pente de ***l'effet NTD est plus prononcée dans le cas des échantillons trempés dans l'eau, signe d'une β métastabilité plus importante***, ce qui est cohérent avec une vitesse de refroidissement plus

importante. Cependant, ***lors de la suite de la remise à l'équilibre, l'échantillon trempé à l'eau et l'échantillon ayant subi une rampe de refroidissement d'environ 20°C/min ont un comportement similaire***. Ce résultat confirme le caractère auto-trempant de l'alliage Ti 555.3, avantage conséquent vis-à-vis de son prédécesseur, l'alliage Ti 10.2.3, et justifie la possibilité de réaliser des trempes à l'eau sans modifier la séquence de remise à l'équilibre.

I.3. Analyse des microstructures à l'issue de la séquence de remise à l'équilibre

La caractérisation complète, par résistivité et DSC, de la séquence de remise à l'équilibre d'échantillons ayant subi un traitement de mise en solution industriel montre un comportement strictement identique entre les trois taux de corroyage sur l'intégralité du domaine de température étudié (figure 4-2). L'ordre d'apparition des pics est identique, ils sont représentatifs des mêmes événements métallurgiques, apparaissent aux mêmes températures et sont d'amplitude similaire. Cela se retranscrit dans les microstructures finales obtenues après le traitement de revenu, comme le montre la figure 4-5. Sur ces micrographies il apparait que ***la précipitation de la phase α_S intragranulaire est identique, en termes de densité et de taille, sur les trois taux de corroyage***, signe d'une séquence de remise à l'équilibre identique.

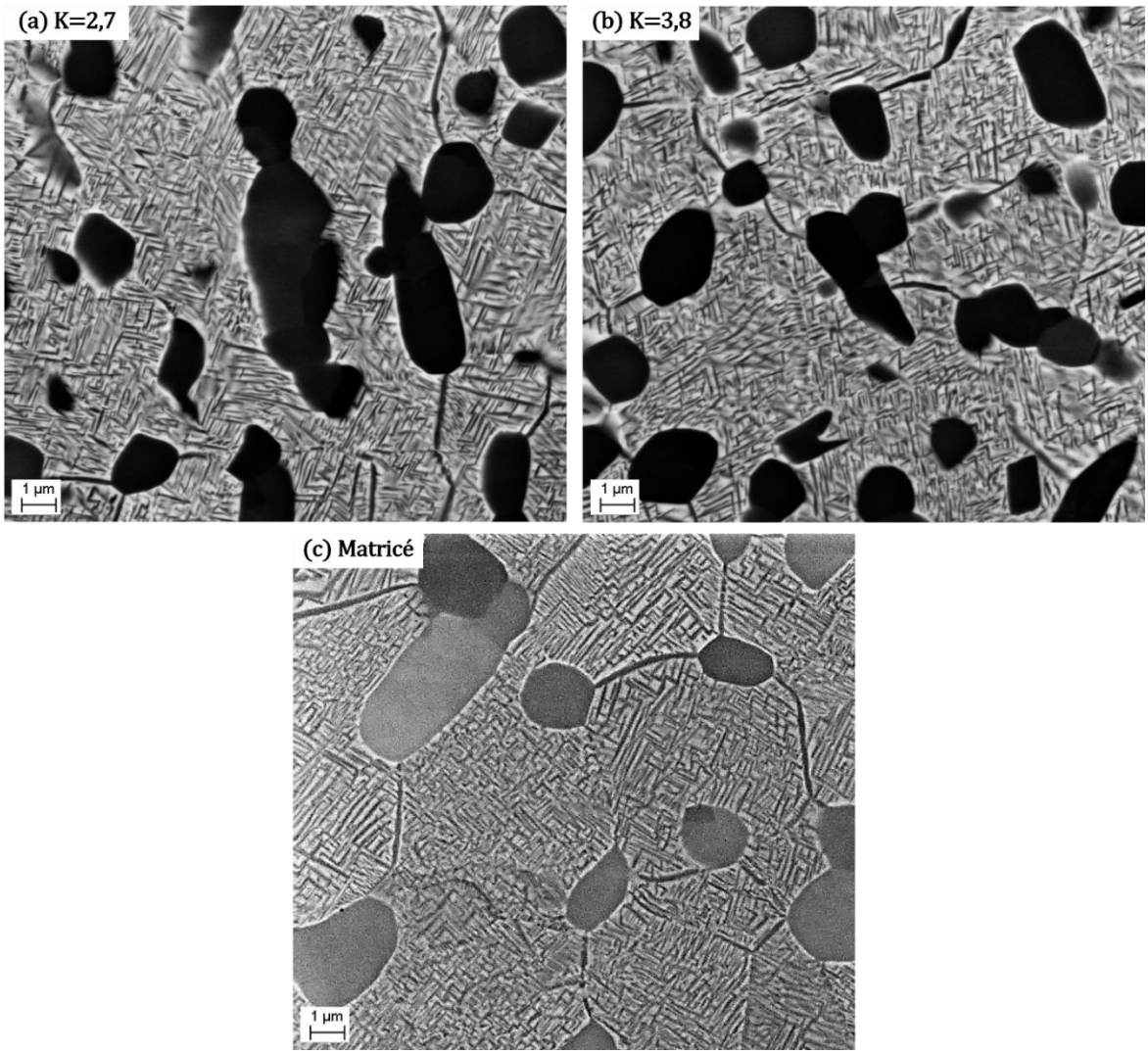


figure 4-5 : Microstructures BSE d'échantillons (a) issu de la barre forgée K=2,7, (b) issu de la barre forgée K=3,8 et (d) issu de la pièce matricée, ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C puis un revenu (600°C/8h)

Néanmoins, malgré le traitement de mise en solution, le taux de corroyage influence la microstructure finale, puisque la fraction volumique et l'état de globularisation des nodules α_P en dépendent, comme le montrent la figure 4-1 et le chapitre précédent.

Le traitement de mise en solution efface donc à priori toute l'hérédité de métastabilité, liée à l'étape de mise en forme. En effet, après mise en solution, ***la chronologie de remise à l'équilibre est identique quel que soit le taux de corroyage***, ce qui n'était pas le cas à l'issue de la mise en forme, comme montré au chapitre précédent.

Cette étude apporte donc un élément crucial dans la compréhension dans la genèse de la microstructure : ***le traitement de mise en solution efface toutes les différences d'énergie stockée dans la phase β, résultantes de l'étape de mise en form***e. Cependant, comme montré dans le chapitre précédent, ***une hérédité, provenant de la gamme de mise en forme, sur les nodules de phase α_P est conservée***. Il est donc toujours important de considérer la chaine d'élaboration dans son ensemble.

II. Etude de l'influence de la température du traitement de mise en solution sur les séquences de remise à l'équilibre

Une des conséquences directes du traitement de mise en solution est de stocker une certaine quantité de force motrice chimique dans la phase β, celle-ci est alors « utilisée » par le matériau lors du traitement de revenu pour la précipitation de la phase α_S. ***La quantité de force motrice disponible est déterminée à la fois par la température de mise en solution et par la vitesse de refroidissement***. En contrôlant la fraction volumique de nodules α_P dans la microstructure (Cf chapitre 3), la température du traitement de mise en solution conditionne la β-métastabilité et donc la force motrice disponible. Dans la suite de cette partie, résistivité et DSC sont employées pour étudier l'influence de la température du traitement de mise en solution sur les séquences de remise à l'équilibre.

II.1. Etude de traitements de mise en solution dans le domaine α+β

Dans un premier temps, trois traitements de mise en solution différents, dans le domaine α+β, sont comparés. Les températures choisies sont 800°C, 825°C et 850°C. Les courbes de résistivité des échantillons, issus des trois taux de corroyage étudiés, sont présentées en figure 4-6.

Sur la figure 4-6, le découpage en sections de température utilisé sur la figure 4-2 est réutilisé et il s'applique parfaitement aux autres températures de traitement de mise en solution. Des thermogrammes de DSC, non présentés ici, sont enregistrés avec une vitesse de montée en température de 5°C/min sur chacun de ces états de traitement de mise en solution. Leur allure est quasiment identique à ceux présentés en figure 4-2 et confirme la similitude des séquences de précipitation entre les états ST800, ST825 et ST850 pour une telle vitesse de montée en température.

L'unique différence entre les séquences de remise à l'équilibre des états ayant subi des traitements de mise en solution différents prend place dans la section 2, domaine de précipitation de la phase ω_{iso}. Alors que la résistivité électrique des états ST800 et ST825 augmente dans cette section celle de l'état ST850 diminue. Dans le cas des échantillons ayant subi un traitement de mise en solution à 850°C, la métastabilité de la phase β est très importante, car très riche en aluminium, ce qui produit un effet NTD très prononcé, et donc une forte décroissance de la résistivité. La contribution de la précipitation de la phase ω_{iso} n'est pas suffisante pour inverser la tendance de l'évolution de la résistivité, c'est-à-dire passer d'une diminution à une augmentation, et une simple rupture de pente est observée.

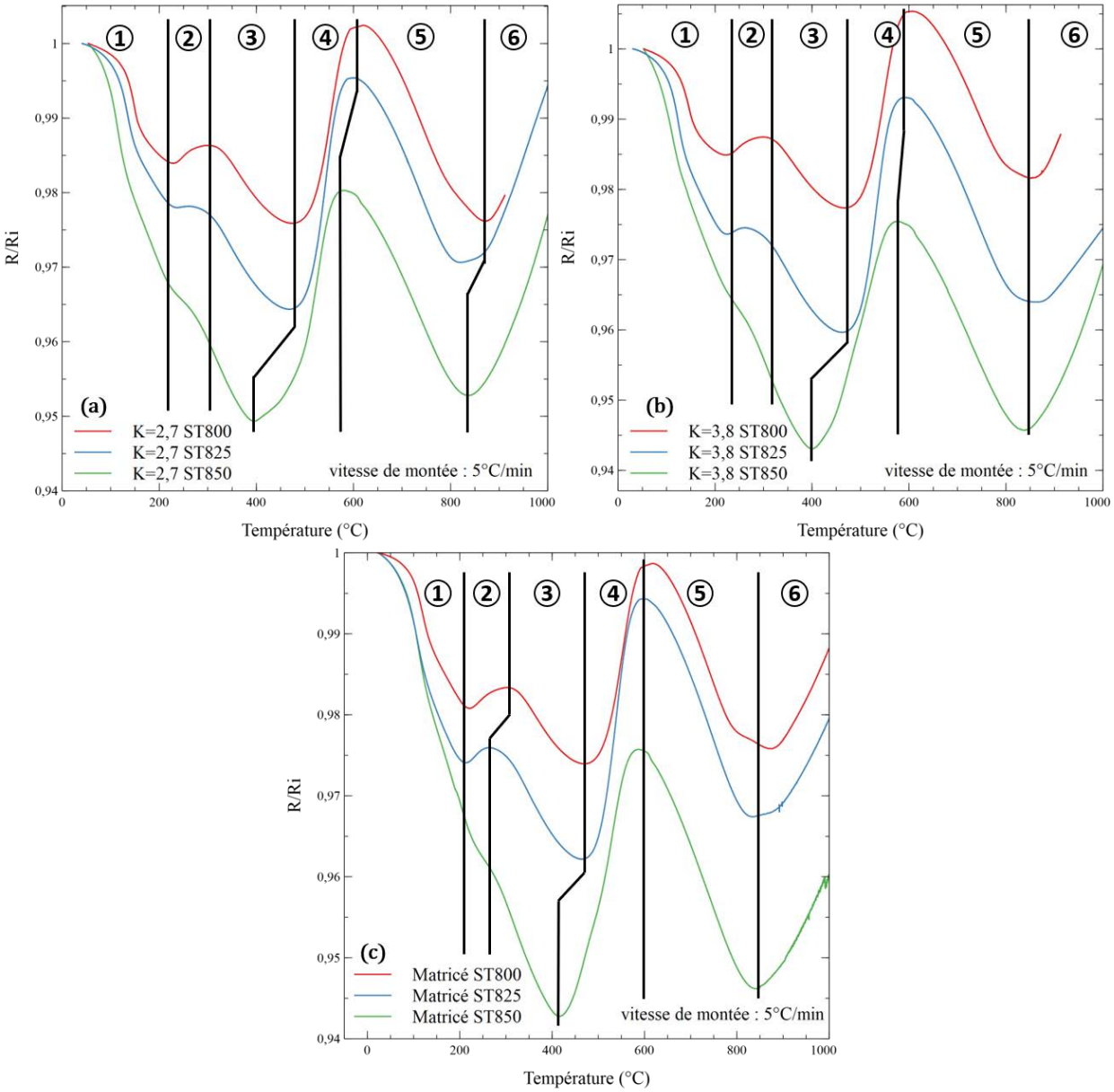


figure 4-6 : Evolution de la résistivité électrique entre 25°C et 1000°C pour des échantillons ayant subi des traitements de mise en solution à 800°C, 825°C et 850°C pour les états (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. La vitesse de montée en température est de 5°C/min

Par ailleurs, ces courbes de résistivité confirment que ***le traitement de mise en solution permet d'effacer les différences initiales de β-métastabilité, liées aux taux de corroyage***. Ainsi, quelle que soit la température de mise en solution, le taux de corroyage ne modifie pas la séquence de remise à l'équilibre.

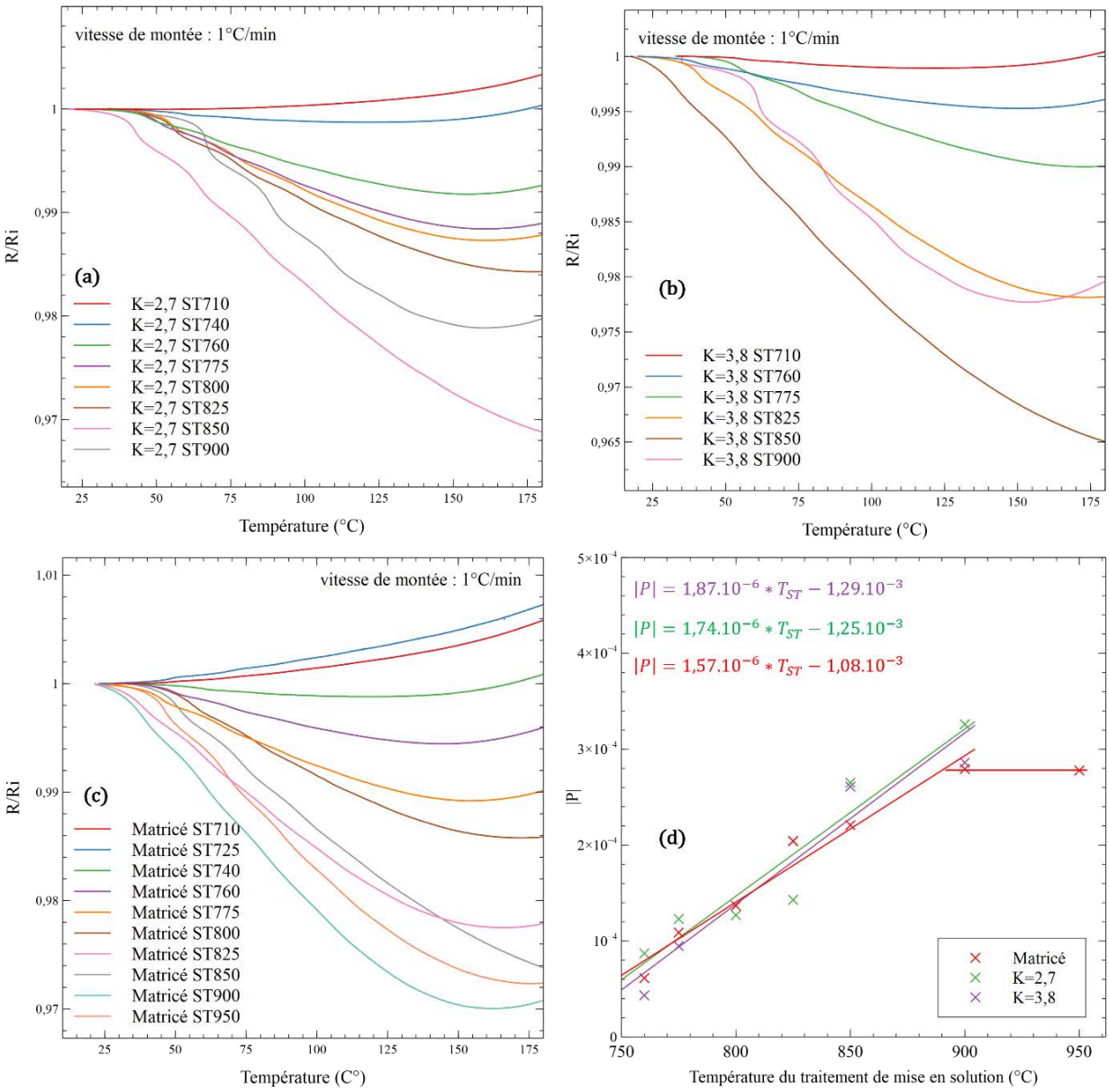
L'évolution de la résistivité dans la section 1, entre 25°C et 225°C, est directement liée à la métastabilité de la phase β de l'échantillon étudié et à la présence de phase ω_{ath}. Sur la figure 4-6, il apparait que la pente de l'effet NTD augmente avec la température du traitement de mise en solution, et donc avec la β-métastabilité. ***La quantification de l'effet NTD permet donc de monitorer le degré de métastabilité de l'alliage après la mise en solution, c'est à dire la force motrice chimique disponible.***

Néanmoins, il est difficile de calculer une pente sur les courbes présentées en figure 4-6, puisque l'évolution de la résistivité n'est pas linéaire dans la totalité du domaine. C'est la vitesse de montée de 5°C/min qui est à l'origine de la non-linéarité observée entre 25°C et 100°C. En effet, le four utilisé est calibré pour être utilisé à haute température, il rencontre donc des difficultés à suivre précisément des rampes de températures rapides dans les basses températures. Choisir une vitesse de montée de 1°C/min résout ce problème en facilitant le suivi de la consigne par le four.

II.2. Quantification de la métastabilité de la phase β

De manière à quantifier précisément la métastabilité de la phase β en fonction de la température du traitement de mise en solution, des évolutions de résistivité sont enregistrées sur sept états microstructuraux qui se distinguent par leur température de mise en solution : 710°C à 950°C. La mesure est réalisée dans le domaine entre 25°C et 180°C, après mise en solution aux différentes températures, de manière à n'évaluer que l'effet NTD relatif à chacune des évolutions microstructurales. Les courbes obtenues sont présentées en figure 4-7. L'utilisation d'une vitesse de chauffage de 1°C/min rend les courbes plus linéaires et facilite ainsi la détermination de leur pente. Les oscillations de la résistivité sur les états ST900 proviennent d'oscillations minimes de la température : la rampe de montée en température n'est pas parfaitement linéaire, ce qui peut modifier légèrement les valeurs de résistivité électrique mesurées car la mesure est extrêmement sensible. Ces oscillations sont plus marquées sur les états les plus fortement β-métastables car ce sont les plus sensibles aux faibles variations de la température.

La valeur de la pente de l'effet NTD est calculée entre 80°C et 100°C, soit sur la partie de la courbe la plus linéaire. La valeur absolue de la pente, |P|, est ensuite tracée en fonction de la température du traitement de mise en solution sur la figure 4-7.d. Cette dernière confirme la tendance observée sur les courbes de résistivité enregistrées avec une vitesse de montée en température de 5°C/min (figure 4-6). Lorsque la température du traitement de mise en solution augmente, la pente de l'effet NTD augmente également. Or, comme cet effet est imputé à la présence de phase ω_{ath}, dont la quantité dépend de la métastabilité de la phase β, ***les valeurs de pentes obtenues sont donc un moyen direct de quantifier la β-métastabilité de l'alliage Ti 555.3***.



T_{ST}	$P_{K=2,7}$ (°C^{-1})	$P_{K=3,8}$ (°C^{-1})	$P_{matricé}$ (°C^{-1})
740°C	-3,79.10^{-7}	--	-2,92.10^{-7}
760°C	-8,71.10^{-5}	-4,33.10^{-5}	-6,13.10^{-5}
775°C	-1,23.10^{-4}	-9,48.10^{-5}	-1,09.10^{-4}
800°C	-1,27.10^{-4}	--	-1,37.10^{-4}
825°C	-1,43.10^{-4}	-2,04.10^{-4}	-2,04.10^{-4}
850°C	-2,65.10^{-4}	-2,61.10^{-4}	-2,21.10^{-4}
900°C	-3,62.10^{-4}	-2,86.10^{-4}	-2,79.10^{-4}
950°C	--	--	-2,78.10^{-4}

figure 4-7 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 180°C pour différents traitements de mise en solution sur des états (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. (d) valeur absolue de la pente de l'effet NTD en fonction de la température du traitement de mise en solution. Le tableau récapitule les valeurs de pente calculées pour chaque état.

Dans la mesure où la séquence de précipitation liée au traitement de revenu dépend également fortement de l'état de β-métastabilité de l'échantillon, il est intéressant de disposer d'une telle approche, simple et reproductible, de quantification de la force chimique disponible pour la formation de la microstructure finale. Cette partie de notre travail sera également un atout, lorsque les propriétés mécaniques de l'alliage Ti 555.3 seront étudiées, permettant alors de prédire l'échelle de précipitation de la phase α_S et par conséquent d'aider à la prédiction des états qui présenteront le meilleur niveau de résistance mécanique

Les régressions linéaires effectuées sur les valeurs de pente en fonction de la température du traitement de mise en solution (figure 4-7.d) montrent une évolution quasiment similaire de l'effet NTD avec le traitement de mise en solution pour les trois taux de corroyage, et donc quel que soit le taux de phase α_P.

Si la température de mise en solution influence la métastabilité de la phase β, la vitesse de refroidissement lors du traitement de mise en solution est également déterminante. La figure 4-4 l'illustre bien, puisque la pente de l'effet NTD dans le cas d'un échantillon trempé à l'eau est plus importante que celle d'un échantillon refroidi lentement.

Ces résultats sont en accord avec la bibliographie [11–15], qui montre indirectement, c'est-à-dire sans recourir à une quantification comme le permet la résistivité électrique, que la métastabilité de la phase β dépend de la température de mise en solution et de la vitesse de refroidissement.

Pour l'état matricé, une courbe de résistivité sur un échantillon ayant subi un traitement de mise en solution à 950°C est réalisée pour détecter d'éventuelles modifications de la β-métastabilité pour les traitements de mise en solution conduits au-dessus de la température T_β. La figure 4-8 présente une comparaison de l'effet NTD pour deux traitements de mise en solution dans le domaine β. Il s'avère que, dans ce cas, la pente de l'effet NTD n'est plus dépendante de la température de mise en solution. Ce résultat montre que ***la β-métastabilité est une donnée qui dépend principalement de la composition chimique de la phase β après la trempe***. Elle atteint une valeur maximale au passage de la température T_β puis ne dépend alors plus que de la vitesse de refroidissement.

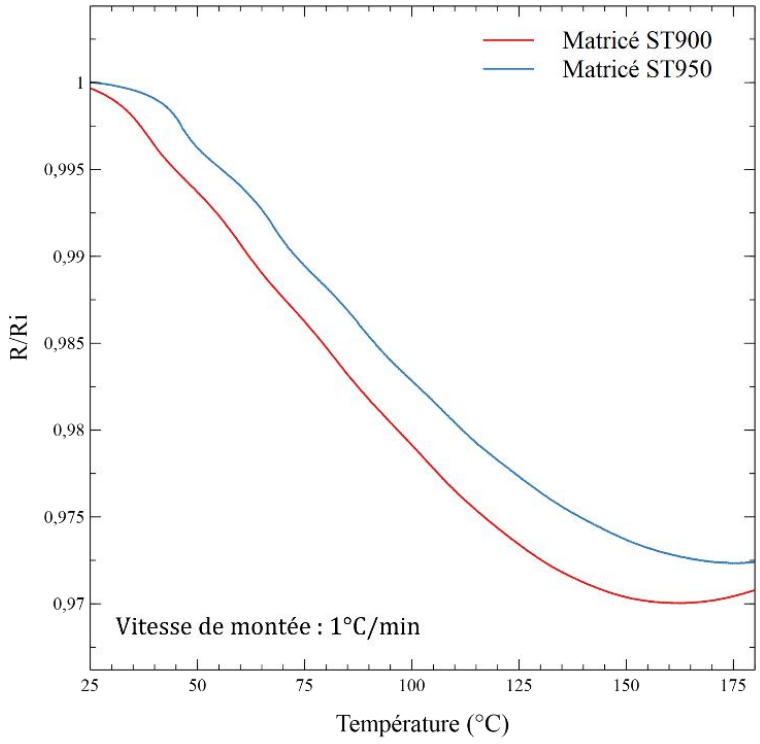


figure 4-8 : Evolution de la résistivité entre 25°C et 180°C pour deux traitements de mise en solution dans le domaine β sur l'état matricé.

Il est également important de noter que l'effet NTD n'est pas observé pour tous les traitements de mise en solution étudiés puisque les courbes de résistivité des états ST710 et ST725 (sur l'état matricé uniquement) montrent une augmentation de la résistivité électrique dans ce domaine et non une baisse. Cette observation, qui est retrouvée quel que soit le taux de corroyage, indique que la composition chimique de la phase β, des états traités à 710°C, ne permet plus la précipitation de la phase ω_{ath} lors de la trempe. Il faut noter que, pour l'état matricé, les états ST710 et ST725 conduisent à deux pentes positives identiques, indiquant que celles-ci ne marquent pas un phénomène particulier. La figure 4-9 présente la microstructure correspondante pour un échantillon issu de la pièce matricée et la compare à elle d'un état traité à 760°C.

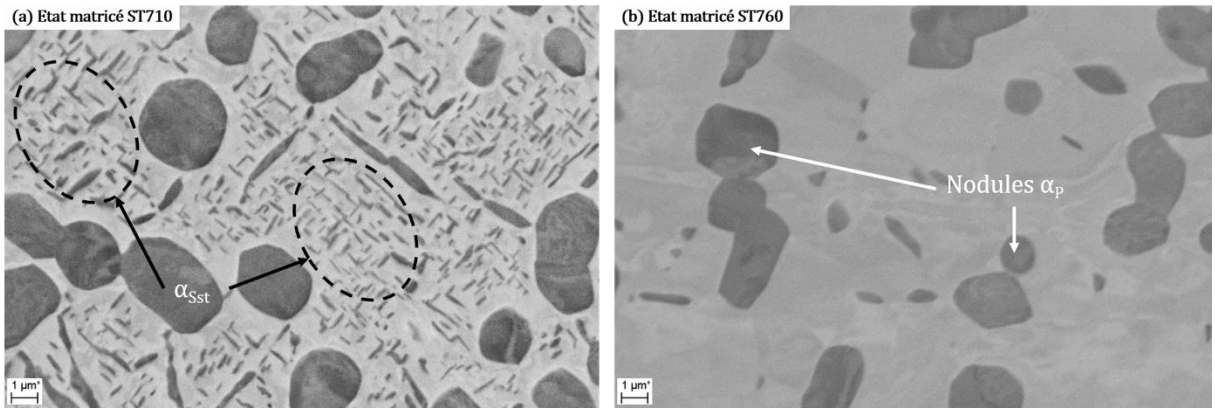


figure 4-9 : Microstructures BSE d'un échantillon matricé ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 710°C et (b) à 760°C

Les micrographies montrent que le traitement de mise en solution à 710°C ne conduit pas à une matrice 100% β, puisqu'une phase α sous forme d'aiguilles est alors observable. Pour rappel, les évolutions de résistivité électrique sur états bruts de réception (figure 2-10) montrent

l'existence d'une précipitation de phase α_S entre 400°C et 500°C lors d'une montée en température simulant le traitement de mise en solution. Au-delà de 500°C, les phases α_S et α_P se dissolvent progressivement jusqu'à ce que la température T_β soit atteinte. Dans le cas d'un traitement de mise en solution plus conventionnel, c'est-à-dire entre 760°C et 850°C, la dissolution de la phase α_S, précipitant lors de la montée en température du traitement, est complète comme en atteste la figure 4-9.b. A l'issue d'un tel traitement de mise en solution, une microstructure composée de nodules α_P dispersés dans une matrice 100% β est obtenue. En revanche, ***pour un traitement de mise en solution à 710°C, l'alliage Ti 555.3 est dans un domaine bi-cinétique où la fraction de phase α_S n'est pas nulle***. Ainsi, en fin de traitement, il reste une phase α_S, appelée par convention α_{Sst}, au sein de la matrice qui est visible sur la figure 4-9.a. L'appellation α_{Sst} est utilisée pour différencier cette phase, se formant lors du traitement de mise en solution, de la phase α_S qui précipite lors du traitement de revenu.

II.3. Changement de séquence pour un traitement de mise en solution dans le domaine β

Si d'un point de vue industriel, l'étude d'états traités dans le domaine β n'a que peu d'intérêt, car l'alliage Ti-5553 est principalement utilisé dans la microstructure bimodale, elle se révèle particulièrement intéressante dans le cadre de la compréhension de la genèse de la microstructure. En effet, une maximisation de la force motrice chimique disponible permet l'accès à toutes les séquences de précipitation envisageables pour un alliage donné.

Les séquences de transformation, lors d'une montée en température (à 5°C/min) après un traitement de mise en solution préalable, sont caractérisées par résistivité et DSC. Pour ne pas surcharger les figures, les états ST900 ne sont comparés directement qu'avec les états ST800, qui ont un comportement similaire aux états ST825 et ST850, comme observé sur la figure 4-6. La figure 4-10 présente ces comparaisons pour chacun des taux de corroyage considérés depuis le début de cette étude.

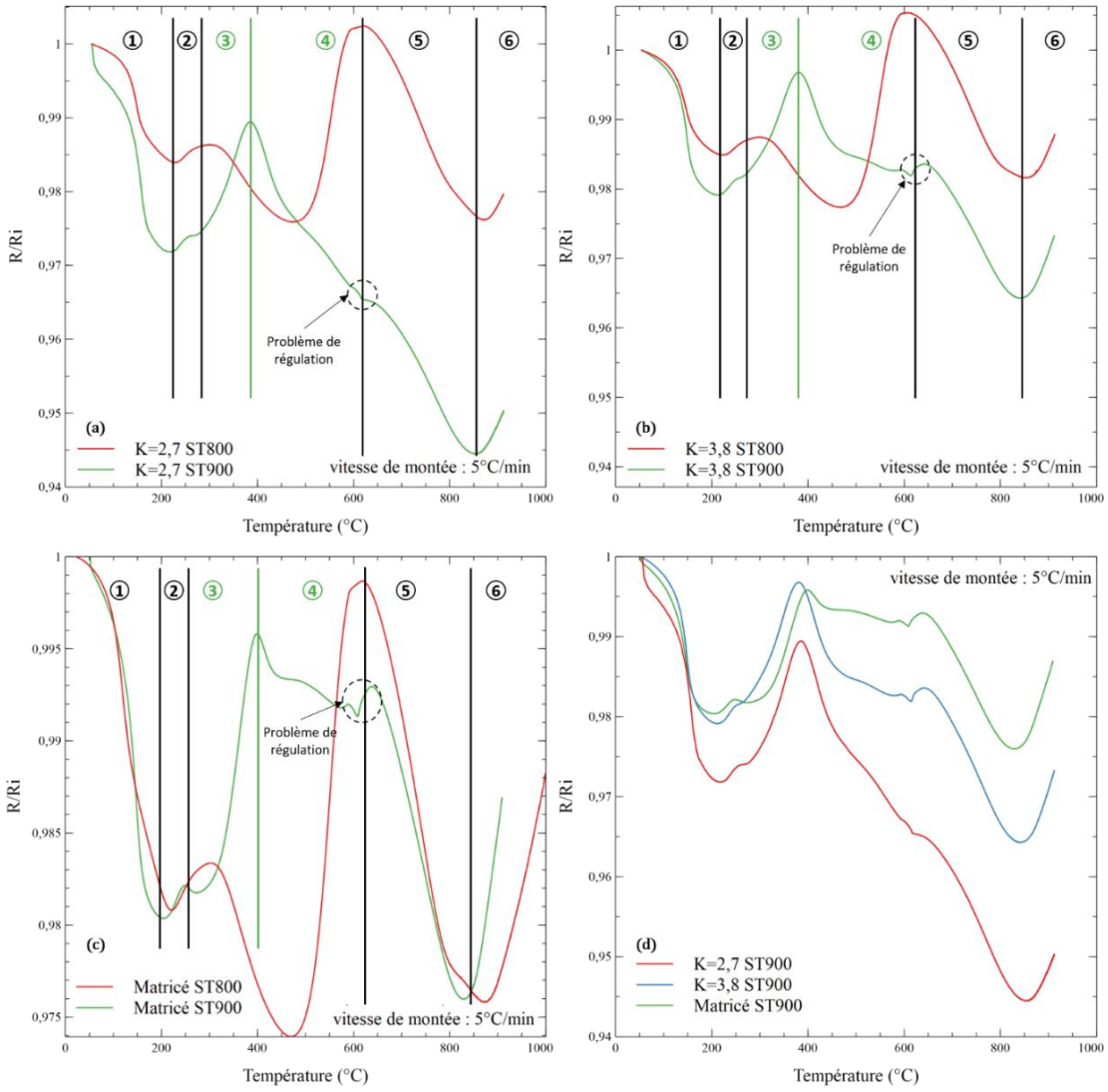


figure 4-10 : Evolutions de la résistivité électrique entre 25°C et 900°C pour des états ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C ou à 900°C pour des échantillons (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. (d) comparaison des trois taux de corroyage pour des états traités dans le domaine β

Les thermogrammes présentés en figure 4-11 sont obtenus sur des échantillons issus des trois taux de corroyage considérés, après un traitement de mise en solution à 900°C, c'est-à-dire dans le domaine β. La vitesse de montée en température est fixée à 5°C/min de manière à être identique à celle mise en œuvre pour les courbes de résistivité.

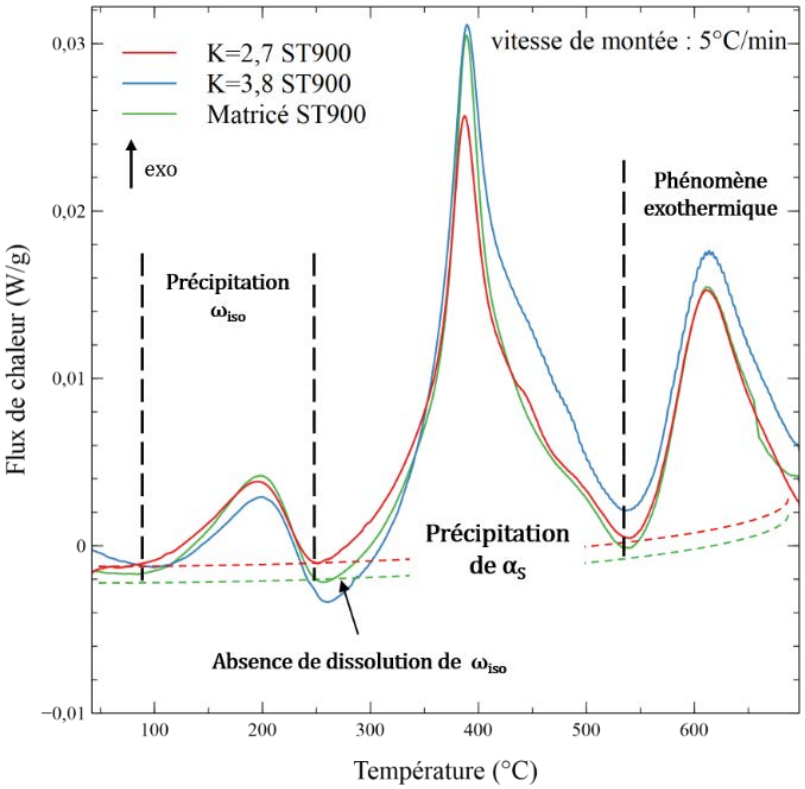


figure 4-11 : Thermogrammes, pour des échantillons ayant subi un traitement de mise en solution à 900°C pendant 2h issus de pièces forgées et matricées, obtenus par DSC à 5°C/min

Le découpage en domaine de température des courbes de résistivité facilite la comparaison des états. Un code couleur est utilisé sur la figure 4-10 pour mettre en avant les points communs et les différences entre les états traités dans le domaine β et ceux traités dans le domaine α+β. Les droites et les numéros noirs délimitent les sections où les résistivités électriques des deux états présentent la même évolution, alors que ceux en vert correspondent aux évolutions différentes.

II.3.a. Les transformations communes aux deux états

La figure 4-10 montre que dans les deux premières sections de températures, les états ST800 et ST900 ont un comportement strictement similaire. En premier lieu, nous observons une baisse de la résistivité électrique jusqu'à 225°C : c'est l'effet NTD qui a déjà été présenté à plusieurs reprises.

Ensuite, après l'effet NTD, la résistivité augmente pour les deux états entre 225°C et 275°C. Cette augmentation est causée par la précipitation de la phase ω_{iso}, comme expliqué à partir de la figure 4-2. Le thermogramme de la figure 4-11 présente un signal exothermique dans ce domaine de température ce qui confirme la précipitation de la phase ω_{iso}.

Au-delà de 275°C, les deux états ne retrouvent un comportement similaire qu'à partir de 610°C, température à laquelle commence la coalescence puis la dissolution de la phase α_S, associée à une décroissance de la résistivité. La dissolution de la phase α_S se poursuit jusqu'au transus β, au-delà duquel la résistivité électrique augmente ensuite de manière linéaire à cause de l'augmentation de l'agitation thermique avec la température.

II.3.b. Les transformations spécifiques à l'état traité dans le domaine β

Les différences d'évolution de la résistivité entre les états ST800 et ST900 apparaissent entre 275°C et 610°C, plage de températures correspondant à la séquence de précipitation de la phase α_S. Le chemin de précipitation emprunté dépendant très fortement de la métastabilité de la phase β, il est cohérent d'observer de telles différences entre l'état ST800 et ST900, dont les β-métastabilités sont très différentes, comme le montre la figure 4-7.

Deux chemins de précipitation peuvent être identifiés : un à « basse » température et un à « haute température ». L'activation de l'un ou de l'autre dépend de la quantité de phase ω_{iso} disponible, et donc de la β-métastabilité. Lorsque de nombreux précipités de phase ω_{iso} sont présents dans la microstructure la phase α_S peut précipiter directement à partir de ceux-ci, comme le montre la littérature [4,16,17]. Cette ***précipitation hétérogène particulière correspond au chemin de précipitation « basse » température***, observé sur l'état ST900, et se fait au détriment de la précipitation « haute » température. Pour les états ST800, la quantité de phase ω_{iso} n'est pas suffisante et c'est la ***précipitation homogène à « haute » température*** qui se produit.

Sur les courbes de résistivité des états thermiques ST900, le passage par le chemin de précipitation « basse » température se traduit par l'absence de la décroissance de la résistivité (entre 275°C et 380°C) associée à la dissolution de la phase ω_{iso}. A la place, la résistivité augmente, signe de la précipitation de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso}. Les thermogrammes sont en accord avec ce résultat, puisqu'aucun pic endothermique n'est observé dans ce domaine de température.

Dans la suite de ce travail, la précipitation de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso} est appelée précipitation « basse » température, notée BT, alors que la précipitation homogène « classique » de la phase α_S est appelée précipitation « haute » température, notée HT.

Entre 380°C et 610°C (section 4), la résistivité électrique diminue ce qui traduit une diminution du nombre d'interfaces au sein du matériau. La température étant trop faible pour que la dissolution de la phase α_S commence, il est plus probable que ce soit un phénomène de coalescence des précipités α_S qui conduise à la baisse de résistivité observée.

Pour confirmer l'existence de ce phénomène de coalescence, des échantillons prélevés dans la barre forgée K=2,7 subissent un traitement de mise en solution à 900°C suivi d'un maintien de deux heures à 550°C, 600°C où 650°C. La vitesse de montée pour atteindre ces températures est de 5°C/min. La figure 4-12 révèle les microstructures pour ces trois états thermiques.

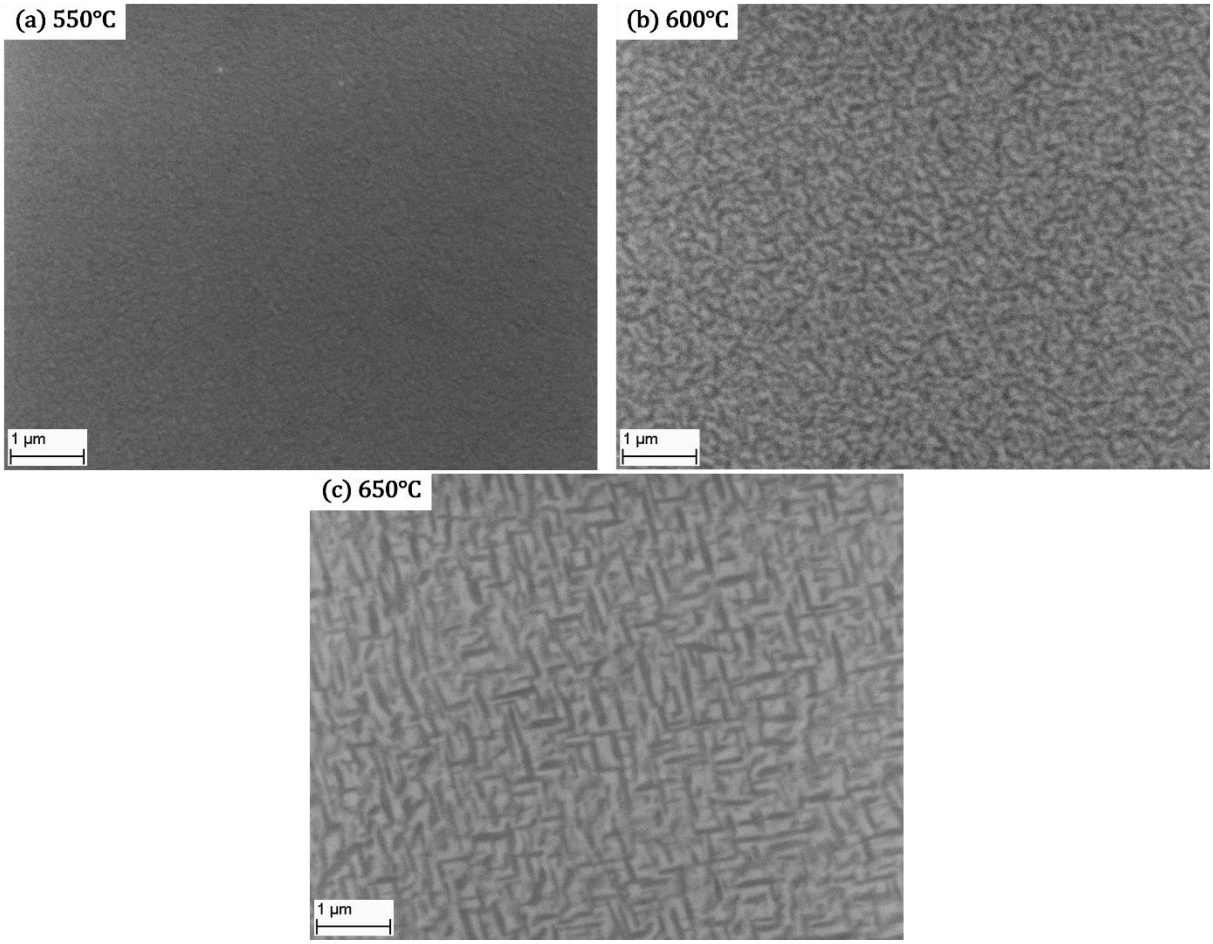


figure 4-12 : Microstructures BSE d'échantillons ST900 ayant subi un maintien pendant 2h à (a)550°C, (b) 600°C et (c) 650°C

Pour un maintien en température à 550°C (figure 4-12.a), la précipitation de la phase α_S est tout juste identifiable tellement elle est fine et dense. La finesse de la microstructure est telle que la phase α_S n'est pas visible au MEB avant 550°C. Après un maintien à 600°C, la phase α_S est moins fine et plus facilement visible bien que la morphologie des précipités reste non identifiable. II apparait également que la phase β est saturée en phase α_S. Leur croissance est de fait stériquement impossible. Les fractions volumiques des phases α et β ont atteint l'équilibre thermodynamique. Le seul moyen de réduire l'énergie interne du matériau est de réduire la quantité d'interface par un phénomène de coalescence. Effectivement, après un maintien à 650°C, la taille des précipités α_S a encore augmenté et leur morphologie devient discernable, sous la forme d'aiguilles. C'est le signe qu'il y a coalescence de la microstructure, entre 550°C et 650°C, expliquant la baisse de résistivité mesurée expérimentalement dans la section 4.

Le phénomène exothermique, visible sur le thermogramme de la figure 4-11 entre 550°C et 670°C, est surprenant car aucune précipitation n'est observée par résistivité dans ce domaine de température. De plus, les microstructures de la figure 4-12 montrent que la phase α_S est déjà présente lorsque la température atteint 550°C. Nous pouvons alors supposer que le pic exothermique entre 550°C et 670°C, observé sur les thermogrammes de la figure 4-11, corresponde à la coalescence de la phase α_S.

Les deux chemins de précipitation sont en compétition et cela se retrouve sur les échelles finales de la microstructure. Malgré une phase de coalescence de la phase α_S, le chemin de précipitation BT conduit à une précipitation beaucoup plus fine, comme le montre la figure 4-13.

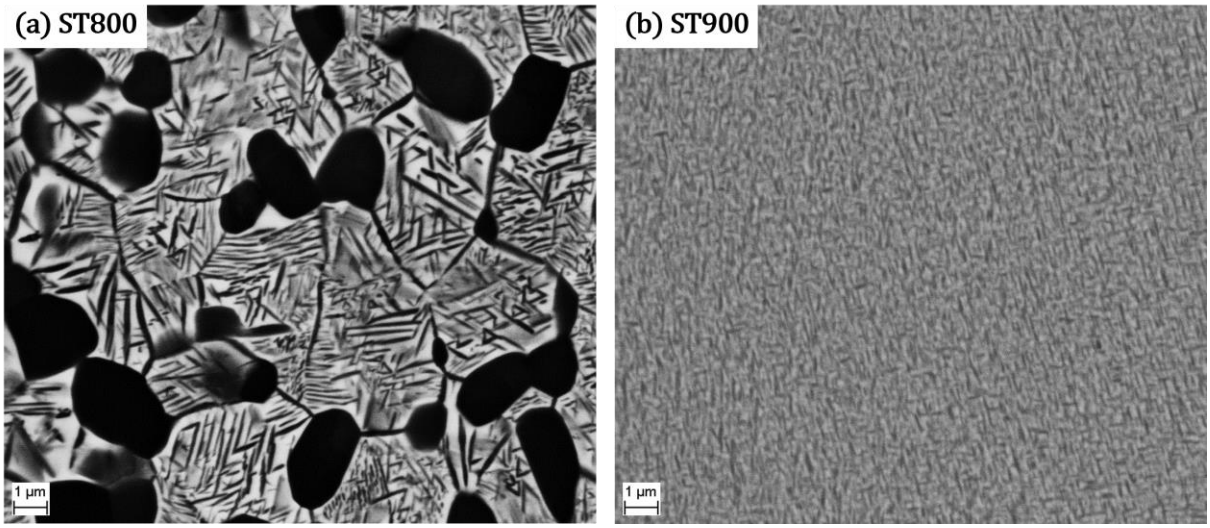


figure 4-13 : Microstructures BSE d'échantillons de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 800°C et (b) à 900°C puis un traitement de revenu identique (600°C/8h).

Pour conclure, la séquence de remise à l'équilibre lors d'une montée en température à 5°C/min d'échantillons ayant subi un traitement de mise en solution dans le domaine β peut être résumée de la façon suivante :

- Entre 25°C et 225°C : effet NTD dû à la présence de phase ω_{ath}
- Entre 225°C et 275°C : précipitation de la phase ω_{iso}
- Entre 275°C et 380°C : précipitation de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso}
- Entre 380°C et 620°C : coalescence de la phase α_S
- Entre 620°C et T_β : fin de la coalescence et dissolution des phases α_S et α_P

II.4. Influence du degré de β-métastabilité des états mis en solution sur les microstructures finales

La température de mise en solution permet de contrôler la β-métastabilité de l'alliage. Lorsque cette température franchit le transus β, un nouveau chemin de précipitation devient accessible, conduisant à une microstructure plus fine, comme visible sur la figure 4-13. La question qui se pose alors porte sur ***l'influence de la température de mise en solution sur les microstructures finales***, lorsque celle-ci est inférieure à la température de transus β.

Dans un premier temps, les microstructures sont étudiées à iso traitement de revenu : le seul paramètre qui varie pour les micrographies de la figure 4-14 est la température de mise en solution. Le traitement de revenu réalisé est conduit à 600°C pendant huit heures avec une vitesse de montée de 5°C/min.

Les microstructures montrent une précipitation de la phase α_S de plus en plus dense et de plus en plus fine à mesure que la température du traitement de mise en solution augmente. Pour une telle vitesse de montée, les courbes de résistivité ne montrent pas de différence entre les états ST760, ST800, ST825 et ST850 au niveau des séquences de précipitation. Pourtant, les microstructures témoignent d'une précipitation dont la finesse dépend de la température de mise en solution. La séquence de précipitation, observée en résistivité, n'est modifiée que lorsque cette température est de 900°C. Ainsi, ce n'est pas une différence de mode de précipitation qui est responsable des différentes tailles de microstructures entre les états traités à une température

inférieure à T_β. En revanche, même s'ils montrent une séquence de précipitation identique, leur β métastabilité n'est pas du tout similaire comme le montre l'intensité de l'effet NTD de la figure 4-7. L'augmentation de la β métastabilité avec la température du traitement de mise en solution peut expliquer les différences de microstructures observées. ***Lorsque la β métastabilité augmente, la concentration en éléments α-gènes dans la matrice β croît, ce qui facilite la précipitation de la phase α_S***, puisque la phase β est plus loin de son état d'équilibre. Il y a alors une force motrice chimique importante pour la précipitation de la phase α_S, ce qui conduit à une précipitation plus dense.

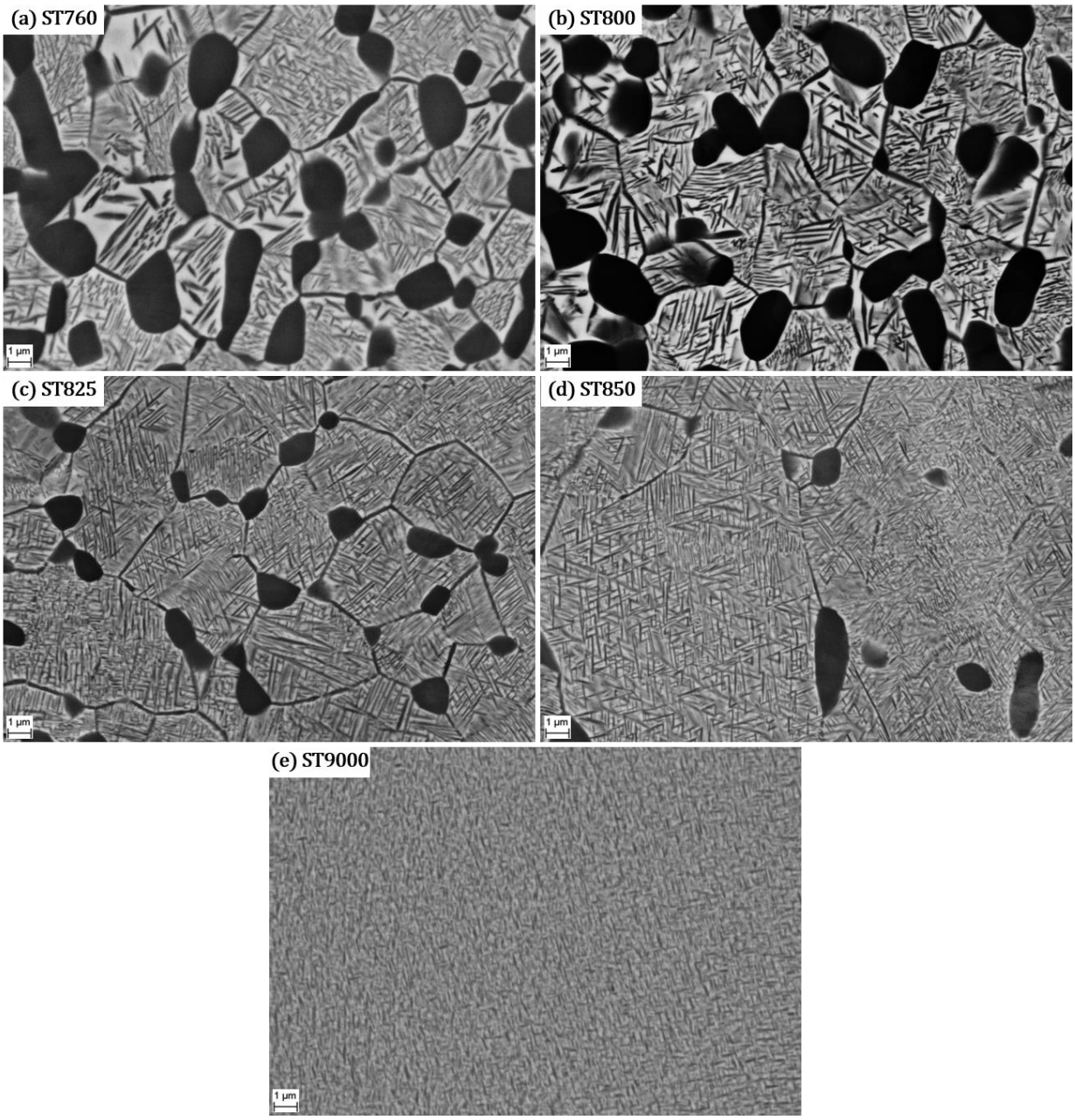


figure 4-14 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 760°C, (b) 800°C, (c) 825°C, (d) 850°C, (e) 900°C puis un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée de 5°C/min

Les essais de résistivité ont montré que le ***changement de séquence de précipitation s'opère lorsque les échantillons sont traités dans le domaine β : un phénomène de précipitation basse température, assisté par la présence de la phase ω_{iso}, devient accessible***. La figure 4-14.e montre une précipitation encore plus fine que celle de l'état ST850, mais c'est ici

une différence dans l'arrangement des précipités dans la matrice qui vient prouver la présence d'un mode de précipitation différent. Les aiguilles de phase α_S, dans le cas d'un traitement de mise en solution dans le domaine α+β, s'arrangent selon des triangles (aspect de type Widmanstätten) alors que dans le cas d'échantillons traités dans le domaine β elles s'arrangent selon deux directions perpendiculaires. Ces différences d'arrangement sont schématisées sur la figure 4-15 pour simplifier la compréhension.

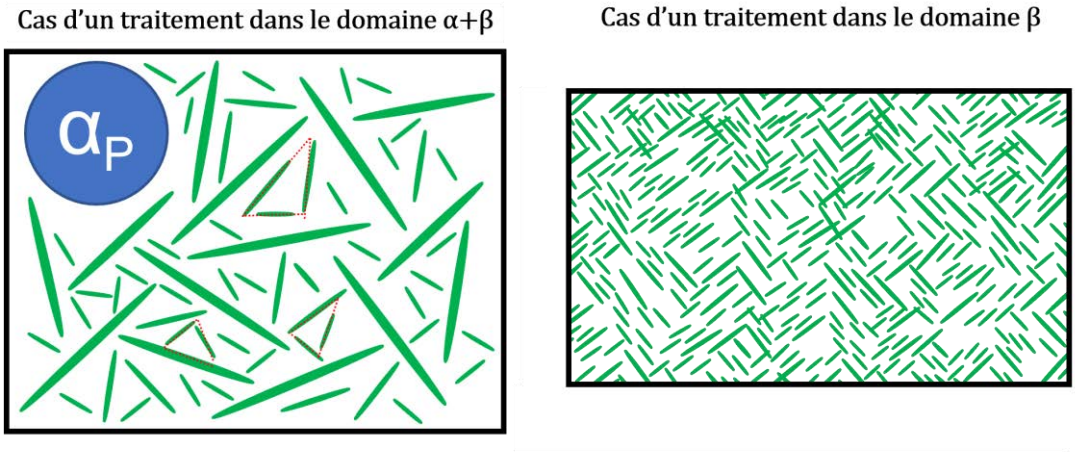


figure 4-15 : Schéma de l'arrangement de la précipitation de la phase α_S dans le cas d'un traitement de mise en solution dans le domaine α+β ou dans le domaine β

La différence de morphologie de la phase α_S peut résider dans le fait que, dans le deuxième cas (ST900), on assiste à un phénomène de précipitation hétérogène « basse » température passant par la phase ω_{iso} directement alors que dans les autres cas cette séquence ne se développe pas.

III. Etude de l'interdépendance entre les traitements de mise en solution et de revenu

L'étude de l'influence de la température de mise en solution sur les séquences de remise à l'équilibre a montré ***l'existence d'une compétition entre deux précipitations, à « basse » et à « haute » température***. De plus, les échelles des microstructures finales dépendent fortement de l'état de β-métastabilité de l'alliage. Il est alors intéressant de se demander si la microstructure finale est déterminée à l'issue de la mise en solution, puisqu'elle fixe la β-métastabilité, ou si le traitement de revenu peut encore la modifier.

Pour cela, cette partie de notre travail porte sur l'étude de l'interdépendance qui existe entre les paramètres respectifs des deux traitements thermiques finaux. De nombreux travaux montrent que les traitements de mise en solution et de revenu sont indissociables, car le dernier dépend de la force motrice disponible stockée à l'issue du premier [1,2,10,11,18–21]. Les résultats de ces études portent sur l'observation des microstructures obtenues en modifiant les paramètres des traitements thermiques. L'objectif de cette partie n'est pas de refaire ce travail à l'identique, mais plutôt d'y apporter une contribution originale en étudiant les séquences de précipitation, par des mesures de résistivité lors d'une montée en température simulant le traitement de revenu et ceci à partir d'états microstructuraux, mis en solution, différents.

Les paramètres expérimentaux relatifs aux traitements thermiques qui sont étudiés dans cette partie sont donc :

- La température du traitement de mise en solution (les échantillons sont ensuite tous trempés à l'eau)
- La vitesse de montée en température lors du traitement de revenu

III.1. Etude des évolutions microstructurales au revenu pour une vitesse de chauffage lente (1°C/min)

Par rapport à la figure 4-6 et à la figure 4-10, trois nouveaux traitements de mise en solution à des températures plus basses que les conditions industrielles (710°C, 760°C et 775°C) sont rajoutés pour avoir une vision d'ensemble de l'influence de la température de ce traitement sur la séquence de remise à l'équilibre. Les courbes de résistivité obtenues pour une vitesse de chauffage de 1°C/min sont présentées en figure 4-16.

La comparaison des courbes de résistivité obtenues montre des évolutions de résistivité identiques, pour les trois taux de corroyage étudiés, quelle que soit la température du traitement de mise en solution. De légères variations d'amplitudes peuvent être observées. Il est difficile de les interpréter à ce stade de l'étude. Pour chaque taux de corroyage étudié, les mêmes tendances sont clairement observées avec une évolution cohérente de l'effet NTD en fonction de la température de mise en solution utilisée. Ainsi, notre conclusion selon laquelle la mise en solution permet d'effacer les différences de β-métastabilité héritées de la mise en forme est ici de nouveau vérifiée.

Les mises en solution étudiées peuvent, à partir de ces courbes, être séparées en trois groupes selon le chemin de précipitation emprunté.

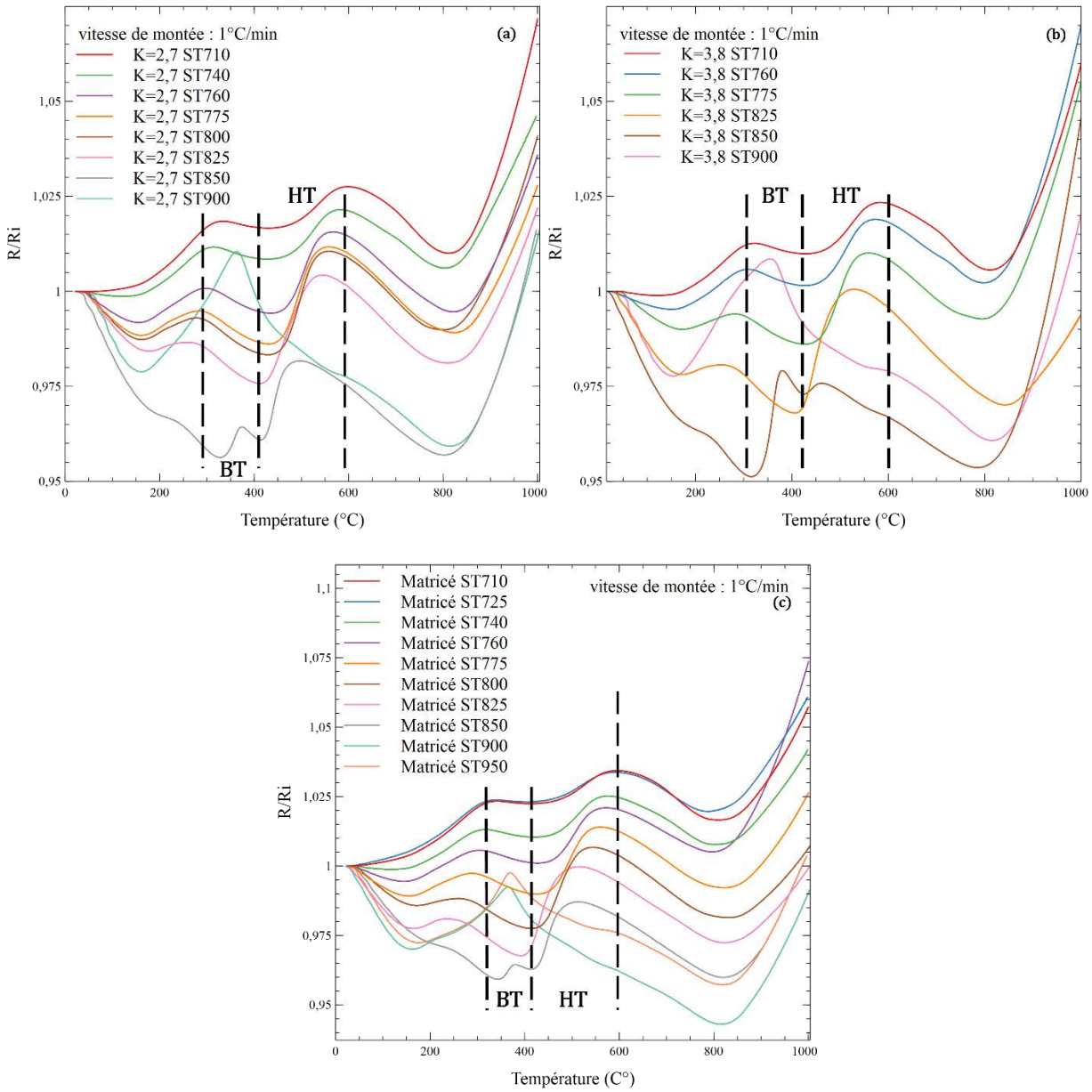


figure 4-16 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C après différents traitements de mise en solution sur des échantillons (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. Les abréviations BT et HT font référence respectivement à la précipitation Basse Température et à la précipitation Haute Température

III.1.a. Chemin de précipitation « haute » température

Pour les états de plus faible β-métastabilité, c'est-à-dire ceux dont la température de mise en solution est inférieure à 850°C, c'est le chemin classique de précipitation « haute » température qui est emprunté.

Comme expliqué précédemment, une température de 710°C et de 725°C lors du traitement de mise en solution conduit à un mélange de phase α_{Sst} et de phase β. Cela a pour conséquence de supprimer la précipitation de la phase ω_{ath} et justifie que l'effet NTD ne soit pas observé, ce qui conduit à la simple augmentation de la résistivité avec la température par augmentation de l'agitation thermique. En revanche, à partir de 300°C, ces états retrouvent des évolutions de résistivité strictement identiques à celles déjà observées sur la figure 4-2.

Les états ST740, ST760, ST775, ST800 et ST825 montrent des évolutions de résistivité strictement identiques à ce qui a été présenté en détail à partir de la figure 4-6. Ainsi, ***pour une température de traitement de mise en solution comprise entre 760°C et 825°C, la séquence de remise à l'équilibre n'est pas influencée par la réduction de la vitesse de montée en température***.

En plus de l'effet NTD, la quantité de force motrice disponible est également signée par une légère variation des températures de pics de précipitation, comme le montre la figure 4-17. Ceux-ci se décalent vers les basses températures lorsque la température T_{ST} est augmentée, ce qui montre que les cinétiques de transformations sont accélérées lorsque la force motrice chimique disponible est grande.

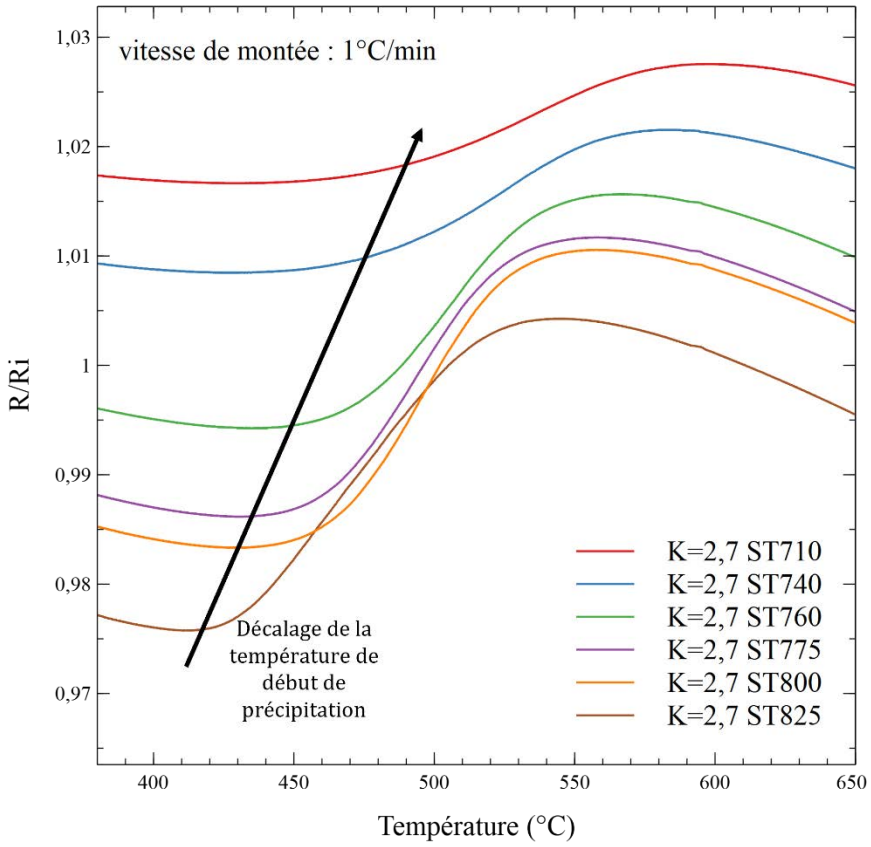


figure 4-17 : Evolutions de la résistivité entre 380°C et 650°C (zoom de la figure 4-16) après différents traitements de mise en solution pour des échantillons issus de la barre forgée K=2,7.

La figure 4-18 compare les microstructures, de trois états de métastabilité différents, obtenus après un traitement de revenu avec une vitesse de montée de 1°C/min ou de 5°C/min. Cette figure apporte une information nouvelle sur l'influence de la vitesse de montée lors du revenu. En effet, la précipitation plus fine est obtenue pour la vitesse de montée la plus lente.

Par ailleurs, l'effet de la température du traitement de mise en solution sur le raffinement de la microstructure est conservé pour une vitesse de montée en température plus lente. Comme sur la figure 4-14, la précipitation de phase α_S est de plus en plus fine à mesure que la température du traitement de mise en solution, et donc la métastabilité de la phase β, augmente.

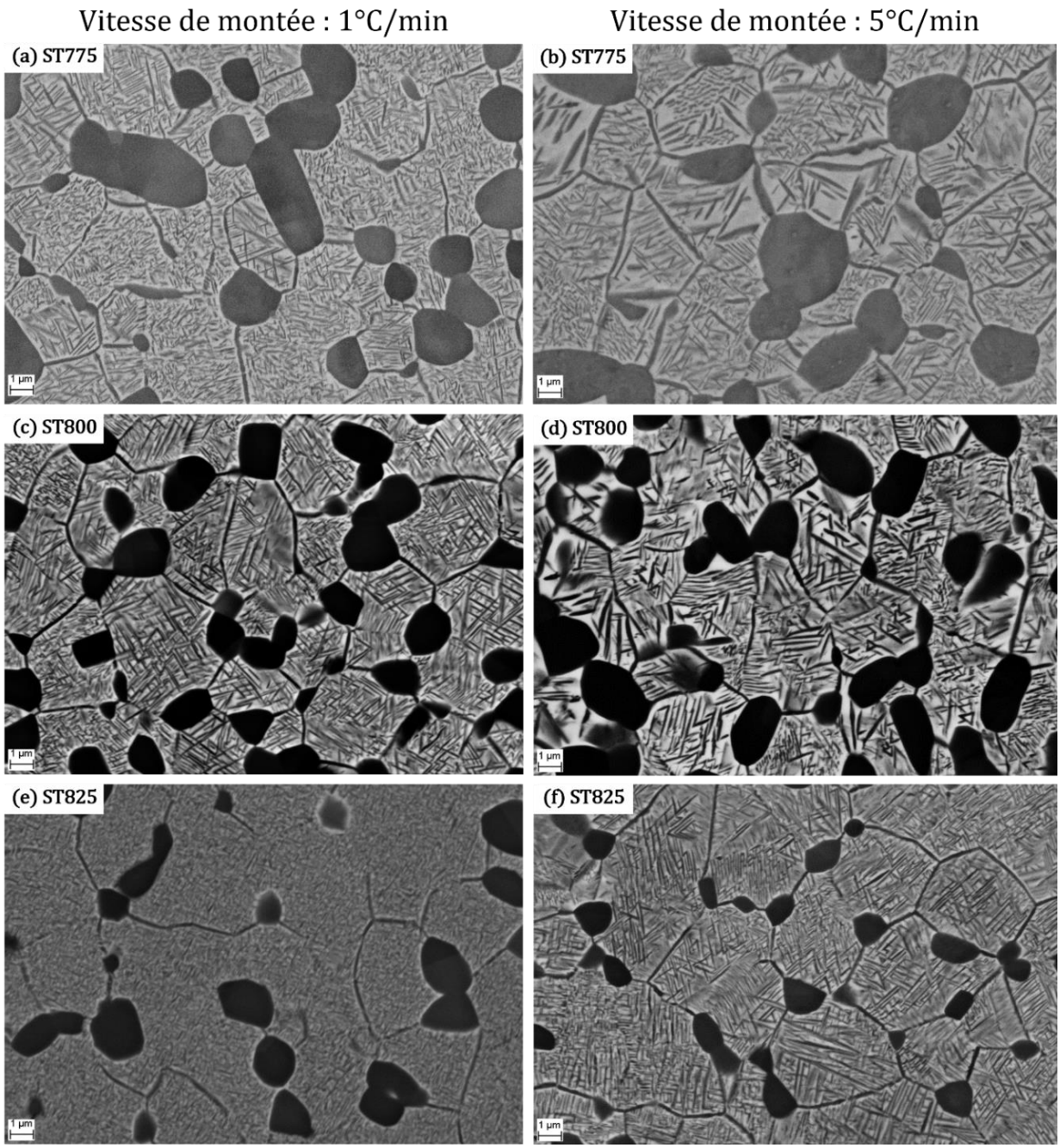


figure 4-18 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à (a, b) 775°C, (c et d) 800°C et (e et f) 825°C puis un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée de (a, c et e) 1°C/min, (b, d et f) 5°C/min

III.1.b. Chemin de précipitation « basse » température

Lorsque le traitement de mise en solution est réalisé dans le domaine β, à 900°C, une vitesse de montée de 1°C/min conduit à une remise à l'équilibre selon le chemin de précipitation « basse » température. Ainsi, pour cet état, une diminution de la vitesse de montée n'entraine pas non plus une modification du chemin de précipitation.

La figure 4-19 présente les microstructures obtenues après traitement de mise en solution, à 900°C, et de revenu (600°C/8h) pour deux vitesses de montée. Comme pour les autres états de mise en solution, la finesse de la précipitation α_S augmente lorsque la vitesse de montée diminue.

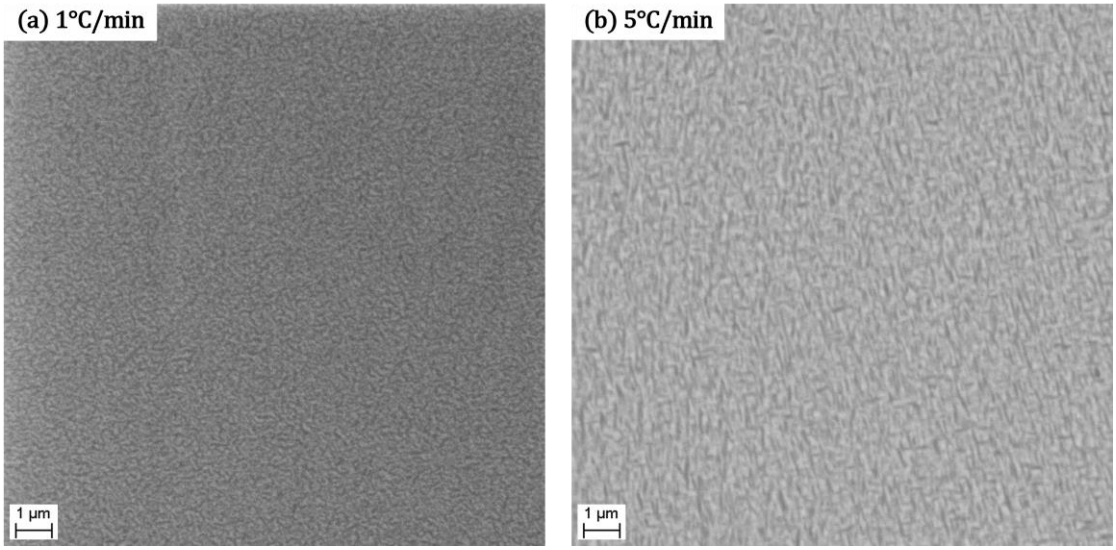


figure 4-19 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à 900°C pendant deux heures puis un traitement de revenu (600°C/8h) avec une vitesse de montée de (a) 1°C/min et (b) 5°C/min

III.1.c. Compétition entre le chemin de précipitation « basse » et « haute » température

Les état mis en solution à 850°C montrent une séquence de précipitation de la phase α_S tout à fait particulière, puisqu'elle se décompose en deux phénomènes. Afin de faciliter l'analyse, les courbes de résistivité de ces états sont rassemblées sur la figure 4-20.

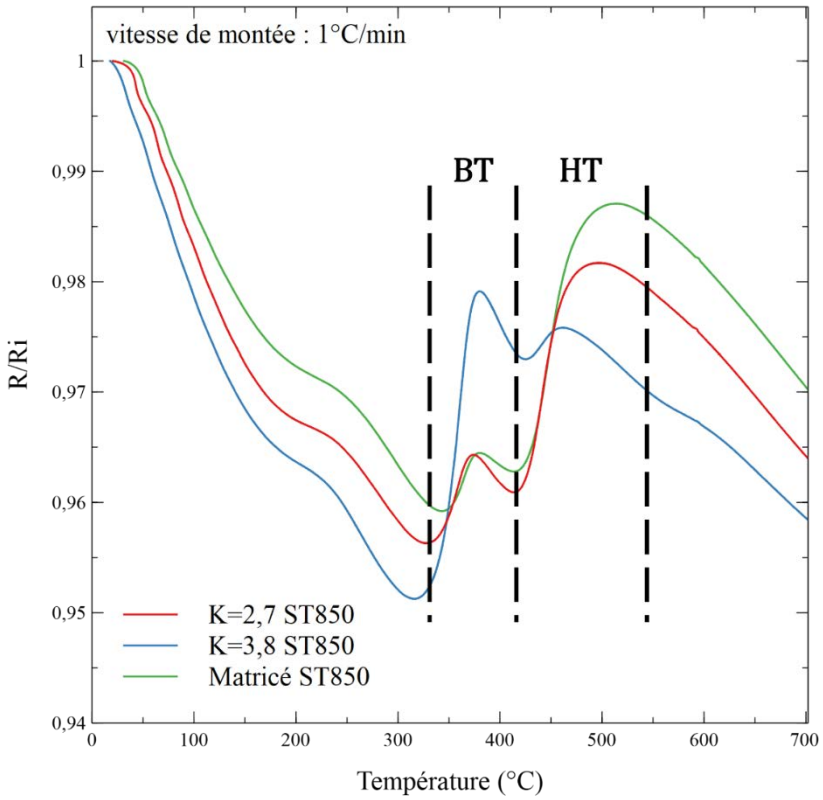


figure 4-20 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C pour les trois taux de corroyage étudiés, après un traitement en solution à 850°C.

Tout d'abord, nous observons un premier phénomène de précipitation qui survient dans la même plage de températures que la précipitation « basse » température, typique d'états traités dans le domaine β et déjà observé en figure 4-10. Puis une deuxième augmentation de la résistivité est observée entre 460°C et 610°C, correspondant à la précipitation homogène classique de la phase α_S, appelée précipitation « haute » température.

D'un taux de corroyage à l'autre, les amplitudes de l'augmentation de la résistivité lors du phénomène de précipitation « basse » et « haute » température ne sont pas identiques. Il n'est cependant pas possible de dégager de façon évidente une tendance puisque c'est le taux de corroyage intermédiaire qui conduit à l'augmentation la plus brutale de la résistivité lors du phénomène « basse » température. Néanmoins, ***ces variations d'amplitude des phénomènes de précipitation prouvent que ces deux précipitations sont en compétition***. Lorsque l'amplitude du phénomène « basse » température augmente celle du phénomène « haute » température diminue. Ceci s'explique par le fait qu'à l'issue de ces deux phénomènes de précipitation le matériau doit atteindre une fraction volumique d'équilibre de phase α_S. Il est donc cohérent que lorsque l'intensité de la précipitation « basse » température augmente, alors l'intensité de celle à « haute » température diminue.

Pour confirmer l'existence des deux modes de précipitation des observations microstructurales sont réalisées au MET (Microscope Electronique en Transmission). Les annexe A et D décrivent les conditions de préparation des lames MET ainsi que les caractéristiques du microscope utilisé. Afin d'obtenir les microstructures correspondantes aux différents phénomènes visibles sur les courbes de résistivité de la figure 4-16.d, les échantillons sont traités thermiquement avant la réalisation des lames MET. Le traitement de mise en solution à 850°C, suivi d'une trempe à l'eau, est réalisé sur des cubes d'environ 15mm de côté, avant qu'ils soient découpés en tranches d'environ 2mm d'épaisseur. Elles subissent ensuite une montée en température, à la vitesse de 1°C/min, jusqu'à la température désirée. Une fois la température atteinte, les échantillons sont immédiatement trempés dans l'eau pour figer la microstructure.

(i) Observations de la microstructure à 200°C

La première température à laquelle un arrêt est réalisé est 200°C. Sur la courbe de résistivité, de l'état ST850 de la figure 4-16, ce stade correspond à la fin de l'effet NTD et donc au début de la précipitation de la phase ω_{iso}. La figure 4-21.a montre un cliché de diffraction de la phase β, en axe de zone $[110]_\beta$, sur lequel sont visibles, entourées en rouge, des taches caractéristiques de la phase ω_{iso} [2,3,22,23]. La figure 4-21.b montre un champ clair de la phase β, sur lequel de nombreuses dislocations sont visibles, entourées en vert, et un joint, ou sous-joint, de grain, entouré en jaune. La précipitation de phase ω_{iso} est trop faible pour que celle-ci soit observée en champ sombre à partir des taches de diffraction correspondantes.

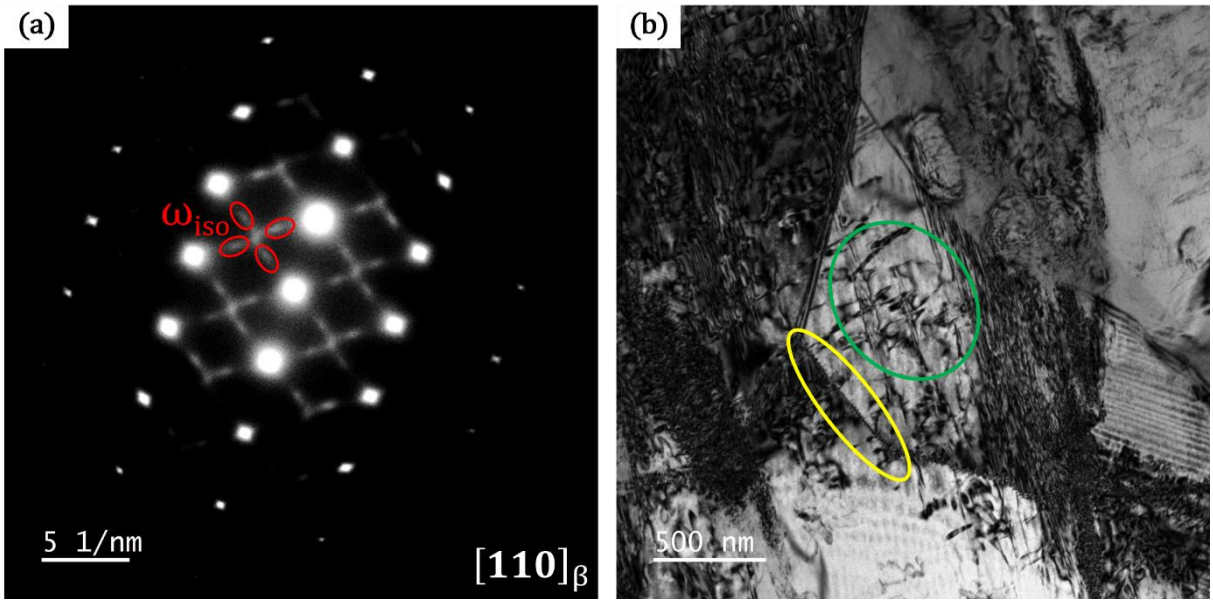


figure 4-21 : observation au MET d'un échantillon dont le traitement de mise en solution est réalisé à 850°C puis ayant subi une montée en température jusqu'à 200°C (a) diffraction en axe de zone $[110]_\beta$ mettant en évidence une précipitation de phase ω_{iso} (b) champ clair de la phase β

Ces observations microstructurales ***confirment l'existence de la précipitation de la phase ω_{iso} à partir de 200°C***. Cette dernière explique la rupture de pente observée après l'effet NTD sur les courbes de résistivité de l'état ST850 (figure 4-20).

(ii) Observations de la microstructure à 370°C

Le deuxième phénomène observé en résistivité a lieu entre 320°C et 430°C. La microstructure est donc observée au MET après une montée en température jusqu'à 370°C. La figure 4-22 présente les champs sombres obtenus à partir des taches de diffraction entourées du cliché de la figure 4-22.d. Ce cliché de diffraction, acquis en axe de zone $[110]_\beta$, met en avant la présence de taches de diffraction caractéristiques des phases α et ω_{iso}. Le champ sombre de la figure 4-22.a est obtenu à partir de la tache de diffraction de la phase α_S et montre une précipitation de cette phase sous forme d'aiguilles. Elle n'en est qu'à son commencement puisque très peu d'aiguilles sont visibles au sein de la microstructure. Les champs sombres de la figure 4-22.b et de la figure 4-22.c, obtenus à partir des taches de diffraction de la phase ω_{iso}, montrent l'existence de deux variants de phases ω_{iso} de morphologie plutôt sphérique et répartis de façon homogène dans la microstructure. Les aiguilles de phase α_S, comme la phase ω_{iso}, sont d'une extrême finesse avec des dimensions comprises entre 5nm et 10nm.

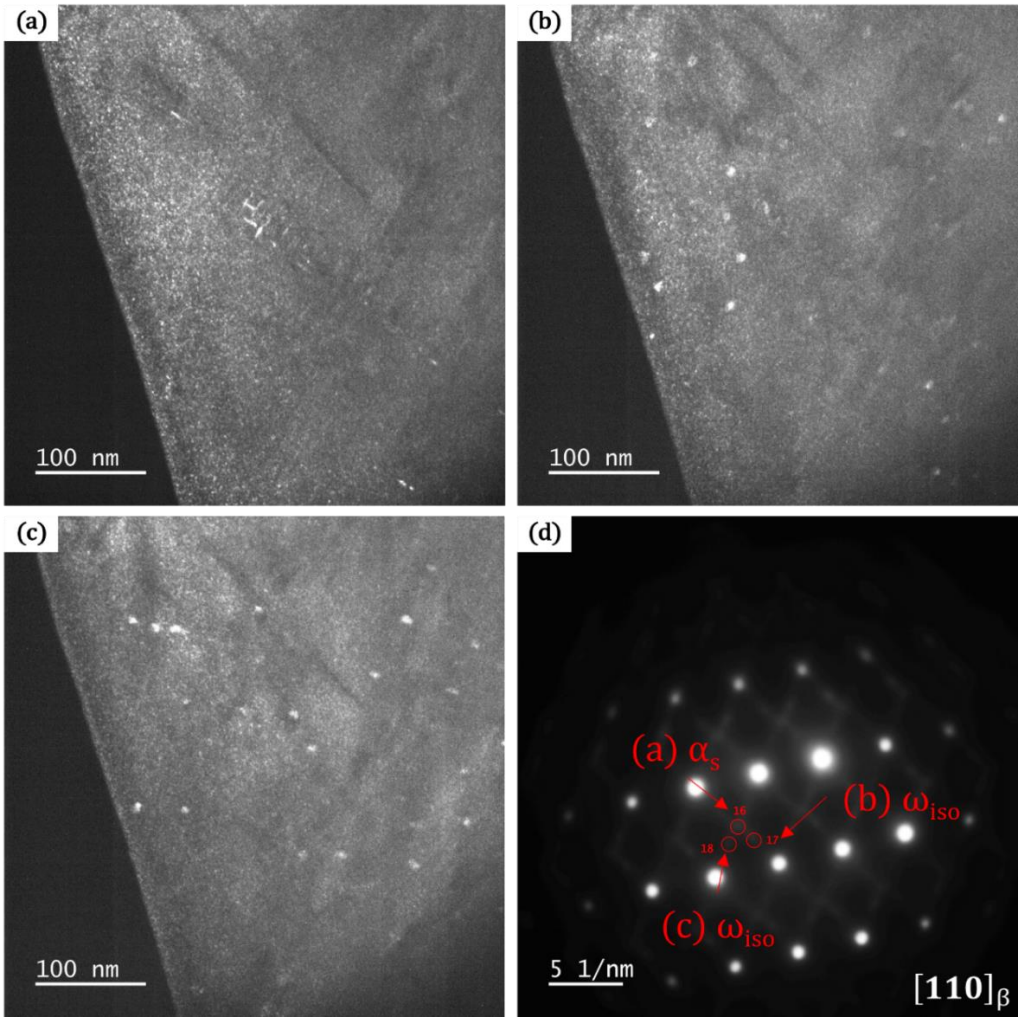


figure 4-22 : champs sombres des phases (a) α_S et (b, c) ω_{iso} obtenus à partir des taches de diffraction (d) pour un échantillon dont le traitement de mise en solution est réalisé à 850°C, suivi d'une montée en température jusqu'à 370°C.

Ces observations ***confirment la coexistence de la phase α_S avec la phase ω_{iso} autour de 370°C***. Ce résultat est en accord avec le mécanisme de précipitation proposé pour la précipitation « basse » température. La phase α_S précipite de façon hétérogène à partir des précipités de phase ω_{iso} qui sont suffisamment matures et ne se sont pas dissous. Cependant, cette notion de maturité n'est pas « appréciable » par ces observations.

(iii) Observations de la microstructure à 450°C

Pour compléter la séquence de précipitation, il est nécessaire de faire des observations de la microstructure à plus haute température. La figure 4-23 présente la microstructure d'un état ST850 ayant subi une montée en température complémentaire jusqu'à 450°C. La figure 4-23.d donne le cliché de diffraction en axe de zone $[100]_\beta$, sur lequel apparaissent des taches de diffraction de la phase α_S. Les taches de diffraction entourées en rouge sont utilisées pour acquérir les champs sombres de la figure 4-23.a et de la figure 4-23.b. Ces derniers montrent une précipitation de phase α_S sous forme d'aiguilles dont l'orientation morphologique dépend du variant. Cette fois-ci, la précipitation de phase α_S occupe quasiment l'intégralité de la matrice β. De plus, les dimensions des aiguilles sont bien supérieures à celles des aiguilles visibles sur la figure 4-22.a. L'axe de zone $[100]_\beta$ ne permet pas d'observer correctement une précipitation de phase ω_{iso}. C'est pourquoi, nous avons choisi la figure 4-23.e qui donne un cliché de diffraction en

axe de zone $[113]_\beta$, couramment utilisé pour mettre en avant la présence de phase ω : toutefois aucune tache de diffraction correspondant à la phase ω_{iso} n'apparait.

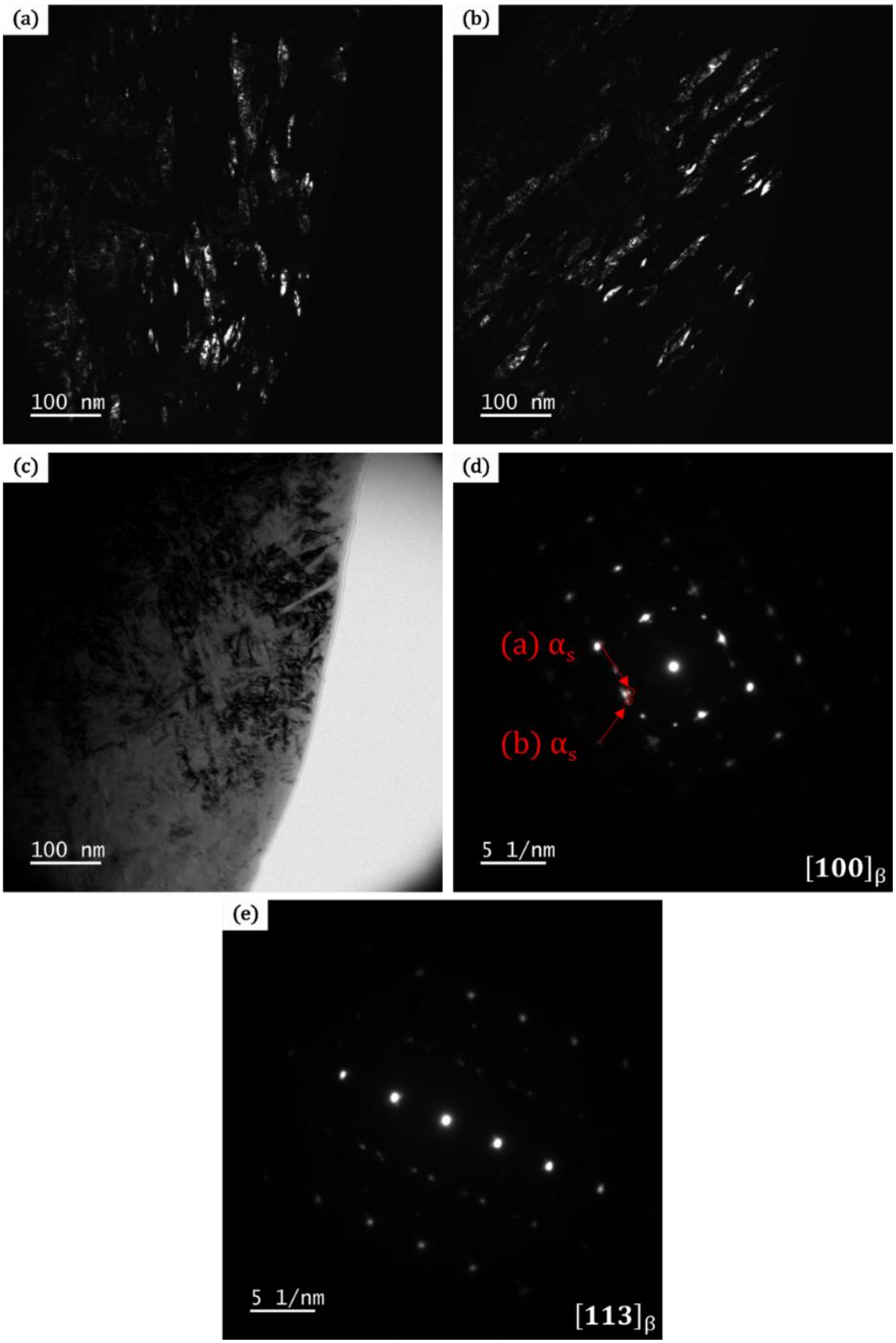


figure 4-23 : Observation au MET de la microstructure d'un échantillon ayant subi un traitement de mise en solution à 850°C puis une montée en température jusqu'à 450°C. (a, b) champs sombres de la phase α_S, (c) champ clair. Clichés de diffraction obtenus à partir (d) d'un axe de zone $[100]_\beta$ et (e) d'un axe de zone $[113]_\beta$

Ces observations sont en accord avec le phénomène de précipitation « haute » température, lors duquel il y a une précipitation homogène classique de la phase α_S sans assistance de la phase ω_{iso}. En effet, soit cette dernière a été consommée par la croissance de la phase α_S lors du phénomène de précipitation « basse » température, soit elle s'est dissoute lors de la montée en température.

(iv) Microstructures finales d'un état ST850

Sur l'état ST850 il est donc possible, en réduisant la vitesse de montée d'emprunter un chemin de remise à l'équilibre passant par les précipitations « basse » et « haute » température. La figure 4-24 présente des microstructures pour une mise en solution réalisée à 850°C et pour deux vitesses de montée. Sur ces micrographies, il apparait que ***la phase α_S est beaucoup plus fine lorsque la précipitation « basse » température est activée***. Par ailleurs, dans ce cas, un arrangement des aiguilles de la phase α_S selon deux directions perpendiculaires est obtenu, comme cela a été observé sur l'état ST900 de la figure 4-14. Cette observation vient confirmer le fait que la présence du phénomène de précipitation « basse » température induit une différence morphologique de la phase α_S.

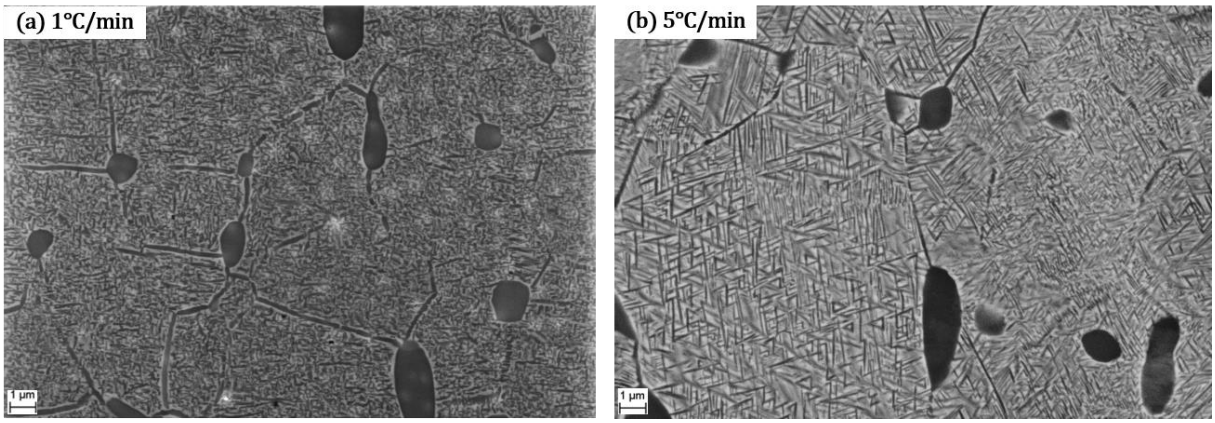


figure 4-24 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à 850°C puis un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée de (a) 1°C/min et (b) de 5°C/min

III.1.d. Quelques éléments sur l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des microstructures

Afin d'avoir une première idée de l'influence de ces différences microstructurales, sur les propriétés mécaniques, induites par des β métastabilités différentes, des essais de dureté Vickers sont réalisés sur les microstructures présentées ci-dessus. L'annexe C décrit la mise en place de cette méthode expérimentale. La figure 4-25 réunit les valeurs de dureté Vickers en fonction du traitement de mise en solution et pour deux vitesses de montée en température.

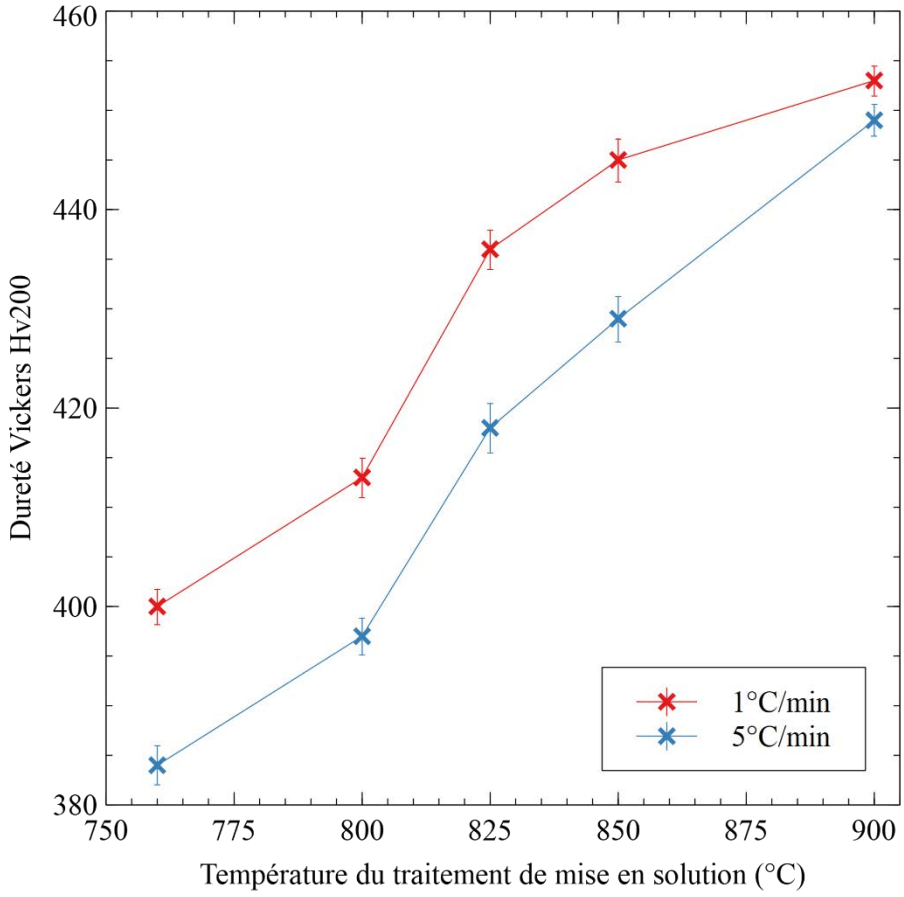


figure 4-25 : Evolutions de la dureté Vickers (Hv200) en fonction de la température du traitement de mise en solution et pour deux vitesses de montée en température lors du traitement de revenu. Réalisées sur des échantillons issus de la barre forgée K=2,7.

Quelle que soit la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu, ***la dureté augmente avec la température de mise en solution***. Cette observation est tout à fait cohérente avec la microstructure qui devient de plus en plus fine et dense comme le montre la figure 4-14. La multiplication des interfaces α_S/β ainsi que l'enchevêtrement important des aiguilles de phase α_S ralentissent fortement la propagation des dislocations au sein du matériau ce qui a pour conséquence d'augmenter sa dureté. Une forte augmentation de la dureté Vickers est observée lorsque la température du traitement de mise en solution passe de 800°C à 825°C, celle-ci est corrélée avec un changement de taille de la précipitation entre ces deux températures. Les microstructures peuvent être séparées en trois groupes selon la morphologie de la phase α_S :

- Pour un traitement de mise en solution entre 760°C et 800°C : précipitation de phase α_S grossière, dont la longueur des aiguilles varie entre 0,5µm et 2,5µm, pour une épaisseur comprise entre 0,1µm et 0,3µm.
- Pour un traitement de mise en solution entre 825°C et 850°C : précipitation de phase α_S fine dont la longueur des aiguilles varie entre 0,1µm et 1,5µm, pour une épaisseur comprise entre 0,05µm et 0,1µm
- Pour un traitement de mise en solution dans le domaine β : précipitation de phase α_S ultra fine, dont les dimensions ne sont pas mesurables au MEB, et avec une distribution selon deux directions perpendiculaires

Ces trois groupes se retrouvent avec les valeurs de dureté puisque la précipitation grossière conduit à des valeurs autour de 390Hv, la précipitation fine à des valeurs de l'ordre de 430Hv et la précipitation ultra fine à des duretés maximales autour de 450Hv.

La comparaison des évolutions des valeurs de dureté, pour les deux vitesses de montée lors du traitement du revenu, met en évidence, quelle que soit la température de mise en solution, son augmentation avec la diminution de la vitesse de montée en température. Ce point est à mettre en parallèle avec la figure 4-18, montrant que la précipitation de la phase α_S est plus fine lorsque la vitesse de montée est lente. De plus, la vitesse de montée apparait comme un levier permettant de combler les différences induites par des états de β-métastabilité différents. Par exemple, la dureté d'un état ST800 + R1 est proche de celle d'un état ST825 + R5, qui ont des tailles de microstructures proches comme le montre la figure 4-18.

III.2. Influence de la vitesse de montée en température sur les séquences de précipitation

Les courbes de résistivité électriques et les microstructure, obtenues à 1°C/min, montrent des différences importantes, pour certains états, avec celles obtenues à 5°C/min. Ainsi, ***la seule connaissance de la température de mise en solution n'est pas suffisante pour déterminer la séquence de remise à l'équilibre***, et donc les microstructures obtenues après le traitement de revenu. En effet, la vitesse de montée en température conditionne fortement cette séquence, comme le montre la comparaison des courbes de résistivité de la figure 4-6 et de la figure 4-16. Elle peut modifier le rapport de compétition entre les précipitations « basse » et « haute » température.

Afin de faciliter cette comparaison et d'expliquer les différences observées, le paragraphe suivant explore d'autres vitesses de montée, appliquées sur différents états de mise en solution, pour mettre en lumière l'interdépendance du traitement de mise en solution avec celui de revenu.

Dans la mesure où aucune différence de séquence de remise à l'équilibre entre les trois taux de corroyage n'a été mise en évidence précédemment, seul le cas de la pièce matricée est étudié dans cette partie.

Avant de commencer à analyser les courbes de résistivité et les thermogrammes, il faut mentionner qu'une augmentation de la vitesse de montée induit un décalage des phénomènes vers les plus hautes températures. Cet effet est bien connu et provient d'un effet cinétique. Lorsque la vitesse de montée est faible, les transformations ont le temps de démarrer significativement plus tôt en température. Les différences de début de transformation et de fin de transformation ne sont donc pas analysées dans cette partie car elles dépendent trop fortement de la vitesse de montée.

III.2.a. Etude sur l'état ST900

La figure 4-26 présente les courbes de résistivité pour trois vitesses de montée (1, 5 et 10°C/min). C'est à partir d'une vitesse de montée de 10°C/min que la séquence de précipitation est modifiée. En effet, une première augmentation de la résistivité est observée entre 350°C et 440°C (précipitation basse température), puis une seconde augmentation de la résistivité survient entre 440°C et 525°C. Pour une telle vitesse de montée, une compétition entre les deux phénomènes de précipitation est visible ce qui n'apparait pas pour des vitesses plus lentes.

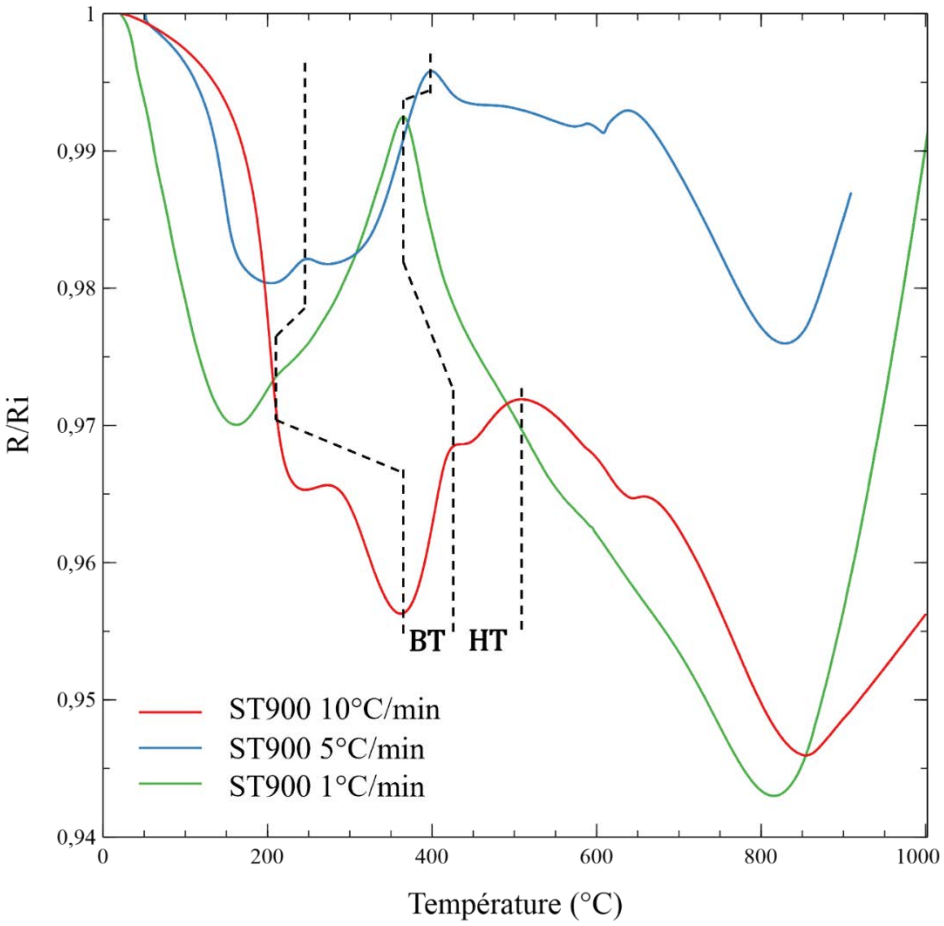


figure 4-26 : Evolutions de la résistivité entre 25°Cet 1000°C sur des états matricés traités dans le domaine β, à 900°C. Différentes vitesses de montée en température sont utilisées lors de l'enregistrement de la résistivité électrique

A faible vitesse de montée, la précipitation « basse » température de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso} est suffisante pour atteindre la fraction volumique d'équilibre pour la phase α_S, puisqu'aucune précipitation à « haute » température n'est détectée. Au contraire, pour une vitesse de montée en température plus importante, cette fraction volumique n'est pas atteinte à l'issue du premier phénomène de précipitation. Une fois la température de début du phénomène de précipitation « haute » température franchie, la précipitation de phase α_S se poursuit jusqu'à atteindre la fraction volumique d'équilibre.

Il faut noter que la transition entre la précipitation de la phase ω_{iso} et celle de la phase α_S est moins flagrante. Il est alors difficile de donner une température de fin de précipitation de la phase ω_{iso} et de début pour la phase α_S. Cette observation pourrait s'expliquer par le fait que lorsque la vitesse de montée en température est lente (1°C/min), la précipitation de la phase α_S démarre dès que les précipités ω_{iso} sont formés. La simultanéité des phénomènes expliquerait que la transition dans l'évolution de la résistivité, liée à chacun des phénomènes, soit moins marquée. Au contraire, l'allure de l'évolution de la résistivité lorsque la vitesse de montée est plus rapide (5°C/min) tend à montrer que la précipitation de phase α_S ne démarrerait qu'une fois la précipitation de ω_{iso} terminée. Ces différences dans la cinétique du début de la précipitation de la phase α_S mettent en avant la nécessité d'un temps minimal de maturation de la phase ω_{iso} pour que la phase α_S précipite à partir de celle-ci.

La notion de maturité des précipités de phase ω_{iso} a été explicitée par E. Lebrun [24]. ***Les précipités les plus matures évolueront vers la phase α_S alors que les moins matures***

évolueront vers la phase β par dissolution. La maturité de la phase ω_{iso} augmente lorsque le temps de maintien en dessous de sa température de solvus augmente, cela permet d'expliquer ainsi le rôle fondamental de la vitesse de montée en température, comme illustré en figure 4-27. ***Le degré de maturation est donc inversement proportionnel à la vitesse de montée en température***.

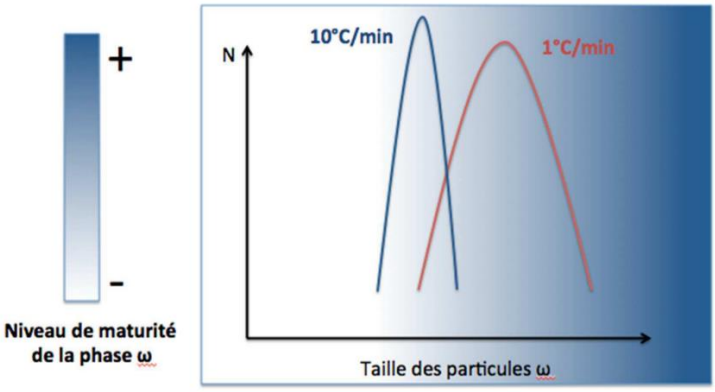


figure 4-27 : Distribution de la maturité des précipités ω_{iso} en fonction de la vitesse de montée en température [24]

Lorsque la vitesse de montée est lente, le degré de maturation est suffisamment important pour que l'échantillon atteigne son équilibre thermodynamique par précipitation de la phase α_S depuis la phase ω_{iso}. Puisque toute la phase α_S a précipité, il n'y a aucune précipitation à « haute » température possible. Au contraire, lorsque la vitesse de montée en température augmente, le degré de maturation est trop faible pour que l'intégralité des précipités ω_{iso} servent de sites de nucléation à la phase α_S. L'équilibre thermodynamique n'est donc pas atteint à l'issue du phénomène « basse » température. Le reste de la précipitation de la phase α_S s'effectue, alors à « haute » température, par précipitation homogène.

Un comportement identique de coalescence/dissolution est ensuite retrouvé entre les trois vitesses de montée à partir de 525°C.

Les courbes de résistivité montrent une transition d'une séquence de précipitation complète à « basse » température vers une compétition entre les phénomènes « basse » et « haute » température, lorsque la vitesse de montée en température augmente. L'étude de thermogrammes obtenus par DSC montre également une transition identique. Les thermogrammes sont présentés (figure 4-28) sur deux graphiques distincts pour des questions d'échelles de l'axe des ordonnées rendant ainsi l'identification des pics plus aisée.

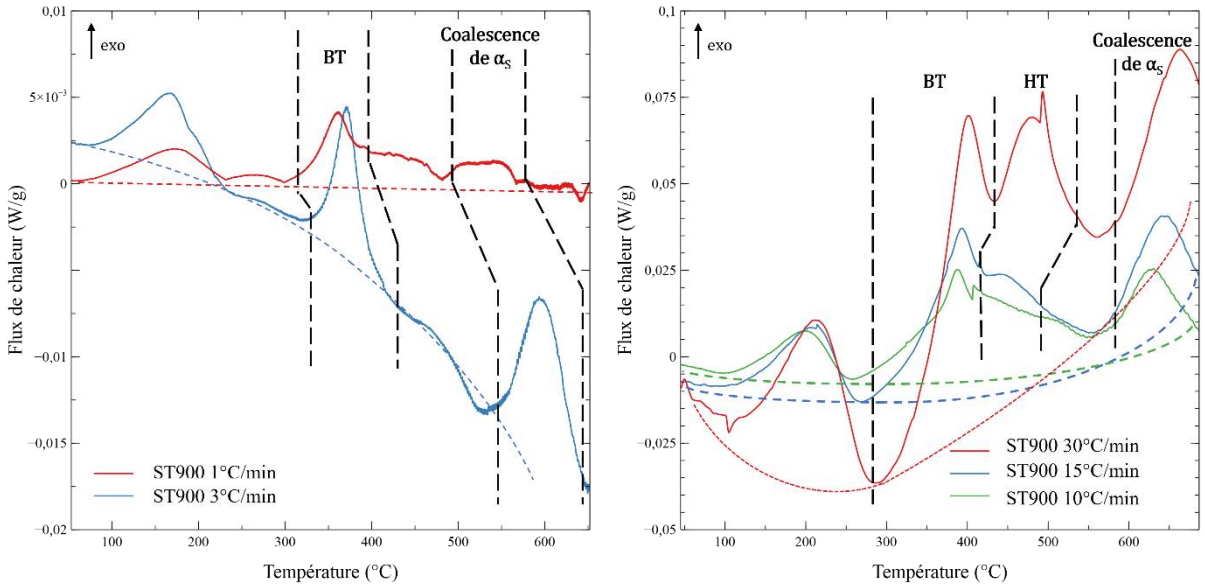


figure 4-28 : Thermogrammes, établis pour des états ayant subi un traitement de mise en solution à 900°C pendant 2h issus de pièces matricées, obtenus par DSC avec différentes vitesses de montée en température

Pour les thermogrammes enregistrés à 1°C/min et à 3°C/min, les pics présents sont identiques à ceux identifiés sur la figure 4-11. Nous observons d'abord un pic exothermique correspondant à la précipitation de la phase ω_{iso}. Celle-ci ne se dissout pas, puisqu'aucun pic endothermique n'est présent. Ensuite, un second pic correspondant à la précipitation « basse » température est enregistré. Le dernier pic exothermique est associé au phénomène de coalescence de la phase α_S.

En revanche, lorsque la vitesse de montée augmente, la séquence est modifiée et montre un phénomène exothermique supplémentaire entre 400°C et 550°C. Si ce dernier apparait clairement lorsque la vitesse de montée est supérieure à 15°C/min, il ne se manifeste plus qu'un léger épaulement, autour de 450°C, pour le thermogramme enregistré à 10°C/min.

L'apparition d'un phénomène exothermique entre 450°C et 550°C lorsque la vitesse de montée augmente est cohérent avec les résultats de résistivité qui montrent la coexistence des deux phénomènes de précipitation pour une vitesse de montée de 10°C/min. La DSC confirme donc l'existence de deux phénomènes de précipitation, « basse » et « haute » température, dont l'activation dépend de la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu.

Les thermogrammes mettent en évidence, en se basant sur l'intensité des pics, l'influence de la vitesse de montée sur la compétition entre les phénomènes « haute » et « basse » température. ***Lorsque la vitesse de montée augmente, le phénomène « haute » température est favorisé au dépend de celui « basse » température, car le degré de maturation des précipités ω_{iso} est plus faible.***

Ces observations, sur l'état ST900, illustrent parfaitement ***l'interconnexion des traitements de mise en solution et de revenu, dans le sens où la connaissance du premier n'est pas suffisante pour prédire ce qu'il se passera lors du second***. En effet, selon la vitesse de montée choisie lors du traitement de revenu après mise en solution dans le domaine β, il sera possible d'obtenir uniquement de la précipitation « basse » température ou bien une succession de précipitations à « basse » et à « haute » température.

III.2.b. Etude sur l'état ST850

La figure 4-29 donne les courbes de résistivité électrique après mise en solution à 850°C pour des vitesses de montée en température de 1, 5 et 10°C/min. Pour les deux vitesses de montée les plus élevées aucun signe de précipitation à « basse » température n'est visible. Par contre nous observons la dissolution de la phase ω_{iso}, se traduisant par une baisse de la résistivité entre 350°C et 450°C. En revanche, lorsque la vitesse de montée est de 1°C/min une augmentation de la résistivité entre 360°C et 400°C est le signe d'une précipitation. Toutefois, elle n'est pas suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique, puisqu'entre 420°C et 550°C une nouvelle augmentation de la résistivité, associée à la précipitation classique « haute » température, est observée. Comme expliqué précédemment, ralentir la vitesse de montée augmente le degré de maturité des précipités ω_{iso}, laissant ainsi le phénomène de précipitation « basse » température se produire.

Ces courbes font apparaitre l'impossibilité d'obtenir uniquement une précipitation « basse » température pour les vitesses de montée en température considérées pour des états ST850. Cependant, lorsque la vitesse de montée est de 1°C/min, il y a compétition entre les phénomènes « haute » et « basse » température. S'il est impossible d'obtenir uniquement de la précipitation « basse » température sur un tel état, contrairement pour une solution en solution à 900°C, c'est certainement que la métastabilité de la phase β joue un rôle sur la maturation des précipités ω_{iso}. Nous pouvons supposer que ***la métastabilité de la phase β, grâce à la force motrice chimique stockée, facilite la maturation de la phase ω_{iso}*** en la rendant plus rapide. Ainsi, pour un état dont la métastabilité est maximale, c'est-à-dire traité dans le domaine β, la maturation de ω_{iso} est suffisamment rapide pour qu'une vitesse de montée en température de 5°C/min conduise à une maturation complète, la précipitation « basse » température permet alors d'obtenir la fraction volumique d'équilibre thermodynamique pour la phase α_S.

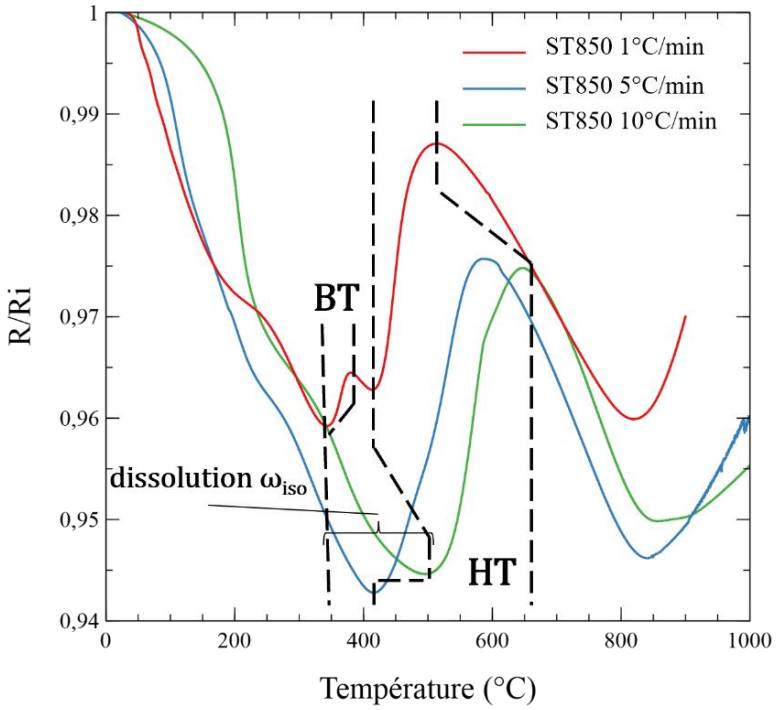


figure 4-29 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C sur des états matricés ayant subi un traitement de mise en solution à 850°C. Trois vitesses de montée en température (1,5 et 110°C/min) sont utilisées lors de l'enregistrement de la résistivité électrique.

La figure 4-30 présente deux thermogrammes pour un traitement de mise en solution à 850°C, enregistrés à deux vitesses de montée en température, 1 et 15°C/min. Pour la vitesse de montée en température la plus faible, la présence des deux pics exothermiques entre 250°C et 500°C confirme la compétition entre les phénomènes « basse » et « haute » température observés pour cet état en résistivité électrique. De plus, l'absence de pic endothermique entre 200°C et 300°C confirme l'existence d'une précipitation de la phase α_S depuis la phase ω_{iso}. Les courbes de la figure 4-29 montrent un retour à une séquence de précipitation classique uniquement à « haute » température lorsque la vitesse de montée augmente. Dans cette séquence de précipitation, nous supposons que la phase ω_{iso} se dissout car, à cause de la vitesse de montée en température relativement importante : elle n'atteint pas, de fait, un stade de maturité suffisant pour assister la précipitation de la phase α_S. Cette hypothèse est appuyée par le thermogramme de la figure 4-30 enregistré à 15°C/min. Ce dernier montre en effet une séquence comportant, après la précipitation de la phase ω_{iso} entre100°C et 270°C, un pic endothermique identique à celui observé sur les thermogrammes des états ST800 présentés en figure 4-2. Il correspond à la dissolution de la phase ω_{iso} : la suite du thermogramme ne révèle qu'un seul pic exothermique, à haute température. Nous avons donc la séquence d'événements suivants : précipitation de la phase ω_{iso}, dissolution de celle-ci, puis précipitation homogène de la phase α_S.

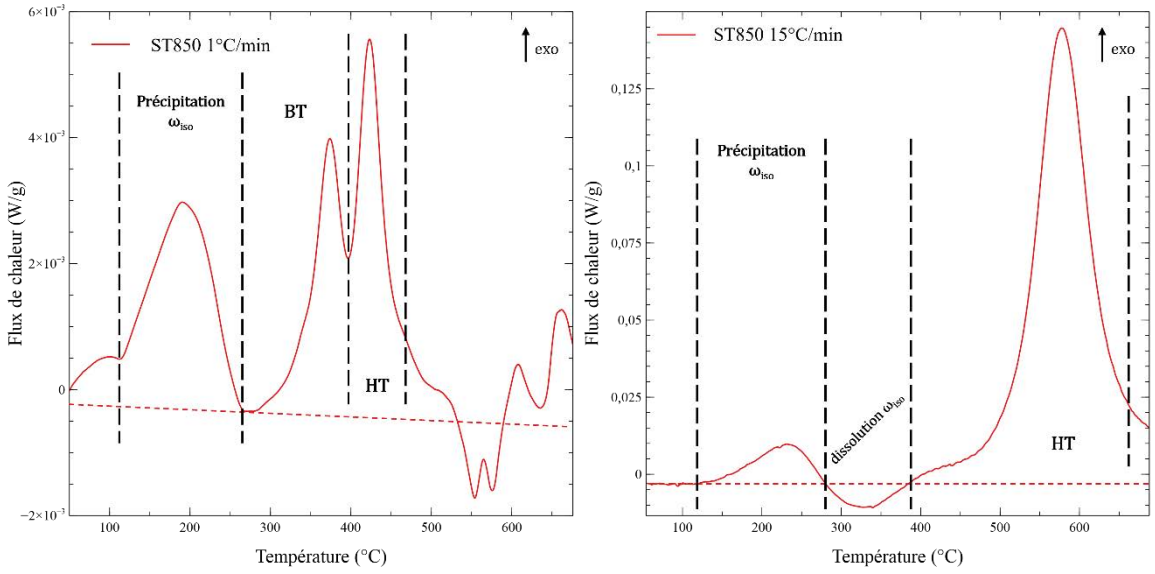


figure 4-30 : Thermogrammes, réalisés après mise en solution à 850°C pendant 2h issus de pièces matricées, obtenus par DSC avec différentes vitesses de montée en température

L'étude de l'état de mise en solution à 850°C, c'est-à-dire juste en dessous de T_β, se révèle particulièrement intéressante dans la compréhension de la genèse de la microstructure. En effet, la comparaison de la résistivité et de la DSC montre que pour un tel état, ***la vitesse de montée en température est déterminante dans le choix du chemin de précipitation***. Si la vitesse de montée est trop rapide la phase ω_{iso} n'a pas le temps de maturer et elle se dissout. Or, la présence de cette dernière est nécessaire pour l'activation du phénomène de précipitation « basse » température, qui n'est donc présent que dans le cas d'une vitesse de montée en température lente autorisant une maturation complète des précipités ω_{iso}.

III.2.c. Etude des états ST825 et ST800

Une vitesse de montée de 5°C/min ou de 1°C/min n'autorise pas l'accès à la précipitation « basse » température sur les états ST825 et ST800, comme le montre les courbes de résistivité

de la figure 4-31. Pour l'état ST825 une vitesse de 0.5°C/min a été testée mais ne se révèle pas pertinente pour accéder à la précipitation « basse » température.

Cette observation appuie l'hypothèse avancée précédemment, selon laquelle la métastabilité de la phase β accélère la maturation des précipités ω_{iso}. En effet, ***pour un état ST825, et malgré une vitesse de montée en température de 0,5°C/min, la β métastabilité n'est pas suffisante pour atteindre le degré de maturation nécessaire au phénomène de précipitation « basse » température.***

Ainsi, il n'est pas étonnant que les états ST800 et ST825 ne montrent pas de précipitation « basse » température, même pour des vitesses de montée extrêmement lentes. Pour des états avec mise en solution à des températures inférieures à 800°C, la force motrice disponible est encore plus faible, rendant toujours impossible une précipitation via la séquence « basse » température.

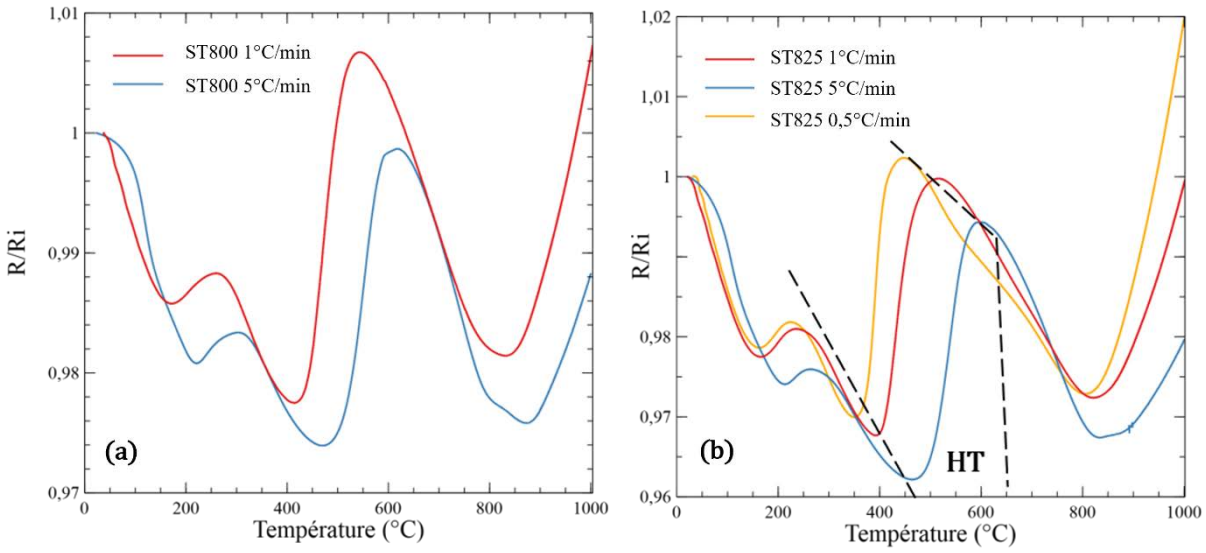


figure 4-31 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C sur des états matricés ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 800°C et (b) 825°C. Différentes vitesses de montée en température sont utilisées lors de l'enregistrement de la résistivité électrique

Les courbes de résistivité présentées dans cette partie confirment que les traitements de mise en solution et de revenu sont intimement liés par la quantité de force motrice chimique disponible à l'issue de la trempe. ***Les deux traitements sont donc indissociables, dans la mesure où la connaissance de l'un n'est pas suffisante pour connaitre la microstructure finale de l'alliage.*** Par exemple, pour un état ST850, c'est la vitesse de montée en température lors du revenu qui détermine si, la précipitation se fait uniquement à « haute » température ou si c'est une combinaison des précipitations « basse » et « haute » température qui conduit à la microstructure finale. Lorsque des modifications des microstructures sont étudiées, il faut donc impérativement considérer les deux traitements thermiques.

Cette étude des évolutions de la résistivité électrique en fonction des paramètres des traitements thermiques apporte donc une confirmation originale de ce qui a déjà été montré dans la bibliographie, notamment sur le caractère indissociable du traitement de mise en solution et de revenu dans le cas du Ti 555.3.

IV. Synthèse des paramètres pertinents pour l'évolution des microstructures finales

Pour finir ce chapitre, l'intégralité des conclusions obtenues sur l'influence des paramètres des traitements thermiques sont rappelées. L'accent est mis sur l'interdépendance des traitements pour montrer à quel point il est nécessaire de considérer la chaine des opérations dans son ensemble et non étape par étape.

IV.1. Rappel des gammes de traitements thermiques industrielles

D'un point de vue industriel, il n'est pas possible de modifier à souhait les paramètres des traitements thermiques. D'une part, certains sont fixés par les recommandations des avionneurs alors que d'autres sont imposés par la géométrie et la taille des pièces traitées. Les paramètres imposés sont détaillés dans la suite.

D'un point de vue du laboratoire, il est impossible de se limiter à ces paramètres pour comprendre la genèse des microstructures et essayer d'améliorer le compromis entre résistance et ductilité. Des paramètres en contradiction avec ceux imposés sont donc étudiés.

IV.1.a. Les paramètres imposés par les avionneurs

Les avionneurs désirent un compromis entre résistance et ductilité, atteint avec un jeu de paramètres des traitements thermiques spécifiques. Ainsi selon l'avionneur, la température du traitement de mise en solution peut varier entre 800°C et 820°C alors que la température du traitement de revenu doit être comprise entre 580°C et 640°C. Les temps de maintien sont imposés à deux heures pour le traitement de mise en solution et à huit heures pour le traitement de revenu.

IV.1.b. Les paramètres imposés par la géométrie des pièces

La géométrie des pièces, comme l'a montré le calcul (cf. chapitre 3), est cruciale puisqu'elle détermine la vitesse de refroidissement après la mise en solution mais aussi la vitesse de montée lors du revenu. Ces vitesses sont déterminées au cœur de la pièce pour connaitre les vitesses seuils. Des simulations numériques du refroidissement et du chauffage conduisent à des vitesses de refroidissement de 20°C/min au refroidissement et 5°C/min au chauffage.

IV.2. Effets de la température du traitement de mise en solution

La température du traitement de mise en solution est certainement le paramètre des traitements thermiques ayant le plus d'influence sur la formation de la microstructure. Tout d'abord, elle contrôle la fraction volumique de nodules α_P présents dans la microstructure finale

(Cf chapitre 3) : lorsqu'elle augmente, la fraction de nodules α_P diminue. Si la fraction volumique finale de nodules ne dépend pas du traitement de revenu, elle est dépendante de la gamme de mise en forme. En effet, la fraction volumique de nodules dans l'alliage après la mise en forme constitue la fraction maximale qu'il est possible d'obtenir dans la microstructure finale. De plus, une augmentation du taux de corroyage induit une diminution de la fraction volumique de nodules α_P, en déplaçant l'équilibre thermodynamique comme montré dans le chapitre 3. Finalement ***la température de mise en solution permet de contrôler la fraction de nodules, mais sans pour autant s'affranchir des différences induites par le taux de corroyage.***

Le deuxième élément microstructural modifié par la température du traitement de mise en solution, est la formation de la phase α_{SGB}. Sa précipitation dépend de l'angle de désorientation entre les sous-grains qu'elle sépare (cf. chapitre 3). ***La température de mise en solution contrôle la statistique de désorientation des sous-grains en supprimant les plus désorientés*** lorsque la température augmente. Le taux de corroyage est encore une fois directement lié à cette température, puisque ***les pièces matricées contiennent une part plus importante de sous grains fortement désorientés, qui est conservée malgré l'effet du traitement de mise en solution.***

Finalement, et c'est certainement le point le plus important dans la formation de la microstructure finale, ***la température de mise en solution conditionne la force motrice chimique disponible dans la phase β***. Une augmentation de cette température, en causant la dissolution des nodules α_P, enrichit la phase β en éléments α-gènes, augmentant ainsi sa métastabilité.

IV.3. Effets de la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu

Le contrôle de ce paramètre du traitement de revenu est fondamental, car il décide en grande partie de la finesse et de la densité de la précipitation de la phase α_S. ***De manière générale, quel que soit le traitement de mise en solution effectué, diminuer la vitesse de montée en température augmente la finesse et la densité de la phase α_S formée lors du revenu***. De plus, ce paramètre est interconnecté avec la température du traitement de mise en solution par la quantité de force motrice chimique stockée. En effet, lorsque celle-ci est suffisamment importante pour que le phénomène de précipitation basse température soit accessible, c'est la vitesse de montée en température qui détermine s'il s'active ou non. De plus, si celui-ci s'active, la vitesse de montée détermine alors la compétition entre les phénomènes de précipitation « basse » et « haute » température. En diminuant la vitesse de montée le phénomène de précipitation « basse » température est favorisé. Aucun lien entre ce paramètre du revenu et ceux liés à la mise en forme ne sont mis en évidence dans cette étude. Cette observation est cohérente dans le sens où le traitement de revenu utilise la force motrice stockée à l'issue du traitement de mise en solution pour précipiter la phase α_S.

IV.4. Effets de la vitesse de trempe lors du traitement de mise en solution

L'un des avantages majeurs de l'alliage Ti 555.3 par rapport à l'alliage Ti 10.2.3, est sa meilleure trempabilité, permise par la présence du molybdène, permettant de travailler sur des pièces de plus grande taille tout en conservant une trempe à l'air. Comme l'a montré l'étude de la

résistivité, ***la vitesse de refroidissement conditionne en partie la métastabilité de la phase β mais sans qu'une influence sur la séquence de remise à l'équilibre ne soit identifiée***. L'étude des pièces matricées montre que leur taille autorise un refroidissement suffisamment rapide pour la rétention d'une phase 100% métastable à l'issue de la mise en forme à chaud. Au contraire les barres forgées sont trop volumineuses et leur vitesse de refroidissement est trop faible ce qui conduit à la précipitation d'une phase α_S lors du refroidissement. La taille finale de la pièce en imposant le taux de corroyage est donc intimement liée à la vitesse de refroidissement atteignable lors des traitements thermiques.

N'ayant pas de moyen de suivre une rampe de refroidissement simulant celle subie par une pièce industrielle (de l'ordre de 20°C/min), il a été choisi de ne réaliser que des trempes à l'eau à l'échelle du laboratoire. C'est un choix très dimensionnant, cependant, les courbes de résistivité montre une séquence de remise à l'équilibre identique, malgré une légère différence de métastabilité de la phase β, après une trempe à l'eau ou un refroidissement lent.

V. Conclusion

Ce chapitre apporte des éléments sur la compréhension des séquences de remise à l'équilibre, en fonction du taux de corroyage et des paramètres des traitements thermiques. Tout d'abord, ***le traitement de mise en solution assure un comportement identique lors de la remise à l'équilibre, entre les trois taux de corroyage, et cela malgré les différences de β-métastabilité héritées de la mise en forme.***

Les paramètres du traitement de revenu ne sont donc pas directement liés à ceux de la mise en forme. Par contre, ils le sont très fortement avec ceux du traitement de mise en solution, dont dépend la force motrice chimique disponible, eux même intimement liés aux paramètres de mise en forme. Ainsi, ***les traitements de mise en solution et de revenu sont indissociables et ne doivent pas être considérés indépendamment l'un de l'autre***. Les résultats importants et à retenir, sur les liens d'interdépendance entre le traitement de mise en solution et de revenu, sont les suivants :

- La pente de l'effet NTD observée sur les courbes de résistivité électrique est directement liée à la métastabilité de la phase β. Plus la température du traitement de mise en solution augmente, plus la métastabilité de la phase β augmente.
- La β-métastabilité est critique dans le déroulement du traitement de revenu puisqu'elle conditionne en partie l'accès à un phénomène « basse » température conduisant à une microstructure d'une finesse bien supérieure à celle issue d'une précipitation « classique » à haute température. La condition nécessaire, mais pas suffisante, pour déclencher ce phénomène de précipitation particulier est de réaliser une mise en solution à une température supérieure à 850°C.
- Le phénomène « haute » température correspond à une précipitation homogène de la phase α_S à partir de la phase β riche en élément α-gène.
- Au contraire la précipitation « basse » température nécessite une maturation des précipités ω_{iso}, à partir desquels germe la phase α_S. Pour que ce phénomène prenne place, il est donc nécessaire d'une part d'éviter la dissolution de la phase ω_{iso} et d'autre part d'obtenir une maturation suffisante de cette même phase.
- Si la condition de température du traitement de mise en solution est remplie (T>850°C), alors c'est la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu qui détermine quel phénomène de précipitation est activé en sachant que les deux phénomènes, « basse » et « haute » température, peuvent être en compétition. La vitesse de montée en température contrôle le degré de maturation des précipités ω_{iso}.
- Dans le cas d'une compétition entre ces deux phénomènes la vitesse de montée en température est une nouvelle fois déterminante puisqu'elle fixe leur part respective dans la séquence de remise à l'équilibre. Augmenter la vitesse de montée en température favorise la précipitation haute température car cela ralentit la maturation de la phase ω_{iso}.
- Au niveau des microstructures, augmenter la température de mise en solution diminue la taille de la phase α_S qui précipite lors du traitement de revenu. Diminuer la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu a un effet identique.

La genèse de la microstructure est donc un phénomène très complexe dans le cas de l'alliage Ti 555.3, puisque de la mise en forme au traitement de revenu il y a un nombre conséquent de paramètres modifiant la microstructure finale. Cette complexité résulte également de l'interdépendance des paramètres liés à la mise en forme avec ceux du traitement de mise en

solution qui eux-mêmes interagissent avec ceux du traitement de revenu. Ainsi par transitivité, ***l'intégralité des paramètres affectant la formation de la microstructure sont interdépendants***.

La connaissance des séquences de remise à l'équilibre en fonction des paramètres des traitements thermomécaniques acquise par le biais de la résistivité est un atout majeur dans la recherche du compromis entre ductilité et résistance**.** Il ne peut être atteint qu'en comprenant l'influence de chaque élément de microstructure sur les propriétés mécaniques. L'étude des propriétés mécaniques de l'alliage Ti 555.3 sera abordée dans le chapitre 6 de ce manuscrit, au regard des éléments apportés par la résistivité. Avant cela, il est pertinent d'étudier les cinétiques des phénomènes de précipitation présentés jusqu'à présent. Leur connaissance permettra d'affiner la compréhension des séquences de précipitation et d'optimiser au mieux les temps de maintien en température. Pour cela, des diagrammes cinétiques vont être réalisés à la manière des diagrammes Température-Temps-Transformation.

VI. Bibliographie

[1] N. Clément, A. Lenain, P.J. Jacques, Mechanical property optimization via microstructural control of new metastable beta titanium alloys, Jom. 59 (2007) 50–53.

[2] J.D. Cotton, R.R. Boyer, R.D. Briggs, R.G. Baggerly, C.A. Meyer, Phase transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe, Japan Inst. Met. (2007) 471–474.

[3] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, β Phase decomposition in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr, Acta Mater. 57 (2009) 3830–3839.

[4] Y. Zheng, R.E.A. Williams, D. Wang, R. Shi, S. Nag, P. Kami, J.M. Sosa, R. Banerjee, Y. Wang, H.L. Fraser, Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β-titanium alloys, Acta Mater. 103 (2016) 850–858.

[5] B. Tang, Y. Chu, M. Zhang, C. Meng, J. Fan, J. Li, Y. Chu, M. Zhang, C. Meng, J. Fan, H. Kou, J. Li, The ω phase transformation during the low temperature aging and low rate heating process of metastable β titanium alloys, Mater. Chem. Phys. (2019).

[6] S. Balachandran, A. Kashiwar, A. Choudhury, D. Banerjee, R. Shi, Y. Wang, On variant distribution and coarsening behavior of the α phase in a metastable β titanium alloy, Acta Mater. 106 (2016) 374–387.

[7] L. Ren, W. Xiao, W. Han, C. Ma, L. Zhou, Influence of duplex ageing on secondary α precipitates and mechanical properties of the near β-Ti alloy Ti-55531, Mater. Charact. 144 (2018) 1–8.

[8] S. Shekhar, R. Sarkar, S.K. Kar, A. Bhattacharjee, Effect of solution treatment and aging on microstructure and tensile properties of high strength β titanium alloy, Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, Elsevier Ltd, 2015.

[9] G.W. Greenwood, Particle Coarsening, in: Mech. Phase Transform. Cryst. Solids, 1968: pp. 103–111.

[10] Q. Contrepois, M. Carton, J. Lecomte-Beckers, Characterization of the β Phase Decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr at Slow Heating Rates, Open J. Met. 1 (2011) 1–11.

[11] N. Clément, Phase transformations and mechanical properties of the Ti-5553 β-metastable titanium alloy, Ecole polytechnique de Louvain, 2010.

[12] D. Banerjee, J.C. Williams, Perspectives on Titanium Science and Technology, Acta Mater. 61 (2013) 844–879.

[13] M. Sen, S. Suman, T. Banerjee, A. Bhattacharjee, S.K. Kar, Tensile deformation mechanism and failure mode of different microstructures in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr alloy, Mater. Sci. Eng. A. 753 (2019) 156–167.

[14] S. Nag, Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys, The Ohio State University, 2008.

[15] D. Sharma, D. Parfitt, B. Chen, B. Roebuck, D. Alba Venero, S. Raju Kada, D. Fabijanic, M.E. Fitzpatrick, Influence of cooling rate on the precipitation kinetics of nanoscale isothermal ω-phase in metastable β-Ti alloy , Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, J. Alloys Compd. (2020) 1–10.

[16] T. Li, D. Kent, G. Sha, S. Dargusch, J.M. Cairney, The mechanism of ω-assisted α phase formation in near β-Ti alloys, Scr. Mater. 104 (2015) 75–78.

[17] T. Li, D. Kent, G. Sha, L.T. Stephenson, A. V. Ceguerra, S.P. Ringer, M.S. Dargusch, J.M. Cairney,

New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω-assisted α in near β-Ti alloys, Acta Mater. 106 (2016) 353–366.

[18] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, Development of chevron-shaped α precipitates in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Scr. Mater. 60 (2009) 571–573.

[19] O.M. Ivasishin, P.E. Markovsky, S.L. Semiatin, C.H. Ward, Aging response of coarse- and fine-grained β titanium alloys, Mater. Sci. Eng. A. 405 (2005) 296–305.

[20] J.C. Fanning, Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe), J. Mater. Eng. Perform. 14 (2005) 788–791.

[21] A. Settefrati, Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de alpha dans les alliages de titane béta metastable, Université de lorraine, 2012.

[22] F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant, Evidence of α-nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy, Scr. Mater. 54 (2006) 645–648.

[23] Y. Zheng, R.E.A. Williams, D.Wang, R. Shi, S. Nag, P. Kami, J.M. Sosa, R. Banerjee, Y. Wang, H. Fraser, Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β-titanium alloys, Acta Mater. 103 (2016) 850–858.

[24] E. Lebrun, Microstructures et transformations de phases dans l ' alliage quasi beta Ti-18 pour applications aéronautiques, Université Pierre et Marie Curie, 2015.

Chapitre 5 : Aspects cinétiques des séquences de remise à l'équilibre

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 4, l'étude des évolutions de la résistivité lors d'une montée en température fournit de nombreuses informations sur les séquences de remise à l'équilibre du matériau. Des informations complémentaires sur ces séquences, notamment sur les aspects cinétiques peuvent également être obtenues par la conduite d'essais en conditions pseudo-isothermes de manière à suivre plus précisément les vitesses de transformations. L'objectif de ce chapitre est d'étudier, à partir d'états initiaux différents (de par leur traitement de mise en solution), l'évolution des vitesses de transformations par des traitements thermiques isothermes à différentes températures. Les transformations observées sont suivies *in-situ* par des mesures de la résistivité électrique puis les données expérimentales sont ensuite modélisées pour obtenir les paramètres cinétiques associés aux transformations. A partir de ces modélisations, un diagramme, jusqu'à présent inexistant dans la bibliographie, dit de revenu, est tracé pour visualiser, lors d'un traitement de revenu, les transformations se produisant et leurs cinétiques.

Le chapitre précédent s'est intéressé à la chronologie des transformations en fonction des paramètres des traitements de mise en solution et de revenu. Il a été mis en évidence l'existence de diverses séquences selon ces paramètres. Ces caractérisations ont été faites à partir de montées en température dynamiques entre 25°C et 1000°C. Cependant, les traitements thermiques ne se composent pas uniquement d'une montée en température mais également d'un maintien. Ce chapitre porte donc sur l'étude des évolutions des cinétiques de transformation.

Comme montré dans le chapitre précédent, la séquence de précipitation lors du traitement de revenu dépend fortement de la β-métastabilité de l'échantillon et de la vitesse de montée en température. L'objectif de ce chapitre est donc ***d'étudier le comportement d'échantillons, présentant différents degrés de β-métastabilité, lors de maintiens isothermes à différentes températures pour observer les évolutions de cinétique potentiellement liées à l'état initial***.

En métallurgie, les diagrammes Températures-Temps-Transformations (TTT) sont très utiles pour étudier les transformations se produisant lors de maintiens isothermes qui suivent une mise en solution préalable. Un diagramme TTT du Ti 555.3 peut être trouvé dans la bibliographie [1,2], celui-ci a été obtenu grâce à des maintiens isothermes également monitorés par la résistivité électrique. Dans ces études, les isothermes, aux différentes températures, sont atteints après un refroidissement direct depuis le domaine β. L'objectif de ce chapitre étant d'étudier les cinétiques des transformations lors du traitement de revenu, un tel diagramme n'est pas adapté. En effet, en ne réalisant pas de trempe après le traitement de mise en solution mais en atteignant directement la température de l'isotherme depuis le domaine β, la β-métastabilité de l'échantillon est grandement diminuée. Or, comme le chapitre 4 l'a montré, le degré de β-métastabilité stocké dans l'échantillon est essentiel pour la séquence de remise à l'équilibre. De plus, une telle étude ne prend pas en compte l'importance de la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu. Pour toutes ces raisons, les diagrammes TTT classiques, obtenus depuis le refroidissement ne semblent pas pertinents. Il faudrait pouvoir disposer d'un diagramme équivalent, mais prenant en compte à la fois la vitesse de montée en température et l'état de β-métastabilité.

Pour obtenir ce type de diagramme, nous avons mis en place une méthode, inspirée de celle employée par A. Settefrati [2], pour monitorer les isothermes à l'aide de la résistivité électrique, et l'avons appliqué à des échantillons trempés après le traitement de mise en solution dans le domaine α/β, assurant ainsi des états de β-métastabilité représentatifs de la réalité industrielle. Les données expérimentales sont ensuite analysées puis utilisées pour tracer un diagramme, appelé diagramme de revenu, sur lequel figure l'avancement des transformations en fonction de la température et du temps de maintien. La vitesse de montée en température étant cruciale dans le choix de la séquence de précipitation, un diagramme de revenu est obtenu pour une vitesse de montée en température fixe. La réalisation de tel diagramme est à ce jour inexistante dans la bibliographie. Elle semble pourtant tout à fait pertinente pour l'étude d'un alliage de titane β-métastable comme le Ti555.3.

I. Etablissement d'un « diagramme de revenu » pour le Ti-555.3 à partir du modèle de Johnson-Mehl- Avrami-Kolmogorov

Cette partie est dédiée à l'explication de la théorie permettant d'analyser les données expérimentales de résistivité recueillies lors d'un maintien isotherme. La démarche utilisée pour obtenir les diagrammes de revenu s'appuie sur une méthode déjà appliquée et approuvée dans la bibliographie[2–4].

Tout d'abord, il faut calculer le taux d'avancement de la transformation, X(t), au bout d'un temps *t*. Pour ce faire, dans le cas d'une phase A précipitant dans une phase B, il faut faire les hypothèses suivantes, à partir de données de résistivité :

- Hypothèse 1 : les variations de résistivité lors d'un maintien isotherme sont uniquement dues à la précipitation d'une unique phase.
- Hypothèse 2 : avant le début du maintien, la phase A n'existe pas dans la microstructure
- Hypothèse 3 : la contribution de chaque phase à la résistivité ne dépend que de la température
- Hypothèse 4 : la résistivité de l'alliage obéit à une loi des mélanges

Dans le cas de l'étude de traitements isothermes simulant le traitement de revenu sur des échantillons de Ti 555.3, la phase B correspond à la phase β et la phase A à la phase α_S ou à la phase ω selon la température de traitement isotherme considérée.

Ces hypothèses permettent de relier la valeur de la résistivité, ρ, avec la fraction volumique de la phase A, notée z(t), et avec la contribution à la résistivité des phases A et B, notées respectivement ρ_A et ρ_B . Cette relation est donnée par l'équation 1.

$$\rho(t) = z(t) * \rho_A + \big(1 - z(t)\big) * \rho_B \qquad \textit{équation 1}$$

Avec l'hypothèse 2, avant que la transformation ne commence (t=0s) :

$$\rho_0 = \rho_B \qquad \textit{équation 2}$$

Et une fois la transformation terminée ($t=t_f$), en posant $z(t_f)=z_f$:

$$\rho_f = z_f * \rho_A + \big(1 - z_f\big) * \rho_B \qquad \textit{équation 3}$$

Le taux d'avancement, X(t), de la réaction peut ainsi être calculé :

$$X(t) = \frac{z(t)}{z_f} = \frac{\rho(t) - \rho_0}{\rho_f - \rho_0} \qquad \textit{équation 4}$$

Pour tracer le diagramme de revenu, il faut alors choisir une valeur du taux d'avancement de la réaction et pour chaque température de maintien calculer le temps nécessaire pour que la résistivité atteigne la valeur conduisant au taux d'avancement choisi. Le point (temps ; température) obtenu est alors positionné sur un graphique. Pour obtenir le diagramme de revenu

complet, il faut placer plusieurs points (temps ; température) calculés pour un même taux d'avancement puis les relier entre eux. Il est également possible de tracer des courbes supplémentaires d'iso-avancement en choisissant d'autres taux. Les diagrammes de revenu présentés dans ce chapitre comportent trois courbes d'iso avancement, 1%, 50% et 90%.

A l'issue d'un maintien isotherme, la transformation n'est pas toujours terminée. Il est donc nécessaire de ***recourir à un modèle théorique afin d'ajuster les données expérimentales*** et de prédire la valeur de la résistivité lorsque la transformation serait complète. Plusieurs études réfèrent sur l'utilisation du modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, noté JMAK, pour modéliser des isothermes [4–8].

La loi de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK, équation 5) exprime le degré d'avancement d'une transformation en fonction de la température et de deux paramètres cinétiques, n et k[9,10].

$$X(t) = 1 - \exp\,(-kt)^n \qquad \textit{équation 5}$$

Dans cette équation, n est appelé exposant d'Avrami. Il dépend du mécanisme de germination ou de croissance en jeu dans la transformation. Il permettra alors de confirmer les séquences de précipitation proposées. Le paramètre k est la constante de vitesse de réaction qui varie avec la température. En suivant cette équation, le degré d'avancement de la réaction présente une forme sigmoïdale, dont le paramètre n modifie l'allure tandis que le paramètre k la translate vers la gauche ou la droite.

En reprenant l'expression du taux d'avancement de l'équation 4 :

$$\frac{\rho(t) - \rho_0}{\rho_f - \rho_0} = [1 - \exp\,(-kt)^n] \qquad \textit{équation 6}$$

$$\rho(t) = [1 - \exp(-kt)^n] * \left(\rho_f - \rho_0\right) + \rho_0 \qquad \textit{équation 7}$$

Ainsi, les données expérimentales de résistivité peuvent être ajustées suivant cette formulation, à l'aide du logiciel Origin® et en utilisant comme fonction de fitting :

$$y = [1 - \exp\,(-kx)^n] * \left(\rho_f - \rho_0\right) + \rho_0 \qquad \textit{équation 8}$$

La valeur de ρ_0 est définie lorsque la température de l'isotherme est atteinte. Les paramètres n, k et ρ_f sont laissés libres afin que le logiciel les ajuste au mieux. Pour limiter le temps de calcul, des valeurs initiales sont prédéfinies dans le logiciel.

Les valeurs initiales de n et de k sont pré-déterminées par le tracé des diagrammes de JMAK. En reprenant l'équation 5 nous obtenons :

$$\ln(1 - X) = (-kt)^n$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) = n * \ln\,(kt)$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) = n * \ln(k) + n * \ln\,(t) \qquad \textit{équation 9}$$

Ainsi en posant $A = \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right)$ et $B = ln\,(t)$, l'équation 9 devient :

$$A = n * B + n * \ln(k) \qquad \text{équation 10}$$

En traçant A en fonction de B, il est possible de déterminer les paramètres n et k à partir, respectivement, de la pente de la droite et de son ordonnée à l'origine. L'utilisation de cette méthode donne une première approximation des paramètres n et k, ce qui facilite l'ajustement final.

La valeur initiale de ρ_f est obtenue par simple extrapolation de la courbe de résistivité.

Une fois que le logiciel a ajusté au mieux les paramètres n, k et ρ_f, le temps, t_X, pour atteindre un avancement X, est donné par :

$$t_X = \frac{\sqrt[n]{\ln(1-X)}}{k} \qquad \text{équation 11}$$

II. Etude de l'influence du taux de corroyage sur les cinétiques de transformation

Tout d'abord, il est nécessaire d'apporter une précision. Il serait plus rigoureux de parler de maintiens « pseudo isothermes », puisque les vitesses de montée utilisées pour atteindre les paliers sont relativement « lentes » (inférieures ou égales à 5°C/min). Ainsi, elles impliquent une phase, non isotherme, de montée en température qui est non négligeable. Cependant pour simplifier la lecture nous utiliserons, dans la suite, le terme maintien isotherme pour désigner les traitements effectués.

Dans un premier temps, nous comparons les évolutions de résistivité entre deux taux de corroyage (K=2,7 et K=3,8) pour détecter une éventuelle influence de ce paramètre sur les cinétiques de transformation. Le traitement de mise en solution est réalisé à 800°C pendant deux heures. La figure 5-1 montre que les évolutions de la résistivité sont quasiment identiques pour les deux taux de corroyage considéré.

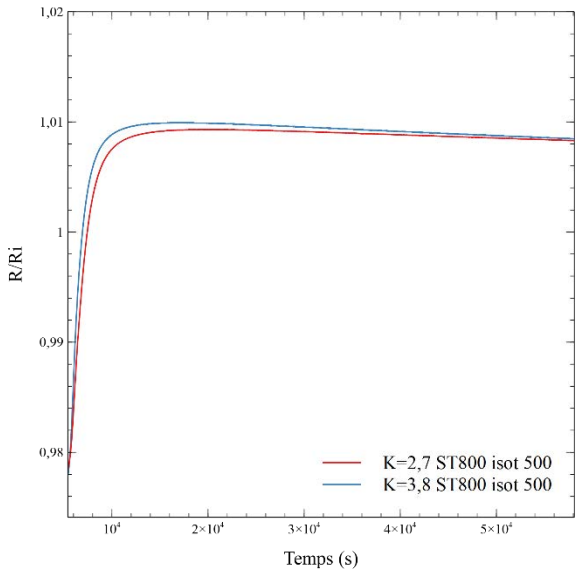


figure 5-1 : Comparaison des évolutions de la résistivité, lors d'un isotherme à 500°C, pour deux échantillons avec un taux de corroyage différent.

Des maintiens isothermes enregistrés à d'autres températures sur ces mêmes échantillons, mais non présentés ici, montrent également des évolutions identiques de la résistivité. Ainsi, ces observations semblent montrer que le taux de corroyage n'a pas d'influence sur les cinétiques de transformation. ***Le traitement de mise en solution***, en plus d'assurer des séquences de remise à l'équilibre identique, ***semble également assurer des cinétiques de transformations similaire, quel que soit le taux de corroyage considéré***. Dans la suite de ce chapitre, nous travaillerons donc uniquement sur des échantillons prélevés dans la barre forgée K=2,7, pour identifier les éventuels liens entre les paramètres des traitements thermiques et les cinétiques de transformation.

III. Etude de l'influence de la température de mise en solution sur les cinétiques de transformation

En contrôlant le degré de β-métastabilité de l'alliage, la température de mise en solution conditionne en partie la séquence de remise à l'équilibre, comme montré à partir des courbes de résistivité dynamique. Dans ce paragraphe nous étudions désormais l'effet de ce paramètre sur les cinétiques de transformation. Pour ce faire, des diagrammes de revenu sont établis pour trois températures de mise en solution (800°C, 850°C et 900°C) et pour trois taux d'avancement, soit X=1%, X=50% et X=90%. Les traitements de mise en solution se terminent par des trempes à l'eau, pour des raisons identiques à celle présentées au chapitre 4. La vitesse de montée est fixée à 5°C/min dans un premier temps. Ainsi, les échantillons mis en solution à 800°C ou 850°C présentent une précipitation « haute » température alors que ceux mis en solution à 900°C présentent une précipitation « basse » température.

III.1. Les isothermes utilisés pour construire les diagrammes de revenu

Ce paragraphe a pour but de présenter les évolutions de la résistivité, enregistrées lors des essais isothermes à différentes températures, qui sont utilisées pour construire les diagrammes de revenu. Ces évolutions sont commentées pour rappeler les séquences de transformation et pour ensuite étudier les évolutions des cinétiques.

Pour les états ST800 et ST850, les diagrammes sont obtenus à partir de maintiens isothermes réalisés tous les 50°C entre 250°C et 650°C. Pour l'état ST900, le pas n'est pas aussi régulier, mais les maintiens isothermes réalisés permettent de balayer l'intégralité de la séquence de remise à l'équilibre.

III.1.a. L'état ST800

La figure 5-2 présente les évolutions de la résistivité en fonction du temps, pour trois températures de maintien, correspondant chacune à une phase de la séquence de remise à l'équilibre. Puisque l'axe des abscisses représente le temps et non la température, chaque graphique contient une droite verticale verte indiquant le temps au bout duquel est atteint la température cible. Par rapport à l'analyse des données, ce temps devient t_0, soit la référence du

début effectif de l'essai. Il donne par ailleurs la valeur de ρ_0. Les évolutions de la résistivité situées à gauche des lignes verticales vertes sont dues à la montée en température. Conformément à ce qui a été montré au chapitre 4, la séquence suivante a lieu pour un état ST800 :

- Entre 25°C et 225°C : une baisse de la résistivité, l'effet NTD, à cause de la phase ω_{ath}
- Entre 225°C et 300°C : une augmentation de la résistivité provoquée par la précipitation de la phase ω_{iso}
- Entre 300°C et 450°C : une baisse de la résistivité marquant la dissolution de la phase ω_{iso}
- Entre 450°C et 620°C : une augmentation de la résistivité provoquée par la précipitation à « haute » température de la phase α_S
- Au-delà de 620°C : une diminution de la résistivité causée par la coalescence et la dissolution de la phase α_S

Les évolutions de résistivité au-delà de t_0 correspondent aux données prises en compte, pour établir le diagramme de revenu, ce sont donc les données qui sont ajustées avec le logiciel Origin® pour obtenir la valeur de n et de k. Ces valeurs sont ensuite utilisées dans l'équation 11 avec X=0,01, X=0,5 et X=0,9 pour obtenir les points (temps ; température) servant à construire les lignes d'iso-avancement du diagramme de revenu.

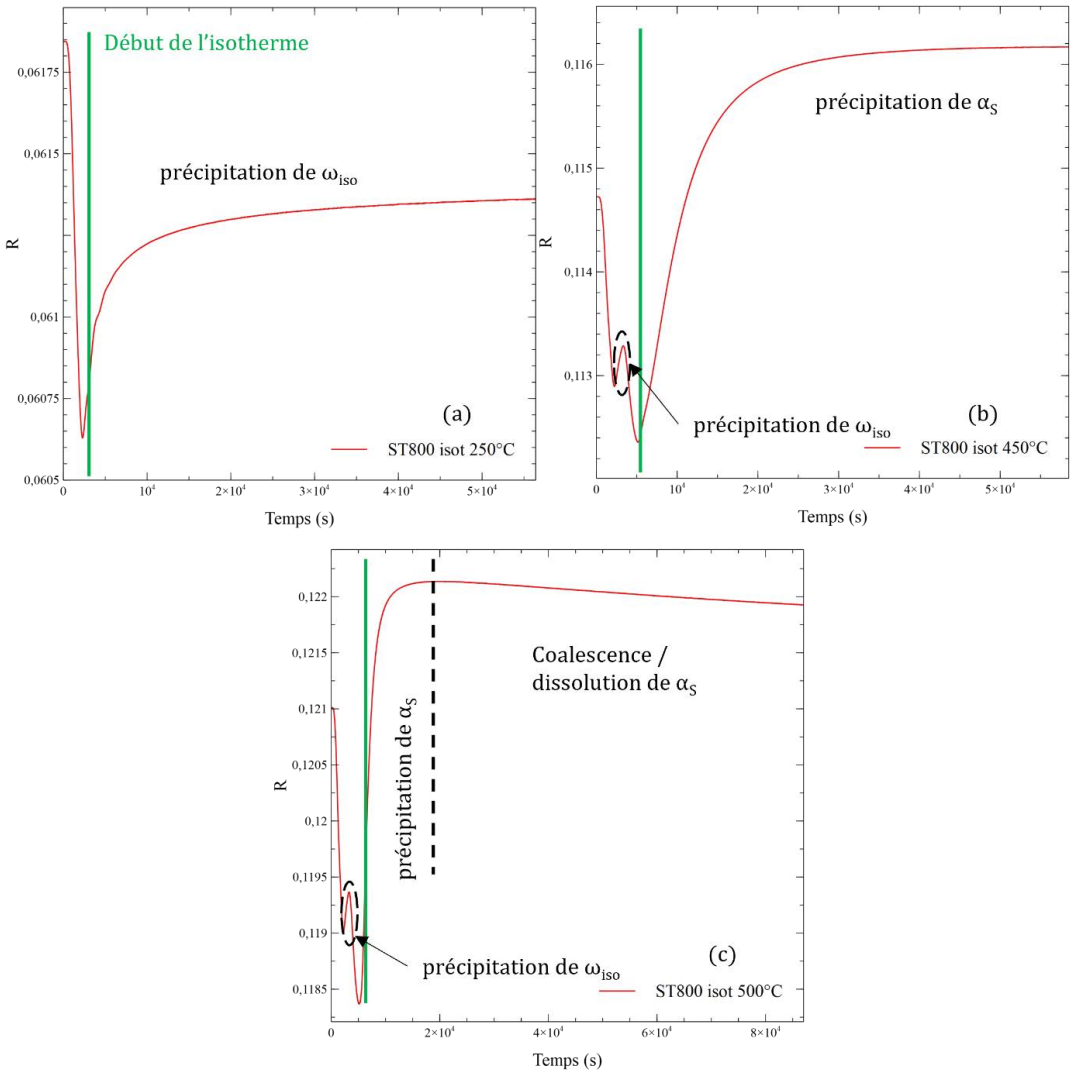


figure 5-2 : Evolutions de la résistivité au cours de maintiens isothermes à différentes températures (a) 250°C, (b) 450°C et (c) 500° C après mise en solution à 800°C pendant deux heures

La figure 5-2.a correspond aux évolutions de la résistivité pour l'isotherme à 250°C. A cette température, nous observons la précipitation de la phase ω_{iso}, qui se traduit par une augmentation de la résistivité lors du maintien. Au bout de quinze heures, la résistivité atteint quasiment un palier, montrant que la transformation est presque terminée.

La précipitation de la phase α_S débute à 450°C, ainsi sur l'essai de la figure 5-2.b la résistivité augmente lors du maintien, jusqu'à atteindre un plateau, indiquant qu'il n'y a plus de transformation de la microstructure. A la fin de l'essai, la précipitation est donc terminée.

L'étude de la partie isotherme de la figure 5-2.c apporte de nouveaux éléments car elle peut être séparée en deux. La première étape correspond à la fin de la précipitation de la phase α_S, puisque nous observons une augmentation de la résistivité. La précipitation a débuté lors de la montée en température, à partir d'environ 450°C. Une fois la précipitation de cette phase terminée, la deuxième étape débute, avec une diminution de la résistivité en fin de maintien, associée au phénomène de coalescence de la phase α_S déjà décrit dans les chapitres précédents. L'application du modèle de JMAK sur chacune de ces deux étapes fournit donc un point (temps ; température) associé à la précipitation de la phase α_S et un point (temps ; température) associé à sa coalescence.

III.1.b. L'état ST850

La figure 5-3 présente les évolutions de la résistivité pour quatre essais isothermes dans le cas d'une mise en solution à 850°C pendant deux heures. La droite verticale verte correspond toujours au temps où la température de l'isotherme est atteinte. La séquence de remise à l'équilibre lors d'une montée en température, dans ces conditions, est identique à celle de l'état ST800, rappelée précédemment.

Les essais réalisés à 250°C, 450°C et 550°C montrent des évolutions de la résistivité identiques à celles présentées et expliquées en figure 5-2. Elles ne sont donc ici pas plus détaillées.

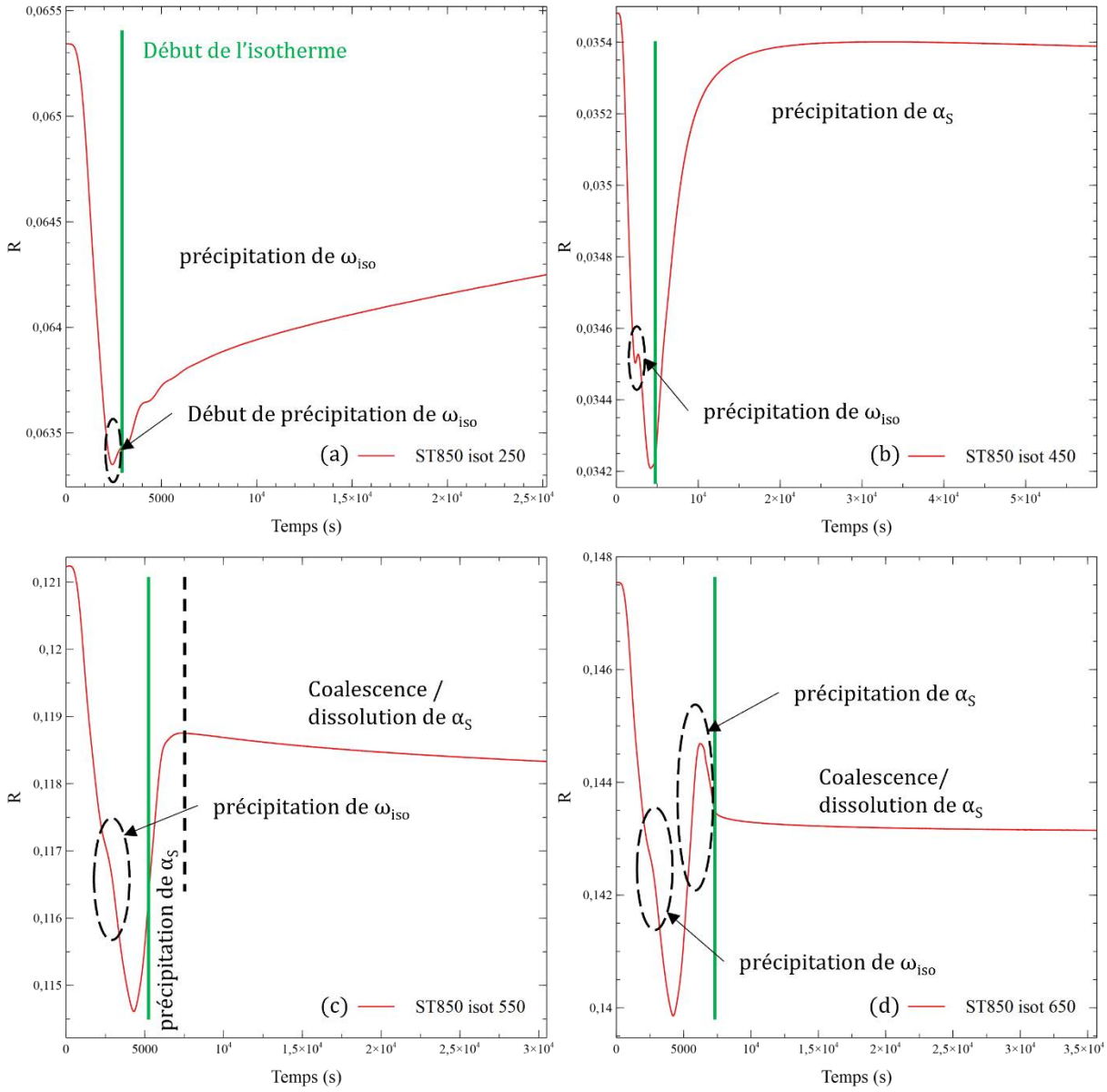


figure 5-3 : Evolutions de la résistivité au cours d'isothermes à différentes températures (a) 250°C, (b) 450°C et (c) 550°C et (d) 650° C après mise en solution à 850°C pendant deux heures

En revanche, la figure 5-3.d montre que la résistivité diminue lors d'un maintien à 650°C. Ce résultat est normal, puisqu'à une telle température la précipitation de la phase α_S est terminée et sa coalescence/dissolution a commencé. Ce maintien isotherme ne conduit donc qu'à l'obtention d'un seul point (temps ; température), associé à la coalescence/dissolution de la phase α_S.

III.1.c. L'état ST900

La figure 5-4 présente les résultats de quatre maintiens isothermes utilisés pour la construction du diagramme de revenu pour l'état ST900. Pour rappel, un tel état de mise en solution présente la séquence de remise à l'équilibre suivante, dans le cas d'une vitesse de montée de 5°C/min :

- Entre 25°C et 225°C : une baisse de la résistivité, l'effet NTD, à cause de la phase ω_{ath}

- Entre 225°C et 275°C : une augmentation de la résistivité provoquée par la précipitation de la phase ω_{iso}
- Entre 275°C et 400°C : une augmentation de la résistivité marquant la précipitation « basse » température de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso}
- Au-delà de 400°C : une diminution de la résistivité causée par la coalescence et la dissolution de la phase α_S

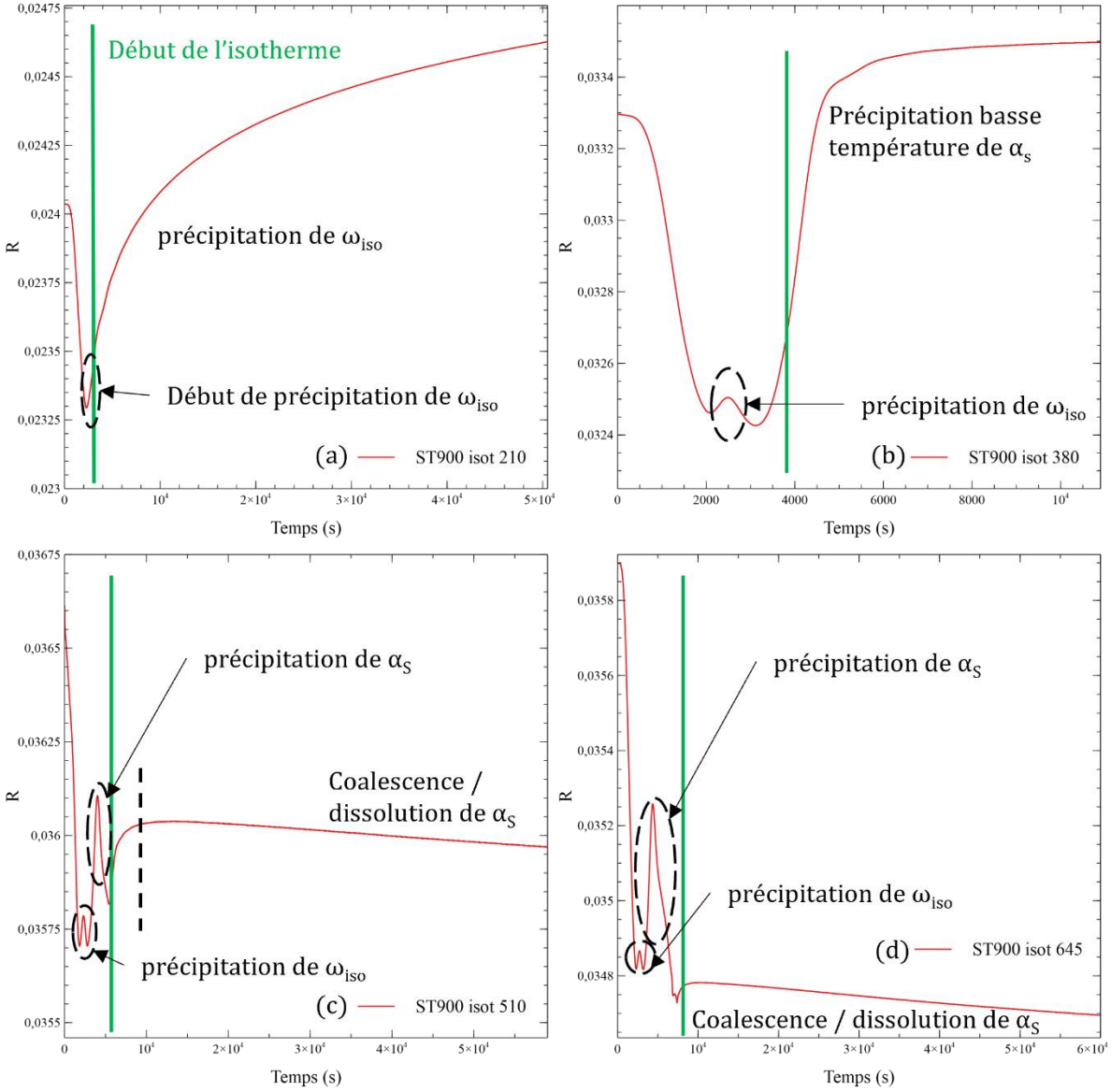


figure 5-4 : Evolutions de la résistivité au cours de maintiens isothermes à différentes températures (a) 210°C, (b) 380°C et (c) 510°C et (d) 645°C après mise en solution à 900°C pendant deux heures

L'essai isotherme à 210°C (figure 5-4.a) se situe dans le domaine de précipitation de la phase ω_{iso}, il y a donc augmentation de la résistivité. Au bout des quinze heures de maintien à 210°C, la résistivité électrique n'a toujours pas atteint une valeur plateau, indiquant ainsi que la précipitation de la phase ω_{iso} est un processus relativement lent.

Lorsque la température de maintien isotherme augmente et passe à 380°C (figure 5-4.b), c'est le domaine de la précipitation « basse » température de la phase α_s qui est étudié. Une fois la

température visée atteinte, la résistivité augmente très rapidement avant d'atteindre un palier, signe que la précipitation est rapidement terminée.

Pour un essai isotherme à 645°C, la figure 5-4.d montre que la résistivité décroit sur toute sa durée, signe d'un phénomène de coalescence et/ou de dissolution.

Les trois essais isothermes qui viennent d'être présentés n'apportent pas de contradiction avec les séquences de précipitation proposées au chapitre 4. Cependant, l'isotherme à 510°C apporte un regard nouveau sur ces phénomènes. En effet, dans la phase de montée en température, les évolutions de la résistivité montrent qu'elle décroit à partir de 400°C et ce jusqu'à ce que le palier isotherme soit atteint. Cette observation est identique à celle effectuée sur les courbes du chapitre 4 et qui a conduit à la conclusion d'un phénomène de coalescence au-delà de 400°C. Mais de manière surprenante, lorsque l'isotherme à 510°C commence, la résistivité ne poursuit pas sa décroissance : elle augmente dans un premier temps puis décroit jusqu'à la fin du palier isotherme (figure 5-4.c). Si la seconde partie, signe bien un phénomène de coalescence/dissolution, et apparait en accord avec la séquence de remise à l'équilibre proposée au chapitre 4, l'augmentation de la résistivité de la première partie est moins attendue. En effet, une telle augmentation est généralement associée à la précipitation ou à la croissance d'une phase. Or, dans la séquence proposée au chapitre 4, après 400°C nous avions proposé seulement l'apparition du phénomène de coalescence puis de dissolution de la phase α_S.

Cependant, cette augmentation transitoire de la résistivité, peut expliquer les ruptures de pente observées entre 470°C et 550°C sur les courbes de résistivité de la figure 5-5, déjà présentées au chapitre 4. Elles n'avaient pas été considérées dans l'établissement de la séquence de remise à l'équilibre au chapitre précédent, mais l'étude des maintiens isothermes semble montrer que cette rupture de pente est en réalité un signe caractéristique d'une transformation, causant une augmentation de la résistivité. La résistivité électrique étant une mesure globale, il peut donc y avoir des superpositions de phénomènes aux contributions opposées, qui rendent les évolutions de résistivité complexes à analyser. A ce stade, il est encore impossible de déterminer la cause de cette évolution.

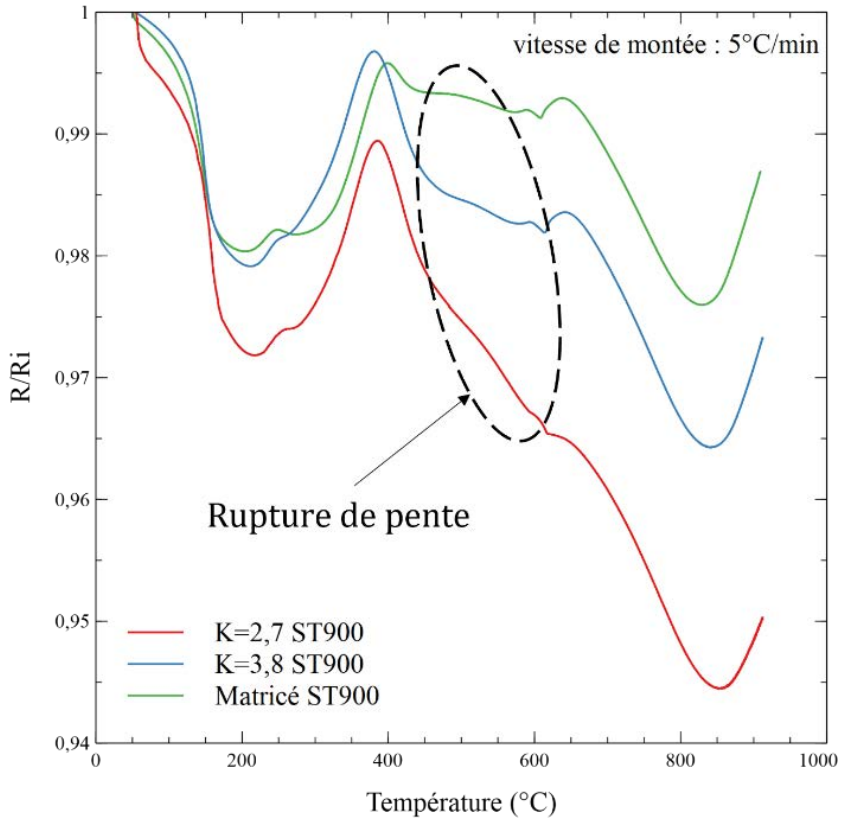


figure 5-5 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 900°C après un traitement de mise en solution à 900°C pour les trois états de corroyage considérés dans cette étude. La vitesse de montée en température est de 5°C/min.

III.2. Comparaison des diagrammes de revenu en fonction de la température de mise en solution

A partir des essais isothermes, dont une partie a été présentée dans le paragraphe précédent, les diagrammes de revenu sont construits et présentés en figure 5-6. ***Plus une ligne d'iso-avancement est à gauche dans ce type de diagramme, plus la cinétique de la transformation associée est rapide***. En face de chaque diagramme de revenu est associée une courbe de résistivité « inversée », c'est-à-dire une courbe pour laquelle l'axe des abscisses et des ordonnées ont été inversés. La comparaison des diagrammes de revenu et de ces courbes de résistivité montre une bonne corrélation, au niveau des températures, entre les « nez » de précipitation et les évolutions de la résistivité.

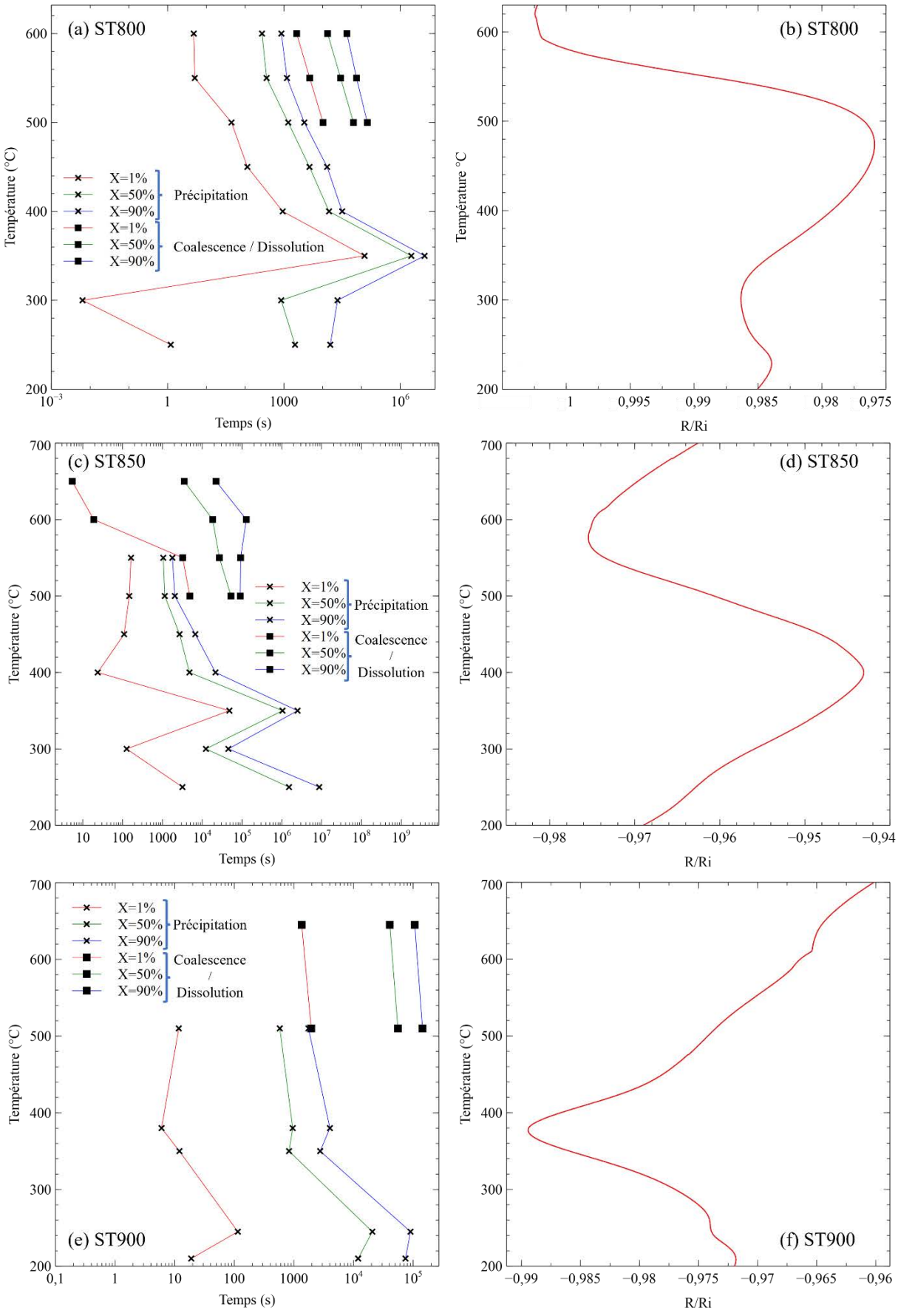


figure 5-6 : Diagramme de revenu des états (a) ST800, (c) ST850 et (e) ST900, et évolutions de la résistivité entre 200°C et 700°C pour les états (b) ST800, (d) ST850 et (f) ST900

Sur ces diagrammes, quelle que soit la température de mise en solution la précipitation de la phase ω_{iso} apparait sous la forme d'un premier « nez » aux alentours de 300°C pour les états ST800 et ST850 et aux environs de 200°C pour l'état ST900. Cette première observation traduit ***une différence dans la cinétique de précipitation de la phase ω_{iso}, en fonction de la température de mise en solution***. En effet, lorsque la β-métastabilité augmente cette précipitation est favorisée, il est donc normal d'observer un « nez » de précipitation à plus basse température pour l'état de plus haute métastabilité.

Les états ST800 et ST850 montrent une cinétique de transformation très lente pour un maintien isotherme à 350°C. Ce résultat s'explique par le fait qu'à cette température la précipitation (à « haute » température) de la phase α_S n'a pas encore vraiment commencé, comme le montre les courbes de résistivité. Ce n'est seulement qu'à partir de 400°C que la précipitation « haute » température débute. Au contraire, l'état ST900 présente un « nez » de précipitation autour de 380°C, puisque c'est dans ce domaine de température que se produit la précipitation « basse » température. Ces différences de cinétiques autour de 350°C, entre les trois états de mise en solution, apparaissent sur la figure 5-7, qui présente une comparaison des lignes d'iso-avancement.

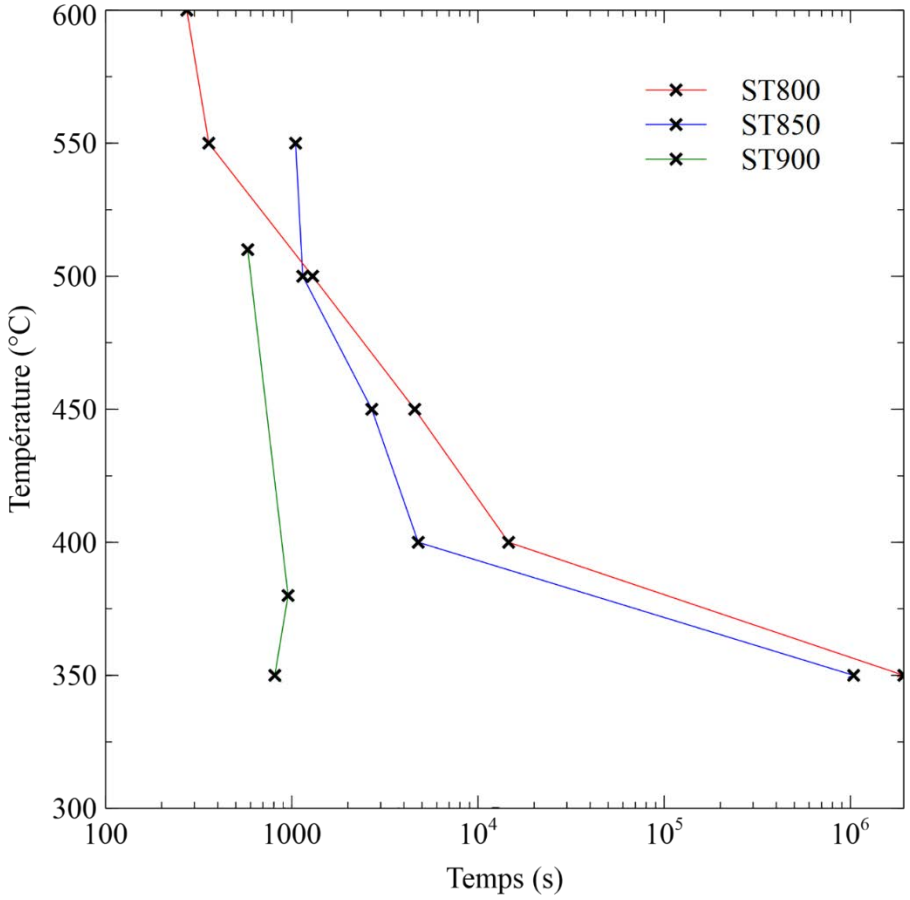


figure 5-7 : Comparaison des diagrammes de revenu pour les états ST800, ST850 et ST900

La figure 5-7 met également en lumière qu'à partir de 550°C, c'est l'état ST800 qui possède la cinétique de précipitation la plus rapide. Cette observation est normale, puisque les deux autres états, dont le degré de β-métastabilité est plus important, ont déjà dépassé le « nez » de précipitation à une telle température, leur cinétique de précipitation est donc plus lente. On retrouve ici un résultat mis en évidence par la figure 4-17 du chapitre 4, qui montrait un

démarrage de la précipitation de la phase α_S à plus basse température lorsque le degré de β-métastabilité augmente.

Ainsi, la température de mise en solution joue en rôle important dans les cinétiques de précipitation. Son effet est particulièrement visible sur la figure 5-8, qui compare les évolutions de la résistivité lors d'un essai isotherme à 400°C pour les trois états considérés.

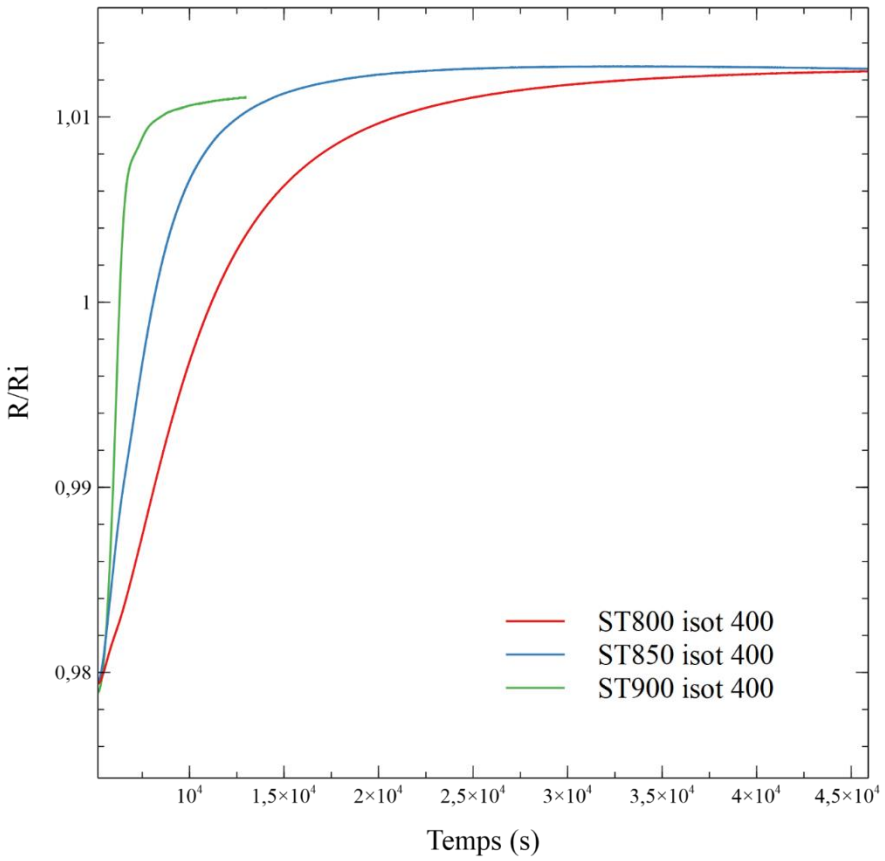


figure 5-8 : Comparaison d'un essai isotherme à 400°C pour trois états de mise en solution.

Sur la figure 5-8, les évolutions de la résistivité correspondent au tout début de la précipitation « haute » température pour les états ST800 et ST850 mais elles correspondent à la fin de la précipitation « basse » température pour l'état ST900. Cependant, malgré cette différence de précipitation, l'allure des sigmoïdes montre que, plus la température de mise en solution est élevée, plus le plateau est atteint rapidement, traduisant une cinétique plus rapide. ***C'est l'augmentation de la β-métastabilité qui est à l'origine des cinétiques plus rapides***, mesurées dans les états mis en solution aux températures les plus élevées.

Par ailleurs, sur la figure 5-8 les amplitudes des sigmoïdes sont identiques, ceci indique que des quantités similaires de phase α_S précipitent dans ces trois états.

Les diagrammes de revenu de la figure 5-6 montrent également que les phénomènes de coalescence/dissolution apparaissent dans les trois états de mise en solution à partir de 500°C. Ils commencent une fois que la précipitation de la phase α_S est terminée, expliquant ainsi pourquoi leurs lignes d'iso-avancement se situent systématiquement derrières celles associées à la précipitation. De plus, plus la température de l'essai isotherme augmente, plus la cinétique de coalescence/dissolution est rapide.

III.3. Influence des cinétiques de transformation sur les microstructures finales

Les cinétiques de précipitation dépendent de la température du maintien isotherme. Elles sont maximales au niveau du « nez » de précipitation et plus lente avant et après. De plus, à partir de 500°C le phénomène de coalescence/dissolution apparait. La figure 5-9 donne un panel de microstructures obtenues depuis l'état ST850, ayant subi des maintiens isothermes à différentes températures, pour étudier l'influence de la température du revenu sur la microstructure. La vitesse de montée est de 5°C/min.

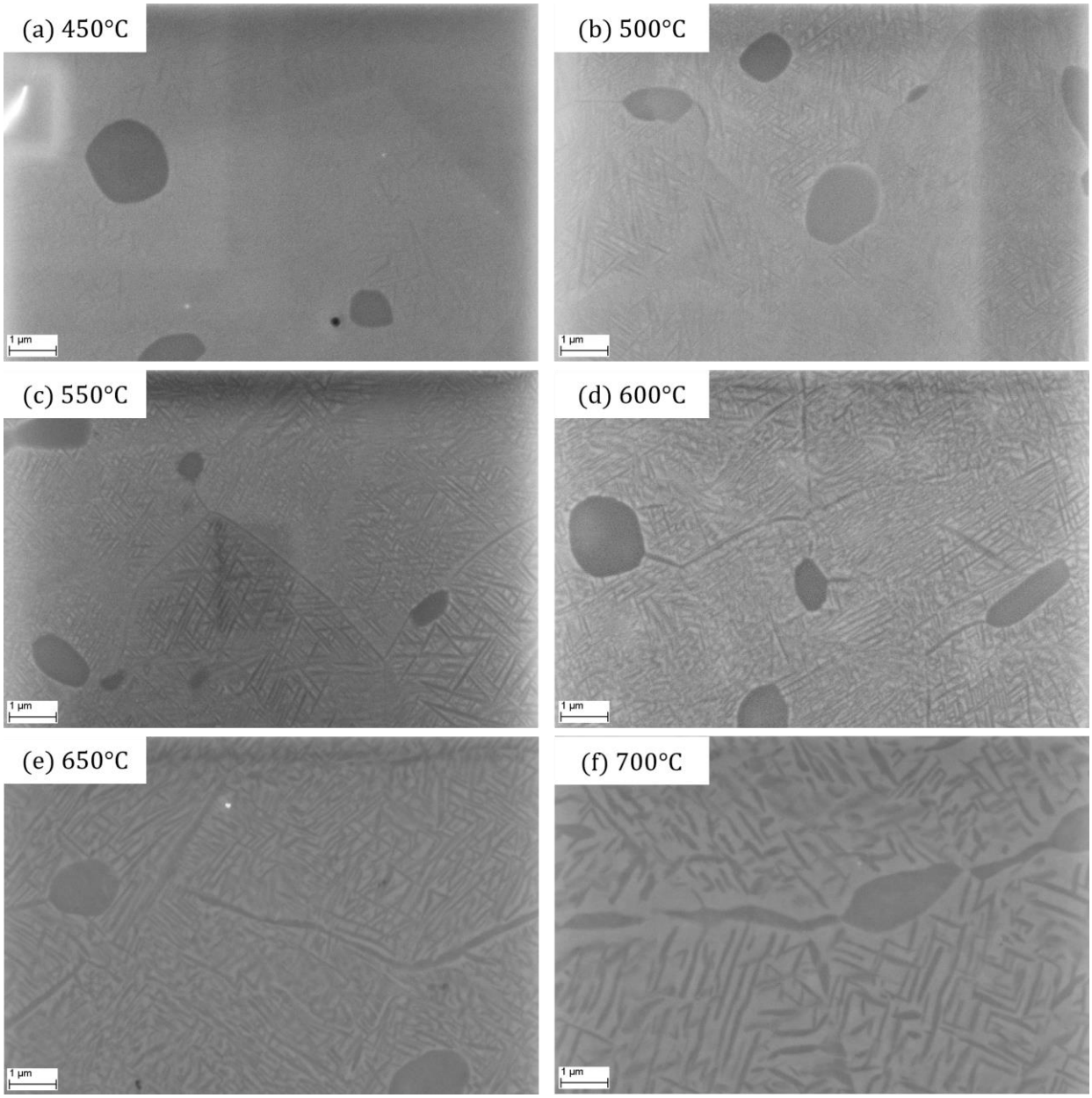


figure 5-9 : Microstructures obtenues au MEB, obtenues sur des états ST850 pour des maintiens en température de deux heures à (a) 450°C, (b) 500°C et (c) 550°C, (d) 600°C, (e) 650°C et (f) 700°C

Si le diagramme de revenu et les évolutions de la résistivité montrent que la précipitation de la phase α_S débute à partir de 400°C, elle n'est visible au MEB qu'à partir de 450°C, indiquant

qu'en dessous de cette température, la phase α_S est extrêmement fine et qu'il faut attendre sa croissance pour pouvoir l'observer.

Au fur et à mesure que la température de maintien isotherme augmente entre 450°C et 550°C, les microstructures des figure 5-9.a à c montrent que les dimensions des aiguilles de phase α_S deviennent de plus en plus grandes à cause de leur croissance. A 500°C, la croissance ne semble plus possible car les aiguilles sont totalement enchevêtrées et au contact les unes des autres. C'est d'ailleurs, à partir de cette température, que l'activation de la coalescence des aiguilles de phase α_S est observée sur le diagramme de revenu. Sur les figure 5-9.d et e, la taille de la phase α_S a encore augmenté, à cause de la coalescence se produisant à ces températures.

Il est compliqué de mesurer une fraction volumique de phase α_S, car les aiguilles sont très fines. Un logiciel d'analyse d'images aurait alors du mal à les différencier de la matrice β. Ainsi, il est difficile de dire si, pour ces températures de 600°C et 650°C, la fraction volumique de phase α_S reste constante et donc s'il y a uniquement coalescence, ou si la fraction volumique de phase α_S diminue indiquant alors l'amorçage d'une dissolution. En revanche, pour un maintien isotherme à 700°C, il apparait clairement sur la figure 5-9.f que la fraction volumique de phase α_S a diminué au profit de la phase β, ce qui permet d'affirmer que pour une telle température, la dissolution a pris le pas sur la coalescence. Un essai isotherme, en résistivité, à une telle température n'est pas concluant, car c'est l'oxydation de l'échantillon, malgré l'utilisation d'un four sous vide, qui masque ainsi complètement les évolutions dues aux modifications de microstructure. Au laboratoire, il n'existe aucun moyen de s'affranchir de cette oxydation dont l'effet commence à apparaitre à partir de 700°C.

Finalement, ces observations montrent bien que ***la température du revenu à un rôle fondamental dans la microstructure finale, puisqu'elle détermine la taille et la densité de précipitation de la phase α_S***. Un nouveau levier, pour modifier la microstructure, est donc identifié et il pourra être utilisé dans la recherche du compromis entre résistance et ductilité.

IV. Etude de l'influence de la vitesse de montée en température sur les cinétiques de transformation

Pour le moment, les diagrammes de revenu qui ont été présentés ne sont valables que pour une vitesse de montée en température de 5°C/min. Cependant, comme cela a été montré au chapitre précédent, la vitesse de montée en température est capitale dans le choix du chemin de remise à l'équilibre. Elle peut, lorsqu'elle est diminuée, faire apparaitre le phénomène de précipitation « basse » température dans les échantillons possédant une β-métastabilité suffisante.

Au vu des résultats du chapitre 4, l'influence de la vitesse de montée en température sur l'allure du diagramme de revenu n'est étudiée que pour l'état dont le traitement de mise en solution est effectué à 850°C. L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de la vitesse de montée en température sur les cinétiques de transformation, notamment en se basant sur le diagramme de revenu.

IV.1. Les isothermes utilisés pour construire le diagramme de revenu

Comme pour les états précédents, cette partie est dédiée à l'analyse des évolutions de la résistivité lors de la réalisation des isothermes aux différentes températures, afin de mieux comprendre les séquences de précipitation qui seront présentes dans le diagramme de revenu. La figure 5-10 présente quelques-uns des essais isothermes réalisés. Comme précédemment, sur chacun des graphiques la droite verticale verte correspond au temps au bout duquel la température du maintien est atteinte.

Dans le cas d'un échantillon mis en solution à 850°C, puis soumis à une vitesse de montée en température de 1°C/min, la séquence de précipitation est la suivante :

- Entre 25°C et 225°C : une baisse de la résistivité, l'effet NTD, à cause de la phase ω_{ath}
- Entre 225°C et 300°C : une rupture de pente provoquée par la précipitation de la phase ω_{iso}
- Entre 300°C et 425°C : phénomène de précipitation « basse » température de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso}
- Entre 425°C et 610°C : phénomène de précipitation « haute » température de la phase α_S
- Au-delà de 610°C : une diminution de la résistivité causée par la coalescence/dissolution de la phase α_S

La figure 5-10.a présente les évolutions de la résistivité électrique lors d'un maintien isotherme à 250°C. Cette température se situe dans le domaine de précipitation de la phase ω_{iso}, ce qui explique l'augmentation de la résistivité lors du maintien isotherme.

Lorsque la température de l'essai augmente jusqu'à 380°C, comme sur la figure 5-10.b, la précipitation de la phase ω_{iso} est terminée. Le phénomène de précipitation « basse » température de la phase α_S peut commencer, comme visible à gauche de la droite verte. Lors du maintien isotherme la résistivité augmente donc, car il y a précipitation de la phase α_S.

Pour un isotherme à 400°C (figure 5-10.c) les deux phénomènes précédents, la précipitation de la phase ω_{iso} et la précipitation à « basse » température de la phase α_S, sont visibles lors de la montée en température. Une fois ces deux phénomènes terminés, c'est la précipitation « haute » température de la phase α_S qui démarre, induisant l'augmentation de la résistivité visible sur la figure 5-10.c

L'allure des évolutions de la résistivité lors d'un isotherme à 500°C (figure 5-10.d) met en avant la présence d'un phénomène de précipitation, suivi d'une coalescence/dissolution. En effet, lors de l'isotherme, il y a d'abord une courte phase d'augmentation de la résistivité, qui provient de la fin de la précipitation de la phase α_S à « haute » température. Ensuite, la résistivité décroit durant la suite de l'isotherme, signature du phénomène de coalescence/dissolution déjà mentionné.

Finalement pour un isotherme à 550°C, la résistivité décroit sur l'intégralité de la durée de celui-ci, indiquant que le phénomène de coalescence/dissolution est le seul phénomène se produisant.

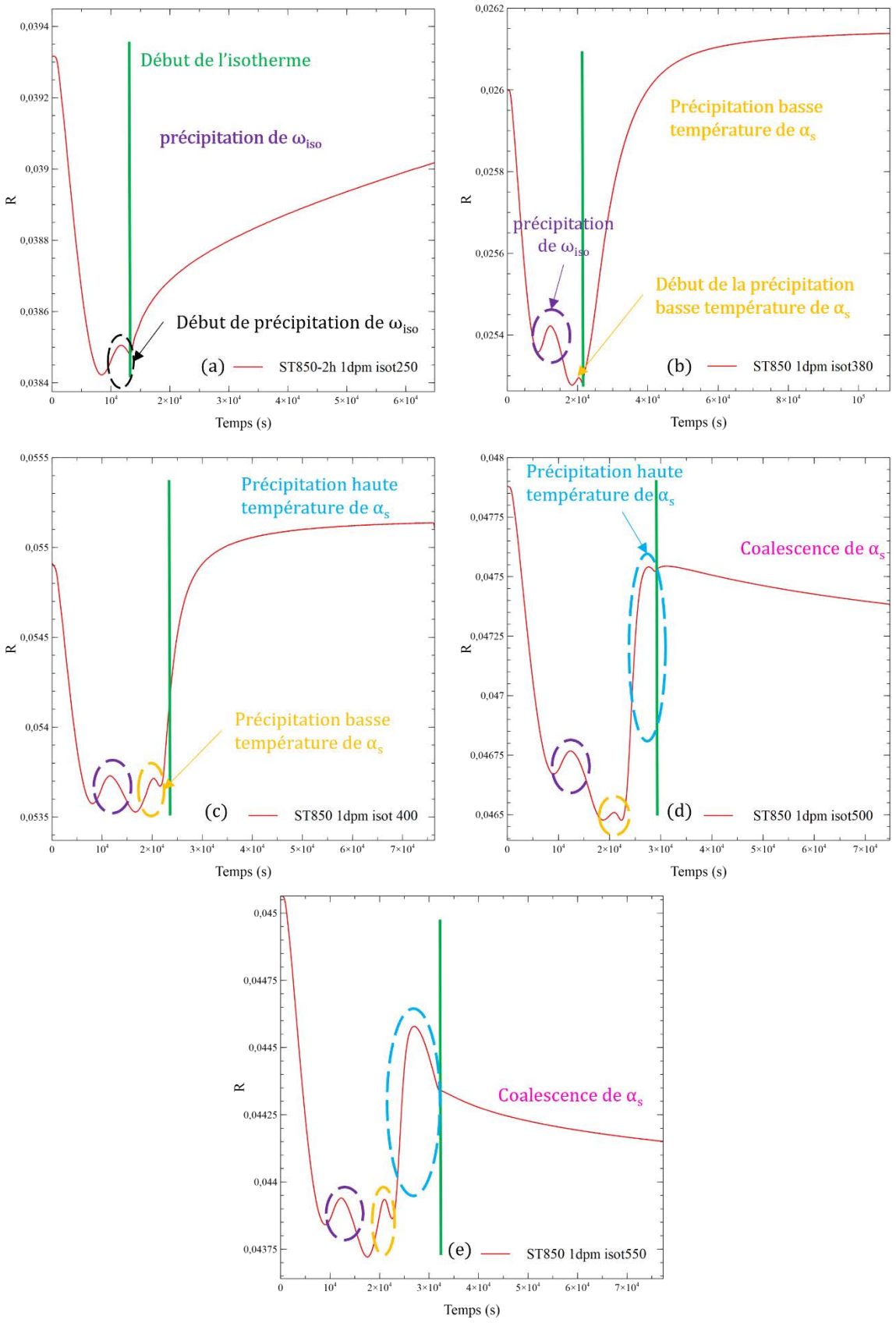


figure 5-10 : Evolutions de la résistivité au cours d'isothermes à différentes températures (a) 250°C, (b) 380°C et (c) 400°C, (d) 500°C et (e) 550°C

IV.2. Comparaison des diagrammes de revenu en fonction de la vitesse de montée en température

Le diagramme de revenu est établi pour un état dont le traitement de mise en solution est réalisé à 850°C et pour des isothermes dont la température est comprise entre 200°C et 600°C. La vitesse de montée en température pour atteindre les températures des maintiens isothermes est de 1°C/min. La figure 5-11 présente le diagramme obtenu dans de telles conditions d'expérimentation, à partir des essais isothermes présentés en figure 5-10. En parallèle de ce diagramme, est présentée une courbe de résistivité pour mettre en évidence les différents domaines de précipitation déjà analysés au chapitre 4.

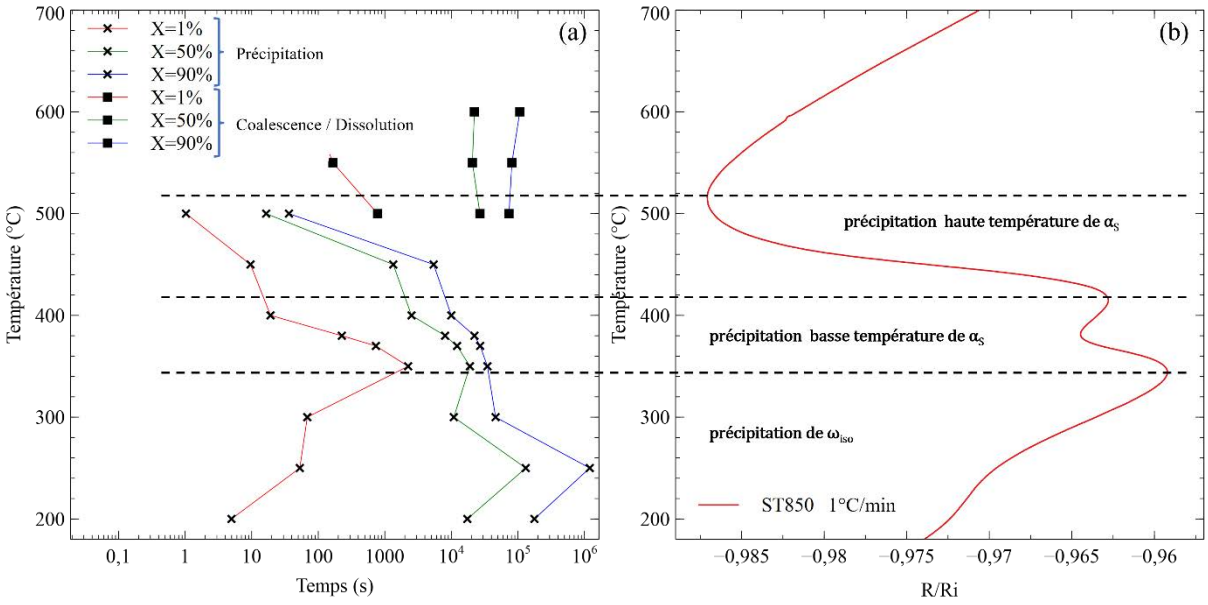


figure 5-11 : (a)Diagramme de revenu pour un état ST850 et (b) évolutions de la résistivité entre 200°C et 700°C pour ce même état. Ces deux graphiques sont obtenus avec une vitesse de montée en température de 1°C/min.

Sur le diagramme de revenu de la figure 5-11, un premier nez de précipitation, correspondant à la précipitation de la phase ω_{iso}, est visible pour des températures inférieures à 300°C. Ce nez est en parfait accord avec la rupture de pente observée, entre 200°C et 300°C, lors de l'effet NTD sur la courbe de résistivité dynamique.

Ensuite, si sur la courbe de résistivité dynamique deux pics se distinguent et permettent de différencier facilement la précipitation « basse » température de la précipitation « haute » température, sur le diagramme de revenu la différence entre les deux phénomènes est moins prononcée. Néanmoins, une transition entre ces deux phénomènes semble s'opérer entre 400°C et 450°C, qui est en accord avec la résistivité dynamique. En continuant d'augmenter la température jusqu'à 500°C, la cinétique de la transformation accélère de nouveau montrant que le deuxième phénomène de précipitation a commencé. Finalement, la coalescence/dissolution de la phase α_S est, dans cet état ST850, observée à partir de 500°C.

La figure 5-12 présente une comparaison des diagrammes de revenu de l'état ST850, avec une vitesse de montée de 1°C/min ou de 5°C/min. Il a été choisi de ne présenter que la ligne d'iso-avancement X=50% afin de simplifier la lecture de la figure

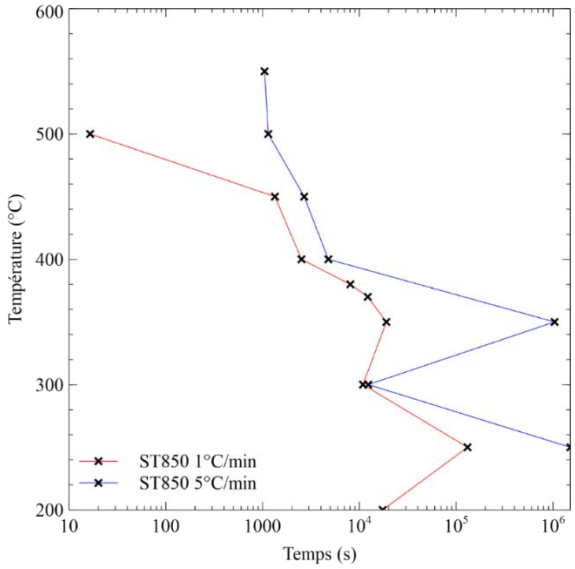


figure 5-12 : Comparaisons des diagrammes de revenu obtenus sur l'état ST850 avec une vitesse de montée de 1°C/min ou 5°C/min.

Sur cette figure, la différence importante de cinétique de précipitation observée à 350°C s'explique par la présence du phénomène de précipitation « basse » température lorsque la vitesse de montée est de 1°C/min. Lorsque la vitesse de montée est de 5°C/min, la précipitation « haute » température n'a pas encore commencé, expliquant ainsi la cinétique très lente mesurée. Cette différence se poursuit jusqu'à 380°C.

Ensuite, à partir de 400°C, les deux états se trouvent dans le domaine de précipitation « haute » température. Les cinétiques des deux états sont alors proches entre 400°C et 450°C, bien que la vitesse de montée de 1°C/min conduit à une cinétique légèrement plus rapide. Ce résultat se retrouve dans la comparaison des évolutions de la résistivité lors d'un essai isotherme pour les deux états, présentée en figure 5-13. En effet, les allures des sigmoïdes traduisent une cinétique plus rapide lorsque la vitesse de montée pour atteindre le palier est plus lente.

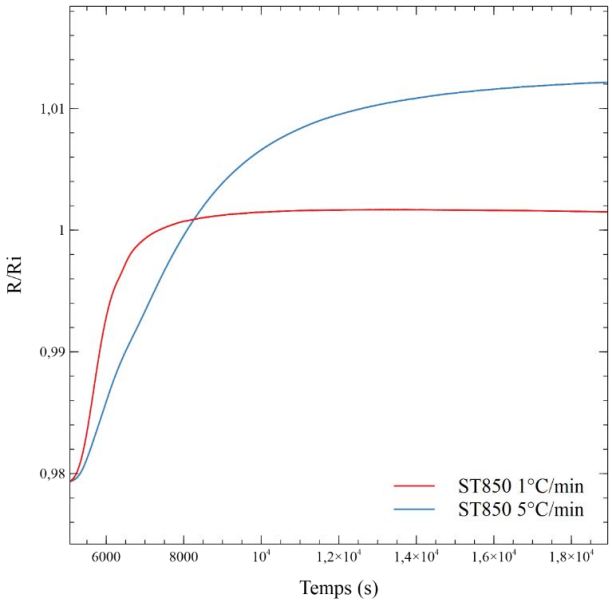


figure 5-13 : Comparaison de deux essais isothermes à 450°C pour l'état ST850 et pour deux vitesses de montée en température (1°C/min et 5°C/min)

Sur la figure 5-13, l'amplitude de la sigmoïde dans le cas de la vitesse de montée de 1°C/min est plus faible. Une explication à cette observation pourrait être que cet état a déjà subi, lors de la montée en température, une précipitation de la phase α_S à « basse » température. Ainsi, une plus faible quantité de phase α_S doit précipiter lors du phénomène « haute » température, étudié sur la figure 5-13, pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Au contraire, une vitesse de montée plus rapide (5°C/min) ne permet pas l'activation du phénomène de précipitation « basse » température, c'est pour cela que la quantité de phase α_S précipitant, et donc l'amplitude de la sigmoïde, est plus importante lors d'un maintien à 400°C.

Le fait que la vitesse de montée de 1°C/min conduise à des cinétiques plus rapides, dans le domaine de la précipitation « haute » température, s'explique par la présence d'une quantité importante de germes de phase α_S. Ainsi, sa croissance est bien plus rapide.

Au final, ***les diagrammes de revenu montrent qu'une diminution de la vitesse de montée permet d'accélérer les cinétiques de transformation***, grâce à une densité de germe plus importante. De plus, la compétition entre les phénomènes « basse » et « haute » température se traduit par la présence de deux « nez » de précipitation entre 350°C et 500°C.

V. Analyse des paramètres cinétiques pour les séquences de remise à l'équilibre

Les maintiens isothermes, suivis *in-situ* par résistivité, ont permis d'étudier les évolutions des cinétiques de transformation notamment via les diagrammes de revenu, selon les paramètres clés des traitements thermiques. Comme expliqué au début du chapitre, ces maintiens peuvent fournir des informations sur les mécanismes de transformation via les paramètres n. En effet, le modèle de JMAK utilise deux paramètres, n et k, qui décrivent la transformation se produisant lors des maintiens isothermes. Le paramètre k est une constante de vitesse rendant compte de la cinétique de la transformation. La valeur du paramètre n renseigne sur le mécanisme de précipitation. J. W. Christian [11] propose une analyse pour laquelle il associe les valeurs de l'exposant d'Avrami au type de précipitation et aux conditions dans lesquelles elle se produit. De nombreuses études [4–8] ont démontré l'utilité du paramètre n dans la détermination des mécanismes mis en jeu pour la précipitation lors de maintiens isothermes. Pour obtenir ces deux paramètres il faut donc tracer un diagramme à partir de l'équation 10, que nous désignerons par « diagramme de JMAK ». Il est constitué d'une ou plusieurs portions de droite chacune représentative d'un mécanisme de précipitation. La pente de chaque droite donne une valeur de n, qu'il est ensuite possible d'attribuer à un mécanisme particulier. Si la littérature attribue aux différentes valeurs de n des mécanismes spécifiques, il faut rester vigilant puisque d'un alliage à un autre, des variations de ce paramètre peuvent être observées pour un mécanisme de précipitation similaire.

Dans ce paragraphe, ***nous confrontons donc les valeurs de n avec les séquences de remise à l'équilibre, proposées au chapitre précédent, pour déterminer si le modèle de JMAK est adapté à la description des séquences de précipitation dans l'alliage Ti 555.3***. Un cas est détaillé pour chacun des trois chemins de précipitation.

V.1. Cas du chemin de précipitation « haute » température

Parmi les états thermiques étudiés dans ce chapitre, ce sont les états ST800 et ST850 qui empruntent le chemin de précipitation « haute » température, lorsque la vitesse de montée est de 5°C/min.

La figure 5-14 donne les diagrammes de JMAK, de l'état ST800, pour quatre isothermes avec la valeur de la pente de chaque portion de droite. Pour ceux présentant deux phases, l'une liée à la précipitation et l'autre à la coalescence, seule la première partie est utilisée pour tracer les diagrammes de JMAK. En effet, l'attribution d'une valeur de n à un mécanisme de transformation n'est valable que pour des phénomènes de précipitation. Les résultats des maintiens isothermes entre 500°C et 550°C étant identiques à ceux réalisés à 450°C et 600°C, leur diagramme de JMAK n'est pas sur cette figure. Il apparait que pour l'essai à 250°C le diagramme comporte deux portions de droite de pente différente, alors que pour des maintiens à 400°C ou plus les diagrammes ne présentent qu'une seule droite.

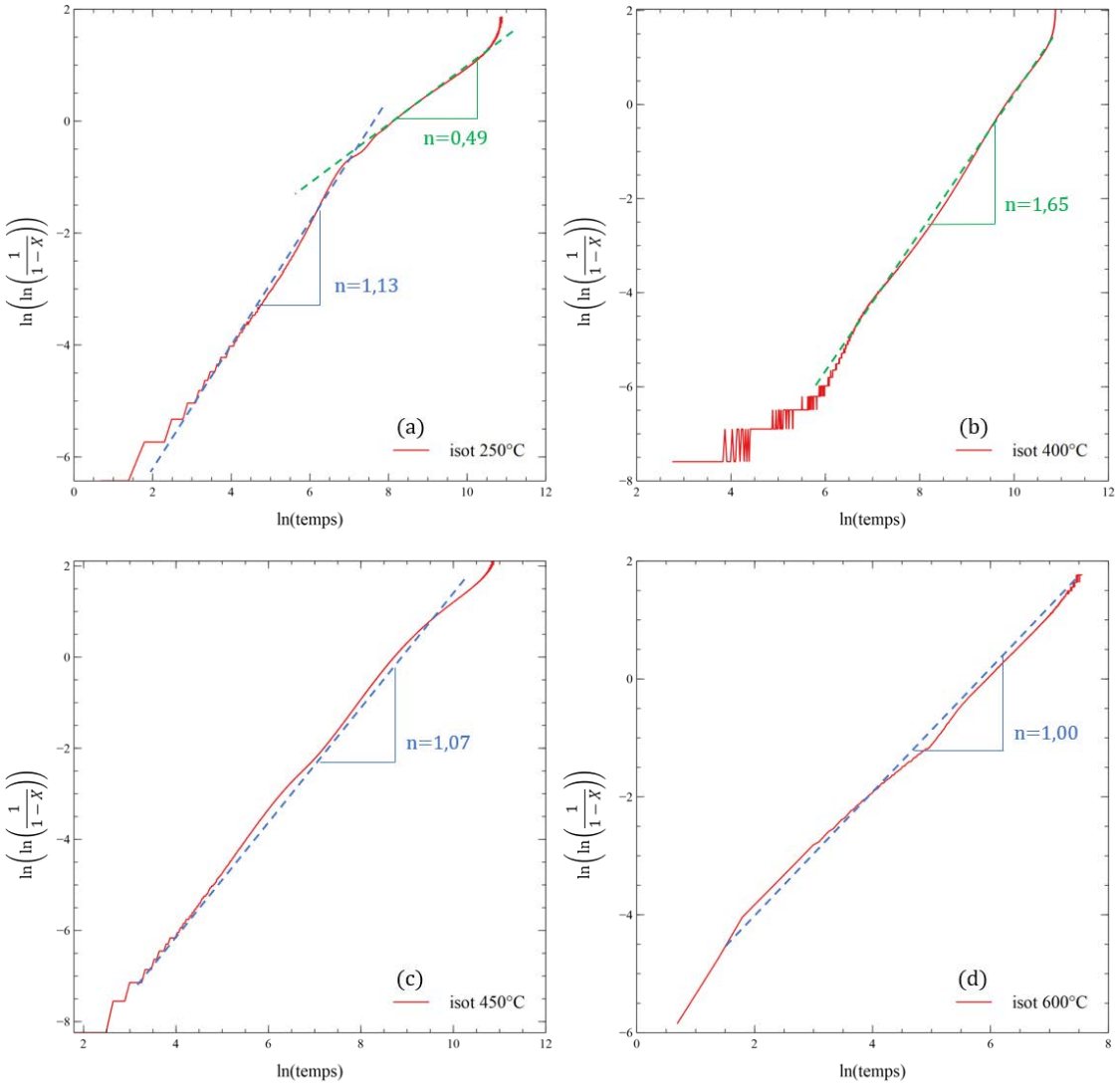


figure 5-14 : Diagrammes de JMAK pour des maintiens isothermes à (a) 250°C, (b) 400°C, (c) 450°C et (d) 600°C, , après mise en solution à 800°C

Les diagrammes de JMAK de l'état ST850, pour quatre températures de maintien isothermes sont présentés en figure 5-15.

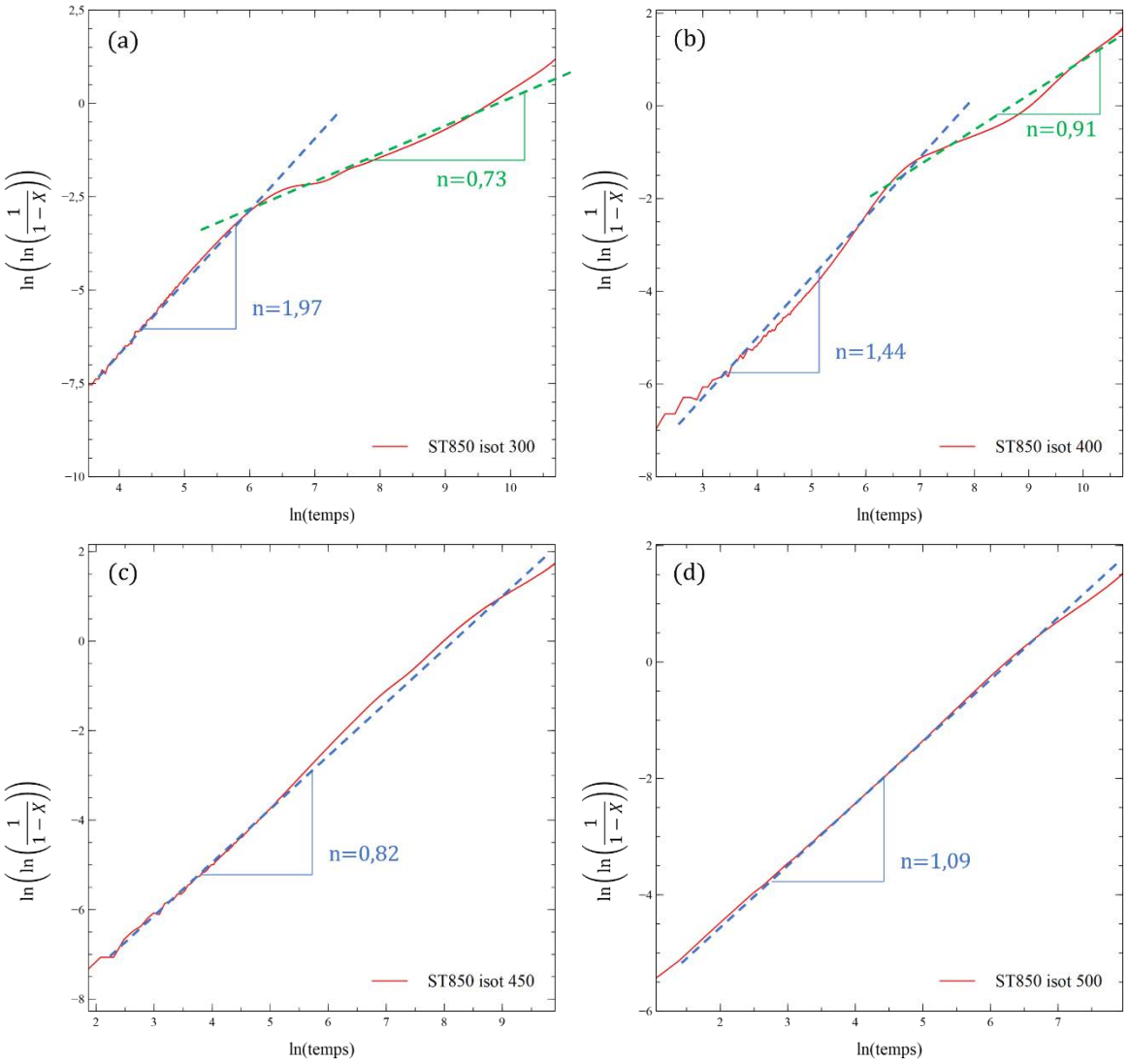


figure 5-15 : diagrammes de JMAK pour des maintiens isothermes à (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 450°C et (d) 500°C, , après mise en solution à 850°C

L'étude de ces diagrammes est séparée selon le domaine de précipitation associé aux isothermes utilisés pour les tracer.

V.1.a. Précipitation de la phase ω_{iso}

Les diagrammes de JMAK de la figure 5-14.a et de la figure 5-15.a sont quasiment identiques. Ils sont constitués de deux portions de droites. La pente de la première est comprise entre 1 et 2 alors que celle de la seconde est proche de 0,5. D'après la bibliographie [7,8,11], ***une première valeur de n comprise entre 1 et 2, suivie d'une seconde autour de 0,5 est généralement associée à une germination hétérogène suivie d'une croissance continue*** à partir des petits germes. Ces valeurs de n et les mécanismes qui y sont associés dans la bibliographie sont cohérents avec nos résultats expérimentaux, indiquant la précipitation de la phase ω_{iso} dans ce domaine de température. En effet, la phase ω_{iso} précipite dans un premier temps

à partir de la phase ω_{ath}. Il s'agit donc d'une germination hétérogène [12,13]. Puis, une fois l'intégralité des germes formés, ils croissent lors d'un maintien en température[14–16].

V.1.b. Précipitation de la phase α_S

Pour l'état ST800, les diagrammes de JMAK obtenus pour des maintiens isothermes entre 400°C et 600°C (figure 5-14.b à d) ne sont pas tous identiques : la valeur de la pente de l'unique droite obtenue évolue au-delà de 400°C. En effet, dans le cas d'un maintien isotherme à 400°C, le diagramme de JMAK est constitué d'une droite de pente 1,65. Puis, pour des isothermes entre 450°C et 600°C, une droite de pente d'environ 1 est observée sur les diagrammes de JMAK.

Pour l'état ST850, les diagrammes de JMAK, obtenus à partir de maintiens isothermes dans cette gamme de température, donnent également deux types de droite. L'une dont la pente est proche de 1,5 (figure 5-15.b) et l'autre dont la pente est proche de 1 (figure 5-15.b à d).

En s'appuyant sur les valeurs de n fournies dans la bibliographie, ***une valeur de n proche de 1,5 correspond à une germination homogène***, contrôlée par la diffusion, de petits germes. ***Une fois la germination terminée, une valeur de n proche de 1 est généralement associée à une croissance*** de particules lors d'un maintien.

Ces valeurs sont cohérentes avec la séquence de remise à l'équilibre de ces états : la précipitation de la phase α_S se fait à « haute » température, après dissolution complète de la phase ω_{iso}. Une telle précipitation ne passe pas par l'intermédiaire de sites préférentiels de germination : il s'agit donc une germination homogène. Une fois la germination terminée, la croissance prend le relais pour terminer la précipitation.

Pour les diagrammes de JMAK au-delà de 400°C, il est tout à fait cohérent de ne pas observer une droite dont la pente serait comprise entre 1 et 1,5, puisque la germination homogène commence dès 400°C. Ainsi, du fait de la vitesse de montée en température (5°C/min), lorsque la température de maintien est atteinte, la germination est terminée : le seul mécanisme possible est alors la croissance de la phase α_S, conduisant à une pente de 1 sur les diagrammes de JMAK.

Pour un maintien isotherme à 400°C, les diagrammes de JMAK des états ST800 (figure 5-14.b) et ST850 (figure 5-15.b) sont différents. Le premier montre une unique droite de pente 1,65, alors que le second est constitué d'un premier segment de pente 1,44, suivi d'un second de pente 0,91. Cette différence indique que la germination est plus rapide dans le cas de l'état ST850. La croissance de la phase α_S, marquée par une droite de pente d'environ 1 sur le diagramme de JMAK, commence donc à plus basse température pour l'état ST850. Ce résultat s'explique par la différence de β-métastabilité entre les deux états. ***L'état ST850 possédant une β-métastabilité plus importante, donc une force motrice chimique plus forte, il est normal que la germination de la phase α_S soit plus rapide et que sa croissance commence à plus basse température.***

Au final, les mécanismes associés aux valeurs de n sont tout à fait cohérents avec nos résultats sur les séquences de remise à l'équilibre présentés au chapitre 4.

V.2. Cas du chemin de précipitation « basse » température

Seul l'état mis en solution dans le domaine β (ST900) est capable de passer uniquement par le chemin de précipitation « basse » température, à condition que la vitesse de montée soit inférieure à 10°C/min.

La figure 5-16 présente les diagrammes de JMAK pour trois températures de maintiens isothermes ainsi que les pentes de chaque segment de droite.

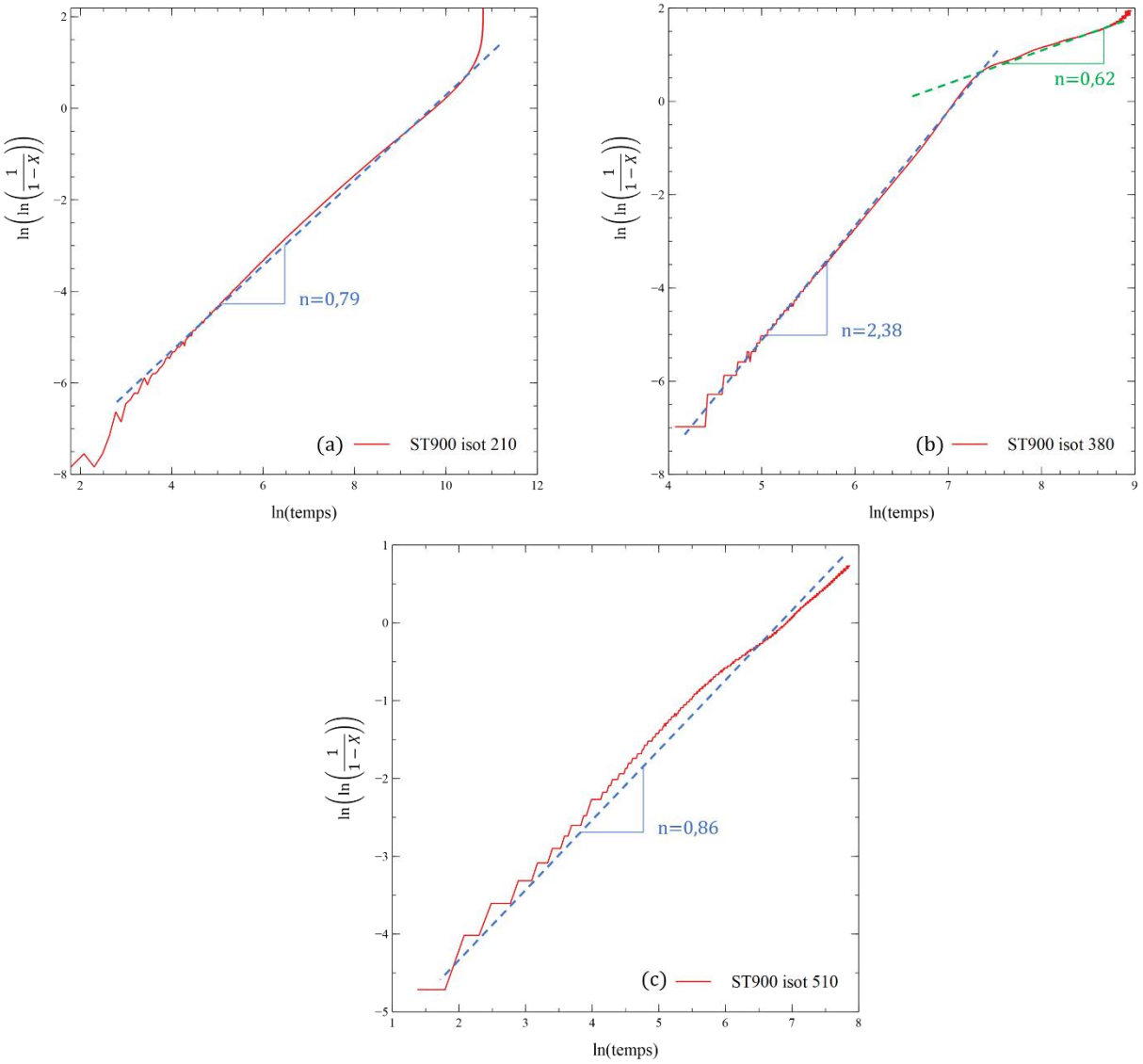


figure 5-16 : diagrammes de JMAK pour des isothermes à (a) 210°C, (b) 380°C, (c) 450°C et (d) 510°C , après mise en solution à 900°C

Le diagramme de JMAK, pour un essai isotherme à 210°C (figure 5-16.a) est constitué d'une unique droite de pente 0,79. Lors du maintien à 210°C il y a précipitation de la phase ω_{iso}. Pour les états ST800 et ST850 les diagrammes de JMAK obtenus dans le domaine de précipitation de la phase ω_{iso} étaient constitués de deux droites, une première de pente entre 1 et 2 et une deuxième de pente autour de 0,5. Ces deux segments sont attribués, en accord avec la bibliographie, à une germination hétérogène de la phase ω_{iso}, suivie de sa croissance. Une

hypothèse peut expliquer que pour l'état ST900, une unique droite de pente d'environ 0,5 est obtenue : la β-métastabilité serait telle qu'elle favoriserait grandement la germination de la phase ω_{iso} qui commencerait alors à plus basse température. Ainsi, lors d'un maintien isotherme à 210°C, la germination hétérogène de la phase ω_{iso} serait déjà terminée, expliquant l'absence d'une droite de pente entre 1 et 2 : ***le seul mécanisme possible serait la croissance des germes ω_{iso}, conduisant à une unique droite de pente environ 0,5 sur le diagramme de JMAK.***

L'étude de la figure 5-16.b est particulièrement intéressante, car c'est le premier diagramme de JMAK obtenu dans le domaine de précipitation « basse » température de la phase α_S. Ce diagramme est constitué de deux droites de pentes respectives 2,38 puis 0,62. Bein et Bechet [7] ont montré, grâce à une étude de résistivité réalisée sur le Ti 10.2.3, alliage très proche du Ti 555.3, que le diagramme de JMAK ***d'une précipitation de la phase α_S à partir d'une phase ω_{iso} conduisait à l'obtention d'un diagramme de JMAK constitué d'une première droite de pente d'environ 3 suivi d'une seconde droite dont la pente varie entre 0,5 et 1***. Le premier segment de droite est attribué à la précipitation hétérogène de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso}. Le second correspond à la croissance de la phase α_S. Le diagramme de JMAK de la figure 5-16.b est similaire à celui décrit par Bein et Bechet, à la nuance près que la pente de la première droite est un peu inférieure à 3. Néanmoins, cela viendrait confirmer le mécanisme de précipitation « basse » température de la phase α_S dans le Ti555.3, assistée par la présence de la phase ω_{iso}, qui ne se dissout pas, mais sert de précurseur à la précipitation de α_S comme montré au chapitre 4 à partir des observations au MET.

Le diagramme de JMAK obtenu à partir de l'isotherme à 510°C, présenté en figure 5-16.c, donne un élément supplémentaire pour comprendre l'augmentation de la résistivité lors du début du palier isotherme (figure 5-4.c). La valeur du paramètre n fournit des informations sur le mécanisme de la transformation se produisant à cette température. Comme le montre la figure 5-16.c, le diagramme de JMAK est constitué d'une unique droite dont la pente est 0,86. Dans les diagrammes de JMAK présentés précédemment et d'après la bibliographie, une telle valeur est associée à la croissance de la phase α_S après sa germination. Nous pouvons alors supposer que l'augmentation de la résistivité au début du maintien isotherme à 510°C correspond à une croissance de la phase α_S qui a précipité plus tôt en température. Cette phase de croissance est très courte puisque, comme le montre la figure 5-4.c, un maximum local est rapidement atteint puis une décroissance de la résistivité est observée jusqu'à la fin du maintien.

V.3. Cas de la compétition entre le chemin « basse » et « haute » température

Lorsque la vitesse de montée en température est réduite à 1°C/min pour l'état ST850, la séquence de remise à l'équilibre consiste en une compétition entre la précipitation « basse » et « haute » température.

La figure 5-17 présente quatre diagrammes de JMAK obtenus sur cet état, pour quatre températures de maintien isotherme différentes et correspondant chacune à une étape de la séquence de précipitation.

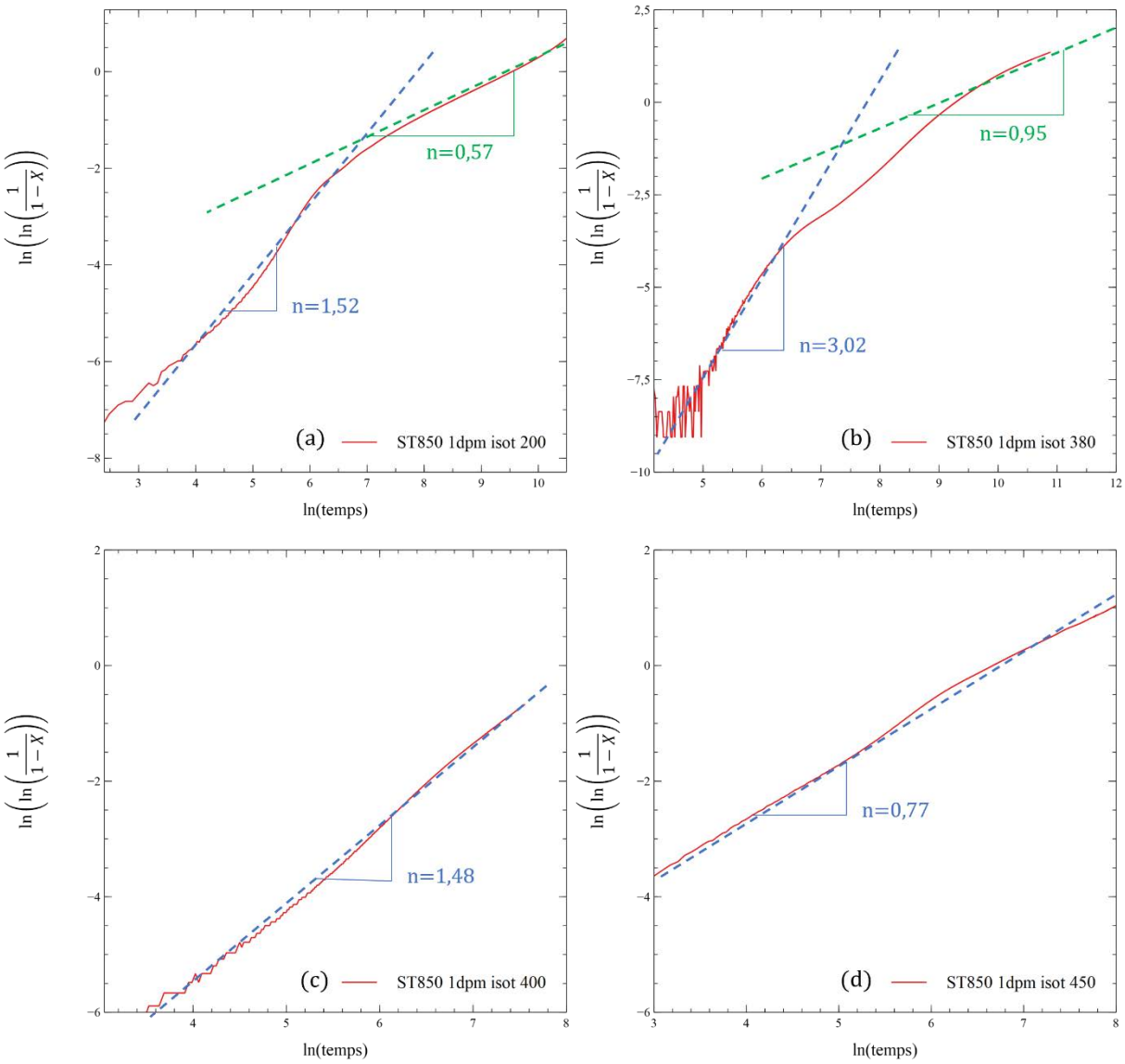


figure 5-17 : diagrammes de JMAK pour des isothermes à (a) 200°C, (b) 380°C, (c) 400°C et (d) 450°C, après mise en solution à 850°C. La vitesse de montée est de 1°C/min.

La figure 5-17.a présente le diagramme de JMAK résultant d'un isotherme à 200°C. Cette température correspond au domaine de précipitation de la phase ω_{iso} à partir de la phase ω_{ath}. Sur ce premier diagramme de JMAK, deux segments de droites se distinguent. Les valeurs de n associées à ces segments sont en accord avec les résultats précédents pour ce type de précipitation, c'est-à-dire un premier segment dont la pente est comprise entre 1 et 2, suivi d'un second dont la pente est d'environ 0,5. Le fait de retrouver des valeurs similaires du paramètre n, pour des transformations identiques, en l'occurrence la précipitation de la phase ω_{iso}, sur des états différents confirme l'intérêt de considérer ces diagrammes de JMAK dans la caractérisation des séquences de transformation.

Le diagramme de JMAK issu d'une mesure isotherme à 380°C est lui aussi constitué de deux segments, de pente 3,02 pour le premier et de pente 0,95 pour le second (figure 5-17.b). Cette combinaison de paramètre n est identique à celle obtenue sur la figure 5-16.b. Elle est attribuée, en accord avec la bibliographie, à la précipitation de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso} : c'est la précipitation « basse » température, détaillée au chapitre 4.

Pour des températures d'isotherme supérieures ou égale à 400°C, c'est la précipitation intragranulaire de la phase α_S qui se produit. Les diagrammes de JMAK de la figure 5-17.c et de la figure 5-17.d sont accord avec une telle précipitation. En effet, dans un premier temps il y a germination homogène de la phase α_S dans la matrice β, ce qui sur le diagramme de JMAK se traduit par un segment dont la pente est d'environ 1,5 (figure 5-17.c). Une fois la germination terminée, la phase α_S croit pour atteindre la fraction de phase α à l'équilibre thermodynamique. Une telle croissance se traduit, sur les diagrammes de JMAK, par une réduction de la pente pour atteindre des valeurs de n aux alentours de 0,5, comme sur la figure 5-17.d.

La parfaite corrélation entre les paramètres cinétiques, obtenus via les diagrammes de JMAK, ***et les séquences de précipitation***, proposées au chapitre 4, ***montre que le modèle de Johnson-Mehl- Avrami-Kolmogorov est adapté à la description des phénomènes de précipitation de l'alliage Ti 555.3.***

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, un diagramme original, appelé diagramme de revenu, est obtenu à partir du suivi *in-situ*, par résistivité, de maintiens isothermes. Ce diagramme de revenu trouve ses origines dans les diagrammes TTT, couramment utilisés en métallurgie, mais au contraire de ces derniers il a l'avantage d'être valable non pas lors d'un refroidissement, mais lors d'une montée en température. Sur le diagramme de revenu, des nez de précipitation se forment selon les cinétiques des transformations, comme sur un diagramme TTT, et des lignes d'iso-avancement sont représentées pour visualiser les cinétiques de précipitation et/ou de dissolution à chaque température. Un autre avantage du diagramme de revenu est que les isothermes sont réalisés depuis des états ayant des métastabilités identiques, puisqu'ayant subi une trempe équivalente après le traitement de mise en solution.

Le diagramme de revenu semble tout à fait adapté à l'étude des cinétiques de transformation de l'alliage Ti 555.3, dont la séquence de remise à l'équilibre est fortement dépendante à la fois de l'état de β-métastabilité et à la fois de la vitesse de montée en température.

Les principaux résultats obtenus à l'aide des maintiens isothermes et des diagrammes de revenu qui en découlent sont les suivants :

- ***Le taux de corroyage n'a pas d'influence sur les cinétiques de transformation*** dans la mesure où les évolutions de résistivité au cours des maintiens isothermes sont quasiment similaires entre les échantillons issus de la barre forgée K=2,7 et ceux issus de la pièce forgée K=9.
- La température de mise en solution influence de manière significative les cinétiques de précipitation de la phase α_S. En effet, pour des maintiens isothermes identiques, ***une augmentation de la température de mise en solution induit une augmentation de la cinétique de précipitation.*** Ce résultat s'explique par l'augmentation du degré de la β-métastabilité, qui favorise la précipitation de la phase α_S. Cela qui se traduit également par des « nez » de précipitation à plus basse température sur les états ayant un degré de β-métastabilité plus élevé.
- ***Diminuer la vitesse de montée en température permet également d'accélérer les cinétiques de précipitation***, pour des traitements de mise en solution identiques. En effet, le nombre de germe de phase α_S est d'autant plus important que la vitesse de montée est faible, la croissance de la phase α_S est alors plus rapide.

En plus de l'obtention des diagrammes de revenu et des cinétiques de transformation, l'étude des isothermes à l'aide du modèle de JMAK communique des informations très pertinentes sur les mécanismes de précipitation. ***Les paramètres cinétiques obtenus avec ce modèle se révèle être en parfait accord avec les séquences de précipitation proposées***. Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov est donc parfaitement adapté à la caractérisation des transformations se produisant dans le Ti 555.3

Au travers des chapitres 3 à 5, nous avons identifié séquences de remise à l'équilibre, ainsi que leurs cinétiques. De plus l'effet, sur la genèse de la microstructure, des paramètres du traitement de mise en solution et de revenu ont été étudiés. Avec tous ces leviers, permettant de modifier la microstructure finale, il est désormais possible de rechercher des compromis entre résistance et ductilité pour le Ti 555.3.

VII. Bibliographie

[1] A. Settefrati, M. Dehmas, G. Geandier, B. Appolaire, Precipitation in a near β titanium alloy on ageing : Influence of heating rate and chemical composition of the β -metastable phase, Solid State Phenom. 174 (2011) 760–765.

[2] A. Settefrati, Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de alpha dans les alliages de titane béta metastable, Université de lorraine, 2012.

[3] H. Chang, To, Phase transformations and microstructure evolutions in metastable beta titanium alloy Ti-B19, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2018.

[4] C. Angelier, S. Bein, J. Be, Building a Continuous Cooling Transformation Diagram of β- CEZ Alloy by Metallography and Electrical Resistivity Measurements, Metall. Mater. Trans. A. 28A (1997) 2467–2475.

[5] S. Malinov, P. Markovsky, W. Sha, Z. Guo, Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo–0.08Si alloys, J. Alloys Compd. 314 (2001) 181–192.

[6] S. Malinov, P. Markovsky, W. Sha, Resistivity study and computer modelling of the isothermal transformation kinetics of Ti–8Al–1Mo–1V alloy, J. Alloys Compd. 333 (2002) 122–132.

[7] S. Bein, J. Béchet, Phase Transformation Kinetics and Mechanisms in Titanium Alloys Ti-6.2.4.6,ß-CEZ and Ti-10.2.3, J. Phys. IV Colloq. (1996) 99–108.

[8] J. Røyset, N. Ryum, Kinetics and mechanisms of precipitation in an Al – 0 . 2 wt .% Sc alloy, Mater. Sci. Eng. A. 396 (2005) 409–422.

[9] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, Trans. Am. Inst. Min. Mettal. Eng. (1939) 416.

[10] A.N. Kolmogorov, On the Statistical Theory of Crystallization of Metals, Ser. Matem. (1937) 355–359.

[11] J.W. Christian, The theory of transformations in metals and alloys, Elsevier Science, 1965.

[12] J.D. Cotton, R.R. Boyer, R.D. Briggs, R.G. Baggerly, C.A. Meyer, D. Matt, W. Wood, G. Tewksbury, V. Li, X. Yao, Phase Transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe, in: Ti-2007 Sci. Technol., 2007: pp. 0–4.

[13] N.G. Jones, R.J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, β Phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Acta Mater. 57 (2009) 3830–3839.

[14] Q. Hui, X. Xue, H. Kou, Kinetics of the ω phase transformation of Ti-7333 titanium alloy during continuous heating, J. Mater. Sci. (2013) 1966–1972.

[15] B. Tang, Y.W. Cui, H. Kou, H. Chang, J. Li, L. Zhou, Phase field modeling of isothermal β → ω phase transformation in the Zr–Nb alloys, Comput. Mater. Sci. 61 (2012) 76–82.

[16] Y.F. Xu, D.Q. Yi, H.Q. Liu, B. Wang, F.L. Yang, Age-hardening behavior, microstructural evolution and grain growth kinetics of isothermal ω phase of Ti–Nb–Ta–Zr–Fe alloy for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. A. 529 (2011) 326–334.

Chapitre 6 : Mise en relation des microstructures avec les propriétés mécaniques

Les chapitres précédents ont consisté à évaluer la variabilité microstructurale qui était accessible à partir d'un état forgé donné. Ce travail a pour but, outre la collection d'un grand nombre d'informations sur la genèse des microstructures, de permettre, par suite, une démarche d'optimisation des propriétés mécaniques de l'alliage Ti 555.3. L'idée centrale de notre travail n'est pas, ici, de proposer une étude mécanistique poussée mais plutôt d'utiliser l'ensemble du jeu de données acquises et les différents leviers, que nous avons identifiés pour contrôler la microstructure, comme base à l'obtention d'un compromis résistance / ductilité acceptable. Nous avons cherché à mettre en relation les microstructures finales obtenues et les propriétés mécaniques en traction de notre alliage, avec une attention particulière pour le niveau de ductilité obtenu.

Cette partie du travail peut donc être raisonnablement vue comme un chapitre d'application de l'ensemble des résultats sur la genèse de la microstructure.

Un des objectifs de ce travail de thèse est d'explorer des nouvelles voies de traitements thermiques dans l'optique d'améliorer le compromis entre résistance et ductilité de l'alliage Ti 555.3. Ce compromis est capital pour une application dans les trains d'atterrissage, les avionneurs requièrent en effet à la fois un haut niveau de résistance mécanique et une bonne ductilité. D'un point de vue pratique, le cahier des charges impose une résistance mécanique supérieure à 1290MPa et une ductilité, en sens travers, d'au minimum 4%. Si les minima de résistance mécanique sont de manière générale facilement atteints, c'est au niveau des valeurs de ductilité qu'il peut y avoir des points bas ne satisfaisant pas les contraintes imposées.

Les résultats des chapitres précédents montrent que les paramètres de traitements thermiques ont une importance capitale sur la genèse de la microstructure, et donc à fortiori sur les propriétés mécaniques de l'alliage. Comme présenté précédemment, ces paramètres sont nombreux et ils sont en plus interdépendants. L'objectif de ce chapitre est ***d'utiliser les connaissances acquises dans les chapitres précédents sur les séquences et les cinétiques de remise à l'équilibre afin de proposer des traitements thermiques***, différents de ce qui est réalisé aujourd'hui industriellement, ***permettant d'obtenir un meilleur compromis entre ductilité et résistance.***

I. Effets de la précipitation de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques du Ti 555.3

Le chapitre 3, et en particulier l'étude comparative des EBSD et des images BSE, montre la possibilité de contrôler la précipitation de la phase α_{SGB} à partir de la température de mise en solution. Pour rappel, les états bruts de forge possèdent une statistique de désorientation des sous grains, qui dépend du taux de corroyage. Lors du traitement de mise en solution, cette statistique évolue de manière à ce que les sous grains les plus fortement désorientés disparaissent au profit de sous grains moins désorientés. La température de mise en solution semble critique dans la statistique obtenue en fin de traitement, puisque lorsqu'elle augmente, la statistique se resserre sur les sous grains les plus faiblement désorientés. Or, l'angle θ_{mis} est déterminant lors de la précipitation de la phase α_{SGB}. En effet, il détermine en partie l'énergie du sous joint de grains et donc la force motrice disponible pour une précipitation de type hétérogène. Ainsi, lorsque la température de mise en solution augmente, les microstructures montrent une rapide diminution de la proportion de phase α_{SGB}. Il devient alors intéressant de ***caractériser les propriétés mécaniques d'échantillons possédant des fractions différentes de phase α_{SGB} pour étudier l'influence de cette phase, notamment sur la ductilité du matériau.***

Des essais de traction uni-axiale sont réalisés (les résultats présentés sont obtenus après moyenne de trois essais), conformément à ce qui est décrit dans l'annexe C, sur des éprouvettes ayant subi un traitement de mise en solution et de revenu.

I.1. Essais avec des températures de mise en solution variables

Tout d'abord, pour étudier l'influence de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques, il faut choisir des températures de mise en solution conduisant à des proportions suffisamment

différentes de cette phase. Les trois températures (800°C, 825°C et 850°C) de mise en solution étudiées dans le chapitre 2 sont donc réutilisées pour cette étude.

Cependant, il faut être conscient que, inévitablement, ***des températures de mise en solution différentes impliquent des fractions volumiques de phase α_P différentes***, comme le rappelle la figure 6-1.

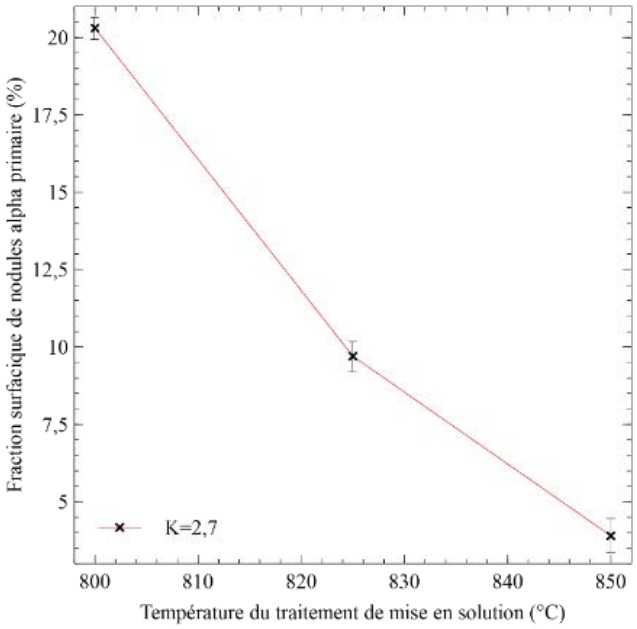


figure 6-1 : Fraction surfacique de nodules α_P en fonction de la température du traitement de mise en solution

Les courbes de résistivité du chapitre 4 montrent que des températures de mise en solution différentes impliquent également des degrés de β métastabilité très différents. Or, ce paramètre est déterminant dans la séquence de remise lors du traitement de revenu et peut conduire à des modifications microstructurales importantes. La figure 6-2 donne les microstructures obtenues après un traitement de revenu, de type industriel, pour les trois états de mise en solution considérés. Il apparait clairement que, lorsque la température de mise en solution augmente, et donc que le degré de β-métastabilité augmente, la précipitation de la phase α_S devient de plus en fine.

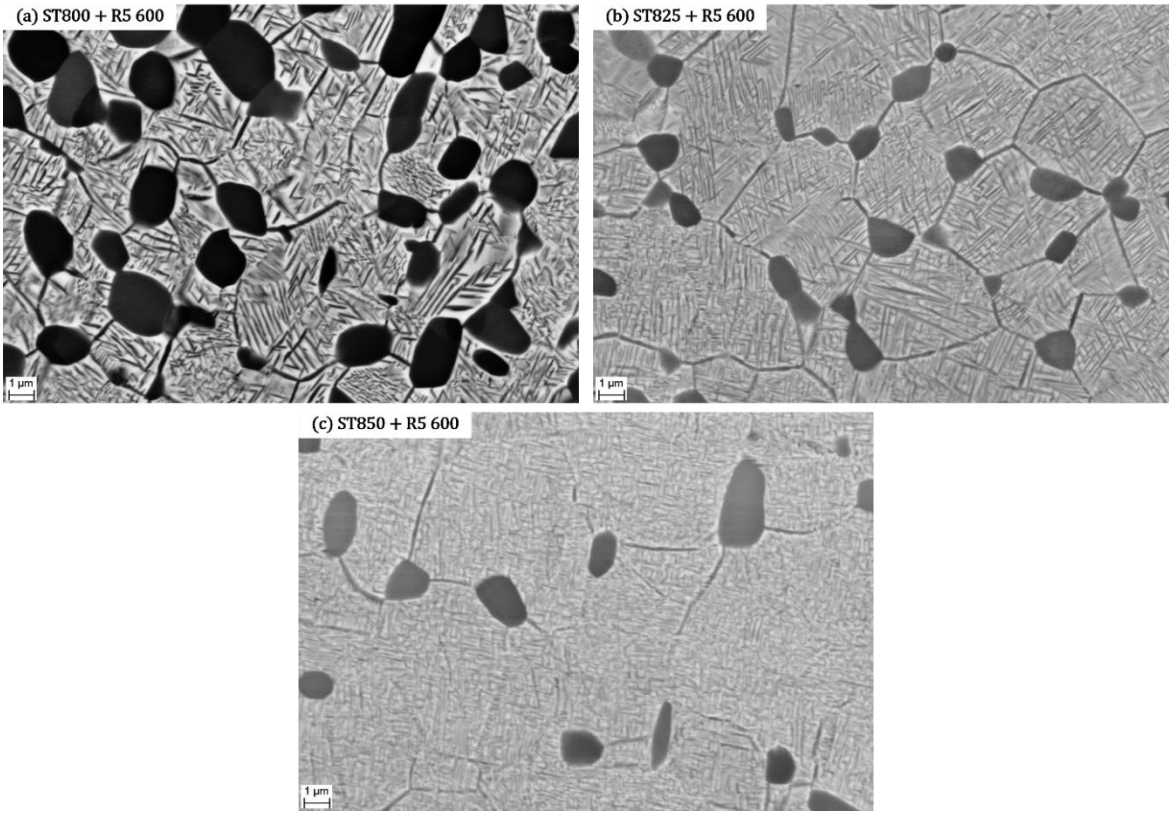


figure 6-2 : Microstructures BSE obtenues après un traitement de revenu de type industriel (600°C pendant 8h avec une vitesse de montée en température de 5°C/min) sur des états dont le traitement de mise en solution est réalisé à (a) 800°C, (b) 825°C, (c) 850°C

Dans le but d'étudier l'influence de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques, ces différences de dimensions de la phase α_S posent un vrai problème. En effet, il sera difficile de décorréler l'influence de la phase α_{SGB} de celui de la phase α_S. Pour s'affranchir des différences de précipitation de la phase α_S, un traitement de revenu avec une vitesse de montée en température très rapide est utilisé. De manière pratique, les échantillons sont introduits dans le four directement à température (600°C), ainsi la vitesse de montée en température est maximale et est estimée à environ 60°C/min.

La figure 6-3 donne les microstructures des états ST800, ST825 et ST850 après un tel traitement de revenu. Il apparait alors qu'***un traitement de revenu à 600°C pendant huit heures, avec une vitesse de montée d'environ 60°C/min, permet d'obtenir des microstructures dont les dimensions de la phase α_S sont similaires,*** quel que soit l'état de mise en solution. En effet, en augmentant la vitesse de montée en température, lors du traitement de revenu, les phénomènes impliquant une précipitation plus fine, comme la précipitation « basse » température, sont inhibés.

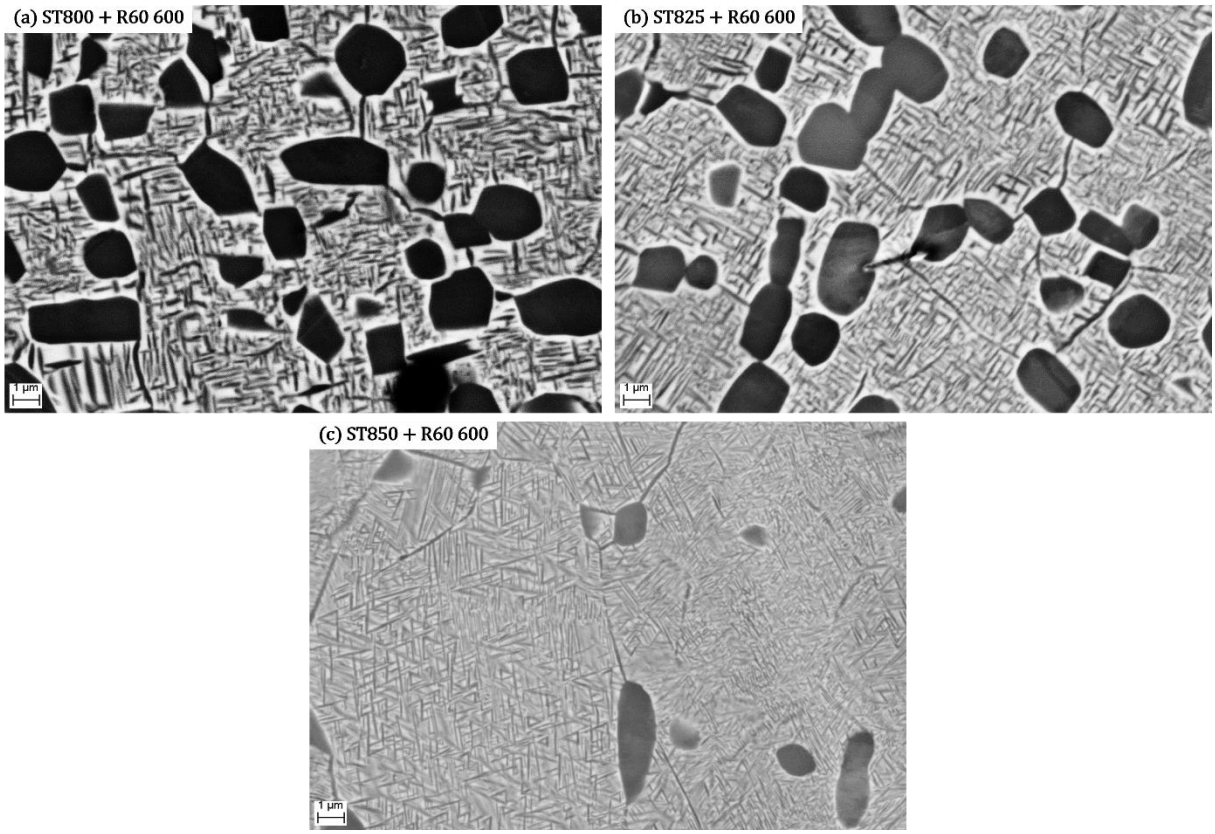


figure 6-3 : Microstructures BSE obtenues après un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée en température de 60°C/min sur des états dont le traitement de mise en solution est réalisé à (a) 800°C, (b) 825°C, (c) 850°C

Les essais de traction sont menés à la fois sur des éprouvettes issues de la barre forgée K=2,7 et K=3,8, mais aucune différence n'apparait dans les résultats de ces essais. Les résultats présentés dans la suite ne portent donc que sur les éprouvettes issues de la barre forgée K=2,7.

La figure 6-4 donne les valeurs de la résistance mécanique et de la déformation à rupture, en fonction de la température de mise en solution. Lorsque la température du traitement de mise en solution passe de 800°C à 825°C, il y a une forte augmentation de la résistance mécanique. Les deux états traités à plus haute température, 825°C et 850°C, présentent des résistances similaires (autour de 1345MPa). Au contraire, la ductilité diminue fortement lorsque la température de mise en solution augmente. Si les états traités à 800°C et 825°C montrent des déformations à rupture supérieures à 8%, lorsque la température de ce traitement passe à 850°C il y a une chute drastique de la déformation à rupture, qui devient alors inférieure à 2%.

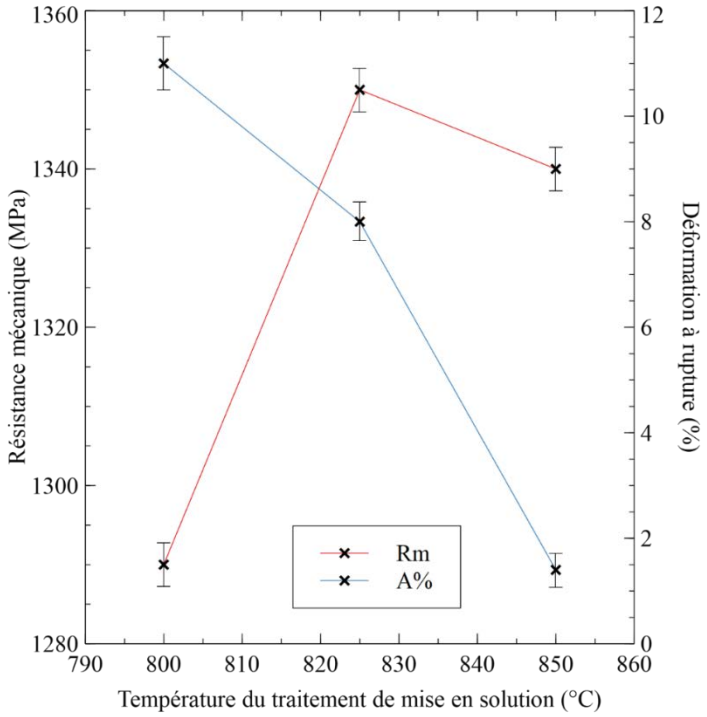


figure 6-4 : Propriétés mécaniques (résistance mécanique et déformation à rupture) en fonction de la température du traitement de mise en en solution. Le traitement de revenu est réalisé à 600°C pendant huit heures avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 60°C/min.

Les microstructures associées à ces états sont présentées en figure 6-3, la principale différence entre celles-ci réside dans la fraction surfacique de nodules α_P et dans la quantité de phase $\alpha_{SGB.}$ La phase α_S est similaire entre ces états, puisque la vitesse de montée en température est choisie pour compenser les différences de β-métastabilité. A partir des résultats des essais mécaniques, il apparait alors que lorsque les quantités de phase α_P et de phase α_{SGB} diminuent, la résistance mécanique augmente. Dans le Ti 555.3, après traitement de revenu, la phase durcissante est la phase β- transformée, car contenant des fines aiguilles de phase α_S [1,2]. Dans le cas des états considérés, la phase α_S a des dimensions similaires d'un état à l'autre, le pouvoir durcissant de la phase β-transformée de chaque état est donc similaire. L'augmentation de la résistance mécanique, observée en figure 6-4, peut donc être attribuée à l'augmentation de la proportion de la phase β-transformée lorsque la température de mise en solution augmente.

La diminution drastique de la déformation à rupture, avec l'augmentation de la température de mise en solution, renseigne sur ***l'importance capitale de la phase α_P et de la phase α_{SGB} dans l'obtention d'une bonne déformation à rupture.*** Lorsque la température de mise en solution augmente, la proportion de ces deux phases diminue et entraine une baisse très importante de la ductilité. Ce résultat est en accord avec de nombreuses études [3–6], qui soulignent l'apport bénéfique de la phase α_P sur la ductilité des microstructures bimodales. Néanmoins, avec ces essais, ***il est impossible de décorréler l'effet de la phase α_P et celui de la phase α_{SGB}*** sur la déformation à rupture, car les proportions de ces deux phases sont modifiées par la température du traitement de mise en solution.

I.2. Essais avec des temps de mise en solution variables

Les essais précédents n'ont pas permis de tirer une conclusion claire sur l'influence de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques, notamment à cause des variations de fraction volumique de phase α_P dans les états considérés. Pour s'affranchir de ces différences, des essais avec des temps de mise en solution variables sont réalisés.

Dans le chapitre 3, seul l'effet de la température du traitement de mise en solution sur la précipitation de la phase α_{SGB} avait été investigué. Une étude complémentaire montre des variations légères dans la quantité de phase α_{SGB} lors de traitements de mise en solution de plus longue durée. Après différents essais, les variations les plus importantes de phase α_{SGB}, selon le temps de maintien, sont observées pour une température de mise en solution de 825°C. La figure 6-5 donne les microstructures d'états après un traitement de mise en solution à 825°C pendant deux heures, quatre heures ou huit heures, puis un traitement de revenu. Ces microstructures mettent en avant une légère modification de la précipitation de la phase α_{SGB}, selon la durée du traitement de mise en solution. Lorsque cette durée augmente, le liseré de phase α_{SGB} est de plus en plus discontinu et, de ce fait, la fraction surfacique de phase α_{SGB} diminue. ***Cela signifie que le processus « d'élimination » des sous grains les plus désorientés répond à une cinétique relativement lente et que des mises en solution longues semblent permettre une réduction notable de la précipitation de phase α_{SGB}.*** Néanmoins, l'effet de la durée du traitement de mise en solution semble moins prononcé que celui de la température sur la précipitation de la phase α_{SGB}.

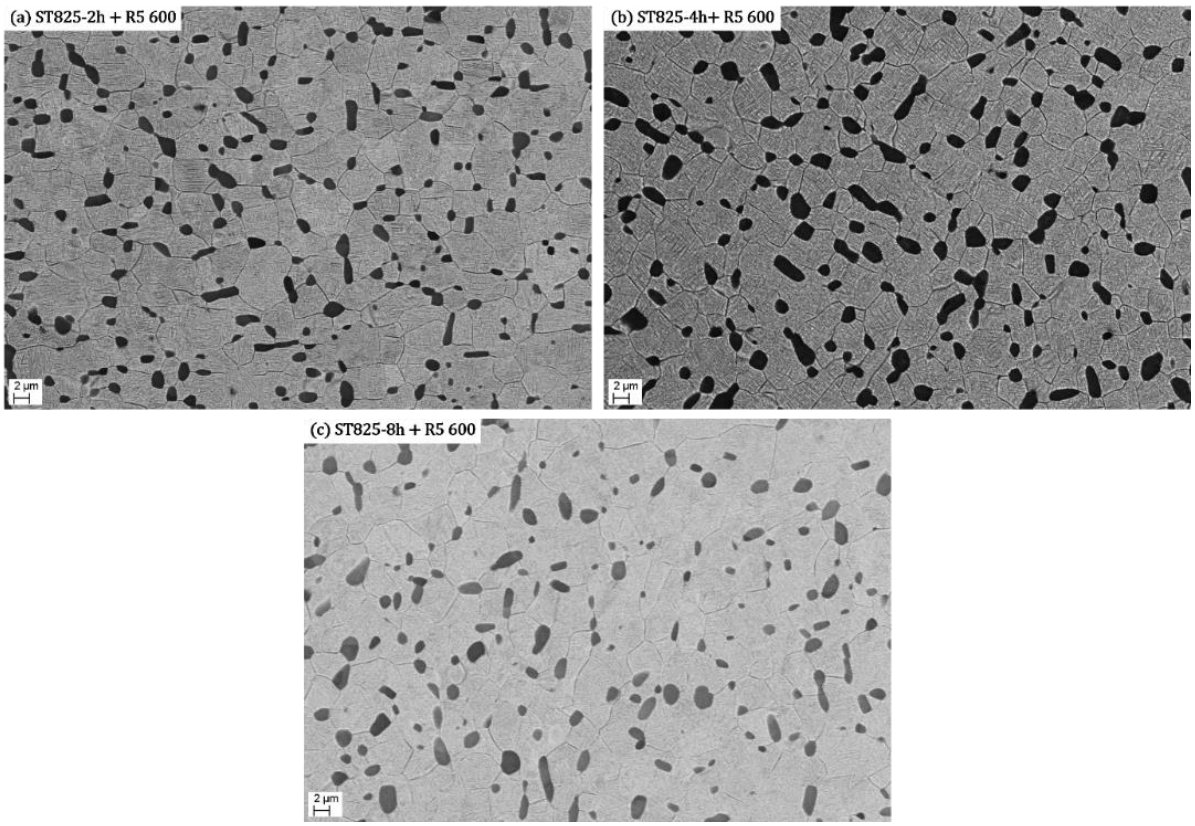


figure 6-5 : Microstructures BSE obtenues après un traitement de revenu industriel (600°C/8h) et un traitement de mise en solution à 825°C pendant (a) deux heures, (b) quatre heures et (c) huit heures.

Pour compléter ces microstructures, trois images à faible grossissement (x500), présentées en figure 6-6, sont également capturées avant le traitement de revenu, pour déterminer l'influence du temps de maintien sur la fraction surfacique de nodules α_P. Il apparait sur cette figure qu'une augmentation du temps de maintien n'entraine pas de modification de la fraction surfacique de nodules α_P. Ce résultat indique que les échantillons atteignent rapidement leur état d'équilibre, en termes de fraction de nodule α_P, lors du traitement de mise en solution.

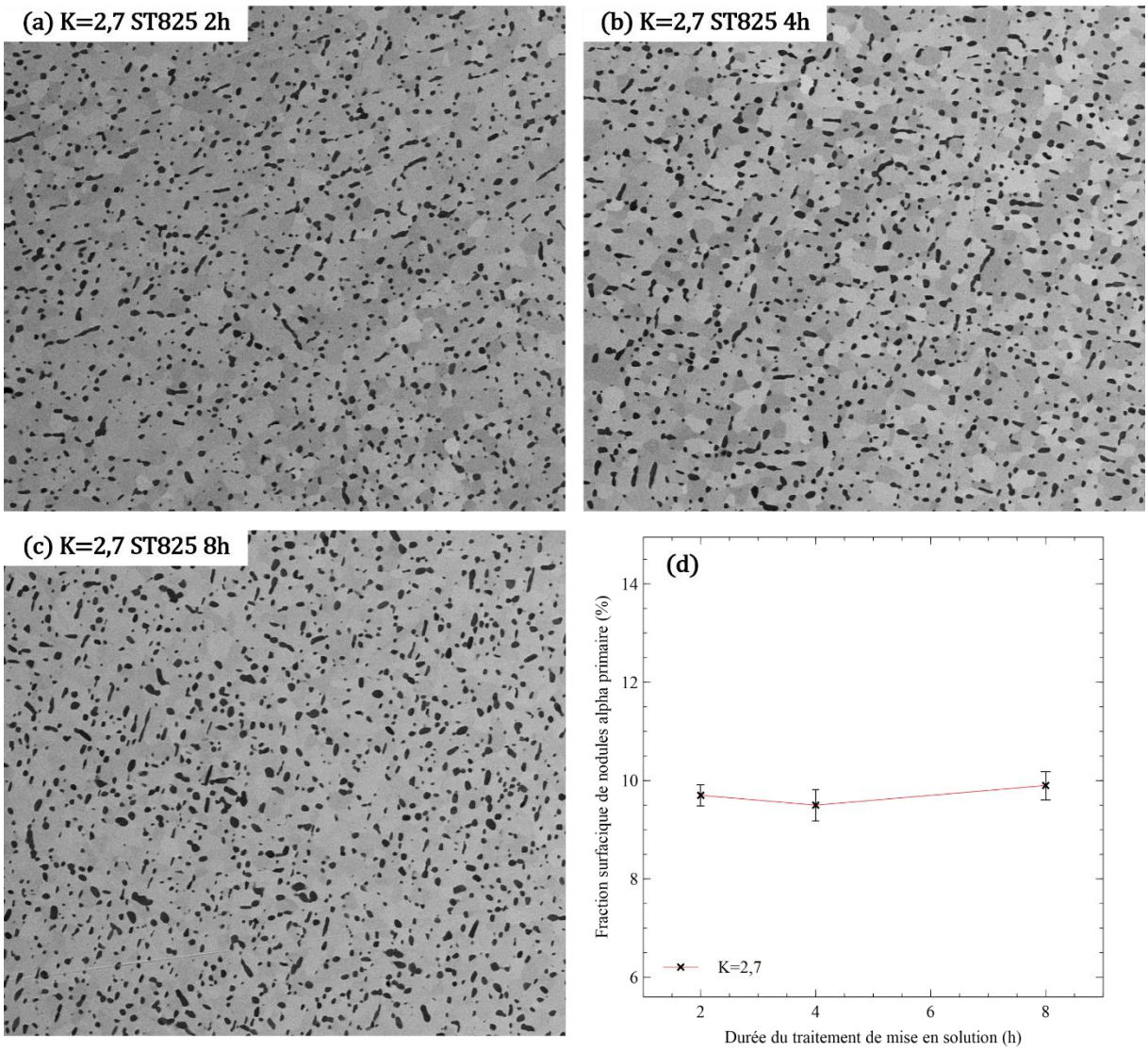


figure 6-6 : Evolution de la faction surfacique de nodules α_P en fonction de la durée du traitement de mise en solution à 825°C

Le traitement de revenu reste identique à la partie précédente, c'est-à-dire huit heures à 600°C avec une vitesse de montée en température de 60°C/min pour assurer une précipitation de phase α_S similaire entre les trois états.

La figure 6-7 présente les résultats des essais mécaniques (résistance mécanique et déformation à rupture) en fonction de la durée du traitement de mise en solution, réalisé à 825°C. Que ce soit au niveau de la déformation à rupture ou de la résistance mécanique, il apparait que la durée du traitement n'influence pas de manière significative les propriétés mécaniques. En effet, augmenter la durée du traitement de deux heures à huit heures n'entraine qu'une augmentation de la résistance mécaniques d'environ 10MPa et une baisse de la ductilité de 9% à

8%. Ces variations étant proches de l'incertitude de mesure elles ne sont donc pas considérées comme significatives.

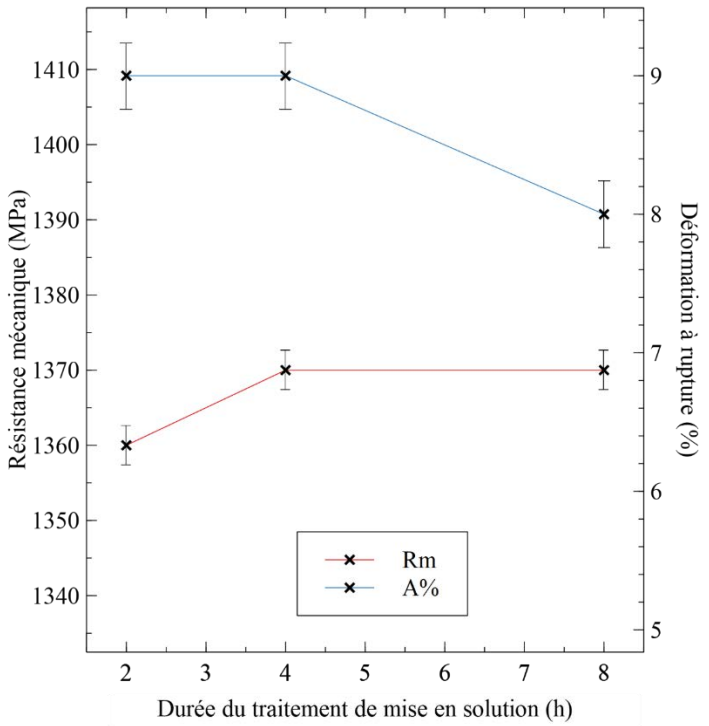


figure 6-7 : Propriétés mécaniques (résistance mécanique et déformation à rupture) en fonction de la durée du traitement de mise en en solution. Le traitement de revenu est réalisé à 600°C pendant huit heures avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 60°C/min

Si aucun effet de la durée du traitement de mise en solution, sur les propriétés mécaniques, n'est observé cela signifie, soit que les variations de quantité de phase α_{SGB} sont trop faibles pour induire des modifications des propriétés mécaniques, soit que l'effet de la phase α_{SGB} est négligeable devant l'effet de la fraction volumique de phase α_P. C'est ce dernier point qui nous semble le plus probable.

Cette étude sur l'influence de la précipitation de phase α_{SGB} semble donc montrer que ***c'est majoritairement la fraction de nodules de phase α_P qui est déterminante dans les niveaux de ductilité atteignables dans le Ti 555.3.*** En effet, lorsque leur proportion dans la microstructure est trop faible, comme après un traitement de mise en solution à 850°C, une rupture fragile est observée. Ainsi, il est peut-être judicieux d'envisager des traitements de mise en solution à « basses » températures, dans le but d'augmenter la fraction volumique de la phase α_P.

II. Réalisation des mises en solution « basses » températures pour l'amélioration de la ductilité

L'étude de l'influence de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques, bien qu'imparfaitement concluante, a montré l'importance critique de la phase α_P, pour obtenir un matériau plus ductile. Ce constat amène à une hypothèse originale, à laquelle la bibliographie sur

cet alliage ne fait pas référence, dans le but d'augmenter la ductilité du Ti 555.3. Cette hypothèse est expliquée dans la suite de cette partie.

II.1. La problématique de l'endommagement localisé dans le Ti 555.3

La notion de l'endommagement (localisation, cinétique) est fondamentale dans la recherche d'une bonne déformation à rupture. La problématique de l'endommagement peut être regardée sous différents angles, par exemple par l'étude des textures. Néanmoins, dans la suite logique de notre travail, nous avons pris le parti d'étudier plus particulièrement l'angle microstructural. ***Nous faisons ici l'hypothèse que c'est en assurant un endommagement le plus homogène possible, au sein de la microstructure au cours de la déformation, que l'on peut éventuellement augmenter la ductilité du matériau***. Dans cette approche, nous nous intéressons donc plus particulièrement aux aspects liés à l'amorçage et la propagation de la plasticité (bandes de glissement). L'idée sous-jacente est que la microstructure puisse permettre des phénomènes le moins localisés possible. Dans le cas contraire, il est classique d'observer des cas de rupture prématurée. La répartition de la plasticité est donc l'angle par lequel nous avons choisi d'aborder les aspects de ductilité.

Une des façons possibles pour améliorer l'homogénéisation de la plasticité est relativement contre intuitive et consiste à ajouter des sites d'amorçage de cette plasticité.

Ces sites d'amorçages, représentés par des disques bleus sur la figure 6-8.b, permettent de déclencher la plasticité (bandes de glissement), à l'interface entre le précipité et la matrice, et par conséquent de répartir les points d'amorçage liés aux bandes de déformation de façon plus homogène dans la microstructure.

Un autre avantage de la présence de ces précipités est qu'ils permettent une ramification, ou *branching*, de la plasticité lorsqu'une bande de déformation rencontre un de ces précipités.

Outre les aspects liés à l'amorçage, la plasticité doit aussi pouvoir se propager dans la matrice pour éviter les effets de sur-localisation sur le site d'amorçage.

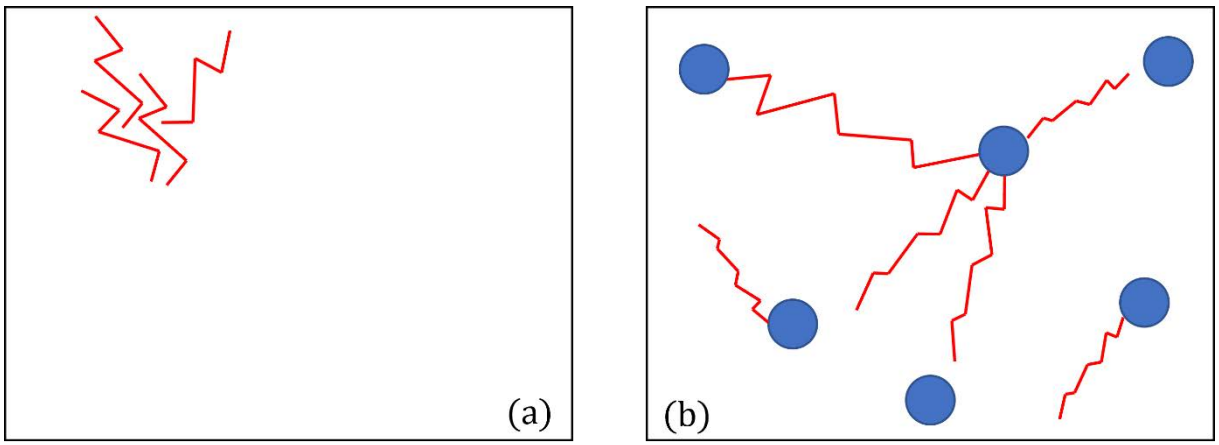


figure 6-8 : Schéma de notre l'hypothèse sur l'homogénéisation de la plasticité. Les droites brisées rouges représentent la propagation de bandes de glissement (plasticité)

Cette hypothèse peut être raisonnablement appliquée au Ti 555.3. La bibliographie montre, en effet, que dans cet alliage la plasticité s'amorce principalement au niveau des interfaces entre les nodules α_P et la phase β-transformée [1,7–9]. L'amorçage de la plasticité au niveau de ces interfaces provient des différences importantes de propriétés mécaniques de la phase α_P et de la phase β-transformée, induisant une incompatibilité lors de la déformation. De ce fait, ***les nodules α_P jouent le rôle des sites d'amorçage des bandes de glissement alors que la phase β-transformée contrôle leur propagation*** au sein de la microstructure. Ainsi la figure 6-8.b peut être complétée, en figure 6-9, avec le rôle de chaque élément microstructural du Ti555.3 sur la plasticité.

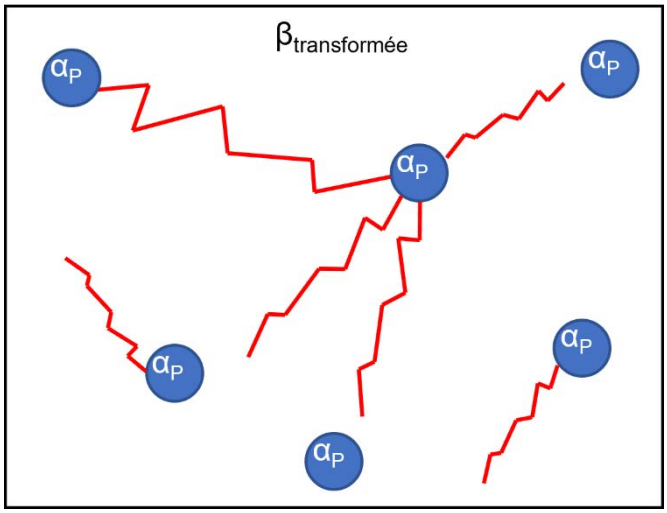


figure 6-9 : Schéma de notre hypothèse appliquée à la microstructure du Ti555.3

D'après cette hypothèse et ce qui a été expliqué précédemment, un des moyens possibles pour améliorer la ductilité est donc de multiplier les sites d'amorçage et donc, dans le cas du Ti555.3, de multiplier la quantité de nodules α_P dans la microstructure. La multiplication de ces nodules peut se faire, par exemple, en augmentant leur densité dans la microstructure.

Cependant, il faut garder à l'esprit que pour obtenir une plasticité homogène il est nécessaire qu'elle puisse se propager correctement pour éviter toute hyper localisation. Dans le cas du Ti555.3, c'est la phase β-transformée qui contrôle cet aspect. De manière plus précise, c'est la finesse et la densité de précipitation de la phase α_S qui détermine la facilité avec laquelle les bandes de glissement se propagent. Dans le cas d'une précipitation très dense, comme schématisée sur la figure 6-10.a, une fois que la déformation s'amorce au niveau des nodules α_P, sa propagation peut être, dans un cas défavorable, immédiatement stoppée par l'enchevêtrement dense des aiguilles d'α_S, cela peut conduire alors à une hyper localisation des bandes de glissement sur le site d'amorçage. Dans ce cas, même si la microstructure contient de nombreux nodules, et donc de sites d'amorçage, la ductilité peut être faible, car la propagation de la plasticité n'est pas assurée. Au contraire, dans le cas d'une phase β-transformée contenant des aiguilles d'α_S plus grossières, comme schématisée en figure 6-10.b, les bandes de glissement peuvent se propager dans la matrice et permettre une déformation plastique plus homogène dans la microstructure. Dans ce cas-là, à condition qu'il y ait suffisamment de sites d'amorçage, il est possible de créer les conditions pour obtenir une bonne ductilité.

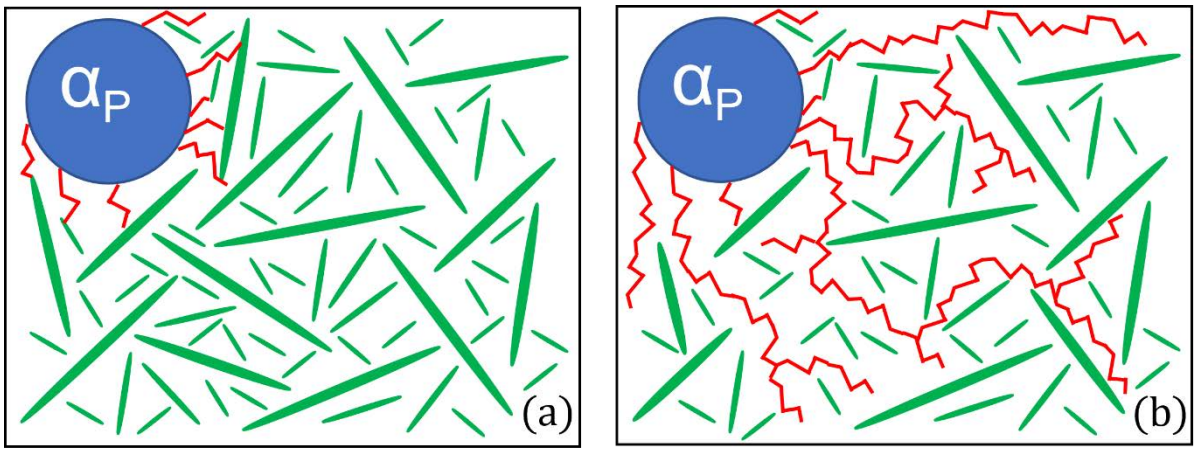


figure 6-10 : Schéma de la propagation des bandes de glissement dans le cas (a) d'une précipitation de phase α_S dense et fine, (b) d'une précipitation de phase α_S grossière

La somme des connaissances acquises sur la genèse des microstructures, dans les premiers chapitres de ce travail de thèse, permet de proposer ici différentes possibilités pour assurer l'amorçage et la propagation de la plasticité dans le Ti555.3.

II.1.a. Multiplication des sites d'amorçage des bandes de glissement dans le Ti555.3

Afin de multiplier les sites d'amorçage dans le Ti555.3, il est nécessaire de contrôler la densité de nodules α_P. Pour rappel, ces précipités se forment lors de l'étape de mise en forme par fragmentation d'aiguilles de phase α_S. A l'issue de l'étape de mise en forme, la densité maximale de nodules est fixée. Lors des traitements thermiques, postérieurs aux séquences de mise en forme, il est uniquement possible, via la température de mise en solution, de réduire la densité par dissolution des nodules α_P.

A l'échelle du laboratoire et à gamme de forgeage fixée, ***le seul levier disponible pour modifier la quantité de sites d'amorçage est le choix de la température de mise en solution***. Pour valider notre hypothèse, la campagne d'essais mécaniques présentée dans la suite utilise des éprouvettes de traction ayant subi des traitements de mise en solution dont la température varie entre 710°C et 825°C. La température de 850°C est exclue de cette étude car elle s'est montrée beaucoup trop néfaste vis-à-vis de la ductilité dans l'étude précédente.

II.1.b. Aspects liés à la propagation de la plasticité dans le Ti555.3

Le schéma de la figure 6-10 met en avant la nécessité d'avoir une microstructure permettant aux bandes de glissement de se propager, pour éviter une hyper localisation de celles-ci. Dans le Ti555.3, ***c'est le choix du traitement de revenu*** (vitesse de montée, température, temps) ***qui peut permettre de contrôler la densité et la taille de la précipitation de la phase α_S*** dans la matrice β. Comme la séquence de précipitation ayant lieu lors de ce traitement est intimement liée, comme montré au chapitre 4, à la quantité de force motrice chimique stockée lors du traitement de mise en solution ***c'est aussi en contrôlant la température de mise en solution que peut être contrôlée la morphologie de la phase α_S.***

II.2. Validation de notre hypothèse pour améliorer le niveau de ductilité du Ti555.3

L'objectif étant, dans un premier temps, de valider l'hypothèse selon laquelle une multiplication des sites d'amorçage améliore la ductilité du Ti555.3, des essais mécaniques sont réalisés sur différents états de mise en solution. ***Pour cette première étape, les exigences au niveau de la résistance mécanique ne sont pas prises en compte***. Un traitement de revenu de type industriel est réalisé : huit heures à 600°C, avec une vitesse de montée de 5°C/min.

La figure 6-11 présente les courbes de traction de quatre états dont les températures de mise en solution varient entre 710°C et 825°C. La table 6-1 donne les valeurs des propriétés mécaniques relevées sur les courbes de tractions de la figure 6-11.

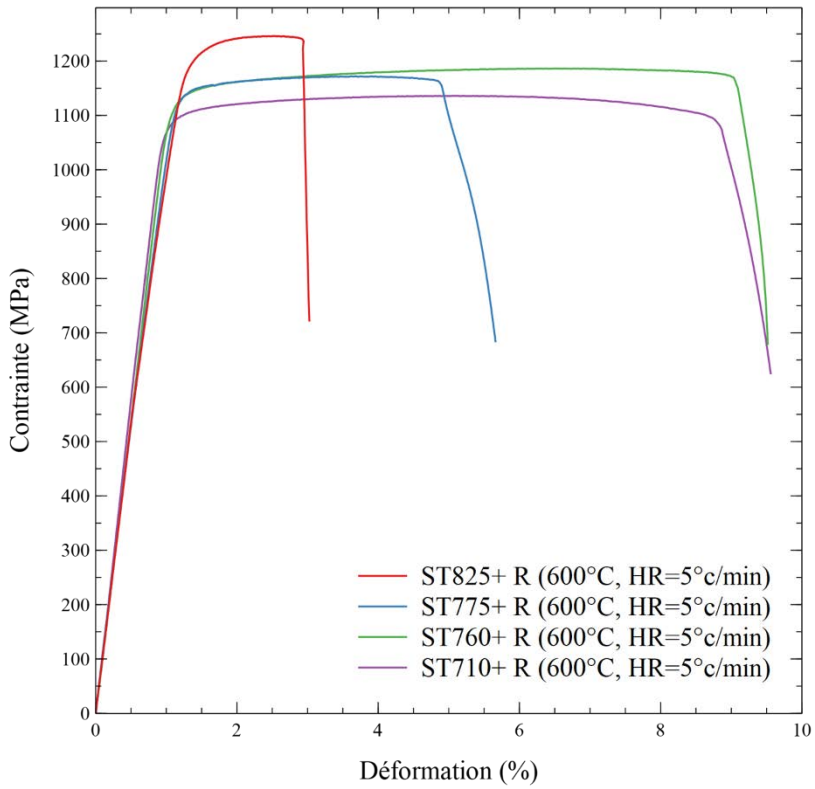


figure 6-11 : Courbes de traction de quatre états dont les températures de traitement de mise en solution varient. Le traitement de revenu est identique entre ces états.

Les courbes de traction et les valeurs de déformation à rupture mettent en avant le fait que ***lorsque la température du traitement de mise en solution augmente la ductilité de l'alliage diminue***. Le niveau de ductilité semble similaire entre un état dont le traitement de mise en solution est réalisé à 710°C et un état dont le traitement de mise en solution est réalisé à 760°C. Les éprouvettes ST825 ont une déformation à rupture inférieure à la limite seuil de 4%, imposée par le cahier des charges des avionneurs. Dans le même temps, lorsque la température du traitement de mise en solution augmente, la résistance mécanique augmente.

Traitements Thermiques	Rm (MPa)	A%	$V_{\alpha p}$ (%)
ST 710 + R5 600	1134	8,8%	25,1
ST 760 + R5 600	1186	9,1%	23,77
ST 775 + R5 600	1137	5%	20,2
ST 825 + R5 600	1262	3,4%	7,7

table 6-1 : Résumé des propriétés mécaniques, résistance mécanique et déformation à rupture, obtenues à partir des courbes de traction de la figure 6-11

L'analyse des microstructures après traitement de mise en solution montre que, lorsque la fraction volumique de nodules α_P diminue (table 6-1), la ductilité diminue. Ces résultats vont dans le sens de notre l'hypothèse puisque la déformation à rupture est maximale lorsque la fraction de nodules α_P est maximale, et donc que la quantité de sites d'amorçage est maximale.

Pour détecter les éventuels sites d'amorçage de l'endommagement, des éprouvettes de traction sont polies miroir avant l'essai de traction, pour pouvoir les observer au MEB après leur rupture, suite à l'essai. La figure 6-12 montre deux zones sous le faciès de rupture. Des microcavités sont visibles au niveau des interfaces entre les nodules α_P et la matrice β-transformée. ***Ces observations semblent indiquer que l'endommagement s'amorce au niveau des nodules α_P***, et sont cohérentes avec la littérature [10–12]. Afin de les confirmer, des tests de traction in-situ au MEB mettant en avant l'apparition de bandes de glissement au sein de la microstructure sont présentés dans la suite.

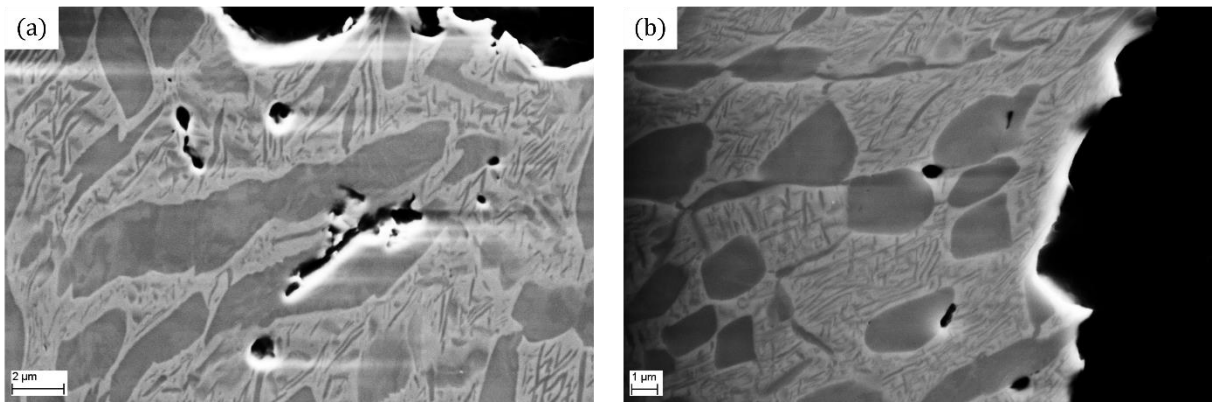


figure 6-12 : Microstructures BSE de deux éprouvettes après essais de traction jusqu'à rupture. Les zones observées se situent juste sous les faciès de rupture.

Il ne faut pas oublier que l'amorçage n'est pas la seule composante nécessaire à la répartition homogène de la plasticité, il y a également une composante liée à la propagation de celle-ci. Lorsque la température de mise en solution augmente, la β-métastabilité augmente, ce qui induit une précipitation de phase α_S plus fine et plus dense lors du traitement de revenu. La figure 6-13 présente les différences de précipitation entre un état dont le degré de β-métastabilité est faible, l'état ST760, et un état dont le degré de β-métastabilité est élevé, l'état ST825. La densité et la finesse des aiguilles de phase α_S sont bien supérieures sur la figure 6-13.b par rapport à la figure 6-13.a. D'après notre hypothèse, la précipitation la plus fine devrait être néfaste pour la déformation à rupture du matériau, car rendant la propagation de la plasticité plus difficile. Les

résultats de traction, présentés sur la figure 6-11 et dans la table 6-1, confirment cet effet puisque la déformation à rupture de l'état ST760 est supérieure à celle de l'état ST825.

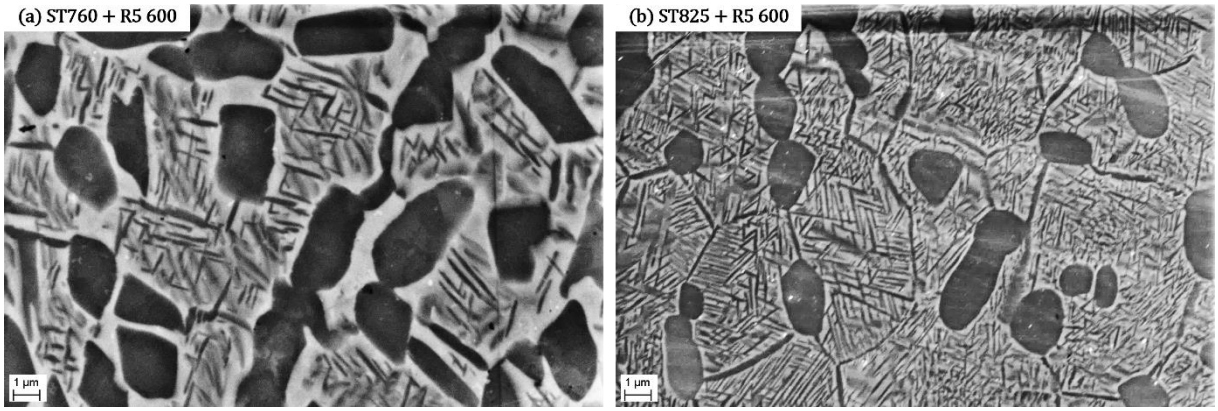


figure 6-13 : Microstructures BSE des éprouvettes de traction (a) ST760 et (b) ST825 utilisée pour obtenir les courbes de tractions de la figure 6-11

Ces premiers essais de traction semblent relativement cohérents avec notre hypothèse initiale. En effet, en diminuant la température de mise en solution, conduisant à une augmentation de la densité de nodules α_P, le niveau de ductilité est amélioré.

Cependant ces premiers résultats doivent être complétés car, en l'état, les traitements thermiques ne satisfont pas le niveau de résistance mécanique requis par les avionneurs. Il faut réussir à améliorer cette propriété d'environ 150MPa, sans dégrader la ductilité, pour obtenir le bon compromis entre résistance et ductilité. La résistance mécanique est majoritairement contrôlée par la précipitation de la phase α_S. Les résultats de traction de la figure 6-11 vont dans ce sens, puisque lorsque la température de mise en solution augmente, et donc lorsque la densité de précipitation augmente, alors la résistance mécanique augmente sensiblement.

Il est intéressant de mentionner que ces résultats de traction auraient pu être prédits à partir des quantifications du degré de β métastabilité, réalisées à l'aide de l'effet NTD lors du chapitre 4. En effet, ***les niveaux de résistance mécanique suivent la tendance du degré de β-métastabilité, visible sur les courbes de résistivité***. Les états de plus haute β-métastabilité ont des résistances mécaniques plus élevées, car leur force motrice chimique leur permet de former une phase α_S plus fine et plus dense.

Néanmoins, il faut faire attention, car la précipitation de la phase α_S ne doit pas être trop dense, sous peine de limiter la propagation des bandes de glissement et de nuire fortement à la déformation à rupture. ***Il faut donc trouver le juste compromis, dans le choix des traitements thermiques, pour augmenter la résistance mécanique, mais sans pour autant détériorer le niveau de ductilité***. C'est pour cela que les états qui semblent les plus prometteurs, pour satisfaire le cahier des charges des avionneurs, sont les états ST710 et ST760. En effet, ce sont ceux dont le niveau de ductilité, avant optimisation de la précipitation de la phase α_S, est le plus important, la marge de manœuvre pour retrouver un niveau de résistance mécanique correct est donc plus importante.

II.3. Optimisation du traitement de revenu pour améliorer la résistance mécanique des états mis en solution à « basses » températures

L'étude des courbes de résistivité du chapitre 4 montre qu'en diminuant la vitesse de montée en température sur les états de plus haute β-métastabilité il y a un changement de mode de précipitation. Cependant, sur les états qui se sont montrés pertinents dans le cas de l'amélioration de la ductilité, la β-métastabilité n'est pas suffisamment importante pour accéder à une telle séquence de précipitation de la phase α_S. Néanmoins, sur ces états, dont le degré de β-métastabilité est faible, la vitesse de montée lors du traitement de revenu reste importante dans la formation de la microstructure. En effet, en diminuant la vitesse de montée, la précipitation de la phase α_S est plus fine et plus dense, comme observé au chapitre 4. La bibliographie [4,13] montre que, plus la précipitation de phase α_S est fine et dense, plus la résistance mécanique est importante, cela réside dans l'existence d'un plus grand nombre d'interfaces entre la phase α_S et la phase β, ralentissant d'autant plus la propagation des dislocations. ***La vitesse de montée lors du traitement de revenu représente donc un premier levier qu'il est possible de modifier pour tenter d'augmenter la résistance mécanique***.

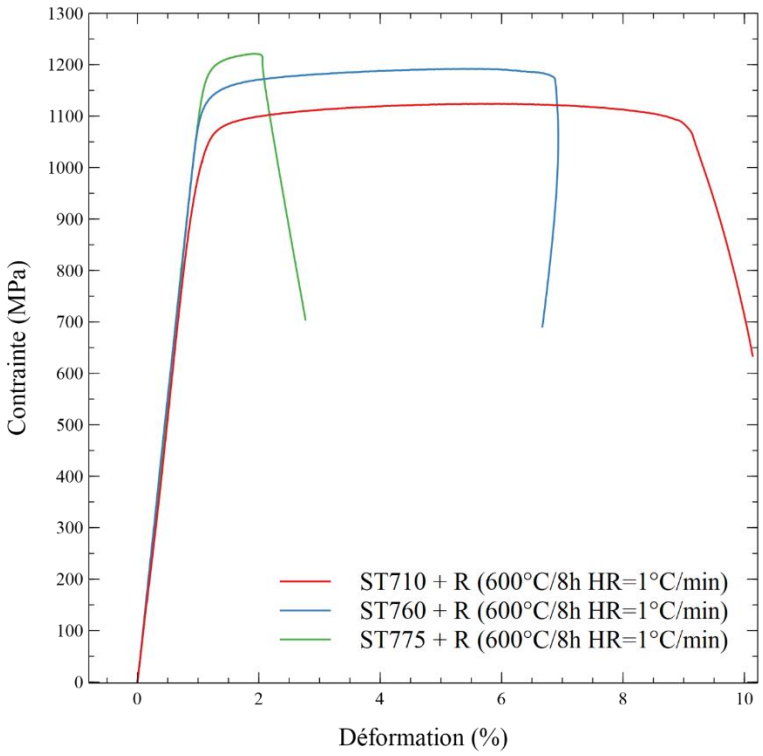
Les diagrammes de revenu établis dans le chapitre 5 sont eux aussi riches d'enseignement dans le choix des paramètres du traitement de revenu. Ces derniers montrent qu'à partir d'une certaine température, dépendant de la température de mise en solution, la phase α_S commence à coalescer et/ou à se dissoudre lors d'un maintien isotherme. Cette coalescence/dissolution, qui conduit à un grossissement de la phase α_S, est à éviter, puisque l'objectif est ici d'augmenter la résistance mécanique. Les diagrammes de revenu des états considérés dans cette partie, c'est-à-dire les états ST710, ST760 et ST775, n'ont pas été établis. Cependant, pour un état ST800, donc légèrement plus β-métastable, c'est à partir de 500°C que le phénomène de coalescence/dissolution est observé, or, le traitement de revenu industriel est réalisé à 600°C, impliquant que ce phénomène soit présent durant un tel traitement. ***Un deuxième levier consiste donc à diminuer la température du traitement de revenu dans le but d'éviter la coalescence/dissolution de la phase α_S pour augmenter la résistance mécanique***.

II.3.a. Abaisser la vitesse de montée en température

Dans la partie précédente la température du traitement de revenu était atteinte avec une vitesse de montée en température de 5°C/min, qui correspond à la vitesse de montée en température subie par les pièces industrielles. Ici, la vitesse de montée en température est fixée à 1°C/min. La température du traitement de revenu est quant à elle maintenue à 600°C, afin de pouvoir comparer les résultats des essais mécaniques.

La figure 6-14 présente les résultats des essais de traction, pour les conditions qui viennent d'être détaillées. A partir de ces essais, il apparait que l'état ST775 est celui possédant la plus haute résistance mécanique, autour de 1200MPa, mais la déformation à rupture la plus faible, de 1,4%. Une telle valeur de déformation semble indiquer une rupture fragile. Au contraire, l'état ST710 a une très bonne déformation à rupture, de 9%, mais une résistance mécanique relativement faible par rapport aux exigences. L'état ST760 est un compromis entre les deux états précédents. Avec ces essais, l'influence de la β-métastabilité sur la genèse de la microstructure

apparait de nouveau, puisque que c'est l'état de plus haute β-métastabilité qui présente la résistance mécanique la plus forte.



Traitements Thermiques	Rm (Mpa)	A%
ST 710 + R1 600	1099	9%
ST 760 + R1 600	1192	6,9%
ST 775 + R1 600	1221	1,4%

figure 6-14 : Courbes de traction de trois états dont les températures de traitement de mise en solution varient. Le traitement de revenu est identique entre ces états.

De manière à faciliter la comparaison, entre les essais de la figure 6-11 et ceux de la figure 6-14, la figure 6-15 présente les courbes de traction associées deux à deux selon la température de mise en solution.

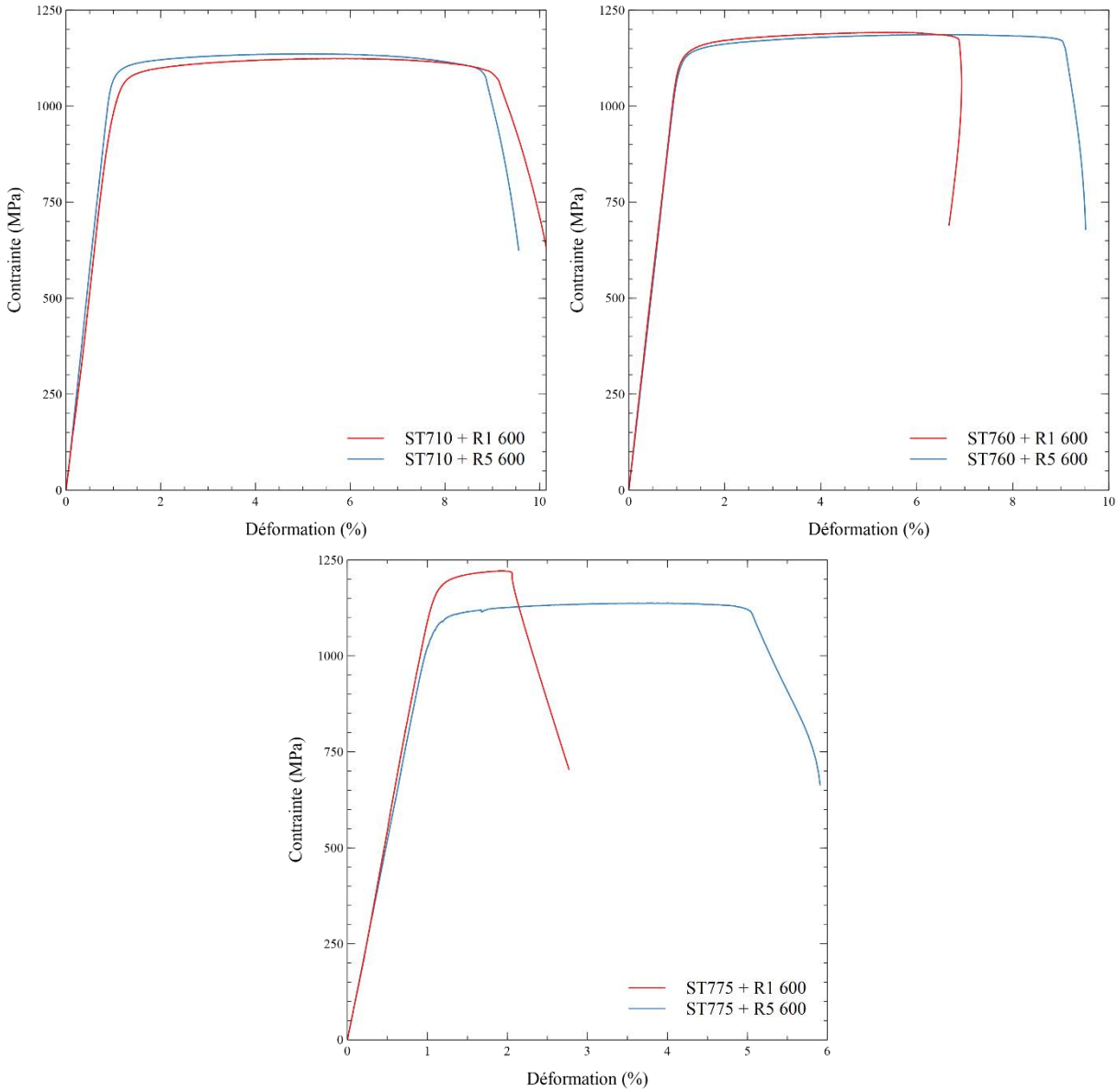


figure 6-15 : Comparaison des courbes de traction pour des états ST710, ST760 et ST775 pour deux traitements de revenu avec des vitesses de montée en température différentes

Ces comparaisons mettent en avant que la vitesse de montée en température n'a quasiment aucune influence sur les propriétés mécaniques des états ST710 et ST760, puisque les deux courbes sont quasiment superposées. Les micrographies présentées en figure 6-16 confirment ce point, puisque les microstructures, et en particulier la phase α_S, de ces états ne sont pas affectées par la vitesse de montée en température. Il est probable que la légère baisse de la ductilité, pour l'état ST760, provienne simplement d'un effet de dispersion des résultats.

En revanche, dans le cas de l'état ST775, diminuer la vitesse de montée en température entraine une augmentation de la résistance mécanique d'environ 100MPa, mais une chute importante de la déformation à rupture. La figure 6-16.e et la figure 6-16.f mettent en évidence une précipitation plus fine de la phase α_S, lorsque la vitesse de montée en température diminue. Cette observation est cohérente avec les résultats des essais de traction.

Si seul l'état ST775 est sensible à la vitesse de montée cela indique que pour une température de mise en solution inférieure, le degré de β-métastabilité n'est pas

suffisamment important pour que la vitesse de montée soit déterminante dans la genèse de la microstructure.

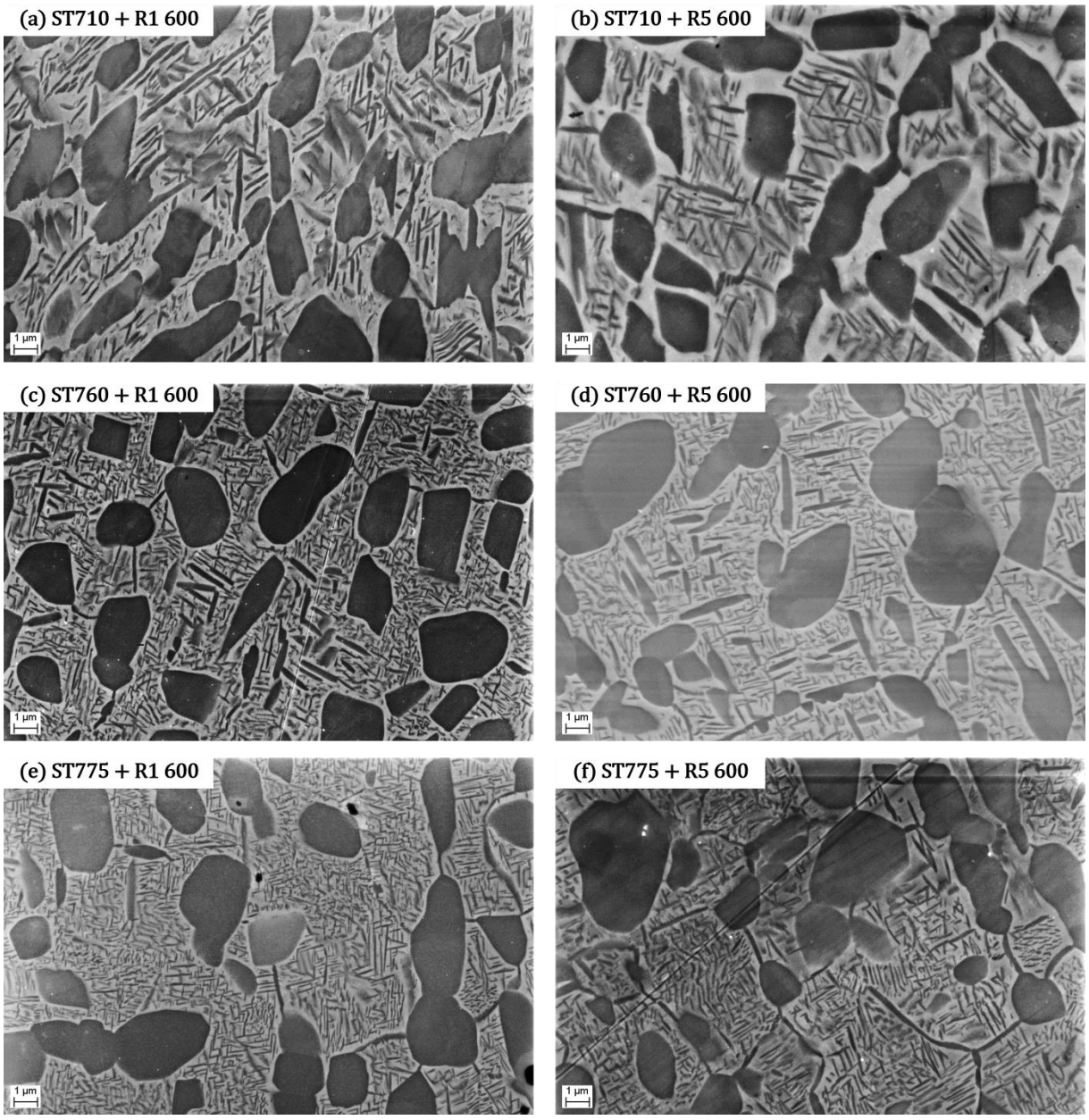


figure 6-16 : Microstructures BSE des éprouvettes de traction des états (a, b) ST710, (c, d) ST760 et (e, f) ST775. La vitesse de montée en température lors du traitement de revenu est (a, c et e) de 1°C/min et (b, d et f) de 5°C/min

Ces essais de tractions montrent donc que diminuer la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu n'est pas une solution pour « compenser » le niveau de résistance mécanique, perdu à cause d'une température de traitement de mise en solution faible. Dans la suite, la vitesse de montée en température est donc fixée à 5°C/min.

II.3.b. Abaisser la température du traitement de revenu

Dans cette partie, des essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes ayant subi des traitements de revenu dont la température varie entre 450°C et 600°C. L'objectif est d'augmenter la finesse et la densité de précipitation de la phase α_S en diminuant la température du revenu. L'idée est ici de rendre la propagation des bandes de glissement plus difficile, en supposant que la

densité de nodules α_P est suffisante, dans les états considérés, pour assurer un niveau de ductilité suffisant.

Afin de simplifier la lecture des résultats, ces derniers sont présentés, dans la figure 6-17, sous forme de diagrammes en barre. L'avantage d'un tel diagramme est de pouvoir visualiser facilement l'effet de chaque paramètre considéré, la température de revenu et celle de mise en solution, sur les propriétés mécaniques. Les droites noires en pointillés sur la figure 6-17 rappellent les valeurs minimales de résistance mécanique et de déformation à rupture pour satisfaire le cahier des charges. Les microstructures des états ST775 pour des traitements de revenu à 450°C, 500°C et 600°C sont présentées en figure 6-18.

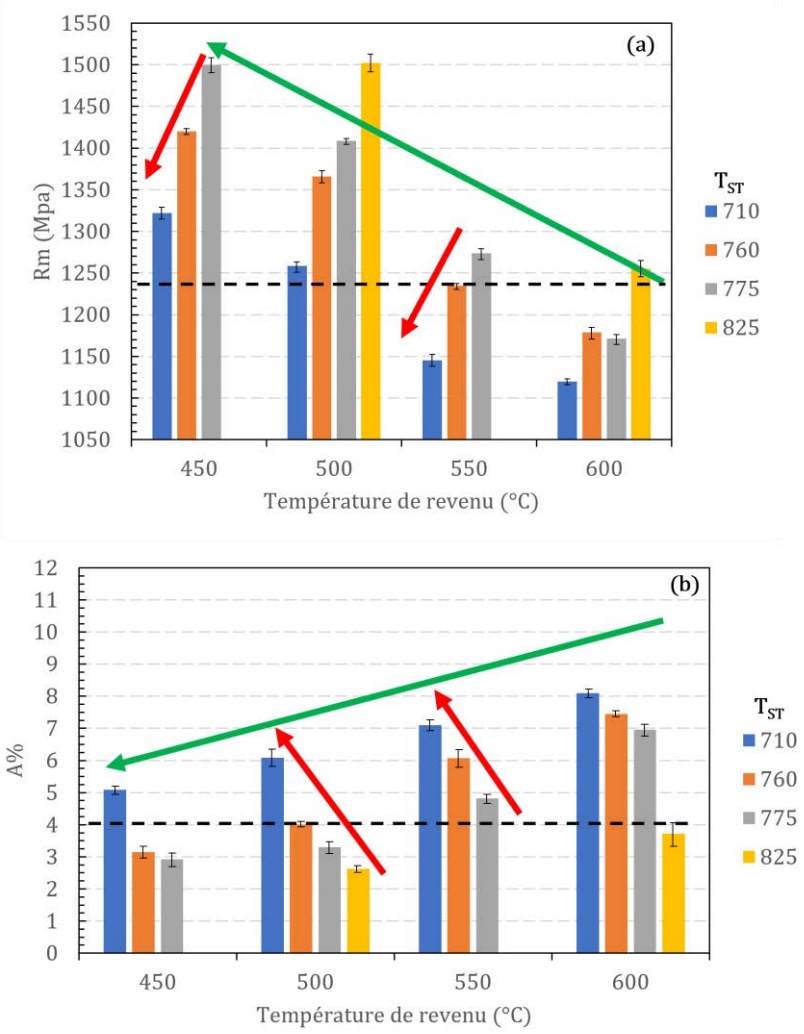


figure 6-17 : Diagramme en barre présentant les résultats des essais de traction, (a) résistance mécanique et (b) déformation à rupture, pour étudier l'influence de la température de revenu.

Tout d'abord ces essais mécaniques confirment ***l'effet bénéfique sur la ductilité de conserver un maximum de nodules α_P lors du traitement de mise en solution***. Les flèches rouges de la figure 6-17.b mettent en évidence que, quelle que soit la température de revenu, la déformation à rupture est plus importante dans les états ayant subi un traitement de mise en solution à « basses » températures et ayant donc une densité de nodules de phase α_P plus importante. Cependant, comme la déformation à rupture et la résistance mécanique sont deux propriétés mutuellement exclusives, les états dont le traitement de mise en solution est réalisé à

« basses » températures montrent des résistances mécaniques plus faibles. Cet effet est mis en évidence sur la figure 6-17.a par les flèches rouges.

La figure 6-17 apporte de nouveaux éléments sur l'effet de la température de revenu sur les propriétés mécaniques. Ces résultats montrent que, ***lorsque la température de revenu diminue, toutes choses par ailleurs identiques, alors la résistance mécanique augmente et la ductilité diminue*** (flèches vertes sur la figure 6-17). Les microstructures de la figure 6-18 justifient ce résultat, puisqu'une précipitation de plus en plus fine de la phase α_S est observée, lorsque la température de revenu diminue. Ces résultats sont cohérents avec notre hypothèse, puisque lorsque la propagation des bandes de glissement devient de plus en plus compliquée, à cause de l'augmentation de la finesse et la densité de la phase α_S, la ductilité baisse.

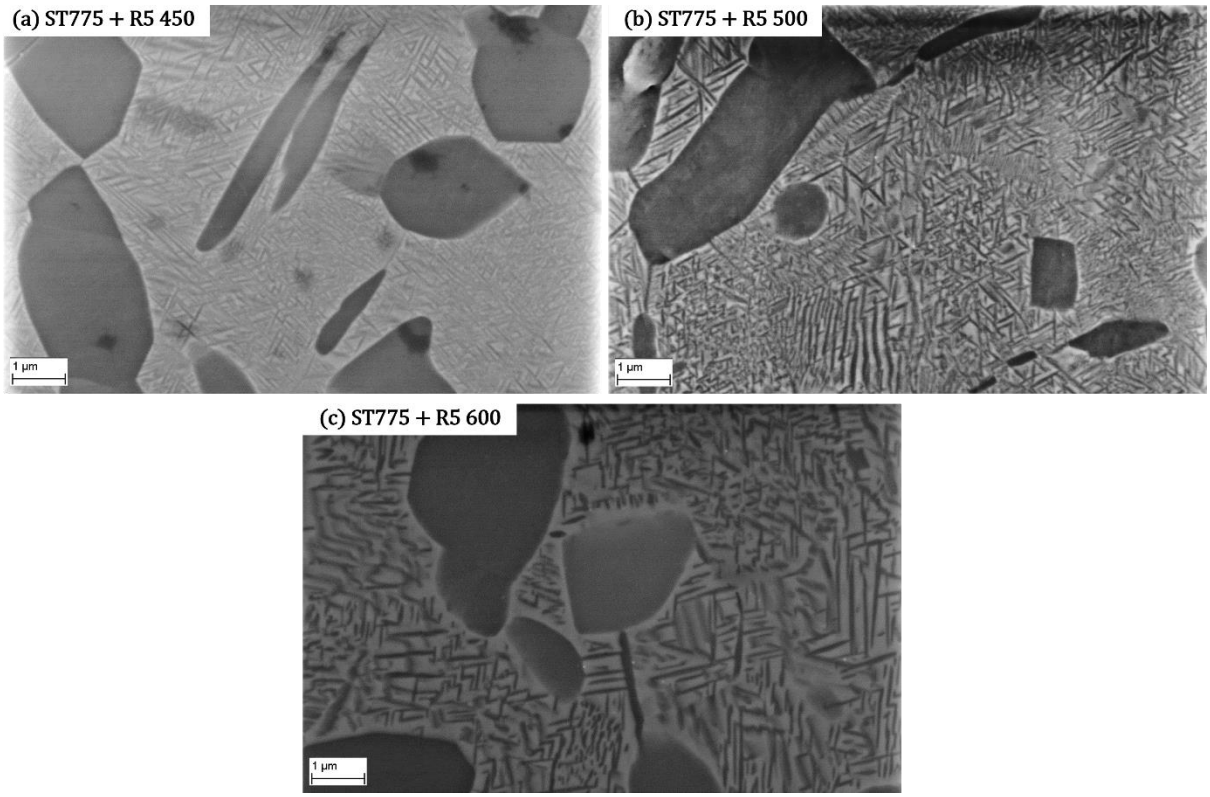


figure 6-18 : Microstructures BSE des éprouvettes de traction des états ST710 ayant subi un traitement de revenu à (a) 450°C, (b) 500°C et (c) 600°C. La vitesse de montée en température lors du traitement de revenu est de 5°C/min.

L'indissociabilité du traitement de revenu et du traitement de mise en solution, mis en évidence au chapitre 3, se retrouve dans les résultats des essais mécaniques de la figure 6-17. ***Si l'intégralité des paramètres des deux traitements thermiques ne sont pas connus, il est impossible de prédire les propriétés mécaniques, puisque la genèse de la microstructure est modifiée à la fois par le traitement de mise en solution et par le traitement de revenu***. La figure 6-17 met en avant ***la nécessité d'adapter le traitement de revenu selon le degré de métastabilité de la phase β*** pour obtenir le meilleur compromis entre ductilité et résistance mécanique puisqu'un revenu identique conduit à des résultats très différents selon le traitement de mise en solution.

A partir de ces résultats d'essais de traction, il apparait que les états ST710, ST760 et ST775 semblent être de bons candidats pour satisfaire le cahier des charges des avionneurs en termes de propriétés mécaniques. Au niveau de l'état ST760, le meilleur traitement de revenu

semble être celui à 500°C, mais le compromis atteint n'est pas optimal, car la résistance mécanique est trop élevée et la ductilité trop proche de la valeur seuil. Un essai complémentaire est alors réalisé sur cet état : un traitement de revenu à 520°C, conduisant à une résistance mécanique de 1320MPa et une déformation à rupture de 5,5%. Ceci montre que pour chaque température de mise en solution il est nécessaire d'ajuster finement la température de revenu, pour obtenir le meilleur compromis entre résistance et ductilité.

Ainsi à ce stade de l'étude, trois traitements thermiques se distinguent par leur compromis entre résistance mécanique et ductilité :

- ST710-2h + R5 450 : pour un Rm de 1320MPa et un A% de 5%
- ST760-2h + R5 520 : pour un Rm de 1320MPa et un A% de 5,5%
- ST775-2h + R5 550 : pour un Rm de 1270MPa et un A% de 4,9%

Il est intéressant de constater que ***pour atteindre le compromis idéal il faut d'autant plus diminuer la température de revenu que le degré de β-métastabilité est faible***. Ceci montre l'importance de la connaissance et de la détermination de la métastabilité de la phase β.

III. Etude sur l'amorçage et la propagation de la plasticité via l'apparition des bandes de glissement

Les résultats des essais de traction semblent être en accord avec notre hypothèse sur l'amorçage et la propagation de la plasticité. Dans cette partie, nous nous proposons de réaliser des essais de *in-situ* au MEB, selon la méthode décrite dans l'annexe D. ***L'objectif est d'observer l'apparition, puis la propagation des bandes de glissement dans deux microstructures modèles***, pour apporter des éléments complémentaires dans la validation de notre hypothèse.

Les deux microstructures modèles sont les états suivants :

- ST760 + R60 600
- ST760 + R5 450

Ces paramètres de traitement thermique permettent d'obtenir des microstructures dont la densité de nodules α_P est importante mais dont les précipitations de phase α_S sont totalement différentes. Le traitement de revenu R5 450 donne une précipitation extrêmement fine et dense, comme visible sur la figure 6-18.a, alors que le traitement de revenu R60 600 conduit à une précipitation grossière, comme visible sur la figure 6-3. Ces deux microstructures devraient permettre d'identifier des différences dans la propagation de la plasticité lors de la déformation.

III.1. Essais sur l'état ST760 + R60 600

La figure 6-19 présente les micrographies obtenues au fur et à mesure de l'essai de traction *in-situ*. Trois phases se distinguent sur ces microstructures, une phase d'amorçage de de la plasticité, puis une phase de propagation et enfin la rupture. Dans la phase d'amorçage, figure 6-19.a et b, ***des bandes de glissement apparaissent au sein des nodules α_P***. Lorsque la déformation augmente, les bandes de glissement se multiplient au sein des nodules (cercles verts

sur la figure 6-19.a et b), et des bandes de glissement apparaissent dans les nodules qui n'en avaient pas encore (cercles bleus sur les figure 6-19.a et b). Ces observations semblent donc confirmer que l'amorçage de la plasticité s'effectue au niveau des interfaces α_P/β, puis qu'il se propage au sein des nodules, expliquant ainsi l'apparition progressive des bandes de glissement puis leur multiplication.

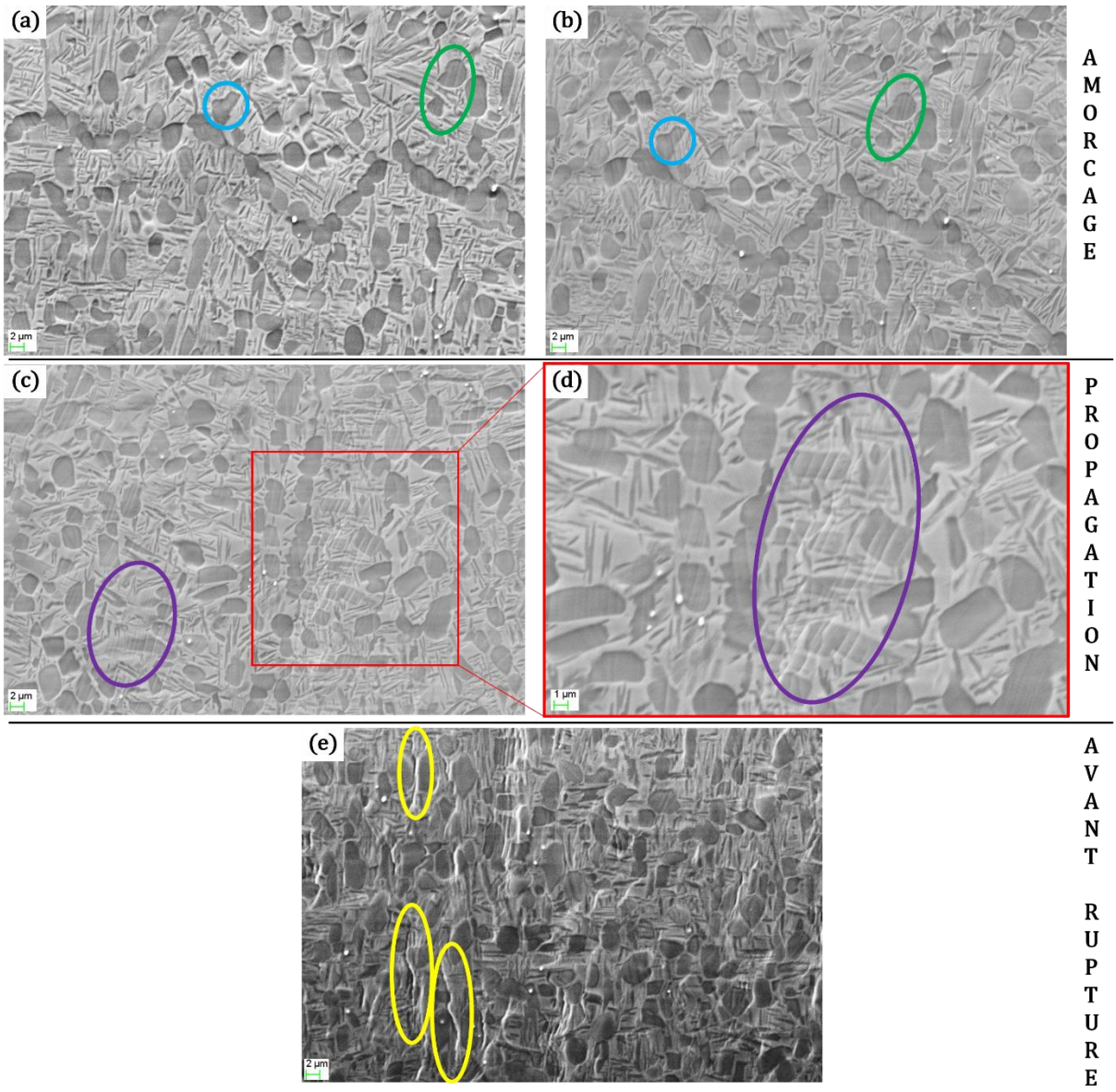


figure 6-19 : Microstructures BSE obtenues lors de l'essai de traction in-situ sur l'état ST760 + R60 600. (a et b) phase d'amorçage de la plasticité, (c et d) phase de propagation de la plasticité et (e) juste avant la rupture.

Une fois que la majorité des nodules de phase α_P ont servi de sites d'amorçage, la phase de propagation de la plasticité commence. Pour rappel, dans l'échantillon ici considéré, la précipitation de la phase α_S est très grossière, comme le montre la figure 6-19.d. Une telle précipitation est, à priori, bénéfique pour la propagation de la plasticité selon notre hypothèse. Les cercles violets (figure 6-19.d) mettent en évidence ***des zones dans lesquelles les bandes de glissement traversent la phase β-transformée***. Ces images montrent qu'une précipitation grossière ne semble pas limiter la propagation de la plasticité, au sein de la matrice, ce qui permet à cette dernière de s'homogénéiser au sein de la microstructure.

Finalement, la figure 6-19.e présente une image enregistrée quelques instants avant la rupture de l'éprouvette. Sur cette dernière, il apparait que les bandes de glissement sont présentes dans les nodules de phase α_P et dans la phase β-transformée, et ce de manière homogène sur la zone observée. Les microfissures visibles, entourées en jaune sur la figure 6-19.e, sont le signe évident de la rupture à venir. Ces microfissures apparaissent au niveau des interfaces α_P/β, montrant que ces interfaces sont, en plus d'être les sites d'amorçage de la plasticité, des zones de faiblesse du matériau.

Finalement cette éprouvette atteint un allongement à rupture d'environ 10%. Quant à la valeur de la résistance mécanique, le capteur de force de la machine de traction *in-situ* utilisée étant difficile à calibrer, elle est obtenue à partir d'un essai de traction classique. La résistance mécanique obtenue est de 1070MPa, valeur faible mais cohérente avec les dimensions de la phase α_S observée. ***Cet essai illustre parfaitement notre hypothèse : (i) l'amorçage au niveau des nodules de phase α_P est observé, (ii) la propagation de la plasticité au sein de la matrice β-transformée, via les bandes de glissement, est permise par une précipitation grossière de la phase α_S***. Un endommagement homogène est observé et le niveau de ductilité est alors élevé.

III.2. Essais sur l'état ST760 + R5 450

Pour finir de valider notre hypothèse, un état avec une précipitation très fine de phase α_S est étudié. Pour obtenir une telle précipitation, un traitement de revenu à 450°C est réalisé. L'objectif est de montrer que la propagation de la plasticité, dans la matrice β-transformée, est indispensable, pour conserver une déformation à rupture correcte. Comme précédemment, un essai de traction *in-situ* au MEB est réalisé, pour suivre l'apparition et la propagation des bandes de glissement au cours de la déformation. La figure 6-20 présente plusieurs images à différents stades de la déformation.

Au début de la déformation, des bandes de glissement apparaissent au sein des nodules de phase α_P, comme le montre la figure 6-20.a. Lorsque la déformation continue d'augmenter il y a multiplication des bandes de glissement dans ces nodules et apparition de nouvelles bandes de glissement dans des nodules non touchés par la déformation (figure 6-20.b). Cette étape d'amorçage la plasticité est alors identique à celle observée sur l'autre état (figure 6-19). Ainsi, ***la finesse et la densité de la précipitation de phase α_S***, seules différences entre les deux états considérés, ***ne semblent pas avoir d'influence sur l'amorçage de la plasticité***.

L'étape de propagation de la plasticité au sein de la microstructure, distinguable par l'apparition des bandes de glissement dans la phase β-transformée, ***n'est pas observée dans cet état***. Au lieu de cela, il y a très rapidement formation de microfissures le long des nodules de phase α_P, comme visible sur la figure 6-20.c. Elles s'étendent ensuite très rapidement, en suivant les nodules (figure 6-20.d), avant que la rupture ne soit observée. La déformation à rupture obtenue sur cet échantillon est d'environ 1,5%. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'étape de propagation de la plasticité ne soit pas observée. Une fois la plasticité initiée au niveau des nodules de phase α_P, celui-ci reste confiné au sein des nodules, car la phase β-transformée est trop fine pour assurer sa propagation. Il y a alors hyper localisation de l'endommagement au niveau des nodules d'où l'apparition de microfissures dans leurs proximités. L'étude ce cet échantillon montre que, ***malgré un amorçage de la plasticité homogène dans la microstructure, une faible déformation à rupture est obtenue car la propagation de la platicité n'est pas assurée***.

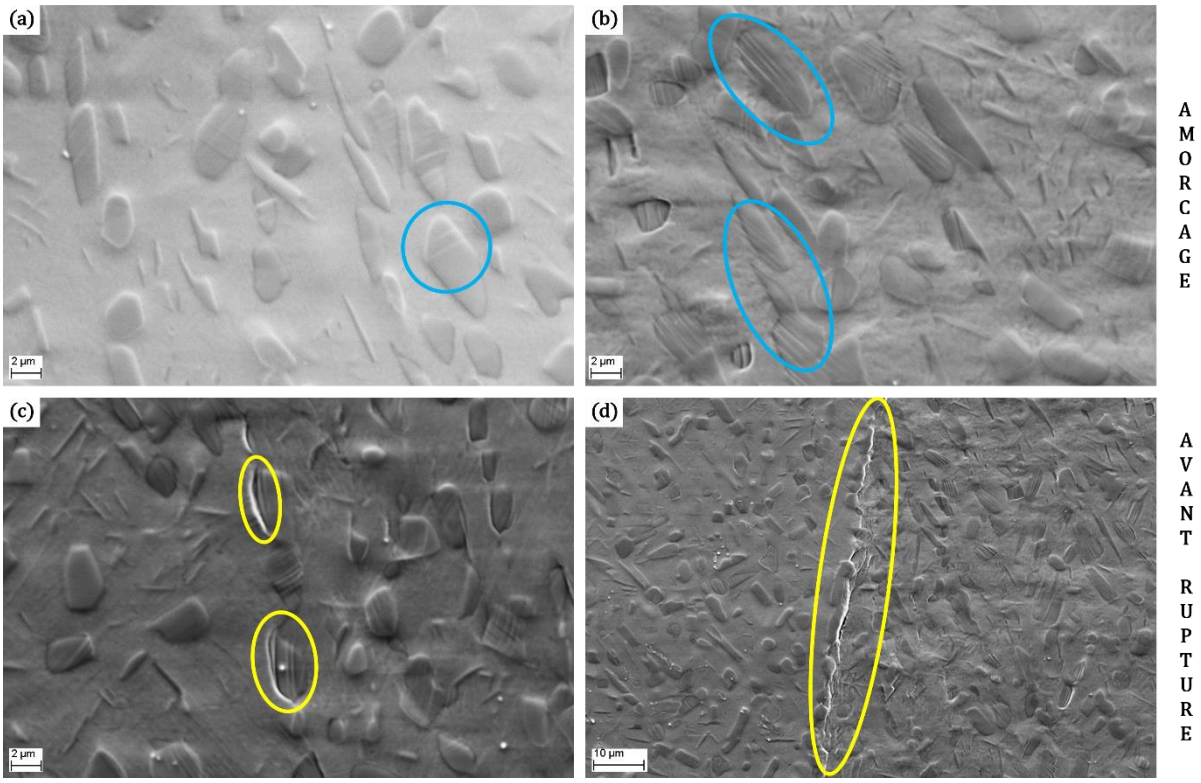


figure 6-20 : Microstructures BSE obtenues lors de l'essai de traction in-situ sur l'état ST760 + R5 450. (a et b) phase d'amorçage de la plasticité, (c et d) juste avant la rupture

Les essais de traction *in-situ* complètent donc les essais classiques, et semblent donc valider notre hypothèse. ***Ainsi, pour augmenter le niveau de ductilité de l'alliage il semble possible de multiplier les sites d'amorçage de la plasticité et d'assurer ensuite sa propagation. Si l'un ou l'autre des phénomènes ne s'effectue pas de manière homogène, une déformation à rupture prématurée, par hyper localisation de l'endommagement, semble inévitable.***

IV. Mise en œuvre de revenus étagés

Pour le moment, seulement des revenus simples ont été investigués, afin de rattraper la chute de résistance mécanique occasionnée par les traitements de mise en solution à basses températures. Cependant, il est possible d'envisager des traitements de revenu plus complexes, comme des traitements de revenu à deux températures, qui peuvent se révéler adaptés dans le cas de β-métastabilités plus faibles.

La bibliographie[3,14,15] montre que sur les alliages de titane β-métastable, il est possible de faire des traitements de revenu avec deux paliers de température dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques. Au niveau des choix de températures de ces revenus étagés, deux possibilités semblent pertinentes.

IV.1. Première possibilité de revenu étagé

Cette première idée repose sur les séquences de précipitation particulières, observées sur les états de plus haute β-métastabilité, dans le cas de vitesse de montée lente. Pour rappel, dans de tels états il est possible, en ajustant la vitesse de montée, de déclencher une précipitation de la phase α_S, à partir de la phase ω_{iso}. Pour cela, il faut que la phase ω_{iso} ait atteint un degré de maturité suffisant, pour que la phase α_S précipite à partir des interfaces ω_{iso}/β. Cette précipitation de la phase α_S à partir de la phase ω_{iso}, conduit à la formation d'une microstructure extrêmement fine et dense. L'avantage d'une telle précipitation au niveau des propriétés mécaniques est évident : la résistance mécanique est fortement augmentée. Cependant, la propagation de la plasticité peut être fortement limitée dans ce type de microstructure.

Nous envisageons alors un revenu étagé, pour, dans un premier temps, faire maturer la phase ω_{iso} puis pour faire précipiter la phase α_S. A cause du faible degré de β-métastabilité des états considérés, il faut envisager un maintien de plusieurs dizaines d'heures dans le domaine de précipitation de la phase ω_{iso}. Le premier maintien en température est donc réalisé à 250°C, pendant vingt-quatre heures. Le deuxième maintien est réalisé à 500°C, pendant huit heures. La vitesse de montée en température lors de ce traitement est de 5°C/min. La figure 6-21 schématise le traitement de revenu étagé effectué dans cette partie.

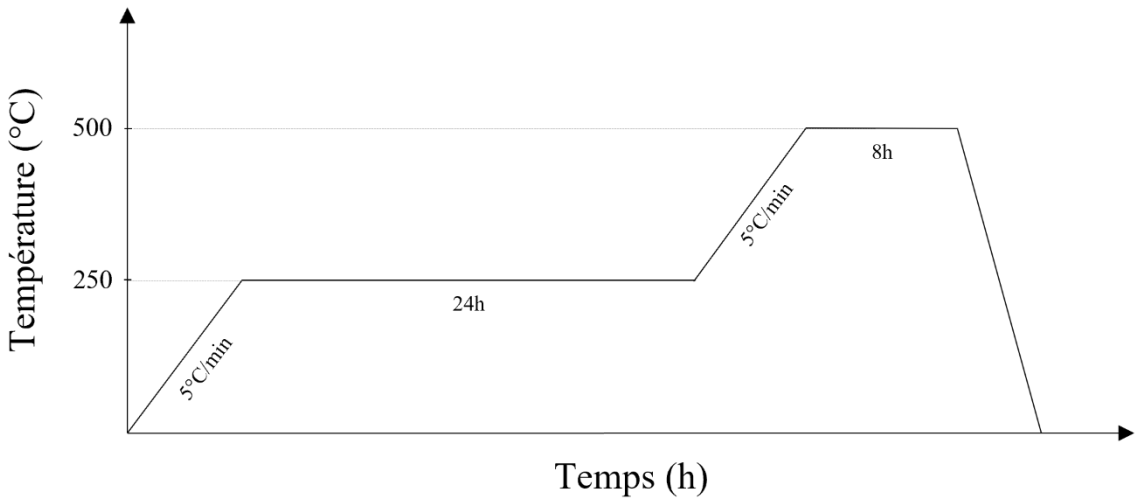


figure 6-21 : Schéma du traitement de revenu étagé à 250°C puis 500°C

La figure 6-22 présente les résultats des essais de traction, pour les états ST760 et ST775, de ce premier traitement de revenu étagé. Ce traitement entraine une augmentation de la résistance mécanique, au détriment de la ductilité. ***Ces revenus, en l'état, ne semblent donc pas pertinents***, puisque les compromis alors atteints ne satisfont pas les exigences du cahier des charges.

Par manque de temps, ce type de revenu n'a pas pu être exploré de manière plus approfondie. Cependant, augmenter la température du deuxième maintien pourrait peut-être réduire la résistance mécanique et améliorer la ductilité, en permettant une précipitation moins dense, conformément aux observations de la figure 6-18.

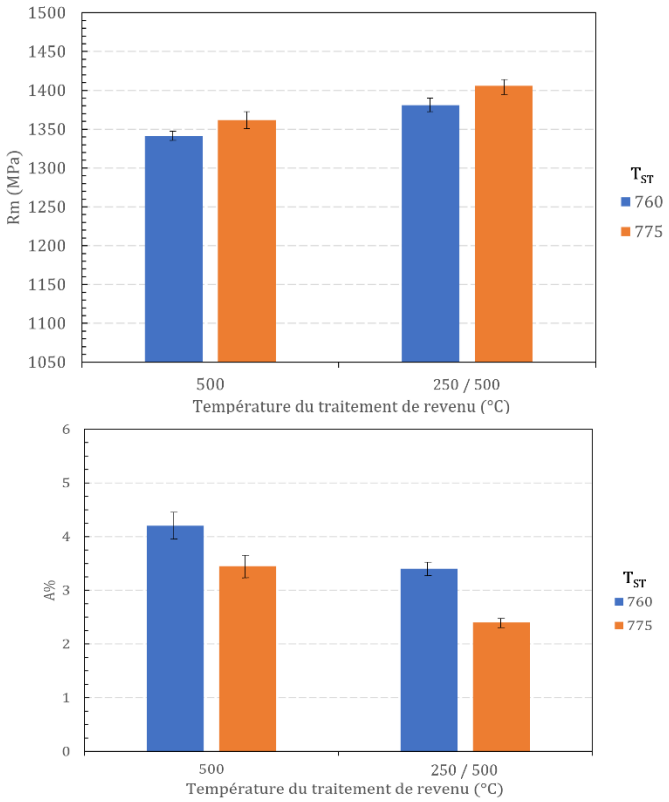


figure 6-22 : Comparaison des propriétés mécaniques, résistance mécanique et déformation à rupture, entre un traitement de revenu simple à 500°C et un traitement de revenu étagé à 250°C puis 500°C. La vitesse de montée en température est de 5°C/min pour les deux traitements.

IV.2. Seconde possibilité de revenu étagé

L'autre possibilité avec un revenu étagé est de faire un premier maintien vers 450°C, pour précipiter la phase α_S, par un mécanisme classique de germination homogène intragranulaire, et d'obtenir une densité importante de phase α_s. Pour éviter que cette précipitation soit trop néfaste au niveau de la ductilité, comme observé sur la figure 6-17, nous envisageons un second maintien en température entre 500°C et 600°C. L'objectif de ce deuxième maintien est de faire grossir la phase α_S, qui a précipité lors du premier maintien, pour faciliter la propagation de la plasticité. Les maintiens à chaque température durent huit heures. Pour le second maintien, deux températures sont étudiées : 550°C et 600°C. A 550°C la coalescence/dissolution de la phase α_S n'est pas aussi prononcée qu'à 600°C, il devrait donc y avoir des différences de propriétés mécaniques entre ces deux traitements. Une vitesse de montée en température de 5°C/min est conservée pour se conformer aux contraintes industrielles. La figure 6-23 résume les conditions des revenus étagés réalisés.

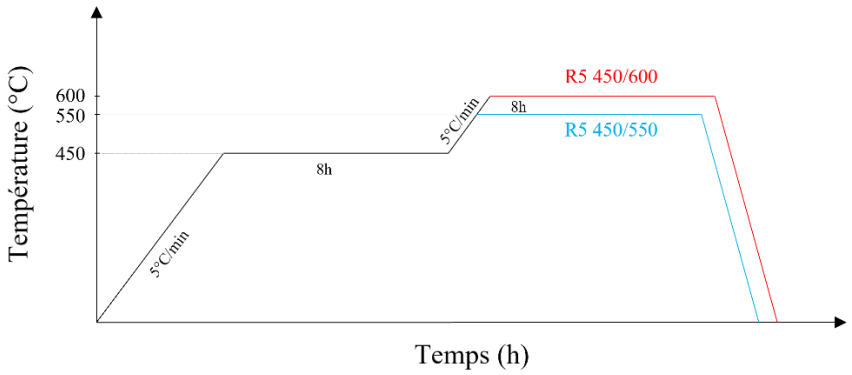


figure 6-23 : Schéma thermique des traitements de revenu étagé réalisés

La figure 6-24 présente les résultats des essais de traction obtenus sur des états dont le traitement de mise en solution est réalisé à 710°C, 760°C ou 775°C et ayant subi les revenus étagés présentés. Ces résultats sont mis en parallèle avec les résultats obtenus lors de traitement de simple revenu à 550°C et 600°C, pour identifier l'effet du premier maintien à 450°C lors des revenus étagés.

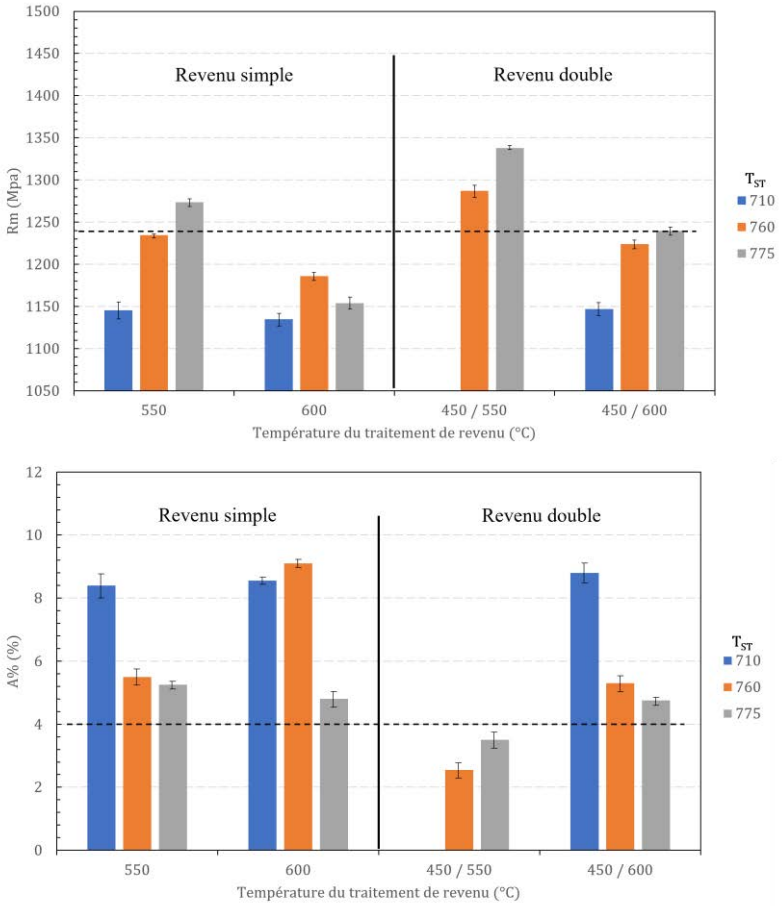


figure 6-24 : Comparaison des propriétés mécaniques, résistance mécanique et déformation à rupture, entre des traitements de revenu simple et des traitements de revenu étagé.

Si le traitement de revenu étagé induit des différences sur les propriétés mécaniques des états ST760 et ST775, ce n'est pas le cas pour les états ST710. En effet pour l'état ST710, l'ajout d'un maintien à 450°C ne modifie pas les propriétés mécaniques. En revanche, pour les états

ST760 et ST775, ajouter cette étape de maintien à 450°C améliore sensiblement la résistance mécanique, quelle que soit la température du second maintien. Le premier maintien à 450°C, semble permettre d'obtenir une phase α_S plus fine et plus dense que lors d'un simple revenu. Cela peut s'expliquer par un nombre de germes plus important, permis par le maintien à 450°C, conduisant à une microstructure plus fine à l'issue de la phase de coalescence/dissolution, qui se produit lors du second maintien. Par ailleurs, la température de ce second maintien est déterminante, puisque, plus elle est élevée, plus la résistance mécanique est faible, et plus la ductilité est élevée.

Finalement***, l'idée de passer par une germination de la phase α_S, à basse température, avant de la faire grossir semble fonctionner, pour améliorer la résistance mécanique d'état dont le degré de β-métastabilité est faible***. Néanmoins, le gain de résistance mécanique se fait au détriment de la ductilité, et le revenu étagé ne semble donc adapté que pour l'état ST775, car c'est le seul validant les deux exigences du cahier des charges, pour le revenu 450/600.

En l'état, la réalisation de revenu étagé ne conduit pas à l'obtention de bons compromis entre résistance et ductilité, pour les états que nous considérons. Cependant, certains résultats semblent prometteurs et des études plus approfondies, sur ces types de revenus, pourraient aboutir sur des compromis pertinents.

V. Extension aux états mis en forme par matriçage

Le but de cette partie est de conclure l'étude des propriétés mécaniques en étudiant celles des états matricés qui n'ont pour le moment pas été abordées. Aubert&Duval constate, de manière systématique que les pièces matricées présentent de meilleurs allongements à rupture. ***L'objectif est donc de transposer certains des traitements thermiques, réalisés dans la partie II, sur des éprouvettes prélevées dans une pièce matricée***. Dans un second temps, une discussion est menée sur les éventuelles modifications de gamme de forgeage qui pourraient être bénéfiques pour la ductilité du Ti 555.3.

V.1. Essais de traction sur états matricés

Le premier traitement réalisé sur des éprouvettes issues d'une pièce matricée est un traitement de revenu simple à 500°C, pendant huit heures et avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. La figure 6-25 présente les résultats de ces essais et les compare à ceux obtenus sur des éprouvettes issues d'une pièce forgée.

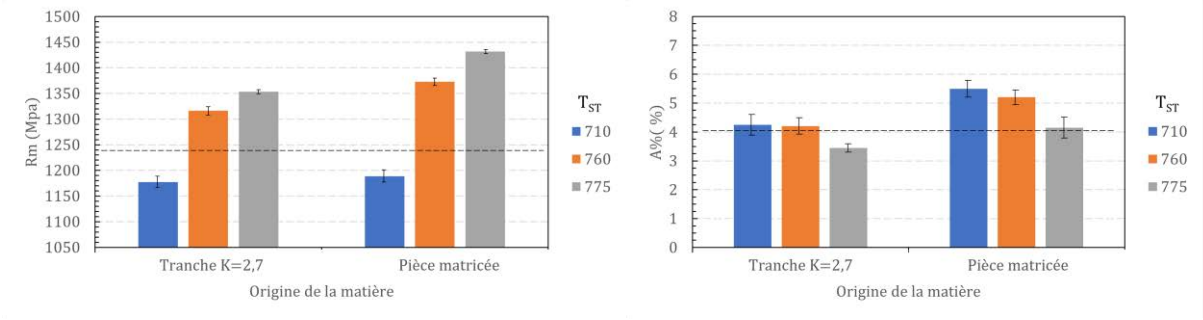


figure 6-25 : Résultats des essais de traction sur des éprouvettes, issues de pièces matricées et forgées, ayant subi un traitement de revenu à 500°C pendant huit heures. La vitesse de montée en température est de 5°C/min.

Le constat d'Aubert&Duval est ici vérifié, puisque ***les éprouvettes prélevées dans la pièce matricée montrent des allongements à rupture systématiquement supérieurs à ce qui est obtenu sur des éprouvettes issues de pièces forgées. De manière surprenante, les niveaux de résistances mécaniques sont également améliorés sur les éprouvettes issues du matriçage***. Ces essais montrent des compromis entre ductilité et résistance mécanique très intéressants pour les états ST760 et ST775. Par exemple, l'état matricé ST760, avec ce traitement de revenu à 500°C, a une résistance mécanique de 1370MPa et un allongement à rupture d'environ 5,5%.

La figure 6-26 présente une comparaison des microstructures d'un état forgé et d'un état matricé, pour une mise en solution réalisée à 775°C. Sur ces microstructures, l'état forgé possède une fraction volumique de phase α_P plus élevée : 24,4% contre 20,3% pour l'état matricé. Cependant, le nombre de nodules de phase α_P est équivalent, 1422 dans l'état matricé et 1432 dans l'état forgé. La densité de nodules est donc sensiblement similaire, ce qui ne permet pas d'expliquer la meilleure ductilité observée sur les états matricés.

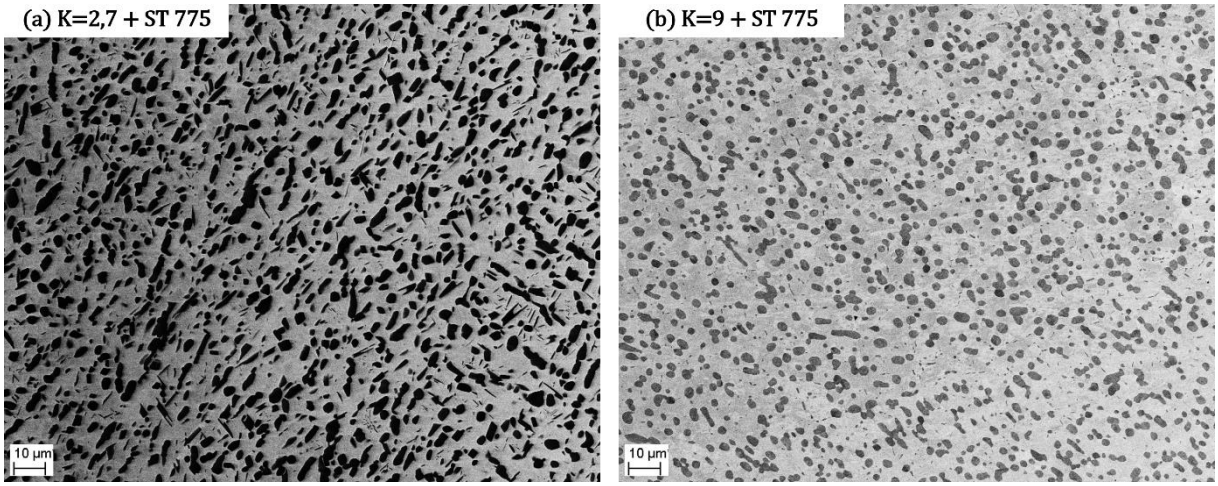


figure 6-26 : Comparaison d'un état forgé et d'un état matricé pour un traitement de mise en solution identique (775°C pendant deux heures)

Comme expliqué précédemment, la température de revenu doit être finement adaptée en fonction de l'état de β-métastabilité. Les résultats sur les pièces matricées montrent que, même avec un traitement de revenu qui n'est pas parfaitement ajusté, elles remplissent les exigences du cahier des charges. Etant donné que pour un traitement de revenu à 500°C, les états ST760 et ST775 issus du matriçage ont des résistances mécaniques très élevées, supérieures à 1350MPa, des traitements de revenu à plus haute température sont envisagés. De tels traitements ont pour but de diminuer la résistance mécanique, au profit de la déformation à rupture. ***Pour l'état ST760,***

un traitement de revenu à 520°C est réalisé et conduit à une résistance mécanique de 1322MPa et à une déformation à rupture de 6,2%. Pour l'état ST775, le traitement de revenu est réalisé à 550°C et conduit à une résistance mécanique de 1323MPa ainsi qu'à une déformation à rupture de 5,3%. En adaptant précisément les températures des traitements de revenu, en fonction de la température de mise en solution, et donc du degré de β-métastabilité, il est possible d'aboutir à de très bons compromis entre résistance et ductilité pour les deux états de mise en solution considérés. Des travaux supplémentaires seraient nécessaires pour identifier l'origine précise de l'augmentation globale des propriétés mécaniques dans le cas d'échantillons matricés.

V.2. Quelques pistes de modification de la gamme de forgeage pour améliorer la déformation à rupture

A l'échelle du laboratoire, les caractéristiques de la phase α_P sont totalement dépendantes de l'état des échantillons bruts de forge, qui détermine la répartition ainsi que la fraction volumique maximale de nodules de phase α_P. La seule possibilité pour modifier la précipitation de phase α_P, est alors d'en dissoudre une certaine proportion lors de la mise en solution. Ceci limite donc les microstructures qu'il est possible d'obtenir pour la recherche du compromis entre ductilité et résistance.

Pour modifier les caractéristiques de la phase α_P, il faut étudier les paramètres de l'étape de mise en forme, puisque c'est durant cette étape que sont déterminées la fraction volumique et la répartition des nodules. Après avoir obtenu de bons résultats au niveau des propriétés mécaniques, en diminuant la température de mise en solution pour maximiser la densité de nodules, un intérêt a été porté sur des états bruts de forge élaborés à partir de gammes différentes de celle utilisée pour obtenir la barre à gradin présentée au chapitre 3.

La gamme utilisée dans l'intégralité de cette étude est la gamme 2. Cette partie présente des résultats sur la gamme 3 et la gamme 4, qui sont identiques à la gamme 2, mais dans chacune une étape est modifiée ou ajoutée. Dans la gamme 3 : la recristallisation est dynamique, c'est-à-dire ayant lieu sous contraintes, alors que dans la gamme 2 la recristallisation est statique. Pour la gamme 4, une étape supplémentaire de pétrissage dans le domaine α/β est ajoutée.

La figure 6-27 donne les microstructures obtenues, après un traitement de mise en solution et un traitement de revenu de type industriel, pour chacune des gammes de forgeage présentées ci-dessus. Sur ces microstructures, il apparait en premier lieu qu'à iso traitement thermique, la gamme de forgeage influence de manière non négligeable la fraction de nodules α_P. En ce qui concerne la répartition de ces nodules, la répartition semble plus homogène dans le cas de la gamme 4. Les liens entre les modifications des gammes et les microstructures ne sont pas évidents à interpréter et nécessiteraient une étude complémentaire.

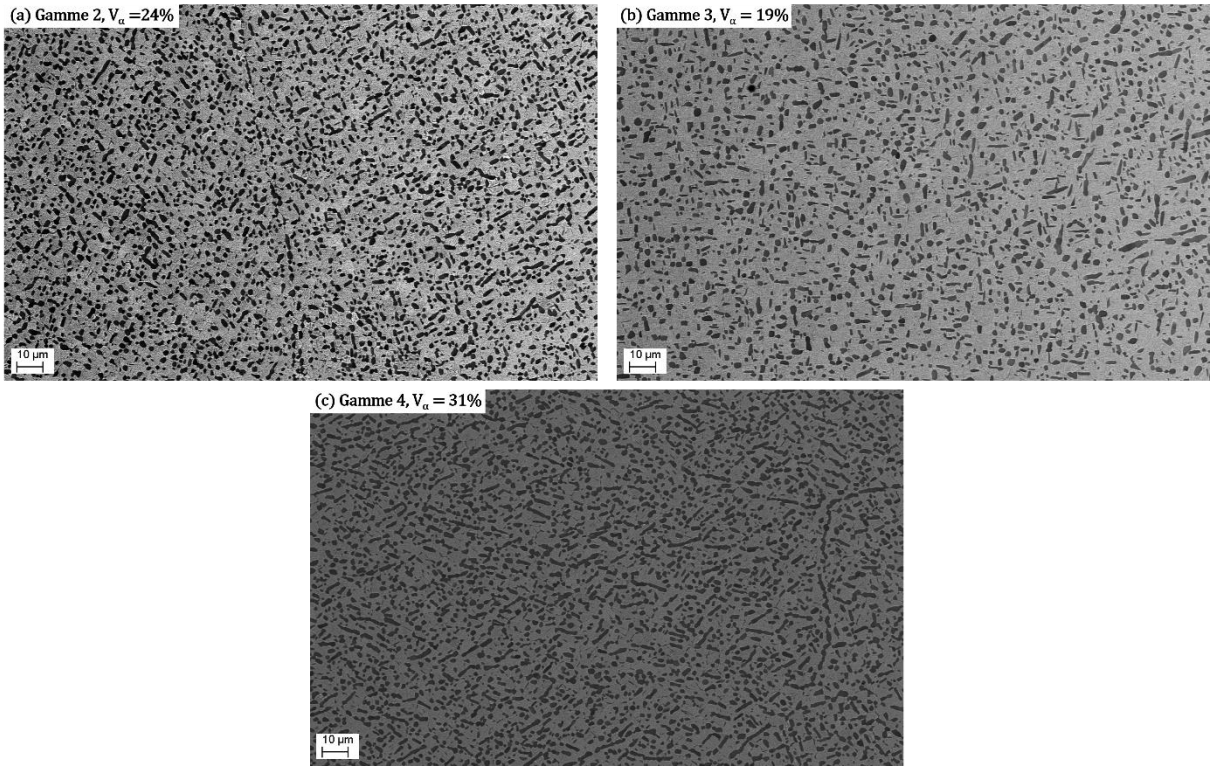


figure 6-27 : microstructures BSE d'états ST800 R5 600 pour des échantillons issus de (a) la gamme de forge 2, (b) la gamme de forge 3 et (c) la gamme de forge 4.

Par manque de temps et de matière, des essais mécaniques complets n'ont pas pu être mis en œuvre sur les gammes 3 et 4. Cependant, il serait intéressant de vérifier si les tendances observées sur la gamme 2 restent valables sur ces deux autres gammes, en réalisant une étude similaire à ce qui a été présenté précédemment. En fonction de ces résultats, il pourrait alors être judicieux de s'intéresser à une modification de la gamme de forgeage pour continuer à améliorer les compromis entre résistance et ductilité.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques en traction uniaxiale sont caractérisées pour de nombreux états thermiques, dans l'optique de comprendre les liens entre les microstructures et les propriétés mécaniques. A l'issue de cette campagne d'essais de grande ampleur, ***de bons compromis entre résistance mécanique et ductilité sont atteints grâce à la mise en place de traitements de mise en solution à « basses » températures, combinés avec des traitements de revenu également à basses températures.***

Les principaux résultats obtenus au cours de ce chapitre sont résumés dans ce qui suit :

- ***L'influence de la précipitation de la phase α_{SGB} sur les propriétés mécaniques n'a pas pu clairement être identifiée,*** dans la mesure où toute modification de cette phase ne peut se faire sans une modification de la fraction volumique de la phase α_P. Cependant, cette première étude semble montrer que c'est majoritairement la quantité de phase α_P qui détermine le niveau de ductilité.
- Nous avons proposé une hypothèse visant à améliorer la ductilité du Ti 555.3. Elle repose sur ***l'homogénéisation de l'endommagement au sein de la microstructure, en assurant à la fois un amorçage homogène, en multipliant les sites d'amorçage, et une propagation homogène de la plasticité***. Dans le cas du Ti 555.3, les sites d'amorçage correspondent aux interfaces α_P/β et la propagation de la plasticité à lieu dans la matrice β-transformée, via des bandes de glissement.
- ***Cette hypothèse semble être vérifiée par les tests de traction in-situ réalisés au MEB***. Ces derniers ont mis en évidence un amorçage la plasticité au niveau des nodules, avec apparition puis multiplication des bandes de glissement en leur sein. Une fois cette phase terminée, une phase de propagation la plasticité dans la phase β-transformée se déclenche. ***Une microstructure trop dense empêche la phase de propagation et cause alors une hyper localisation de l'endommagement au niveau des nodules de phase α_P à l'origine d'une rupture prématurée***.
- Dans le but de multiplier les sites d'amorçage dans le Ti 555.3, la température de mise en solution est diminuée, par rapport à ce qui se fait industriellement, afin de maximiser la densité de nodules. Conformément aux prédictions de notre hypothèse, ***la ductilité est alors améliorée après des traitements de mise en solution à basses températures***. Cependant, la baisse de β-métastabilité, inhérente à une baisse de la température de mise en solution, cause une chute importante de la résistance mécanique, car la précipitation de la phase α_S n'est pas suffisamment fine et dense.
- Afin de « rattraper » la baisse de résistance mécanique, la température de revenu doit être diminuée, pour obtenir une précipitation de phase α_S plus fine et plus dense. Néanmoins, la propagation de la plasticité, au sein de la matrice, doit être conservée sous peine de nuire drastiquement à la ductilité. ***Pour chaque température de mise en solution, la température du traitement de revenu doit être adaptée finement car la genèse de la phase α_S est fortement dépendante de la β-métastabilité***.

VII. Bibliographie

[1] G.T. Terlinde, T.W. Duerig, J.C. Williams, Microstructure, Tensile Deformation, and Fracture in Aged Ti 10V-2Fe-3Al, Metall. Trans. A. 14 (1983) 2101–2115.

[2] N. Clément, A. Lenain, P.J. Jacques, Mechanical property optimization via microstructural control of new metastable beta titanium alloys, Jom. 59 (2007) 50–53.

[3] O.M. Ivasishin, P.E. Markovsky, Y. V. Matviychuk, S.L. Semiatin, C.H. Ward, S. Fox, A comparative study of the mechanical properties of high-strength β-titanium alloys, J. Alloys Compd. 457 (2008) 296–309.

[4] S. Shekhar, R. Sarkar, S.K. Kar, A. Bhattacharjee, Effect of solution treatment and aging on microstructure and tensile properties of high strength β titanium alloy, Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr, Mater. Des. 66 (2015) 596–610.

[5] G. Terlinde, Microstructure and Fracture Toughness of the Aged β-Ti Alloy Ti-10V-2Fe-3Al, Metall. Trans. A. 19 (1988) 1037–1049.

[6] B. Jiang, S. Emura, K. Tsuchiya, Improvement of ductility in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy by network-like precipitation of blocky α phase, Mater. Sci. Eng. A. 722 (2018) 129–135.

[7] C. Huang, Y. Zhao, S. Xin, W. Zhou, Q. Li, W. Zeng, Effect of microstructure on tensile properties of Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy, J. Alloys Compd. 693 (2017) 582–591.

[8] N. Escale, Etude par Microscopie Electronique en Transmission des microstructures et des micromécanismes de déformation d'alliages de titane béta-métastables, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.

[9] D. Banerjee, J.C. Williams, Perspectives on Titanium Science and Technology, Acta Mater. 61 (2013) 844–879.

[10] D. Qin, Y. Lu, D. Guo, L. Zheng, Q. Liu, L. Zhou, Tensile deformation and fracture of Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr–1.5Zr–0.5Fe alloy at room temperature, Mater. Sci. Eng. A. 587 (2013) 100–109.

[11] P. Li, Q. Sun, L. Xiao, J. Sun, Tuning the morphology of Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy: From brittle to ductile fracture, Mater. Sci. Eng. A. 769 (2020) 138487.

[12] D. Wu, L. Liu, L. Zhang, W. Wang, K. Zhou, Tensile deformation mechanism and micro-void nucleation of Ti-55531 alloy with bimodal microstructure, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 15442–15453.

[13] S.K. Kar, A. Ghosh, N. Fulzele, A. Bhattacharjee, Quantitative microstructural characterization of a near beta Ti alloy, Ti-5553 under different processing conditions, Mater. Charact. 81 (2013) 37–48.

[14] R. Santhosh, M. Geetha, V.K. Saxena, M. Nageswararao, Studies on single and duplex aging of metastable beta titanium alloy Ti–15V–3Cr–3Al–3Sn, J. Alloys Compd. 605 (2014) 222–229.

[15] L. Ren, W. Xiao, W. Han, C. Ma, L. Zhou, Influence of duplex ageing on secondary α precipitates and mechanical properties of the near β-Ti alloy Ti-55531, Mater. Charact. 144 (2018) 1–8.

Conclusion générale

L'utilisation des alliages β-métastables, et en particulier du Ti 555.3, pour des applications aéronautiques, comme des trains d'atterrissage, constitue une force motrice importante dans la compréhension de ces matériaux. Leur intérêt réside dans leur grande résistance mécanique spécifique. Aujourd'hui, la plupart des travaux disponibles dans la littérature portent sur la modification des microstructures, par les traitements thermiques finaux, et sur leur relation avec les propriétés mécaniques. Néanmoins, la genèse microstructurale de ces alliages reste complexe et n'est que partiellement identifiée. En effet, ***ils présentent une forte sensibilité à la gamme de mise en forme et aux traitements thermiques***. Ils sont classiquement utilisés dans leur état bimodal, et contiennent donc deux morphologies de phase α, l'une globulaire et l'autre aciculaire. Pour obtenir une telle microstructure, la gamme de mise en forme est composée d'une multitude de séquences de déformation à chaud, dans le domaine β mais aussi dans le domaine α+β. Finalement, cette gamme thermomécanique est complétée par deux traitements thermiques : la mise en solution et le revenu. Ces derniers sont intimement liés par la force motrice stockée à l'issue du traitement de mise en solution. Cependant, de par la forte mémoire structurale de ces alliages, des caractéristiques microstructurales sont héritées de la mise en forme. Or, à ce jour peu de travaux se sont intéressés aux éventuels liens existants entre les paramètres de la mise en forme et les traitements thermiques.

C'est dans ce contexte que nous avons, en partenariat avec l'entreprise Aubert&Duval, initié ces travaux de recherche sur l'alliage Ti 555.3. L'objectif premier était de ***prendre en compte l'intégralité de la chaine de production d'un train d'atterrissage, de la mise en forme aux traitements thermiques finaux, pour comprendre la genèse de la microstructure de l'alliage Ti 555.3***. Celle-ci a été longuement investiguée, pour au final mettre en évidence l'existence de deux chemins de précipitation, dont l'apparition repose sur la combinaison des paramètres du traitement de mise en solution et de revenu :

- ***Le chemin « haute » température*** : il consiste en une précipitation homogène classique de la phase α_S après la dissolution de la phase ω_{iso} lors de la montée en température. Cette séquence se retrouve sur les états de plus basse β-métastabilité, c'est-à-dire ceux dont la température de mise en solution est inférieure à 850°C, et quelle que soit la vitesse de montée. Mais cette séquence est aussi présente dans le cas d'une β-métastabilité élevée (ST850) si la vitesse de montée est trop rapide pour assurer une maturation suffisante de la phase ω_{iso}.
- ***Le chemin « basse » température*** : lorsque les précipités de phase ω_{iso} atteignent une maturité suffisante, lors de la montée en température, ils servent de sites de germination pour la phase α_S. Une précipitation à basse températures (entre 275°C et 400°C) est alors possible. Cette séquence se déroule uniquement dans les états de plus haute β-métastabilité, c'est-à-dire ceux mis en solution à 900°C.

C'est deux chemins sont en compétition, puisque lorsque seulement une partie des précipités ω_{iso} atteint une maturité suffisante, la précipitation « basse » température ne permet pas d'obtenir la fraction volumique à l'équilibre de phase α. Ainsi, c'est le phénomène « haute » température qui complète la précipitation. De ce fait, il existe une compétition naturelle entre ces deux phénomènes, si l'un est accentué c'est au détriment de l'autre. Ce chemin de précipitation particulier se retrouve dans les états proches de la β-métastabilité maximale (ST5850) lorsque la vitesse de montée est lente, pour assurer la maturation de la phase ω_{iso} mais aussi dans l'état de

plus haute β-métastabilité lorsque la vitesse de montée est rapide, puisque la phase ω_{iso} n'a alors pas le temps d'atteindre sa pleine maturité.

Ces résultats mettent en avant une ***interconnexion étroite des paramètres du traitement de mise en solution et de revenu dans le choix de la séquence de remise à l'équilibre***. De plus, l'étude de trois microstructures modèles, se différenciant par leur taux de corroyage, a permis de mettre en évidence l'importance de l'étape de mise en forme dans la formation de la microstructure finale, chose qui avait été peu étudiée jusqu'à présent. Nous rappelons ici les résultats principaux concernant l'impact du taux de corroyage dans la genèse de la microstructure :

- ***La vitesse de refroidissement est directement liée à la force motrice stockée dans la phase β.*** En effet, dans notre étude nous avons montré que les pièces matricées, qui sont moins massives et donc refroidi plus rapidement, possèdent un fort degré de métastabilité, qui a été mesuré grâce à la présence de l'effet NTD en résistivité électrique.
- Néanmoins, ces différences de β-métastabilité, selon la vitesse de refroidissement lors de la mise en forme, n'engendrent pas de complication industriellement. En effet, ***le traitement de mise en solution permet d'effacer toute l'hérédité de la gamme de forge sur la force motrice stockée dans la phase β.*** Par ailleurs, la force motrice stockée lors de ce traitement a pu être quantifiée précisément, grâce à l'effet NTD. Ainsi, il a été montré que le degré de β-métastabilité augmente linéairement avec la température de mise en solution, lorsqu'elle reste dans le domaine α+β. Une fois la température de transus-β franchie, le degré de métastabilité atteint un maximum qu'il n'est pas possible de franchir même en continuant d'augmenter la température.
- Toutefois, ***une certaine hérédité de la gamme de forge est conservée dans la microstructure finale, puisqu'elle détermine la densité de dispersion de nodules de phase α_P et conditionne leur globularisation,*** en la favorisant lorsque le taux de corroyage augmente. De plus, les désorientations des sous-grains β, formés lors de la mise en forme à chaud, sont liées au taux de corroyage. Plus le taux de corroyage est important, plus les sous-grains sont désorientés.

Parmi les résultats exposés dans ce manuscrit, certains doivent être rappelés ici car ils sont particulièrement novateurs dans la compréhension de la genèse microstructurale du Ti 555.3 :

- Classiquement, le traitement de mise en solution de l'alliage Ti 555.3 est utilisée pour fixer la fraction volumique de phase α_P dans la microstructure finale et pour stocker une force motrice dans la phase β. Cependant, nos résultats montrent que ce traitement permet de contrôler d'autres phénomènes. En effet, ***le traitement de mise en solution contrôle***, par sa température, ***le phénomène de globularisation***, en le facilitant par une augmentation de la température, ***mais aussi la précipitation de la phase α_{SGB},*** en réduisant la proportion de sous-grains β fortement désorientés.
- Notre étude plus spécifique sur les relations entre microstructures et ductilité a permis une première validation de ***notre hypothèse selon laquelle, il est bénéfique pour la ductilité d'augmenter la densité de nodules α_P.*** En pratique, il existe un certain nombre de leviers dans le cycle de fabrication de ces alliages pour modifier cette densité, soit au niveau de la mise en forme elle-même, soit par le choix judicieux d'un couple mise en solution/revenu.
- La perte de résistance mécanique, induite par une mise en solution à « basse » température, peut, par exemple, être « compensée » par des traitements de revenu à plus

basse température, pour obtenir une phase α_S suffisamment fine. Toutefois, ***la ductilité dépend à la fois de l'amorçage de la plasticité, mais aussi et surtout de sa propagation***. Ainsi, des microstructures trop fines sont néfastes pour la ductilité car limitant trop fortement la propagation des bandes de glissement. Ces aspects doivent donc faire l'objet d'un ensemble de ***compromis finement évalué***.

Des perspectives de recherche s'ouvrent donc à l'issue de ce travail :

- Ce travail n'a porté que sur une gamme de forge en particulier. Il pourrait alors être intéressant d'étudier d'autres gammes de forge, avec des paramètres différents, pour obtenir des microstructures initiales différentes. Ces différences pourraient résider soit dans la fraction maximale de nodules de phase α_P soit dans leur répartition (plus ou moins homogène) dans la microstructure. L'étude des propriétés mécaniques de tels états pourrait apporter de nouveaux éléments sur les liens entre les éléments microstructuraux et les propriétés mécaniques de l'alliage.
- Ces nouvelles gammes permettraient également d'étudier l'impact des autres paramètres (vitesse de déformation et température) de mise en forme dans la formation de la microstructure lors des traitements thermiques, en exhibant potentiellement de nouveaux comportements.
- Dans le chapitre 6, il a été observé que les états matricés possèdent de meilleurs compromis entre résistance et ductilité que les états forgés, à iso traitements thermiques. Cependant, notre travail ne permet pas d'expliquer ce résultat il semble alors nécessaire de comprendre précisément le rôle du taux de corroyage dans les propriétés mécaniques finales.
- Une piste de recherche pourrait être d'étudier plus en détail les incompatibilités de déformation pouvant exister entre deux grains β voisins, du fait de la forte anisotropie élastique et plastique de cette phase.
- Finalement, du fait des exigences élevées, en termes de propriétés mécaniques, du cahier des charges, il faut envisager la possibilité d'une pièce industrielle non conforme. Dans ce cas, il serait intéressant d'étudier des moyens de rétablir la conformité de la pièce, par exemple en lui appliquant un second traitement de revenu.

Annexe A : Préparations métallographiques

Polissage miroir

Pour les observations au microscope optique, au microscope électronique à balayage et pour les mesures de micro-dureté, un état de surface dit « miroir » est nécessaire. Cet état de surface particulier est obtenu par un polissage mécanique sur des polisseuses Buehler Metaserv™ 250 et à l'aide de papiers SiC de différentes granulométries (80, 250, 400, 800, 1200, 2500). Pour chaque granulométrie les échantillons sont polis entre 30s et 1min et lubrifiés avec de l'eau. Il est important de tourner régulièrement l'échantillon de 90° lors du polissage afin d'éviter la formation de striures.

Une fois tous les papiers SiC utilisés, un dernier polissage est effectué sur un drap de feutre lubrifié à l'aide d'une solution constitué de : 25%vol. d'OPS (silice colloïdale), 10%vol. d'eau oxygénée, 65%vol. d'eau distillée. Pour assurer un état de surface miroir cette étape doit durer entre 5min et 20min selon la qualité de la surface désirée.

Le polissage se termine par une étape de rinçage à l'eau savonneuse pour éliminer toutes les traces de la solution de silice colloïdale. Enfin ensuite l'échantillon est rincé à l'éthanol avant d'être séché au sèche-cheveux.

Polissage électrolytique

Pour la réalisation des cartographies EBSD et pour les essais de traction in-situ au MEB les échantillons doivent avoir une rugosité minimale qui ne peut pas être atteinte par un polissage miroir mécanique. C'est pour cela que la méthode de polissage électrolytique est employée pour ces observations. L'appareil utilisé est un LectroPol-5 de Struers.

Cette méthode nécessite un polissage mécanique préalable qui est réalisé à l'aide des papiers SiC comme décrit précédemment et jusqu'à la granulométrie 1200. Selon la taille de l'observation souhaitée la taille du cache, déterminant la taille de la zone polie, est adaptée. Elle peut varier de 0,5 cm^2 à 2cm^2.

L'électrolyte utilisé à la composition suivante :

- 600mL de méthanol
- 360mL de butoxy-éthanol
- 40mL d'acide perchlorique
- 20mL d'acide chlorhydrique

Une tension de 25V est utilisée pour obtenir un courant d'environ 90mA. La température de l'électrolyte est comprise entre 0°C et 10°C. La durée du polissage est comprise entre 45s et 60s selon l'état de surface initial.

Le rinçage de l'échantillon se fait dans le méthanol puis dans l'éthanol avant d'être séché à l'air comprimé.

Préparation des lames MET

Les observations au microscope électronique en transmission nécessitent des disques de 3mm de diamètre, d'épaisseur environ 100µm et percés en leur centre. Pour aboutir à de telles

dimensions pavés droits de base carré de 5mm de côtés et d'épaisseur 0,5mm sont façonnés en disques de 3mm de diamètre par polissage mécanique. Ces disques sont ensuite insérés dans un dispositif spécifique pour les amincir par polissage mécanique jusqu'à atteindre une épaisseur comprise entre 100 et 120µm.

Le perçage de ces disques est réalisé par électropolissage à l'aide du dispositif TenuPol-5 de chez Struers. L'électrolyte à la composition suivante :

- 535 mL Méthanol
- 330 mL Butanol
- 115 mL $HCLO_4$
- 20 mL HCl

Cet électrolyte est refroidi à l'azote liquide pour atteindre une température comprise entre -20°C et -10°C avant d'être projeté sur chacune des faces du disque sous une tension de 22V à 25V, pour un courant compris entre 70mA et 100mA. Un système de détection laser permet de stopper la projection de l'électrolyte, et donc le polissage, lorsqu'un trou est formé.

Cette méthode d'élaboration des échantillons pour le microscope électronique en transmission permet d'obtenir, au voisinage du trou, des zones minces dont l'épaisseur est inférieure à 0,1µm permettant ainsi de réaliser des observations de qualité.

Attaque chimique

Pour mettre en évidence les sous grains β et la précipitation de la phase α_P au microscope optique il est nécessaire de réaliser une attaque chimique. Celle-ci est réalisée sur des échantillons polis « miroir ». La solution d'attaque utilisée est une solution de type Kroll dont la composition est la suivante :

- 2% (vol.) HF
- 5% (vol.) HNO_3
- 93% (vol.) H_2O

Annexe B : Les traitements thermiques

Au cours de ce travail de thèse de nombreux traitements thermiques ont été réalisés pour modifier la microstructure de l'alliage. Les dispositifs utilisés pour réaliser ces traitements thermiques dépendent des dimensions des échantillons à traiter.

Fours de trempe

Pour les échantillons dont les dimensions sont inférieures à 3cm les traitements de mise en solution et de revenu sont réalisés dans un four de trempe de chez AET, présenté en figure B-1. Les échantillons sont accrochés à une canne en céramique par un fil de titane pur, à l'extrémité de cette canne se trouve un thermocouple qui assure un contrôle de la température au niveau de l'échantillon. Avant le début du traitement thermique le four est mis sous vide pour minimiser l'oxydation ayant lieu à haute température. La rampe de montée en température est contrôlée par le dispositif de contrôle qui est capable de suivre des rampes de montée en température comprise entre 0,5°C/min et 30°C/min. Une fois le traitement fini, un courant électrique est envoyé dans le fil de titane retenant les échantillons, ce dernier entre alors en fusion pour laisser tomber les échantillons dans un récipient rempli d'eau.

figure B-1 : Four de trempe AET

Fours à moufle

Pour les échantillons de plus grosses tailles, c'est-à-dire dont une des dimensions est supérieure à 3cm, l'utilisation du four de trempe ne permet pas d'assurer un traitement thermique homogène sur l'intégralité de la pièce. C'est pour cela que de tels échantillons sont traités dans un four à moufle Nabertherm L 5/11/B180 (figure B-2). Ce four peut accueillir des échantillons faisant jusqu'à 20cm et la température est homogène dans l'intégralité de la chambre de traitement. Sur ce type de four la rampe de montée en température peut être comprise entre 0,5°C/min et 60°/min (pour une introduction four chaud). A l'issue du traitement thermique les échantillons sont trempés dans un récipient contenant de l'eau pour figer la microstructure. Etant donné que ce type de four ne permet pas d'avoir une enceinte sous vide, l'oxydation des échantillons durant les traitements thermiques est importante et il est donc nécessaire de polir

mécaniquement les échantillons après les traitements. Une épaisseur d'environ 250µm est rabotée à l'aide d'un papier SiC de granulométrie 60.

figure B-2: Four à moufle Nabertherm L 5/11/B180

Annexe C :Les caractérisations mécaniques

Les essais de traction uni-axiale au laboratoire

Le sens, travers ou long, d'une éprouvette est définie selon sa direction de prélèvement par rapport à la direction de forgeage. Lors de la mise en forme les grains β sont allongés dans le sens de la déformation. Une éprouvette est dite prélevée dans le sens travers dans le cas où la direction de la déformation, lors de la mise en forme, est perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette. Une distinction est faite sur les spécifications entre une éprouvette prélevée dans le sens long ou dans le sens travers car l'expérience montre que les éprouvettes dans le sens travers ont des ductilités plus faibles que leurs homologues prélevées dans le sens long. Le sens travers étant le plus critique il est choisi dans ce travail d'étudier des éprouvettes prélevées uniquement dans ce sens ci.

Les essais de traction uni-axiale réalisés au laboratoire se font sur des éprouvettes de type « *bone shape* » dont la forme et les dimensions sont données sur la figure C-1. Ces dimensions permettent de ne pas dépasser la charge maximale de 10kN de la machine de traction utilisée, une INSTRON 5966 (figure C-1).

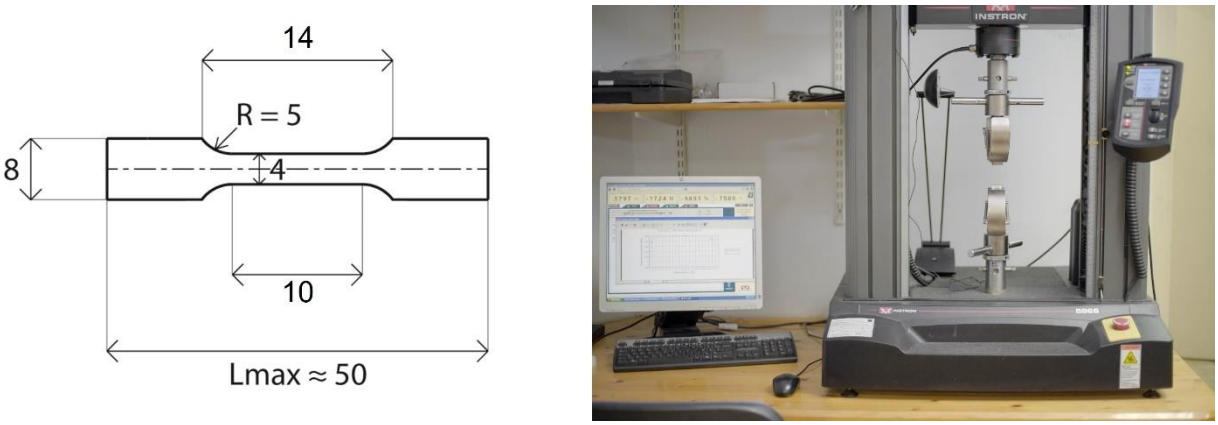


figure C-1 : Schéma d'une éprouvette de traction de type "bone shape" et machine de traction INSTRON 5966

Pour obtenir de telles éprouvettes, des plaquettes de dimensions 5 x 1,5 x 1,5 cm sont découpées à l'aide d'une tronçonneuse à avance automatique, la IsoMet 5000 High Speed Pro BUEHLER de chez Buehler. Ces plaquettes sont ensuite traitées thermiquement dans un four à moufle, à cause de leurs dimensions, puis découpées à l'aide d'une fraiseuse numérique SIDERMECA, présentée en figure C-2.

figure C-2 : Poste d'usinage des éprouvettes "bone shape"

Une fois usinées, les faces des éprouvettes sont polies mécaniquement au papier SiC pour supprimer la couche d'oxyde s'étant formée lors du traitement thermique dans le four à moufle mais aussi pour supprimer les bavures d'usinage. La dernière granulométrie de papier utilisée est 1200 pour assurer un état de surface correct avant l'essai de traction.

Les essais de traction sont réalisés jusqu'à rupture et la déformation est suivie par un extensomètre de longueur utile 10mm. La vitesse de traction est fixée à $10^{-4}.s^{-1}$.

A partir de ces essais plusieurs paramètres mécaniques peuvent être déterminés : le module d'Young (E), la limite d'élasticité conventionnelle ($Rp_{0,2}$), la résistance maximum à la traction (Rm) et l'allongement à rupture (A%).

Les essais de traction uni-axiale réalisés par Aubert&Duval

Les essais de traction effectués par Aubert&Duval sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques dont les dimensions sont données sur la figure C-3. Ces éprouvettes sont usinées dans des barreaux préalablement traités thermiquement, ainsi l'usinage permet de supprimer la couche d'oxyde.

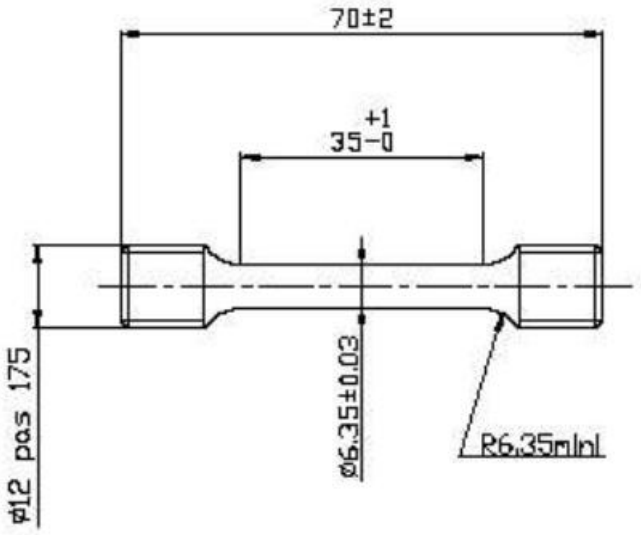


figure C-3 : Schéma des éprouvettes cylindriques utilisées par Aubert&Duval

Ces essais de traction sont réalisés sur un banc de traction Zwick Z300 selon la norme ASTM E8E8M. La déformation est pilotée par l'extensomètre jusqu'à la limite élastique, puis par déplacement de traverse jusqu'à la rupture. Deux vitesses de traction sont utilisées : 0,5 %/min jusqu'au Rp02 et 10 %/min jusqu'à la rupture. L'allongement à rupture est alors mesuré à partir d'une longueur initiale entre repères conformément à la norme ASTM E8E8M.

Les essais de micro-dureté

Les mesures de dureté sont réalisées à l'aide d'un micro duromètre Microtech. La dureté du matériau est calculée à partir de l'empreinte laissée par l'application d'une charge sur une pointe diamantée pyramidale de dimensions normées. La figure C-4 illustre le principe de fonctionnement de la mesure de dureté Vickers.

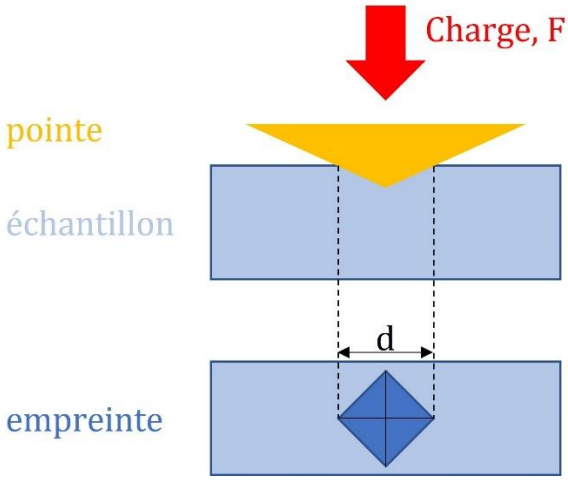


figure C-4 : Schéma du principe de la mesure de dureté Vickers

La valeur de la dureté est obtenue à partir de la dimension, d, des diagonales de l'empreinte laissée par la pointe diamantée et de la charge appliquée, F, selon l'équation suivante :

$$HV = 0{,}189 * \frac{F}{d^2}$$ *équation 1*

Dans cette étude la force utilisée est de 100gF.

Annexe D : Les observations microstructurales

Microscope optique

Le microscope optique utilisé pour l'acquisition des images est un microscope Keyence VHX-5000. Avant observation les échantillons sont polis miroir et attaqués chimiquement avec une solution de type Kroll. De manière à augmenter le contraste, provenant des orientations cristallines différentes, les images sont enregistrées sous lumière polarisée.

Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail de thèse est un microscope Zeiss Leo-1530 (figure D-1). La source du faisceau d'électrons est un canon à émission de champ. Le microscope dispose de deux détecteurs d'électrons secondaires (SE et In-Lens), d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) et d'un système d'acquisition des clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

figure D-1 : Microscope électronique à balayage Zeiss

Les images enregistrées à l'aide des détecteurs d'électrons secondaires sont réalisées avec une tension de 8kV, pour avoir une résolution suffisamment importante pour distinguer les aiguilles de phase α_S, un diaphragme de 60µm et une distance de travail d'environ 5mm sont utilisés. Lorsqu'un contraste chimique est recherché, les images sont enregistrées avec le détecteur BSE avec une tension de 15kV, un diaphragme de 60µm et une distance de travail d'environ 10mm. Quel que soit le détecteur utilisé, les échantillons sont préalablement polis miroir et nettoyés dans un bain d'éthanol sous ultrasons.

Les cartographies EBSD sont enregistrées avec une tension de 20kV et un diaphragme de 240µm pour maximiser le signal de diffraction. Les échantillons sont préalablement polis électrolytiquement et nettoyés pour limiter la contamination au carbone. Les clichés de diffraction sont collectés via le logiciel NORDIFF. Pour des cartographies à faible grossissement (x500) le pas d'acquisition est fixé à 0,5µm alors que pour les cartographies à fort grossissement (>x1500) le

pas d'acquisition est fixé à 0,15µm. La vitesse d'acquisition est comprise entre 5fps et 40fps selon la qualité de l'état de surface et le temps total d'acquisition désiré. L'indexation des clichés de diffraction est réalisée via le logiciel TSL OIM DATA Collection v7 puis les cartographies ainsi créées sont analysées avec le logiciel TSL OIM Analysis v7.

Suivi EBSD/BSE au fil des traitements thermiques

Pour suivre les évolutions de la microstructure tout au long des traitements thermiques une zone est repérée puis observée au microscope électronique à balayage à l'aide des détecteurs BSE et EBSD.

Pour ce suivi un échantillon de base rectangulaire de dimensions 15 x 10 x 2 mm est prélevé dans la matière brut de forge. Cet échantillon est ensuite électropoli selon la méthode décrite précédemment. Cette étape assure une qualité suffisante de l'état de surface pour réaliser des cartographies EBSD.

Le repérage de la zone est ensuite effectué sur cet échantillon grâce à la machine de micro-dureté. Une charge de 20gF est appliquée sur la pointe diamantée pour obtenir les indents les plus petits et donc générer le moins de contraintes possibles. Les indents sont positionnés de telle sorte à former une zone carrée de 35µm de côté comme sur la figure D-2. Trois zones sont repérées sur un même échantillon et sont différenciées par l'ajout d'un, deux ou trois indents supplémentaires à côté du carré formant la zone d'observation.

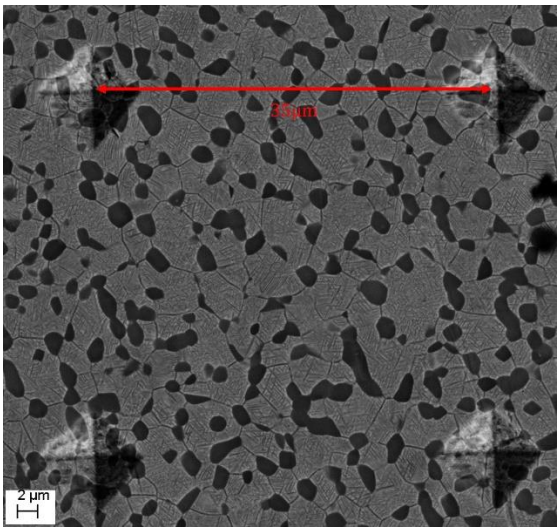


figure D-2 : Exemple de zone repérée par indents de micro-dureté pour un suivi de la microstructure au fil des traitements thermiques

Une fois la zone repérée sur un échantillon brut de forge une première série d'observation au microscope électronique à balayage est réalisée. Pour chaque zone repérée des images BSE sont enregistrées à différents grossissements et une cartographie EBSD est réalisée au grossissement englobant la totalité de la zone repérée (x1500). Les paramètres d'acquisition de la cartographie EBSD utilisés sont ceux décrits précédemment.

Le traitement de mise en solution est ensuite réalisé sur ce même échantillon brut de forge, dont la microstructure vient d'être caractérisée. Différentes températures de traitement de mise en solution sont testées pour étudier les différences de microstructures. Du fait de l'oxydation présente lors d'un traitement à haute température des précautions doivent être prises

lors du traitement de mise en solution. En effet une oxydation de la surface, même légère, devrait être retirée par un polissage mécanique ou électrolytique mais ceci conduirait à une perte de l'état de la zone observée sur l'état brut de forge serait perdue. Pour éviter cela le traitement de mise en solution est réalisé dans un four sous vide et l'étape de trempe à l'eau est supprimée, car à l'origine d'une partie de l'oxydation. Au lieu d'une trempe classique l'échantillon est refroidi dans le bas du four sous vide. Ce processus permet de conserver une surface quasiment parfaitement polie qui est prête à être observée au microscope électronique à balayage sans préparation de surface supplémentaire.

Une nouvelle série d'images BSE et de cartographies EBSD est alors réalisée en conservant les mêmes paramètres que lors de la première série et de permettre ainsi des comparaisons avant et après le traitement de mise en solution.

Finalement le traitement de revenu est réalisé en suivant les mêmes précautions que lors du traitement de mise en solution pour conserver à l'issue de celui-ci un état de surface « miroir ». La dernière série d'images BSE et de cartographies EBSD peut alors être réalisée sur les zones repérées.

Test de traction in-situ au MEB

Pour la réalisation des tests de traction in-situ au MEB des éprouvettes droites sont tout d'abord préparées à partir d'un bloc de matière préalablement traité thermiquement (traitement de mise en solution et de revenu). L'éprouvette droite doit avoir les dimensions suivantes 40 x 2 x 1 mm pour ne pas dépasser la charge maximale de 2kN de la machine de traction utilisée. Un électropolissage est réalisé au centre de l'éprouvette à la fois pour assurer un état de surface « miroir » mais également pour réduire localement la section de l'éprouvette et s'assurer ainsi que la déformation aura lieu dans cette zone polie.

La machine de traction utilisée pour ces tests in-situ est une Proxima-100 de Micromecha, illustrée en figure D-3.

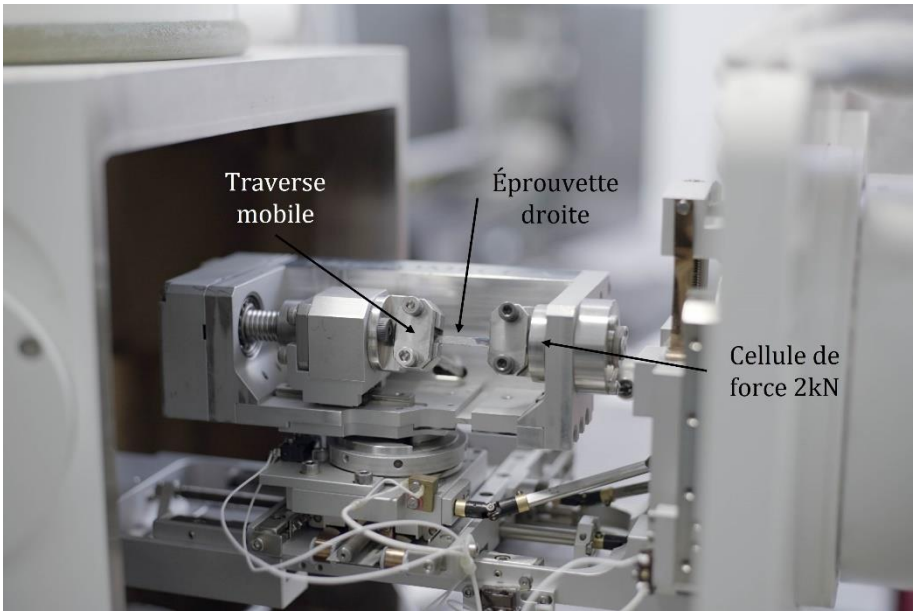


figure D-3 : Machine de traction Micromecha utilisée pour les observations in-situ au MEB

Le test de traction in-situ s'effectue à une vitesse de déformation de 3µm/s. Pour suivre l'apparition des bandes de glissement des zones sont repérées en focalisant le faisceau pour contaminer la surface en carbone, elles apparaissent alors plus foncées. De manière à ne pas manquer le début de la déformation des arrêts sont réalisés tous les 50N pour observer les différentes zones et réaliser des images.

Microscope en transmission

Les observations au microscope électronique en transmission sont réalisées sur un microscope JEOL 2100Plus. La pointe extractrice d'électrons est en LaB6 et est utilisée sous une tension de 200kV. Les échantillons sont des disques de 3mm de diamètre percés électrolytiquement en leur centre pour obtenir des zones minces. La méthode de préparation de ces disques est présentée dans l'annexe A. Le porte objet utilisé est un *double-tilt*.

figure D-4 : Microscope électronique en transmission JEOL 2100Plus

Annexe E :Logiciels utilisés

ImageJ

Le logiciel d'analyse d'image gratuit ImageJ est utilisé dans ce travail pour la détermination de la fraction surfacique de phase α_P et pour la mesure des diamètres de Féret de ces nodules. Le protocole est le suivant :

1. L'échelle est configurée en traçant une droite de la longueur de l'échelle de l'image puis dans *Analyse/Set Scale* l'échelle est rentrée dans *Known Distance*
2. Un seuillage est ensuite réalisé. L'image est binarisée via la commande *Process/Binary/Make Binary.* Le contraste initial entre la phase α_P et la phase β étant bon grâce à l'utilisation du détecteur BSE, cette commande fournit un résultat tout à fait cohérent avec la microstructure. Une image en noir et blanc est ainsi obtenue, les nodules α_P sont en noirs alors que la phase β est en blanche.
3. La commande précédente peut engendrer la formation de pixels isolés noirs ne correspondant pas à des nodules α_P. Ils doivent donc être retirés de l'image pour ne pas fausser la fraction surfacique calculée. La commande *Process/Noise/Despeckle*. a pour effet de supprimer tous les groupes de pixels de couleurs identiques de rayon 2 pixels dans l'image.
4. La commande *Process/Binary/Fill Holes* est ensuite appliquée pour remplir les éventuels « trous de pixels » qui se sont formés dans les nodules α_P dans les étapes précédentes.
5. La fraction surfacique de nodules est mesurée à l'aide de la commande *Analyse/Measure* en ayant au préalable, dans *Analyse/Set Measurements*, coché l'option *Area Fraction*.
6. Les diamètres de Féret sont obtenus via la commande *Analyse/Analyse Particles* avec les paramètres suivants *Size*=0-*Infinity* et *Circularity*=0.0-1.0 en ayant au préalable, dans *Analyse/Set Measurements*, coché l'option *Feret's diameter.*

La figure E-1 présente les évolutions au fil des différentes commandes décrites précédemment.

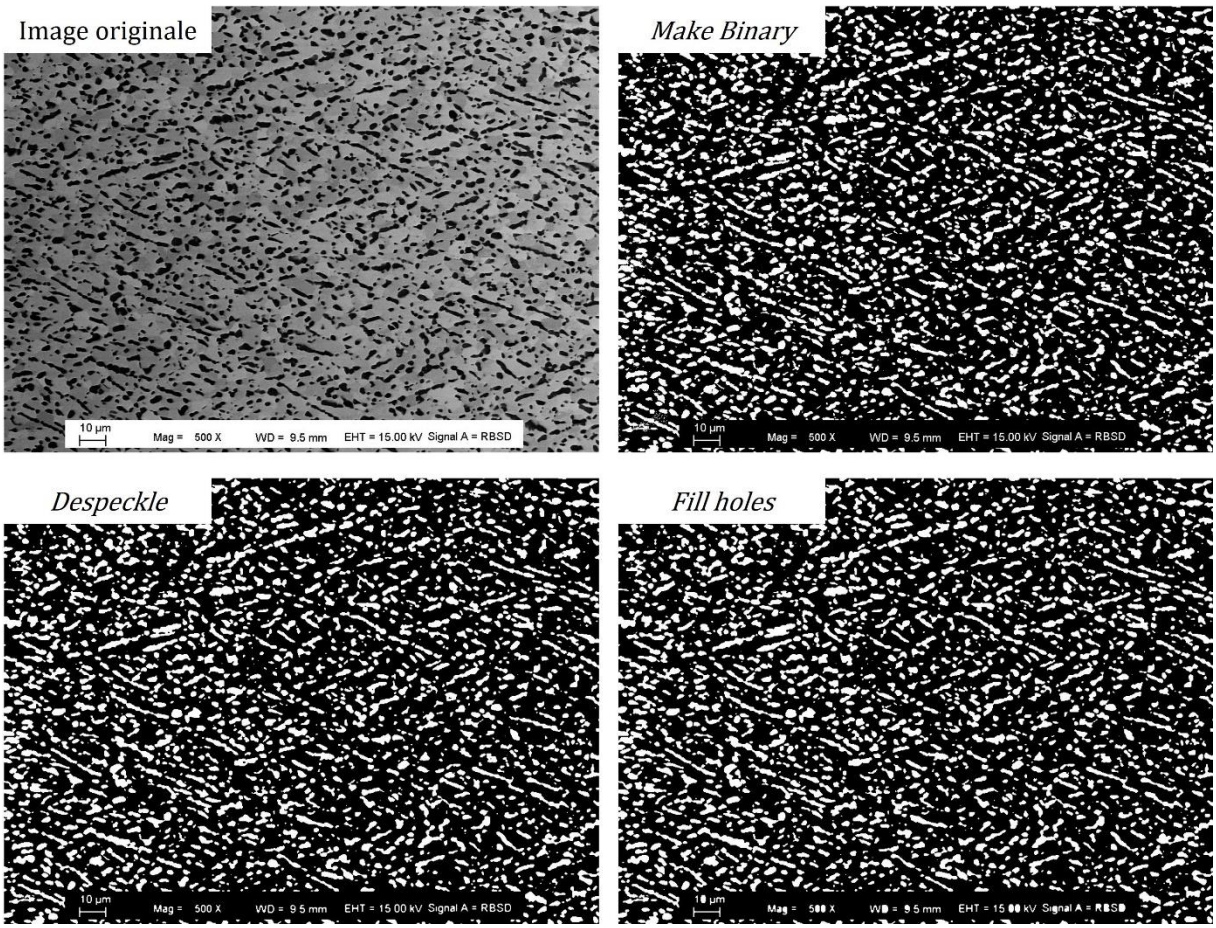


figure E-1 : Suite de commandes effectuées sur imageJ pour calculer la fraction surfacique de nodules

Veusz

Le logiciel libre de droit Veusz est utilisé pour tracer l'intégralité des courbes et graphiques présentés dans ce travail de thèse.

Origin

Le logiciel Origin est utilisé pour modéliser les données de résistivité collectées lors des maintiens isothermes. Le but de la modélisation est d'obtenir les valeurs des paramètres n et k du modèle de JMAK pour tracer les diagrammes de revenu.

La méthodologie suivie est décrite dans ce qui suit.

Les données expérimentales enregistrées, résistance électrique et temps, lors de l'isotherme sont transférées dans une feuille de calcul du logiciel Origin. Les données enregistrées lors de la montée en température sont supprimées et l'origine du temps est déplacée pour correspondre au début de l'isotherme. A partir de ces données la courbe résistance électrique en fonction du temps est tracée.

La commande *Analysis/Fitting/Non Linear Curve Fit/Open dialog* est utilisée pour ouvrir la fenêtre de contrôle de module de modélisation. Le modèle de JMAK n'existant pas dans la base de données du logiciel il faut créer une fonction de modélisation personnalisée pour pouvoir

ensuite l'appliquer aux données de résistivité électrique. Pour cela il faut ouvrir l'onglet *Create New Fitting Function*. Dans la fenêtre qui apparait le nom de la fonction peut être renseigné et l'option *Expression* doit être cochée dans la partie *Function Type*. Dans la page suivante les variables sont renseignées, dans *Independent variables* la valeur *x* est saisie, dans *Dependent variables* la valeur *y* est rentrée dans *Parameters* les valeurs *n, k, RF* et *RI* sont saisies. *RI* correspond à la résistance électrique mesurée au début de l'isotherme, l'option *Fixed* doit donc être cochée, alors que *RF* correspond à la résistivité qui serait atteinte si l'isotherme arrivait à son terme. Ensuite l'expression de la fonction de modélisation est entrée dans *Function Body*, conformément à ce qui est décrit dans le chapitre 4, avec l'écriture suivante (1- exp(-(k*(x))^n))*(RF-RI)+RI. La fonction est désormais enregistrée dans le logiciel et peut être utilisée directement.

Pour appliquer cette fonction à la courbe expérimentale il faut relancer la commande *Analysis/Fitting/Non Linear Curve Fit/Open dialog* puis dans le menu déroulant *Category* choisir *User Defined.* Dans le menu déroulant *Function* la fonction de modélisation précédemment créée est sélectionnée. Dans l'onglet *Parameters*, les valeurs initiales de *n, k, RF* et *RI* sont renseignées. La modélisation est alors lancée avec le bouton *Fit*, les résultats s'affichent alors et donnent les valeurs des trois paramètres à optimiser.

TSL OIM DATA Collection v7

Dans l'onglet *Phase* les fichiers .bmt des phases du Ti 555.3 à indexer, α et β, doivent être entrés via l'option *Load*. Ces fichiers renseignent le groupe d'espace et les paramètres de maille de la phase considérée. Le groupe d'espace de la phase β est $Im\bar{3}m$ alors que celui de la phase α est *P6/mmc*.

Les paramètres de maille utilisés sont les suivants :

$$a_\beta = 3.25 Å$$

$$a_\alpha = 2.82 Å \text{ et } c_\alpha = 4.60 Å$$

Une fois les phases renseignées, dans l'onglet *Scan* le menu déroulant *Reprocess Scan* est choisi et l'option *Standard* est sélectionnée. Une fenêtre s'affiche pour choisir le fichier .dat, compilant les données brutes de l'enregistrement EBSD, à indexer. Les clichés de calibration s'affichent alors et pour chacun d'entre eux il faut indiquer la nature de la phase en s'aidant des lignes de Kikuchi et des clichés de diffraction simulés. Une fois cela effectué pour chaque cliché de calibration l'indexation est lancée en cliquant sur l'onglet *Start Scan*

TSL OIM Analysis v7

Ce logiciel est utilisé pour le traitement des cartographies EBSD une fois qu'elles ont été indexées grâce au logiciel TSL OIM DATA Collection.

Obtention des cartographies EBSD

Aucun retraitement n'est réalisé une fois l'indexation réalisée pour ne pas engendrer d'artefacts causés par les algorithmes de calculs. En revanche seuls les points dont le *Confidence Index* est supérieur à 0,01 sont conservés lors de l'export des cartographies en format TIFF.

Obtention des statistiques de désorientation des sous grains

Dans le cadre de l'étude de l'évolution des désorientations des sous grains avec les traitements thermiques il est nécessaire de recourir à une méthode permettant d'obtenir les désorientations relatives entre chaque sous grains présents sur la cartographie EBSD.

La procédure suivie dans TSL OIM Analysis est la suivante :

1. Dans le *Project Tree* faire un clic droit sur l'onglet *All data* de la cartographie EBSD considérée. Un menu apparait, en sélectionnant *Properties* une fenêtre s'affiche. Dans l'onglet *Grain Size* rentrer la valeur de 1 dans *Grain Tolerance Angle* et la valeur de 5 dans *Minimum Grain Size*. Fermer la fenêtre
2. En cliquant droit de nouveau sur *All Data* sélectionner maintenant *Export* puis *Grain File.* Dans la fenêtre qui s'affiche cocher *Grain File Type 2* et sélectionner les options *ID : an integer identifying the grain* et *Neighbors : Counts, IDs and Misorientation*.

Un fichier texte est obtenu dans lequel les voisins, et leur désorientation, d'un même sous grains sont énumérés sur une même ligne. Le fichier est ensuite ouvert sous Excel puis mis en forme pour ne conserver que les valeurs de désorientation entre les sous grains. La fonction SOMMEPROD((A :X≥x)*(A :X<y)) permet de compter le nombre de désorientations comprises entre x° et y° et une statistique peut alors être tracée en fonction de l'angle de désorientation.

Mesure des désorientations des sous joints de grains dans l'étude comparative des cartographies EBSD et des images BSE

Pour suivre l'évolution de la microstructure au fil des traitements thermiques une comparaison entre cartographies EBSD et images BSE est réalisée sur des zones repérées comme décrit dans l'annexe D. Le recours aux cartographies EBSD permet d'obtenir les désorientations entre chaque sous grains présent dans la zone étudiée. Ces désorientations sont mesurées manuellement directement dans le logiciel TSL OIM Analysis v7.

Pour cela dans la barre d'outils *Maps* il faut sélectionner la flèche *Profil Vector* et dans la barre d'outils *Plot* il faut sélectionner l'option *Misorientation*. En cliquant alors sur deux sous grains voisins une fenêtre s'affiche sur laquelle deux courbes sont visibles. La première donne la désorientation de chaque point de la droite par rapport à son point d'origine (l'un ou l'autre des sous grains). La deuxième courbe donne la désorientation de chaque point de la droite par rapport au point précédent. C'est la première courbe qui permet de mesurer la désorientation entre les deux sous grains considérés. Pour chaque sous joint de grains plusieurs valeurs de désorientation sont ainsi mesurées puis moyennées. La valeur moyenne de la désorientation du sous joint de grains est alors reportée sur l'image BSE selon le code couleur établi au chapitre 3.

Annexe F : Diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X est employée pour détecter la présence des phases α et β dans l'alliage et peut également être utilisée pour déterminer les paramètres de maille de la structure cristalline.

Cette méthode expérimentale repose sur la loi de Bragg qui doit être vérifiée pour qu'il y ait diffraction des rayons X. Cette loi est donnée par l'équation suivante :

$$2 * d_{hkl} * \sin\theta = n * \lambda \ \ (n\ entier) \qquad \textit{équation 2}$$

Où d_{hkl} est la distance inter réticulaire entre un ensemble de plans réticulaires {hkl} de la structure cristalline. L'angle θ est l'angle d'incidence des rayons X par rapport aux plans {hkl}. λ est la longueur d'onde des rayons X émis par la source.

Expérimentalement l'angle θ varie au cours de la mesure pour faire entrer en diffraction, lorsque la loi de Bragg est respectée, successivement les différentes familles de plans {hkl}. Un détecteur capte ensuite l'intensité du phénomène de diffraction et l'intensité des pics de diffraction est alors tracée en fonction de l'angle d'incidence 2θ.

Les diffractogrammes sont enregistrés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro. Le rayonnement X est émis par une anticathode de cuivre dont la raie $K_{\alpha 1}$, de longueur d'onde λ=1,5406Å, est isolée par un monochromateur au germanium. La source fonctionne sous une tension de 40kV et un courant de 45mA.

Les échantillons utilisés pour l'enregistrement des spectres de diffraction sont des carrés de 1cm de côté polis jusqu'à la granulométrie 2500 des papiers SiC. L'alignement de l'échantillon avec le bord du porte objet est assuré par l'utilisation d'une gomme élastique. L'application d'une pression avec une plaque de verre permet d'assurer la planéité de l'échantillon.

Les paramètres d'acquisition du spectre sont les suivants :

- Pas : 0,026°
- Vitesse : 0,042°/s

Annexe G : La résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique sont conduites sur un montage expérimental « fait maison », présenté sur la figure G-1.

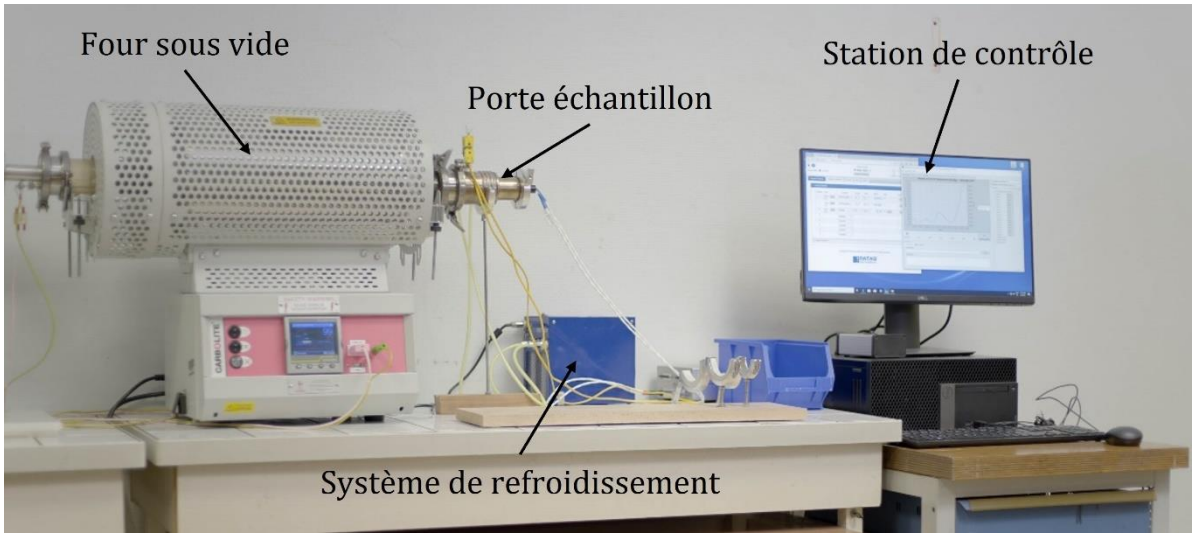


figure G-1 : Montage expérimental pour mesurer les évolutions de résistivité électrique en fonction de la température

Ce montage consiste en un porte échantillon sur lequel est fixé l'échantillon de dimensions 50x1x1mm qui est connecté à un générateur de courant et à un système de mesure de la tension. Ces connections suivent un montage de type 4 points présentés sur la figure G-2. Des fils de titane pur sont utilisés pour la réalisation de ce montage et sont soudés à l'échantillon par une station de micro-soudage. Ce porte échantillon est refroidi par une circulation d'un fluide caloporteur assurée par une station de pompage.

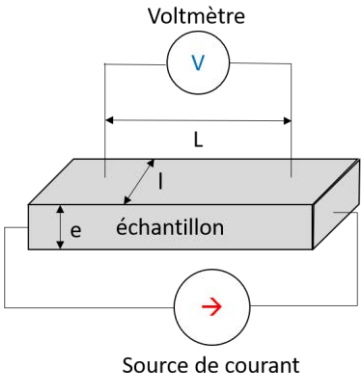


figure G-2 : Montage 4 points utilisé pour la mesure de la résistivité électrique

En appliquant un courant (I) constant dans l'échantillon la mesure de la tension (V), par un voltmètre, permet de remonter à la valeur de la résistivité avec l'équation 3.

$$\rho = \frac{V}{I}\frac{e * l}{L} \qquad \textit{équation 3}$$

Pour s'affranchir de la géométrie de l'échantillon utilisé une résistivité relative est calculée selon l'équation 4, où ρ0 est la résistivité de l'échantillon à 25°C.

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_0} \qquad \textit{équation 4}$$

Une fois l'échantillon positionné dans le porte échantillon et raccordé à la station de contrôle, le porte échantillon est inséré dans un four horizontal Carbolite EHA 12/300B. Ce four est muni d'un contrôleur NANODAC Eurotherm pouvant suivre des rampes de montée en température comprises entre 0,5°C/min et 60°C/min. Lors de la mesure expérimentale le four est mis sous vide pour éviter, ou du moins limiter, l'oxydation des échantillons. De plus la température est contrôlée et mesurée grâce à un thermocouple positionné au voisinage de l'échantillon.

Selon la durée du traitement thermique le pas de mesure est adapté. Ce dernier varie entre 0,5s pour les expériences les plus courtes et 5s pour les longues.

Une fois la mesure terminée un fichier de type .csv est obtenu avec les valeurs de résistivité, de température et de temps. Ce fichier est alors exporté dans le logiciel Veuzs pour tracer les évolutions de la résistivité en fonction de la température ou du temps selon les besoins.

Annexe H : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de Calorimétrie différentielle à balayage sont réalisées sur un appareil DSC 3 STAR System de chez Mettler Toledo, présenté sur la figure H-1.

figure H-1 : Appareil de Calorimétrie différentielle à balayage

Les échantillons utilisés dans ces expériences de DSC sont des disques dont le diamètre est compris entre 4mm et 5mm et d'une épaisseur d'environ 0,5mm. Pour assurer un bon contact thermique entre le creuset et les échantillons, la face du disque en contact avec le creuset en platine est polie jusqu'au papier SiC 1200.

Des creusets en platine sont utilisés et les mesures sont effectuées sous un flux d'argon pour limiter l'oxydation des échantillons. La vitesse de montée en température est régulée précisément par le contrôleur de la DSC et est comprise entre 0,5°C/min et 60°C/min selon les expériences. L'échantillon référence est obtenu grâce à un creuset en platine vide.

Pour chaque expérience deux cycles identiques de montée en température sont réalisés. Le premier cycle permet d'obtenir la signature thermique de l'échantillon lors de la montée en température et donc d'observer les transformations se produisant. Le second cycle sert de ligne de base, son signal est alors retranché à celui du premier cycle pour faire apparaître clairement la nature endothermique ou exothermique des phénomènes présents sur le premier cycle.

Table des Figures

figure 1-1 : Les deux formes allotropiques du titane pur en fonction de la température 2
figure 1-2 : Schéma de la transformation martensitique β→α....3
figure 1-3 : Diagramme pseudo-binaire avec les trois catégories des alliages de titane selon la teneur en éléments β-gènes....5
figure 1-4 : Microstructure lamellaire et gamme thermomécanique associée 6
figure 1-5 : microstructure équiaxe et gamme thermomécanique associée 7
figure 1-6 : microstructures bimodales et gamme thermomécanique associée 8
figure 1-7 : Diagramme des phases métastables des alliages de titane 10
figure 1-8 : Mécanisme de la transformation β→ω 11
figure 1-9 : Exemple de cliché de diffraction réalisé au MET. La phase ω_{ath} apparait sous forme de taches diffuses....12
figure 1-10 : diagrammes d'énergie libre de Gibbs en fonction de la composition chimique (a) sans fluctuation de composition et (b) avec la fluctuation de composition entrainant la décomposition spinodale 14
figure 1-11 : Etapes de la formation des nodules de phase α_P....16
figure 1-12 : Courbe d'approche de la température de transus-β 17
figure 1-13 : Différentes morphologies de phase α_P au sein d'une pièce selon la déformation subie 18
figure 1-14 : Les paramètres des traitements thermiques contrôlant la formation de la microstructure finale du Ti 555.3....19
figure 1-15 : Distribution de la maturité des précipités ω_{iso} en fonction de la vitesse de montée en température 20
figure 1-16 : diagramme TTT expérimental de l'alliage Ti 5.5.5.3 obtenu à partir des courbes de résistivité lors d'isothermes et microstructures associées à différentes températures 21
figure 1-17 : Diagramme TCC établi depuis un état 100%-β-métastable....22
figure 1-18 : Influence de la vitesse de montée en température lors du traitement de revenu sur la microstructure finale du Ti555.3....23
figure 2-1 : Montage pour déterminer la résistivité d'un barreau métallique 31
figure 2-2 : Résistivité en fonction de la température pour des matériaux sans transformation de phase....33
figure 2-3 : Résistivité en fonction de la température pour le titane pur lors d'un chauffage à rampe constante....33
figure 2-4 : courbe de résistivité résultant de la contribution de la précipitation d 'une phase A et de la contribution linéaire de la température 34
figure 2-5 : diagrammes JMAK pour un isotherme à (a) T=330°C, (b) T=430°C ; (c) diagramme TTT d'Al-0.2wt.%Sc découpé selon le type de précipitation observé au MET....38
figure 2-6 : représentation du diagramme TTT pour les alliages β-CEZ, Ti 10.2.3 et Ti 6.2.4.6 auquel est associé les valeurs du coefficient d'Avrami pour chaque zone de précipitation 39
figure 2-7 : Diagrammes de JMAK illustrant les deux mécanismes de transformations β→β+α aux températures (a) 800°C et (b) 900°C 40
figure 3-1 : Schéma de la gamme de mise en forme de l'alliage Ti555.3 46
figure 3-2 : Etapes d'élaboration d'une barre à gradin par étirages successifs 48
figure 3-3 : Tranches des barres à gradin (a) section 210mm K=3,8 et (b) section 250mm K=2,7 utilisées dans l'intégralité de cette étude....48
figure 3-4 : Cartographies de déformations équivalentes des tranches étudiées, calculées grâce au logiciel Forge....49
figure 3-5 : Etapes d'élaboration d'une pièce matricée de type "brake rod" 50
figure 3-6 : Tranche de pièce matricée de type "brake rod" utilisée dans l'intégralité de cette étude 50
figure 3-7 : Diffractogrammes, obtenus par diffraction des rayons X, des états bruts de réception....51
figure 3-8 : Zoom sur le pic de diffraction $\{002\}_\beta$ de la figure 3 7 pour mettre en évidence un décalage des pics selon le taux de corroyage....52

figure 3-9 : Microstructure, montrant les grains β, obtenue par microscopie optique après attaque chimique sur un état brut de forge K=2,7. L'observation est effectuée dans le sens « long » de l'échantillon....53
figure 3-10 : Cartographies EBSD mettant en évidence la fragmentation des grains β en sous grains. 54
figure 3-11 : Statistiques de désorientation des sous-grains pour les trois états bruts de réception 55
figure 3-12 : Microstructures des états bruts de forge (a et b) et bruts de matriçage (c) obtenues au MEB....56
figure 3-13 : Microstructure d'un état brut de forge (K=3,8) montrant une précipitation de phase α le long d'un joint de grains 56
figure 3-14 : Observations au MET de l'état matricé. (a) champ clair, (b) champ sombre montrant la phase α, (c) champ sombre montrant la phase ω_{ath} et (d) clichés de diffraction....57
figure 3-15 : Observations au MET de l'état forgé K=3,8, (a) cliché de diffraction, (b) champ sombre 58
figure 3-16 : Observations au MET d'un nodule de phase α_P de l'état matricé. (a, b et c) champ clair, (b) cliché de de diffraction....60
figure 3-17 : Evolution de la résistivité électrique au cours d'un chauffage continu entre 25°C et 1000°C pour les trois états bruts de réception....62
figure 3-18 : Evolution de la résistivité électrique au cours d'un chauffage continu entre 775°C et 950°C pour les trois états bruts de réception (zoom de la figure 3-13)....65
figure 3-19 : Modélisation des évolutions de la résistivité autour de la température T_β....66
figure 3-20 : Comparaison (a) d'une expérience de DSC et (b) d'une expérience de résistivité sur un échantillon brut de forge K=2,7....67
figure 3-21 : Comparaison (a) d'une expérience de DSC et (b) d'une expérience de résistivité sur un échantillon brut de matriçage....68
figure 3-22 : Images BSE d'échantillons issus de la pièce forgée K=2,7 et ayant subi un traitement de mise en solution pendant 2h à (a) 800°C, (b) 825°C et (c) 850°C ; (d) évolution de la fraction surfacique d'α_P pour différents états....71
figure 3-23 : Evolution de la fraction surfacique d'α_P en fonction du temps de traitement de mise en solution. La température du traitement de mise en solution est de 800°C. Les échantillons sont issus de l'état forgé K=2,7....73
figure 3-24 : Micrographies MEB (a) d'un état brut de forge K=3,8 et (b) d'un état K=3,8 ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C pendant 2h....73
figure 3-25 : Micrographies MEB d'un état brut de forge K=3,8 présentant des nodules aux facettes prononcées....74
figure 3-26 : Statistiques de facteur de forme (a) en fonction de la température du traitement de mise en solution pour l'état K=3,8, (b, c, d, e) comparées entre les états K=2,7, K=3,8 et matricés à iso traitement de mise en solution....75
figure 3-27 : Micrographies MEB (a) d'un état brut de forge K=3,8 et (b) d'un état matricé. Les deux états ont subi un traitement de mise en solution à 800°C pendant 2h....76
figure 3-28 : Diffractogramme d'un état brut de matriçage et d'un état matricé ST800 (zoom sur le pic de diffraction $\{102\}_\alpha$)....77
figure 3-29 : Evolution de la distribution des désorientations des sous-grains avec le traitement de mise en solution industriel sur un échantillon issu de la pièce forgée K=2,7....78
figure 3-30 : distributions des désorientations des sous grains pour les trois taux de corroyage étudiés (a) avant et (b) après un traitement de mise en solution industriel....80
figure 3-31 : Evolution de statistique des désorientations des sous-grains avec la température du traitement de mise en solution pour des échantillons issus la pièce forgée avec K=2,7 81
figure 3-32 : Diamètre moyen des sous-grains, de l'état K=2,7, en fonction de la température du traitement de mise en solution.....82
figure 3-33 : Evolution de l'énergie d'un sous-joint de grain en fonction de son angle de désorientation θ_{mis}....83
figure 3-34 : Suivi de l'évolution de la microstructure, d'une zone repérée, par EBSD et BSE ; (a, b, c) microstructures brutes de forge, (d) microstructure après traitement de mise en solution et (e, f, g) microstructures après traitement de revenu....84

figure 3-35 : Microstructures d'états mis en solution à 800°C et suivi d'un traitement de revenu interrompu lors du chauffage (a) à 400°C et (b) à 500°C 85
figure 3-36 : Suivi de l'évolution de la microstructure, d'une zone repérée, par EBSD et BSE d'états revenus après différents traitements de mise en solution ; (a, b) traitement de mise en solution réalisé à 800°C, (c, d) traitement de mise en solution réalisé à 825°C et (e, f, g) traitement de mise en solution réalisé à 850°C 86
figure 4-1 : Microstructures après traitement de mise en solution industriel (800°C pendant deux heures) pour des échantillons (a) avec K=2,7, (b) avec K=3,8 et (c) matricé 94
figure 4-2 : Evolution de la résistivité (entre 25°C et 900°C) et thermogramme (entre 25°C et 700°C) pour des échantillons, issus des trois taux de corroyage étudiés, ayant subi un traitement de mise en solution industriel à 800°C. La vitesse de montée en température est de 5°C/min. 95
figure 4-3 : Microstructures BSE d'échantillons ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C puis (a) une montée en température jusqu'à 620°C, puis (b) un maintien complémentaire de 15h à 620°C 97
figure 4-4 : Evolution de la résistivité entre 25°C et 1000°C pour deux états (issus de la barre forgée K=3,8) ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C pendant 2h et deux refroidissements différents, une trempe à l'eau et un refroidissement contrôlé à 20°C/min 98
figure 4-5 : Microstructures BSE d'échantillons (a) issu de la barre forgée K=2,7, (b) issu de la barre forgée K=3,8 et (d) issu de la pièce matricée, ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C puis un revenu (600°C/8h) 99
figure 4-6 : Evolution de la résistivité électrique entre 25°C et 1000°C pour des échantillons ayant subi des traitements de mise en solution à 800°C, 825°C et 850°C pour les états (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. La vitesse de montée en température est de5°C/min 101
figure 4-7 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 180°C pour différents traitements de mise en solution sur des états (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. (d) valeur absolue de la pente de l'effet NTD en fonction de la température du traitement de mise en solution. Le tableau récapitule les valeurs de pente calculées pour chaque état. 103
figure 4-8 : Evolution de la résistivité entre 25°C et 180°C pour deux traitements de mise en solution dans le domaine β sur l'état matricé. 105
figure 4-9 : Microstructures BSE d'un échantillon matricé ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 710°C et (b) à 760°C 105
figure 4-10 : Evolutions de la résistivité électrique entre 25°C et 900°C pour des états ayant subi un traitement de mise en solution à 800°C ou à 900°C pour des échantillons (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. (d) comparaison des trois taux de corroyage pour des états traités dans le domaine β 107
figure 4-11 : Thermogrammes, pour des échantillons ayant subi un traitement de mise en solution à 900°C pendant 2h issus de pièces forgées et matricées, obtenus par DSC à 5°C/min 108
figure 4-12 : Microstructures BSE d'échantillons ST900 ayant subi un maintien pendant 2h à (a)550°C, (b) 600°C et (c) 650°C 110
figure 4-13 : Microstructures BSE d'échantillons de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 800°C et (b) à 900°C puis un traitement de revenu identique (600°C/8h) 111
figure 4-14 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 760°C, (b) 800°C, (c) 825°C, (d) 850°C, (e) 900°C puis un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée de 5°C/min 112
figure 4-15 : Schéma de l'arrangement de la précipitation de la phase α_S dans le cas d'un traitement de mise en solution dans le domaine α+β ou dans le domaine β 113
figure 4-16 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C après différents traitements de mise en solution sur des échantillons (a) K=2,7, (b) K=3,8 et (c) matricé. Les abréviations BT et HT font référence respectivement à la précipitation Basse Température et à la précipitation Haute Température 115

figure 4-17 : Evolutions de la résistivité entre 380°C et 650°C (zoom de la figure 4 16) après différents traitements de mise en solution pour des échantillons issus de la barre forgée K=2,7. 116
figure 4-18 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à (a, b) 775°C, (c et d) 800°C et (e et f) 825°C puis un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée de (a, c et e) 1°C/min, (b, d et f) 5°C/min 117
figure 4-19 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à 900°C pendant deux heures puis un traitement de revenu (600°C/8h) avec une vitesse de montée de (a) 1°C/min et (b) 5°C/min.....118
figure 4-20 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C pour les trois taux de corroyage étudiés, après un traitement en solution à 850°C.....118
figure 4-21 : observation au MET d'un échantillon dont le traitement de mise en solution est réalisé à 850°C puis ayant subi une montée en température jusqu'à 200°C (a) diffraction en axe de zone $[110]_\beta$ mettant en évidence une précipitation de phase ω_{iso} (b) champ clair de la phase β.....120
figure 4-22 : champs sombres des phases (a) α_S et (b, c) ω_{iso} obtenus à partir des taches de diffraction (d) pour un échantillon dont le traitement de mise en solution est réalisé à 850°C, suivi d'une montée en température jusqu'à 370°C.....121
figure 4-23 : Observation au MET de la microstructure d'un échantillon ayant subi un traitement de mise en solution à 850°C puis une montée en température jusqu'à 450°C. (a, b) champs sombres de la phase α_S, (c) champ clair. Clichés de diffraction obtenus à partir (d) d'un axe de zone $[100]_\beta$ et (e) d'un axe de zone $[113]_\beta$.....122
figure 4-24 : Microstructures d'échantillons issus de la barre forgée K=2,7 ayant subi un traitement de mise en solution à 850°C puis un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée de (a) 1°C/min et (b) de 5°C/min 123
figure 4-25 : Evolutions de la dureté Vickers (Hv200) en fonction de la température du traitement de mise en solution et pour deux vitesses de montée en température lors du traitement de revenu. Réalisées sur des échantillons issus de la barre forgée K=2,7. 124
figure 4-26 : Evolutions de la résistivité entre 25°Cet 1000°C sur des états matricés traités dans le domaine β, à 900°C. Différentes vitesses de montée en température sont utilisées lors de l'enregistrement de la résistivité électrique.....126
figure 4-27 : Distribution de la maturité des précipités ω_{iso} en fonction de la vitesse de montée en température 127
figure 4-28 : Thermogrammes, établis pour des états ayant subi un traitement de mise en solution à 900°C pendant 2h issus de pièces matricées, obtenus par DSC avec différentes vitesses de montée en température 128
figure 4-29 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C sur des états matricés ayant subi un traitement de mise en solution à 850°C. Trois vitesses de montée en température (1,5 et 110°C/min) sont utilisées lors de l'enregistrement de la résistivité électrique.....129
figure 4-30 : Thermogrammes, réalisés après mise en solution à 850°C pendant 2h issus de pièces matricées, obtenus par DSC avec différentes vitesses de montée en température.....130
figure 4-31 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 1000°C sur des états matricés ayant subi un traitement de mise en solution à (a) 800°C et (b) 825°C. Différentes vitesses de montée en température sont utilisées lors de l'enregistrement de la résistivité électrique 131
figure 5-1 : Comparaison des évolutions de la résistivité, lors d'un isotherme à 500°C, pour deux échantillons avec un taux de corroyage différent.....143
figure 5-2 : Evolutions de la résistivité au cours de maintiens isothermes à différentes températures (a) 250°C, (b) 450°C et (c) 500° C après mise en solution à 800°C pendant deux heures ...145
figure 5-3 : Evolutions de la résistivité au cours d'isothermes à différentes températures (a) 250°C, (b) 450°C et (c) 550°C et (d) 650° C après mise en solution à 850°C pendant deux heures 147
figure 5-4 : Evolutions de la résistivité au cours de maintiens isothermes à différentes températures (a) 210°C, (b) 380°C et (c) 510°C et (d) 645°C après mise en solution à 900°C pendant deux heures 148

figure 5-5 : Evolutions de la résistivité entre 25°C et 900°C après un traitement de mise en solution à 900°C pour les trois états de corroyage considérés dans cette étude. La vitesse de montée en température est de 5°C/min. 150
figure 5-6 : Diagramme de revenu des états (a) ST800, (c) ST850 et (e) ST900, et évolutions de la résistivité entre 200°C et 700°C pour les états (b) ST800, (d) ST850 et (f) ST900....151
figure 5-7 : Comparaison des diagrammes de revenu pour les états ST800, ST850 et ST900....152
figure 5-8 : Comparaison d'un essai isotherme à 400°C pour trois états de mise en solution.....153
figure 5-9 : Microstructures obtenues au MEB, obtenues sur des états ST850 pour des maintiens en température de deux heures à (a) 450°C, (b) 500°C et (c) 550°C, (d) 600°C, (e) 650°C et (f) 700°C....154
figure 5-10 : Evolutions de la résistivité au cours d'isothermes à différentes températures (a) 250°C, (b) 380°C et (c) 400°C, (d) 500°C et (e) 550°C 157
figure 5-11 : (a)Diagramme de revenu pour un état ST850 et (b) évolutions de la résistivité entre 200°C et 700°C pour ce même état. Ces deux graphiques sont obtenus avec une vitesse de montée en température de 1°C/min. 158
figure 5-12 : Comparaisons des diagrammes de revenu obtenus sur l'état ST850 avec une vitesse de montée de 1°C/min ou 5°C/min.....159
figure 5-13 : Comparaison de deux essais isothermes à 450°C pour l'état ST850 et pour deux vitesses de montée en température (1°C/min et 5°C/min) 159
figure 5-14 : Diagrammes de JMAK pour des maintiens isothermes à (a) 250°C, (b) 400°C, (c) 450°C et (d) 600°C, après mise en solution à 800°C 161
figure 5-15 : diagrammes de JMAK pour des maintiens isothermes à (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 450°C et (d) 500°C, après mise en solution à 850°C 162
figure 5-16 : diagrammes de JMAK pour des isothermes à (a) 210°C, (b) 380°C, (c) 450°C et (d) 510°C, après mise en solution à 900°C....164
figure 5-17 : diagrammes de JMAK pour des isothermes à (a) 200°C, (b) 380°C, (c) 400°C et (d) 450°C, après mise en solution à 850°C. La vitesse de montée est de 1°C/min. 166
figure 6-1 : Fraction surfacique de nodules α_P en fonction de la température du traitement de mise en solution....172
figure 6-2 : Microstructures BSE obtenues après un traitement de revenu de type industriel (600°C pendant 8h avec une vitesse de montée en température de 5°C/min) sur des états dont le traitement de mise en solution est réalisé à (a) 800°C, (b) 825°C, (c) 850°C 173
figure 6-3 : Microstructures BSE obtenues après un traitement de revenu à 600°C pendant 8h avec une vitesse de montée en température de 60°C/min sur des états dont le traitement de mise en solution est réalisé à (a) 800°C, (b) 825°C, (c) 850°C....174
figure 6-4 : Propriétés mécaniques (résistance mécanique et déformation à rupture) en fonction de la température du traitement de mise en en solution. Le traitement de revenu est réalisé à 600°C pendant huit heures avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 60°C/min. 175
figure 6-5 : Microstructures BSE obtenues après un traitement de revenu industriel (600°C/8h) et un traitement de mise en solution à 825°C pendant (a) deux heures, (b) quatre heures et (c) huit heures. 176
figure 6-6 : Evolution de la faction surfacique de nodules α_P en fonction de la durée du traitement de mise en solution à 825°C 177
figure 6-7 : Propriétés mécaniques (résistance mécanique et déformation à rupture) en fonction de la durée du traitement de mise en en solution. Le traitement de revenu est réalisé à 600°C pendant huit heures avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 60°C/min 178
figure 6-8 : Schéma de notre l'hypothèse sur l'homogénéisation de l'endommagement. Les droites brisées rouges représentent l'endommagement....179
figure 6-9 : Schéma de notre hypothèse appliquée à la microstructure du Ti555.3....180
figure 6-10 : Schéma de la propagation de l'endommagement dans le cas (a) d'une précipitation de phase α_S dense et fine, (b) d'une précipitation de phase α_S grossière 181

figure 6-11 : Courbes de traction de quatre états dont les températures de traitement de mise en solution varient. Le traitement de revenu est identique entre ces états. 182
figure 6-12 : Microstructures BSE de deux éprouvettes après essais de traction jusqu'à rupture. Les zones observées se situent juste sous les faciès de rupture. 183
figure 6-13 : Microstructures BSE des éprouvettes de traction (a) ST760 et (b) ST825 utilisée pour obtenir les courbes de tractions de la figure 6 11 184
figure 6-14 : Courbes de traction de trois états dont les températures de traitement de mise en solution varient. Le traitement de revenu est identique entre ces états. 186
figure 6-15 : Comparaison des courbes de traction pour des états ST710, ST760 et ST775 pour deux traitements de revenu avec des vitesse de montée en température différentes 187
figure 6-16 : Microstructures BSE des éprouvettes de traction des états (a, b) ST710, (c, d) ST760 et (e, f) ST775. La vitesse de montée en température lors du traitement de revenu est (a, c et e) de 1°C/min et (b, d et f) de 5°C/min 188
figure 6-17 : Diagramme en barre présentant les résultats des essais de traction, (a) résistance mécanique et (b) déformation à rupture, pour étudier l'influence de la température de revenu. 189
figure 6-18 : Microstructures BSE des éprouvettes de traction des états ST710 ayant subies un traitement de revenu à (a) 450°C, (b) 500°C et (c) 600°C. La vitesse de montée en température lors du traitement de revenu est de 5°C/min. 190
figure 6-19 : Microstructures BSE obtenues lors de l'essais de traction in-situ sur l'état ST760 + R60 600. (a et b) phase d'amorçage de l'endommagement, (c et d) phase de propagation de l'endommagement et (e) juste avant la rupture. 192
figure 6-20 : Microstructures BSE obtenues lors de l'essais de traction in-situ sur l'état ST760 + R5 450. (a et b) phase d'amorçage de l'endommagement, (c et d) juste avant la rupture 194
figure 6-21 : Schéma du traitement de revenu étagé à 250°C puis 500°C 195
figure 6-22 : Comparaison des propriétés mécaniques, résistance mécanique et déformation à rupture, entre un traitement de revenu simple à 500°C et un traitement de revenu étagé à 250°C puis 500°C. La vitesse de montée en température est de 5°C/min pour les deux traitements 196
figure 6-23 : Schéma thermique des traitements de revenu étagé réalisés 197
figure 6-24 : Comparaison des propriétés mécaniques, résistance mécanique et déformation à rupture, entre des traitements de revenu simple et des traitements de revenu étagé. 197
figure 6-25 : Résultats des essais de traction sur des éprouvettes, issues de pièces matricées et forgées, ayant subies un traitement de revenu à 500°C pendant huit heures. La vitesse de montée en température est de 5°C/min. 198
figure 6-26 : Comparaison d'un état forgé et d'un état matricé pour un traitement de mise en solution identique (775°C pendant deux heures) 199
figure 6-27 : microstructures BSE d'états ST800 R5 600 pour des échantillons issus de (a) la gamme de forge 2, (b) la gamme de forge 3 et (c) la gamme de forge 4. 201

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse s'intègre dans un contexte d'optimisation des traitements thermomécaniques et thermiques des alliages de titane « proche-β » forgés, pour les applications aéronautiques. Un certain nombre de travaux montrent que la recherche du compromis idéal entre ductilité et résistance dans cette famille d'alliages exige une bonne compréhension des phénomènes de dissolution/précipitation qui interviennent lors de la mise en forme, ainsi qu'une caractérisation à plusieurs échelles de la microstructure induite par le procédé industriel. De fait, les alliages de titane « proche-β » présentent une grande sensibilité aux variations de traitements thermomécaniques, c'est à dire que leur microstructure finale dépend étroitement de tout le « chemin thermomécanique » suivi par l'alliage au cours de sa mise en forme. Cette sensibilité est critique car elle est à l'origine de variations locales de microstructures qui sont, en fait, directement héritées de la gamme industrielle de forgeage des pièces massives.
De nombreuses études sur ces alliages montrent en particulier que les traitements thermiques post-forgeage (mise en solution et revenu) ne peuvent pas être considérés de façon indépendante. Ils sont, en effet, intimement liés par la quantité de force motrice (chimique et/ou mécanique) disponible à l'issue de la mise en solution. De fait, cet élément clé (la force motrice disponible) dépend également directement des paramètres de la gamme de forgeage (le taux de corroyage K, en particulier). Ce travail porte donc sur la compréhension des phénomènes liés aux évolutions microstructurales, au cours des traitements thermiques finaux de fin de gamme et en fonction des états microstructuraux « bruts de forge » hérités de la gamme industrielle. Cette étude sera donc conduite en prenant comme état de départ trois microstructures de forge « modèles » de l'alliage Ti 5.5.5.3 (pour application sur les trains d'atterrissage).

MOTS CLÉS

Titane, Phase α, Phase β, précipitation, forge, résistivité

ABSTRACT

This thesis work is part of a context of optimizing thermomechanical and thermal treatments of forged "near-β" titanium alloys, for aeronautical applications. A certain number of studies show that the search for the ideal compromise between ductility and resistance in this family of alloys requires a good understanding of the dissolution / precipitation phenomena which occur during forming, as well as a characterization at several scales of the microstructure induced by the industrial process. In fact, “near-β” titanium alloys exhibit great sensitivity to variations in thermomechanical treatments, i.e., their final microstructure closely depends on the entire “thermomechanical path” followed by the alloy during its setting. in shape. This sensitivity is critical because it is at the origin of local variations of microstructures which are, in fact, directly inherited from the industrial range of forging solid parts.
Numerous studies on these alloys show, in particular, that post-forging heat treatments (solution and tempering) cannot be considered independently. They are, in fact, intimately linked by the amount of driving force (chemical and / or mechanical) available at the end of the solution. In fact, this key element (the driving force available) also depends directly on the parameters of the forging range (the wringing rate K, in particular). This work therefore focuses on understanding the phenomena linked to microstructural evolutions, during end-of-range final heat treatments and as a function of the “rough forge” microstructural states inherited from the industrial range. This study will therefore be carried out taking as its starting state three "model" forging microstructures of the Ti 5.5.5.3 alloy (for application on landing gear).

KEYWORDS

Titanium, α phase, β phase, precipitation, forging, resistivity